

Site :



➤ Historique :

Aéroport depuis la 2e G.m.,
Aujourd'hui : Site d'armement moderne,

➤ Géologie – Hydrogéologie :

Calcaire jurassique fortement fissuré
de l'Oxfordien / Kimméridgien

➤ Piézométrie :

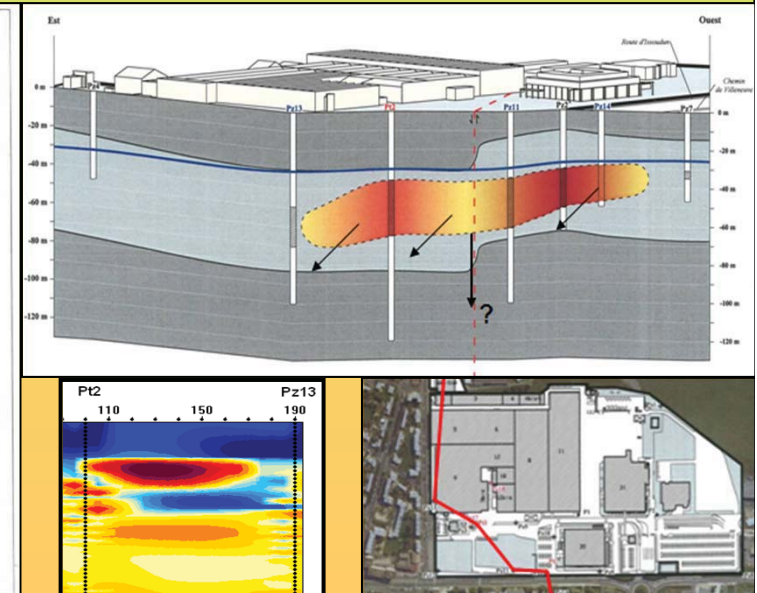
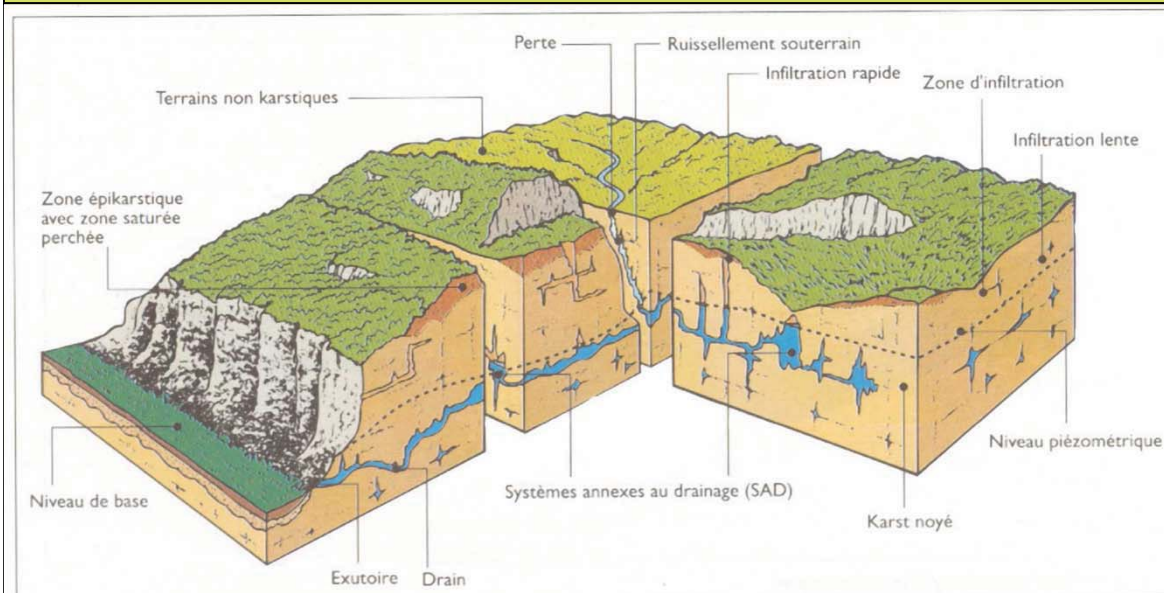
≈ 30 m/sol (amplitude +/- 10 m) : → N

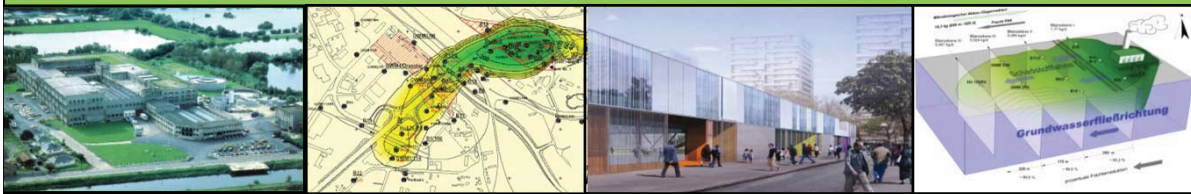
➤ Prélèvement d'eaux souterraines :

7,5 m³/h pour eaux de process

➤ Contaminations des eaux souterraines :

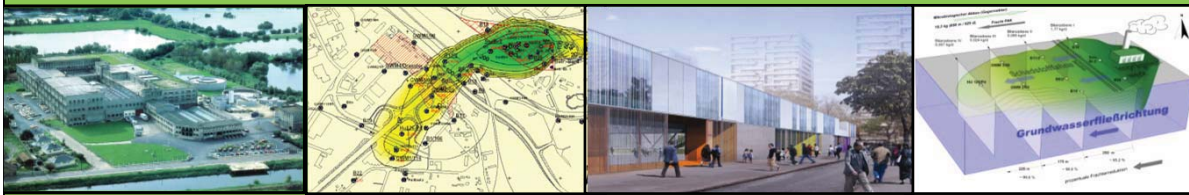
TCE, PCE, cDCE, CV, CrVI





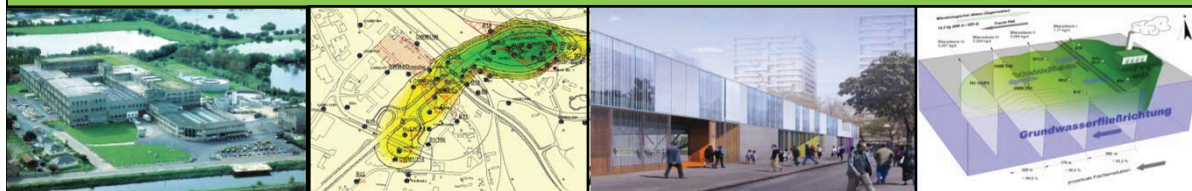
Stratégie d'investigations de l'étude de bio-atténuation naturelle) :

- Analyse des **polluants** : COHV et métabolites,
- **Paramètres biogéochimiques** (accepteurs d'électrons, etc.),
- **PCR** (Polymerase Chain Reaction) : capacités de dégradation génétique microbiologique des polluants,
- **Fractionnement isotopique**,
- **Tests d'écotoxicité microbiologique**,
- **Détermination des taux de dégradation**, ainsi que des zones de dégradation microbiologiques et physico-chimiques du bioréacteur naturel.

