
Spécialisation en hydrogéologie
Diplôme postgrade d'hydrogéologue

Travail de fin d'étude

BIODÉGRADATION DES ÉTHÈNES CHLORÉS –
APPROCHE GÉOCHIMIQUE, ISOTOPIQUE ET
MODÉLISATION SUR LE SITE DE RØDEKRO
(DANEMARK)

Simon Jeannottat

Décembre 2006

Remerciements :

Je tiens à remercier toutes les personnes, qui par leurs connaissances, leur expérience et leur temps, m'ont aidé dans la réalisation de ce travail de diplôme.

Merci au Professeur Daniel Hunkeler, qui m'a guidé durant les différentes étapes de mon diplôme et qui m'a permis de réaliser ce diplôme qui m'aura beaucoup appris. Merci pour tout le temps qu'il m'a accordé tout au long de ce travail.

Merci à Yumiko Abe pour ses précieux conseils, ainsi que pour tout le temps accordé à résoudre les différents problèmes posés tout au long de ce travail, spécialement lors de la partie modélisation et des analyses en laboratoire.

Merci à Mette Broholm pour son intérêt envers mon travail, ainsi que pour ses connaissances sur l'hydrochimie du site de Rødekro.

Merci à Jesper Damsgård pour les informations données à l'occasion de la modélisation.

Merci à Hening Jensen pour l'aide apportée lors de la campagne de terrain réalisée sur mon site d'étude.

Merci à Orbicon® pour leur collaboration.

Table des matières

1. RESUME	1
2. INTRODUCTION.....	2
2.1 OBJECTIFS DU TRAVAIL.....	2
2.2 GENERALITES SUR LES ETHENES CHLORES ET LEUR DEGRADATION	2
3. CONTEXTE DE L'ETUDE.....	5
3.1 GENERALITES.....	5
3.1 DESCRIPTION ET LOCALISATION DU SITE.....	5
3.2 CONTEXTE GEOLOGIQUE	7
3.3 CONTEXTE HYDROGEOLOGIQUE	8
4. METHODES	11
4.1 METHODES DE TERRAIN.....	11
4.2 METHODES DE LABORATOIRE	12
5. DESCRIPTION DES RESULTATS	16
5.1 PARAMETRES REDOX	16
5.2 ETHENES CHLORES.....	18
5.2.2 Concentrations	18
5.2.3 Analyses isotopiques	21
6. INTERPRETATIONS ET DISCUSSIONS	23
6.1 INTERPRETATION DES RESULTATS ET ANALYSES STATISTIQUES	23
6.1.1 Paramètres redox.....	23
6.1.2 Concentrations des éthènes chlorés	25
6.1.3 Rapports isotopiques des éthènes chlorés	27
6.1.4 Relations entre éthènes chlorés, redox et biodégradation	29
6.2 SIMULATION 1D SUR PHREEQC.....	32
6.2.1 Généralités sur la méthode	32
6.2.2 Données de départ.....	34
6.2.3 Résultats et interprétations.....	35
6.3 SIMULATION 2D SUR MODFLOW, MODPATH ET RT3D.....	38
6.3.1 Modélisation des écoulements	38
6.3.2 Modélisation du transport.....	42
7. CONCLUSIONS.....	49
8. BIBLIOGRAPHIE	52
9. ANNEXES	55

Sommaire des annexes

Annexe I	:	Carte de la zone d'étude et localisation des points de mesure.
Annexe II	:	Coordonnées, distance à la source et profondeur des crépines des points de mesure.
Annexe III	:	Coupe géologique à travers la zone d'étude.
Annexe IV	:	Exemple de "multilevel well" sur le site de Rødekro
Annexe V	:	Echantillonnage et résultats des mesures et analyses effectuées sur le terrain (25-26 septembre 2006).
Annexe VI	:	Paramètres REDOX, pourcentage d'éthènes chlorés et analyses isotopiques.
Annexe VII	:	Concentrations des éthènes chlorés en [$\mu\text{g/l}$], [$\mu\text{mol/l}$], [$\text{mol}\%$], et degré de déchloration.
Annexe VIII	:	Répartition schématique des différents éthènes chlorés dans le plan horizontal.
Annexe IX	:	Coupe schématique de la répartition des différents éthènes chlorés dans le plan vertical.
Annexe X	:	Résultats de l'analyse statistique des paramètres redox
Annexe XI	:	Résultats de l'analyse statistique des concentrations des éthènes chlorés
Annexe XII	:	Résultats de l'analyse statistique des rapports isotopiques du carbone des éthènes chlorés
Annexe XIII	:	Résultats de l'analyse statistique des comparaisons des paramètres redox et des concentrations des éthènes chlorés
Annexe XIV	:	Résultats de l'analyse statistique de la comparaison des paramètres redox et des rapports isotopiques du carbone des éthènes chlorés
Annexe XV	:	Balances isotopiques
Annexe XVI	:	Codes utilisés lors de la simulation sur PHREEQC-2
Annexe XVII	:	Rapports isotopiques du carbone et concentrations des éthènes chlorés en fonction de la distance. Résultats des analyses et des simulations 1D sur PHREEQC.
Annexe XVIII	:	Modèle conceptuel de la modélisation 2D réalisée sur Modflow, Modpath et RT3D.
Annexe XIX	:	Résultats de la simulation du transport en 2D. Coefficient de dégradation déterminés par PHREEQC, dispersivité longitudinale de 15 mètres, et sans sorption.
Annexe XX	:	Résultats de la simulation du transport en 2D. Coefficients de dégradation maximums pour obtenir les concentrations

- réelles après 2020 mètres., dispersivité longitudinale de 15 mètres, et sans sorption.
- Annexe XXI : a) concentration totale en éthènes chlorés avec un seul contaminant ne subissant pas de dégradation, avec la sorption nécessaire pour obtenir les bonnes concentrations après 2020 mètres ; concentration totale des éthènes chlorés avec la modélisation de PCE, TCE, DCE et VC, et la sorption trouvée à l'essai en (a) ; c) concentration totale en éthènes chlorés avec un seul contaminant ne subissant pas de dégradation, avec sorption très élevée.
- Annexe XXII : Résultats de la simulation du transport en 2D. Coefficients de dégradation et sorption maximums pour obtenir les concentrations réelles après 2020 mètres, dispersivité longitudinale de 202 mètres.
- Annexe XXIII : Résultats de la simulation du transport en 2D. Source de la contamination à 350 mètres de la source réelle. Coefficients de dégradation et sorption maximums pour obtenir les concentrations réelles après 2020 mètres, dispersivité longitudinale de 202 mètres.
- Annexe XXIV : Résultats de la simulation du transport en 2D. Source de la contamination à 350 mètres de la source réelle. Coefficients de dégradation déterminés à partir de PHREEQC, sans sorption, et dispersivité longitudinale de 15 mètres.
- Annexe XXV : Résultats de la simulation du transport en 2D. Source de la contamination à 350 mètres de la source réelle. Coefficients de dégradation et sorption maximums pour obtenir les concentrations réelles après 2020 mètres, et dispersivité longitudinale de 15 mètres.

Liste des figures

Figure 1.1	:	Modèle conceptuel des réactions biologiques permettant la dégradation des éthènes chlorés.
Figure 3.1	:	Localisation du site de Rødekro (Danemark).
Figure 3.2	:	Carte géologique du sud du Jütland (Danemark).
Figure 3.3	:	Coupe géologique schématisée à travers la zone d'étude.
Figure 3.4	:	Exemple d'une carte piézométrique sur le site de Rødekro.
Figure 3.5	:	Modèle numérique de terrain de la zone d'étude et photographies de la vallée quaternaire.
Figure 4.1	:	"Multilevel wells" sur le site d'étude de Rødekro (forage B61).
Figure 4.2	:	Matériel utilisé sur le terrain et prise d'échantillons..
Figure 4.3	:	Matériel utilisé pour les mesures et analyses sur le terrain.
Figure 4.4	:	Elément de base du système GC-Combustion/IRMS.
Figure 4.5	:	Le système GM-Combustion/IRMS et le dispositif mis en place pour l'analyse d'échantillon de 1 litre.
Figure 5.1	:	Répartition des différents paramètres redox en fonction de la distance à la source et de la profondeur.
Figure 5.2	:	Répartition des différents éthènes chlorés en [$\mu\text{mol/l}$] (a) et en [mol%] (b).
Figure 5.3	:	Concentrations totales des éthènes chlorés en [$\mu\text{mol/l}$].
Figure 5.4	:	Degré de déchloration déterminé à partir des concentrations des éthènes chlorés.
Figure 5.5	:	Répartition des rapports isotopiques du $\delta^{13}\text{C}$ pour les différents éthènes chlorés.
Figure 6.1	:	Cercle et matrice de corrélation de l'analyse statistique des paramètres redox.
Figure 6.2	:	Détermination des zones redox le long du profil étudié.
Figure 6.3	:	Cercle et matrice de corrélation de l'analyse statistique des concentrations des éthènes chlorés.
Figure 6.4	:	Regroupements issus du résultat de l'analyse ascendante hiérarchiques de l'analyse statistique des concentrations des éthènes chlorés.
Figure 6.5	:	Evolution des rapports isotopiques du carbone du PCE, du TCE et du DCE en fonction de la distance à la source.
Figure 6.6	:	Balances isotopiques.
Figure 6.7	:	Cercle et matrice de corrélation de l'analyse statistique des relations entre éthènes chlorés et paramètres redox.
Figure 6.8	:	Regroupements issus du résultat de l'analyse ascendante hiérarchiques de l'analyse statistique des relations entre éthènes chlorés et paramètres redox.
Figure 6.9	:	Evolution des concentrations en NO_3^- , Mn(II) et SO_4^{2-} [mg/l], et $\delta^{13}\text{C}$ du PCE, du TCE et du DCE [‰] en fonction de la profondeur [m] dans le forage B23.
Figure 6.10	:	coupe schématisée de la piézométrie à travers la zone étudiée [m].
Figure 6.11	:	Résultat de la modélisation des écoulements en 2D sur Modflow. Piézométrie à travers la zone étudiée [m].
Figure 6.12	:	Résultat de la modélisation des écoulements en 2D sur Modflow/Modpath/Modpath-plot (exagération verticale 10x).
Figure 6.13	:	Degré de déchloration déterminés à partir de quelques modélisation du transport en 2D.

1. RESUME

Le but de ce travail est d'approcher, par une étude de cas, la biodégradation des éthènes chlorés avec une approche isotopique, géochimique et de la modélisation. Le site choisi est celui de Rødekro, au sud du Jütland (Danemark).

Le site est caractérisé par la présence d'une grande quantité de points de mesure, utilisés depuis quelques années pour observer la localisation du panache de contaminants. De nombreuses études ont déjà été réalisées sur ce site, qui est donc bien documenté. Les polluants en question sont des éthènes chlorés provenant du réservoir d'une entreprise de nettoyage à sec.

L'aquifère étudié est principalement composé de sables fluvio-glaciaires. Des lentilles de graviers fluvio-glaciaires et de sédiments morainiques plus riches en argiles perturbent cette séquence et compliquent le modèle d'écoulement des eaux souterraines. Lors du dernier maximum glaciaire, la région de Rødekro se trouvait au maximum d'extension de la calotte glaciaire scandinave. Le site d'étude se situe donc à la limite entre les sédiments fluvio-glaciaires déposés à l'avant de la calotte et les sédiments morainiques.

La piézométrie montre un écoulement des eaux vers le sud, puis une déviation vers le sud-est. Cette dernière est due à la présence d'une vallée quaternaire à l'est du domaine étudié.

Les différentes campagnes de mesures et d'échantillonnage effectuées sur le site de Rødekro ont permis de déterminer les concentrations des différents paramètres redox et des éthènes chlorés, ainsi que les rapports isotopiques du carbone des éthènes chlorés. L'analyse statistique de ces différents paramètres a permis, dans un premier temps, de contraindre les différentes variables.

L'analyse du fractionnement isotopique $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}$) a permis de mieux comprendre les processus à l'origine de la baisse de concentration des contaminants et de quantifier la biodégradation.

Cette évolution a ensuite pu être simulée en une dimension à l'aide du logiciel PHREEQC, afin de mieux contraindre les différents processus. Un modèle en deux dimensions a également été réalisé à l'aide des logiciels MODFLOW (écoulement) et RT3D (transport). Les résultats des différentes simulations ont alors pu être comparés aux concentrations observées sur le terrain.

2. INTRODUCTION

2.1 OBJECTIFS DU TRAVAIL

Le but de ce travail est d'étudier, par une étude de cas, la biodégradation des éthènes chlorés avec une approche isotopique, géochimique et de la modélisation. Le site choisi est celui de Røddekro, au Danemark.

A l'aide de l'analyse du fractionnement isotopique $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}$), il sera possible de savoir si les baisses de concentration des éthènes chlorés sont dues à de la dilution, à la localisation de la mesure (plus ou moins au centre de la plume), ou à la biodégradation des éthènes chlorés selon la chaîne $\text{PCE} \rightarrow \text{TCE} \rightarrow \text{cDCE} \rightarrow \text{VC}$. Il sera également possible de savoir si la biodégradation est complète selon la chaîne de réaction ci-dessus ou non, ainsi que si cDCE et VC sont transformés en CO_2 , Cl^- ou CH_4 par d'autres réactions. L'étude du fractionnement isotopique permet également de prédire le pourcentage d'éthènes chlorés dégradés, et donc de quantifier le taux de biodégradation.

Les paramètres redox seront également utilisés dans ce travail. En effet, la dégradation de chaque éthène chloré ne peut avoir lieu que sous certaines conditions redox. De plus, ces dernières influencent le fractionnement isotopique de chaque éthène chloré, qui sera différents si les conditions sont plus ou moins réduites dans l'aquifère. Lors des interprétations et des modélisations effectuées lors de ce travail, les conditions redox permettront également de valider les réactions proposées, ainsi que leurs vitesses.

A l'aide de logiciels comme PHREEQC et MODFLOW, l'évolution du panache de contaminants pourra ensuite être simulée et comparée aux concentrations observées sur le terrain, afin de mieux contraindre les différents processus affectant l'évolution du panache de contaminants. Il sera également possible de déterminer les taux de dégradation et les facteurs d'enrichissement des différents éthènes chlorés.

2.2 GENERALITES SUR LES ETHENES CHLORES ET LEUR DEGRADATION

Selon BRADLEY (2000), les éthènes chlorés, tétrachloroéthènes (PCE) et trichloroéthènes (TCE) sont parmi les polluants les plus communs trouvés dans les aquifères et sont très stables sous des conditions aérobies.

Dans des conditions réductrices, des micro-organismes présents dans les aquifères peuvent, par réduction, dégrader les PCE en TCE, DCE et VC (BRADLEY 2000). Pourtant, la dégradation complète en éthène ne se réalise que rarement dans les aquifères, celle-ci s'arrêtant apparemment au DCE ou VC.

Souvent, l'accumulation du VC dans l'aquifère induit un problème encore plus grave que pour la contamination initiale du PCE, puisque le VC est beaucoup plus toxique que les autres éthènes chlorés. Comme le montre le tableau 2.1, les concentrations maximums des éthènes chlorés dans l'eau potable sont beaucoup plus restrictives pour le chlorure de vinyle. Il est donc important de savoir jusqu'à quel stade la dégradation des éthènes chlorés a lieu.

Cependant, des recherches récentes menées par BRADLEY ET CHAPPELLE (1999 et 2000) ont démontré que l'oxydation microbienne de ces composés réduits peut se produire de manière significative dans des conditions redox anaérobies. Cela donne donc une possibilité d'obtenir une dégradation. Le taux de dégradation dépend du type et de la quantité de bactéries effectuant la déchloration présentes dans l'aquifère, ainsi que de la disponibilité des donneurs d'électrons (CLEMENT ET AL. 2000).

	PCE	TCE	cDCE	VC
US	5	5	70	2
CH	40	70	50	0.1

Tableau 2.1 : Concentrations maximales des différents éthènes chlorés dans l'eau potable en µg/l.

Les conditions redox sont donc un paramètre important pour la dégradation des éthènes chlorés. Les réactions redox ont lieu, dans l'environnement, lors du transfert d'électrons entre un donneur et un accepteur d'électrons. Or, en fonction de leurs caractéristiques, les polluants peuvent être donneurs ou accepteurs d'électrons. Ces réactions sont rarement spontanées, mais plutôt catalysées par des microorganismes qui en contrôlent la cinétique et cherchent à gagner de l'énergie, selon un ordre bien précis. Les microorganismes vont alors favoriser l'oxydant le plus fort et vont donc tout d'abord utiliser O_2 comme accepteur, et CH_2O comme donneur, afin d'en retirer le maximum d'énergie. Puis, lorsque l'eau a perdu tout son oxygène, les microorganismes vont alors utiliser l'oxydant suivant, les nitrates. Cependant, la différence d'énergie entre NO_3^- et la matière organique est moins importante. Puis, au fur et à mesure de l'appauvrissement des oxydants, les microorganismes vont utiliser Mn^{2+} , Fe^{2+} , SO_4^{2-} et CO_2 et gagner de moins en moins d'énergie lors de ces réactions.

Oxydant		Espèce réduite	$E(W)_h^0$	Réactions
$O_2 + 4 H^+ + 4 e^-$	→	$2 H_2O$	+ 0.81	Respiration aérobie
$2 NO_2 + 12 H^+ + 10 e^-$	→	$N_2 + 6 H_2O$	+ 0.74	Dénitrification
$MnO_2 + 4 H^+ + 2 e^-$	→	$Mn^{2+} + 2 H_2O$	+ 0.58	Réduction du manganèse
$C_2Cl_4 + H^+ + 2 e^-$ PCE	→	$C_2HCl_3 + Cl^-$ TCE	+ 0.43	Réduction du PCE
$FeOOH + 3 H^+ + e^-$	→	$Fe^{2+} + 2 H_2O$	+ 0.05	Réduction du fer ferrique
$SO_4^{2-} + 10 H^+ + 8 e^-$	→	$H_2S^- + 4 H_2O$	- 0.22	Réduction des sulfates
$CO_2 + 8 H^+ + 8 e^-$	→	$CH_4 + 2 H_2O$	- 0.25	Méthanogenèse

Tableau 2.2 : Séquence des demi-réactions des accepteurs d'électrons et potentiels redox standards à un pH de 7.

Comme le montre le tableau 1.1, la dégradation du PCE en TCE ne peut avoir lieu que dans des conditions redox bien précises. Le PCE et le TCE sont en effet très stables en conditions aérobies, et ne se dégradent donc pas en présence d'oxygène dans l'aquifère. Lorsque les conditions deviennent anaérobies, leur dégradation peut commencer. En outre, la dégradation du DCE et du VC a lieu dans des conditions très réductrices, et est très efficace dans des conditions de réduction des sulfates et de méthanogenèse.

Les conditions redox affectent également le fractionnement isotopique, puisque les microorganismes effectuant la dégradation ne sont pas les mêmes lorsque les conditions changent (MECKENSTOCK ET AL. 2004).

Lors de la biodégradation des éthènes chlorés, le $\delta^{13}\text{C}$ des différents composés varie à cause du fractionnement effectué par les microorganismes qui préfèrent les isotopes légers. Les liaisons C-Cl sont alors cassées et remplacées par des liaisons C-H, et les isotopes légers (^{12}C) peuvent être plus facilement cassés. Les isotopes lourds s'accumulent alors dans la fraction non dégradée. Le $\delta^{13}\text{C}$ du composé produit par la biodégradation est donc plus léger que celui du composé initial, mais s'alourdit au cours du temps, les isotopes légers étant progressivement tous utilisés. Lors de la réduction du PCE en TCE, les isotopes légers du carbone passent dans le TCE et les lourds restent dans le PCE. Le $\delta^{13}\text{C}$ devient donc de plus en plus positif dans les différents composés, les isotopes légers étant utilisés en premier. Il en est de même pour la biodégradation du TCE en DCE, puis en VC. Cependant, les DCE et VC peuvent également être dégradés en CO_2 et Cl^- par oxydation sous des conditions méthanogènes (figure 1.1). Le fractionnement isotopique sera alors différent.

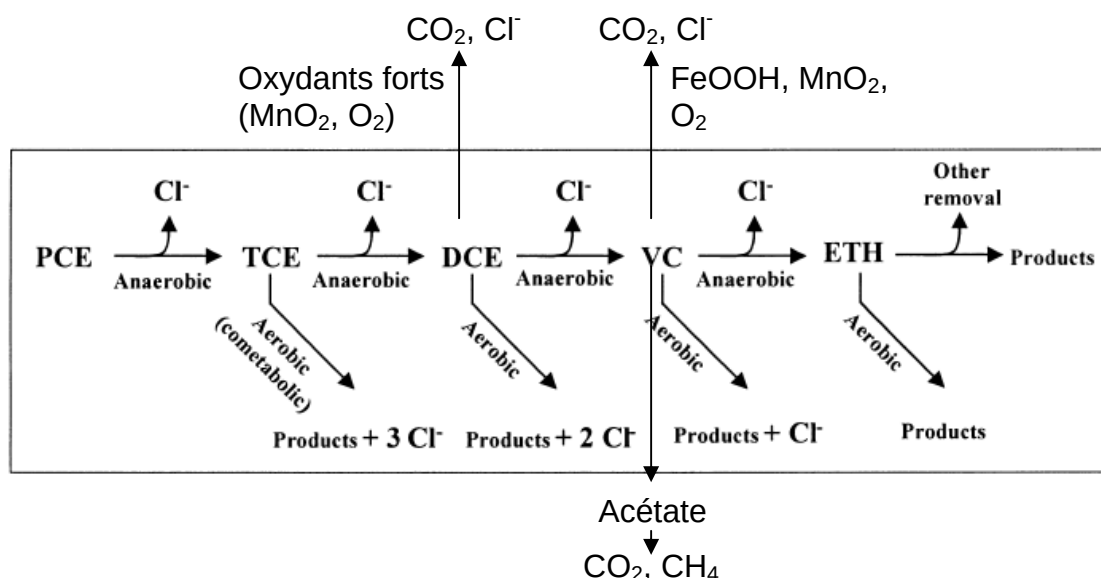


Figure 1.1 : Modèle conceptuel des réactions biologiques permettant la dégradation des éthènes chlorés (modifié d'après Clément & Al. 2000).

Si un composé ne se dégrade pas, il se stabilise au $\delta^{13}\text{C}$ initial du PCE au lieu de devenir de plus en plus lourd. Tout le carbone est en effet conservé. Cela permet donc de savoir si le DCE est transformé en VC ou non. Il est donc également important de savoir si le PCE est homogène à la source ou non (s'il y a plusieurs fuites par exemple), car cela influence les rapports isotopiques lors de la comparaison des différentes espèces d'éthènes chlorés.

3. CONTEXTE DE L'ETUDE

3.1 GENERALITES

99 % de l'approvisionnement en eau potable du Danemark est basé sur l'exploitation des eaux souterraines. La consommation totale y est d'environ 900 millions de m³ d'eau par an (GEUS 1999). Auparavant, les eaux souterraines du Danemark étaient considérées comme bien protégées des pollutions grâce notamment à la profondeur des réservoirs et à l'épaisseur de la couche d'argiles surmontant presque tous les aquifères (HENRIKSEN & MADSEN 1997). Ce n'est que récemment que les problèmes de qualité des eaux y ont été reconnus et qu'un important réseau d'observation a été mis en place. Le monitoring des eaux souterraines est en effet un élément important pour permettre de garder une bonne qualité des eaux (JACOBSEN ET AL. 2005).

Au Danemark, l'observation des eaux souterraines a permis d'analyser, dans 67 zones d'observation, plus de 80 composés naturels et anthropiques (GEUS 1999). Elle a également permis de classer les eaux souterraines grâce à des méthodes statistiques et les connaissances géologiques existantes avec des paramètres comme le dioxyde de carbone, le sulfate, le chlore, les bicarbonates, le calcium et le magnésium. Six types principaux d'eaux souterraines ont alors pu être définis au Danemark, reflétant le contenu en carbonates et les échanges d'ions, et donc indirectement la vulnérabilité des aquifères et la datation des eaux (GEUS 1999).

Une modélisation de l'ensemble du territoire danois est également en cours. Son but est de quantifier la distribution des ressources en eau du Danemark, mais également d'intégrer les résultats des observations de qualité des eaux, afin de pouvoir évaluer la disponibilité en eau en fonction de sa qualité et de sa protection naturelle. Ce modèle sera également utilisé afin d'évaluer l'impact de pollutions, des précipitations, du climat et de l'utilisation des sols sur les ressources en eau disponibles.

3.2 DESCRIPTION DU SITE ET DE L'ETUDE

Le site de Røddekro se situe dans la partie sud du Jütland, au Danemark (voir figure 3.1). Cette région est caractérisée par un relief faible, ainsi que par une activité agricole importante. En effet, 70 % de la surface du Danemark est utilisée pour l'agriculture. La plupart des points de mesure se trouvant dans la partie sud du site se trouvent en effet dans des champs de blé.

Ce site est caractérisé par la présence d'une grande quantité de points de mesure (68 " *multilevel wells*" contenant entre 1 et 6 piézomètres dont les crépines se situent à des profondeurs variables) utilisés depuis quelques années pour observer la localisation du panache de contaminants (carte de la localisation des différents points de mesure en annexe I). Les polluants en question sont des éthènes chlorés provenant du réservoir d'une entreprise de nettoyage à sec récoltant du linge dans toute la région. La contamination du site par les éthènes chlorés a commencé en 1967. La concentration de PCE à la source a ensuite augmenté régulièrement jusque vers 1980, puis est restée plus ou moins stable à partir de cette date (HEDESELSKABET 2005). Le taux de pollution, estimé pour la modélisation numérique du site, est d'environ 50 kg de PCE par an relâché dans l'aquifère.

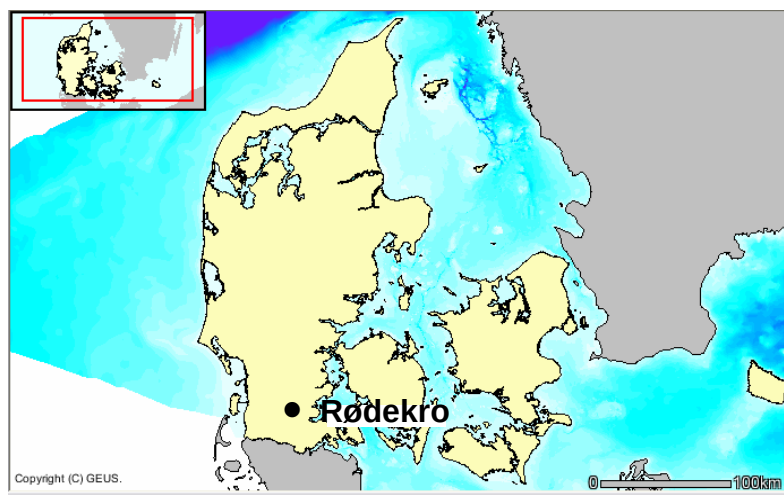


Figure 3.1 : Localisation du site de Røddekro (www.geus.dk).

Le présent travail est effectué en collaboration avec un bureau de consulting au Danemark. Ce bureau a déjà réalisé de nombreuses études sur le site de Røddekro et un rapport a déjà été publié (HEDESELSKABET 2005). Ces études ont notamment permis de caractériser la structure géologique et hydrogéologique de la zone d'étude, ainsi que de comprendre la dynamique de l'aquifère. Des relevés piézométriques ont par exemple été régulièrement effectués à différentes saisons depuis l'an 2000. Le site est en outre bien documenté, avec une grande quantité de points de mesure. Un modèle des écoulements et du transport des contaminants a de plus déjà été réalisé sur GMS par le bureau de consulting.

Des analyses des concentrations des différents éthènes chlorés ont déjà réalisées sur le site durant plusieurs années et ont permis de définir la forme du panache de contaminants avant la réalisation de ce travail de diplôme. Ainsi, lors de ce travail, seul les piézomètres se situant dans la zone contaminée ont été pris en compte et échantillonnés. Les concentrations en éthènes chlorés représentées sur le tableau de l'annexe VII sont celles mesurées au début de l'année 2006. Les $\delta^{13}\text{C}$ du PCE, du TCE et du DCE (mise à part pour les échantillons B61 et B64) ont en outre déjà été analysés juste avant le début de ce travail.

Afin de déterminer les paramètres redox, les concentrations en O_2 , NO_3^- , Mn(II) , Fe(II) , SO_4^{2-} , S^{2-} et CH_4 ont été progressivement mesurées par le bureau de consulting danois de entre l'an 2000 et 2006. Les résultats se trouvent en annexe VI. Le système étant peu dynamique, toutes ces mesures ont été regroupées lors des interprétations effectuées dans ce travail malgré le fait que les mesures s'étendent sur plusieurs années.

Lors de ce travail, des échantillons ont été prélevés afin d'analyser le $\delta^{13}\text{C}$ du VC et du DCE (uniquement pour les échantillons B61 et B64 en ce qui concerne le DCE), et la température, la conductivité, le pH, le taux d'oxygène et les concentrations de Fe(II) , Mn(II) et S^{2-} ont été mesurés sur le terrain pour ces échantillons prélevés au mois de septembre 2006. Les résultats se trouvent en annexe V.

A noter qu'une remédiation par "*Steam injection*" et "*soil vapor extraction*" est en cours sur le site de la pollution depuis le mois de septembre 2006.

3.3 CONTEXTE GEOLOGIQUE

La description du contexte géologique suivante est basée sur la synthèse réalisée par CHRISTENSEN, HENRIKSEN, & NYEGAARD (2000) pour la mise en place du modèle national des ressources en eaux du Danemark. Elle s'appuie sur des forages d'exploration pétroliers et sur des données sismiques. Lors de la conception de modèles hydrogéologiques dans cette région, seuls les dépôts sédimentaires du Miocène et du Quaternaire sont pris en compte, puisqu'ils représentent la majeure partie des ressources en eau.

Dans la majeure partie sud du Jütland où se trouve Rødekro, des sédiments du Miocène se trouvent en dessous des dépôts quaternaires et la séquence sédimentaire est dominée par des dépôts marins peu profonds à lacustres et fluviaux. Cette séquence est formée par des argiles, silts et sables contenant une grande quantité de micas, ainsi que par des sables de quartz et des graviers. L'épaisseur de ces dépôts est comprise entre quelques mètres à l'est et plus de 200 mètres à l'ouest. De plus, les sédiments sont généralement de plus en plus grossiers en direction de l'est (HARRAR & HENRIKSEN 1996). En dessous des sédiments du Miocène, des sédiments formés d'épaisses couches d'argiles d'âge Eocène et Paléocène sont supposées sceller l'aquifère.

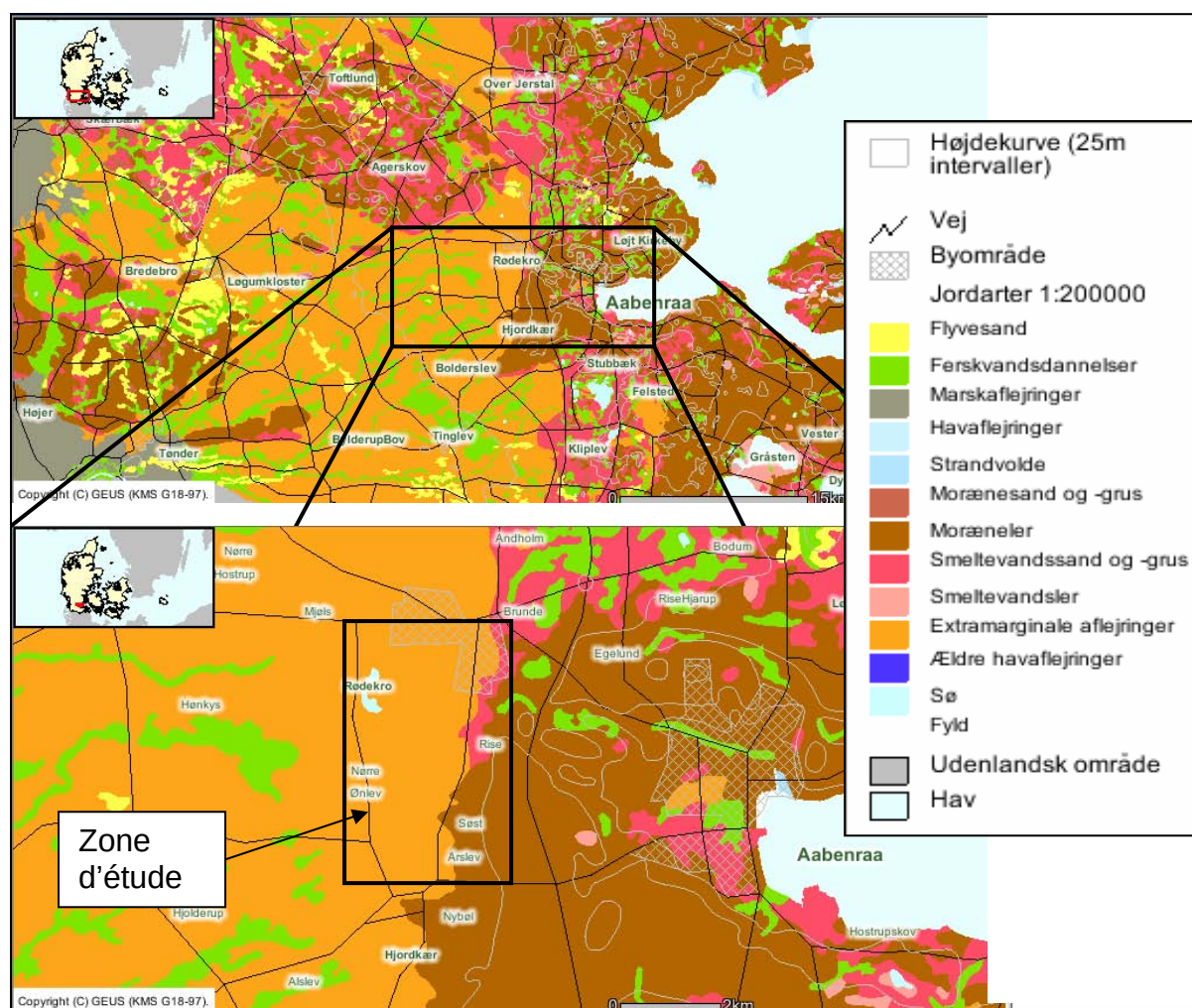


Figure 3.2 : Carte géologique du sud du Jütland (Danemark). Le site de l'étude est encadré sur la deuxième carte (<http://arcims.mim.dk/website/geus/dk/geo/>).

A cause de l'érosion quaternaire, la plupart des dépôts tertiaires ne sont plus présents dans la partie sud-est du Jütland. De plus dans la partie ouest, la surface pré-quaternaire est souvent entaillée par de profondes vallées quaternaires. C'est le cas au sud-ouest du site d'étude de Rødekro, ce qui perturbe l'écoulement des eaux souterraines (voir aussi chapitre 3.4 Contexte hydrogéologique). Une subsidence des dépôts tertiaires a également eu lieu et les sédiments pré-quaternaires peuvent se trouver à cent mètres au dessous du niveau de la mer, recouverts par des dépôts quaternaires.

L'épaisseur des dépôts quaternaires varie beaucoup d'un endroit à l'autre. Ces derniers sont principalement composés de tills argileux ou sableux, ainsi que sables et graviers fluvioglaciers. Des argiles sableuses marines interglaciaires sont également présentes. Une "ligne" divise en deux le sud du Jütland, avec à l'ouest des dépôts sableux fluvioglaciers et à l'est des dépôts de tills argileux. Le site de Rødekro se situe exactement sur cette ligne, à la limite entre les sables et les argiles. En effet, lors du dernier maximum glaciaire, la région de Rødekro se trouvait au maximum d'extension de la calotte glaciaire scandinave qui arrivait depuis l'est (HOUMARK-NIELSEN & KJAER 2003). Ainsi, à l'avant des glaciers (partie est du terrain étudié), les sédiments déposés étaient principalement fluvioglaciaires, avec une grande quantité de sables et de graviers. Sous le glacier (partie ouest du terrain étudié), les sédiments déposés étaient par contre principalement morainiques, et donc beaucoup plus riches en argiles.

3.4 CONTEXTE HYDROGÉOLOGIQUE

L'aquifère étudié est principalement composé de sables fluvioglaciers comme le montre la coupe schématique de la figure 3.3 (voir aussi annexe III). Des lentilles de sédiments plus grossiers (graviers fluvioglaciers) et plus fins (sédiments morainiques plus riches en argiles) perturbent cette séquence et influencent l'écoulement des eaux souterraines comme le montre les formes des panaches de polluant (annexe IX).

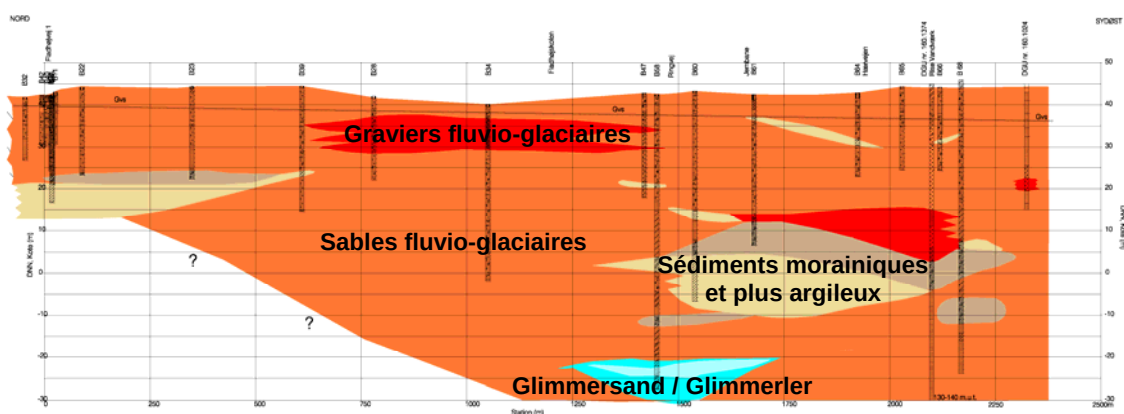


Figure 3.3 : Coupe géologique schématique à travers la zone d'étude.

La piézométrie montre un écoulement des eaux vers le sud, puis une déviation vers le sud-est (figure 3.4). Ce changement de direction peut sembler étonnant, puisque, dans la partie nord de la zone d'étude, l'aquifère suit la ligne de séparation entre les sédiments fluvioglaciers sableux et les sédiments morainiques plus fins (voir

chapitre 3.3 Contexte géologique). Il serait donc logique que les eaux gardent cette direction. Cependant, une profonde vallée quaternaire se situe à l'est de la zone d'étude, et c'est vers cette dernière que les eaux s'écoulent (voir figure 3.5). La déviation de l'écoulement des eaux souterraines se remarque également de façon prononcée par la forme des panaches de polluants (annexe VIII).

La carte piézométrique montre également une diminution du gradient hydraulique en direction du sud. Cela peut s'expliquer par le fait qu'une rivière alimente la nappe au nord de la zone d'étude. De plus, la diminution du gradient hydraulique a lieu à l'extrémité d'une lentille d'argiles. En effet, jusqu'à cet endroit, l'aquifère est confiné en dessus de cette lentille moins perméable. A l'extrémité de cette dernière, l'eau peut également se disperser vers la profondeur et le gradient hydraulique diminue.

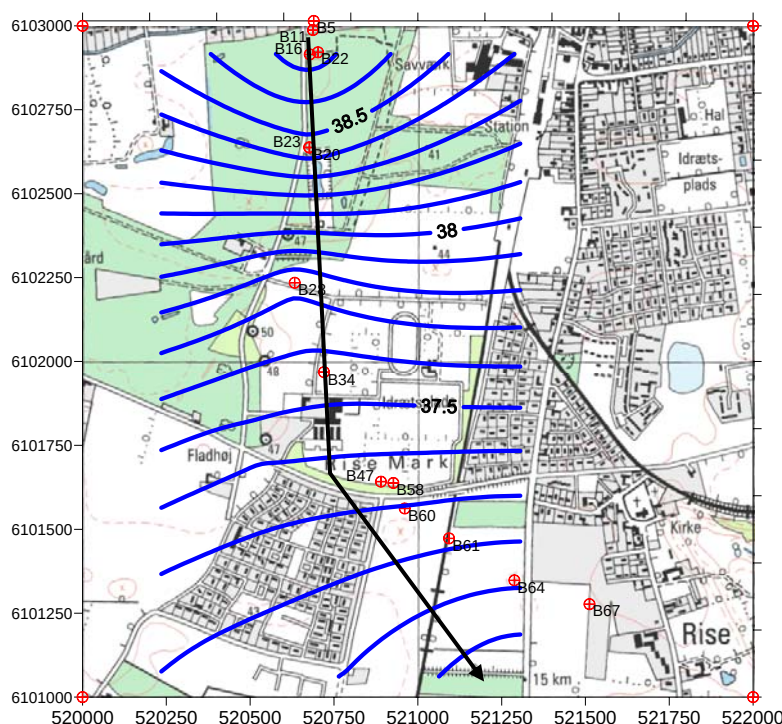


Figure 3.4 : Exemple d'une carte piézométrique sur le site de Rødekro (données du 18 juillet 2003).

La vitesse d'écoulement moyenne est d'environ 0.24 m/jour et le système est peu dynamique. Les eaux de cet aquifère sont cependant relativement jeunes, même en profondeur et leur température est comprise entre 8 et 10°C. La transmissivité de cette aquifère, déterminée à l'aide de plusieurs essais de pompage de courtes durées réalisés dans 72 piézomètres différents, est comprise entre $3.1 \cdot 10^{-5}$ et $2.3 \cdot 10^{-2}$ m²/s, avec une moyenne de $3.6 \cdot 10^{-3}$ m²/s.

La pluviométrie au sud de la région du Jütland est d'environ 350 à 400 mm/an et diminue en direction des côtes. Dans la région de Rødekro, les précipitations nettes, et donc la quantité d'eau exploitable, sont plus importantes que la quantité d'eau utilisée. Pour l'année 1993, la quantité d'eau exploitable était estimée à 47 mm dans la région de Rødekro, alors que la quantité d'eau utilisée était de 18 mm (HENRIKSEN & MADSEN 1997). Le sud-ouest du Danemark représente la réserve en eau la plus importante du Danemark. Celle-ci est en effet plus faible au centre et à l'est du pays.

Dans la région de Copenhague, la ressource est même surexploitée (HENRIKSEN & MADSEN 1997).

La nappe étudiée pour ce travail est de plus utilisée pour l'approvisionnement en eau des communes avoisinantes. Ces ouvrages, pourtant situés à la périphérie du panache des éthènes chlorés, ne sont cependant heureusement pas touchés par cette pollution.

L'ouvrage le plus important (Røddekro Vandværk Nord) est composé de trois forages et soustrait environ 250265 m³/an d'eau à l'aquifère. Un second captage (Røddekro Vandværk Syd) a un débit de 60483 m³/an et un troisième (Rise Vandværk, voir carte annexe I) de 35893 m³/an répartis sur deux forages (moyenne 2000-2003, HEDESELSKABET 2005). D'autres ouvrages de moindre importance sont également implantés à proximité de la zone d'étude.

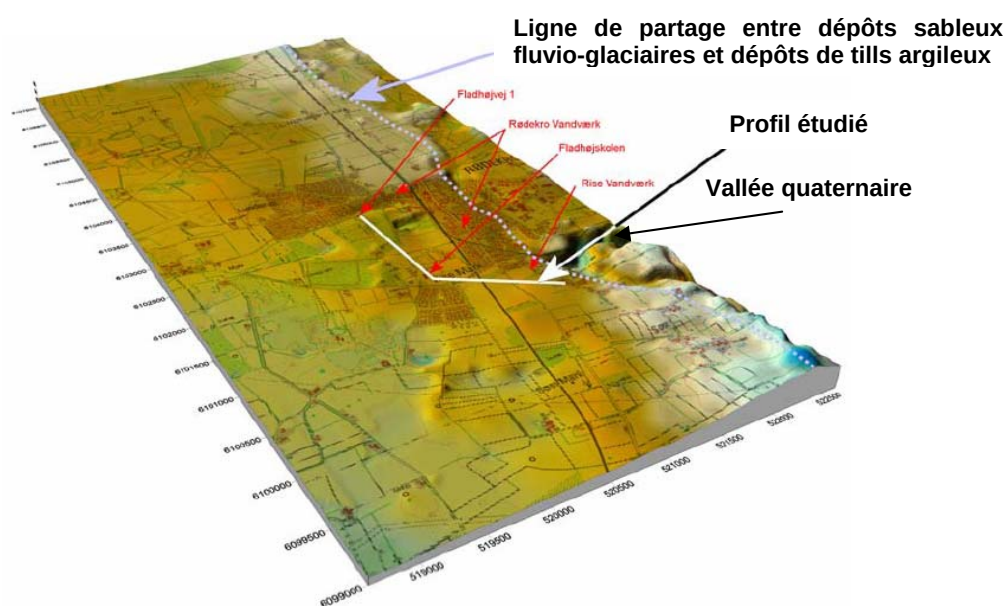


Figure 3.5 : Modèle numérique de terrain montrant la localisation du profil, la ligne de partage entre dépôts sableux fluvio-glaciaires et dépôts de tills argileux, et la présence d'une vallée quaternaire dans la zone d'étude (modifié d'après HEDESELSKABET 2005) (en haut) ; photographies de la vallées quaternaire se trouvant à l'est de la zone étudiée (en bas).

4. METHODES

4.1 METHODES DE TERRAIN

Les points d'échantillonnage du terrain de Rødekro sont composés de forages contenant entre 1 et 7 piézomètres de 63 cm de diamètre en PVC, répartis à différentes profondeurs ("*multilevel wells*", voir annexe IV). L'échantillonnage est réalisé à l'aide d'une pompe MP-1 alimentée en électricité par une génératrice. Lors de l'échantillonnage réalisé dans les piézomètres, la pompe a été descendue à une profondeur d'environ 12 mètres (annexe IV).



Figure 4.1 : "Multilevel wells" sur le site d'étude de Rødekro (forage B61). Le piézomètre le plus bas est celui ayant une crépine à la plus grande profondeur et le plus haut celui ayant une crépine à la moins grande profondeur.

Lors de la prise d'échantillons, il est nécessaire de vider deux à trois fois le volume du piézomètre afin que l'eau récoltée provienne directement de l'aquifère et ne soit pas de l'eau ayant stagné dans le tube. Il est tout d'abord nécessaire de déterminer le débit de la pompe. Pour ce faire, le temps nécessaire pour remplir un récipient de volume connu est calculé. Le débit de la pompe étant de 10 litres par minute, et le volume à pomper de 200 litres, il a été nécessaire de pomper de l'eau durant 20 minutes avant de procéder à l'échantillonnage dans des bouteilles en verre.



Figure 4.2 : Matériel utilisé sur le terrain et prise d'échantillons.

Les échantillons devant servir à l'analyse du $\delta^{13}\text{C}$ du VC ont été entreposés dans des bouteilles de 1 litre, ceux devant servir à l'analyse de l'éthène et des isotopes du chlore dans des tubes de 40 ml, et ceux devant servir aux analyses géochimiques dans des flacons de 50 ml.