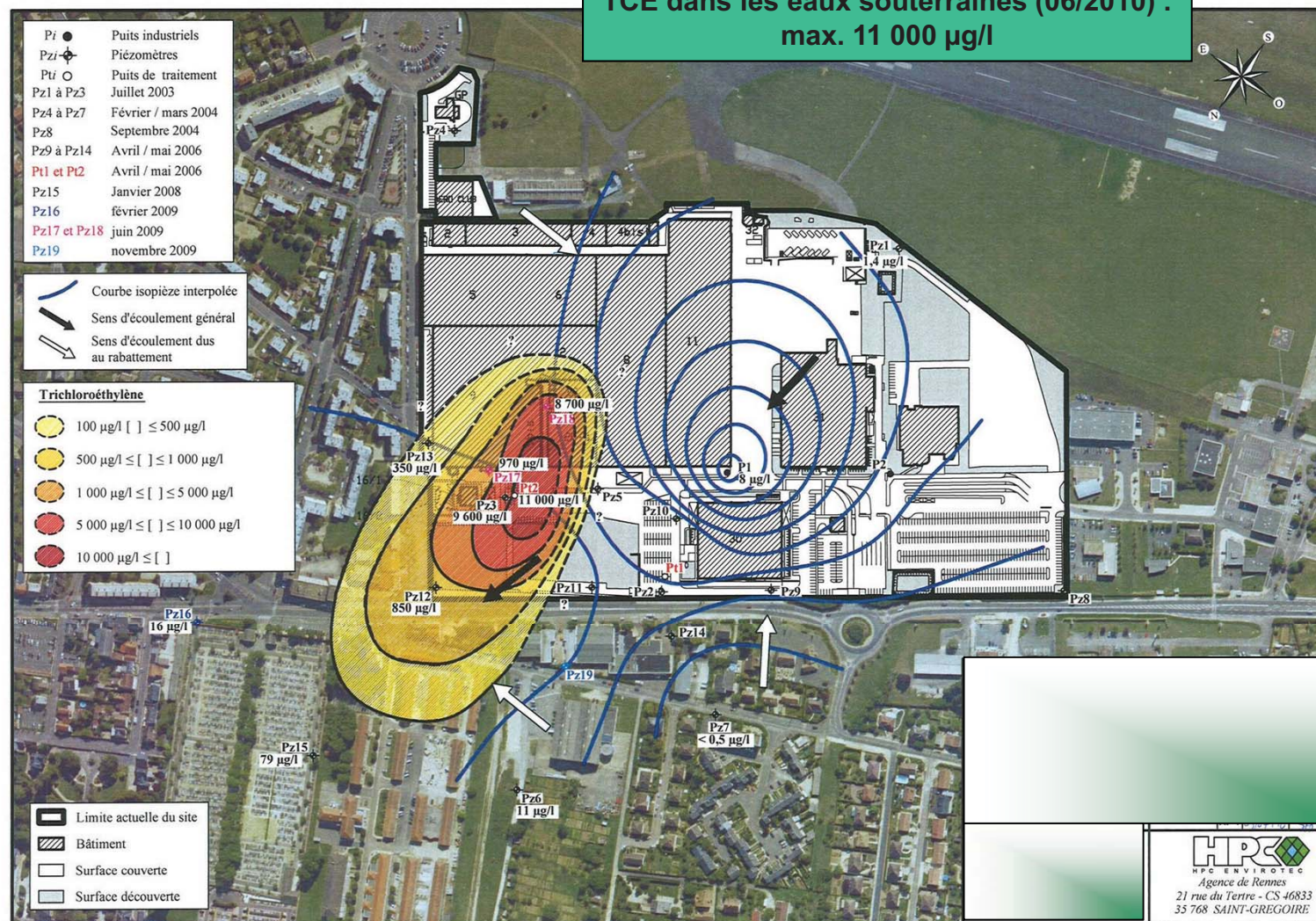


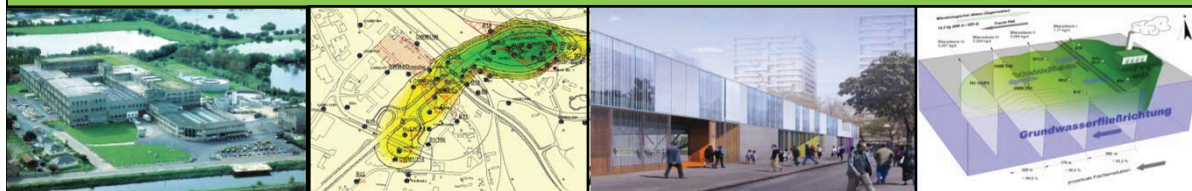
Stratégie d'investigations de l'étude de bio-atténuation naturelle) :

- Tests de minéralisation et de respiration (potentiel de dynamisation de la NBA),
- Challenge tests (potentiel de biodégradation maximale par BAND),
- Traitements par essais pilote (ONE[®], BIOCLEAN[®], KB1[®], HRC[®], Nano-Fe, oxygénation du panache : Bio-Sparging, iSOC[®], etc.),
- Détermination des zones de dynamisation potentielles et des objectifs de taux de biodégradation,
- Étude de faisabilité comparative technico-économique et modélisation du transport des polluants selon MNBA, DNBA et P&T, etc.



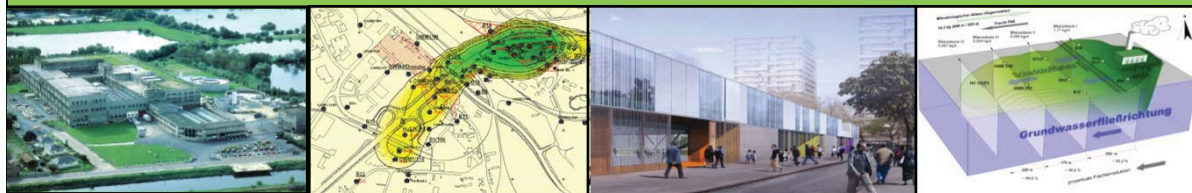
**TCE dans les eaux souterraines (06/2010) :
max. 11 000 µg/l**





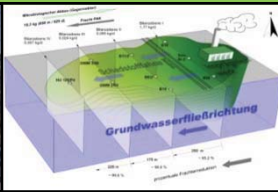
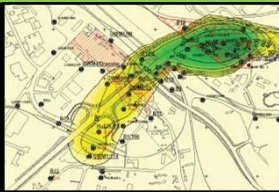
PCE dans les eaux souterraines (06/2010) : max. 2 800 µg/l



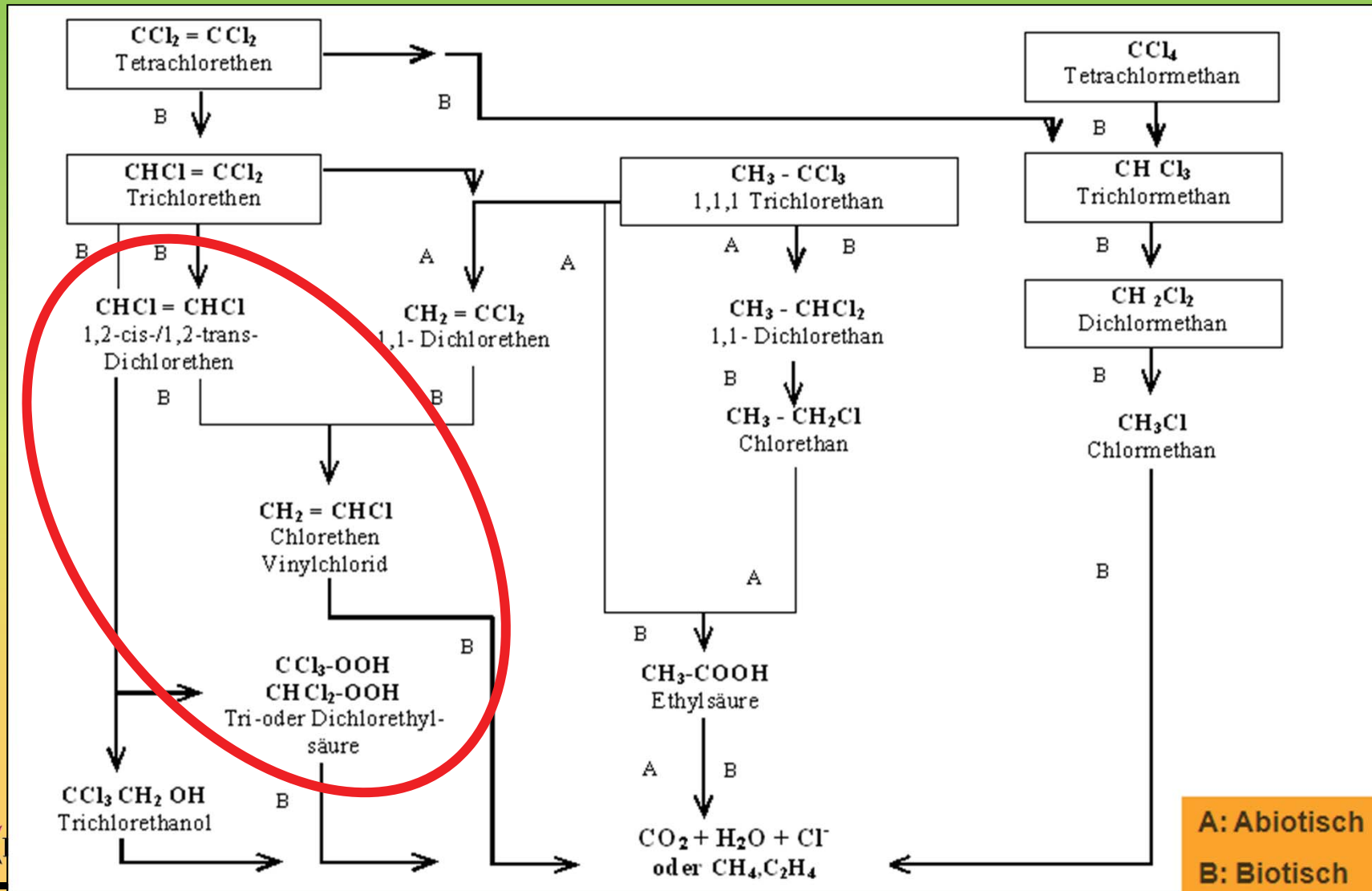


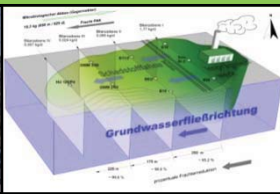
**CrVI dans les eaux souterraines (06/2010) :
max. 7 700 µg/l**



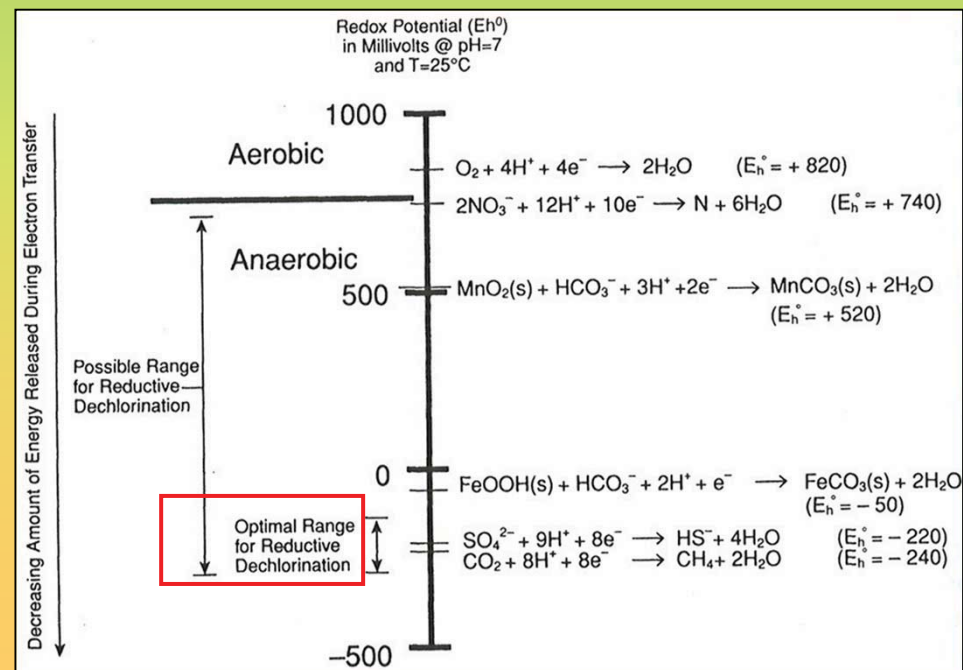
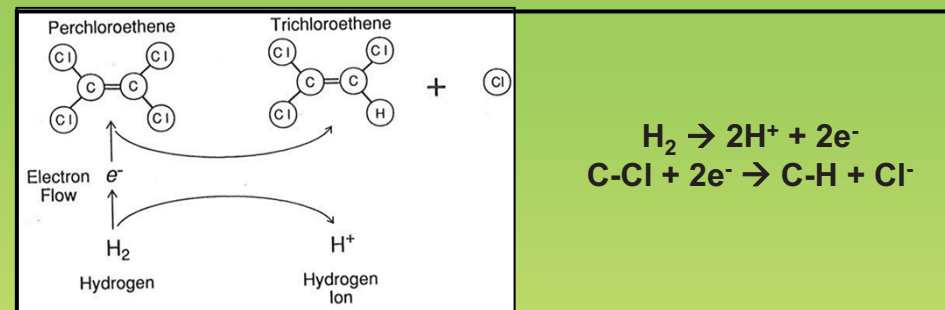
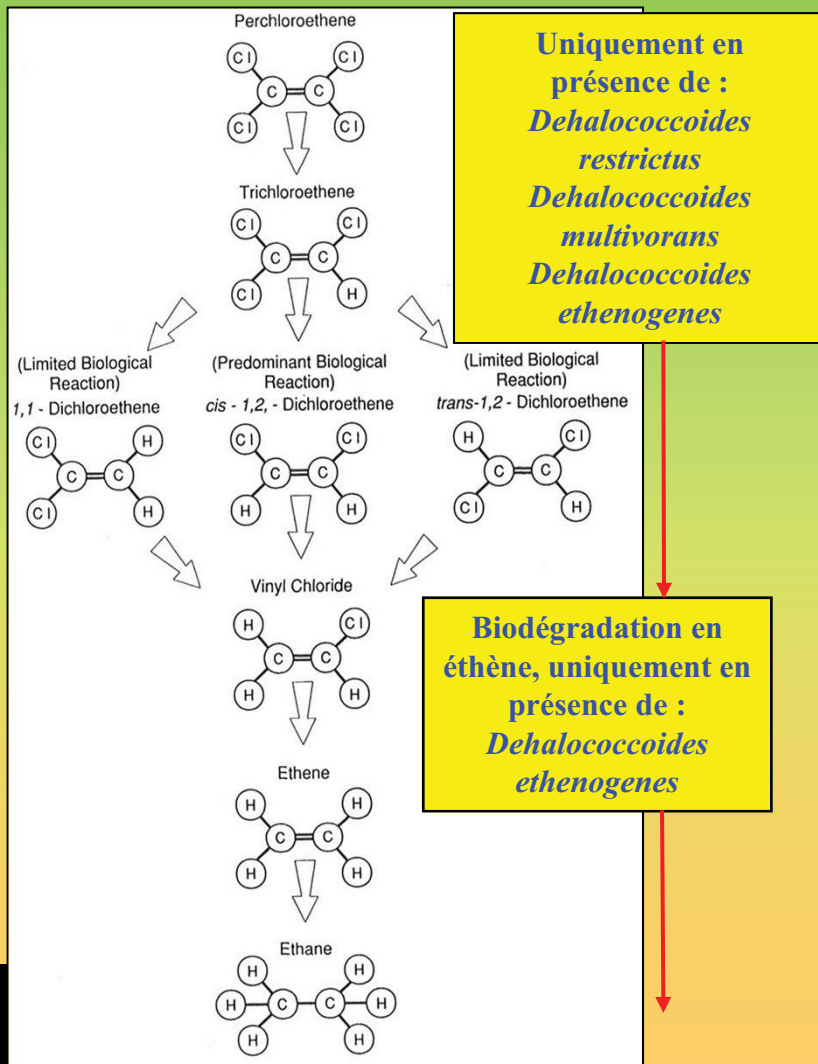


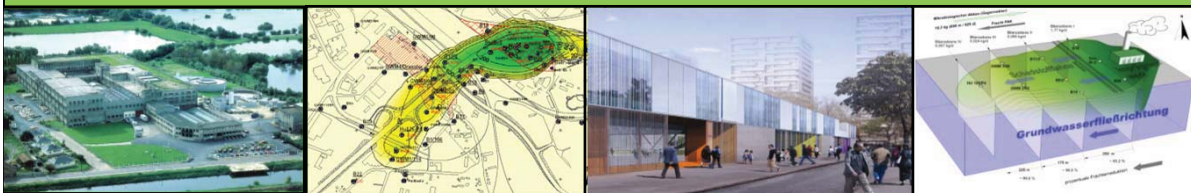
Dégradation aérobie et anaérobie des COHV