Dans le cas où le forage possède plusieurs piézomètres, celui présentant la concentration la plus faible est échantillonné en premier et celui présentant la plus grande concentration de polluants est échantillonné en dernier.

Dans le cas des bouteilles de 1 litre, l'échantillon est ensuite basifié à l'aide de deux ou trois gouttes de NaOH concentré afin d'empêcher toute activité microbienne ou dégradation de l'échantillon avant l'analyse du $\delta^{13}\text{C}$ des différents éthènes chlorés. En ce qui concerne les échantillons servant à l'analyse géochimique des cations, de l'acide nitrique est ajouté afin d'éviter toutes précipitations des ions.

Des mesures de la température, de la conductivité, du pH et du taux d'oxygène ont également été effectuées pour tous les forages, jusqu'à la stabilisation de ces différents paramètres. Les appareils utilisés sont un conductimètre de type Cond 315i de WTW, et un compteur portable de type "HQ 40d de Hach por le pH et l'O₂ (méthode LDO)" (figure 4.3). Les résultats finaux de ces mesures se trouvent en annexe V.

Différentes analyses ont également été menées afin de déterminer les concentrations en Fe(II) et en S²⁻ dans l'aquifère. Elles ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre de terrain de type "DR/890 colorimeter" de Hach (figure 4.3). Des réactifs au fer ferreux et aux sulfures sont utilisés. Les résultats finaux de ces mesures se trouvent également en annexe V.



Figure 4.3 : Matériel utilisé pour les mesures et analyses sur le terrain.

4.2 METHODES DE LABORATOIRE

L'analyse du rapport isotopique du carbone des éthènes chlorés est effectuée à l'Université de Neuchâtel grâce au système GC-Combustion/IRMS ("gas chromatography / isotope ratio mass spectrometry"). Un appareil "purge & trap" est couplé au système GC-IRMS afin de réaliser l'extraction. Cette méthode permet de déterminer le rapport isotopique du carbone de chaque éthène chloré.

La méthode “*purge & trap*” est une méthode d’extraction pour les composés organiques volatiles. L’échantillon est tout d’abord purgé de ces composés volatiles en introduisant un gaz inerte dans la solution et est ensuite piégé dans une colonne. Les composés organiques y sont piégés et l’eau qui en ressort est en principe dépourvue de contaminants, ceux-ci devant se trouver dans la colonne. Ceci permet de concentrer l’échantillon à partir de la solution de départ. La colonne est ensuite chauffée afin de produire la désorption des contaminants, et ceux-ci, transformés en gaz, migrent vers l’appareil de mesure.

Dans le cas de l’analyse du VC, le volume de l’échantillon est de 1 litre. Le débit de purge est de 80 ml/min, à une température de 35°C et durant 20 minutes. La désorption a lieu à une température de 245°C et durant 2 minutes. Le système de “piégeage” est alors nettoyé en étant chauffé à une température de 270°C durant 2 minutes.

En arrivant vers ce dernier, les contaminants sont cryogénisés à l’aide d’azote liquide à une température de -140°C. Les contaminants sont alors piégés. Lorsque tous les contaminants sont concentrés à cet endroit, la partie préalablement refroidit est chauffée rapidement à 180°C, et les contaminants sont alors relâchés et commencent à circuler dans une colonne permettant de les séparer. Cette colonne capillaire induit en effet des effets de sorption qui vont plus ou moins freiner la progression des différents contaminants, et ainsi les séparer. Le gaz permettant de transporter les composés est l’hélium. Les composés arrivent ainsi séparément dans un four où a lieu la combustion. Cette dernière permet de transformer les composés préalablement séparés en CO₂ et H₂O. Ces derniers sont alors transportés par un flux continu d’hélium jusqu’au spectromètre de masse. L’échantillon est ensuite ionisé, puis les différentes masses de CO₂ (44, 45, 46) sont séparées par un champ magnétique. Afin d’éviter la protonation du CO₂ en HCO₂⁺ ou la condensation de l’eau dans le spectromètre de masse, l’H₂O est piégée avant l’entrée des composés dans le spectromètre de masse. L’intensité de chaque masse isotopique est alors déterminée et le rapport isotopique du carbone de chaque contaminant peut alors être calculé.

Deux différentes colonnes ont été utilisées dans la chromatographie gazeuse. Il s’agit des colonnes DB-VRX (colonne de 60 mètres, diamètre intérieur de 0.25 mm, et film de 1.4 µm) et Plot column (pcrapac Q) (colonne de 30 mètres, diamètre intérieur de 0.25 mm, et film de 0.25 µm). La “Plot column” semble donner les meilleurs résultats pour l’analyse du rapport isotopique du carbone du VC.

Deux différents programmes ont été utilisés pour le four de la chromatographie gazeuse, en fonction de la colonne utilisée. Ces programmes sont les suivants :

	DB-VRX	Plot column
• Temp	35	40
• Initial time	7.00	4.00
• Ramp 1	10.0	10.0
• Final temp 1	200	200
• Final time 1	2.00	2.00
• Ramp 2	Off	Off

A noter que la température du four est remontée à 200 degré pendant quelques minutes entre chaque analyse afin d’éviter toute contamination.

Un standard est tout d'abord introduit dans l'appareil. Il permet de déterminer le temps de rétention dans le spectromètre de chaque contaminant, et de déterminer les concentrations pouvant être mesurées de façon optimale. Les échantillons peuvent ensuite être analysés. Un gaz de référence (CO_2), de rapport isotopique du carbone connu, est injecté dans la chromatographie gazeuse au début et à la fin de chaque analyse afin de calibrer le système.

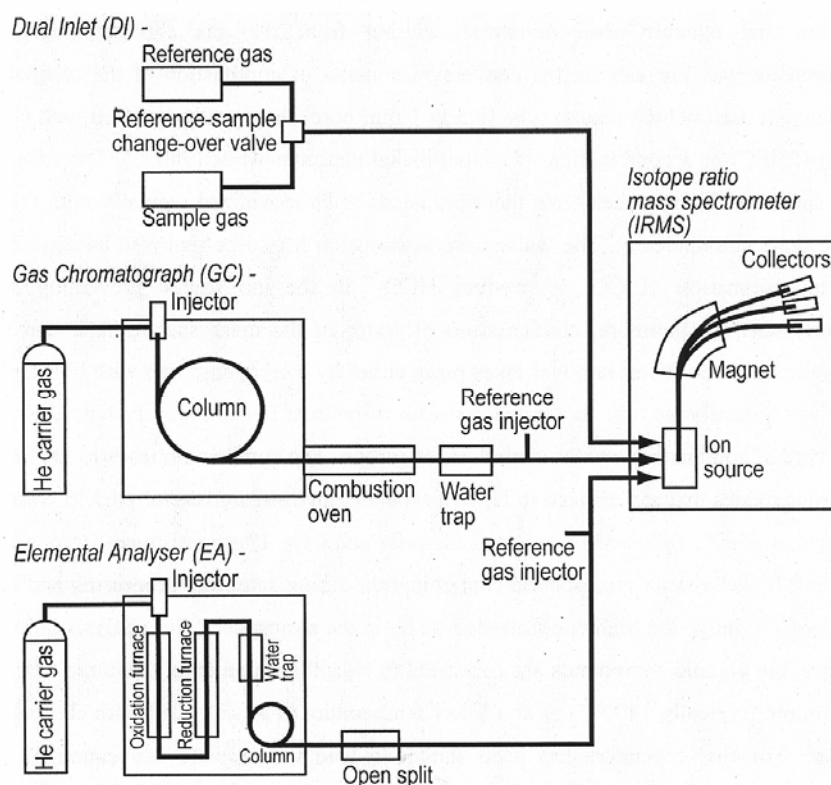


Figure 4.4 : Élément de base du système GC-Combustion/IRMS (Hunkeler 2006)



Figure 4.5 : le système GM-Combustion/IRMS (gauche) et le dispositif mis en place pour l'analyse d'échantillon de 1 litre (droite).

A cause des faibles concentrations de VC mesurées dans les échantillons analysés, l'analyse isotopique a été réalisée avec un volume de un litre, plus important que ce qui est normalement utilisé. Les différentes étapes de l'analyse isotopiques à l'aide de la méthode GMS-Combustion/IRMS sont les suivantes :

- Brancher la bouteille contenant l'échantillon à l'appareil en y ajoutant un poisson magnétique, afin que le liquide soit bien homogène ;
- Charger la bonne méthode d'analyse. Puis, dans le menu Schedule, cliquer sur Update, puis Refresh ;
- Contrôler les différents paramètres de la méthode. Dans le cas de la mesure du VC, ces paramètres sont : "Purge" durant 20 minutes, "Desorb" durant 2 minutes à 245°C, "Cryo" durant 1 minute à -140°C et pas de Bake ;
- Lorsque la "purge" est prête, démarrer l'analyse en cliquant sur "Start" de la fenêtre Velocity XPT Techlink ;
- Dans la fenêtre Isodat Acquisition, choisir la bonne méthode ;
- Créer une nouvelle feuille d'acquisition en cliquant sur "Start" ;
- A la fin de l'analyse, choisir une autre méthode dans la fenêtre Velocity XPT Techlink, et cliquer sur Update dans le menu Schedule. Puis, Cliquer sur Start, et dès que l'analyse commence, sur Abort, afin que l'appareil se nettoie des différents contaminants (bake).

Pour les plus fortes concentrations de DCE, les paramètres de la méthode sont différents.

5. DESCRIPTION DES RESULTATS

5.1 PARAMETRES REDOX

Le taux d'oxygène (O_2), mesuré sur le terrain, montre des valeurs comprises entre 0.1 et 8.6 mg/l (annexe VI). Comme le montre la figure 5.1, l'oxygène est surtout présent à de faibles profondeurs (environ de 0 à 10 mètres) et à proximité de la source de contaminants. A partir d'une distance à la source de 750 mètres environ, l'aquifère devient totalement anoxique, avec des teneurs en oxygène inférieures à 1 mg/l même à proximité de la surface.

La concentration en nitrates (NO_3^-) varie entre 0.0 et 19.0 mg/l (annexe VI). Comme pour l'oxygène, le taux de nitrates devient de plus en plus faible avec la distance et avec l'augmentation de la profondeur (figure 5.1).

La concentration en manganèse (Mn(II)) varie entre 0.0 et 0.5 mg/l (annexe VI). L'augmentation du taux de manganèse à proximité de la source est également due à la présence de la contamination aux hydrocarbures. Le taux de manganèse diminue ensuite, puis montre une nouvelle augmentation à environ 600 mètres de la source. Les teneurs les plus élevées de manganèse (II) se retrouvent à des profondeurs plus importantes que celles de l'oxygène.

La concentration en fer (Fe(II)) varie entre 0.0 et 1.2 mg/l (annexe VI). Le fer apparaît après une distance d'environ 1000 mètres de la source des contaminants et son maximum de concentration se situe dans la zone plus riche en argiles, en aval des teneurs maximales en manganèse. Dans cette zone, son taux croît avec l'augmentation de la profondeur (figure 5.1).

Le taux de sulfates (SO_4^{2-}) montre des valeurs comprises entre 35 et 160 mg/l (annexe VI). Ces dernières sont élevées dans la zone de la source d'éthènes chlorés, puis diminuent. Elles augmentent de nouveau dans la zone où les teneurs en fer (Fe(II)) sont plus importantes (figure 5.1).

Le taux de sulfure (S^{2-}) reste très faible tout au long du profil étudié, avec des valeurs comprises entre 0.0 et 0.05 mg/l. Un seul point d'échantillonnage analysé a donné une concentration supérieure à la limite de détection, à une profondeur de 38.5 mètres, au début de la zone riche en argiles.

Le méthane (CH_4) montre des concentrations comprises entre 0.02 et 0.05 mg/l (annexe VI). Mise à part un pic de concentration dans la zone où se trouve une contamination aux hydrocarbures, les teneurs relativement élevées en méthanes se situent surtout plus en aval, dans la zone des sédiments riches en argiles (figure 5.1).

Le chlore (Cl^-) montre parfois des teneurs élevées. Dans la zone de la source des éthènes chlorés, ces valeurs doivent être principalement dues au salage des routes. Ces concentrations sont comprises entre 20 et 251 mg/l (annexe VI).

Les faibles concentrations en oxygène et nitrates, ainsi que la présence d'un peu de manganèse à proximité de la source d'éthènes chlorés à des profondeurs de 0 à 4 mètres sont dues à la présence d'une contamination aux hydrocarbures.

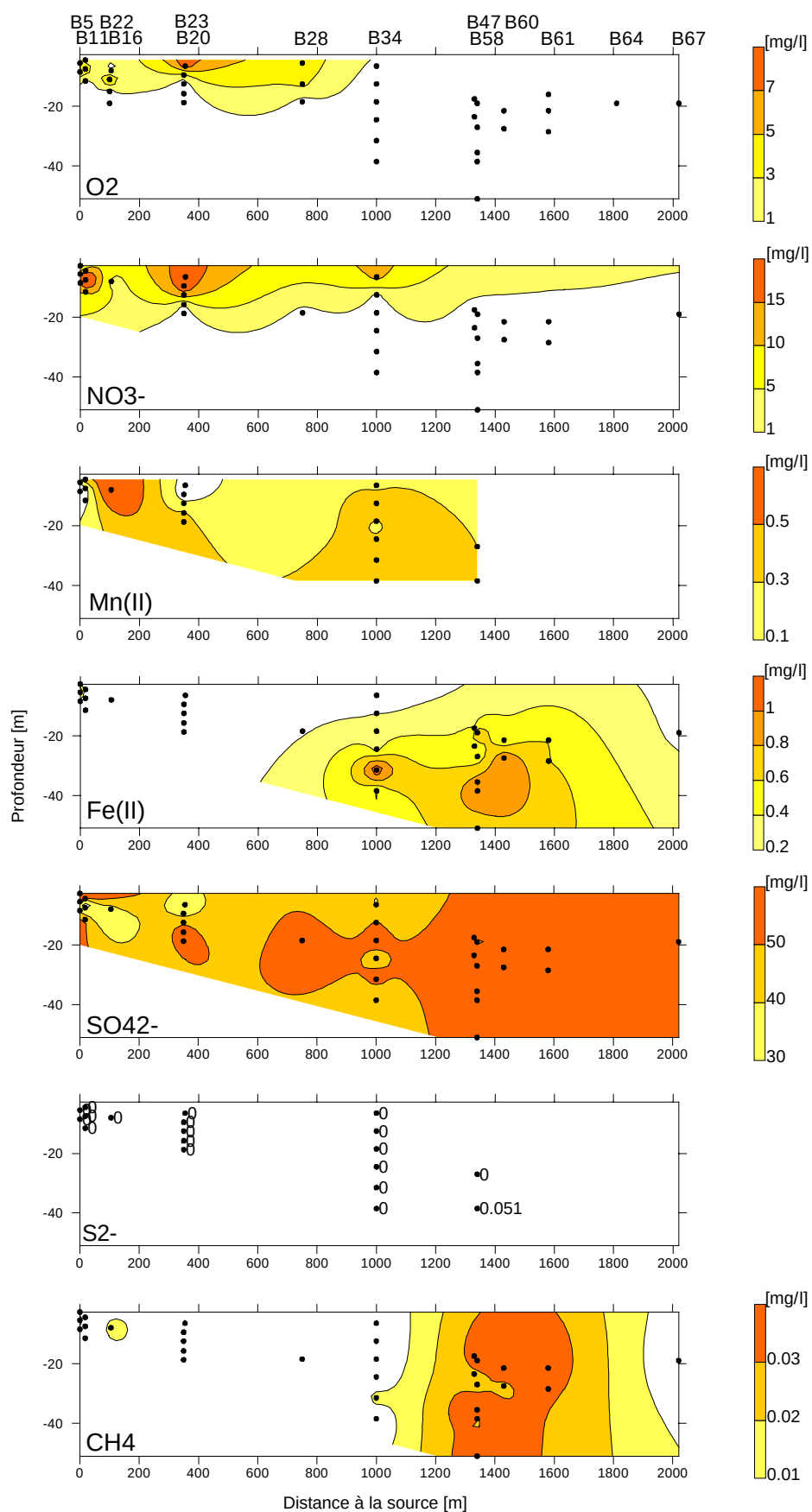


Figure 5.1 : Répartition des différents paramètres redox en fonction de la distance à la source et de la profondeur.

5.2 ÉTHÈNES CHLORÉS

5.2.1 Concentrations

La figure 5.2b représente la répartition du pourcentage molaire de chaque éthène chloré par rapport à la concentration total en éthènes chlorés d'un échantillon. Celui-ci est donné par la formule :

$$\left(\frac{\text{éthène chloré à normaliser}}{\text{PCE } [\mu\text{mol/l}] + \text{TCE } [\mu\text{mol/l}] + \text{DCE } [\mu\text{mol/l}] + \text{VC } [\mu\text{mol/l}]} \right) \cdot 100$$

Le PCE montre des concentrations comprises entre 0 et 96000 µg/l ou 0 et 578 µmol/l (annexe VII). Les concentrations les plus importantes se situent à proximité de la source des éthènes chlorés et diminuent en s'éloignant de celle-ci, ainsi qu'avec l'augmentation de la profondeur (figure 5.2a). Comme le montre la figure 5.2b, le pourcentage de PCE par rapport au total des éthènes chlorés diminue tout d'abord aux abords de la source de contaminants, puis augmente entre 200 et 400 mètres de celle-ci. Finalement, celui-ci diminue avec l'augmentation de la distance à la source et de la profondeur.

Le TCE montre des concentrations comprises entre 0 et 5900 µg/l ou 0 et 45 µmol/l (annexe VII). Les concentrations les plus importantes se situent à proximité de la source de contamination des éthènes chlorés et diminuent en s'éloignant de celle-ci, ainsi qu'avec l'augmentation de la profondeur (figure 5.2a). Cependant, à une distance d'environ 700 mètres de l'origine de la contamination et une profondeur de 15 à 25 mètres, le TCE montre une zone avec des teneurs plus élevées. À partir d'une distance de 500 mètres de la source, le panache de contaminants semble plonger vers le bas de l'aquifère, et ce également pour le DCE et le VC.

Comme le montre la figure 5.2b, le pourcentage de TCE par rapport au total des éthènes chlorés se comporte de la même façon que pour le PCE en diminuant tout d'abord aux abords de la source de contaminants. Le pourcentage augmente ensuite après 100 à 200 mètres (même si sa concentration diminue, son pourcentage augmente par rapport aux autres solvants chlorés), avant de diminuer une nouvelle fois. Celui-ci augmente encore entre 600 à 800 mètres de la source. Finalement, il diminue de plus en plus avec l'augmentation de la distance à la source et de la profondeur.

Le DCE montre des concentrations comprises entre 0 et 1000 µg/l ou 0 et 10 µmol/l (annexe VII). Les concentrations les plus importantes se situent à proximité de la source de contamination des éthènes chlorés et diminuent en s'éloignant de celle-ci, ainsi qu'avec l'augmentation de la profondeur jusqu'à une distance de 600 mètres de la source (figure 5.2a). Cependant, à une distance d'environ 700 mètres de la source et une profondeur de 15 à 35 mètres, le DCE montre une zone avec des teneurs plus élevées, avant de diminuer une nouvelle fois à partir d'une distance de 1500 mètres de l'origine de la contamination. Comme le montre la figure 5.2b, le pourcentage de DCE par rapport au total des éthènes chlorés augmente avec la distance. Des maximums relatifs se trouvent à des distances d'environ 100 et 350 mètres de la source. Ce pourcentage est le plus important dans la zone riche en argiles, à une distance de 1100 mètres de l'origine de la contamination et une profondeur de 30 à 40 mètres, et diminue ensuite en direction de l'aval de l'aquifère (figure 5.2b).

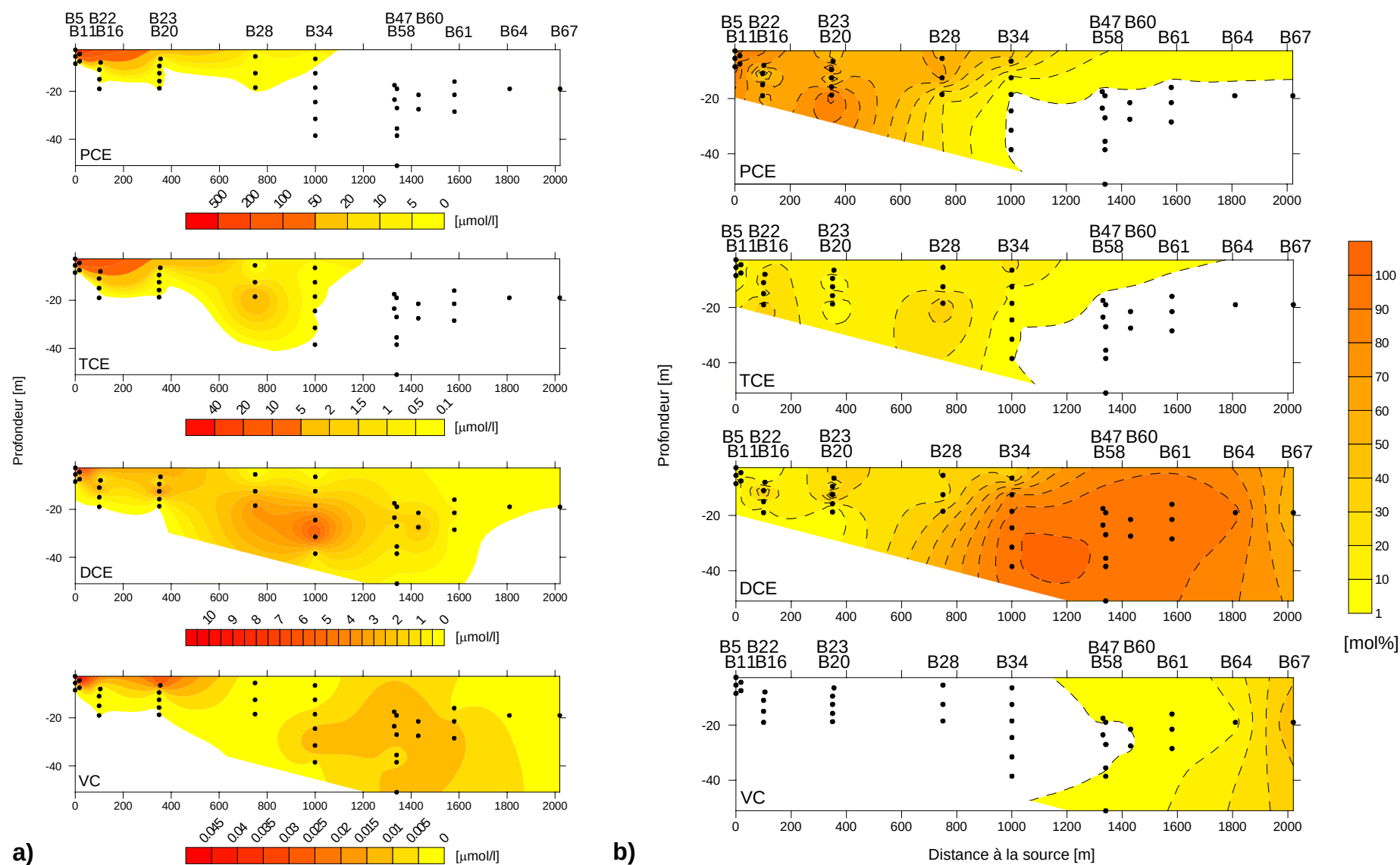


Figure 5.2 : Répartition des différents éthènes chlorés en $[\mu\text{mol/l}]$ (a) et en $[\text{mol}\%]$ (b).

Le VC montre des concentrations comprises entre 0 et 2.2 µg/l ou 0 et 0.04 µmol/l (annexe VII). Les concentrations les plus importantes se situent à proximité de la source de contaminants et diminuent en s'éloignant de celle-ci, ainsi qu'avec l'augmentation de la profondeur jusqu'à une distance de 600 mètres de la source (figure 5.2a). Les teneurs en VC augmentent ensuite à une distance de 1000 mètres de l'origine de la contamination et à une profondeur d'environ 30 mètres, dans la zone plus riche en argiles. Ces valeurs diminuent ensuite progressivement à partir d'une distance de 1600 mètres de la source. Comme le montre la figure 5.2b, le pourcentage de VC par rapport au total des éthènes chlorés est inférieur à 1% jusqu'à une distance de 1000 mètres de la source de contaminants. Il augmente ensuite de plus en plus en direction de l'aval de l'aquifère (figure 5.2b).

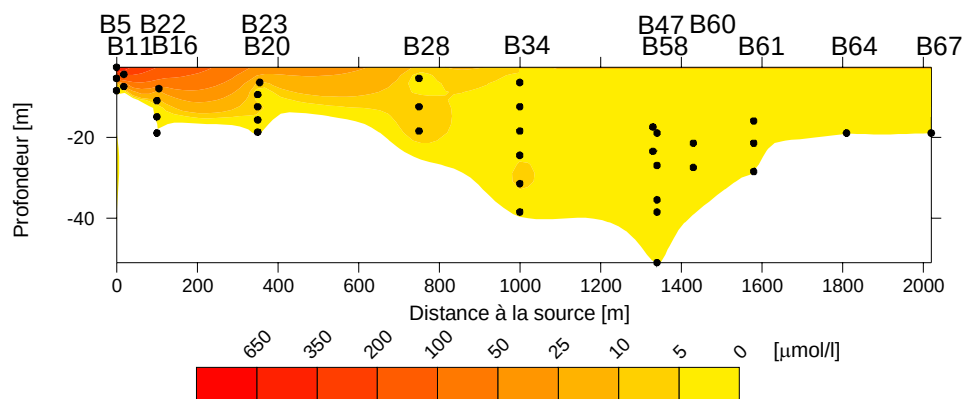


Figure 5.3 : Concentrations totales des éthènes chlorés en [µmol/l].

L'éthène a systématiquement des concentrations inférieures à 10 µg/l dans les échantillons prélevés sur le site de Rødekro.

En ce qui concerne les concentrations totales en éthènes chlorés dans la zone d'étude (figure 5.3), les teneurs les plus importantes en contaminants se retrouvent à proximité de la source et à de faibles profondeurs. La quantité d'éthènes chlorés semble en effet diminuer régulièrement avec la profondeur.

Le degré de déchloration a été déterminé à partir des concentrations des différents éthènes chlorés et en utilisant la formule suivante (concentrations en en µmol/l) :

$$\frac{[TCE] + 2 \cdot [DCE] + 3 \cdot [VC]}{([PCE] + [TCE] + [DCE] + [VC]) \cdot 4}$$

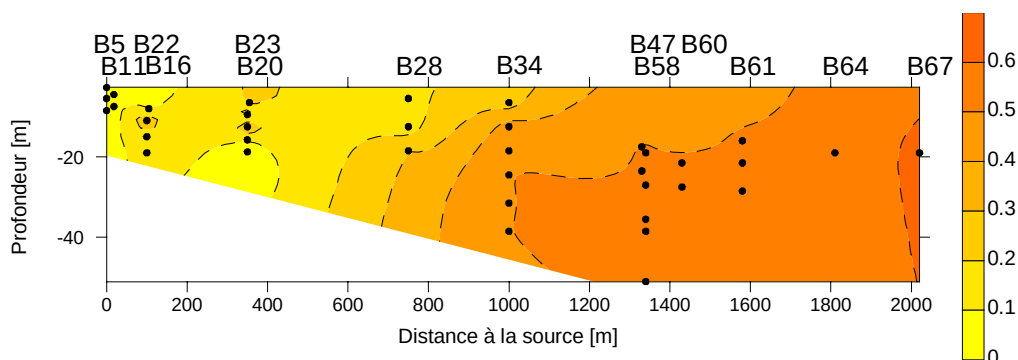


Figure 5.4 : Degré de déchloration déterminé à partir des concentrations des éthènes chlorés.

Comme le montre clairement la figure 5.4, le degré de déchloration devient de plus en plus important avec l'augmentation de la distance à la source des contaminants et de la profondeur.

5.2.2 Analyses isotopiques

Le $\delta^{13}\text{C}$ du PCE est compris entre -18.96 et -27.43 ‰ (annexe VI). Il augmente en s'éloignant de la source de contamination et en direction de la profondeur, sur les 1000 premiers mètres du profil (figure 5.5), mise à part pour l'échantillon B11_2.

Le TCE, le DCE et le VC montrent par contre des résultats plus irréguliers. En effet, pour ces trois contaminants, le $\delta^{13}\text{C}$ diminue tout d'abord en s'éloignant de la source, avant d'augmenter ensuite vers des valeurs moins négatives, et de devenir de plus en plus lourd (voir figure 5.5).

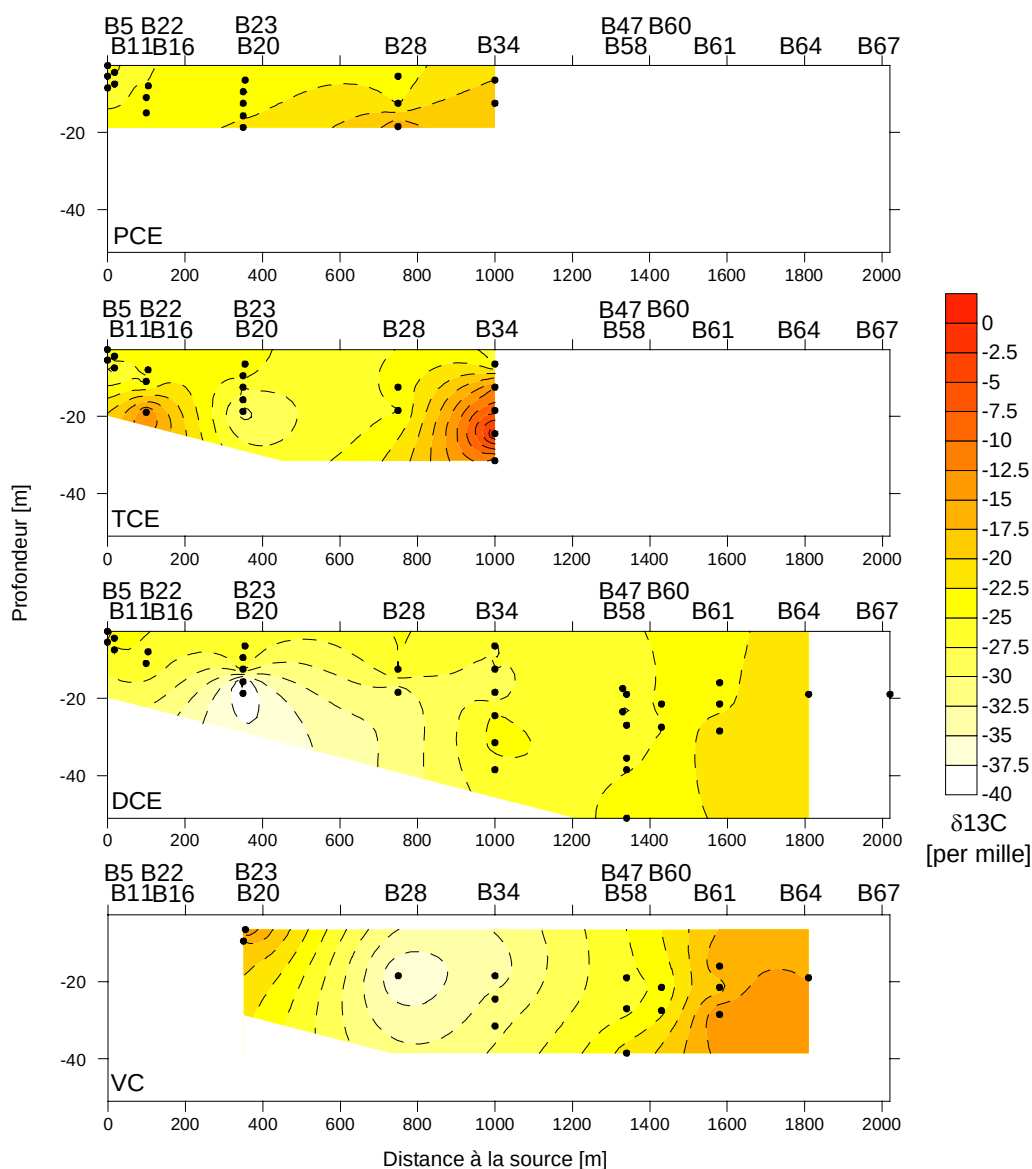


Figure 5.5 : Répartition des rapports isotopiques du $\delta^{13}\text{C}$ pour les différents éthènes chlorés.

Le $\delta^{13}\text{C}$ du TCE est compris entre 0.37 et -31.00 ‰ (annexe VI). Il montre des valeurs assez négatives près de la source de contaminants. Ce rapport devient en outre moins négatif avec l'augmentation de la profondeur. Il devient également moins négatif en s'éloignant de la source de la contamination, jusqu'à une distance de 300 mètres, avant de diminuer jusqu'à des valeurs très négatives. A partir de 700 mètres, les valeurs augmentent de nouveau vers des valeurs plus positives. Elles sont alors plus élevées en profondeur que près de la surface.

Le $\delta^{13}\text{C}$ du DCE est compris entre -20.56 et -41.78 ‰ (annexe VI). A partir de l'origine de la contamination, le $\delta^{13}\text{C}$ du DCE devient de plus en plus négatif avec l'augmentation de la distance et de la profondeur, jusqu'à atteindre des valeurs de -41.78‰ (figure 5.5). A partir d'une distance à la source des contaminants de 800 mètres, ce rapport devient progressivement de moins en moins négatif, pour atteindre des valeurs de -20.56‰ à une distance de 1600 mètres de la source et une profondeur de 28.5 mètres (figure 5.5).

Le VC montre des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ très élevées à proximité immédiate (-12.20‰), ainsi qu'à une distance de 1600 à 1800 mètres de la source de la contamination (environ -15‰). A partir de l'origine de la contamination, le $\delta^{13}\text{C}$ du VC devient de plus en plus négatif avec l'augmentation de la distance et de la profondeur, jusqu'à atteindre des valeurs de -37.02‰ (figure 5.5). A partir d'une distance à la source des contaminants de 400 mètres, ce rapport devient progressivement de moins en moins négatif, pour atteindre des valeurs de -15.07‰ à une distance de 1810 mètres (figure 5.5).

6. INTERPRÉTATIONS ET DISCUSSIONS

6.1 INTERPRÉTATION DES RESULTATS ET ANALYSES STATISTIQUES

6.1.1 Paramètres redox

Au fur et à mesure des réactions décrites précédemment dans le chapitre 2.1 (Généralités sur les éthènes chlorés et leur dégradation) et le tableau 2.2, les conditions deviennent de plus en plus réductrices dans l'aquifère. Ainsi, comme le montre les différents profils de la figure 5.1, l'aquifère devient de plus en plus réduit avec l'augmentation de la distance à la source et de la profondeur. En effet, la zone proche de l'origine de la contamination aux éthènes chlorés est encore relativement riche en oxygène et en nitrates, même si la présence d'une contamination aux hydrocarbures entraîne la formation d'une zone plus réduite, avec la présence de fer(II) et de méthane. Les valeurs des nitrates et de l'oxygène diminuent ensuite en direction de la profondeur, preuve que l'aquifère devient anoxique et que de la dénitrification a lieu.

Puis, à partir d'une distance de 1000 mètres, à l'avant des couches plus riches en argiles, les conditions deviennent plus réductrices. En effet, à cet endroit, le fer(II) et le manganèse(II) montrent des concentrations plus importantes, alors qu'il n'y a plus d'oxygène et de nitrates. Les teneurs maximales en fer et manganèse, qui indiquent la partie la plus réduite de l'aquifère, se trouvent à la base des bancs sédimentaires plus riches en argiles. Les concentrations en méthanes restent partout assez faibles. C'est également à proximité des couches plus riches en argiles que se trouve la seule concentration de sulfure supérieure à la limite de détection. Les sulfates, de par leurs valeurs élevées et leur comportement, ne sont peut-être pas seulement liés aux conditions redox, mais peuvent également avoir une autre origine. Leurs concentrations deviennent en effet plus importantes lorsque les eaux deviennent plus réductrices. Les fortes teneurs étant trouvées dans les zones plus riches en argiles, les sulfates pourraient en partie provenir de minéraux comme la pyrite.

Il est également possible de caractériser les conditions redox dans l'aquifère en établissant les zones redox. En effet, lorsque la concentration en oxygène est stable, il s'agit de la zone aérobie. Lorsque cette teneur diminue de façon importante et que le taux de nitrates diminue pour se transformer en azote, il s'agit de la zone de réduction des nitrates. Puis, lorsque la quantité de manganèse présent dans les eaux devient importante, la zone de réduction du manganèse est atteinte. Lorsque le fer (III) diminue au profit du fer (II), il s'agit de la zone de réduction du fer. Puis, lorsque le taux de sulfates diminue et que celui du sulfure augmente, la zone de réduction des sulfates est atteinte. Lorsqu'une grande quantité de méthane est produite, la zone de méthanogenèse est finalement atteinte.

Ces différentes zones ont été déterminées grâce à une analyse en composante principale et une classification ascendante hiérarchique. Le cercle des corrélations fait ressortir trois groupes bien différenciés. Le premier est composé de O_2 et NO_3^- , le deuxième de $Mn(II)$, et le troisième de $Fe(II)$. Comme le montre la matrice de corrélation, l'oxygène est corrélé aux nitrates (coefficient de corrélation de 0.78), et tous les deux sont anticorrélés aux sulfates (coefficient de corrélation de respectivement -0.77 et -0.89).

Les sulfates n'étant pas seulement liés aux conditions redox, leurs corrélations ne sont pas très concluantes, puisque ces derniers voient leurs concentrations augmentées lorsque les conditions deviennent plus réductrices.

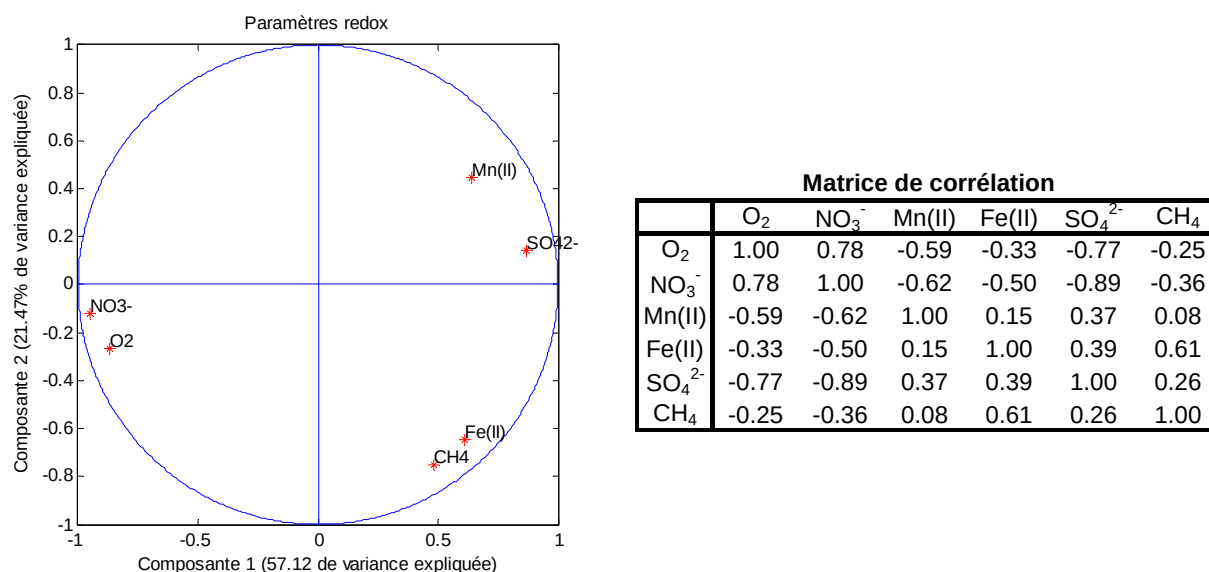


Figure 6.1 : Cercle et matrice de corrélation de l'analyse statistique des paramètres redox.

Un dendrogramme a été réalisé en utilisant la distance euclidienne et l'agglomération selon Ward (annexe X), avec un coefficient cophénétique de 80.51%. Trois groupes, correspondant à différentes zones redox, ont alors été déterminés. Le résultat de cette analyse se trouve en annexe X. Ce résultat, combiné et ajusté à l'aide de l'étude des concentrations des différents paramètres redox (annexe VI), a permis de réaliser la figure 6.2. Les concentrations permettant de distinguer entre les différentes zones redox ont été déterminées en s'inspirant des résultats de CHRISTENSEN H. & AL. (2000).

La figure 6.2 montre des conditions de plus en plus réductrices avec l'augmentation de la profondeur et de la distance à l'origine de la contamination aux éthènes chlorés. Les conditions redox sont encore aérobies à proximité de la source de contaminants, ainsi que proche de la surface, à une distance de d'environ 300 à 900 mètres de la source. La dénitrification a également lieu près de la surface entre 0 et 1000 mètres de la source. La transition vers des conditions plus réductrices en direction de la profondeur semble très rapide dans la région des forages B20 et B23, avec un passage de conditions aérobies à des conditions de réduction du fer en l'espace de 20 mètres environ. Les faibles concentrations en oxygène et nitrates, ainsi que la présence de réduction du manganèse à une faible profondeur et à environ 100 mètres de la source d'éthènes chlorés sont dues à la présence d'une contamination aux hydrocarbures. La réduction du manganèse a lieu à partir d'une profondeur de 20 mètres environ. A partir d'une distance de 1100 mètres de la contamination, la réduction du fer domine. Les concentrations en méthane restent très faibles, il ne semble pas que la zone de méthanogenèse soit atteinte. A une distance de 1700 à 1800 mètres de l'origine de la contamination, les conditions redeviennent moins réductrices et la réduction du manganèse recommence à être active.

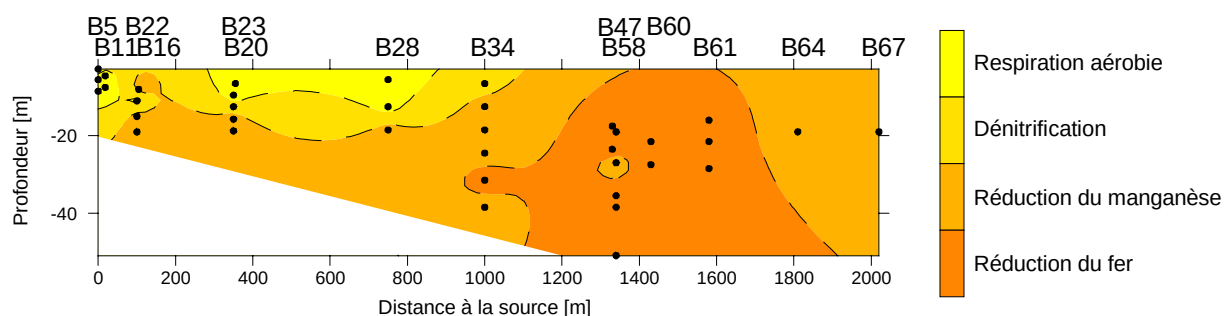


Figure 6.2 : Détermination des zones redox le long du profil étudié.

6.1.2 Concentrations des éthènes chlorés

L'analyse statistique des concentrations des éthènes chlorés permet de mieux comprendre le comportement des différentes variables. Elle a été réalisée en utilisant les pourcentages molaires de chaque éthène chloré par rapport au total des éthènes chlorés. Comme le montre le cercle de corrélation de cette analyse, le PCE et le TCE sont regroupés dans la partie négative de la première composante, même si leur coefficient de corrélation, de 0.37, n'est pas très élevé (figure 6.3). Le PCE est par contre très fortement anticorrélé au DCE, avec un coefficient de corrélation de -0.96. Cela signifie que la plupart du temps, lorsque la pourcentage molaire du PCE diminue, celui du DCE augmente (figure 6.3). De même, le TCE semble très légèrement anticorrélé au DCE, avec un coefficient de corrélation de -0.53.

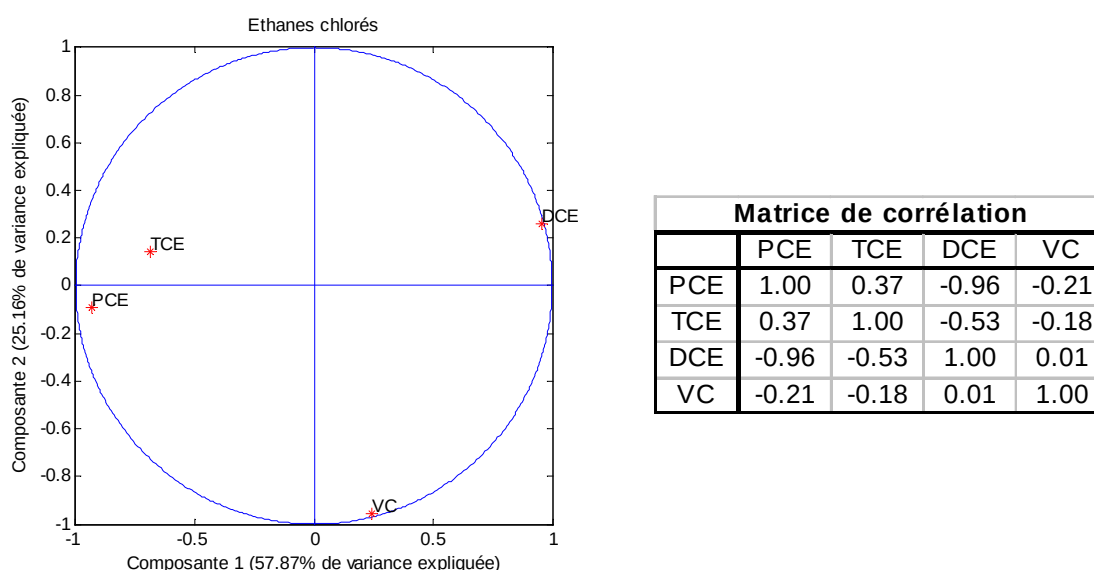


Figure 6.3 : Cercle et matrice de corrélation de l'analyse statistique des concentrations des éthènes chlorés.

En ce qui concerne les relations entre les éthènes chlorés et la distance et la profondeur, plusieurs tendances se dessinent. En effet, le PCE semble très anticorrélé avec la distance, et son taux diminue donc régulièrement lors de l'éloignement avec la source de la contamination aux éthènes chlorés (coefficient de corrélation de -0.88 ; annexe XI). Pour le DCE, c'est l'inverse, puisque le coefficient de corrélation entre cet élément et la distance est de 0.82 (annexe XI). Son taux

augmente donc régulièrement avec la distance. De même, le VC semble corrélé avec la profondeur (coefficient de corrélation de 0.76). Une très bonne corrélation est également remarquée entre le degré de déchloration et la distance, avec un coefficient de corrélation de 0.92 (annexe XI).