Déchloration réductrice



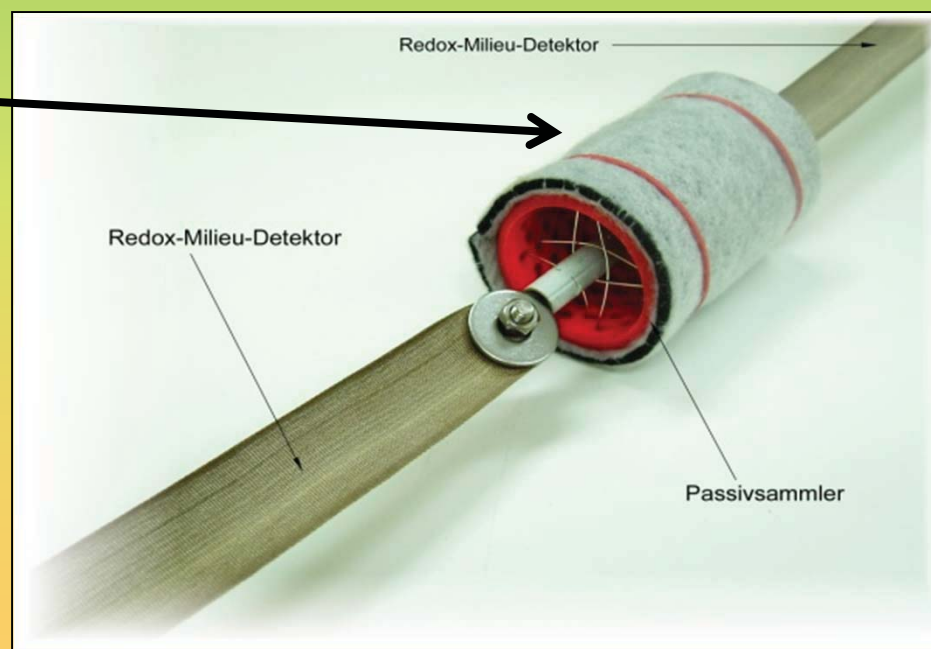


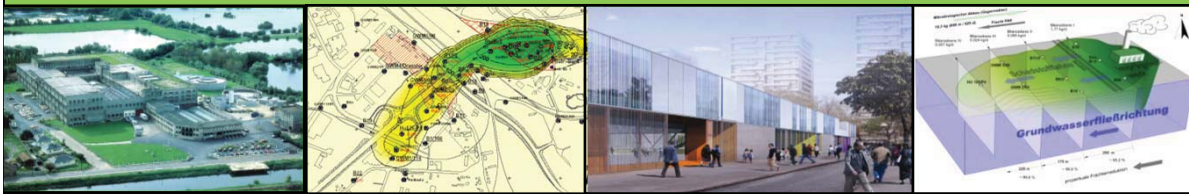
Évaluation des flux de pollution verticaux et horizontaux à l'aide d'un échantillonneur passif

Méthodologie :

Adsorption des polluants sur différents supports
(oxyde de fer et charbons actifs),

**Echantillonneur passif
après prélèvement
(rouleau rempli de
matières adsorbantes)**

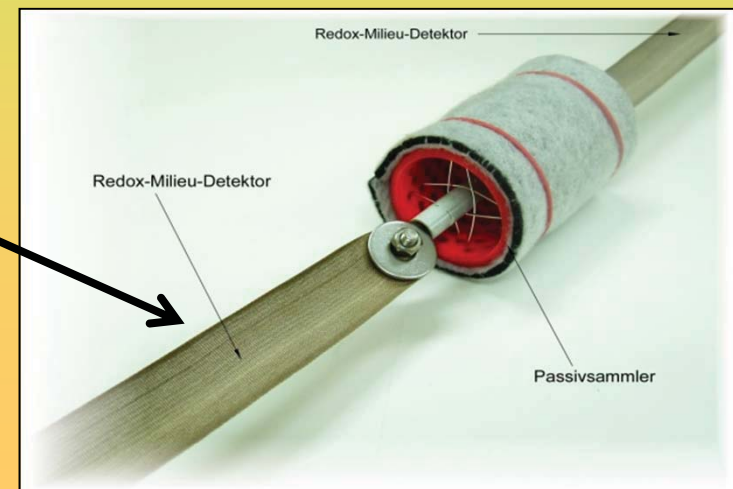


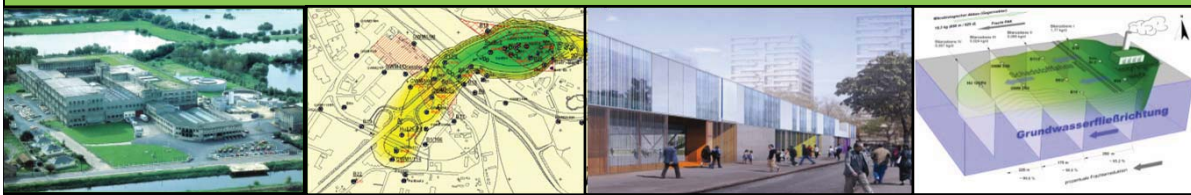


Évaluation des zonages redox verticaux et horizontaux par des détecteurs de milieu Redox (RMD) « In Situ »

Méthodologie :

- Caractérisation des milieux Redox par des bandes Redox (RMD),
- réactions colorées indiquant la présence ou non d'accepteurs d'électrons,
- Détection des charges d'oxydants et de réducteurs disponibles.





Évaluation des zonages redox verticaux et horizontaux à l'aide de détecteurs de milieu Redox (RMD) « In Situ »

Résultats d'analyse de l'expertise visuelle après remontée



Point de mesure B 32 :

Manganèse (gauche) :

Sulfate (centre) :

Fer (droite) :

zone de transition entre 5,07 – 5,12 m :

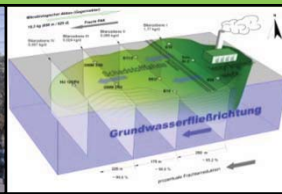
zone de transition entre 5,07 – 5,11 m (blanc) :

zone de transition entre 5,07 – 5,14 m :

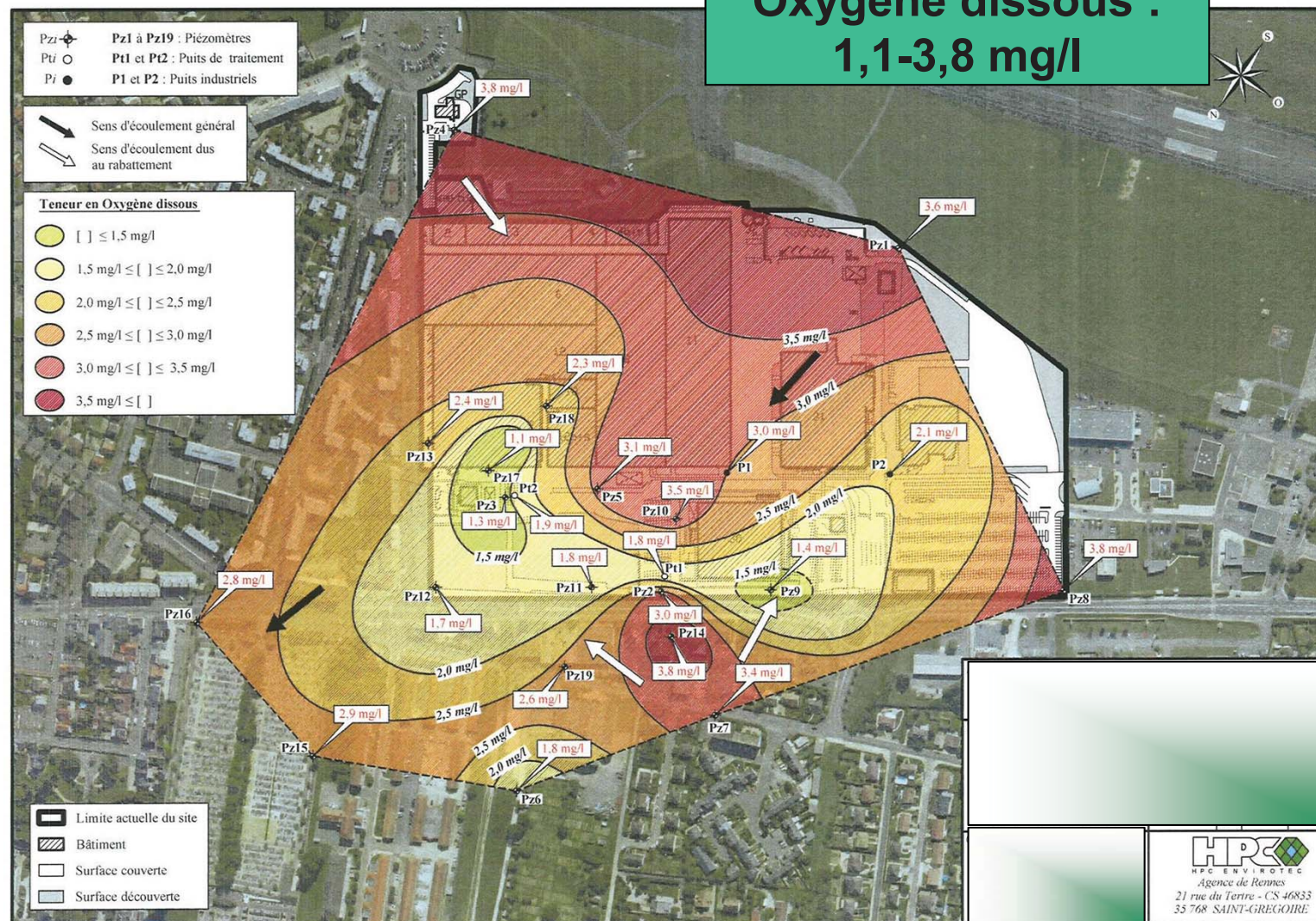
réduction du manganèse (Mn IV/Mn II)