Une classification ascendante hiérarchique permet de construire des regroupements d'individus en fonction de leur proximité, c'est-à-dire de leur similarité. Comme le montre la comparaison entre la répartition des échantillons et des groupes sur les deux premières composantes principales et la répartition des variables sur le cercle de corrélation, le groupe n°1 correspond aux échantillons influencés principalement par le PCE, le groupe n°2 aux échantillons influencés principalement par le TCE, le groupe n°3 aux échantillons influencés principalement par le DCE, et le groupe n°4 aux échantillons influencés principalement par le VC (annexe XI). A noter que le coefficient cophénétique de cette analyse (distance euclidienne et agglomération selon la méthode "average") est de 96.95%.

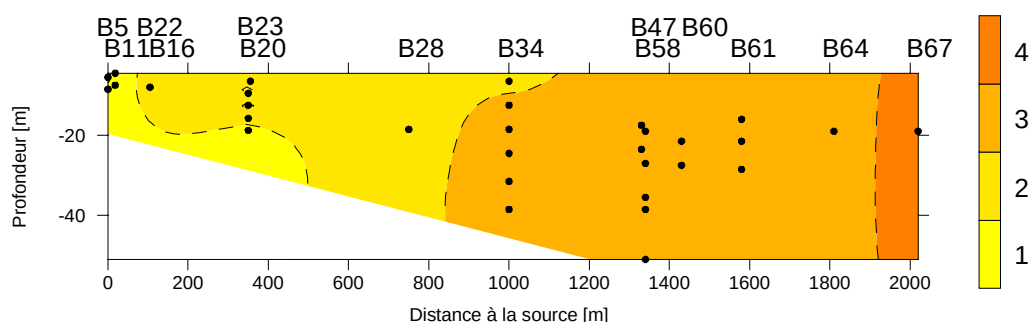


Figure 6.4 : Regroupements issus du résultat de l'analyse ascendante hiérarchique de l'analyse statistique des concentrations des éthènes chlorés.

Ces observations permettent ensuite l'interprétation de la figure 6.4. Sur les 100 premiers mètres du profil, les échantillons sont surtout influencés par les variations du PCE, mais pas par les autres solvants chlorés. La biodégradation doit alors être relativement faible, et les changements surtout attribués au PCE. La concentration en PCE est de plus très importante dans cet intervalle (figure 5.2a).

Entre 100 et 900 mètres, les échantillons sont plutôt influencés par le TCE, tout en étant encore légèrement liés au PCE. La biodégradation du PCE en TCE doit alors avoir lieu, et les changements dans les caractéristiques des échantillons principalement attribués à ces deux variables. La figure 5.2 montre en effet une augmentation des concentrations en TCE à 100, puis à 700 mètres de la source de la contamination. Celles-ci peuvent être dues à la production de TCE par la biodégradation, ou alors à la localisation des échantillons dans la plume. Il en est de même pour le DCE. Cela peut également être dû au fait que la dégradation du PCE en TCE et du TCE en DCE ne se font pas à la même vitesse.

Entre 900 et 1900 mètres, les échantillons sont surtout influencés par les variations du DCE. La transformation du TCE en DCE doit alors être importante comme le montre également la figure 5.2b. En effet, sur cet intervalle, le pourcentage molaire du DCE par rapport aux autres éthènes chlorés devient dominant, et les concentrations en PCE et TCE beaucoup plus faibles. L'échantillon le plus profond du point de mesure B61 et de l'échantillon B64 se décale progressivement vers la

dynamique du VC. L'échantillon B67 est très éloigné des autres échantillons sur les deux premières composantes principales, et est donc très différent. Il est situé entre 1900 et 2100 mètres de la source des contaminants, et est principalement influencé par les changements du VC. C'est d'ailleurs dans cette zone que le pourcentage molaire du VC par rapport aux autres éthènes chlorés augmente (figure 5.2b).

6.1.3 Rapports isotopiques des éthènes chlorés

Comme la figure 5.2, les concentrations en éthènes chlorés ont tendance à diminuer en s'éloignant de la source de la contamination. Mais ces résultats sont-ils dus à la biodégradation progressive des éthènes chlorés, à de la dilution, à la localisation de la mesure, ou à d'autres paramètres? L'étude des rapports isotopiques du carbone des différents éthènes chlorés peut permettre d'apporter quelques réponses.

Comme le montre la figure 5.5, le $\delta^{13}\text{C}$ du PCE augmente en direction de l'aval de l'aquifère. La dégradation de ce composé a donc bien lieu dans le sens de l'écoulement et devient de plus en plus importante.

Les résultats du $\delta^{13}\text{C}$ du TCE sont plus difficiles à interpréter. En effet, en plus d'être le produit de la dégradation du PCE, il est également dégradé en DCE. Dans la zone située entre 100 et 400 mètres de la source de contaminants, les $\delta^{13}\text{C}$ du TCE et du DCE diminuent tout d'abord tous les deux avant d'augmenter. Le fait que les rapports isotopiques de ces trois contaminants montrent des valeurs beaucoup moins négatives qu'attendues aux abords de la source de la contamination peut s'expliquer de plusieurs façons. Cela peut par exemple signifier que du TCE est présent déjà à la source de la contamination, qui n'est donc pas uniquement composée de PCE. Cela pourrait indiquer une forte dégradation des éthènes chlorés à proximité immédiate de la source, à la faveur de conditions très aérobies présentent très localement grâce à la présence d'une pollution aux hydrocarbures. Les composés dégradés, montrant un $\delta^{13}\text{C}$ d'environ -24‰ pour le DCE et -12‰ pour le VC, seraient alors transportés sans dégradation jusqu'à une zone redox plus favorable à leur dégradation, à environ 350 mètres de la source de la contamination pour le DCE et 750 mètres pour le VC. La dégradation reprendrait alors. Cela pourrait expliquer le fait que le VC parte avec un $\delta^{13}\text{C}$ de -37‰ à cet endroit, au lieu des -60‰ attendus.

Deux phases peuvent être remarquées dans les profils des figures 5.5 et 6.5. La première s'étend sur les 400 premiers mètres des profils et la seconde à partir de 400 à 500 mètres de la zone de la contamination. Comme le montre les figures 5.5 et 6.5, les rapports isotopiques du carbone du TCE et du DCE deviennent tout d'abord progressivement plus négatives dans la première phase, puis augmentent ensuite vers des valeurs plus positives.

Le fait que les $\delta^{13}\text{C}$ du TCE et DCE tendent ensuite vers des valeurs plus positives indique que la biodégradation de ces deux éléments a bien lieu. La dégradation du DCE pose cependant un certain nombre de problèmes. En effet, à partir d'une distance de 400 mètres de l'origine de la contamination, le $\delta^{13}\text{C}$ du DCE ne cesse d'augmenter, preuve d'une dégradation de cet élément (s'il n'était pas dégradé, son $\delta^{13}\text{C}$ se stabiliserait au $\delta^{13}\text{C}$ initial du PCE). Cependant, ses produits de dégradation

que sont le VC ou le Cl^- (par oxydation, voir figure 1.1), ne montrent pas d'augmentations significatives, même si à partir de 1400 mètres de la source de contaminants, le pourcentage molaire de VC par rapport au total des éthènes chlorés augmente quelques peu. Comment expliquer alors l'évolution du $\delta^{13}\text{C}$ du DCE, qui indique une biodégradation, et le manque de produit de dégradation ?

Les valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ du VC sont très élevées à une distance de 1600 à 1800 mètres de la source de la contamination, avec des valeurs se situant autour de -15 ‰. Le VC est donc lui aussi dégradé. C'est donc pour cette raison que ses concentrations n'augmentent que très faiblement. Mais comment expliquer alors le fait que l'on ne trouve pas d'éthène dans l'aquifère, ou d'autres produits de dégradation du VC ?

A l'aide de la simulation sur PHREEQC (chapitre 6.2), il sera possible de mieux comprendre toutes ces évolutions.

Comme le montre le tableau de l'annexe VI et la figure 5.5, certains échantillons suivent un cheminement de dégradation normal, avec des $\delta^{13}\text{C}$ devenant de plus en plus négatifs en passant du PCE, au TCE et au DCE. Ce n'est pas le cas pour d'autres échantillons, où ce cheminement est plus complexe, comme vu plus haut.

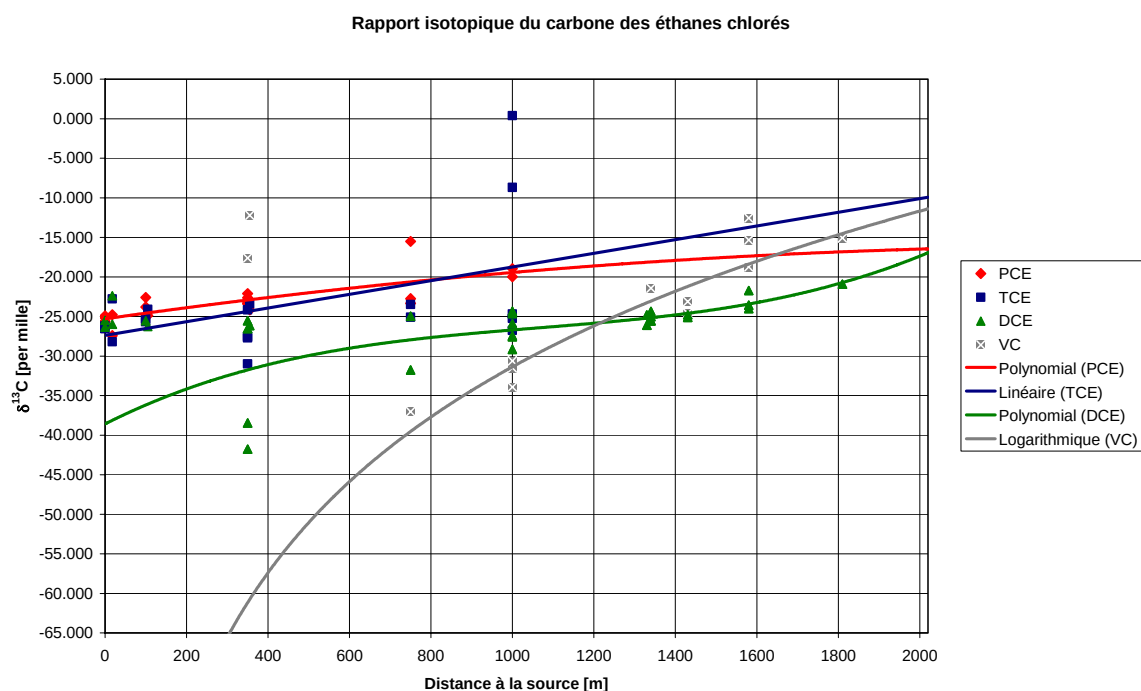


Figure 6.5 : Evolution des rapports isotopiques du carbone du PCE, du TCE et du DCE en fonction de la distance à la source.

Une étude des balances isotopiques a été réalisée afin de savoir si le DCE et le VC ont été dégradés selon la chaîne $\text{PCE} \rightarrow \text{TCE} \rightarrow \text{DCE} \rightarrow \text{VC} \rightarrow \text{ETH}$, ou s'ils ont subi une dégradation par oxydation. En effet, comme on l'a vu plus haut, les produits de dégradation du DCE qu'est le VC, et du VC qu'est l'éthène, ne se retrouvent qu'en petite quantité. Or, comme on l'a vu au chapitre 1.2, les DCE et VC peuvent également être dégradés en CO_2 et Cl^- par oxydation sous des conditions très réductrices.

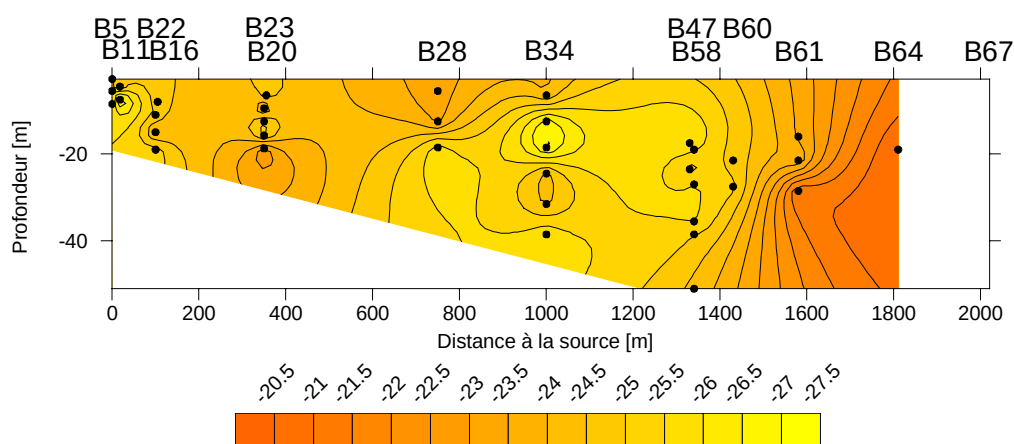


Figure 6.6 : Balances isotopiques

Les échantillons prélevés sur le site de Røddekro ne semblent cependant pas trop affectés par le phénomène de dégradation par oxydation (figure 6.6), puisque aucun ne montre un $\delta^{13}\text{C}$ total ayant des valeurs plus positives que la moyenne. Cependant, à partir de 1600 mètres de la source de la contamination, là où les conditions deviennent de nouveau moins réductrices, le $\delta^{13}\text{C}$ total semble tendre vers des valeurs plus positives.

6.1.4 Relations entre éthènes chlorés, paramètres redox et biodégradation

Une analyse statistique a été réalisée afin d'étudier les relations entre les paramètres redox, les concentrations des éthènes chlorés, et les rapports isotopiques des éthènes chlorés. Une classification ascendante hiérarchique a également été réalisée (distance euclidienne / agglomération selon Ward), avec un coefficient cophénétique de 77.39%.

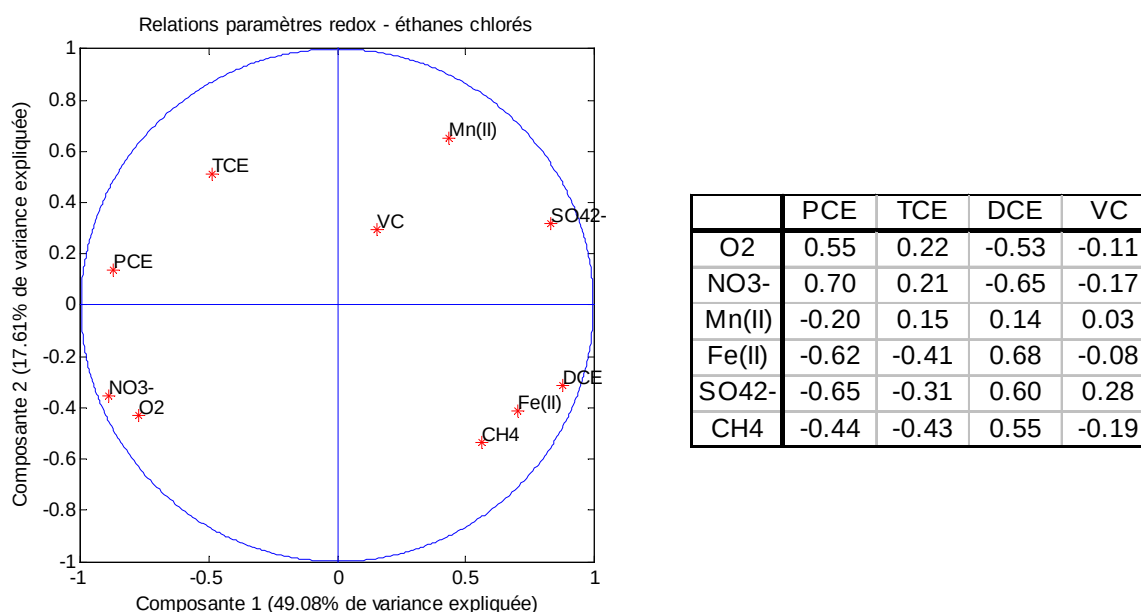


Figure 6.7 : Cercle et matrice de corrélation de l'analyse statistique des relations entre éthènes chlorés et paramètres redox.

Plusieurs groupes semblent se dessiner sur le cercle de corrélation (figure 6.7). Un premier groupe est formé de l'oxygène et des nitrates, qui semblent donc relativement liés, avec également un coefficient de corrélation de 0.78 (annexe XIII). Le PCE et le TCE sont relativement proches, même si leur coefficient de corrélation reste faible (0.37). Le PCE est corrélé aux nitrates, et diminue donc en même temps que ceux-ci. Le DCE se retrouve dans un groupe formé du Fe(II) et du CH₄. Le reste des variables semblent plus isolées.

La comparaison entre la répartition des échantillons et des groupes sur les deux premières composantes principales et la répartition des variables sur le cercle de corrélation permet de définir les caractéristiques de chaque groupe de la figure 6.8.

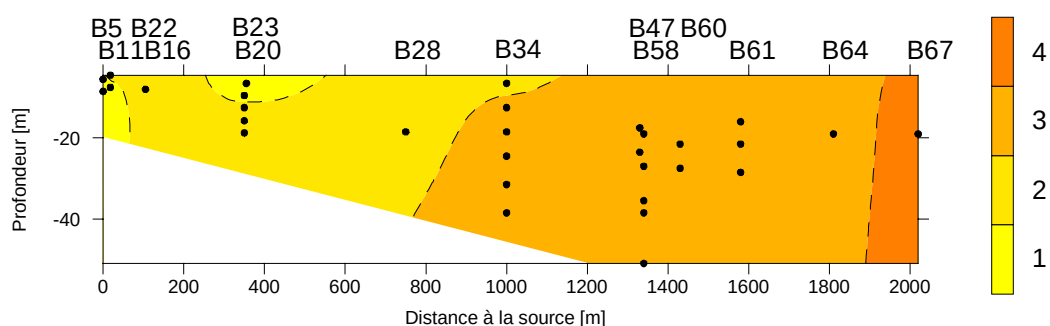


Figure 6.8 : Regroupements issus du résultat de l'analyse ascendante hiérarchique de l'analyse statistique des relations entre éthènes chlorés et paramètres redox.

Le groupe n°1 représente des conditions aérobies, où la biodégradation des éthènes chlorés ne peut pas avoir lieu. Les conditions deviennent ensuite plus réduites, et la biodégradation du PCE en TCE peut commencer (groupe n°2), tout comme celle du TCE en DCE. Avec l'augmentation de la distance, les échantillons s'approchent de plus en plus de la dynamique du TCE, alors que l'influence du PCE diminue (annexe XIII).

Puis, les conditions devenant de plus en plus réduites, les échantillons sont plutôt influencés par la dynamique du DCE (groupe n°3, figure 6.8). Le pourcentage molaire du DCE par rapport au total des éthènes chlorés devient en effet très élevé dans cette zone. Le groupe n°4, représenté par l'échantillon B67, est celui où la dynamique du VC commence à devenir plus active.

A noter que le groupe n°3 correspond plus ou moins à la zone où le degré de déchloration atteint une valeur de 0.5 (figure 5.4). Or, lorsque le degré de déchloration est plus important que 0.5, cela signifie qu'il ne reste alors plus que du DCE. Cela explique en partie que la dynamique du DCE devienne prépondérante. Il s'agit alors d'un nouveau scénario.

La comparaison des figures 6.2 et 5.2/5.4 permet également de mettre en évidence les relations entre paramètres redox et éthènes chlorés. La biodégradation du PCE en TCE semble plutôt avoir lieu dans des conditions redox de dénitrification, voire de réduction du manganèse. Puis, la dégradation du DCE en VC semble plutôt avoir lieu dans des conditions de réduction du manganèse et du fer. A noter que la biodégradation du VC semble être le plus efficace dans les zones les plus réduites de l'aquifère.

L'analyse statistique des relations entre les paramètres redox et les rapports isotopiques du carbone des éthènes chlorés ne montre pas de résultats concluants (annexe XIV). Cependant, l'observation des figures 5.5 et 6.2 montre un certain lien entre l'évolution du $\delta^{13}\text{C}$ des différents éthanés chlorés vers des valeurs plus positives et l'évolution des conditions redox vers des conditions plus réductrices.

Cependant, l'observation des concentrations des différents paramètres redox et du $\delta^{13}\text{C}$ du PCE, du TCE et du DCE représentés en annexe VI permet de mettre en évidence quelques liens entre ces différents paramètres. Il semble en effet que sur les premières centaines de mètres suivants la source de la contamination, la biodégradation des éthènes chlorés ait principalement lieu à partir d'une profondeur de 15 mètres environ. Le $\delta^{13}\text{C}$ du DCE montre en effet des valeurs relativement élevées, résultant probablement de la forte dégradation qui doit avoir lieu à la source, comme discuté précédemment. Jusqu'à une distance de 750 mètres et à des profondeurs inférieures à 15 mètres, le $\delta^{13}\text{C}$ reste plus ou moins stables, autour de -25‰, représentant les valeurs obtenues après la dégradation à la source, et ne doit alors plus être dégradé, les conditions redox n'étant pas assez réductrices. En dessous de 15 mètres, les conditions redox deviennent ensuite plus réduites, tous les nitrates ayant disparu de l'aquifère, et la dégradation des éthènes chlorés peut alors reprendre.

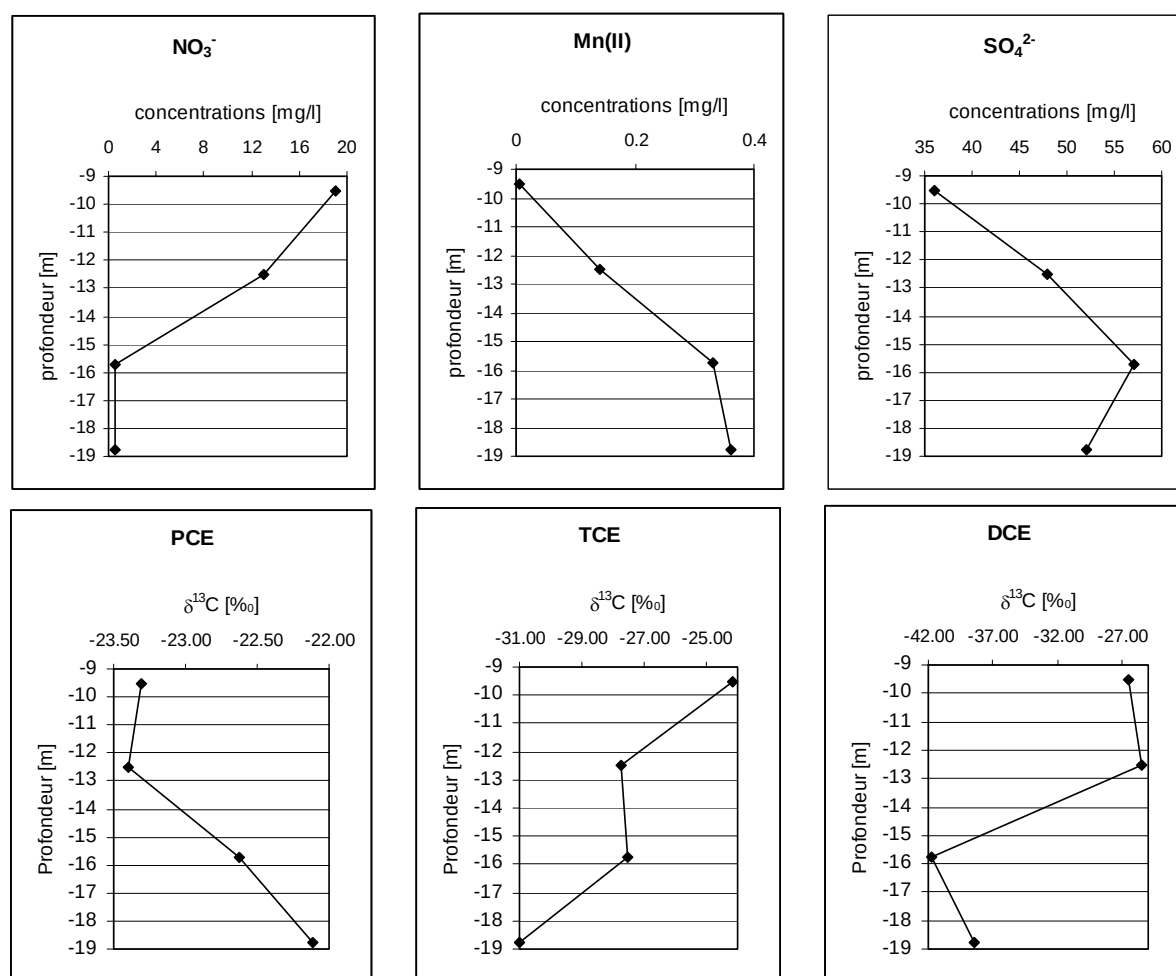
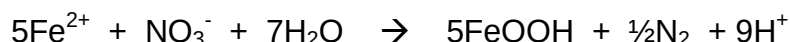


Figure 6.9 : Evolution des concentrations en NO_3^- , Mn(II) et SO_4^{2-} [mg/l], et $\delta^{13}\text{C}$ du PCE, du TCE et du DCE [‰] en fonction de la profondeur [m] dans le forage B23.

Mais comment expliquer cette transition des conditions redox dans les sables fluvio-glaciaires présents à cet endroit? La figure 6.9 peut permettre de répondre à cette question. Il semble en effet que le PCE deviennent plus lourd et le TCE et le DCE plus légers lorsque les concentrations de nitrates diminuent et lorsque celles du manganèse et des sulfates augmentent. Or, une étude de POSTMA ET AL. (1991) a montré dans un aquifère du nord du Jütland, qu'il était possible de provoquer une dénitrification grâce à l'oxydation de la pyrite selon la réaction suivante (APPELO ET POSTMA 2005) :



et



Ce qui engendre une diminution des concentrations en nitrates, et une augmentation des concentrations en sulfates avec une stoechiométrie d'environ 1:1, ce qui correspond bien aux augmentations et diminutions de concentrations observées.

L'aquifère étudié par POSTMA ET AL. (1991) présente les mêmes caractéristiques que celui de Rødekro, puisqu'il se trouve également dans des sables fluvio-glaciaires, au maximum d'extension de la calotte scandinave durant la dernière glaciation.

L'oxydation de la pyrite permet en outre d'expliquer l'augmentation des concentrations des sulfates et le fait que ces derniers ne suivent pas l'évolution des autres paramètres redox, ainsi que la soudaine réduction des conditions redox de l'aquifère en direction de la profondeur. Cela permet également de reprendre la dégradation du PCE en TCE et du TCE en DCE à partir d'une profondeur de 15 mètres comme le montre clairement le $\delta^{13}\text{C}$ de ces composés dans le forage B23. Cette évolution se remarque également dans les forages B22 et B28 (voir annexe VI).

6.2 SIMULATION 1D SUR PHREEQC-2

6.2.1 Généralités sur la méthode

Le taux de dégradation des éthènes chlorés est souvent posé comme suivant une réaction de 1^{er} ordre. Dans ce travail de recherche, des simulations 1D seront donc réalisées sur PHREEQC-2 afin de modéliser les résultats obtenus par les analyses isotopiques en laboratoire en utilisant la méthode développée par VAN BREUKELN, HUNKELER ET VOLKERING (2005). Le ^{12}C et ^{13}C de chaque éthène chloré sont simulés comme des variables séparées. Il est alors possible d'établir une constante de fractionnement pour chaque réaction de la biodégradation. Le modèle réalisé sur PHREEQC peut ensuite être couplé à des programmes de simulation comme Modflow et MT3D. Un code, établi par VAN BREUKELN, HUNKELER ET VOLKERING (2005), définit les espèces chimiques, les conditions initiales et aux limites, ainsi que la cinétique et les équations du transport pour les simulations réalisées sur PHREEQC-2. Les différentes étapes et variables de ce code sont décrites ci-dessous. Les résultats obtenus pourront ensuite être comparés aux concentrations relatives observées sur le terrain, ainsi qu'à d'autres paramètres comme le potentiel redox, et les modèles ensuite ajustés (WITT ET AL. 2002).

Un certain nombre d'études de laboratoire ont montré que le fractionnement isotopique d'un composé reste plus ou moins constante au cours de la dégradation (VAN BREUKEL, HUNKELER ET VOLKERING 2005). Le degré de fractionnement isotopique est la plupart du temps caractérisé à l'aide du facteur de cinétique du fractionnement isotopique α_k , qui relie le rapport isotopique du produit instantané $^{13}R(\Delta P)$ au rapport isotopique du substrat $^{13}R(S)$ selon la formule :

$$^{13}R(\Delta P) = \frac{^{13}r_p}{^{12}r_p} = \frac{-^{13}r_s}{-^{12}r_s} = \alpha_k ^{13}R(S) \quad (1)$$

où $^{13}r_p$ et $^{12}r_p$ représentent le taux de production du ^{13}C et du ^{12}C d'un produit fille particulier et $^{13}r_s$ et $^{12}r_s$ le taux de dégradation du ^{13}C et du ^{12}C d'un produit parent. A noter que le taux de formation d'un produit correspond est égal au taux de consommation du substrat.

Le facteur d'enrichissement isotopique ε , utilisé dans PHREEQC-2, se définit par :

$$\varepsilon = 1000(\alpha_k - 1) \quad (2)$$

Afin d'incorporer le fractionnement isotopique dans PHREEQC-2, il est nécessaire de définir le taux de dégradation de ^{13}C et ^{12}C . Le taux de dégradation $^{12}r_s$ de l'isotope dominant ^{12}C pour un substrat consommé se définit par :

$$-^{12}r_s = ^{12}r_p = -r_s \left(\frac{[^{12}S]}{[S]} \right) \quad (3)$$

Le taux de dégradation de $^{13}r_s$ de l'isotope ^{13}C est alors obtenu en combinant les équations 1 et 3 :

$$-^{13}r_s = ^{13}r_p = -r_s \left(\frac{[^{13}S]}{[S]} \right) \cdot \alpha_k \quad (4)$$

Lors de la mise en place de la simulation 1D sur PHREEQC-2, il est tout d'abord nécessaire de déterminer le "Solution Master Species", qui définit les espèces de base pour les calculs, avec notamment le nom de l'élément, sa formule et les charges, l'alcalinité, et le poids moléculaire de chaque éthène chloré lourd (contenant du ^{13}C) et léger (contenant du ^{12}C).

Il faut ensuite définir les espèces réelles présentes en solution ("Solution Species"), afin de déterminer les réactions chimiques, log K, et les coefficients d'activité pour chaque espèce aqueuse (PARKHURST & APPELO 1999). Il faut ensuite déterminer la composition de l'aquifère à la source de la contamination, ainsi que la composition initiale de l'aquifère avant le début de la contamination.

Les paramètres définissant la vitesse des différentes réactions sont ensuite définis. Dans cette étude, le coefficient de dégradation de premier ordre est déterminé pour les molécules légères de chaque éthène chloré, alors le coefficient de dégradation pour les molécules lourdes de chaque éthène chloré est calculé à partir du coefficient de dégradation pour les molécules légères et du facteur d'enrichissement. Les taux de production et de dégradation sont ensuite introduits dans la partie "Rates" en utilisant les formules (1) à (4) vues plus haut.

Le terme transport est utilisé afin de simuler les processus de transport en une dimension qui incluent l'advection, la dispersion et la diffusion. Tous les processus de transports modélisés sur PHREEQC doivent en effet inclure une simulation du transport advective-dispersive (PARKHURST & APPELO 1999). Le nombre et la longueur des cellules, le nombre et la durée des pas de temps, ainsi que le coefficient, la dispersivité et les conditions limites y sont définis.

Tous les codes utilisés lors de la simulation 1D sur PHREEQC se trouvent en annexe XVI.

6.2.2 Données de départ

La composition de la contamination à la source est déterminée en prenant les concentrations de chaque composé, en $\mu\text{mol/kg}$, au point B5, et à une profondeur de 2.75 mètres. Ces concentrations permettent de déterminer la quantité de chaque éthène chloré "léger" (contenant l'isotope dominant ^{12}C). La quantité de chaque éthène chloré "lourd" est déterminée à l'aide de la formule suivante :

$$R = \frac{{}^{13}\text{C}}{{}^{12}\text{C}} = \left(\frac{\delta^{13}\text{C}}{1000} + 1 \right) \cdot \left(\frac{{}^{13}\text{C}}{{}^{12}\text{C}} \right)_{ref}$$

avec une valeur de 0.011237 pour le R de référence (VPDB)

L'aquifère est considéré comme ne contenant pas de contaminants avant le début de la pollution du site de Rødekro.

La vitesse de l'écoulement a été estimée à l'aide de la formule de Darcy. La conductivité moyenne de l'aquifère a été estimée à partir des données des essais de pompage réalisés dans 72 piézomètres du site de Rødekro. La valeur finale retenue est de $5.23\text{E}+01$ [m/j]. La piézométrie, mesurée lors de plusieurs campagnes de terrain, a permis de déterminer une charge moyenne pour chaque point de mesure du site. Le gradient hydraulique, calculé entre les points d'échantillonnage B5 et B66, est de $1.31\text{E}-03$. La vitesse de Darcy, déterminée à partir de la formule $q = -K \text{ grad}H$, est alors de 0.07 mètres par jour. En prenant en compte une porosité moyenne de 0.3, la vitesse linéaire moyenne est 0.23 mètres par jour.

La vitesse de l'écoulement est définie dans PHREEQC-2 en divisant la taille des cellules par le pas de temps. En prenant une longueur de 25 mètres pour chaque cellule, le pas de temps doit donc être de 104 jours. La pollution s'étendant de 1973 à 2006, soit 39 ans, le nombre de pas de temps (shifts) est alors de 137. Afin de modéliser tout le domaine étudié, d'une longueur d'environ 2000 mètres, 100 cellules ont été prises en compte dans le modèle 1D (annexe XVI). Le facteur de fractionnement et le coefficient de dégradation sont alors ajustés pour obtenir les résultats désirés.

Lors des différents essais réalisés afin d'approcher au mieux les résultats obtenus lors des différentes analyses en laboratoire (annexe XVII), il est vite apparu qu'il était nécessaire de définir plusieurs zones reflétant l'évolution de la biodégradation.

Ces différentes zones, ayant des taux de dégradation du DCE et du VC distincts, ont été déterminées à l'aide des zones redox (figure 6.2), du degré de déchloration (figure 5.6), et de l'étude des concentrations des différents éthènes chlorés (figure 5.4).

La première zone s'étend de 0 à 1150 mètres de la source de la contamination, avec des conditions redox allant de la respiration aérobie à la réduction du manganèse. C'est également le domaine où le degré de déchloration est inférieur à 0.5. Le pourcentage molaire du PCE est ici le plus important.

La deuxième zone représente les conditions redox de réduction du fer et s'étend de 1150 à 1650 mètres de l'origine de la pollution. C'est également à partir de cet endroit que le degré de déchloration atteint une valeur de 0.5. Or, lorsque le degré de déchloration est plus important que 0.5, cela signifie qu'il ne reste alors plus que DCE et la dynamique du DCE devienne prépondérante. Il s'agit alors d'un nouveau scénario. Le pourcentage molaire du DCE est très élevé dans cet intervalle.

La troisième zone est caractérisée par le retour de conditions moins réductrices, avec la réduction du manganèse, et s'étend de 1650 à 2200 mètres de la source de la contamination. C'est également ici que le pourcentage molaire du VC devient plus important.

6.2.3 Résultats et interprétations

Les résultats finaux obtenus à l'aide de la simulation 1D sur PHREEQC sont résumés sur le tableau 6.2, ainsi que sur les graphiques de l'annexe XVII.

Distance à la source	Ethènes chlorés	Taux de dégradation de premier ordre par an^{-1}	Facteur d'enrichissement isotopique (epsilon) [‰]
0 - 1150 mètres	PCE	2.37E-01	-2.0
	TCE	5.48E-01	-6.5
	cDCE	3.47E-03	-15.5
	VC	1.10E-01	-31.0
1150 - 1650 mètres	PCE	2.37E-01	-2.0
	TCE	5.48E-01	-6.5
	cDCE	7.30E-02	-15.5
	VC	4.02E-01	-31.0
1650 - 2020 mètres	PCE	2.37E-01	-2.0
	TCE	5.48E-01	-6.5
	cDCE	7.30E-02	-15.5
	VC	1.86E-01	-31.0

Tableau 6.2 : Taux de dégradation du premier ordre par an^{-1} et facteur d'enrichissement isotopique (ϵ) en ‰ obtenus pour les différents éthènes chlorés à partir de la simulation 1D sur PHREEQC-2.

Le coefficient de dégradation de premier ordre et le facteur d'enrichissement isotopique (ϵ) du PCE restent constants au cours de la simulation, avec des valeurs de respectivement $2.4E-01$ (an^{-1}) et de -2.0 . Les valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ sont de -25.29‰ à la source, et d'environ -14.64‰ à une distance de 2020 mètres de la source de la contamination, ce qui correspond assez bien aux résultats obtenus lors des analyses en laboratoire (annexe XVII). Les concentrations relatives sont d'environ 86% à la source de la contamination et diminuent régulièrement pour tendre vers 0 à partir d'une distance d'environ 1500 mètres de la contamination (annexe XVII).

Le coefficient de dégradation de premier ordre et le facteur d'enrichissement isotopique (ϵ) du TCE restent également constants au cours de la simulation, avec des valeurs de respectivement $5.5E-01$ (an^{-1}) et de -6.5 . Les valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ sont de -27.55‰ à la source, et d'environ -6.79‰ à une distance de 2020 mètres de la source de la contamination, ce qui correspond assez bien aux résultats obtenus lors des analyses en laboratoire (annexe XVII). Les concentrations relatives sont d'environ 11% à la source de la contamination, augmentent légèrement jusque vers 20% sur les 200 premiers mètres, puis diminuent régulièrement pour tendre vers 0 à partir d'une distance d'environ 1500 mètres de la contamination (annexe XVII).

Le DCE et le VC montrent des comportements plus irréguliers. Les concentrations relatives du DCE sont par exemple très faibles à la source de la contamination et augmentent régulièrement jusqu'à une distance d'environ 1200 mètres, pour atteindre près de 90% de la totalité des éthènes chlorés présents dans l'aquifère. Plus loin, ces concentrations diminuent ensuite progressivement. En ce qui concerne le VC, les concentrations n'augmentent qu'à partir d'une distance d'environ 1200 mètres de la contamination. Afin de rendre compte de ces évolutions, ainsi que du $\delta^{13}\text{C}$ élevé (environ -15‰) du VC à 1580 et 1810 mètres de la source de la contamination, il a été nécessaire de différencier trois zones distinctes, comme décrit ci-dessus (chapitre 6.2.2 "Données de départ").

Dans la première zone (distance à la source de 0 à 1150 mètres), la dégradation du DCE est très faible, et les concentrations de DCE augmentent alors régulièrement. Le peu de VC formé est alors directement dégradé en éthène, ou en d'autres composés, mais à de très faibles concentrations.

Dans la deuxième zone (distance à la source de 1150 à 1650 mètres), les taux de dégradation du DCE et du VC augmentent. Les concentrations relatives du DCE vont alors diminuer, alors que celles du VC commencent à augmenter. Une plus grande quantité de produit de dégradation du VC devrait alors être produit.

Finalement, dans la troisième zone (distance à la source de 1650 à 2020 mètres), le taux de dégradation du DCE reste constant, alors que celui du VC diminue légèrement. Les concentrations relatives du VC augmentent alors de façon plus prononcée, alors que celles du DCE continuent de diminuer régulièrement.

Ces résultats semblent ainsi confirmer ceux obtenus lors des différentes analyses de laboratoire (annexe XVII).

Le principal problème de cette simulation est la production d'une certaine quantité d'éthène. Or, les analyses en laboratoire n'ont pas permis de montrer des concentrations en éthène inférieures à $10\text{ }\mu\text{g/l}$. Les concentrations en éthène ne doivent cependant pas excéder cette valeur.

Alors que le facteur d'enrichissement isotopique (ϵ) du DCE reste constant au cours de la simulation, avec une valeur de -15.5‰ , le taux de dégradation de premier ordre est de $3.5\text{E-}03 \text{ an}^{-1}$ sur les premiers 1150 mètres, puis de $7.3\text{E-}02 \text{ an}^{-1}$ sur les 870 mètres suivants (zones 2 et 3). Les valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ sont alors de -53.52‰ à la source, et d'environ -14.90‰ à une distance de 2020 mètres de la source de la contamination.

Quant au VC, le facteur d'enrichissement isotopique (ϵ) du VC reste également constant, avec une valeur très importante de -31.0‰ . Le taux de dégradation de premier ordre est de $1.1\text{E-}01 \text{ an}^{-1}$ sur les premiers 1150 mètres, puis de $4.0\text{E-}01 \text{ an}^{-1}$ sur les 500 mètres suivants, et de $1.9\text{E-}01 \text{ an}^{-1}$ sur les 370 derniers mètres. Les valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ sont alors d'environ -65.00‰ à 300 mètres de la source, et d'environ -11.98‰ à une distance de 2020 mètres de la source de la contamination.

study	PCE	TCE	cDCE	VC	ETH
Isotopic Enrichment Factor (ϵ)					
Lollar et al. (28)		-7.1			
Bloom et al. ^a (7)		-4.6 (-6.6, -2.5)	-15.1 (-14.1, -16.1)	-24.1 (-26.6, -21.5)	-3
Slater et al. ^b (17)	-5.2 ± 0.3	-13.8 ± 0.7	-20.4 ± 1.2	-22.4 ± 1.8	
adopted in simulations	-5.2	-8.5	-17.8	-23.2	
First-Order Degradation Rate Constants Reported in the Field (per year)					
Aronson and Howard (29): mean ^c	1.1	0.9		2.7	
Wiedemeier et al. (1): median ^d	1.1	1.1		2.9	
Suarez and Rifai (30): mean ^e	3.7	1.1	0.7	1.1	
Aziz et al. (31): median ^f	1.1	1.2	1.2	1.7	
Aziz et al. (31): mean ^g	1.4	1.5	3.5	3.6	
Aziz et al. (31): specific site ^h	2.0	1.0	0.7	0.4	
Clement et al. (32): specific site ⁱ	0.15	0.16	0.24	1.5	4.4

Tableau 6.3 : Synthèse des facteurs d'enrichissement et des coefficient de dégradation obtenus par diverses études (VAN BREUKELN, HUNKELER ET VOLKERING 2005).

Comme le montre le tableau 6.3 réalisé par VAN BREUKELN, HUNKELER ET VOLKERING (2005), les valeurs des facteurs d'enrichissement isotopique et des coefficients de dégradation obtenus par la simulation 1D sur PHREEQC dans ce travail se situent dans les limites inférieures obtenues sur d'autres sites. Pour le cDCE, les coefficients de dégradation sont même dix fois plus faible que la valeur la plus basse obtenue sur le tableau 6.3 dans les deux dernières zones de la modélisation, et cent fois plus faibles dans la première zone où les conditions redox ne doivent pas permettre une très forte dégradation du DCE. Cela peut en partie s'expliquer par le fait que les conditions redox n'atteignent pas la réduction des sulfates ou la méthanogenèse dans l'aquifère de Røddekro, qui sont les conditions où la biodégradation du DCE et du VC est la plus efficace. La dégradation des éthènes chlorés semble donc être globalement relativement lente sur le site de Røddekro.

6.3 SIMULATION 2D SUR MODFLOW, MODPATH ET RT3D

Afin de modéliser les atténuations naturelles, il est nécessaire d'établir une série de modèles conceptuels afin de décrire les trois processus suivants : (1) écoulement des eaux souterraines, (2) transport des contaminants, et (3) réactions biogéochimiques (CLEMENT ET AL. 2000).

Le modèle des écoulements a été réalisé lors de cette étude à l'aide du logiciel Modflow, et visualisé à l'aide des logiciels Modpath et Modpath-plot. Le transport des contaminants et les réactions biogéochimiques (modélisées tout d'abord sur PHREEQC-2) ont eux été modélisés à l'aide du logiciel RT3D. Les différentes étapes de cette modélisation 2D en coupe sont décrites dans les chapitres suivants.

La simulation 2D sur Modflow et RT3D va permettre de valider ou non les résultats obtenus en 1D sur PHREEQC, et permettre de mieux comprendre la dynamique de l'écoulement, du transport et de la biodégradation dans l'aquifère du site de Røddekro.

6.3.1 Modèle des écoulements :

Le modèle conceptuel a été défini à partir de la coupe géologique réalisée à l'occasion du rapport HEDESELSKABET (2005) (annexe III). Les conductivités hydrauliques, ainsi que les charges aux limites du domaine étudié, ont été déterminées à partir d'essais de pompage et de mesures réalisées sur le terrain.

La coupe géologique de l'annexe III permet de différencier quatre grands types de lithologies tout au long de la zone étudiée. La lithologie dominante est celle essentiellement composée de sables (annexe XVIII). Il s'agit en fait de sédiments fluvio-glaciaires et très hétérogènes, contenant, outre des sables de granulométrie variables, un certain pourcentage de graviers et de fractions fines. La conductivité hydraulique de ces dépôts a été déterminée grâce aux résultats obtenus par plusieurs essais de pompage. Après plusieurs essais, la moyenne obtenue est de $7.6E10^{+1}$ m/jour. Elle se trouve en outre dans la gamme de valeur déterminée pour les sables par ANDERSON & WOESSNER (1991).

Une deuxième lithologie est celle principalement composée de graviers. Le principal dépôt est situé à une profondeur d'environ 15 mètres, sur une distance comprise entre 700 et 1300 mètres de la source de la contamination (annexe XVIII). Un autre dépôt se trouve à une profondeur d'environ 35 mètres, et à une distance de 1800 à 2000 mètres de la source de la contamination (annexe XVIII). La conductivité hydraulique de ces dépôts a également été déterminée à l'aide du résultat d'essais de pompage menés sur le site de Røddekro. Après plusieurs essais, la moyenne obtenue est de $1.1E10^{+2}$ m/jour, et se trouve également dans la gamme proposée pour les graviers par ANDERSON & WOESSNER (1991).

Une troisième lithologie est celle constituée de till. Cette dernière est plus riche en particules fines comme les argiles et se retrouve notamment à une profondeur d'environ 25 mètres, sur les 500 premiers mètres à partir de la source (annexe XVIII). Un autre dépôt, plus important, se trouve à une profondeur d'environ 40 à 60 mètres, et à une distance comprise entre 1400 et 2000 mètres de la source de la contamination (annexe XVIII). La conductivité hydraulique de cette formation a été déterminée à l'aide des valeurs utilisées dans le cadre de la mise au point de la

modélisation hydrogéologique du territoire danois (CHRISTENSEN, HENRIKSEN, & NYEGAARD 2000). Après plusieurs essais, la valeur finalement adoptée est de 4.8×10^{-2} m/jour, et se trouve également dans la gamme proposée pour les graviers par ANDERSON & WOESSNER (1991).

Ces trois lithologies sont d'âge quaternaire. Cependant, des formations tertiaires sont également présentes dans le domaine modélisé. Il s'agit de sables micacés se situant à une profondeur d'environ 70 mètres, et à une distance de 1400 à 1700 mètres de la source de la contamination. La conductivité hydraulique de cette formation a également été déterminée à l'aide des valeurs utilisées dans le cadre de la mise au point de la modélisation hydrogéologique du territoire danois (CHRISTENSEN, HENRIKSEN, & NYEGAARD 2000). Après plusieurs essais, la valeur finalement adoptée est de $8.6 \times 10^{+0}$ m/jour.

Sur la partie gauche du modèle, une partie de la géologie n'est pas connue. Les cellules concernées ont donc été définies comme inactives (cellules blanches sur le modèle conceptuel (annexe XVIII).

La modélisation des écoulements a été réalisée sur Modflow 2000 et visualisée à l'aide de Modpath et Modpath-plot, à partir du modèle conceptuel ci-dessus. L'unité de temps de ces modèles est les jours et l'unité de longueur est les mètres. Le domaine total étudié pour cette simulation en deux dimensions mesure 75 mètres de haut et 2020 mètres de long. Les cellules ont une largeur de 10 mètres et une hauteur de 5 mètres. 15 couches, 1 "row" et 202 colonnes ont donc été nécessaires pour réaliser ce modèle. La simulation a été réalisée en écoulement stationnaire.

Afin de déterminer les conditions aux limites et les hauteurs d'eau initiales, une carte de la piézométrie a été réalisée à partir des valeurs obtenues lors de diverses campagnes de terrain réalisées entre les années 2000 et 2005 (HEDESELSKABET 2005).

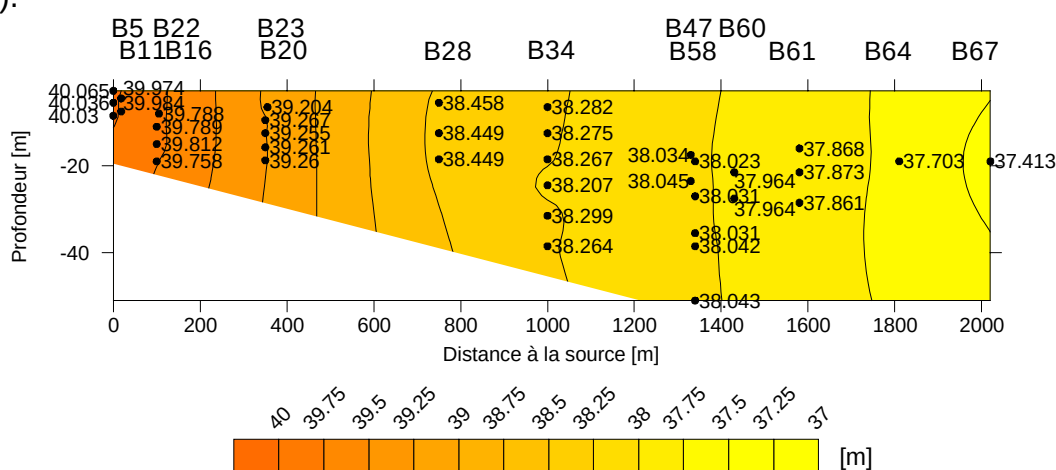


Figure 6.10 : Coupe schématique de la piézométrie à travers la zone étudiée [m].

Cette carte permet de définir les grandes orientations de l'écoulement, ainsi que les conditions limites et à charges constantes, à chaque extrémité du modèle. Les valeurs retenues sont de 40.04 mètres à la limite amont (gauche) et de 37.41 mètres à la limite aval (droite) du modèle (annexe XVIII).

Modflow permet de créer un modèle des écoulements des eaux souterraines en trois dimensions, à l'aide de la méthode des différences finies. Les fichiers utilisés sur Modflow se présentent sous forme de fichiers textes. L'arrangement et le contenu de ces fichiers ont été déterminés à partir du manuel d'utilisation de HARBAUGH A. W. & AL. (2000).

Les fichiers utilisés lors de la simulation en 2D des écoulements du site de Rødekro sont les suivants :

Output files :

- *Global file* (extension .glo). Ce fichier résume toutes les données entrées dans le programme.
- *List File* (extension .lst). Ce fichier reprend également les données entrées dans le programme et résume le résultat de la simulation, avec notamment les charges hydrauliques à la fin de la simulation et le budget volumétrique.
- *Budget File* (extension .bud). Ce fichier, édité sous une forme binaire, indique le budget volumétrique de la simulation effectuée.
- *Head File* (extension .hed). Ce fichier indique les charges hydrauliques obtenues à la fin de la simulation.

Groundwater flow process :

- *Basic package* (extension .bas6). Ce fichier permet de déterminer les caractéristiques de chaque cellule (cellules actives, inactives et conditions limites avec cellules à charges constantes), ainsi que la valeur attribuée aux cellules sèches. Il permet également de définir les charges hydrauliques initiales. Dans notre cas, des cellules inactives ont été créées là où la géologie n'est pas connue. Les limites à charges constantes se trouvent de part et d'autre du domaine étudié. Les charges initiales ont été définies comme décroissant de façon linéaire de l'amont à l'aval du domaine.
- *Layer properties flow package* (extension .lpf). Ce fichier permet entre autre de définir l'anisotropie, les différentes conductivités hydrauliques présentes dans l'aquifère, ainsi que si les couches sont confinées ou non. Dans notre cas, toutes les couches sont non confinées. Les conductivités hydrauliques sont décrites plus haut dans ce chapitre.
- *Output Control* (extension .oc). Ce fichier définit le format sous lequel les charges hydrauliques finales et le budget sont écrits.
- *Preconditioned Conjugate-Gradient Package* (extension .pcg). Ce fichier décrit la méthode de calcul selon laquelle se fait la simulation.

Global input :

- *Discretization File* (extension .dis). Ce fichier indique le nombre de couches (15), colonnes (202), et "row" (1) présents dans le modèle, ainsi que leurs dimensions (largeur de 10 mètres pour les colonnes, hauteur de 5 mètres pour les lignes, et épaisseur de 10 mètres dans la 3^{ème} dimension dans notre cas). Il décrit également les unités de temps (jours) et de longueur (mètres), l'altitude de la base de chaque couche, ainsi et le nombre de *stress period* (1).
- *Zone File* (extension .zon). Ce fichier permet de définir, pour chaque cellule, la conductivité hydraulique utilisée.

Tous ces fichiers utilisés lors de la simulation sont introduits dans le *Name File* (extension .nam).

La modélisation sur Modpath permet de déterminer les trajectoire de particules à partir des fichiers créés lors de la modélisation sur Modflow en utilisant le principe du "particle tracking". Trois nouveaux fichiers sont également créés en utilisant le manuel d'utilisation de POLLOCK D. W. (1994). Il s'agit de :

- *Main data file* (extension .mp). Ce fichier définit les éléments de base de la simulation sur Modpath, comme les caractéristiques des cellules, la porosité, et définit également si les couches sont confinées ou non
- *Endpoint file*. Ce fichier contient des informations sur l'état initial et final des particules utilisées lors de la simulation.
- *Pathline file*. Ce fichier enregistre les coordonnées de chaque particule tout au long de l'écoulement.
- *Starting location file* (extension .loc). Ce fichier contient la localisation de départ de toutes les particules utilisées pour la simulation sur Modpath.

Un fichier *summary.pth* est créé lors de la simulation. Il contient les données introduites dans le modèle, l'erreur commise, le temps de parcours des particules, ainsi que la localisation de leur sortie du modèle. Tous ces fichiers utilisés lors de la simulation sont introduits dans le *Name File* (extensions .nam et .mpn).

Finalement, les résultats peuvent être visualisés à l'aide du logiciel Modpath-plot.

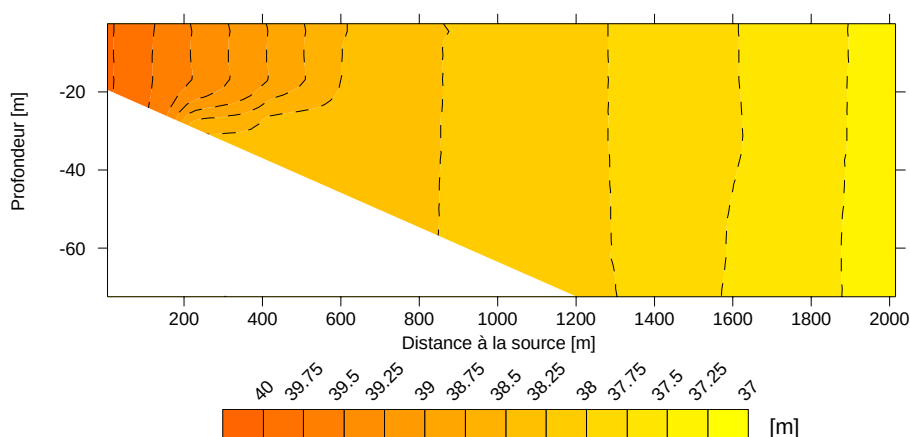


Figure 6.11 : Résultat de la modélisation des écoulements en 2D sur Modflow. Piézométrie à travers la zone étudiée [m].

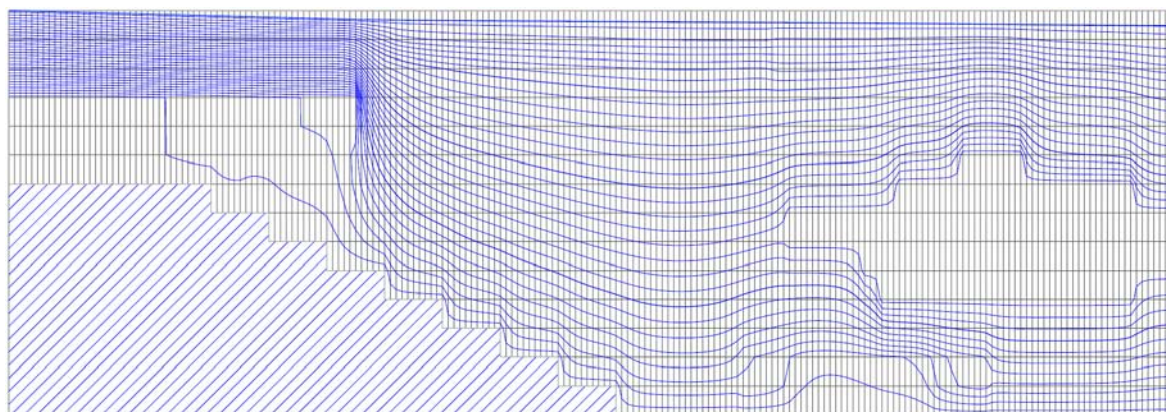


Figure 6.12 : Résultat de la modélisation des écoulements en 2D sur Modflow/Modpath/Modpath-plot (exagération verticale 10x).

Le résultat finalement obtenu est montré sur les figures 6.11 et 6.12. Les trajectoires de l'écoulement sont plus concentrées à proximité de la source, avant de se disperser, tout comme les lignes piézométriques. Cela correspond aux résultats obtenus sur la carte piézométrique de la figure 3.4., qui montre des isohypses plus concentrées à proximité de la source, puis plus écartées par la suite. Les lignes d'écoulement montrent également des trajets comparables à ceux empruntés par les contaminants (annexe IX), en plongeant en direction de la profondeur après une distance de 600 mètres environ de la source de la contamination. Tout comme dans le cas des figures de l'annexe IX, une petite partie des particules semble traverser les couches d'argiles proche de la source.

La vitesse moyenne des particules a également pu être déterminée à partir de cette simulation. Le résultat trouvé est de 0.22 mètres par jour, et 90% des particules ont une vitesse moyenne d'écoulement comprise entre 0.22 et 0.28 mètres par jour. Cela correspond donc bien aux résultats obtenus précédemment, ainsi qu'aux valeurs moyennes observées dans les différents aquifères danois. 10% des particules ont une vitesse d'écoulement inférieure à 0.22 mètres par jour. Il s'agit certainement des particules circulant à travers les tills glaciaires.

A noter que la zone plus graveleuse située entre 700 et 1300 mètres de la source de la contamination correspond à l'intervalle où les concentrations en oxygène augmentent de nouveau. Cela peut s'expliquer par le fait que l'eau est moins stagnante à cet endroit.

Une fois le modèle des écoulements et la cinétique des réactions définis, il est possible d'établir un modèle de transport. Le logiciel choisi dans cette étude est le logiciel RT3D. Pour des raisons pratiques, les fichiers établis à partir de Modflow-2000 ont dû tout d'abord être transformés dans une version ultérieure, Modflow 96.

6.3.2 Modélisation du transport

La modélisation du transport a été réalisée à partir du modèle d'écoulement réalisé sur Modflow (voir chapitre précédent), et à l'aide du logiciel RT3D. Ce logiciel permet de résoudre les équations différentielles partielles décrivant les écoulements et le transport réactif d'espèces mobiles et/ou immobiles dans des eaux souterraines, dans un système saturé et en trois dimensions (CLEMENT T. P. 1997). Le code de RT3D contient également des équations permettant de résoudre la chaîne de dégradation du PCE en TCE, DCE, VC et éthène.

Lors de l'évolution d'un panache de contaminants, l'advection est le processus de transport dominant. Elle est cependant accompagnée, la plupart du temps, d'une dispersion hydrodynamique. La magnitude et la direction du transport par advection sont contrôlées par la distribution de la conductivité hydraulique et la porosité (vitesse de pore), ainsi que par la configuration de la surface piézométrique, la présence de sources ou de pertes, et la forme du domaine d'écoulement (DOMENICO ET SCHWARTZ 1998). Tous ces processus contrôlent en effet la vitesse des eaux souterraines qui dirigent le transport par advection. Les contaminants qui se propagent uniquement par advection se déplacent à la vitesse linéaire moyenne des eaux souterraines. Tous ces processus devront donc être pris en compte lors de la conception du modèle de transport.

L'arrangement des fichiers utilisés lors des différentes modélisations a été déterminé à partir des manuels d'utilisation de ZHENG C. & WANG P. P. (1999) et CLEMENT T. P. (1997). Les fichiers utilisés lors de la simulation en 2D du transport des contaminants sur le site de Røddekro sont les suivants :

- *Advection package* (extension .adv). Ce fichier définit les propriétés de l'équation de transport des particules par advection. Dans le cadre de ce travail, la méthode des caractéristiques par "*forward tracking*" est utilisée. Il s'agit d'une méthode mixte eulérienne-lagrangienne. Puisque les méthodes eulériennes sont particulièrement adaptées à l'étude des transports dominés par la dispersion et les méthodes lagrangiennes à l'étude des transports dominés par l'advection, les méthodes mixtes prennent avantage de ce fait en résolvant les termes d'advection avec l'approche lagrangienne et les termes de dispersion et de réactions avec l'approche eulérienne (ZHENG ET BENNETT 2002). L'algorithme de "*particle tracking*" utilisé est celui de Euler de premier ordre. Pour éviter une dispersion numérique, la durée des pas de temps est déterminée à partir du nombre de courant (ZAIRI ET ROUIS 2000). Ce dernier est généralement compris entre 0 et 1.6 et a été défini dans ce travail comme égal à 1. Le nombre maximal de particules est également déterminé dans ce fichier.
- *Basic transport package* (extension .btn). Ce fichier contient des informations sur le nombre de lignes (15), de row (1), de colonnes (202), de stress period (1) et de contaminants (4). Il détermine également la taille de ces différents éléments, ainsi que la porosité, les conditions aux limites, les concentrations initiales des polluants et la durée totale de la simulation (39 ans). Les cellules aux limites du modèle ont été considérées comme actives, et les concentrations initiales dans l'aquifère comme égales à 0. Les unités utilisées sont les jours, le mètre et les milligrammes.
- *Dispersion package* (extension .dsp). Ce fichier permet de définir la dispersivité longitudinale, ainsi que les rapports entre la dispersivité longitudinale et les dispersivité latérales et verticales.
- *Concentration data set super file for GMS* (extension .dss). Ce fichier, de format binaire, permet de visualiser le résultat de la modélisation sur GMS. Il contient les concentrations de tous les composés modélisés. Différents scénarios ont été utilisés lors des différentes modélisations de ce diplôme. La plupart du temps la dispersivité longitudinale est de 15 ou 202 mètres, et α_x est égal à $0.1\alpha_y$ et $0.01\alpha_z$.
- *Output file* (extension .out). Ce fichier reprend les données entrées dans le programme et résume le résultat de la simulation, avec notamment les coefficients de retard et de dispersivité apparente dans les trois dimensions, ainsi que les concentrations finales, et ce pour chaque contaminant.
- *Chemical reaction package* (extension .rct). Ce fichier permet de déterminer la sorption irréversible et les taux de dégradation affectant les différents contaminants. Lorsqu'elle est présente, la sorption est définie comme linéaire lors de ce travail et le coefficient de distribution K_d est donné en [L/mg]. Les taux de dégradation sont définis par [d⁻¹].

- *Sink & source mixing package* (extension .ssm). Ce fichier détermine entre autre les coordonnées de la source de la contamination, ainsi que les concentrations des contaminants à la source. Elles sont de 96 mg/l pour le PCE, 5.9 mg/l pour le TCE, 1 mg/l pour le DCE et de 0.0022 mg/l pour le VC.
- *Binary concentration output file for GMS post processing* (extension .con). Ce fichier, de format binaire, permet de visualiser le résultat de la modélisation sur GMS. Un fichier est créé pour chaque contaminant.

Tous ces fichiers utilisés lors de la simulation sont introduits dans le *RT3D super file* (file type identifier) (extension .rts).

De nombreuses modélisations ont été réalisées sur RT3D. Quelques-uns des nombreux résultats obtenus sont décrits ci-dessous et représentés dans les annexes.

Une première série de simulation a été réalisée sur l'ensemble de la zone d'étude, en ne prenant en compte que la dispersivité et la dégradation, mais sans sorption. Un premier résultat a été obtenu en utilisant les taux de dégradation déterminés à l'aide de PHREEQC, et une dispersivité longitudinale de 15 mètres. Pour le DCE et le VC, des moyennes des taux de dégradation des différentes zones ont été adoptées. Les taux de dégradation anaérobiques sont alors de 2.37×10^{-1} pour le PCE, 5.47×10^{-1} pour le TCE, 5.11×10^{-2} pour le DCE et $2.45 \times 10^{-1} \text{ an}^{-1}$ pour le VC. Le résultat se trouve en annexe XIX. Si les concentrations relatives de chaque éthène chloré semblent donner de bons résultats, les concentrations en mg/l sont beaucoup plus élevées que dans la réalité. Cela peut être partiellement expliqué par le fait que le modèle 2D ne permet d'introduire une dispersivité dans la troisième dimension. Cela peut également être dû aux effets 3D non simulés avec le modèle 2D comme les variations transverses du champ des vitesses, et pas strictement aux effets dispersifs. Il existe peut-être aussi un problème lié à la quantité de masse injectée à la source. Les contaminants sont alors présents dans des quantités trop importantes. Les taux de dégradation sont peut être également un peu faibles.

Un nouveau modèle a donc été établi en augmentant les taux de dégradation afin d'obtenir les concentrations mesurées en laboratoire à une distance de 2020 mètres de la source de contaminants. Les taux de dégradation anaérobie sont alors de 6.24×10^{-1} pour le PCE, 1.11×10^0 pour le TCE, 8.80×10^{-1} pour le DCE et $1.46 \times 10^0 \text{ an}^{-1}$ pour le VC. Si ce modèle permet d'obtenir une bonne répartition des concentrations relatives, mise à part pour le VC, les concentrations en mg/l de chaque éthène chloré sont encore beaucoup plus élevées que dans la réalité à leurs maximums (annexe XX). Elles sont cependant plus réalistes comme le montre la concentration totale en $\mu\text{mol/l}$ du total des éthènes chlorés (annexes XIX et XX), même si sa diminution est trop lente en s'éloignant de la source de la contamination. Les teneurs en VC sont par contre beaucoup plus élevées que dans la réalité. Un autre problème est que les taux de dégradation du TCE, DCE et VC sont plus importants que celui du PCE, alors que dans l'environnement, ce dernier se dégrade préférentiellement.

Une deuxième série de simulation a été réalisée sur l'ensemble de la zone d'étude, en prenant en compte la dispersion, la dégradation, et également une sorption irréversible. La prise en compte d'une certaine sorption irréversible peut en effet compenser le manque de dispersion latérale en 2D, en soustrayant au système une partie des contaminants. Afin de calibrer cette sorption irréversible, un contaminant

présentant les concentrations totales en éthènes chlorés et ne subissant pas de dégradation a été modélisé, et la sorption ajustée pour obtenir des concentrations réelles après 2020 mètres. Les résultats obtenus se trouvent en annexe XXI. Le coefficient de distribution K_d nécessaire est alors de 1.50×10^{-6} [L/mg]. Ce coefficient a alors été modélisé pour chaque contaminant en parallèle avec les taux de dégradation obtenus grâce à la modélisation sur PHREEQC. Cependant, comme le montrent les figures a et b de l'annexe XXI, la diminution des concentrations n'est toujours pas assez rapide, et ces dernières sont toujours, à leurs maximums, beaucoup plus élevées que dans la réalité.

Un nouveau modèle a alors été réalisé avec des taux de dégradation plus élevés, et des coefficients de distribution adaptés, afin de trouver des concentrations se trouvant dans la bonne gamme de valeurs (annexe XXII). Si cela fonctionne relativement bien pour le PCE, le TCE, et le DCE, les concentrations en VC sont cependant toujours beaucoup trop élevées. Cependant, les concentrations relatives donnent des résultats moins concluant que pour les modélisations sans sorption (annexe XXII). En effet, la sorption provoque un retard, et les maximums des concentrations s'en retrouvent décalés. En outre, il est difficile d'ajuster les valeurs des taux de dégradation et de sorption. Il est en effet possible d'obtenir plus ou moins les mêmes résultats finaux en augmentant les taux de dégradation et diminuant la sorption, ou vice-versa. Quelles valeurs alors retenir ? De plus, pour obtenir des concentrations réalistes, les différents modèles étudiés nécessitent de très forts taux de dégradation, qui ne sont alors plus très naturels. Les taux de dégradation anaérobie sont en effet de 2.37×10^{-1} pour le PCE, 2.00×10^{-0} pour le TCE, 3.10×10^{-0} pour le DCE et $7.00 \times 10^{-0} \text{ an}^{-1}$ pour le VC pour l'exemple de l'annexe XXII. En outre, les processus ayant lieu à proximité de la source de la contamination sont difficiles à modéliser de point de vue concentrations. Les coefficients de distribution K_d obtenus pour cette modélisation sont de 1.8×10^{-6} pour le PCE, 9.0×10^{-8} pour le TCE, 1.0×10^{-14} pour le DCE, et de 1.0×10^{-25} L/mg pour le VC.

Il semble donc impossible de provoquer une diminution des concentrations aussi rapides que dans la réalité à partir de la source de la contamination, mise à part en supposant des taux de dégradation ou de sorption très élevées. En effet, les isotopes, notamment ceux du DCE et du VC, montrent des valeurs beaucoup plus positives qu'attendues aux abords de la source de la contamination, comme l'a montré la modélisation sur PHREEQC. Cela pourrait indiquer une forte dégradation d'éthènes chlorés à proximité immédiate de la source, à la faveur de conditions très aérobies comme postuler au chapitre 6.1.3 (Rapports isotopiques des éthènes chlorés).

Cependant, en supposant des taux de dégradation ou de sorption très élevés capables de donner les concentrations mesurées à 400 mètres de la source de la contamination, il ne reste plus suffisamment de contaminants après environ 1000 mètres. Cette diminution très rapide de la concentration peut éventuellement être due à la nature de la source. En effet, une étude menée par IBARAKI (2000) montre que lorsque la taille de la source diminue, le mélange dû à la dispersion augmente et entraîne une diminution des concentrations plus importante à proximité du site pollué (IBARAKI 2000). Or, la source de la contamination du site de Røddekro ne semble pas très étendue.

Comme pour PHREEQC, la mise en place de différentes zones semble nécessaire. De nouvelles simulations ont alors été réalisées en ne commençant la modélisation du transport qu'à une distance de 350 mètres de la source de la contamination. Cette distance a été déterminée grâce aux valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ obtenues pour les différents éthènes chlorés. C'est en effet à cette distance que les rapports isotopiques semblent reprendre une évolution normale. Les concentrations initiales utilisées sont alors de 0.46 mg/l pour le PCE, 0.039 mg/l pour le TCE, 0.634 mg/l pour le DCE et $1.5\text{e-}4$ mg/l pour le VC.

Plusieurs essais ont été effectués en utilisant tout d'abord les taux de dégradation déterminés par la modélisation 1D sur PHREEQC, avec et sans sorption. Les coefficients de distribution K_d déterminés pour cet essai sont de $2.25\text{e-}07$ pour le PCE, de $5.00\text{e-}07$ pour le TCE, de $3.81\text{e-}07$ pour le DCE, et de $2.67\text{e-}07$ L/mg pour le VC. Un autre essai a été réalisé en utilisant les taux de dégradation nécessaires pour obtenir les concentrations mesurées à 2020 mètres de la source de la contamination, sans sorption. Dans ce cas, les taux de dégradation anaérobie sont alors de 1.83 pour le PCE, 1.46 pour le TCE, 0.91 pour le DCE et 1.83 an^{-1} pour le VC. Si les concentrations en mg/l semblent se situer dans des gammes plus réalistes, mise à part pour le VC, la répartition des concentrations relatives ne donne pas les résultats escomptés, et ce pour toutes les simulations réalisées avec une source de contamination située à 350 mètres de la source réelle de la contamination. Par contre, les concentrations totales en $\mu\text{mol/l}$ sont plus proches de la réalité que dans les autres simulations.

Si les modèles avec sorption permettent donc d'obtenir des concentrations situées dans la gamme des valeurs mesurées, les modèles sans sorption donnent des résultats plus réalistes au niveau des concentrations relatives. Mais quel modèle semble le plus réaliste? En prenant en compte le degré de déchloration (figure 6.13), le modèle utilisant les taux de dégradation déterminés à partir de PHREEQC semble donner les meilleurs résultats par rapport aux données mesurées (figures 5.4 et 6.13a). Des taux de dégradation plus élevés provoquent une augmentation trop rapide du degré de déchloration (figure 6.13b), alors que la présence de sorption irréversible entraîne une augmentation trop lente de ce dernier (figure 6.13c). Ces résultats semblent donc indiquer que les coefficients de dégradation déterminés à partir de la simulation 1D sur PHREEQC sont relativement robustes.

Mais comment expliquer que les concentrations en VC soient systématiquement plus élevées que celles mesurées en laboratoire? Le DCE subit peut-être une oxydation, et à la place de se transformer en VC, il pourrait se transformer en CO_2 . Ainsi, la modélisation, qui suppose une dégradation du DCE en VC, donnerait des concentrations de VC trop élevées. Cependant, les balances isotopiques n'indiquent pas d'oxydation, et les rapports isotopiques du VC et les résultats des différentes simulations en 1 ou 2D supposent une forte dégradation. Or, si le VC est fortement dégradé, il est nécessaire d'en produire. Sinon, il serait rapidement absent de l'aquifère. Des analyses des isotopes du chlore sont en cours à l'heure actuelle à l'Université de Waterloo (Canada) afin de pouvoir valider ou non la présence d'une oxydation du DCE ou du VC. En outre, une forte dégradation du VC nécessite la production d'une certaine quantité de produits de dégradation. Or, l'éthène n'a pas pu être mesuré en quantité notable dans l'aquifère, et les teneurs en méthane, qui pourrait être produit par oxydation à partir du VC, restent très faibles.

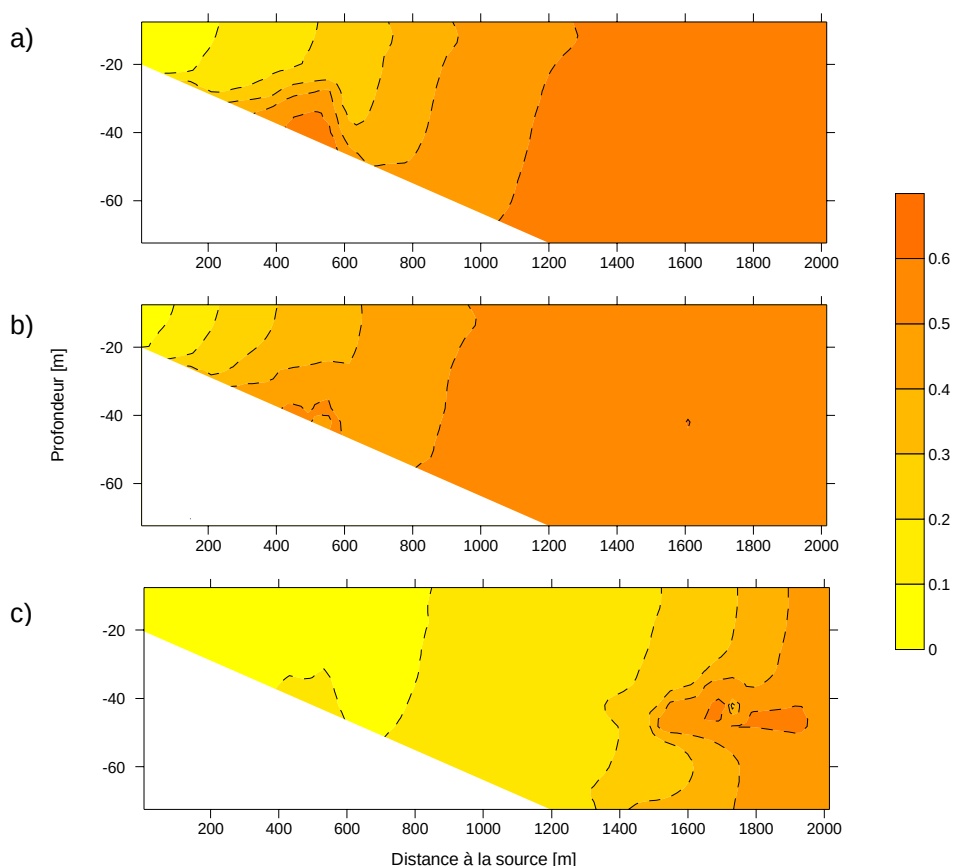


Figure 6.13 : Degrés de déchloration obtenu pour des modélisations utilisant : a) les taux de dégradation de PHREEQC, sans sorption, b) les coefficients de dégradation maximums pour obtenir les concentrations réelles après 2020 mètres, sans sorption, et c) les coefficients de dégradation maximums pour obtenir les concentrations réelles après 2020 mètres, avec sorption.

En outre, un calcul simple permet d'observer que les concentrations relatives de DCE sont trop élevées. En effet, en utilisant la formule $\Delta\delta^{13}\text{C} = \varepsilon \ln (C/C_0)$ pour les concentrations et rapports isotopiques compris entre 1000 et 1810 mètres de la source de la contamination, le résultats est le suivant :

$$C/C_0 = e^{\Delta\delta^{13}\text{C}/\varepsilon} = e^{5\text{‰} / (-15.5\text{‰})} = 0.72$$

28% de DCE devrait donc se transformer en VC de 1000 à 1800 mètres de la source de la contamination, et seule une diminution de 5% seulement est observée. Selon la modélisation 1D sur PHREEQC, la présence d'éthène aurait dû compenser cette valeur, mais l'éthène n'a pas pu être mesuré sur tout le site au dessus du seuil de détection.

Cependant, des études de BRADLEY & CHAPPELLE (1996, 1997 et 2000(2)) ont démontré que l'oxydation anaérobie du VC en CO_2 était possible dans des conditions de réduction du manganèse, des sulfates et du fer, et ce sans accumulation mesurable de produits intermédiaires. Or, ces conditions redox correspondent à celles trouvées dans l'aquifère. La minéralisation du VC par ce processus peut être décrit par la cinétique de Michaelis-Menten. Sous des conditions de réduction du fer, où cette réaction est la plus efficace, la vitesse de dégradation déterminée par BRADLEY & CHAPPELLE (1997) est de $0.76 \pm \mu\text{mol/L/jour}$ et la constante de demi-saturation k_m de $1.3 \pm \mu\text{M}$.

De plus, la minéralisation du DCE en CO_2 peut également avoir lieu sous des conditions de réduction du fer et de méthanogenèse. Dans ce dernier cas, la réaction peut être décrite par une cinétique de premier ordre, et le taux de dégradation déterminée par BRADLEY & CHAPPELLE (1997) est de $0.6 \pm 0.2\%$ jour⁻¹. Ces différentes réactions peuvent peut-être expliquer en partie les résultats obtenus lors des différentes analyses et modélisations effectuées lors de ce travail, notamment le manque d'éthène dans l'aquifère de Røddekro, et par les concentrations de VC trop importantes trouvées lors des différentes simulations 2D.

Il est donc peut-être nécessaire de déterminer plusieurs zones de dégradation et sorption, comme lors de la simulation 1D sur PHREEQC, et peut-être un modèle en 3D pour obtenir une meilleure dispersivité. Cependant, cela ne résoudrait pas les problèmes posés par les processus ayant lieu à proximité immédiate de la source de la contamination, et ceux posés par les processus d'oxydation, difficiles à reproduire à l'aide de la modélisation. De plus, un modèle en trois dimensions serait difficile à établir avec précision au vu de la grande hétérogénéité de l'aquifère.

7. CONCLUSIONS

Les différentes campagnes de mesures et d'échantillonnage effectuées sur le site de Røddekro ont permis de déterminer les concentrations des différents paramètres redox, ainsi que les concentrations des éthènes chlorés et leur $\delta^{13}\text{C}$.

L'analyse statistique des paramètres redox montre que les conditions deviennent de plus en plus réduites lorsque la distance avec la source de la contamination augmente, ainsi que lorsque la profondeur devient plus importante sur le profil étudié. Les conditions sont encore aérobies à proximité de l'origine de la contamination, ainsi que proche de la surface, jusqu'à une distance de 900 mètres de la source de la contamination. Puis, en s'éloignant de cette dernière, les conditions deviennent de plus en plus réduites, jusqu'à atteindre la réduction du fer après 1200 mètres environ. A environ 1800 mètres de l'origine de la contamination, les conditions redeviennent moins réductrices, et la réduction du manganèse recommence à être active. Il ne semble pas que la méthanogenèse soit un phénomène important dans l'aquifère. De plus, les concentrations des sulfates semblent liées à d'autres phénomènes que les processus redox.

L'analyse statistique des concentrations en éthènes chlorés a permis de mettre en évidence la zone d'influence de chaque contaminant. Sur les 100 premiers mètres du profil, les échantillons sont surtout influencés par les variations du PCE, mais pas par les autres solvants chlorés. Entre 100 et 900 mètres, les échantillons se rapprochent de la dynamique du TCE, tout en étant encore légèrement liés à celle du PCE. Entre 900 et 1900 mètres, les échantillons sont surtout influencés par les variations du DCE. Vers la fin du profil étudié, la dynamique du VC semble prendre de plus en plus d'importance.

L'analyse du $\delta^{13}\text{C}$ des différents éthènes chlorés indique clairement la présence de biodégradation. En effet, le $\delta^{13}\text{C}$ du PCE devient de moins en moins négatif en direction de l'aval de l'aquifère, et est donc bien dégradé. Les autres éthènes chlorés sont cependant plus difficiles à interpréter. En effet, leurs $\delta^{13}\text{C}$ commencent tout d'abord par devenir plus négatifs, jusqu'à une distance d'environ 400 mètres de la source de la contamination, pour les points les plus profonds. Puis leurs rapports isotopiques augmentent ensuite vers des valeurs plus positives. Le dernier point confirme que le TCE, DCE et le VC sont également dégradés. Le fait que les rapports isotopiques de ces trois contaminants montrent des valeurs beaucoup moins négatives qu'attendues aux abords de la source de la contamination peut s'expliquer de plusieurs façons. Cela peut par exemple signifier que du TCE est présent déjà à la source de la contamination, qui n'est donc pas uniquement composée de PCE. Cela pourrait indiquer une forte dégradation de éthènes chlorés à proximité immédiate de la source, à la faveur de conditions très aérobies. Le $\delta^{13}\text{C}$ du PCE est compris entre -18.96 et -27.43 ‰, celui du TCE entre -31.00 et 0.37 ‰, celui du DCE entre -20.56 et -41.78 ‰, et celui du VC entre -37.02 et -12.20 ‰, et montrent donc des écarts importants.

La modélisation sur PHREEQC a permis de déterminer les taux de dégradation des différents éthènes chlorés, ainsi que leurs facteurs d'enrichissement isotopiques. Trois zones ont dû être différenciées afin d'approcher au mieux les résultats obtenus lors des différentes analyses en laboratoire. Ces zones ont été déterminées à l'aide

des conditions redox et du degré de déchloration. Les taux de dégradation sont de 2.37×10^{-1} pour le PCE, 5.47×10^{-1} pour le TCE, 3.47×10^{-3} et 7.30×10^{-2} pour le DCE, ainsi que de 1.46×10^{-1} , 4.02×10^{-1} et $1.86 \times 10^{-1} \text{ an}^{-1}$ pour le VC. A noter que la dégradation du PCE et du TCE semble plutôt avoir lieu dans des conditions redox de dénitrification, voire de réduction du manganèse, alors que celle du DCE en VC semble plutôt avoir lieu dans des conditions de réduction du manganèse et du fer. La biodégradation du DCE et du VC semble être la plus efficace dans les zones les plus réduites de l'aquifère, là où les taux de dégradation sont les plus élevés.

La modélisation 2D (vertical) des écoulements a été réalisée sur Modflow. Quatre grands types de lithologies ont pu être différenciés dans ce modèle. La lithologie dominante est celle des sables fluvioglaciers. Des graviers fluvioglaciers, des tills argileux, ainsi que des sables micacés tertiaires ont également été représentés dans le modèle. Le résultat finalement obtenu montre que les lignes d'écoulement sont plus concentrées à proximité de la source, avant de se disperser, tout comme les lignes piézométriques. Les lignes d'écoulement plongent en direction de la profondeur après une distance de 600 mètres environ de la source de la contamination. La vitesse moyenne des particules est alors de 0.22 mètres par jour, et 90% des particules ont une vitesse moyenne d'écoulement comprise entre 0.22 et 0.28 mètres par jour. Cela correspond bien aux valeurs moyennes observées dans les différents aquifères danois.

La modélisation 2D (vertical) du transport réalisée à l'aide du logiciel RT3D est plus problématique. En effet, si les concentrations relatives de chaque éthène chloré semblent donner de bons résultats, les concentrations en mg/l sont beaucoup plus élevées que dans la réalité. Cela peut être partiellement expliqué par le fait que le modèle 2D ne permet d'introduire une dispersivité latérale. Cela peut également être dû aux effets 3D non simulés avec le modèle 2D comme les variations transverses du champ des vitesses, et pas strictement aux effets dispersifs. Il existe peut-être aussi un problème lié à la quantité de masse injectée à la source. La présence d'une certaine sorption irréversible a alors été simulée afin de compenser le manque de dispersion latérale en 2D, en soustrayant au système une partie des contaminants. Cependant, si les modèles avec sorption permettent donc d'obtenir des concentrations situées dans la gamme des valeurs mesurées, mise à part pour le VC dont les concentrations sont systématiquement trop élevées, les modèles sans sorption donnent des résultats plus réalistes au niveau des concentrations relatives. Il semble également que les taux de dégradation établis à l'aide de PHREEQC donnent, en deux dimensions, des résultats relativement robustes, notamment en ce qui concerne les concentrations relatives des différents éthènes chlorés et le degré de déchloration.

Des questions restent cependant en suspens. Par exemple, le fait que les concentrations en VC déterminées à partir des modèles 2D soient systématiquement trop élevées pose quelques problèmes. En effet, se peut-il que le DCE subisse une certaine oxydation et ne soit donc pas tout transformé en VC? Cependant, si le VC est fortement dégradé comme le montrent ses valeurs isotopiques et la simulation 1D sur PHREEQC, il est nécessaire d'en produire. En outre, l'étude des balances isotopiques du $\delta^{13}\text{C}$ montre que le DCE et le VC ne semblent pas trop influencés par les phénomènes d'oxydation. De plus, une forte dégradation du VC nécessite la production d'une certaine quantité de produits de dégradation. Or, l'éthène n'a pas

pu être mesuré en quantité notable dans l'aquifère, et les teneurs en méthane, qui pourrait être produit par oxydation, restent très faibles. Il en est de même pour le DCE. En effet, malgré une biodégradation relativement importante, ses produits de dégradation que sont le VC ou le Cl⁻ (par oxydation), ne montrent pas d'augmentations significatives. Cependant, des études de BRADLEY & CHAPPELLE (2000) ont démontré que l'oxydation anaérobie du DCE et du VC en CO₂ était possible dans des conditions de réduction du fer, et ce sans accumulation mesurable de produits intermédiaires. Or, ces conditions redox correspondent à celles trouvées dans l'aquifère.

Afin de pouvoir écarter ou confirmer définitivement la possibilité d'oxydation du DCE et du VC, des analyses des isotopes du chlore sont actuellement en cours de réalisation à l'Université de Waterloo (Canada), et les résultats ne sont donc encore pas connus.

Cependant, ce travail a permis de montrer que la dégradation des éthènes chlorés a bien lieu dans l'aquifère de Røddekro, et ce pour toute la chaîne de dégradation des éthènes chlorés, y compris pour le VC qui est un produit très toxique pour l'homme. Les contaminants ne sont donc pas simplement dilués dans l'aquifère, mais sont bel et bien dégradés. Il a également été possible de déterminer la vitesse de cette dégradation grâce aux différentes simulations effectuées.

Une remédiation de la source de la contamination est en cours à l'heure actuelle. Si elle est efficace, le relâchement de nouveaux contaminants dans l'aquifère sera ainsi arrêté. Puisque tous les éthènes chlorés semblent se dégrader dans l'aquifère, il est donc possible d'espérer que la pollution se résorbera d'elle-même dans les années à venir. De plus, un modèle en trois dimensions ayant été développé par le bureau d'hydrogéologie travaillant sur le site, il sera peut-être possible, grâce aux taux de dégradation établis dans ce travail, de déterminer le temps nécessaire pour retrouver un aquifère sans contaminants. En effet, la dispersion ayant alors lieu dans les trois dimensions, les concentrations en mg/l et les concentrations relatives donneront peut-être toutes les deux des résultats concluants. Cependant, comme l'ont montré les différents modèles, il est nécessaire d'établir plusieurs zones de dégradation pour obtenir des valeurs robustes. Or, cela semble difficile à mettre en place en trois dimensions.

L'analyse du fractionnement isotopique $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}$) a donc permis de mieux comprendre les processus à l'origine de la baisse de concentration des contaminants et de quantifier la biodégradation. Les modélisations en 1D et 2D ont quant à elles permis de mieux contraindre les différents processus affectant l'évolution du panache d'éthènes chlorés.

9. BIBLIOGRAPHIE

ANDERSON M. P. & WOESSNER W. W. 1991. Applied groundwater modelling. Simulation of flow and advection transport. Academic Press USA, 381 pp.

APPELO C.A.J., & POSTMA D. 2005. Geochemistry, groundwater and pollution. 2nd edition. A.A. Balkema Publishers. 649 pp.

BÉRANGER S.C., SLEEP B. E., LOLLAR B. S., & MONTEAGUIDO F. P. 2005. Transport, biodegradation, and isotopic fractionation of chlorinated ethenes: modelling and parameter estimation methods. *Advances in Water Resources*, 28 : 87-98.

BRADLEY P. M., & CHAPELLE F. H. 1996. Anaerobic mineralization of vinyl chloride in Fe(III)-reducing, aquifer sediments *Environmental Science & Technology*, 30 : 2084-2086.

BRADLEY P. M., & CHAPELLE F. H. 1997. Kinetics of DCE and VC mineralization under methanogenic and Fe(III)-reducing conditions. *Environmental Science & Technology*, 31 : 2692-2696.

BRADLEY P. M., & CHAPELLE F. H. 1999. Methane as a product of chloroethene biodegradation under methanogenic conditions. *Environmental Science & Technology*, 33 : 653-656.

BRADLEY P. M., & CHAPELLE F. H. 1999. Role for acetotrophic methanogens in methanogenic biodegradation of vinyl chloride. *Environmental Science & Technology*, 33 : 3473-3476.

BRADLEY P. M., & CHAPELLE F. H. 2000 (1). Aerobic microbial mineralization of dichloroethene as sole carbon substrate. *Environmental Science & Technology*, 34 : 221-223.

BRADLEY P. M., & CHAPELLE F. H. 2000 (2). Acetogenic microbial degradation of vinyl chloride *Environmental Science & Technology*, 34 : 2761-2763.

BRADLEY P. M. 2000. Microbial degradation of chloroethenes in groundwater systems. *Hydrogeology Journal*, 8 : 101-111.

CHRISTENSEN B., HENRIKSEN J., & NYEGAARD P. 2000. Development of the national water resources model for Jutland, Geological Survey of Denmark and Greenland (GEUS), 14 pp.

CHRISTENSEN H. & AL. 2000. Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. *Journal of Contaminant Hydrology*, 45 : 165-241.

CLEMENT T. P. 1997. RT3D (Version 1.0) : A modular computer code for simulating reactive multi-species transport in 3-Dimensional groundwater systems. U. S. Department of Energy. 59 pp.

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 Dover site. *Journal of Contaminant Hydrology*, 42 : 113-140.

DOMENICO P. A. & SCHWARTZ F. W. 1998. Physical and Chemical Hydrogeology, 2nd Edition, Wiley-Intersciences, New York, 506 pp.

GEUS, GEOLOGICAL SURVEY OF DENMARK AND GREENLAND 1999. National groundwater monitoring and modelling, Poster.

IBARAKI M. 2001. Source characteristics and contaminant plume evolution. Transport in porous media, 44 : 577-589.

HARBAUGH A. W., & AL. 2000. Modflow-2000, the U.S. Geological Survey modular ground-water model – User guide to modularization concepts and the ground-water flow process. Open-File Report 00-92, U.S. Geological Survey. 130 pp.

HARRAR B., & HENRIKSEN H. J. 1996. Groundwater model for Sneum-Bramming-Holsted A aquifer system : Set-up and calibration. The Geological Survey of Denmark and Greenland.

HEDESELSKABET. 2005. Sønderjyllands Amt. Tidligere renseri, Clip Rens, Fladhojvej 1, Rødekro. Kortlægning af forureningsspredning. 697 pp.

HENRIKSEN H. J. & MADSEN B. 1997. Water resources, Freshwater! The 21st Century's most serious resource problem?, *Geologi nyt fra GEUS*, 2/97, 16 pp.

HOUMARK-NIELSEN M., KJAER K. H. 2003. Southwest Scandinavia 40-15 kyr BP : palaeogeography and environmental change. *Journal of Quaternary Science*, 18, 8 : 769-786.

JACOBSEN C. S. & AL. 2005. Emerging contaminants in Danish groundwater, Geological Survey of Denmark and Greenland, GEUS, Copenhagen, 43 pp.

MECKENSOTCK & AL. 2004. Stable isotope fractionation analysis as a tool to monitor biodegradation in contaminated aquifers. *Journal of Contaminant Hydrology*, 75, p. 215-255.

PARKHURST D. L. & APPELO C. A. J. 1999. User's guide to PHREEQC (version 2) – a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water-Resources Investigations Report 99-4259. U.S. Department of interior, U. S. Geological Survey (USGS), 326 pp.

POLLOCK D. W. 1994. User's guide for Modpath/Modpath-plot, Version 3 : A particle tracking post-processing package for Modflow, the U. S. Geological Survey finite-difference ground-water flow model. U.S. Geological Survey Open-File Report 94-464. 249 pp.