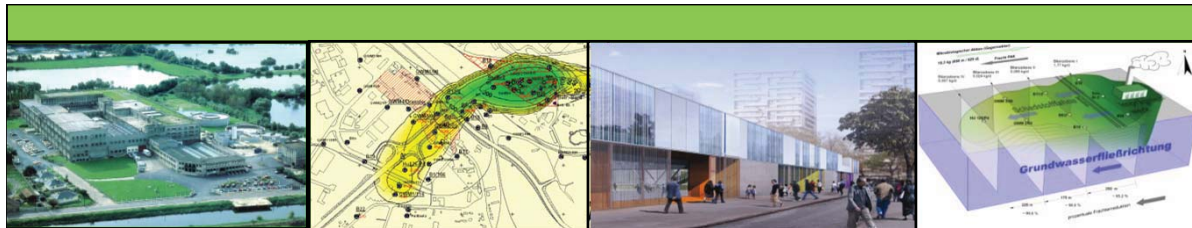
pas de réduction du sulfate

réduction du fer (Fe III/Fe II)^{N°3}

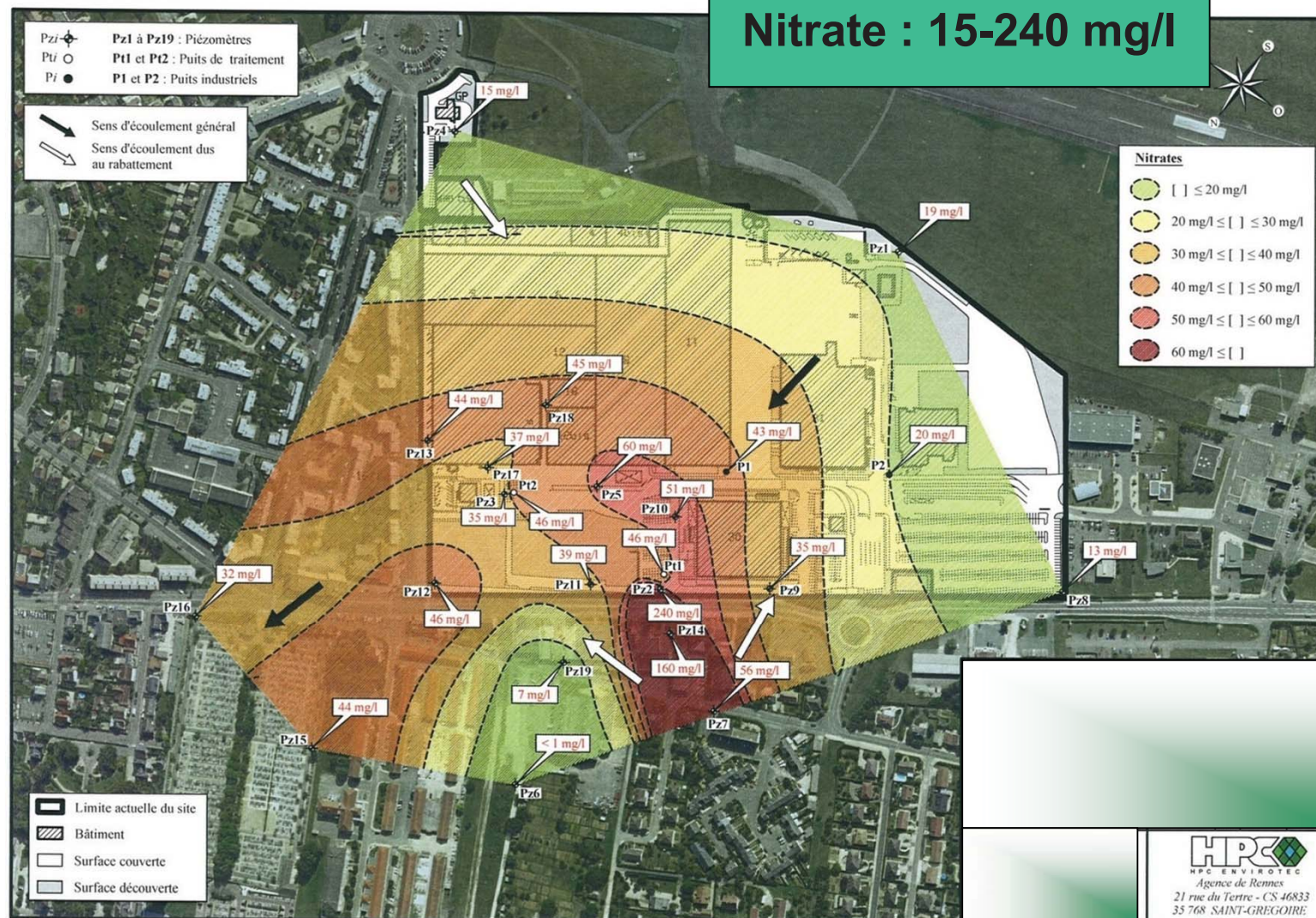


Oxygène dissous : 1,1-3,8 mg/l





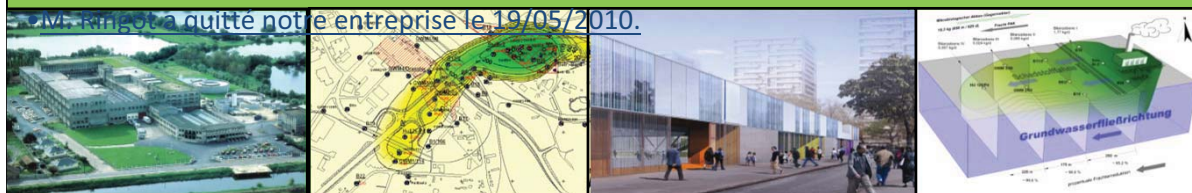
Nitrate : 15-240 mg/l



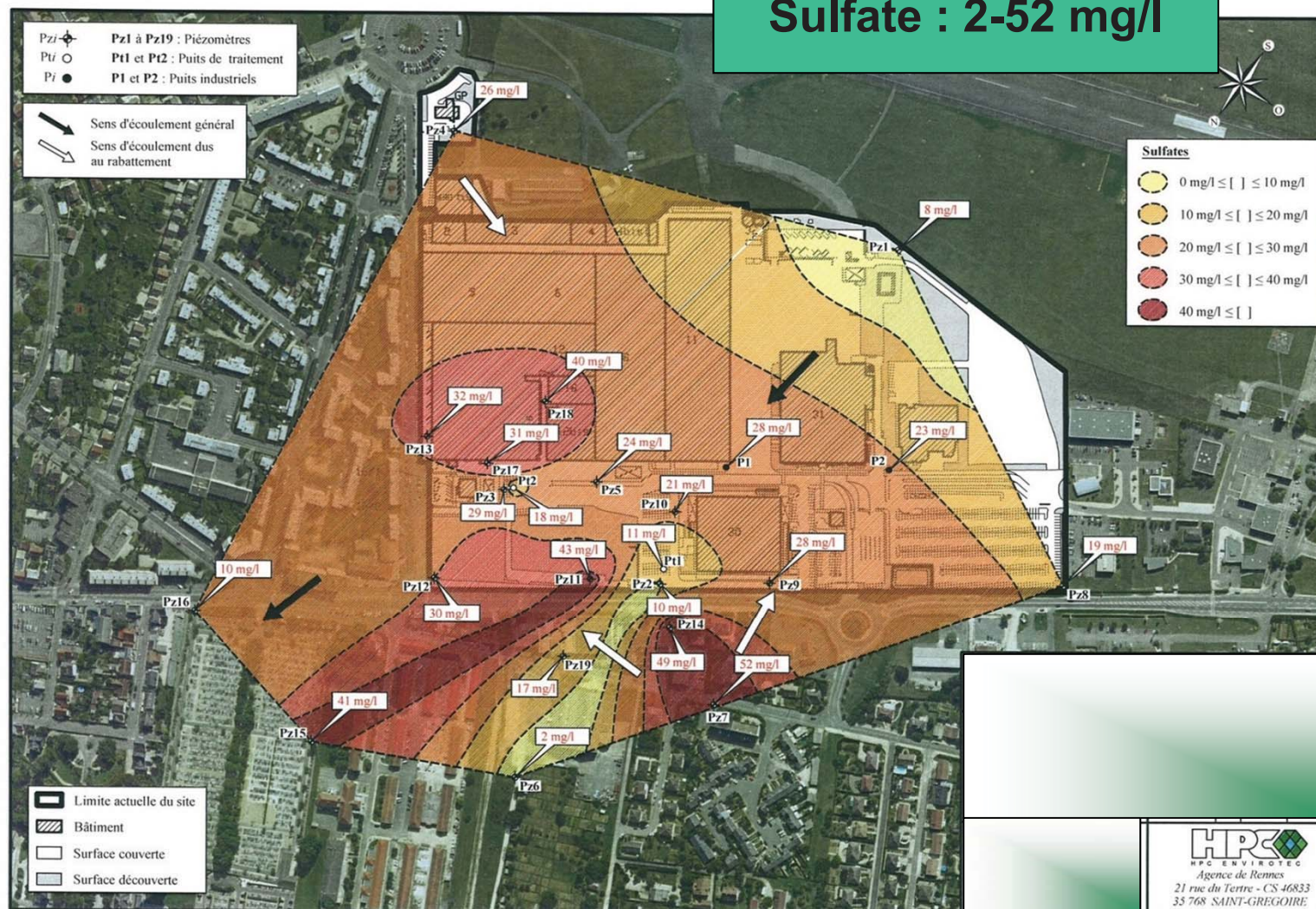
<N>

Apport de nitrates à partir de la zone source en CrVI

M. Ringot a quitté notre entreprise le 19/05/2010.

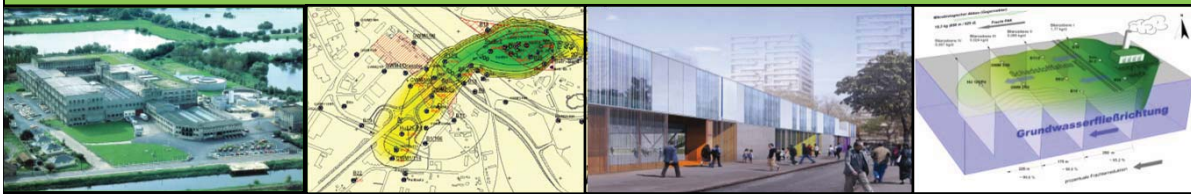


Sulfate : 2-52 mg/l