POSTMA D., & AL. 1991. Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer : Water chemistry, reduction processes, and geochemical modelling. *Water Resource Research* 27, p. 2027-2054.

WITT M. E., KLECKA G. M., EDWARD J. L., EI T. A., GROSSO N. R., & CHAPPELLE F. H. 2002. Natural attenuation of chlorinated solvents at Area 6, Dover Air Force Base : groundwater biogeochemistry. *Journal of Contaminant Hydrology*, 57 : 61-80.

VAN BREUKELN B. M., HUNKELER D. & VOLKERING F. 2005. Quantification of sequential chlorinated ethene degradation by use of a reactive transport model incorporating isotope fractionation. *Environmental Science & Technology*, 39 : 4189-4197.

ZAIRI M. & ROUIS M. J. 2000. Numerical and experimental simulation of pollutants migration in porous media. *Bull. Eng. Geol. Env.*, 59 : 231-238.

ZHENG C. & WANG P. P. 1999. MT3DMS: A modular three-dimensional multispecies transport model for simulation of advection, dispersion, and chemical reactions of contaminants in groundwater systems; documentation and user's guide. Strategic environmental research and development program ; US Army Corps of engineers engineer research and development centre, 220 pp.

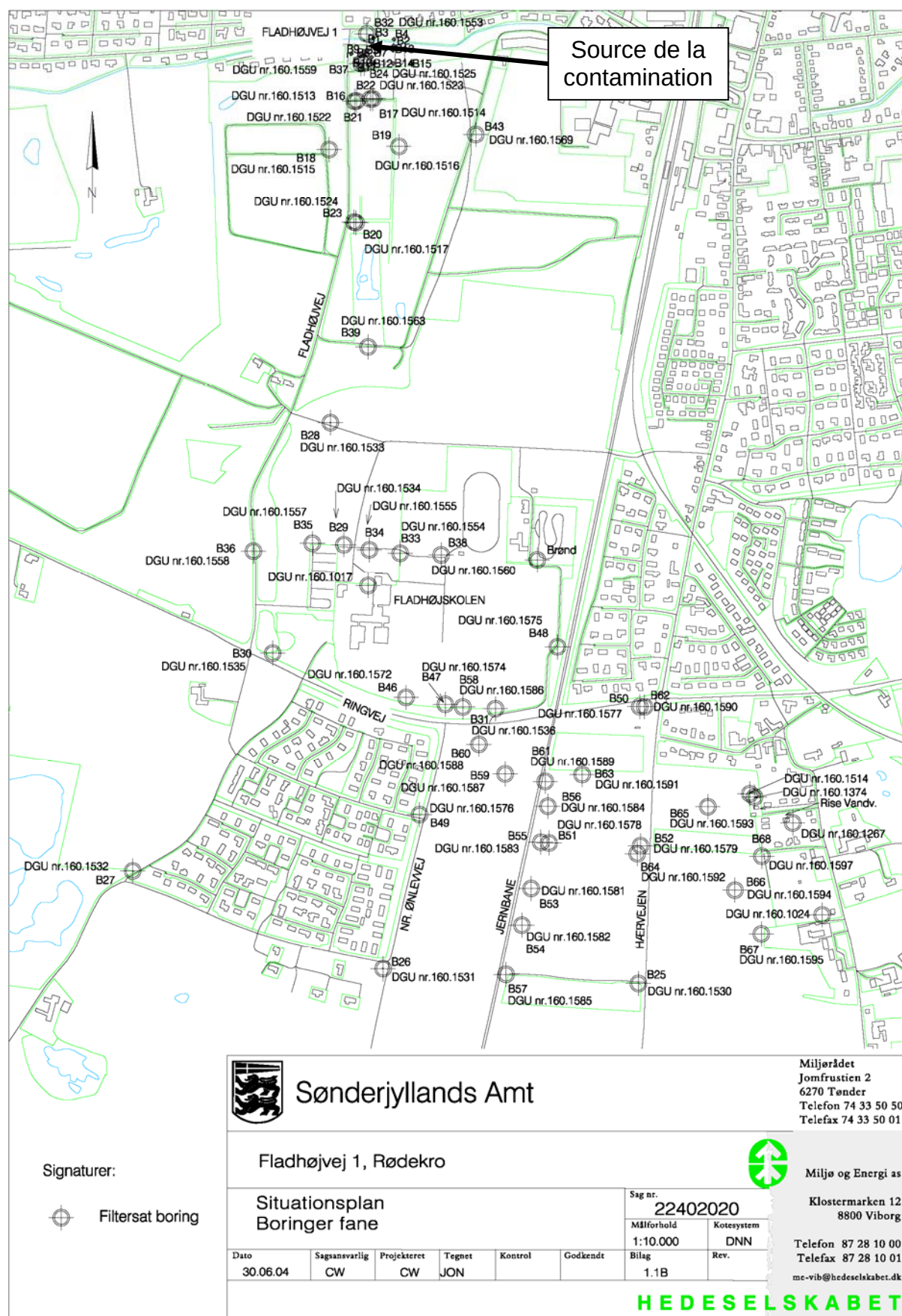
ZHENG C. & BENNETT G. D. 2002. Applied contaminant transport modeling, 2nd edition, Wiley-Intersciences, New York, 621 pp.

9. ANNEXES

Sommaire des annexes

Annexe I	:	Carte de la zone d'étude et localisation des points de mesure.
Annexe II	:	Coordonnées, distance à la source et profondeur des crépines des points de mesure.
Annexe III	:	Coupe géologique à travers la zone d'étude.
Annexe IV	:	Exemple de "multilevel well" sur le site de Rødekro
Annexe V	:	Echantillonnage et résultats des mesures et analyses effectuées sur le terrain (25-26 septembre 2006).
Annexe VI	:	Paramètres REDOX, pourcentage d'éthènes chlorés et analyses isotopiques.
Annexe VII	:	Concentrations des éthènes chlorés en [$\mu\text{g/l}$], [$\mu\text{mol/l}$], [$\text{mol}\%$], et degré de déchloration.
Annexe VIII	:	Répartition schématique des différents éthènes chlorés dans le plan horizontal.
Annexe IX	:	Coupe schématique de la répartition des différents éthènes chlorés dans le plan vertical.
Annexe X	:	Résultats de l'analyse statistique des paramètres redox
Annexe XI	:	Résultats de l'analyse statistique des concentrations des éthènes chlorés
Annexe XII	:	Résultats de l'analyse statistique des rapports isotopiques du carbone des éthènes chlorés
Annexe XIII	:	Résultats de l'analyse statistique des comparaisons des paramètres redox et des concentrations des éthènes chlorés
Annexe XIV	:	Résultats de l'analyse statistique de la comparaison des paramètres redox et des rapports isotopiques du carbone des éthènes chlorés
Annexe XV	:	Balances isotopiques
Annexe XVI	:	Codes utilisés lors de la simulation sur PHREEQC-2
Annexe XVII	:	Rapports isotopiques du carbone et concentrations des éthènes chlorés en fonction de la distance. Résultats des analyses et des simulations 1D sur PHREEQC.
Annexe XVIII	:	Modèle conceptuel de la modélisation 2D réalisée sur Modflow, Modpath et RT3D.
Annexe XIX	:	Résultats de la simulation du transport en 2D. Coefficient de dégradation déterminés par PHREEQC, dispersivité longitudinale de 15 mètres, et sans sorption.
Annexe XX	:	Résultats de la simulation du transport en 2D. Coefficients de dégradation maximums pour obtenir les concentrations

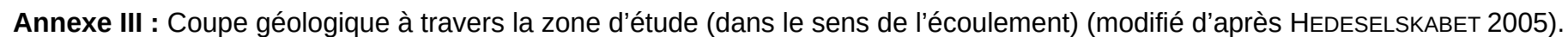
- réelles après 2020 mètres., dispersivité longitudinale de 15 mètres, et sans sorption.
- Annexe XXI : a) concentration totale en éthènes chlorés avec un seul contaminant ne subissant pas de dégradation, avec la sorption nécessaire pour obtenir les bonnes concentrations après 2020 mètres ; concentration totale des éthènes chlorés avec la modélisation de PCE, TCE, DCE et VC, et la sorption trouvée à l'essai en (a) ; c) concentration totale en éthènes chlorés avec un seul contaminant ne subissant pas de dégradation, avec sorption très élevée.
- Annexe XXII : Résultats de la simulation du transport en 2D. Coefficients de dégradation et sorption maximums pour obtenir les concentrations réelles après 2020 mètres, dispersivité longitudinale de 202 mètres.
- Annexe XXIII : Résultats de la simulation du transport en 2D. Source de la contamination à 350 mètres de la source réelle. Coefficients de dégradation et sorption maximums pour obtenir les concentrations réelles après 2020 mètres, dispersivité longitudinale de 202 mètres.
- Annexe XXIV : Résultats de la simulation du transport en 2D. Source de la contamination à 350 mètres de la source réelle. Coefficients de dégradation déterminés à partir de PHREEQC, sans sorption, et dispersivité longitudinale de 15 mètres.
- Annexe XXV : Résultats de la simulation du transport en 2D. Source de la contamination à 350 mètres de la source réelle. Coefficients de dégradation et sorption maximums pour obtenir les concentrations réelles après 2020 mètres, et dispersivité longitudinale de 15 mètres.



Annexe I : Carte de la zone d'étude et localisation des points de mesure (HEDESELSKABET 2005).

Points de mesure	GPS_X	GPS_Y	Distance à la source [m]	Intervalle des crépines [m]	Profondeur [m]
B5/DGU 160.1497	520689.53	6103014.7	0	2,25 - 3,25	-2.75
B5/DGU 160.1497	520689.53	6103014.7	0	5,0 - 6,0	-5.5
B5/DGU 160.1497	520689.53	6103014.7	0	8,0 - 9,0	-8.5
B11/DGU 160.1503	520687.48	6102987.528	18	3,5 - 5,5	-4.5
B11/DGU 160.1503	520687.48	6102987.528	18	7,0 - 8,0	-7.5
B16/DGU 160.1513	520677.765	6102915.005	105	7,0 - 9,0	-8
B22/DGU 160.1523	520702.367	6102921.258	100	10,0 - 12,0	-11
B22/DGU 160.1523	520702.367	6102921.258	100	14,0 - 16,0	-15
B22/DGU 160.1523	520702.367	6102921.258	100	18,0 - 20,0	-19
B20/DGU 160.1517	520676	6102638	355	5,5 - 7,5	-6.5
B23/DGU 160.1524	520677	6102637.5	350	9,0 - 10,0	-9.5
B23/DGU 160.1524	520677	6102637.5	350	11,5 - 13,5	-12.5
B23/DGU 160.1524	520677	6102637.5	350	15,0 - 16,5	-15.75
B23/DGU 160.1524	520677	6102637.5	350	18,0 - 19,5	-18.75
B28/DGU 160.1533	520632.713	6102234.586	750	4,0 - 7,0	-5.5
B28/DGU 160.1533	520632.713	6102234.586	750	11,0 - 14,0	-12.5
B28/DGU 160.1533	520632.713	6102234.586	750	17,0 - 20,0	-18.5
B34/DGU 160.1555	520720.1	6101968.307	1000	5,0 - 8,0	-6.5
B34/DGU 160.1555	520720.1	6101968.307	1000	11,0 - 14,0	-12.5
B34/DGU 160.1555	520720.1	6101968.307	1000	17,0 - 20,0	-18.5
B34/DGU 160.1555	520720.1	6101968.307	1000	23,0 - 26,0	-24.5
B34/DGU 160.1555	520720.1	6101968.307	1000	30,0 - 33,0	-31.5
B34/DGU 160.1555	520720.1	6101968.307	1000	37,0 - 40,0	-38.5
B47/DGU 160.1574	520890	6101642	1330	16,0 - 19,0	-17.5
B47/DGU 160.1574	520890	6101642	1330	22,0 - 25,0	-23.5
B58/DGU 160.1586	520927	6101638	1340	18,0 - 20,0	-19
B58/DGU 160.1586	520927	6101638	1340	26,0 - 28,0	-27
B58/DGU 160.1586	520927	6101638	1340	34,0 - 37,0	-35.5
B58/DGU 160.1586	520927	6101638	1340	37,0 - 40,0	-38.5
B58/DGU 160.1586	520927	6101638	1340	49,0 - 53,0	-51
B60/DGU 160.1588	520961	6101562	1430	20,0 - 23,0	-21.5
B60/DGU 160.1588	520961	6101562	1430	26,0 - 29,0	-27.5
B61/DGU 160.1589	521093	6101473	1580	15,0 - 17,0	-16
B61/DGU 160.1589	521093	6101473	1580	20,0 - 23,0	-21.5
B61/DGU 160.1589	521093	6101473	1580	27,0 - 30,0	-28.5
B64/DGU 160.1592	521288	6101348	1810	18,0 - 20,0	-19
B67/DGU 160.1594	521512	6101277	2020	18,0 - 20,0	-19

Annexe II : Coordonnées, distance à la source, et profondeur des crépines des points de mesure utilisés dans le cadre de ce travail.





Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse

Udskrevet 19/7 2006 Side 1

BORERAPPORT

DGU arkivnr: 160.1589

Borested : Hærvejen, Fladhøj
6230 Rødekro

Kommune : Rødekro
Amt : Sønderjylland

Boringsdato : 19/11 2004

Boringsdybde : 36 meter

Terrænkote : 47 meter o. DNN

Brøndbører : Glibstrup as

MOB-nr :

BB-journr :

BB-bornr : B61

Prøver

- modtaget : 10/5 2005 antal : 5

- beskrevet : 2/5 2006 af : CN

- antal gemt : 0

Formål : Monitering/kontrol

Kortblad : 1212IIISØ

Datum : ED50

Formular :
Anvendelse :

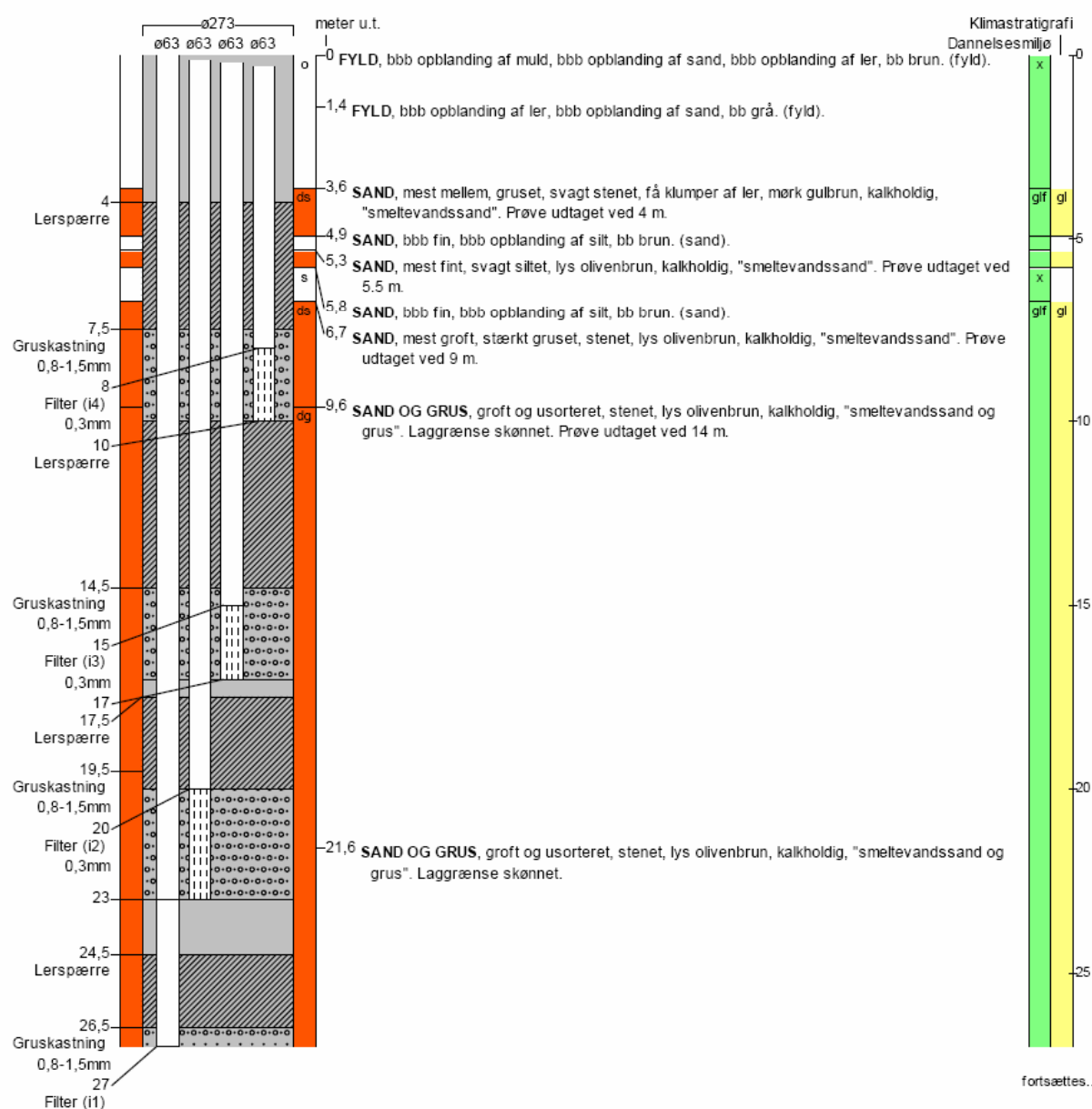
UTM-zone : 32

Koordinatkilde : Rådq. firma

Boremethode : Tørboring/slagboring

UTM-koord. : 521101, 6101475

Koordinatmetode : KMS digitale kort

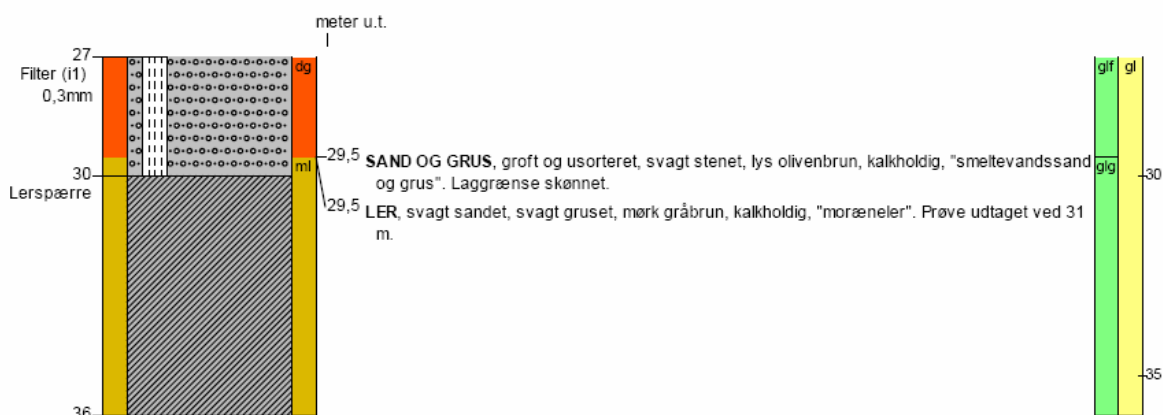


Annexe IV : exemple de “*multilevel wells*” sur le site de Rødekro (Point de mesure B61) (www.geus.dk).



Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse

Udskrevet 19/7 2006 Side 2

BORERAPPORT**DGU arkivnr: 160. 1589****Aflejringsmiljø - Alder** (klima-, krono-, litho-, biostratigrafi)

meter u.t.

0	-	3,6	mangler
3,6	-	4,9	glaciofluvial - glacial
4,9	-	5,3	mangler
5,3	-	5,8	glaciofluvial - glacial
5,8	-	6,7	mangler
6,7	-	29,5	glaciofluvial - glacial
29,5	-	36	glacigen - glacial

Annexe IV : exemple de "multilevel wells" sur le site de Rødekro (Point de mesure B61) (www.geus.dk ; <http://jupiter.geus.dk/servlet/boreServlet?redel=boreQuery>).

Boring	Filter-interval (m u.t.)	2X 1 litre d13C VC	3X 40 ml Chlore	1X 40 ml Ethène	1X 50 ml Géochimi e	Conductivité μs/cm	Oxygène		pH	Mn (II) mg/l	Fe (II) mg/l	S2- mg/l	Température °C
Well	Filter (m bgs.)						mg/l	%					
B20	5,5-7,5	X			X	575	0.26	2.3	7.40	0.00	0.01	0.01	10.2
B23	9.0-10.0	X			X	498	8.81	78.0	7.58		0.20	0.00	9.7
B28	17-20	X	X		X	341	0.04	0.3	7.55	0.41	0.46	0.00	9.3
B34	5,0-8,0												
	11,0-14,0												
	17-20	X			X	343	0.01	0.1	7.53	0.36	0.38	0.00	9.3
	23-26	X			X	329	0.01	0.1	7.60	0.36	0.50	0.00	9.5
	30-33	X	X		X	313	0.07	0.6	7.65	0.41	0.39	0.00	9.4
	37-40												
B58	18-20	X			X	298	0.05	0.4	7.68	0.37	0.81	0.00	9.4
	26-28	X			X	300	0.04	0.4	7.70	0.38	0.74	0.00	9.2
	34-37												
	37-40	X	X		X	314	0.00	0.0	8.12	0.29	1.24	0.03	9.9
	49-53	X			X	292	0.03	0.4	7.75	0.41	0.90	0.00	9.0
B60	20-23	X		X	X	317	0.02	0.1	7.64	0.40	1.01	0.00	10.0
	27-30	X		X	X	293	0.10	0.8	7.69	0.38	0.75	0.00	9.4
B61	15-17	X											
	20-23	X	X	X	X	331	0.12	1.0	7.65	0.40	0.97	0.00	9.7
	27-30	X	X	X	X	313	0.14	1.2	7.76	0.39	1.06	0.00	9.6
B64	18-20	X	X	X	X	517	0.14	1.3	7.37	0.48	0.40	0.00	9.2

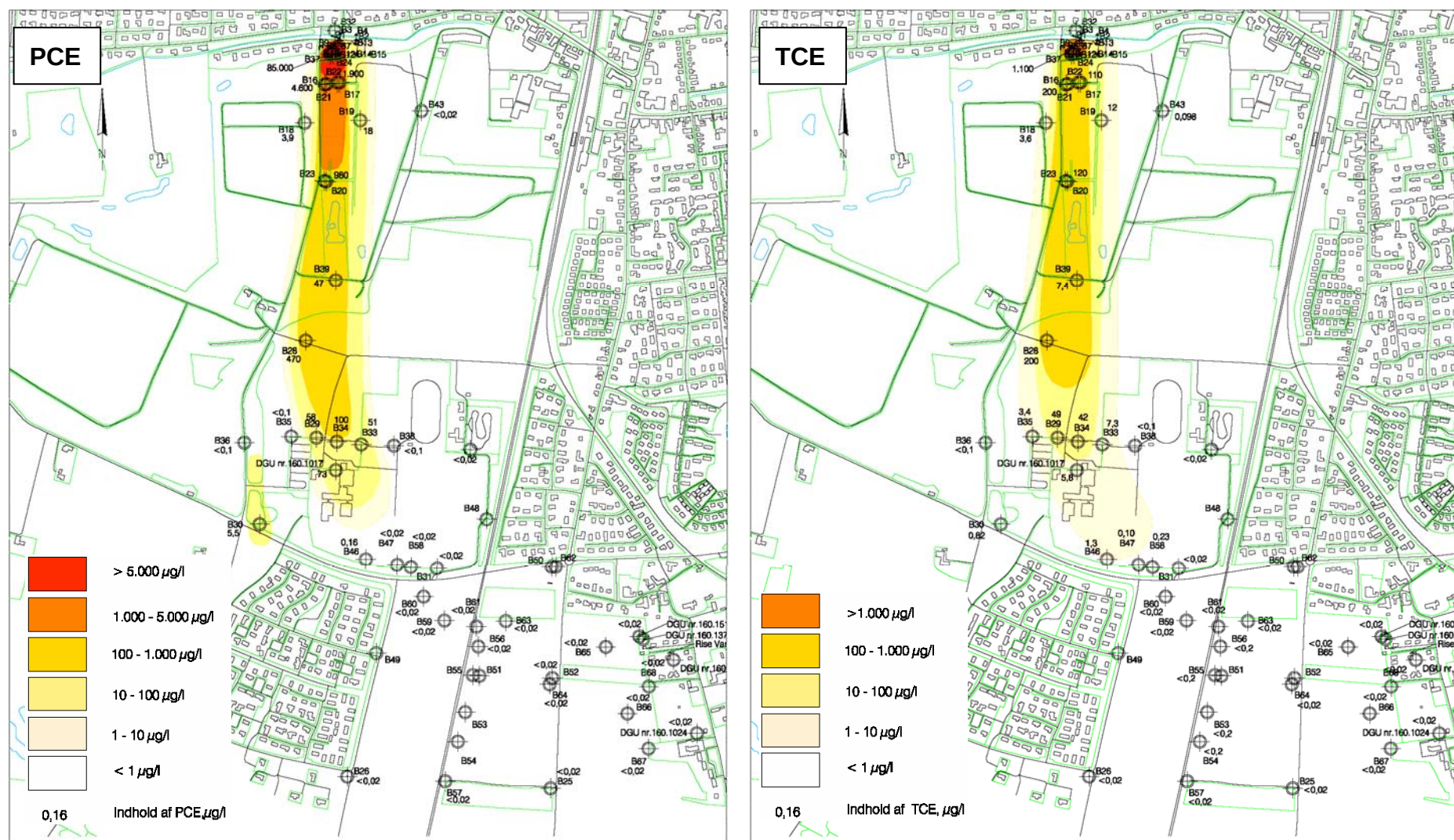
Annexe V : Echantillonnage et résultats des mesures et analyses effectuées sur le terrain (25-26 septembre 2006).

Points de mesure	Distance à la source [m]	Prof. [m]	O2	NO3-	Mn (II)	Fe (II)	SO42-	S2-	CH4	Cl-	pH	PCE		TCE		cis-1,2_DCE		VC	
			mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l		conc.	δ13C	conc.	δ13C	conc.	δ13C	conc.	δ13C
												mol%	(per mille)	mol%	(per mille)	mol%	(per mille)	mol%	(per mille)
B5	0	-2.75		2.1		0.24	160		<0,005			91.26	-24.92	7.08	-26.18	1.65	-26.35	0.01	
B5	0	-5.5	4.97	15	0.14	0.7	35	<0,020	0.023	46	6.87	72.10	-25.14	14.56	-26.57	13.26	-25.49	0.08	
B5	0	-8.5	5.21	16	<0,001	<0,005	38	<0,020	<0,01	38	8.17	99.83	-25.61	0.15		0.00		0.02	
B11	18	-4.5	2.17	13	0.47	0.031	43	<0,020	<0,01	65	6.54	90.14	-24.77	7.11	-22.78	2.73	-22.38	0.02	
B11	18	-7.5	4.45	28	0.007	<0,005	25	<0,020	<0,01	49	6.94	78.18	-27.43	6.71	-28.19	15.06	-25.99	0.05	
B16	105	-8	0.3	3.7	0.84	0.15	36	<0,020	0.014	46	6.05	74.74	-24.88	23.72	-24.10	1.54	-26.26	0.00	
B22	100	-11	5.93								7.39	20.65	-22.60	27.99	-25.66	51.34	-25.53	0.02	
B22	100	-15	0.1	i.a.	i.a.	i.a.	i.a.	i.a.	i.a.	251	7.38	75.12	-23.81	11.91		12.93		0.04	
B22	100	-19	0.1	i.a.	i.a.	i.a.	i.a.	i.a.	i.a.	211	7.53	54.86		35.71	-25.32	7.90		1.53	
B20	355	-6.5	8.56	18	0.001	<0,005	31	<0,020	<0,01	34	7.55	45.28	-24.17	17.66	-23.41	36.66	-26.16	0.39	-12.20
B23	350	-9.5	1.77	19	<0,005	<0,005	36	<0,020	<0,01	50	7.36	94.11	-23.31	3.27	-24.18	2.31	-26.54	0.31	-17.62
B23	350	-12.5	0.19	13	0.14	<0,005	48	<0,020	<0,01	36	7.26	28.86	-23.40	3.09	-27.71	68.02	-25.54	0.02	
B23	350	-15.75	0.08	<0,5	0.33	<0,005	57	<0,020	<0,01	24	7.37	71.58	-22.63	19.81	-27.54	8.60	-41.78	0.01	
B23	350	-18.75	0.09	<0,5	0.36	<0,005	52	<0,020	<0,01	20	7.55	95.18	-22.12	3.65	-31.00	1.15	-38.47	0.02	
B28	750	-5.5	11,14?								7.00	58.63	-23.33	9.96		31.29		0.12	
B28	750	-12.5	3.58								7.44	64.46	-22.76	12.20	-23.47	23.33	-24.97	0.01	
B28	750	-18.5	0.19	<0,5		0.18	53		<0,005		7.45	21.20	-15.51	37.64	-25.09	41.13	-31.77	0.03	-37.02
B34	1000	-6.5	0.56	12	0.23	<0,005	39	<0,020	<0,01	30	7.16	39.53	-19.99	22.59	-25.25	37.82	-27.57	0.05	
B34	1000	-12.5	0.09	<0,5	0.49	0.2	51	<0,020	<0,01	34	7.37	5.75	-18.96	7.26	-24.69	86.76	-27.45	0.22	
B34	1000	-18.5	0.07	<0,5	0.28	0.35	51	<0,020	<0,01	34	7.46	0.69		10.09	-8.68	89.03	-29.15	0.20	-33.93
B34	1000	-24.5	0.07	<0,5	0.31	0.32	49	<0,020	<0,01	29	7.49	0.06		1.16	0.37	98.55	-24.62	0.23	-31.50
B34	1000	-31.5	0.07	<0,5	0.33	1.2	51	<0,020	0.014	34	7.53	0.22		2.51	-26.76	97.01	-24.35	0.26	-30.63
B34	1000	-38.5	0.09	<0,5	0.35	0.39	47	<0,020	<0,01	24	7.00	0.00		1.08		98.52	-25.90	0.40	
B47	1330	-17.5	0.11	<0,5		0.4	54		0.034		7.58	0.00		0.00		98.66	-26.09	1.34	
B47	1330	-23.5	0.07	<0,5		0.46	54		0.028		7.64	0.04		0.02		99.34	-24.80	0.61	
B58	1340	-19	0.13	<0,5		0.82	49		0.034		7.67	0.00		0.00		99.05	-25.50	0.95	-25.38
B58	1340	-27	0.12	<0,5	0.3	0.45	53	<0,020	0.019	32	7.67	0.00		0.00		98.89	-25.54	1.11	-25.59
B58	1340	-35.5	0.09	<0,5		0.89	50		0.058		7.70	0.00		0.28		98.94	-25.56	0.78	
B58	1340	-38.5	0.1	<0,5	0.31	0.96	54	0.051	0.028	29	8.05	0.00		0.00		98.67	-25.04	1.33	-21.42
B58	1340	-51	0.05	<0,5		0.67	52		0.038		7.78	0.00		0.00		97.04	-24.35	2.96	
B60	1430	-21.5	0.12	<0,5		0.43	50		0.048		7.76	0.03		0.02		98.90	-24.78	1.06	-24.58
B60	1430	-27.5	0.16	<0,5		0.99	53		0.025		7.67	0.04		0.02		99.46	-25.13	0.49	-23.12
B61	1580	-16	0.16								7.38	0.00		0.00		97.90	-23.58	2.10	-15.34
B61	1580	-21.5	0.15	<0,5		0.6	52		0.037		7.57	0.00		0.00		98.58	-24.00	1.42	-18.75
B61	1580	-28.5	0.14	<0,5		0.6	56		0.032		7.67	0.00		0.00		92.11	-21.73	7.89	-12.56
B64	1810	-19	0.28								7.46	0.00		0.00		93.11	-20.92	6.89	-15.07
B67	2020	-19	0.22	<0,5		0.15	57		<0,005		7.28	0.00		0.00		49.33		50.67	

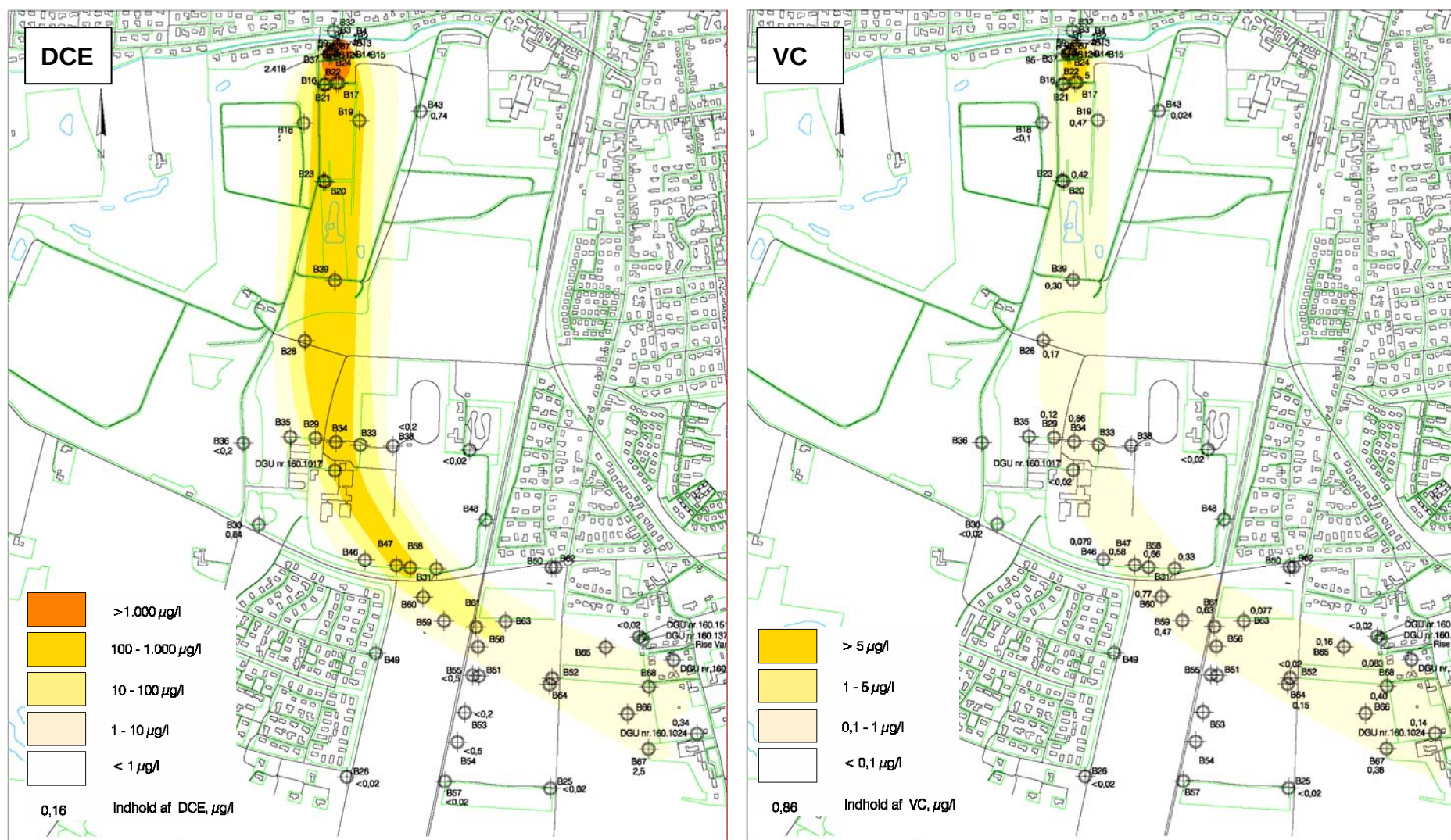
Annexe VI : Paramètres REDOX, pourcentage d'éthènes chlorés et analyses isotopiques.

Points de mesure	Distance à la source [m]	Profondeur [m]	PCE [µg/l]	TCE [µg/l]	DCE [µg/l]	VC [µg/l]	PCE [µmol/l]	TCE [µmol/l]	DCE [µmol/l]	VC [µmol/l]	PCE [mol%]	TCE [mol%]	DCE [mol%]	VC [mol%]	Degré de déchloration
B5	0	-2.75	96000	5900	1017.3	2.2	578.91	44.90	10.49	0.04	91.26	7.08	1.65	0.01	0.03
B5	0	-5.5	1500	240	161.21	0.64	9.05	1.83	1.66	0.01	72.10	14.56	13.26	0.08	0.10
B5	0	-8.5	260	0.3	0.02	0.02	1.57	0.00	0.00	0.00	99.85	0.15	0.00	0.00	0.00
B11	18	-4.5	32000	2000	566.7	3	192.97	15.22	5.85	0.05	90.14	7.11	2.73	0.02	0.03
B11	18	-7.5	2500	170	281.47	0.66	15.08	1.29	2.90	0.01	78.18	6.71	15.06	0.05	0.09
B16	105	-8	3500	880	42.035	0.031	21.11	6.70	0.43	0.00	74.74	23.72	1.54	0.00	0.07
B22	100	-11	270	290	392.36	0.098	1.63	2.21	4.05	0.00	20.65	27.99	51.34	0.02	0.33
B22	100	-15	390	49	39.244	0.083	2.35	0.37	0.40	0.00	75.12	11.91	12.93	0.04	0.09
B22	100	-19	1.9	0.98	0.16	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	55.71	36.27	8.03	0.00	0.13
B20	355	-6.5	550	170	260.3	1.8	3.32	1.29	2.69	0.03	45.28	17.66	36.66	0.39	0.23
B23	350	-9.5	16	0.44	0.23	0.02	0.10	0.00	0.00	0.00	94.40	3.28	2.32	0.00	0.02
B23	350	-12.5	460	39	633.76	0.15	2.77	0.30	6.54	0.00	28.86	3.09	68.02	0.02	0.35
B23	350	-15.75	260	57	18.266	0.02	1.57	0.43	0.19	0.00	71.59	19.81	8.60	0.00	0.09
B23	350	-18.75	280	8.5	1.978	0.02	1.69	0.06	0.02	0.00	95.20	3.65	1.15	0.00	0.01
B28	750	-5.5	26	3.5	8.111	0.02	0.16	0.03	0.08	0.00	58.70	9.97	31.33	0.00	0.18
B28	750	-12.5	1000	150	211.58	0.079	6.03	1.14	2.18	0.00	64.46	12.20	23.33	0.01	0.15
B28	750	-18.5	320	450	362.82	0.18	1.93	3.42	3.74	0.00	21.20	37.64	41.13	0.03	0.30
B34	1000	-6.5	53	24	29.64	0.027	0.32	0.18	0.31	0.00	39.53	22.59	37.82	0.05	0.25
B34	1000	-12.5	15	15	132.21	0.22	0.09	0.11	1.36	0.00	5.75	7.26	86.76	0.22	0.45
B34	1000	-18.5	3.6	42	273.52	0.39	0.02	0.32	2.82	0.01	0.69	10.09	89.03	0.20	0.47
B34	1000	-24.5	0.44	7.3	455.8	0.68	0.00	0.06	4.70	0.01	0.06	1.16	98.55	0.23	0.50
B34	1000	-31.5	2.2	20	569.43	0.98	0.01	0.15	5.87	0.02	0.22	2.51	97.01	0.26	0.49
B34	1000	-38.5	0.02	1.5	100.54	0.26	0.00	0.01	1.04	0.00	0.00	1.08	98.52	0.40	0.50
B47	1330	-17.5	0.02	0.02	97.37	0.85	0.00	0.00	1.00	0.01	0.00	0.00	98.66	1.34	0.50
B47	1330	-23.5	0.13	0.053	210.9	0.83	0.00	0.00	2.18	0.01	0.04	0.02	99.34	0.61	0.50
B58	1340	-19	0.02	0.02	100.44	0.62	0.00	0.00	1.04	0.01	0.00	0.00	99.05	0.95	0.50
B58	1340	-27	0.02	0.02	96.31	0.7	0.00	0.00	0.99	0.01	0.00	0.00	98.89	1.11	0.50
B58	1340	-35.5	0.02	0.42	110.46	0.56	0.00	0.00	1.14	0.01	0.00	0.28	98.94	0.78	0.50
B58	1340	-38.5	0.02	0.02	69.199	0.6	0.00	0.00	0.71	0.01	0.00	0.00	98.67	1.33	0.50
B58	1340	-51	0.02	0.02	37.116	0.73	0.00	0.00	0.38	0.01	0.00	0.00	97.04	2.96	0.51
B60	1430	-21.5	0.06	0.03	130.278	0.9	0.00	0.00	1.34	0.01	0.03	0.02	98.90	1.06	0.50
B60	1430	-27.5	0.14	0.05	230.55	0.73	0.00	0.00	2.38	0.01	0.04	0.02	99.46	0.49	0.50
B61	1580	-16	0.02	0.02	18.066	0.25	0.00	0.00	0.19	0.00	0.00	0.00	97.90	2.10	0.51
B61	1580	-21.5	0.02	0.02	70.172	0.65	0.00	0.00	0.72	0.01	0.00	0.00	98.58	1.42	0.50
B61	1580	-28.5	0.02	0.02	13.045	0.72	0.00	0.00	0.13	0.01	0.00	0.00	92.11	7.89	0.52
B64	1810	-19	0.02	0.02	5.656	0.27	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	93.11	6.89	0.52
B67	2020	-19	0.02	0.02	0.074	0.049	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	49.33	50.67	0.63

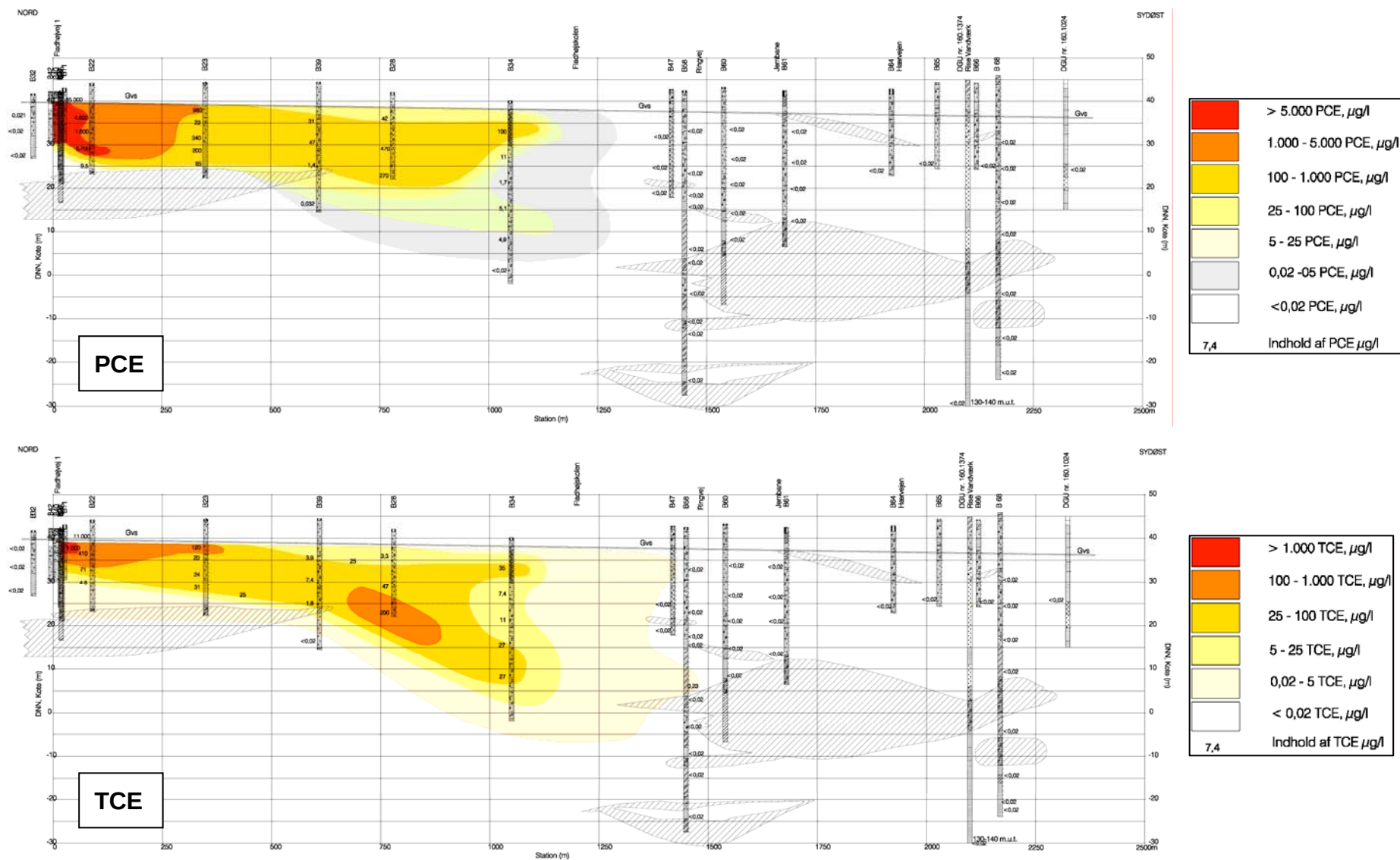
Annexe VII : Concentrations des éthènes chlorés en [µg/l], [µmol/l], [mol%], et degré de déchloration.