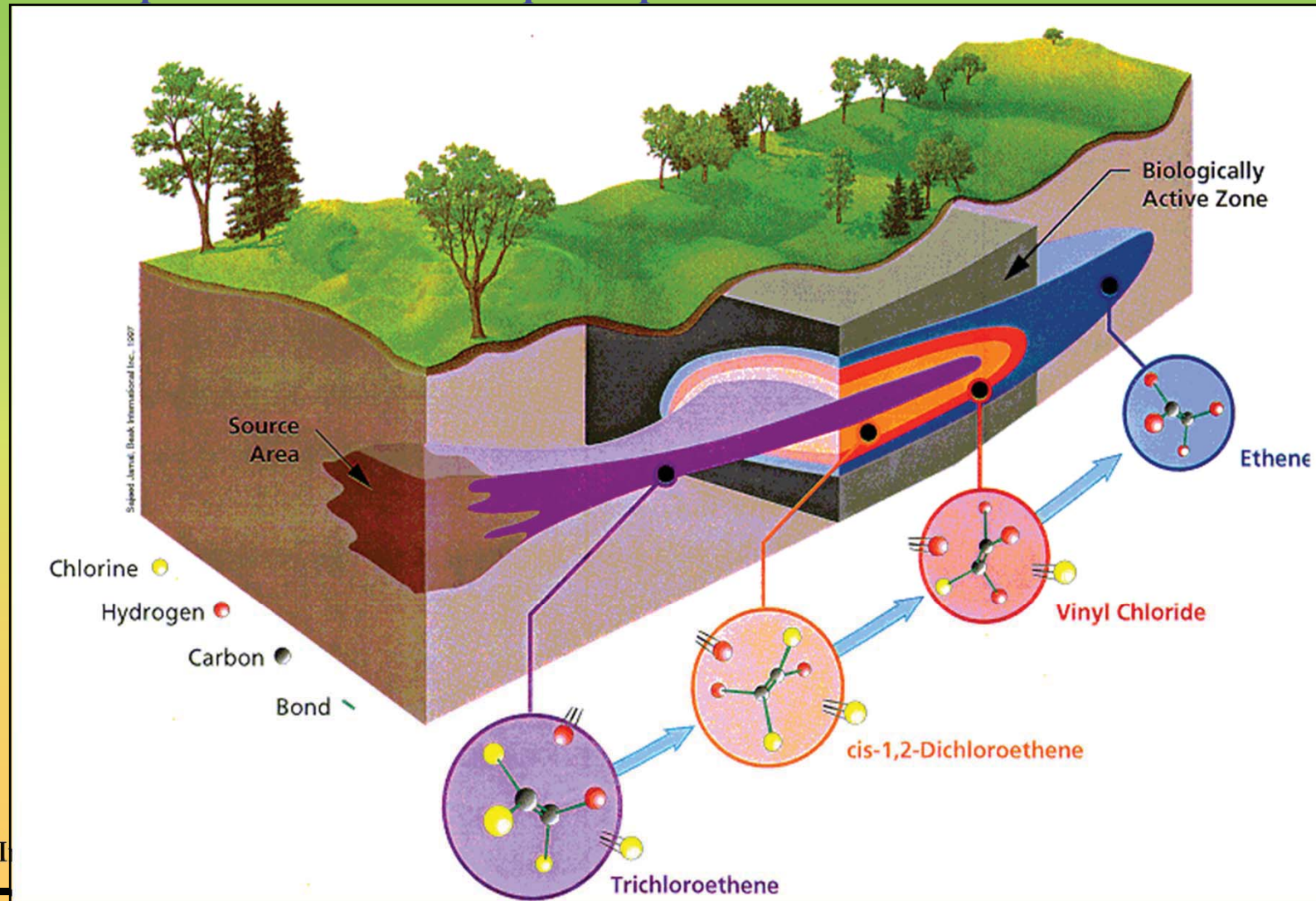


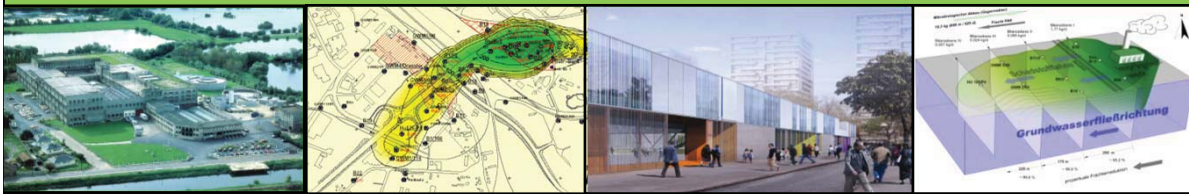
<N°>

Apport de sulfates à partir de la zone source en CrVI



Représentation schématique du panache de TCE dans le bioréacteur



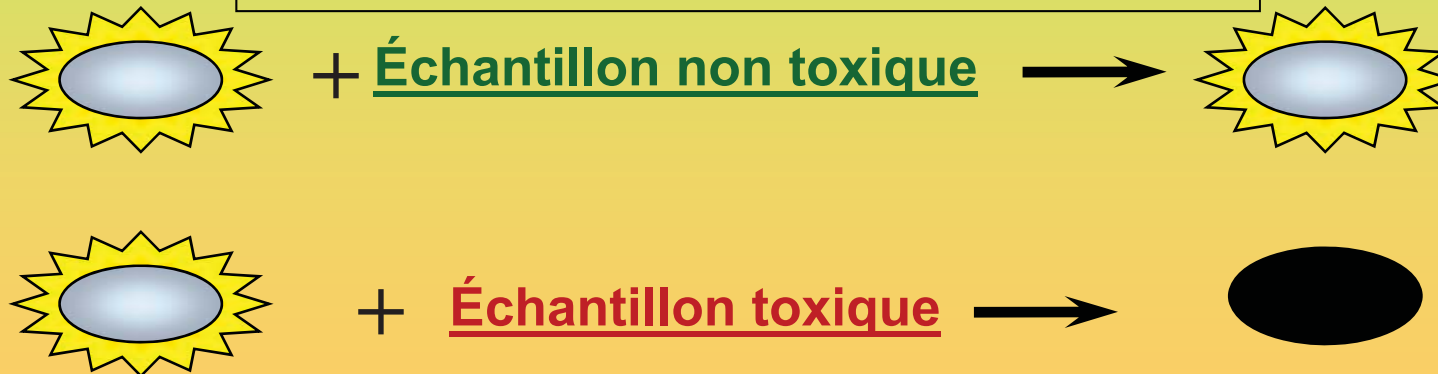


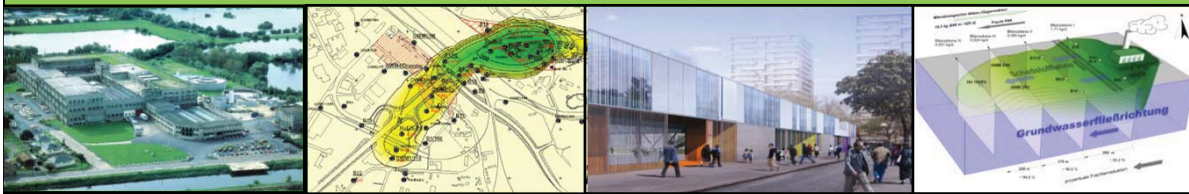
Tests d'écotoxicité microbiologique

- **Tests d'écotoxicité microbiologique** (analyse des facteurs perturbateurs de la biodégradation des polluants), **parmi lesquels :**
Tests toxicométriques (Mesure de la variation d'activité des substances pour des souches bactériennes du sol choisies à travers l'utilisation de bactéries du sol émettrices de lumière)

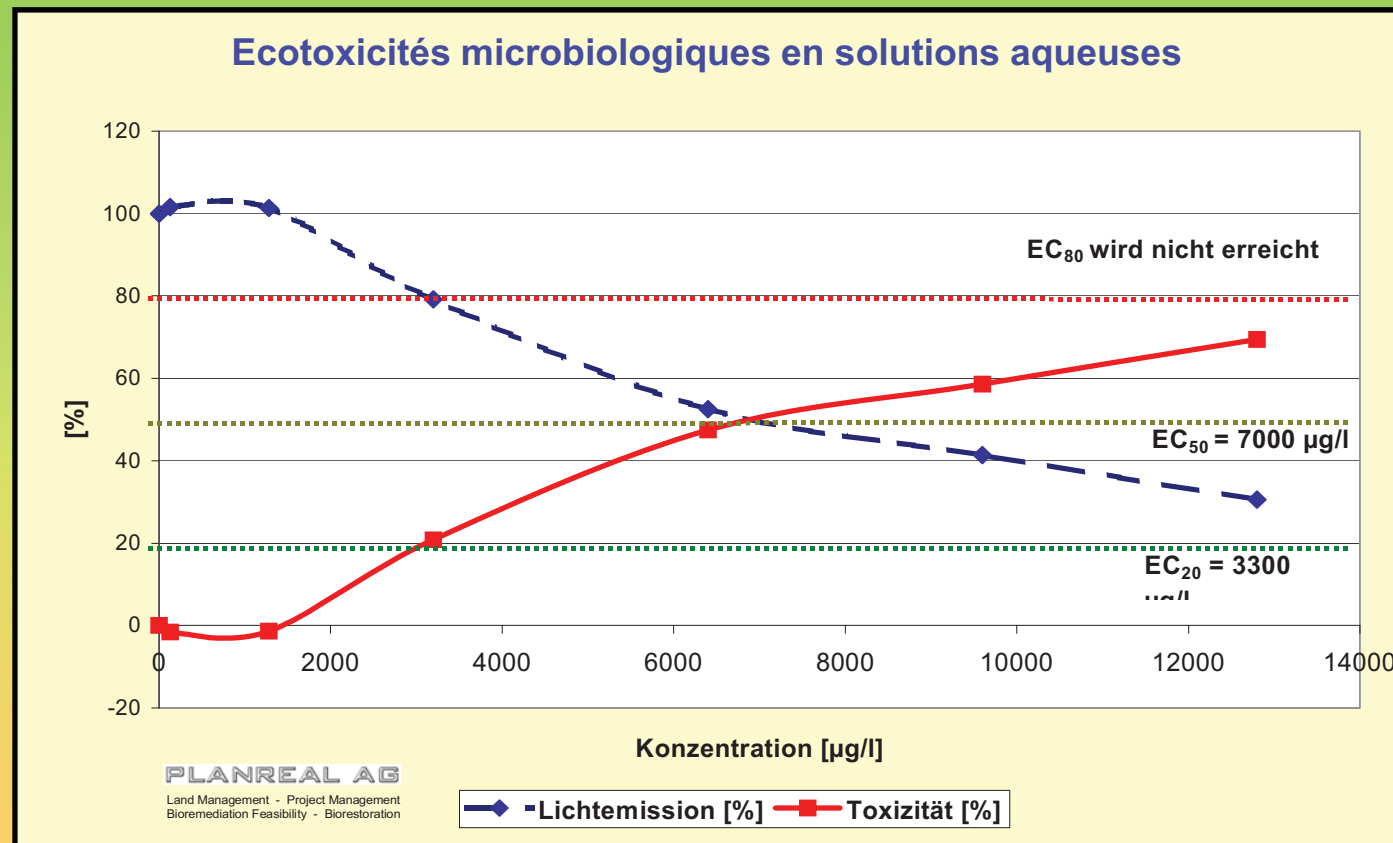
Détermination de la éco-toxicité microbiologique des substances polluantes pour les bactéries du sol à l'aide de bactéries du sol génétiquement modifiées spécifiques

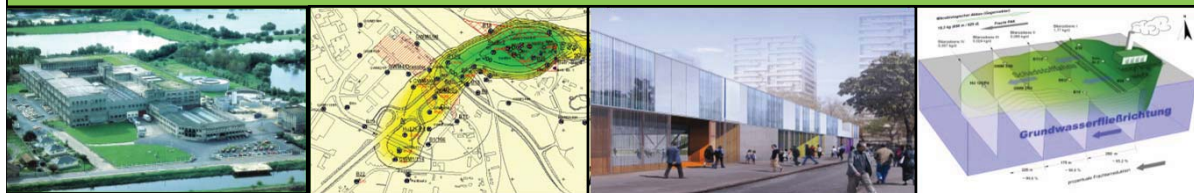
p. ex. *Ps. fluorescens* pUCD607 (non dégradant)