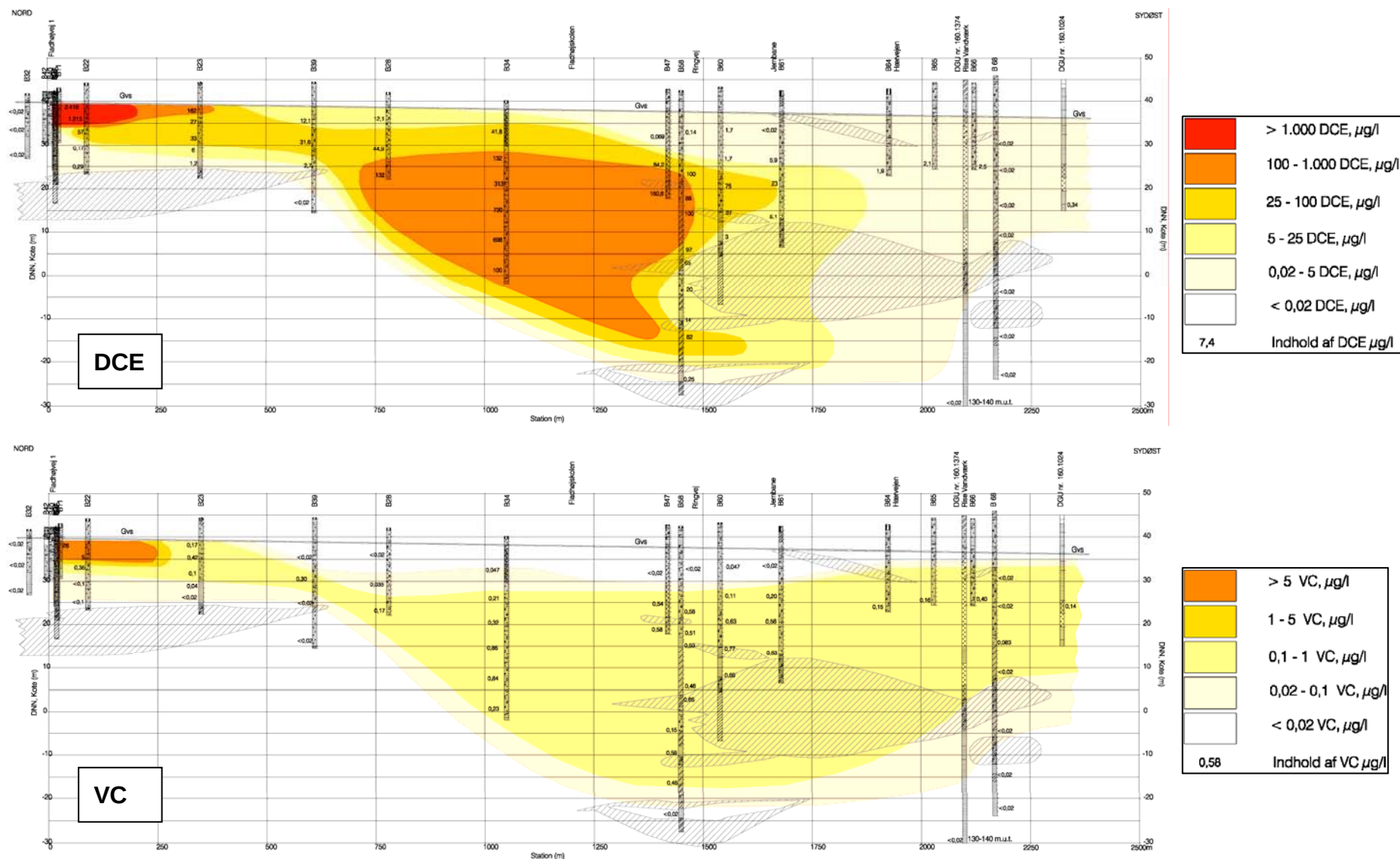
Annexe VIII : Répartition schématique des différents éthènes chlorés dans le plan horizontal (HEDESELSKABET 2005).



Annexe VIII : Répartition schématique des différents éthènes chlorés dans le plan horizontal (HEDESELSKABET 2005).



Annexe IX : Coupe schématique de la répartition des différents éthènes chlorés dans le plan vertical (HEDESELSKABET 2005).



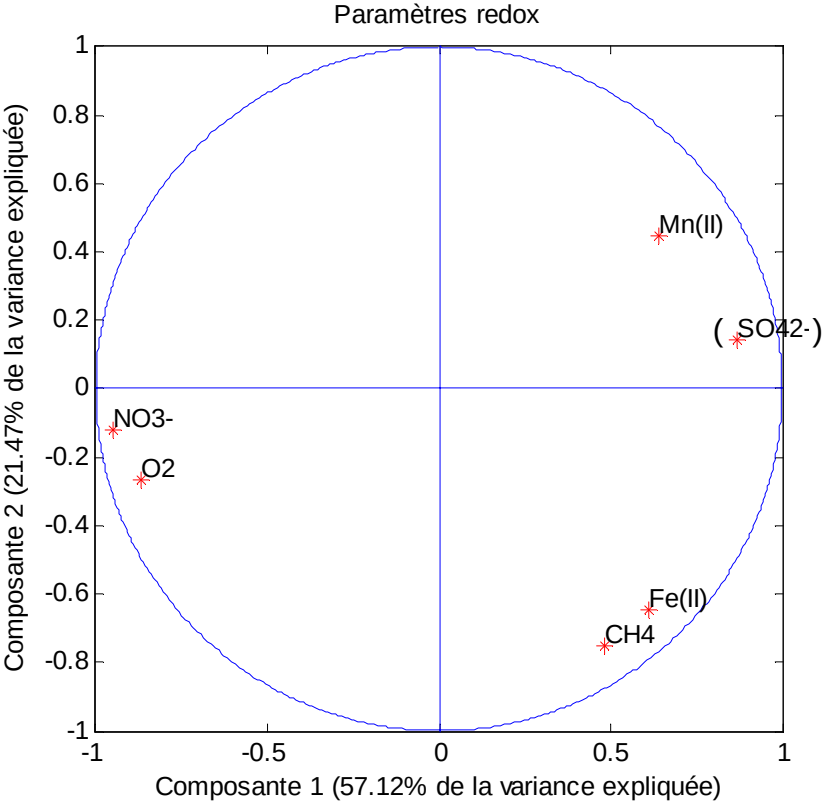
Annexe IX: Coupe schématique de la répartition des différents éthènes chlorés dans le plan vertical (HEDESELSKABET 2005).

Matrice de corrélation						
	O ₂	NO ₃ ⁻	Mn(II)	Fe(II)	SO ₄ ²⁻	CH ₄
O ₂	1.00	0.78	-0.59	-0.33	-0.77	-0.24
NO ₃ ⁻	0.78	1.00	-0.61	-0.50	-0.89	-0.34
Mn(II)	-0.59	-0.61	1.00	0.15	0.37	0.08
Fe(II)	-0.33	-0.50	0.15	1.00	0.39	0.61
SO ₄ ²⁻	-0.77	-0.89	0.37	0.39	1.00	0.25
CH ₄	-0.24	-0.34	0.08	0.61	0.25	1.00

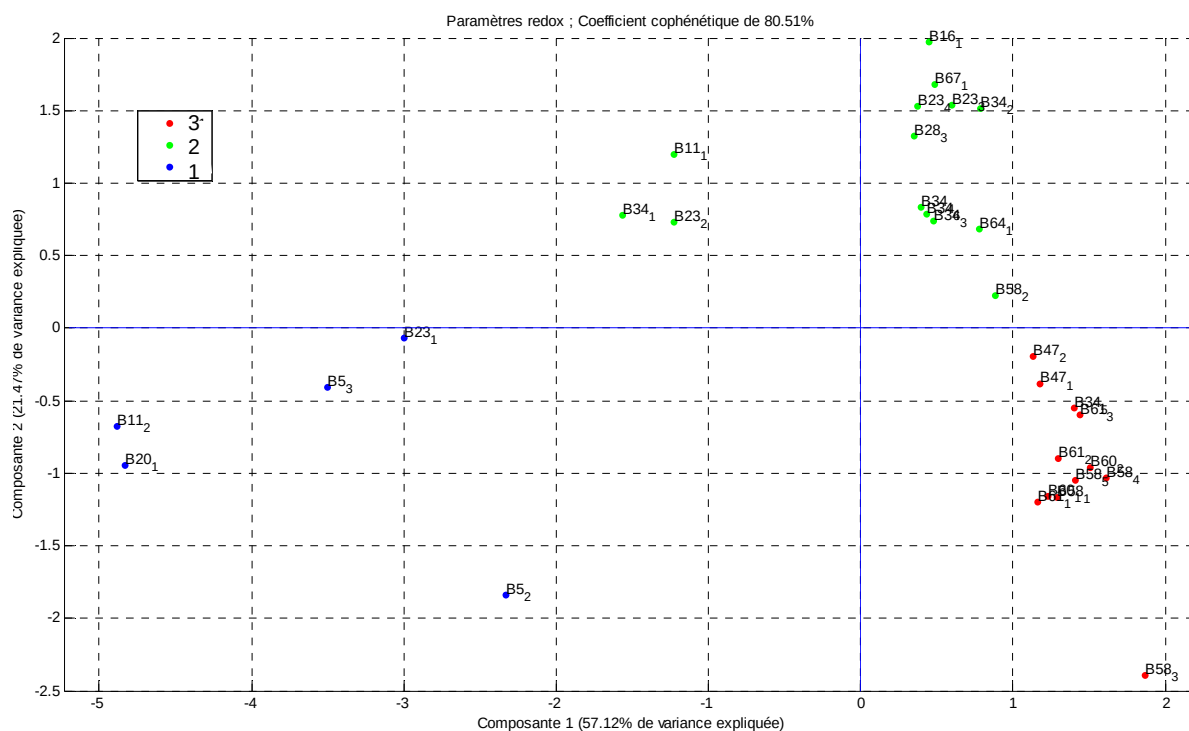
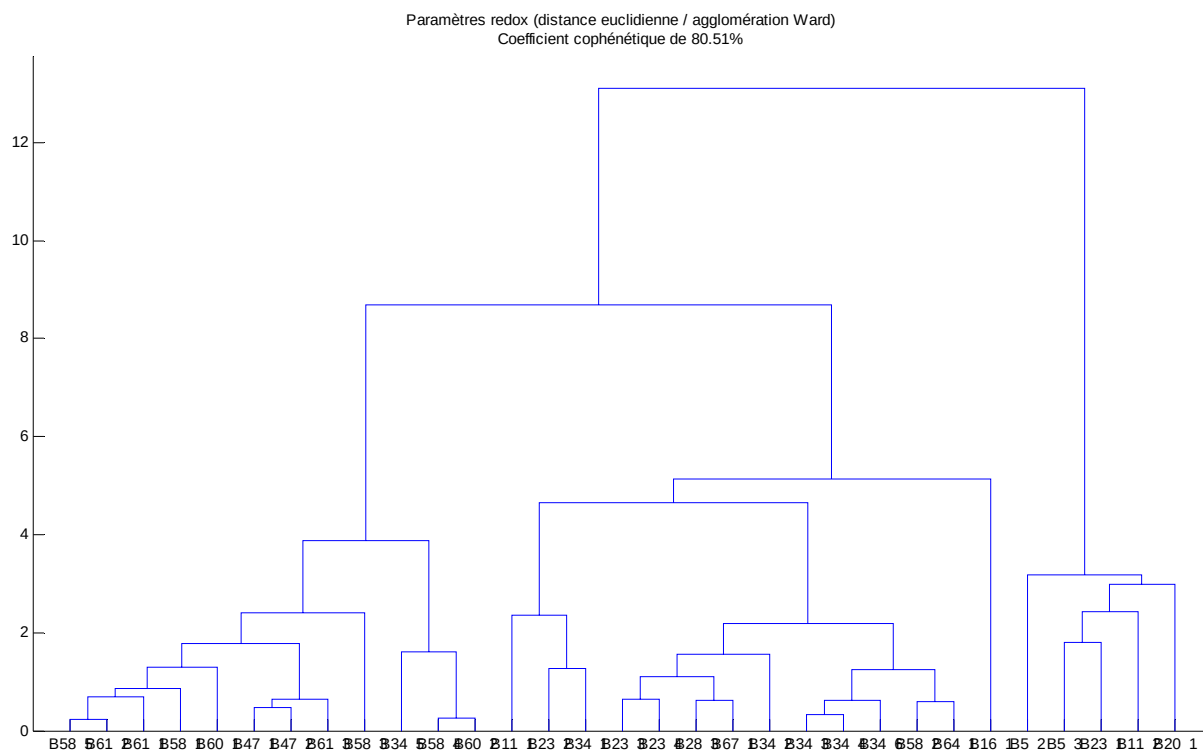
Vecteurs propres						
	6	5	4	3	2	1
O ₂	-0.12	-0.80	0.24	0.09	-0.23	-0.47
NO ₃ ⁻	-0.72	0.43	-0.07	0.11	-0.10	-0.51
Mn(II)	-0.28	-0.16	0.09	0.78	0.39	0.35
Fe(II)	-0.09	0.21	0.72	0.07	-0.57	0.33
SO ₄ ²⁻	-0.61	-0.29	-0.05	-0.55	0.13	0.47
CH ₄	-0.05	-0.11	-0.64	0.25	-0.66	0.26

$r(c_i, x_j) = \sqrt{\lambda_i} \cdot u_{ji}$						
	1	2	3	4	5	6
O ₂	-0.03	-0.38	0.15	0.07	-0.27	-0.87
NO ₃ ⁻	-0.16	0.21	-0.04	0.09	-0.12	-0.95
Mn(II)	-0.06	-0.08	0.06	0.62	0.45	0.64
Fe(II)	-0.02	0.10	0.45	0.05	-0.65	0.61
SO ₄ ²⁻	-0.14	-0.14	-0.03	-0.43	0.15	0.87
CH ₄	-0.01	-0.05	-0.40	0.20	-0.75	0.48

$\lambda_i/6$
0.0084
0.0381
0.0644
0.1032
0.2147
0.5712



Annexe X : Résultats de l’analyse statistique des paramètres redox ; matrice de corrélation, vecteurs propres et valeurs propres, coordonnées des variables sur les composantes principales et cercle de corrélation.



Annexe X : Résultats de l'analyse statistique des paramètres redox ; dendrogramme (distance euclidienne et agglomération selon Ward) et répartition des échantillons et des groupes sur les deux premières composantes principales.

Matrice de corrélation

	PCE	TCE	DCE	VC
PCE	1.00	0.37	-0.96	-0.21
TCE	0.37	1.00	-0.53	-0.18
DCE	-0.96	-0.53	1.00	0.01
VC	-0.21	-0.18	0.01	1.00

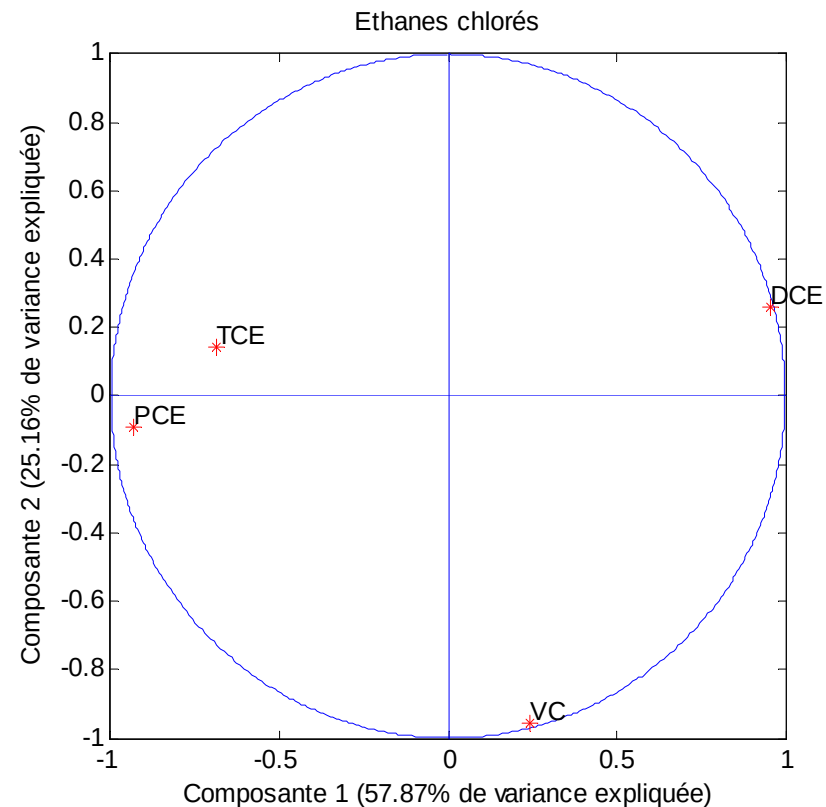
$\lambda_i/4$
0.0000
0.1697
0.2516
0.5787

Vecteurs propres

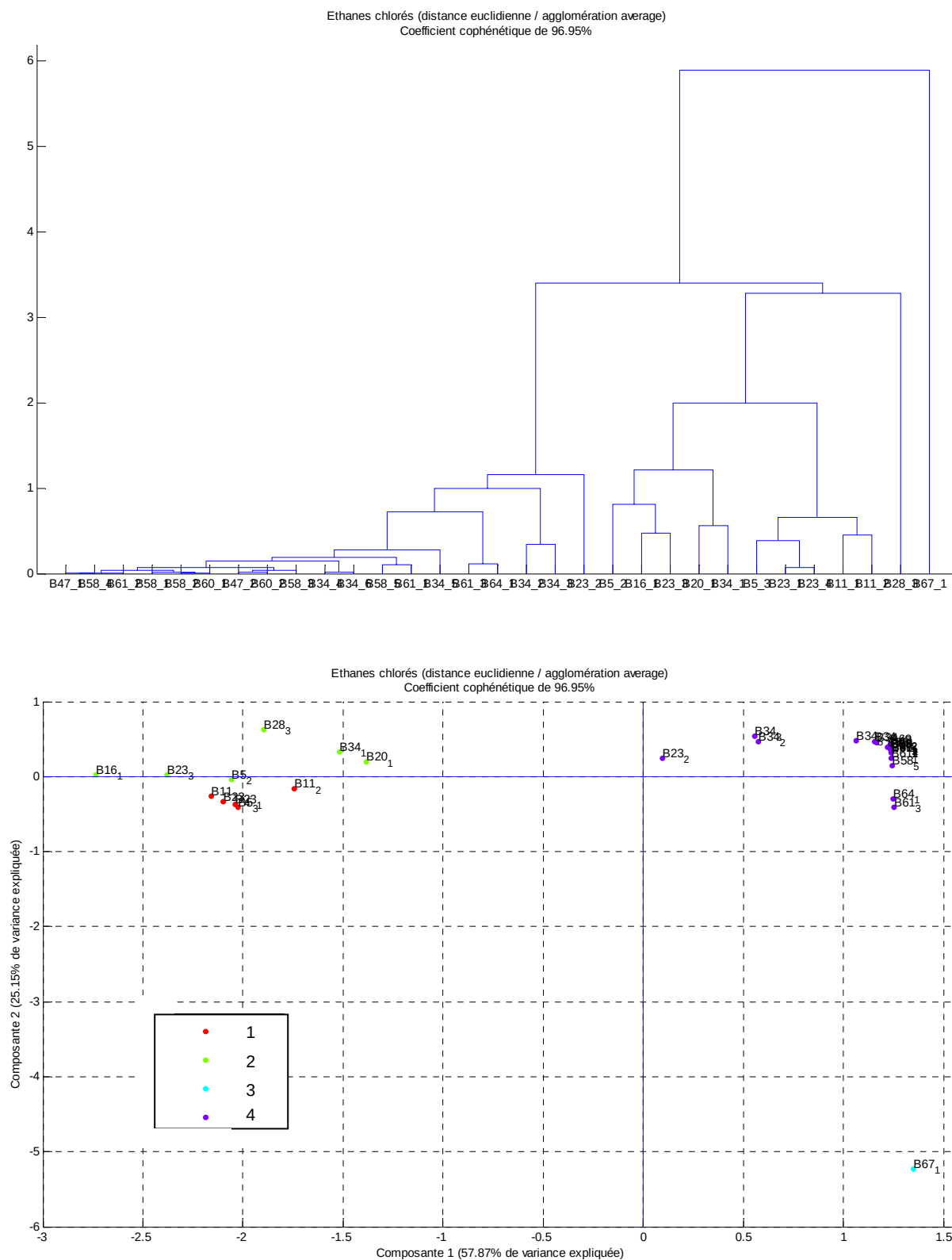
	4	3	2	1
PCE	0.66	0.43	-0.09	-0.61
TCE	0.17	-0.87	0.14	-0.45
DCE	0.72	-0.15	0.26	0.63
VC	0.16	-0.21	-0.95	0.16

 $r(c_j, x_i) = \sqrt{\lambda_i} \cdot u_{ij}$

	1	2	3	4
PCE	0.00	0.35	-0.09	-0.93
TCE	0.00	-0.71	0.14	-0.69
DCE	0.00	-0.12	0.26	0.96
VC	0.00	-0.17	-0.95	0.25



Annexe XI : Résultats de l'analyse statistique des concentrations des éthènes chlorés ; matrice de corrélation, vecteurs propres et valeurs propres, coordonnées des variables sur les composantes principales et cercle de corrélation.



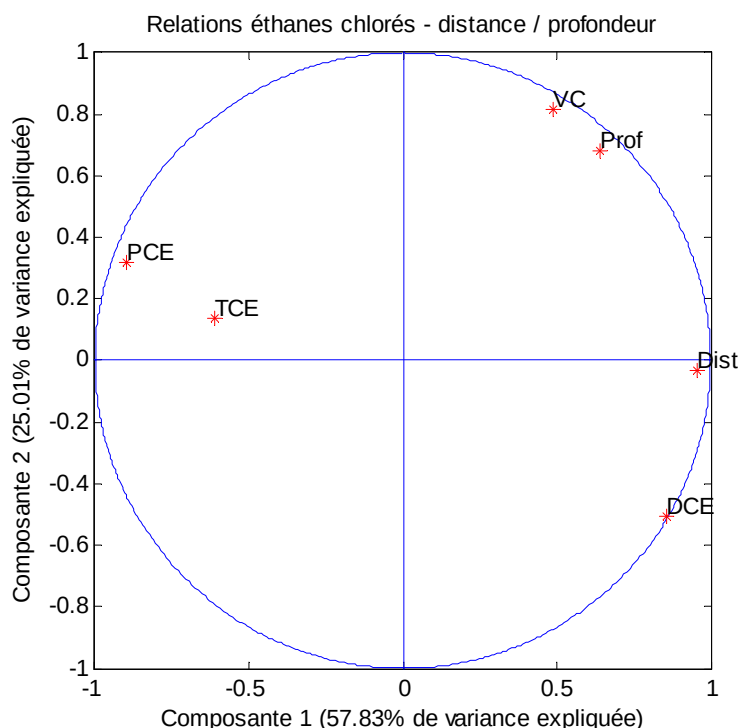
Annexe XI : Résultats de l'analyse statistique des concentrations des éthènes chlorés ; dendrogramme (distance euclidienne et agglomération selon la méthode average) et répartition des échantillons et des groupes sur les deux premières composantes principales.

Matrice de corrélation						
	Dist.	Prof.	PCE	TCE	DCE	VC
Dist.	1.00	0.57	-0.88	-0.48	0.82	0.44
Prof.	0.57	1.00	-0.35	-0.28	0.21	0.76
PCE	-0.88	-0.35	1.00	0.37	-0.96	-0.21
TCE	-0.48	-0.28	0.37	1.00	-0.53	-0.18
DCE	0.82	0.21	-0.96	-0.53	1.00	0.01
VC	0.44	0.76	-0.21	-0.18	0.01	1.00

$\lambda_i/6$
0.0000
0.0151
0.0377
0.1187
0.2501
0.5783

Vecteurs propres						
	6	5	4	3	2	1
Dist.	0.00	-0.84	0.07	-0.17	-0.03	0.51
Prof.	0.00	0.14	-0.74	-0.02	0.56	0.34
PCE	0.66	-0.38	-0.11	0.34	0.26	-0.48
TCE	0.17	-0.02	-0.04	-0.92	0.11	-0.33
DCE	0.72	0.31	-0.04	-0.09	-0.41	0.46
VC	0.16	0.20	0.65	-0.02	0.66	0.26

$r(c_j, x_i) = \sqrt{\lambda_i} \cdot u_i$						
	1	2	3	4	5	6
Dist.	0.00	-0.25	0.03	-0.14	-0.03	0.96
Prof.	0.00	0.04	-0.35	-0.02	0.68	0.64
PCE	0.00	-0.11	-0.05	0.28	0.32	-0.90
TCE	0.00	-0.01	-0.02	-0.78	0.14	-0.61
DCE	0.00	0.09	-0.02	-0.08	-0.51	0.85
VC	0.00	0.06	0.31	-0.02	0.81	0.49



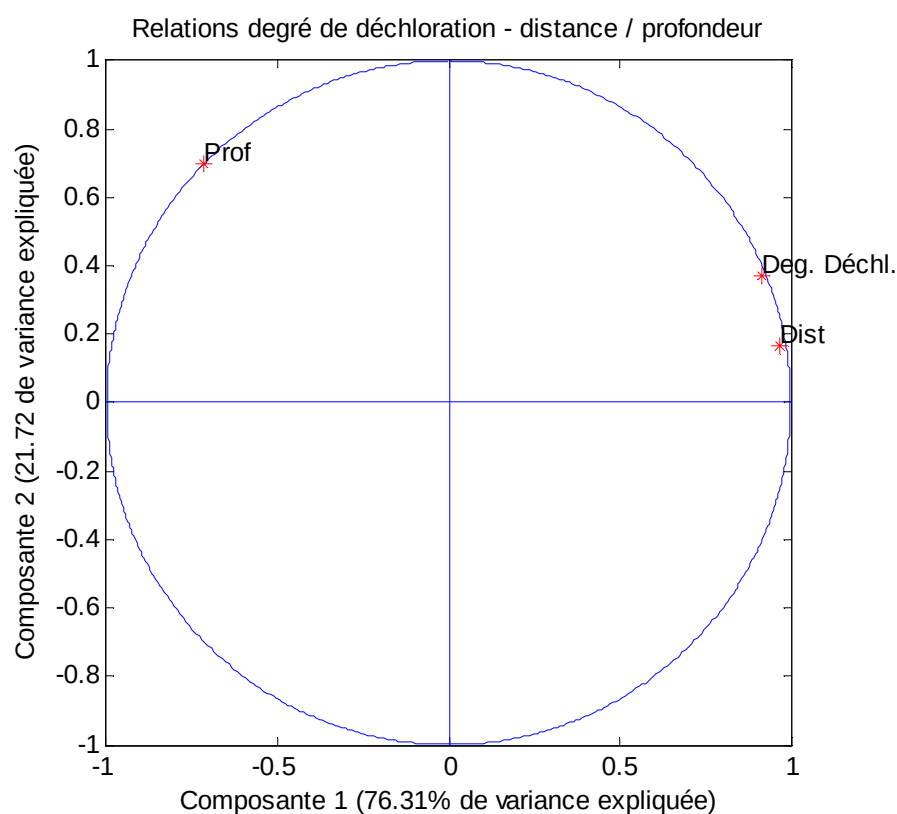
Annexe XI : Résultats de l'analyse statistique des concentrations des éthènes chlorés ; relations entre les éthènes chlorés et la distance / profondeur ; matrice de corrélation, vecteurs propres et valeurs propres, coordonnées des variables sur les composantes principales et cercle de corrélation.

Matrice de corrélation			
	Dist.	Prof.	Deg. Déchl.
Dist.	1.00	-0.57	0.92
Prof.	-0.57	1.00	-0.40
Deg. Déchl.	0.92	-0.40	1.00

$\lambda_i/3$
0.0197
0.2172
0.7631

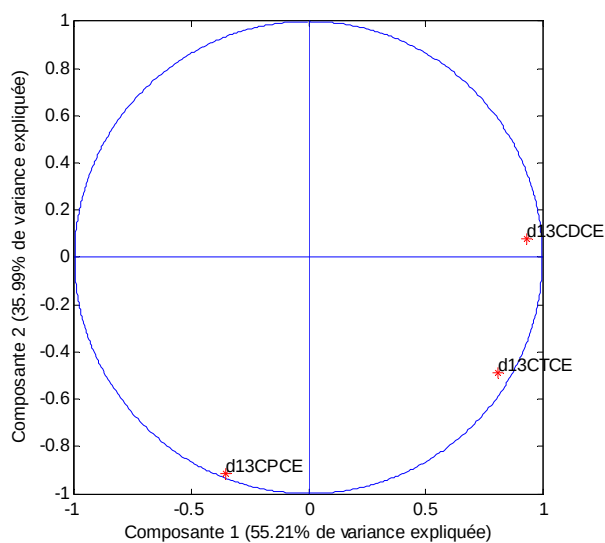
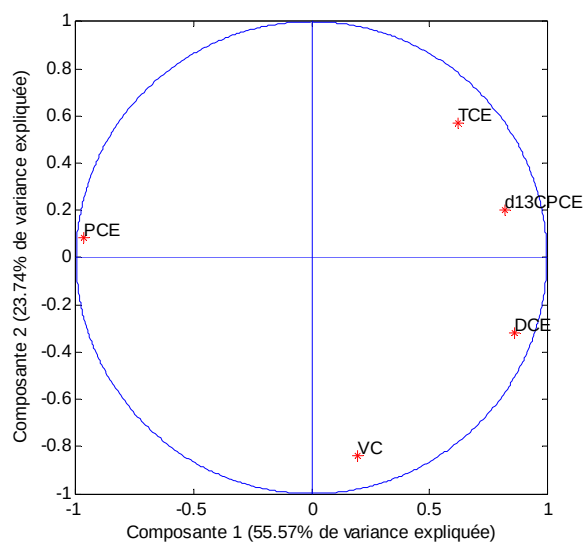
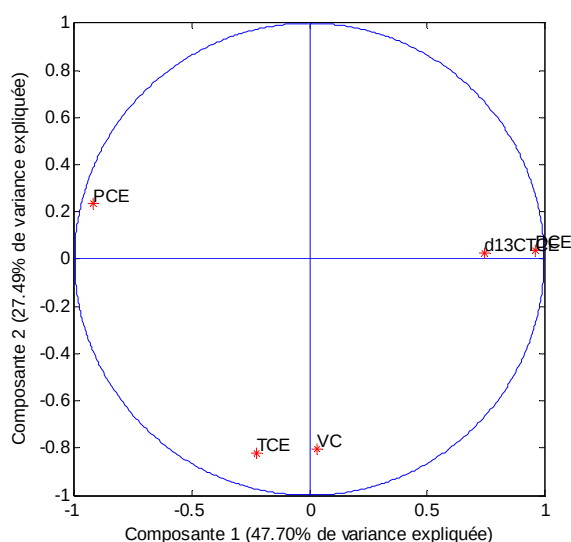
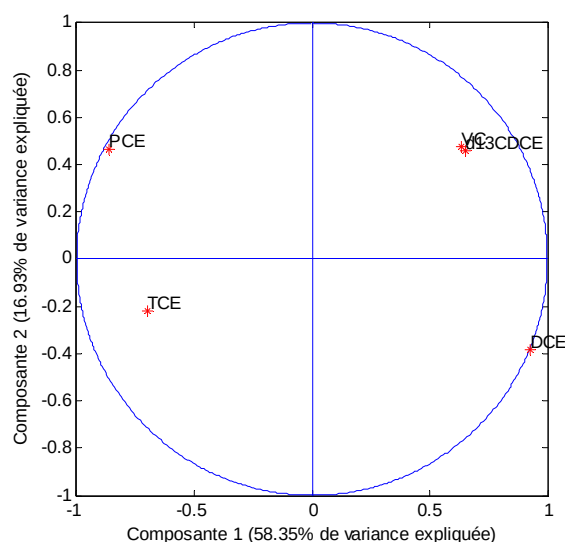
Vecteurs propres			
	3	2	1
Dist.	-0.74	0.21	0.64
Prof.	-0.17	0.87	-0.47
Deg. Déchl.	0.65	0.46	0.61

$r(c_j, x_i) = \sqrt{\lambda_i} \cdot u_i$			
	1	2	3
Dist.	-0.18	0.17	0.97
Prof.	-0.04	0.70	-0.71
Deg. Déchl.	0.16	0.37	0.92



Annexe XI : Résultats de l'analyse statistique des concentrations éthènes chlorés ; relations entre le degré de corrélation et la distance / profondeur ; matrice de corrélation, vecteurs propres et valeurs propres, coordonnées des variables sur les composantes principales et cercle de corrélation.

Rapports isotopiques (15 échantillons utilisés)

Seulement $\delta^{13}\text{C}$ PCE (18 échantillons)Seulement $\delta^{13}\text{C}$ TCE (19 échantillons)Seulement $\delta^{13}\text{C}$ DCE (31 échantillons)

Matrice de corrélation							
	PCE	TCE	DCE	VC	d13CPCE	d13CTCE	d13CDCE
PCE	1.00	0.37	-0.96	-0.21	-0.66	-0.50	-0.39
TCE	0.37	1.00	-0.53	-0.18	0.55	-0.20	-0.40
DCE	-0.96	-0.53	1.00	0.01	0.54	0.55	0.43
VC	-0.21	-0.18	0.01	1.00	0.05	0.07	0.39
d13CPCE	-0.66	0.55	0.54	0.05	1.00	0.10	-0.33
d13CTCE	-0.50	-0.20	0.55	0.07	0.10	1.00	0.25
d13CDCE	-0.39	-0.40	0.43	0.39	-0.33	0.25	1.00

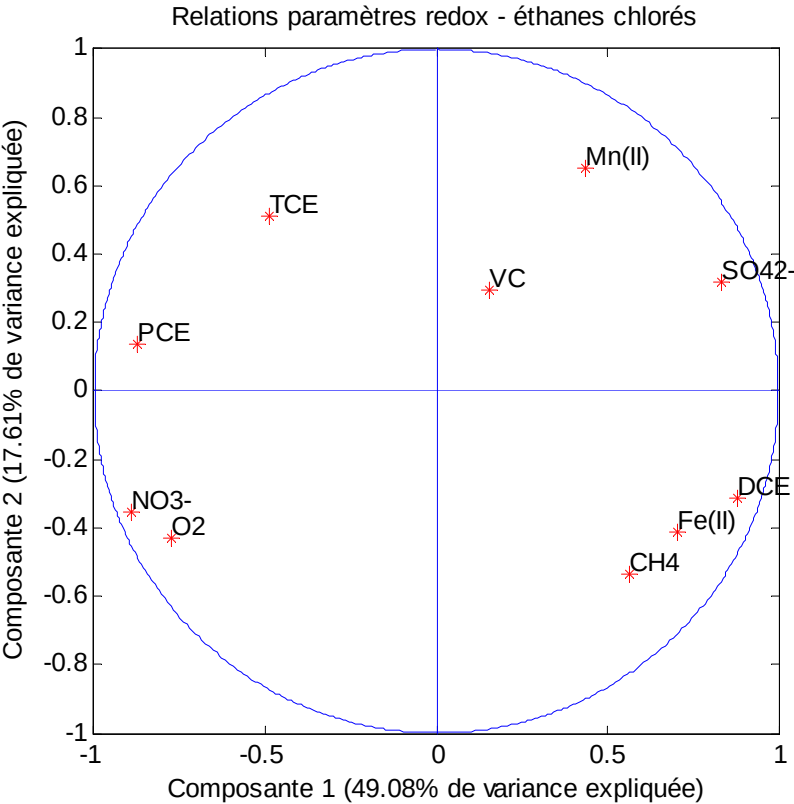
Annexe XII : Résultats de l'analyse statistique des rapports isotopiques du carbone des éthènes chlorés ; matrice de corrélation, cercles de corrélation.

Matrice de corrélation										
	O2	NO3-	Mn(II)	Fe(II)	SO42-	CH4	PCE	TCE	DCE	VC
O2	1,00	0,78	-0,59	-0,33	-0,77	-0,24	0,55	0,22	-0,53	-0,11
NO3-	0,78	1,00	-0,61	-0,50	-0,89	-0,34	0,70	0,21	-0,65	-0,17
Mn(II)	-0,59	-0,61	1,00	0,15	0,37	0,08	-0,20	0,15	0,14	0,03
Fe(II)	-0,33	-0,50	0,15	1,00	0,39	0,61	-0,62	-0,41	0,68	-0,08
SO42-	-0,77	-0,89	0,37	0,39	1,00	0,25	-0,65	-0,31	0,60	0,28
CH4	-0,24	-0,34	0,08	0,61	0,25	1,00	-0,44	-0,43	0,55	-0,19
PCE	0,55	0,70	-0,20	-0,62	-0,65	-0,44	1,00	0,37	-0,96	-0,21
TCE	0,22	0,21	0,15	-0,41	-0,31	-0,43	0,37	1,00	-0,53	-0,18
DCE	-0,53	-0,65	0,14	0,68	0,60	0,55	-0,96	-0,53	1,00	0,01
VC	-0,11	-0,17	0,03	-0,08	0,28	-0,19	-0,21	-0,18	0,01	1,00

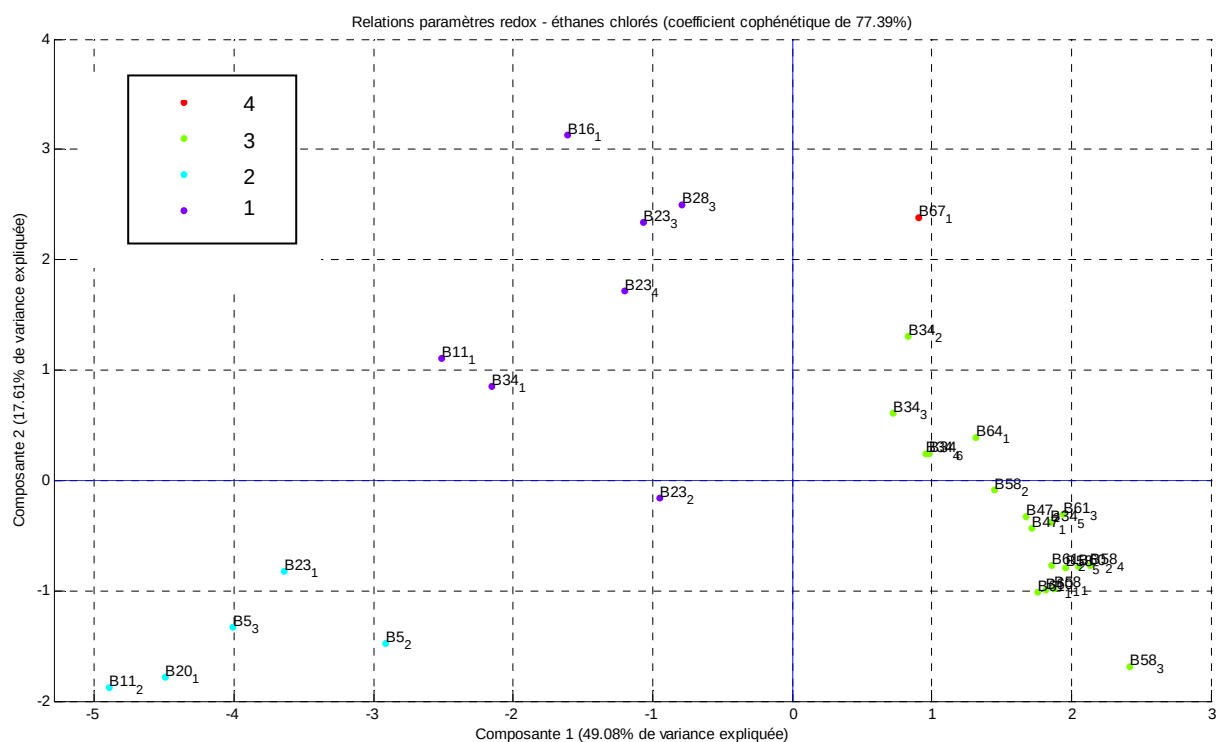
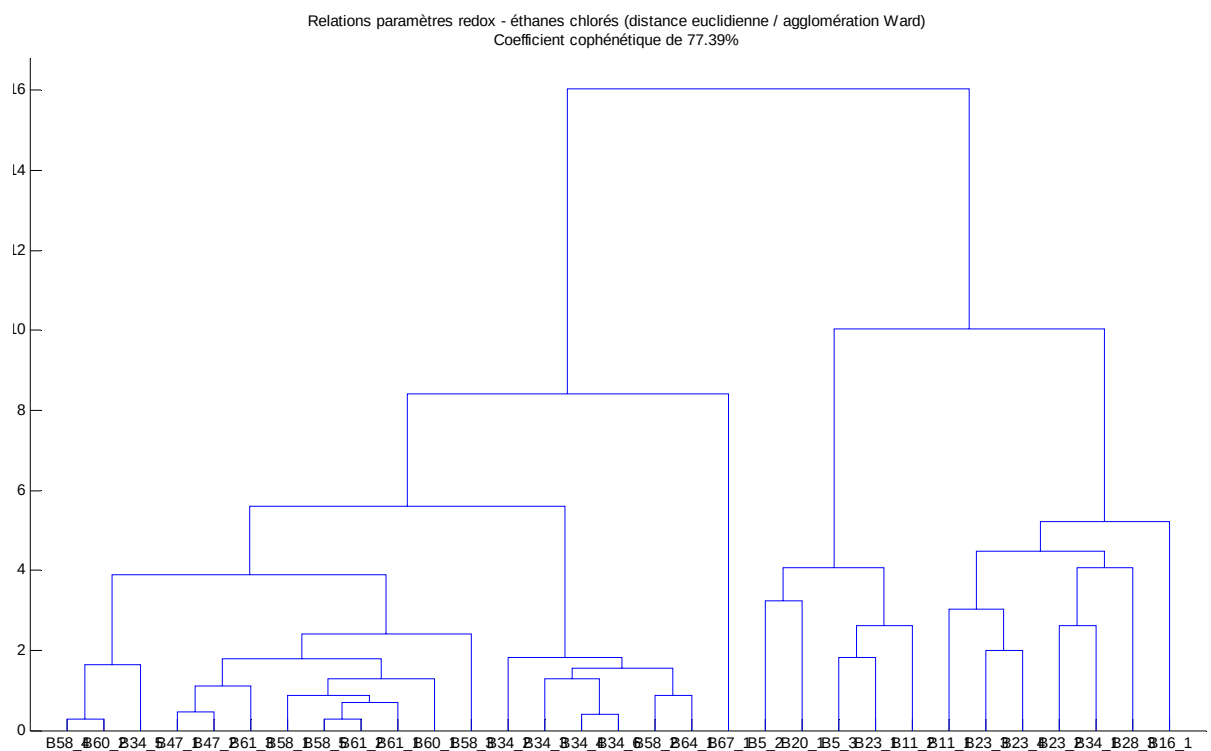
$\lambda_i/10$
0,00
0,00
0,02
0,03
0,04
0,05
0,06
0,12
0,18
0,49

Valeurs propres										
	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
O2	0,00	0,13	0,78	-0,03	0,03	0,33	0,19	0,08	-0,32	-0,35
NO3-	0,00	0,74	-0,42	0,16	0,14	0,00	-0,03	0,06	-0,27	-0,40
Mn(II)	0,00	0,29	0,21	0,28	0,40	0,35	-0,33	-0,36	0,49	0,20
Fe(II)	0,00	0,04	-0,22	-0,65	0,31	0,44	0,07	-0,17	-0,31	0,32
SO42-	0,00	0,58	0,27	-0,39	-0,36	-0,29	0,03	0,16	0,24	0,38
CH4	0,00	0,04	-0,04	0,26	-0,64	0,30	-0,36	-0,28	-0,40	0,26
PCE	-0,66	-0,08	0,02	-0,36	-0,09	-0,07	-0,48	-0,12	0,10	-0,40
TCE	-0,17	0,05	-0,18	-0,03	-0,37	0,32	0,61	-0,36	0,39	-0,22
DCE	-0,72	0,06	0,05	0,33	0,19	-0,13	0,32	0,02	-0,24	0,40
VC	-0,16	-0,03	-0,15	0,06	-0,11	0,53	-0,09	0,77	0,22	0,07

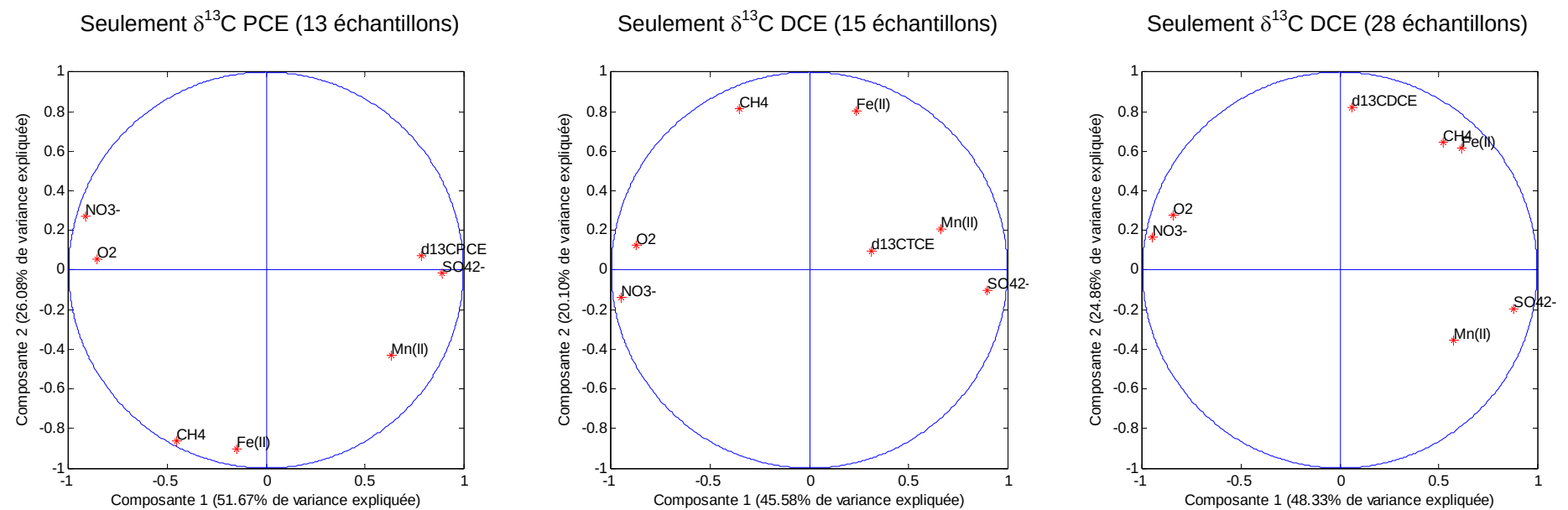
$r(c_j, x_i) = \frac{\lambda_i \cdot u_{ji}}{\sqrt{\lambda_i \cdot u_{ii}}}$										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
O2	0,00	0,03	0,35	-0,02	0,02	0,24	0,15	0,09	-0,43	-0,78
NO3-	0,00	0,15	-0,19	0,09	0,08	0,00	-0,02	0,07	-0,36	-0,89
Mn(II)	0,00	0,06	0,10	0,16	0,24	0,25	-0,26	-0,39	0,65	0,43
Fe(II)	0,00	0,01	-0,10	-0,37	0,19	0,32	0,06	-0,19	-0,41	0,71
SO42-	0,00	0,12	0,12	-0,22	-0,22	-0,22	0,02	0,17	0,32	0,83
CH4	0,00	0,01	-0,02	0,15	-0,39	0,22	-0,28	-0,31	-0,53	0,57
PCE	0,00	-0,02	0,01	-0,21	-0,05	-0,05	-0,38	-0,14	0,14	-0,88
TCE	0,00	0,01	-0,08	-0,02	-0,23	0,23	0,48	-0,39	0,51	-0,49
DCE	0,00	0,01	0,02	0,19	0,12	-0,10	0,25	0,03	-0,31	0,88
VC	0,00	-0,01	-0,07	0,04	-0,07	0,39	-0,07	0,85	0,30	0,15



Annexe XIII : Résultats de l’analyse statistique des comparaisons des paramètres redox et des concentrations des éthanés chlorés ; matrice de corrélation, vecteurs propres et valeurs propres, coordonnées des variables sur les composantes principales et cercle de corrélation.

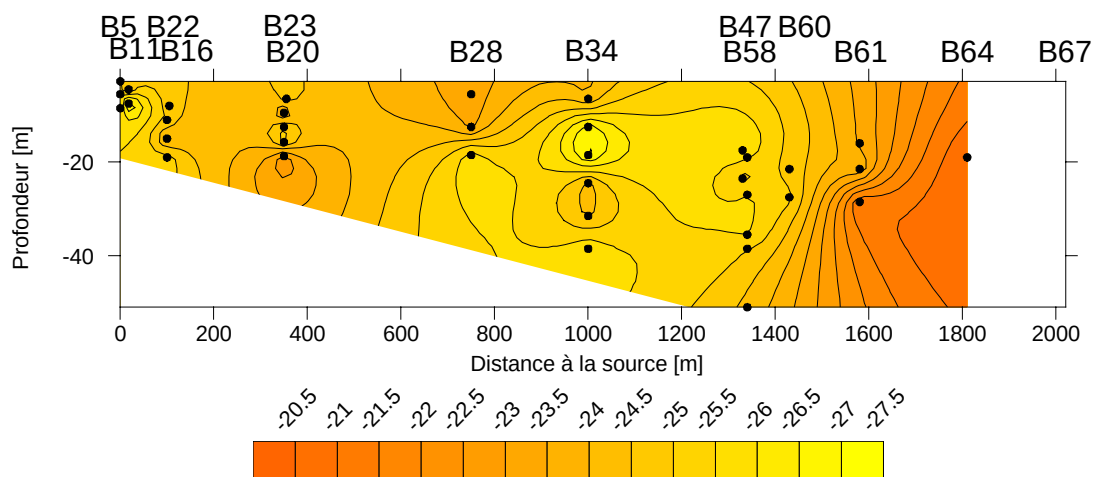


Annexe XIII : Résultats de l'analyse statistique des comparaisons des paramètres redox et des concentrations des éthènes chlorés ; dendrogramme (distance euclidienne et agglomération selon Ward) et répartition des échantillons et des groupes sur les deux premières composantes principales.



Matrice de corrélation									
	O ₂	NO ₃ ⁻	Mn(II)	Fe(II)	SO ₄ ²⁻	CH ₄	d13CPCE	d13CTCE	d13CDCE
O ₂	1.00	0.78	-0.59	-0.33	-0.77	-0.25	-0.55	-0.16	0.09
NO ₃ ⁻	0.78	1.00	-0.62	-0.50	-0.89	-0.36	-0.68	-0.30	0.10
Mn(II)	-0.59	-0.62	1.00	0.15	0.37	0.08	0.24	0.07	-0.05
Fe(II)	-0.33	-0.50	0.15	1.00	0.39	0.61	0.03	0.12	0.43
SO ₄ ²⁻	-0.77	-0.89	0.37	0.39	1.00	0.26	0.67	0.17	-0.16
CH ₄	-0.25	-0.36	0.08	0.61	0.26	1.00	-0.47	-0.09	0.40
d13CPCE	-0.55	-0.68	0.24	0.03	0.67	-0.47	1.00	0.10	-0.33
d13CTCE	-0.16	-0.30	0.07	0.12	0.17	-0.09	0.10	1.00	0.25
d13CDCE	0.09	0.10	-0.05	0.43	-0.16	0.40	-0.33	0.25	1.00

Annexe XIV : Résultats de l'analyse statistique de la comparaison des paramètres redox et des rapports isotopiques du carbone des éthènes chlorés ; matrice de corrélation, cercles de corrélation.



Ech.	distance (m)	z(cm)	$\delta^{13}\text{C}$ total
B5	0	-2.75	-25.0289
B5	0	-5.5	-25.3944
B5	0	-8.5	-25.6016
B11	18	-4.5	-24.5611
B11	18	-7.5	-27.2622
B16	105	-8	-24.716
B22	100	-11	-24.9597
B22	100	-15	-23.811
B22	100	-19	-25.317
B20	355	-6.5	-24.7153
B23	350	-9.5	-23.3971
B23	350	-12.5	-24.9872
B23	350	-15.75	-25.2459
B23	350	-18.75	-22.6272
B28	750	-5.5	-23.328
B28	750	-12.5	-23.3603
B28	750	-18.5	-25.8112
B34	1000	-6.5	-24.0442
B34	1000	-12.5	-26.7606
B34	1000	-18.5	-27.0839
B34	1000	-24.5	-24.3476
B34	1000	-31.5	-24.4251
B34	1000	-38.5	-25.895
B47	1330	-17.5	-26.093
B47	1330	-23.5	-24.802
B58	1340	-19	-25.5029
B58	1340	-27	-25.5386
B58	1340	-35.5	-25.562
B58	1340	-38.5	-24.987
B58	1340	-51	-24.354
B60	1430	-21.5	-24.7749
B60	1430	-27.5	-25.1231
B61	1580	-16	-23.4058
B61	1580	-21.5	-23.9227
B61	1580	-28.5	-21.008
B64	1810	-19	-20.5132
B67	2020	-19	

Annexe XV : Balances isotopiques

Annexe XVI : Codes utilisés lors de la simulation sur PHREEQC-2

```
# ISOTOPE FRACTIONATION REACTIVE TRANSPORT MODEL (IF-RTM) ON SEQUENTIAL CHLORINATED ETHENE DEGRADATION:
# PCE (tetrachloroethene) => TCE (trichloroethene) => cis-DCE (cis-1,2-dichloroethene) => VC (vinylchloride) => ETH
# (ethene)
```

```
PRINT
-reset false
```

```
SOLUTION_MASTER_SPECIES # HERE, THE SOLUTION MASTER SPECIES ARE DEFINED
Chl Chl 0.0 Chl 35.5      # Chloride produced during reductive dechlorination as tracer
Pce_l Pce_l 0.0 Pce_l 166 # 12C-PCE, "light" PCE
Pce_h Pce_h 0.0 Pce_h 167 # 13C-PCE, "heavy" PCE
Tce_l Tce_l 0.0 Tce_l 131.5 # 12C-TCE
Tce_h Tce_h 0.0 Tce_h 132.5 # 13C-TCE
Dce_l Dce_l 0.0 Dce_l 97   # 12C-DCE
Dce_h Dce_h 0.0 Dce_h 98   # 13C-DCE
Vc_l Vc_l 0.0 Vc_l 62.5   # 12C-VC
Vc_h Vc_h 0.0 Vc_h 63.5   # 13C-VC
Eth_l Eth_l 0.0 Eth_l 28   # 12C-ETH
Eth_h Eth_h 0.0 Eth_h 29   # 13C-ETH
```

SOLUTION_SPECIES

```
Pce_l = Pce_l
log_k 0.0
Pce_h = Pce_h
log_k 0.0
Tce_l = Tce_l
log_k 0.0
Tce_h = Tce_h
log_k 0.0
Dce_l = Dce_l
log_k 0.0
Dce_h = Dce_h
log_k 0.0
Vc_l = Vc_l
log_k 0.0
Vc_h = Vc_h
log_k 0.0
Eth_l = Eth_l
log_k 0.0
Eth_h = Eth_h
log_k 0.0
Chl = Chl
log_k 0.0
```

SOLUTION 0

units umol/kgw
Pce_l 578.91

Pce_h 6.34
Tce_l 44.90
Tce_h 0.49
Dce_l 10.49
Dce_h 0.11
Vc_l 0.04
Vc_h 0
Eth_l 0
Eth_h 0
Chl 0

COMPOSITION OF THE SOURCE

Absolute 12C-PCE concentration (d13C, -30.0 ‰; total [PCE], 1000uM; 13C/12C abundance ratio (VPDB) of 1.1237e-2)
Absolute 13C-PCE concentration

SOLUTION 1-100

units umol/kgw
Pce_l 0
Pce_h 0
Tce_l 0
Tce_h 0
Dce_l 0
Dce_h 0
Vc_l 0
Vc_h 0
Eth_l 0
Eth_h 0
Chl 0

INITIAL COMPOSITION OF THE AQUIFER CONSISTING OF 100 "CELLS"

No CAHs are initially present in the pristine aquifer

KINETICS 1-46

Pce_l_rd
-formula Pce_l 1 Chl -1 Tce_l -1
-parms 6.5e-4
Pce_h_rd
-formula Pce_h 1 Chl -1 Tce_h -1
-parms -2.0
Tce_l_rd
-formula Tce_l 1 Chl -1 Dce_l -1
-parms 1.5e-3
Tce_h_rd
-formula Tce_h 1 Chl -1 Dce_h -1
-parms -6.5
Dce_l_rd
-formula Dce_l 1 Chl -1 Vc_l -1
-parms 9.5e-6

HERE, KINETIC RATE PARAMETERS ARE SPECIFIED INCLUDING KINETIC ISOTOPIC ENRICHMENT FACTORS

Reductive dechlorination of "light" PCE
Pce_l is degraded, Tce_l and Chl are produced
first-order degradation rate per day for PCE
Reductive dechlorination of "heavy" PCE
Pce_h is degraded, Tce_h and Chl are produced
kinetic isotopic enrichment factor (epsilon) for PCE

first-order degradation rate per day for TCE

kinetic isotopic enrichment factor (epsilon) for TCE

first-order degradation rate per day for cDCE

```

Dce_h_rd
-formula Dce_h 1 Chl -1 Vc_h -1
-parms -15.5
Vc_l_rd
-formula Vc_l 1 Chl -1 Eth_l -1
-parms 3.0e-4
Vc_h_rd
-formula Vc_h 1 Chl -1 Eth_h -1
-parms 31
KINETICS 47-65 # HERE, KINETIC RATE PARAMETERS ARE SPECIFIED INCLUDING KINETIC ISOTOPIC ENRICHMENT FACTORS
Pce_l_rd
-formula Pce_l 1 Chl -1 Tce_l -1
-parms 6.5e-4
Pce_h_rd
-formula Pce_h 1 Chl -1 Tce_h -1
-parms -2.0
Tce_l_rd
-formula Tce_l 1 Chl -1 Dce_l -1
-parms 1.5e-3
Tce_h_rd
-formula Tce_h 1 Chl -1 Dce_h -1
-parms -6.5
Dce_l_rd
-formula Dce_l 1 Chl -1 Vc_l -1
-parms 2.0e-4
Dce_h_rd
-formula Dce_h 1 Chl -1 Vc_h -1
-parms -15.5
Vc_l_rd
-formula Vc_l 1 Chl -1 Eth_l -1
-parms 1.1e-3
Vc_h_rd
-formula Vc_h 1 Chl -1 Eth_h -1
-parms -31
KINETICS 65-100 # HERE, KINETIC RATE PARAMETERS ARE SPECIFIED INCLUDING KINETIC ISOTOPIC ENRICHMENT FACTORS
Pce_l_rd
-formula Pce_l 1 Chl -1 Tce_l -1
-parms 6.5e-4
Pce_h_rd
-formula Pce_h 1 Chl -1 Tce_h -1
-parms -2.0
Tce_l_rd
-formula Tce_l 1 Chl -1 Dce_l -1
-parms 1.5e-3

```

kinetic isotopic enrichment factor (epsilon) for cDCE

first-order degradation rate per day for VC

kinetic isotopic enrichment factor (epsilon) for VC

Reductive dechlorination of "light" PCE
Pce_l is degraded, Tce_l and Chl are produced
first-order degradation rate per day for PCE
Reductive dechlorination of "heavy" PCE
Pce_h is degraded, Tce_h and Chl are produced
kinetic isotopic enrichment factor (epsilon) for PCE

first-order degradation rate per day for TCE

kinetic isotopic enrichment factor (epsilon) for TCE

first-order degradation rate per day for cDCE

kinetic isotopic enrichment factor (epsilon) for cDCE

first-order degradation rate per day for VC

kinetic isotopic enrichment factor (epsilon) for VC

Reductive dechlorination of "light" PCE
Pce_l is degraded, Tce_l and Chl are produced
first-order degradation rate per day for PCE
Reductive dechlorination of "heavy" PCE
Pce_h is degraded, Tce_h and Chl are produced
kinetic isotopic enrichment factor (epsilon) for PCE

first-order degradation rate per day for TCE

```

Tce_h_rd
-formula Tce_h 1 Chl -1 Dce_h -1
-params -6.5                                     # kinetic isotopic enrichment factor (epsilon) for TCE
Dce_l_rd
-formula Dce_l 1 Chl -1 Vc_l -1
-params 2.0e-4                                   # first-order degradation rate per day for cDCE
Dce_h_rd
-formula Dce_h 1 Chl -1 Vc_h -1
-params -15.5                                   # kinetic isotopic enrichment factor (epsilon) for cDCE
Vc_l_rd
-formula Vc_l 1 Chl -1 Eth_l -1
-params 5.1e-4                                   # first-order degradation rate per day for VC
Vc_h_rd
-formula Vc_h 1 Chl -1 Eth_h -1
-params -31                                     # kinetic isotopic enrichment factor (epsilon) for VC

RATES                                           # HERE, THE RATE EXPRESSIONS ARE DEFINED
Pce_l_rd
-start
5 if (tot("Pce_l")+tot("Pce_h")) < 1e-9 then goto 60
10 rate = parm(1)*(tot("Pce_l")+tot("Pce_h"))
20 ratio = tot("Pce_l")/(tot("Pce_l")+tot("Pce_h"))
30 moles = -ratio * rate * time
40 put(rate, 1)
50 put(ratio, 2)
60 save moles
-end
Pce_h_rd
-start
5 if (tot("Pce_l")+tot("Pce_h")) < 1e-9 then goto 40
10 rate = get(1)
20 ratio = 1-get(2)
30 moles = - ((parm(1)/1000)+1) * ratio * rate * time
40 save moles
-end
Tce_l_rd
-start
5 if (tot("Tce_l")+tot("Tce_h")) < 1e-9 then goto 60
10 rate = parm(1)*(tot("Tce_l")+tot("Tce_h"))
20 ratio = tot("Tce_l")/(tot("Tce_l")+tot("Tce_h"))
30 moles = -ratio * rate * time
40 put(rate, 3)
50 put(ratio, 4)
60 save moles
-end

```

```
Tce_h_rd
-start
5 if (tot("Tce_l")+tot("Tce_h")) < 1e-9 then goto 40
10 rate = get(3)
20 ratio = 1-get(4)
30 moles = - ((parm(1)/1000)+1) * ratio * rate * time
40 save moles
-end
Dce_l_rd
-start
5 if (tot("Dce_l")+tot("Dce_h")) < 1e-9 then goto 60
10 rate = parm(1)*(tot("Dce_l")+tot("Dce_h"))
20 ratio = tot("Dce_l")/(tot("Dce_l")+tot("Dce_h"))
30 moles = -ratio * rate * time
40 put(rate, 5)
50 put(ratio, 6)
60 save moles
-end
Dce_h_rd
-start
5 if (tot("Dce_l")+tot("Dce_h")) < 1e-9 then goto 40
10 rate = get(5)
20 ratio = 1-get(6)
30 moles = - ((parm(1)/1000)+1) * ratio * rate * time
40 save moles
-end
Vc_l_rd
-start
5 if (tot("Vc_l")+tot("Vc_h")) < 1e-9 then goto 60
10 rate = parm(1)*(tot("Vc_l")+tot("Vc_h"))
20 ratio = tot("Vc_l")/(tot("Vc_l")+tot("Vc_h"))
30 moles = -ratio * rate * time
40 put(rate, 7)
50 put(ratio, 8)
60 save moles
-end
Vc_h_rd
-start
5 if (tot("Vc_l")+tot("Vc_h")) < 1e-9 then goto 40
10 rate = get(7)
20 ratio = 1-get(8)
30 moles = - ((parm(1)/1000)+1) * ratio * rate * time
40 save moles
-end
```

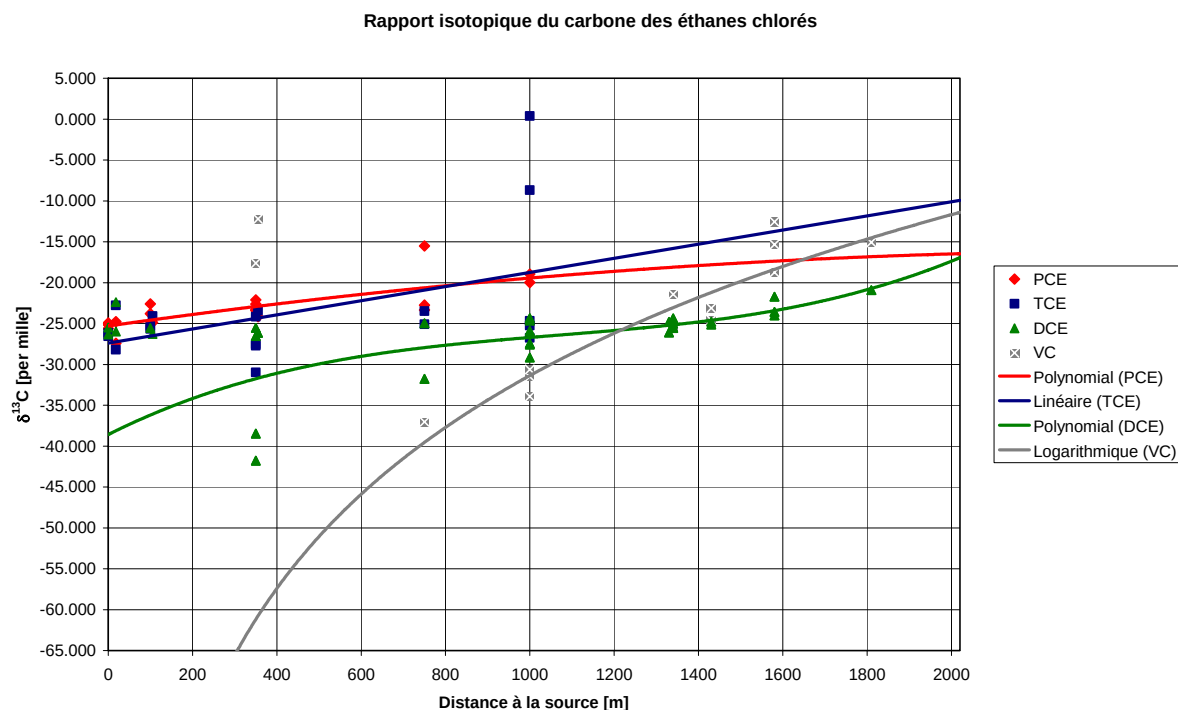
```

TRANSPORT                # HERE, TRANSPORT PARAMETERS ARE DEFINED
-cells 100                # Column consisting of 100 "cells"
-shifts 136               # 136 advective time steps
-flow_direction forward
-time_step 104            # Time step in days (= total time / 100 shifts)
-boundary_conditions flux flux # Boundary conditions for first and last cell
-diffusion_coefficient 2.6e-5 # Diffusion coefficient (m2 per day)
-lengths 25               # Cell length for a flow velocity of 0.24m per day
-dispersivities 1         # Dispersivity (m)
END
TRANSPORT                # RESULTS OF THE LAST TRANSPORT STEP ARE PLOTTED USING USER_GRAPH
-shifts 1                 # Advective time step no 137

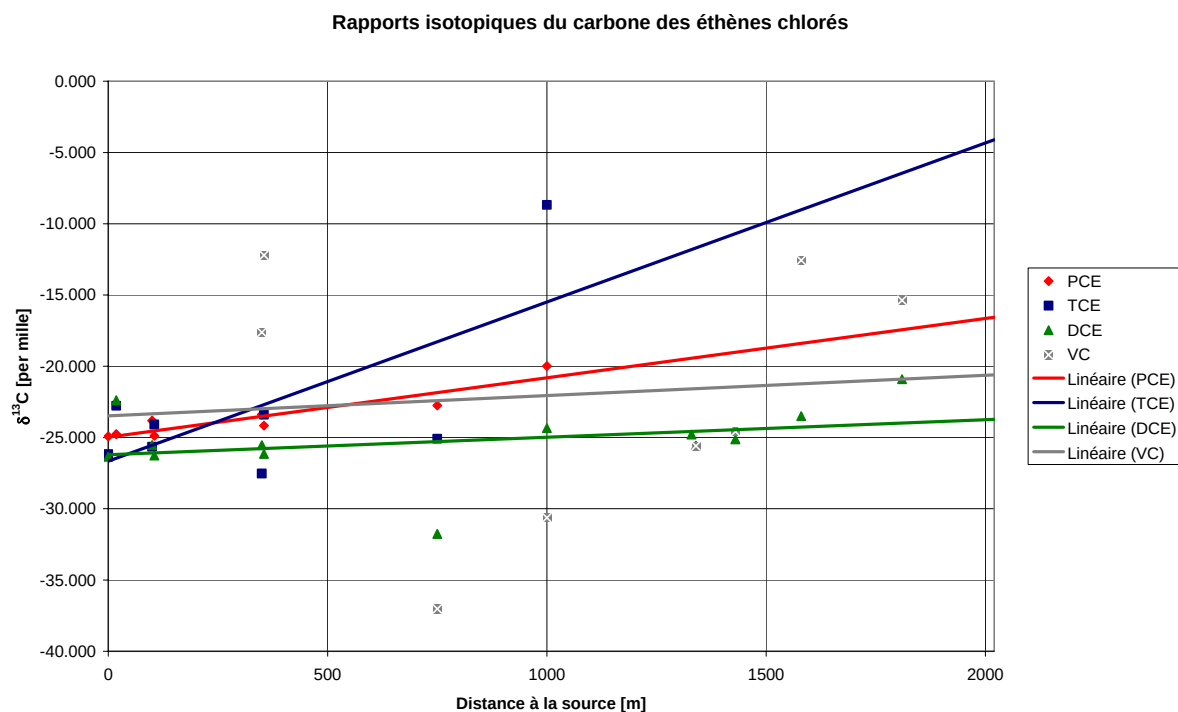
USER_GRAPH
-headings distance PCE TCE DCE VC ETH 13C_PCE 13C_TCE 13C_DCE 13C_VC 13C_ETH
-axis_scale x_axis 0 2100 100
-axis_scale y_axis 0 1000 100
-axis_scale sy_axis -70 10 10
-chart_title "Sequential CAH degradation including isotope fractionation"
-axis_titles "Distance from source (m)" "Concentration (umol/l)" "Isotopic ratio (delta 13C, promille)"
-initial_solutions false
-start
10 GRAPH_X dist
20 GRAPH_Y (tot("Pce_h")+tot("Pce_l"))*1e6 # Plots as umol/l
30 GRAPH_Y (tot("Tce_h")+tot("Tce_l"))*1e6
40 GRAPH_Y (tot("Dce_h")+tot("Dce_l"))*1e6
50 GRAPH_Y (tot("Vc_h")+tot("Vc_l"))*1e6
60 GRAPH_Y (tot("Eth_h")+tot("Eth_l"))*1e6
100 GRAPH_SY 1000*(((tot("Pce_h")/tot("Pce_l"))/0.011237)-1) # Abundance ratio 13C/12C VPDB = 1.1237e-2
110 GRAPH_SY 1000*(((tot("Tce_h")/tot("Tce_l"))/0.011237)-1)
120 GRAPH_SY 1000*(((tot("Dce_h")/tot("Dce_l"))/0.011237)-1)
130 GRAPH_SY 1000*(((tot("Vc_h")/tot("Vc_l"))/0.011237)-1)
140 GRAPH_SY 1000*(((tot("Eth_h")/tot("Eth_l"))/0.011237)-1)
-end
END                        # END OF PHREEQC INPUT FILE

```

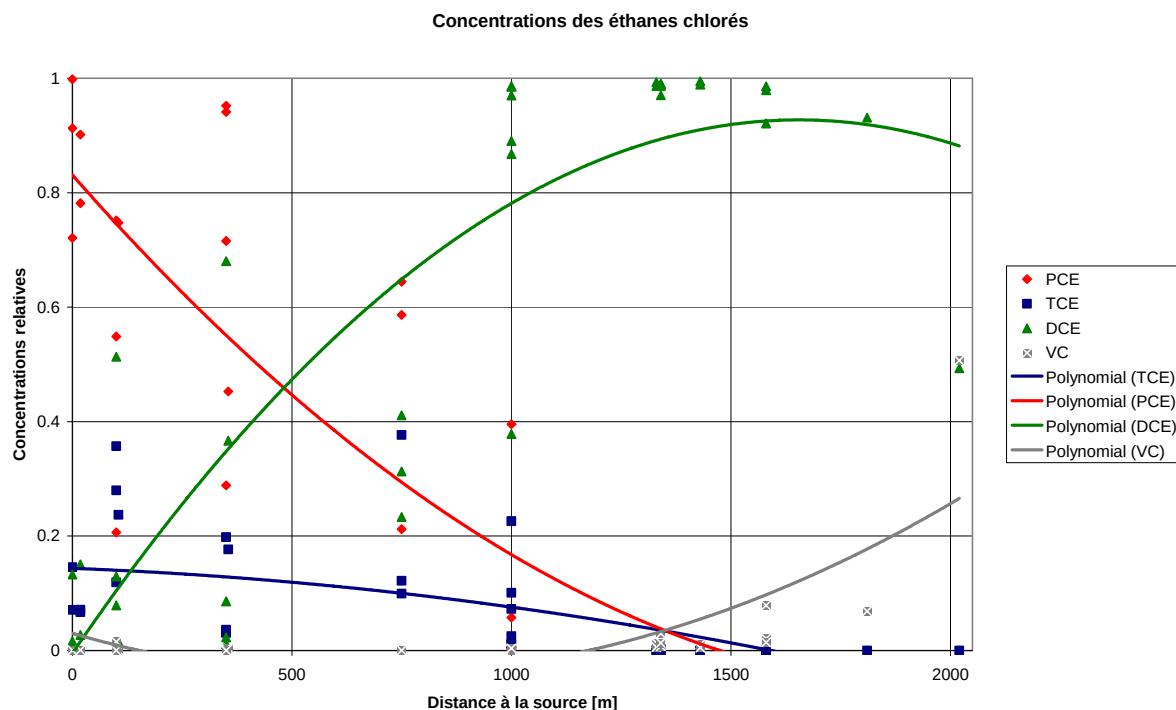
Annexe XVI : Codes utilisés lors de la simulation sur PHREEQC-2



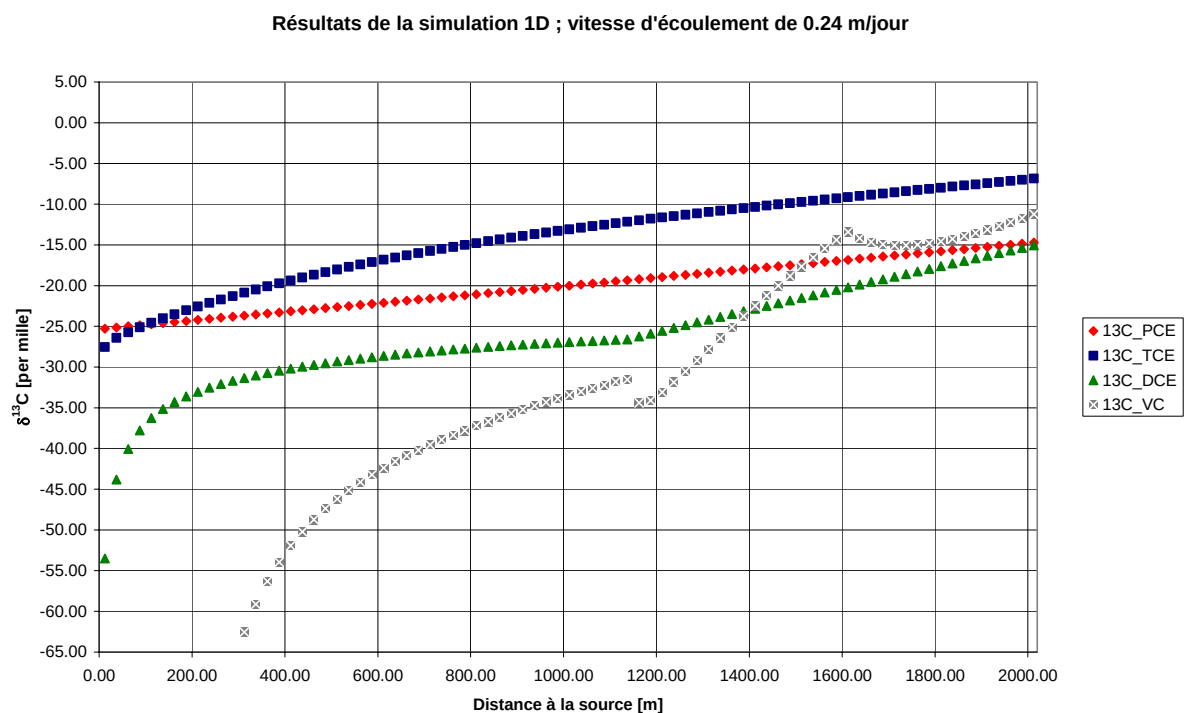
Annexe XVII : Rapports isotopiques du carbone des éthanés chlorés en fonction de la distance (résultats des analyses).



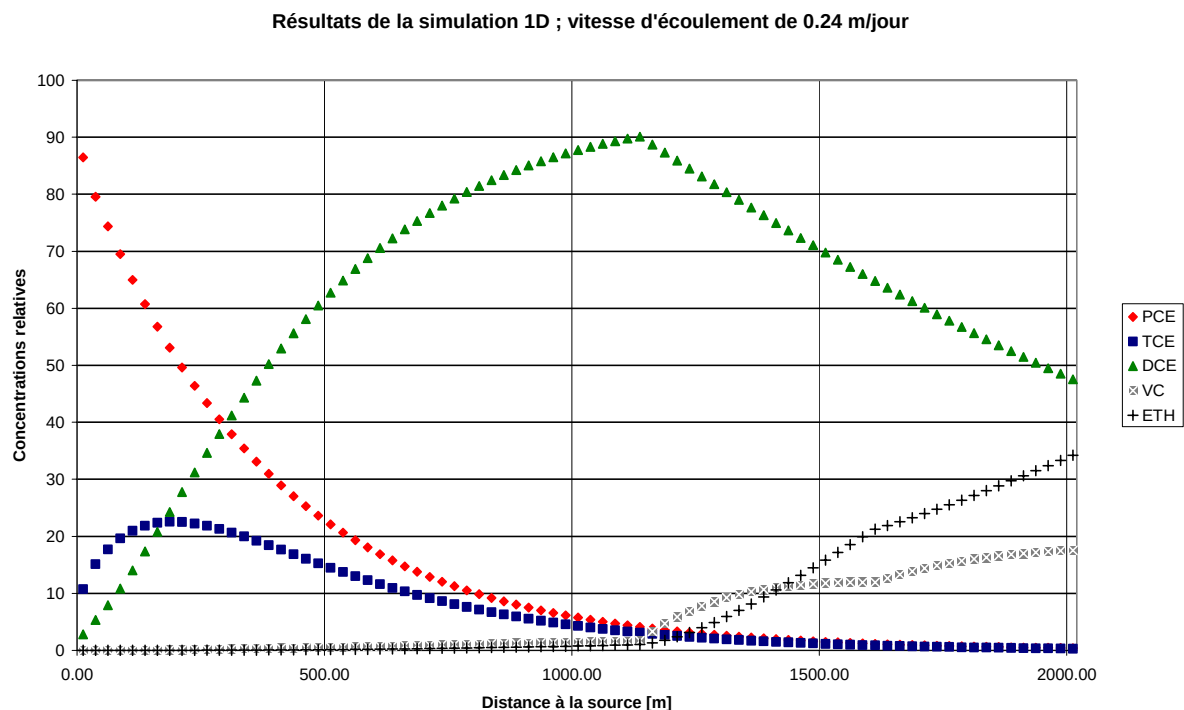
Annexe XVII : Rapports isotopiques du carbone des éthanés chlorés en fonction de la distance (résultat des analyses) en ne prenant en compte que les valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ obtenues pour les concentrations maximales de chaque points de mesure.



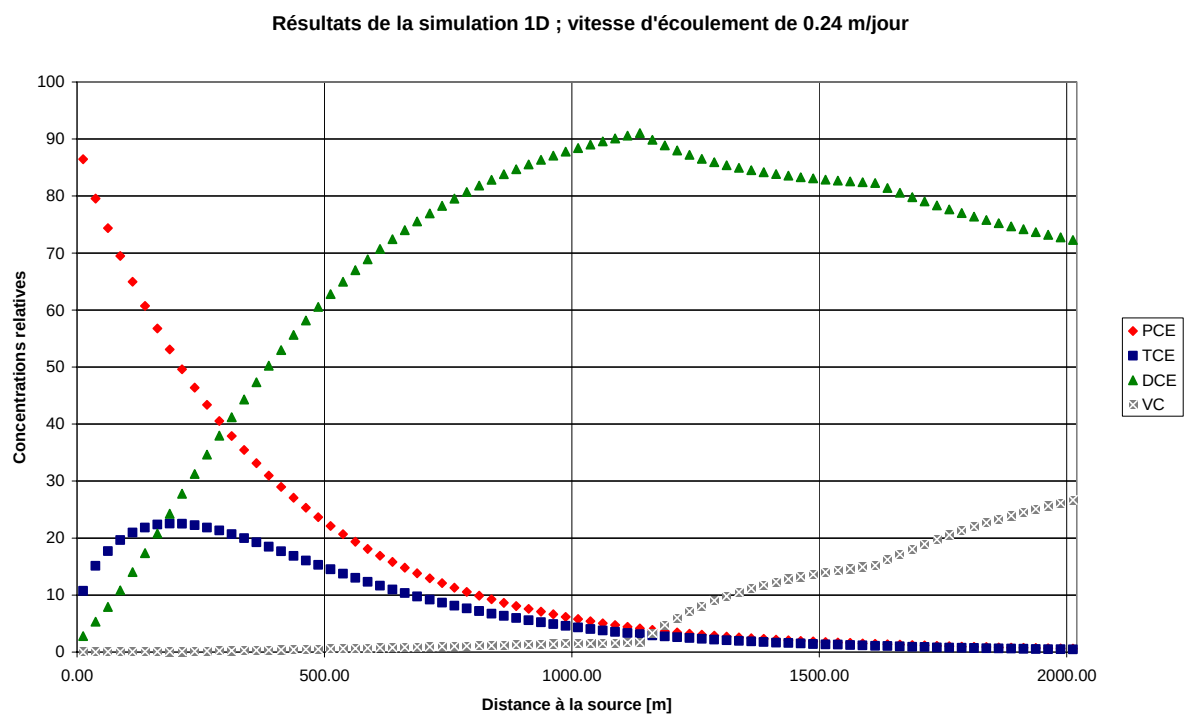
Annexe XVII : Concentrations relatives des éthanes chlorés en fonction de la distance (résultat des analyses).



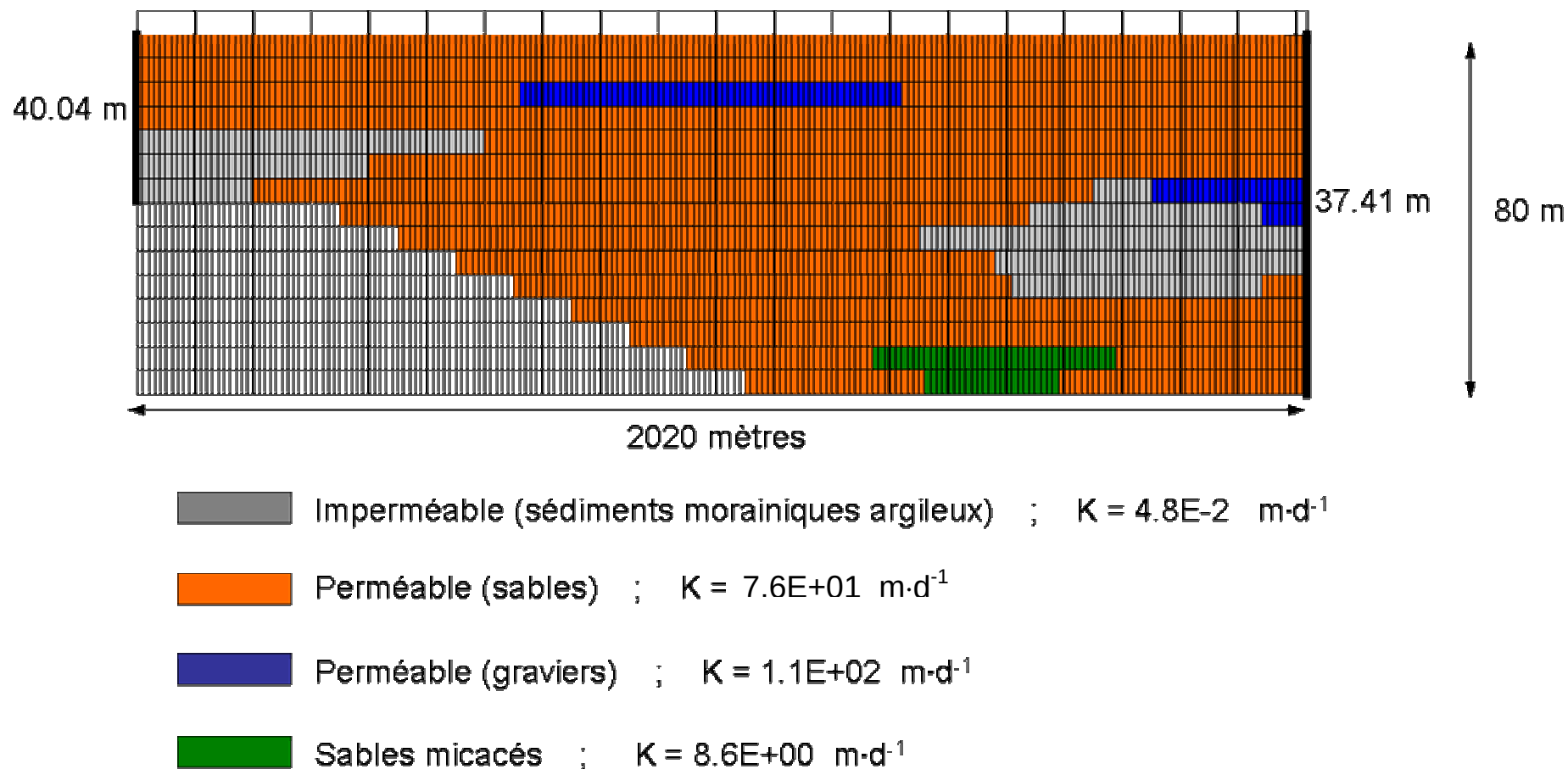
Annexe XVII : Résultat de la simulation 1D sur PHREEQC. Rapports isotopiques du carbone des éthènes chlorés en fonction de la distance.



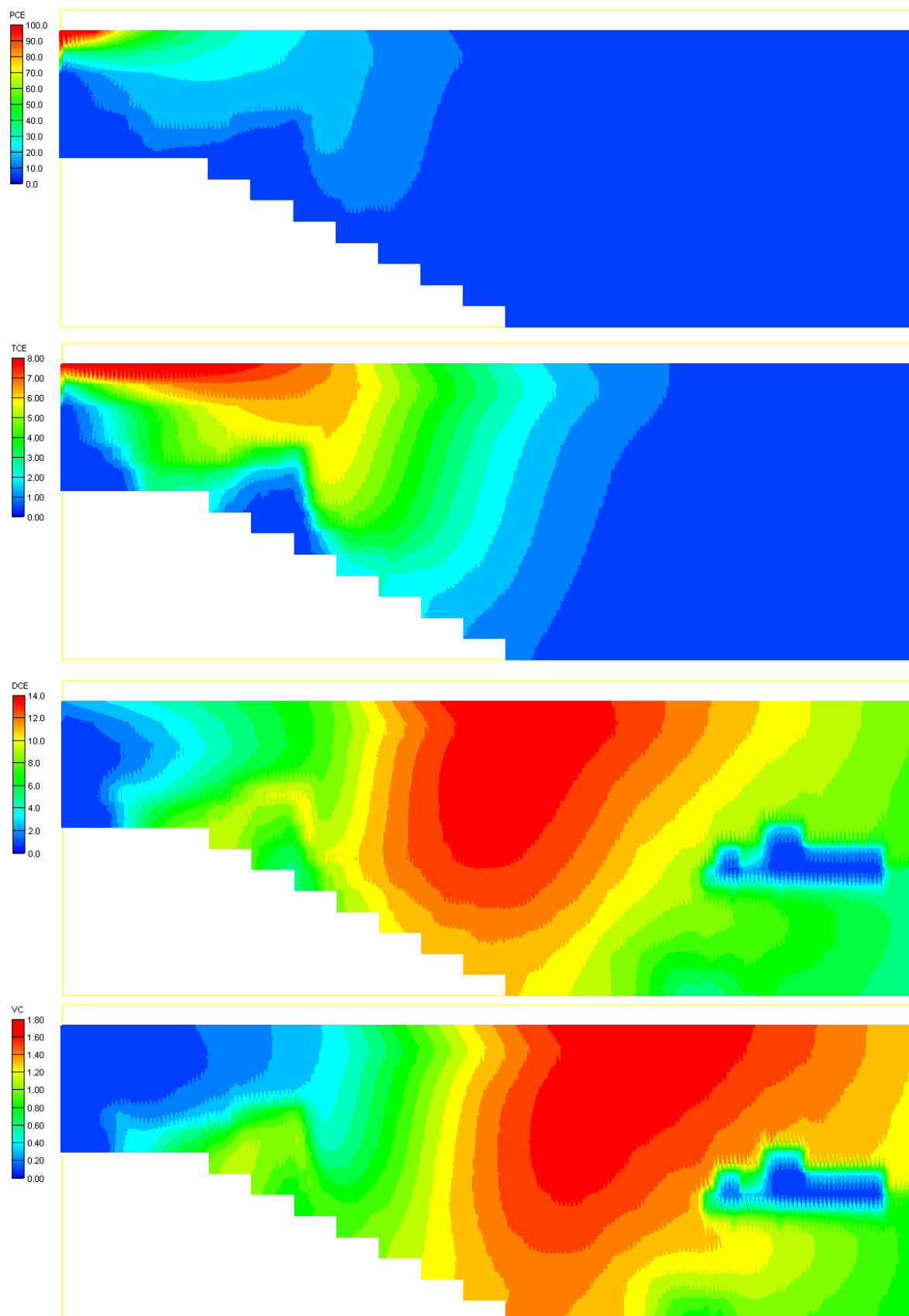
Annexe XVII : Résultat de la simulation 1D sur PHREEQC. Concentrations relatives des éthanés chlorés en fonction de la distance.



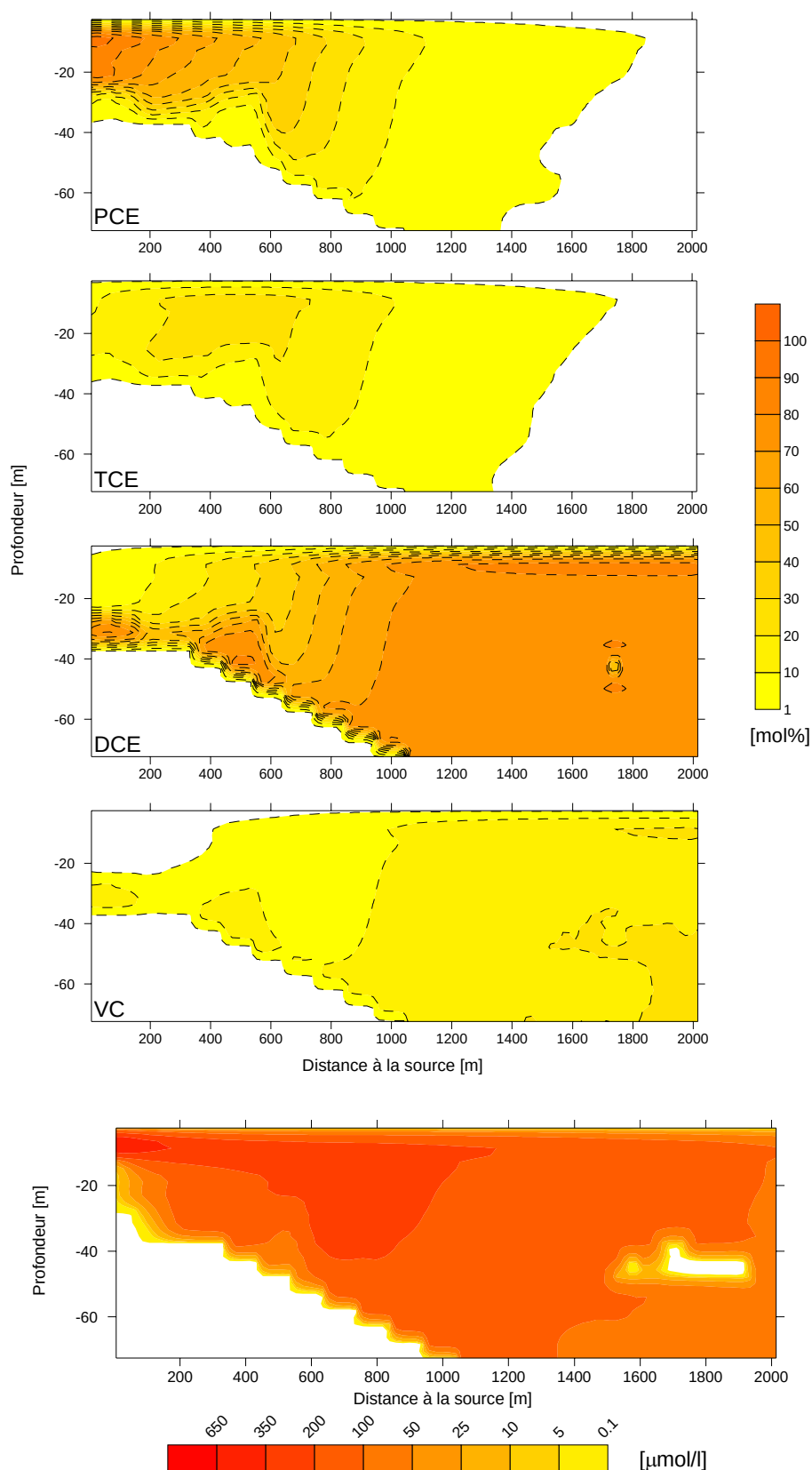
Annexe XVII : Résultat de la simulation 1D sur PHREEQC. Concentrations relatives des éthanés chlorés en fonction de la distance.



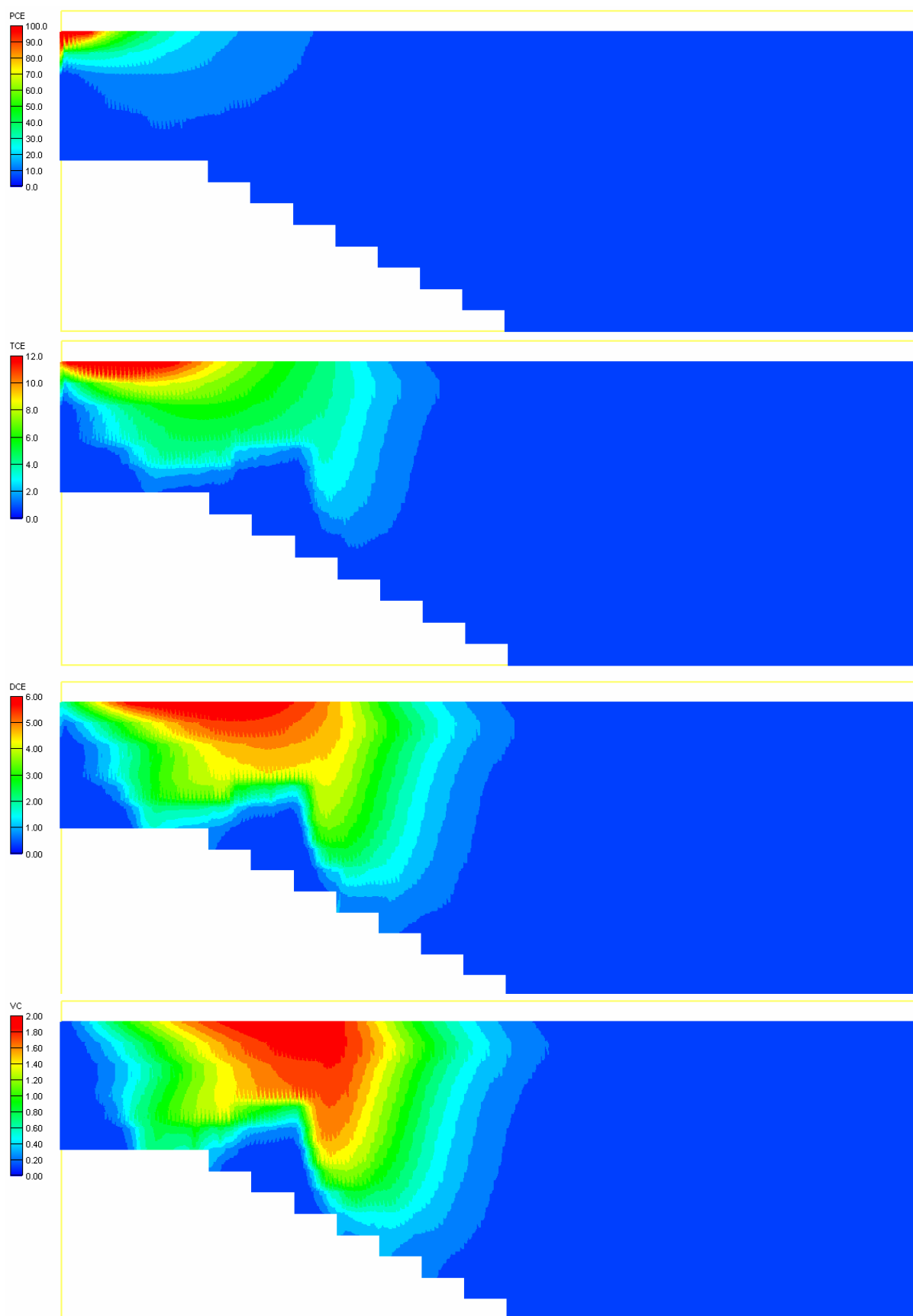
Annexe XVIII : Modèle conceptuel de la modélisation 2D réalisée sur Modflow, Modpath et RT3D (15 lignes, 1 row, 202 colonnes ; hauteur des lignes de 5 mètres et largeur des cellules de 10 mètres ; taille totale du domaine de 75 X 2020 mètres ; les cellules blanches représentent les cellules inactives).



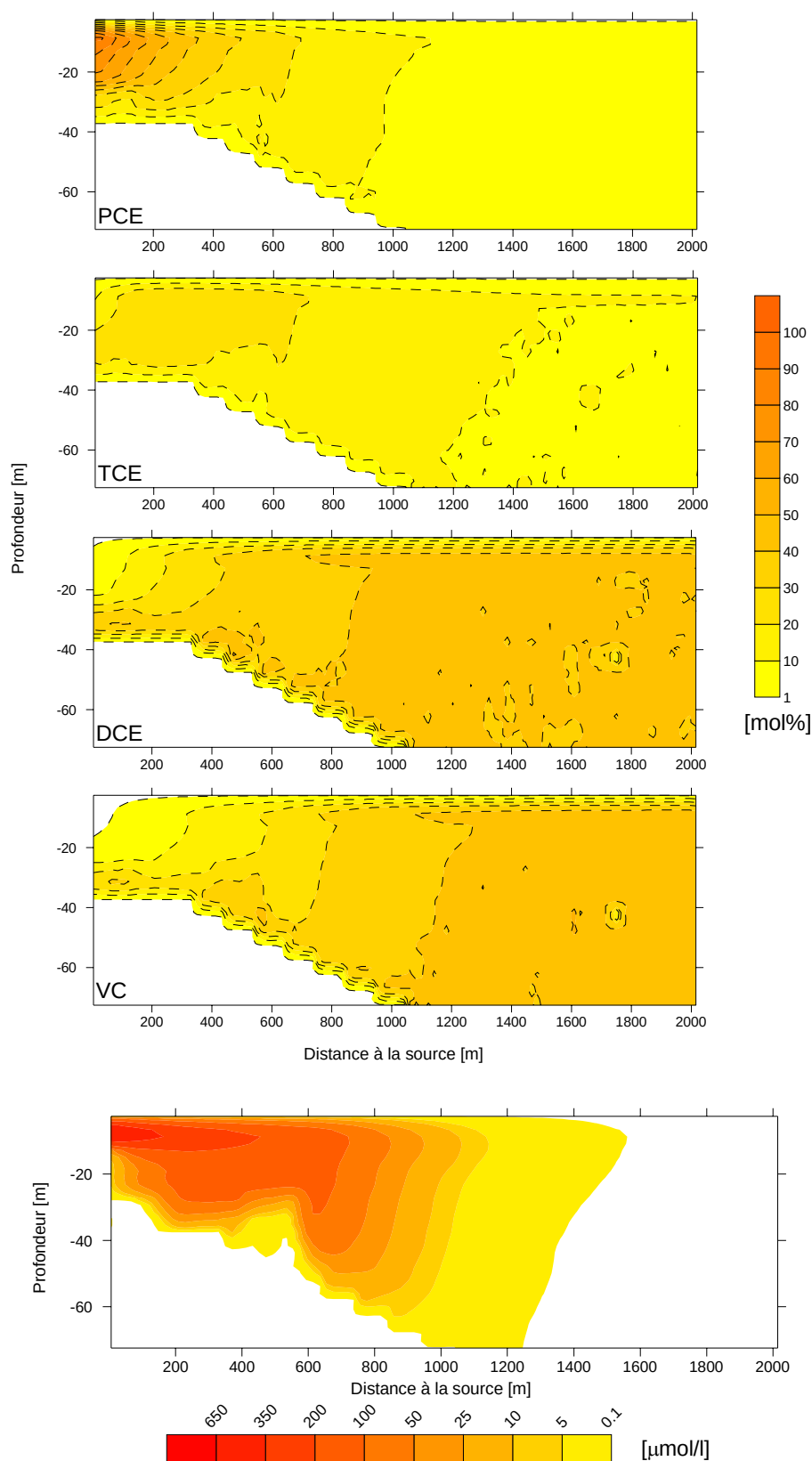
Annexe XIX : Résultats de la simulation du transport en 2D ; concentrations en mg/l. Coefficients de dégradation déterminés par PHREEQC, dispersivité longitudinale de 15 mètres, et sans sorption.



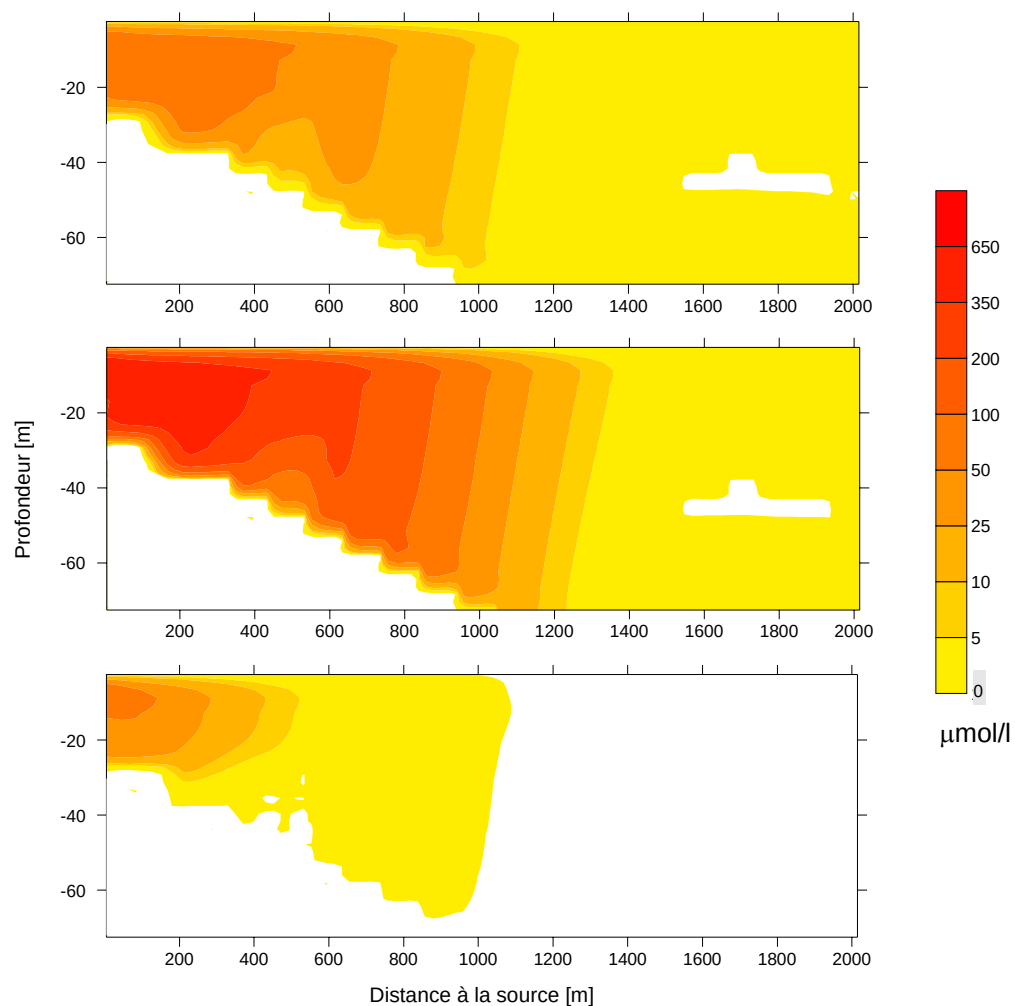
Annexe XIX : Résultats de la simulation du transport en 2D ; pourcentage de chaque éthène chloré par rapport au total des éthènes chlorés et total des éthènes chlorés en $\mu\text{mol/l}$. Coefficients de dégradation déterminés par PHREEQC, dispersivité longitudinale de 15 mètres, et sans sorption.



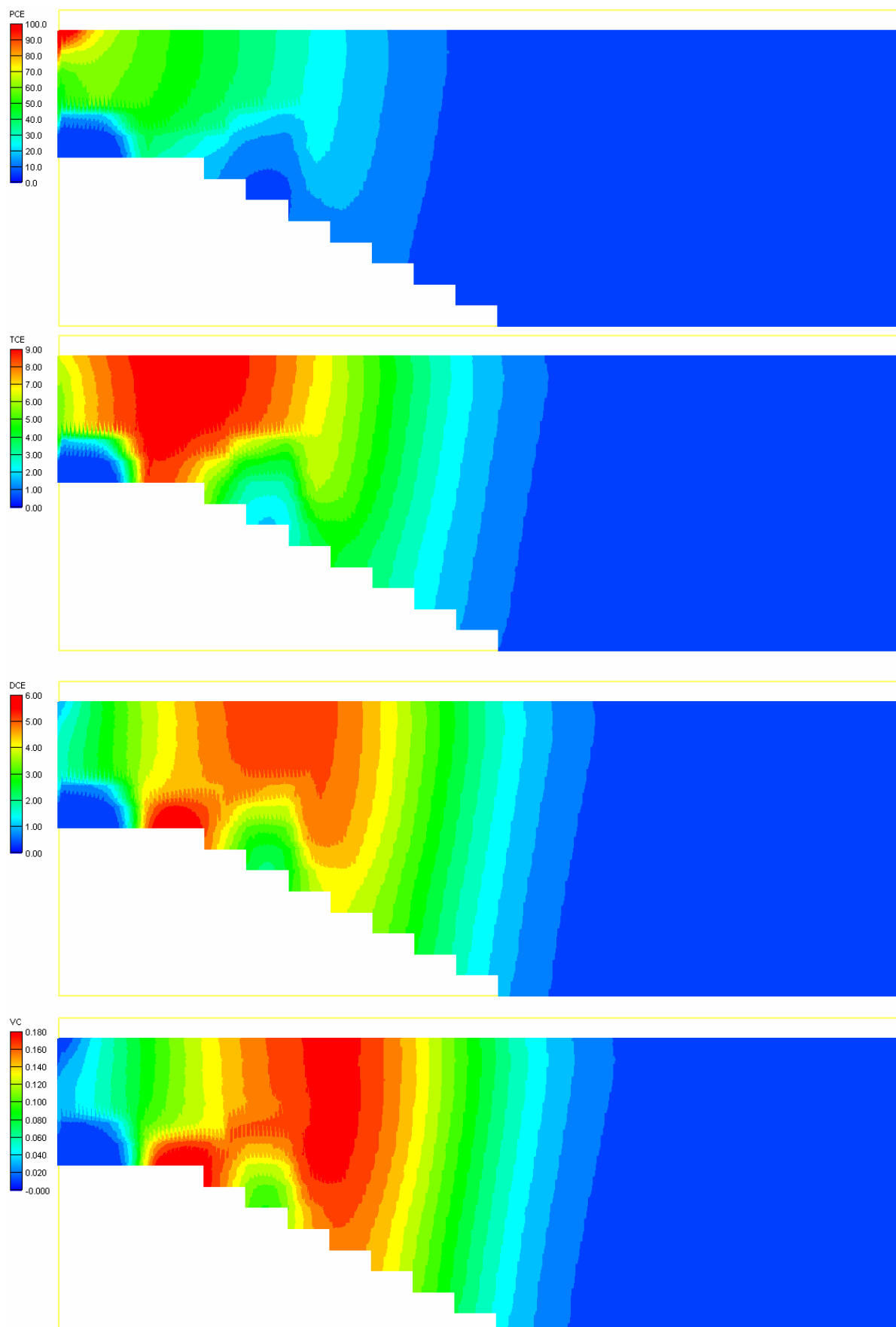
Annexe XX : Résultats de la simulation du transport en 2D ; concentrations en mg/l. Coefficients de dégradation maximums pour obtenir les concentrations réelles après 2020 mètres, dispersivité longitudinale de 15 mètres, et sans sorption.



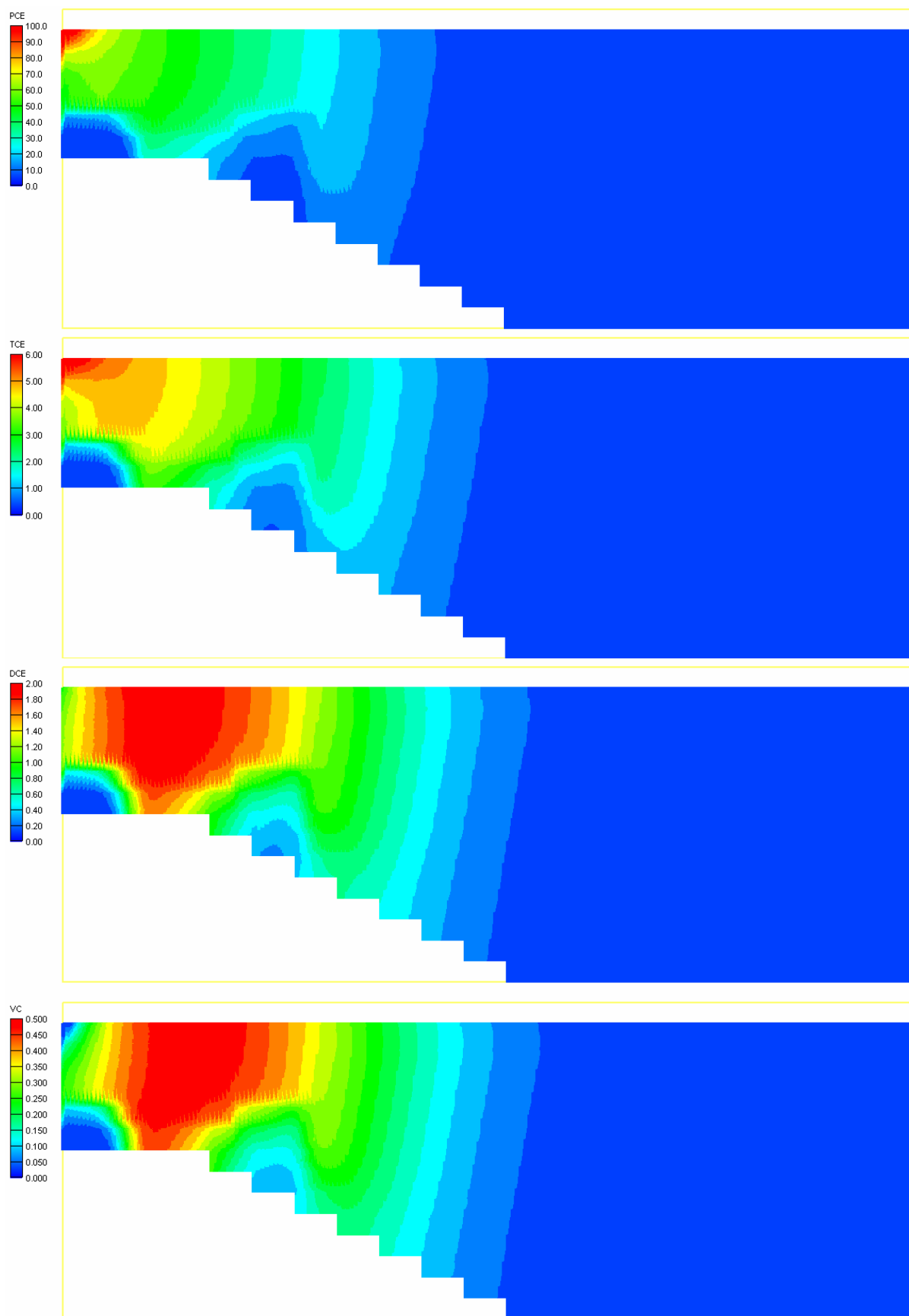
Annexe XX : Résultats de la simulation du transport en 2D ; pourcentage de chaque éthène chloré par rapport au total des éthènes chlorés et total des éthènes chlorés en $\mu\text{mol/l}$. Coefficients de dégradation maximums pour obtenir les concentrations réelles après 2020 mètres., dispersivité longitudinale de 15 mètres, et sans sorption.



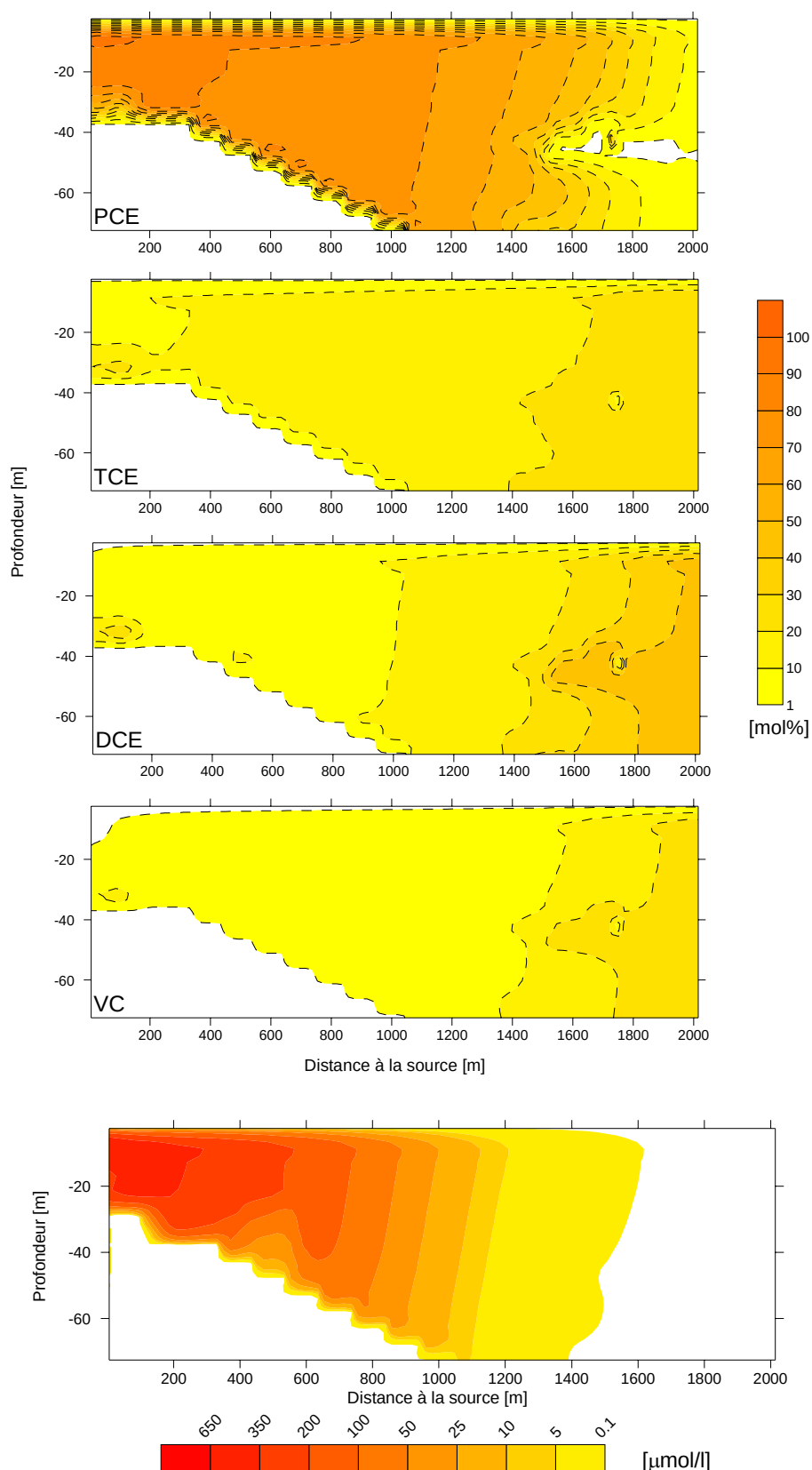
Annexe XXI : a) concentration totale en éthènes chlorés avec un seul contaminant ne subissant pas de dégradation, avec la sorption nécessaire pour obtenir les concentrations réelles après 2020 mètres ; concentration totale des éthènes chlorés avec la modélisation de PCE, TCE, DCE et VC, et la sorption trouvée à l'essai en (a) ; c) concentration totale en éthènes chlorés avec un seul contaminant ne subissant pas de dégradation, avec sorption très élevée.



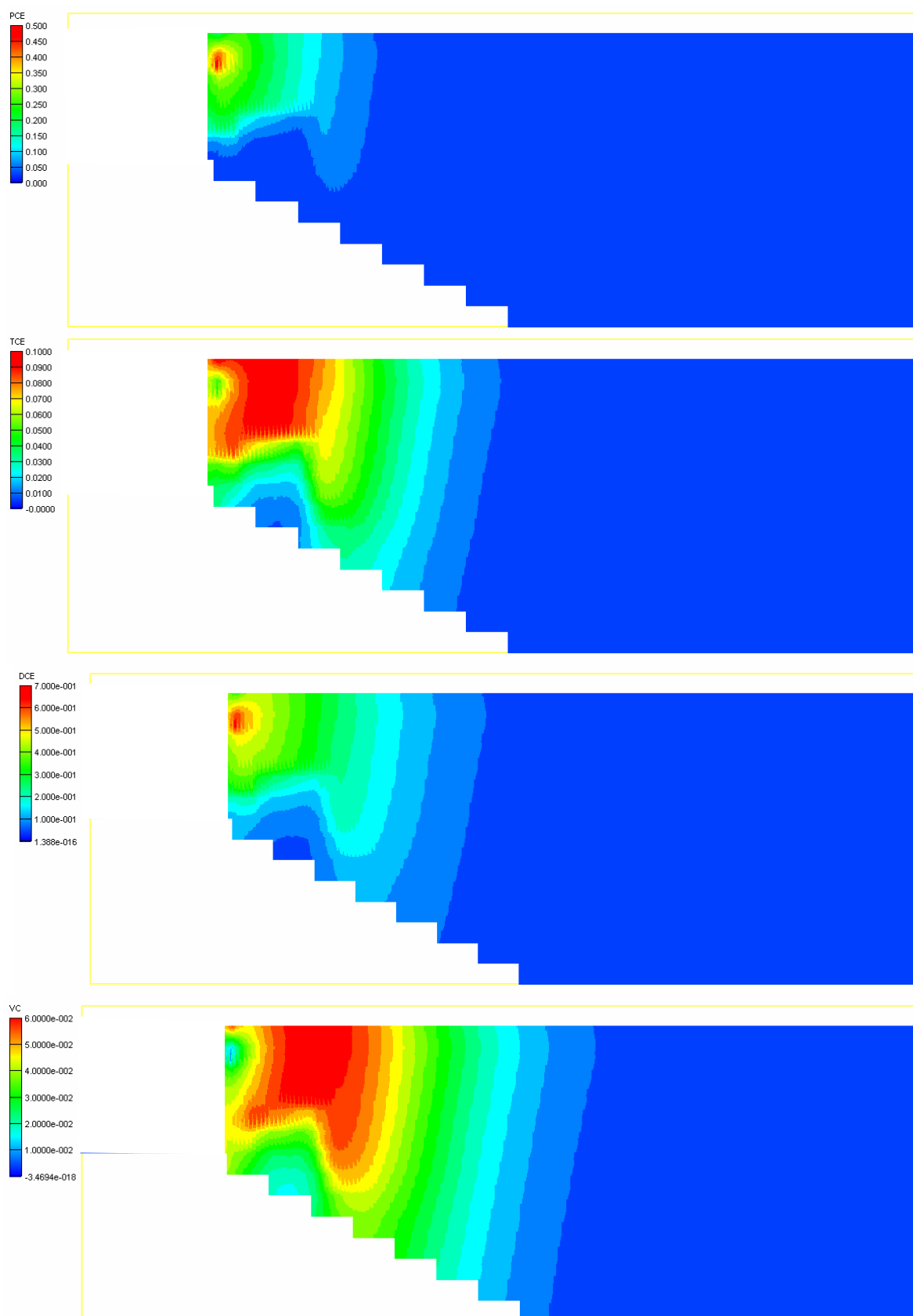
Annexe XXI : Concentrations de chaque éthène chloré obtenues lors de la modélisation (b) de la figure précédente.



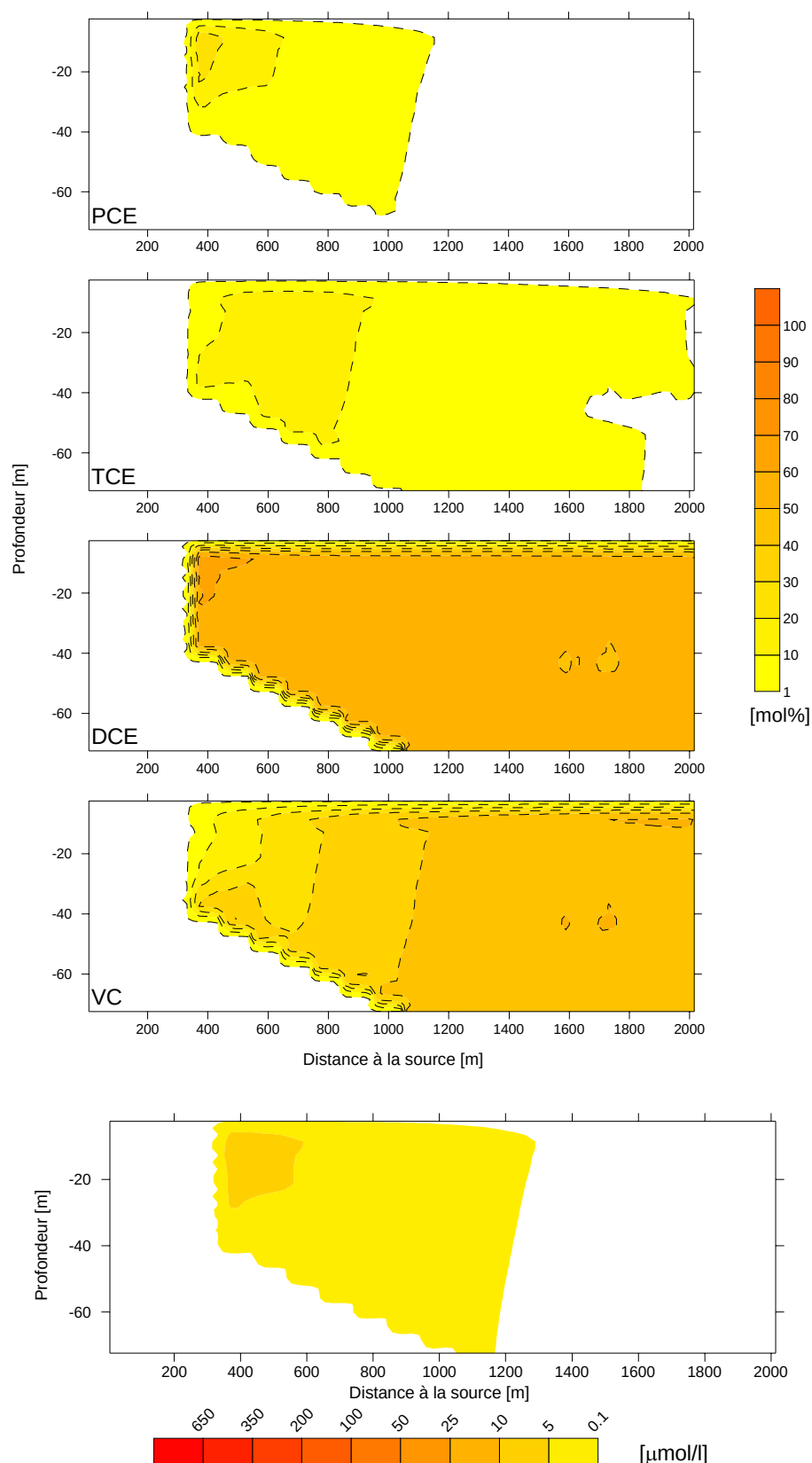
Annexe XXII : Résultats de la simulation du transport en 2D ; concentrations en mg/l. Coefficients de dégradation et sorption maximums pour obtenir les concentrations réelles après 2020 mètres, dispersivité longitudinale de 202 mètres.



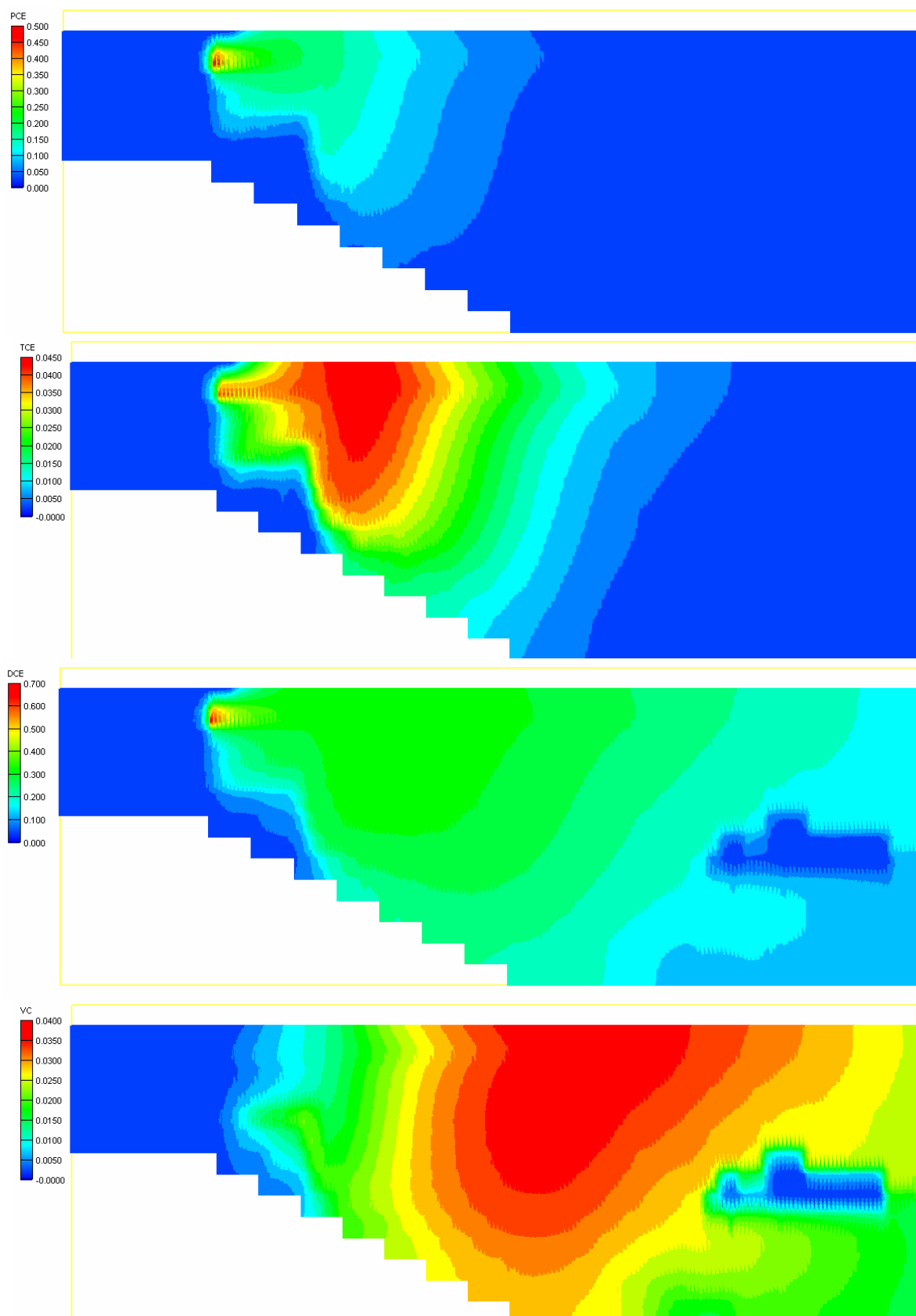
Annexe XXII : Résultats de la simulation du transport en 2D ; pourcentage de chaque éthène chloré par rapport au total des éthènes chlorés. Coefficients de dégradation et sorption maximums pour obtenir les concentrations réelles après 2020 mètres, dispersivité longitudinale de 202 mètres.



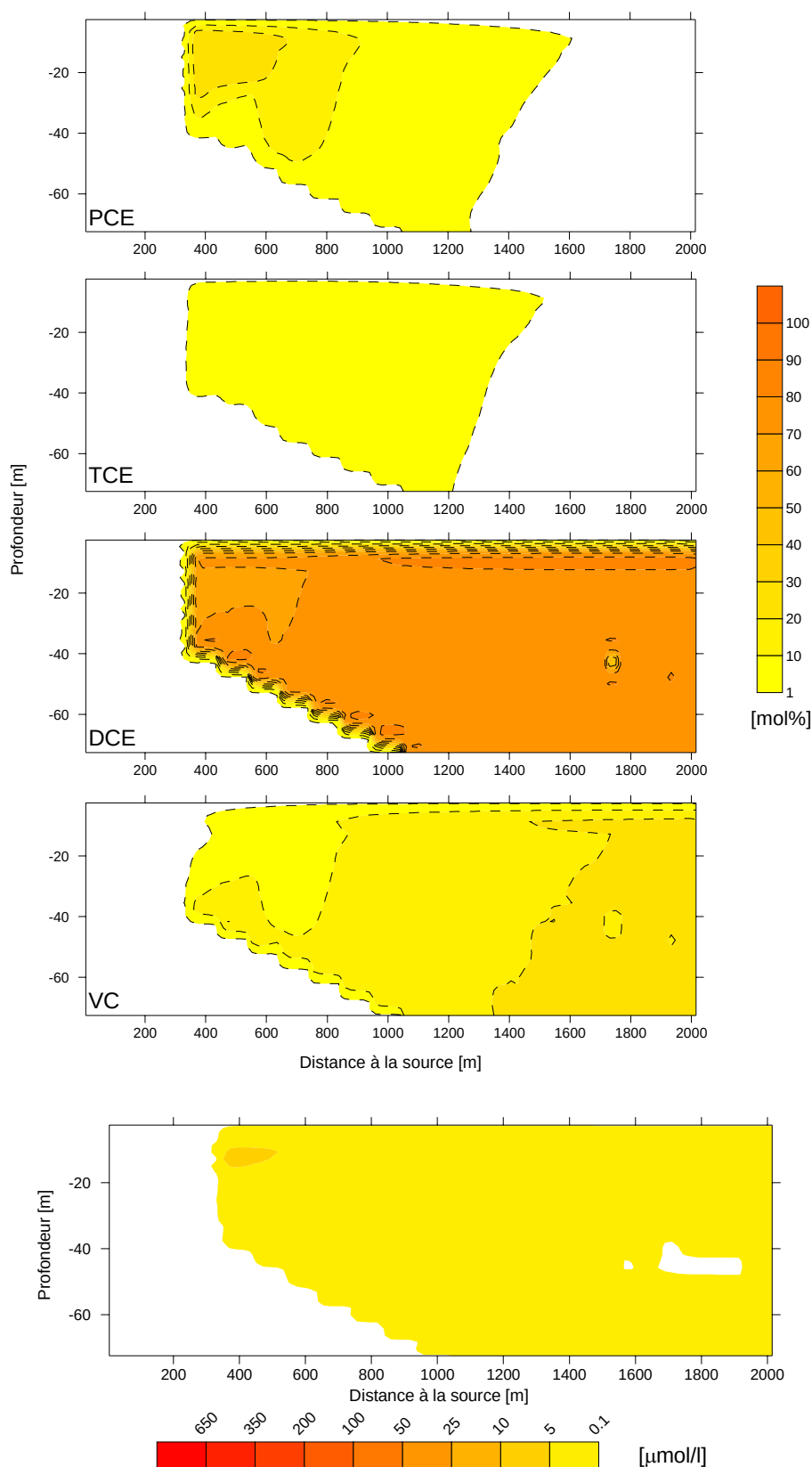
Annexe XXIII : Résultats de la simulation du transport en 2D ; concentrations en mg/l. Source de la contamination à 350 mètres de la source réelle. Coefficients de dégradation et sorption maximums pour obtenir les concentrations réelles après 2020 mètres, dispersivité longitudinale de 202 mètres.



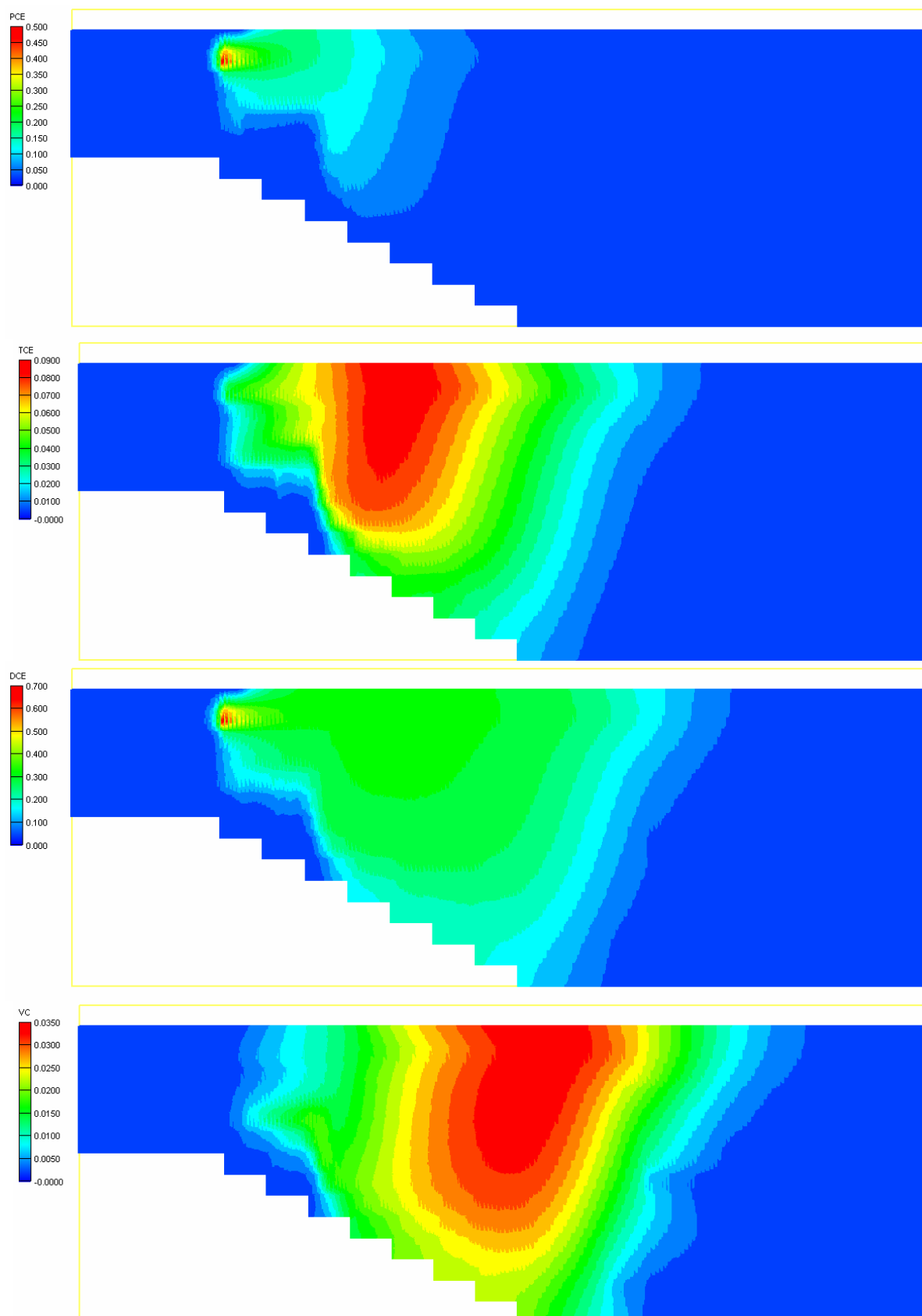
Annexe XXIII : Résultats de la simulation du transport en 2D ; pourcentage de chaque éthène chloré par rapport au total des éthènes chlorés. Source de la contamination à 350 mètres de la source réelle. Coefficients de dégradation et sorption maximums pour obtenir les concentrations réelles après 2020 mètres, dispersivité longitudinale de 202 mètres.



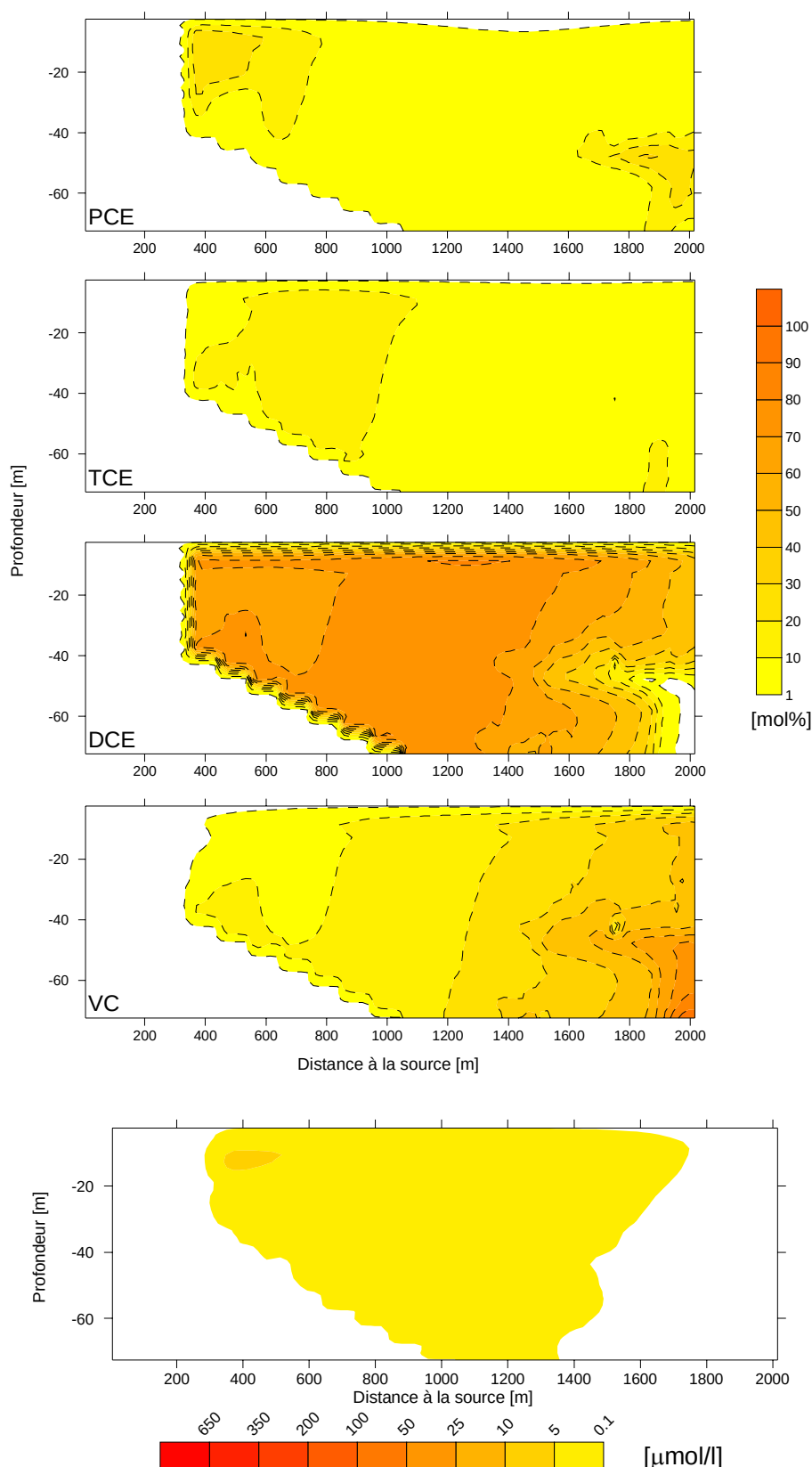
Annexe XXIV : Résultats de la simulation du transport en 2D ; concentrations en mg/l. Source de la contamination à 350 mètres de la source réelle. Coefficients de dégradation déterminés à partir de PHREEQC, sans sorption, et dispersivité longitudinale de 15 mètres.



Annexe XXIV : Résultats de la simulation du transport en 2D ; pourcentage de chaque éthène chloré par rapport au total des éthènes chlorés. Source de la contamination à 350 mètres de la source réelle. Coefficients de dégradation déterminés à l'aide de PHREEQC, sans sorption, et dispersivité longitudinale de 15 mètres.



Annexe XXV : Résultats de la simulation du transport en 2D ; concentrations en mg/l. Source de la contamination à 350 mètres de la source réelle. Coefficients de dégradation et sorption maximums pour obtenir les concentrations réelles après 2020 mètres, et dispersivité longitudinale de 15 mètres.



Annexe XXIV : Résultats de la simulation du transport en 2D ; pourcentage de chaque éthène chloré par rapport au total des éthènes chlorés. Source de la contamination à 350 mètres de la source réelle. Coefficients de dégradation et sorption maximums pour obtenir les concentrations réelles après 2020 mètres, et dispersivité longitudinale de 15 mètres.