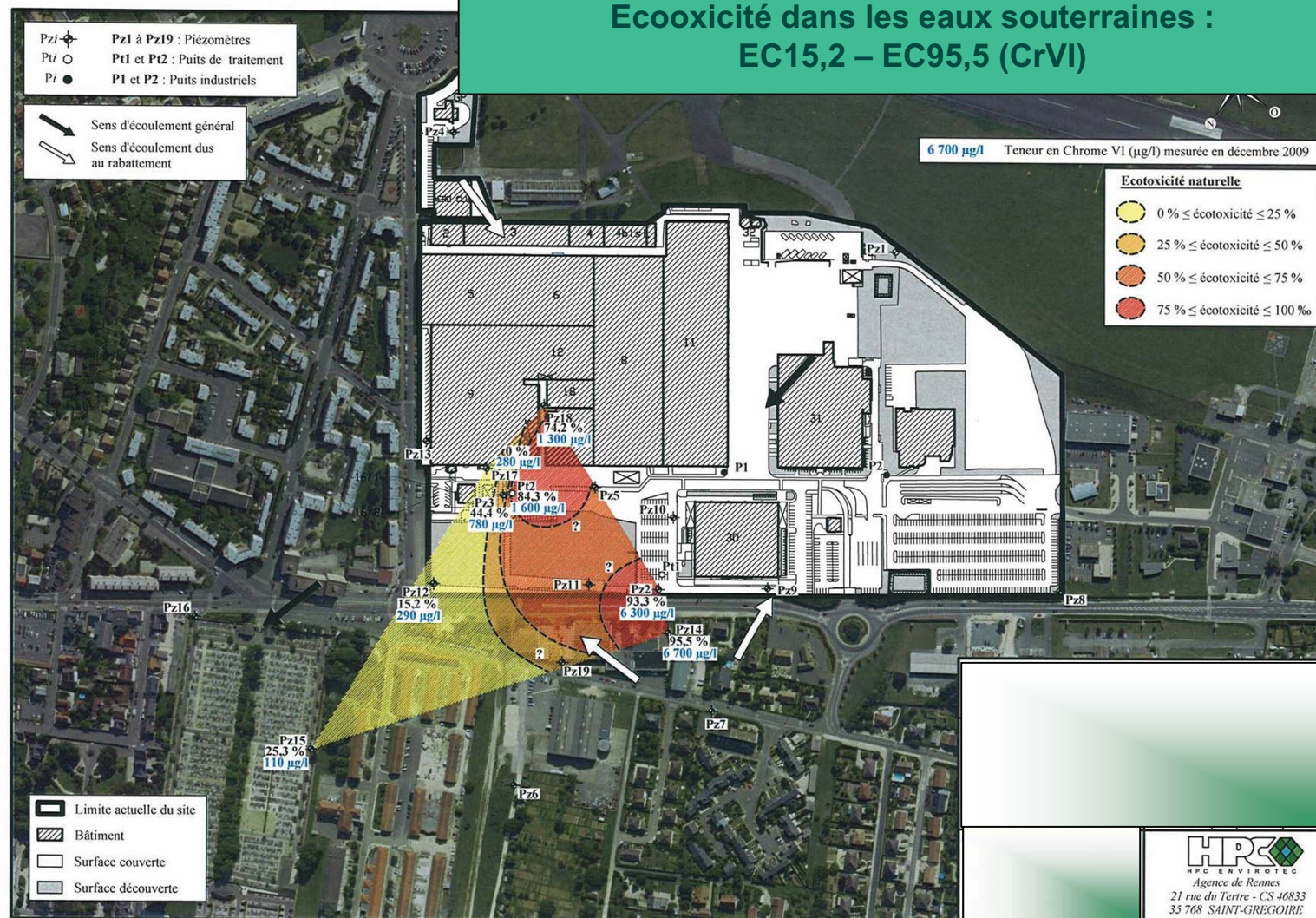


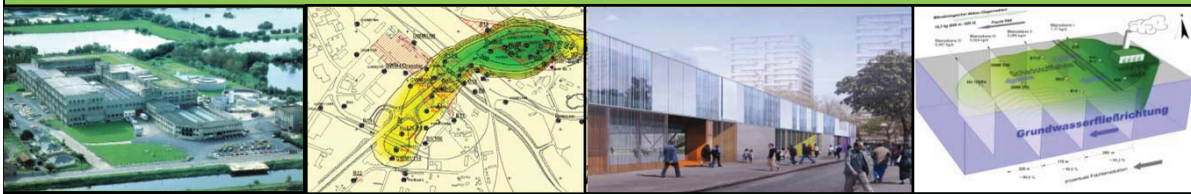
Tests de toxicité écologique microbiologique



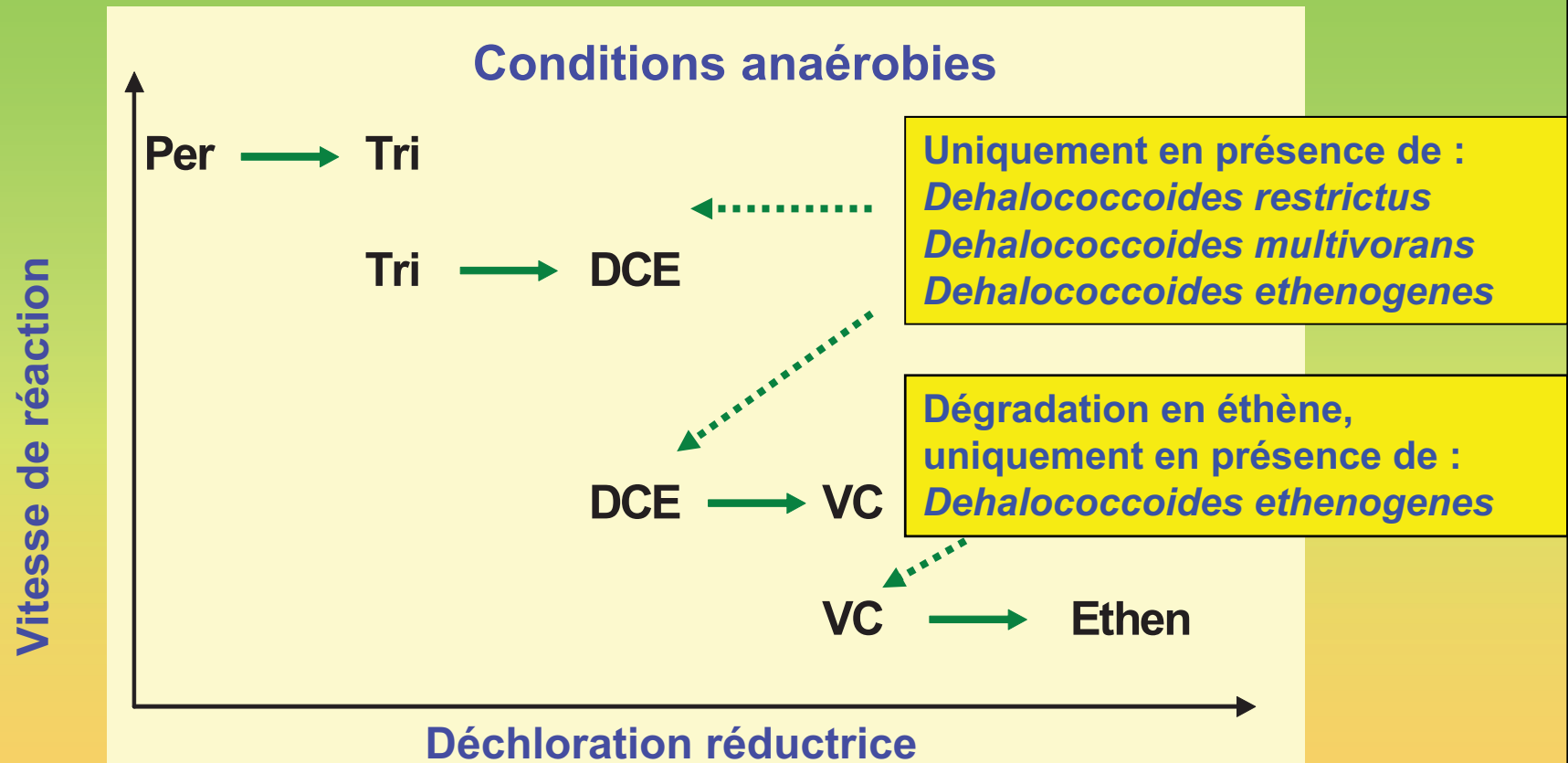


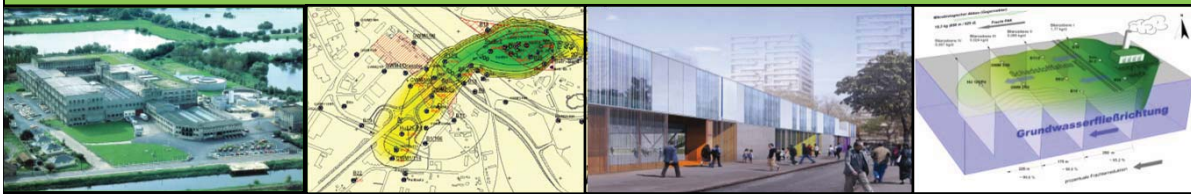
Ecooxité dans les eaux souterraines : EC15,2 – EC95,5 (CrVI)



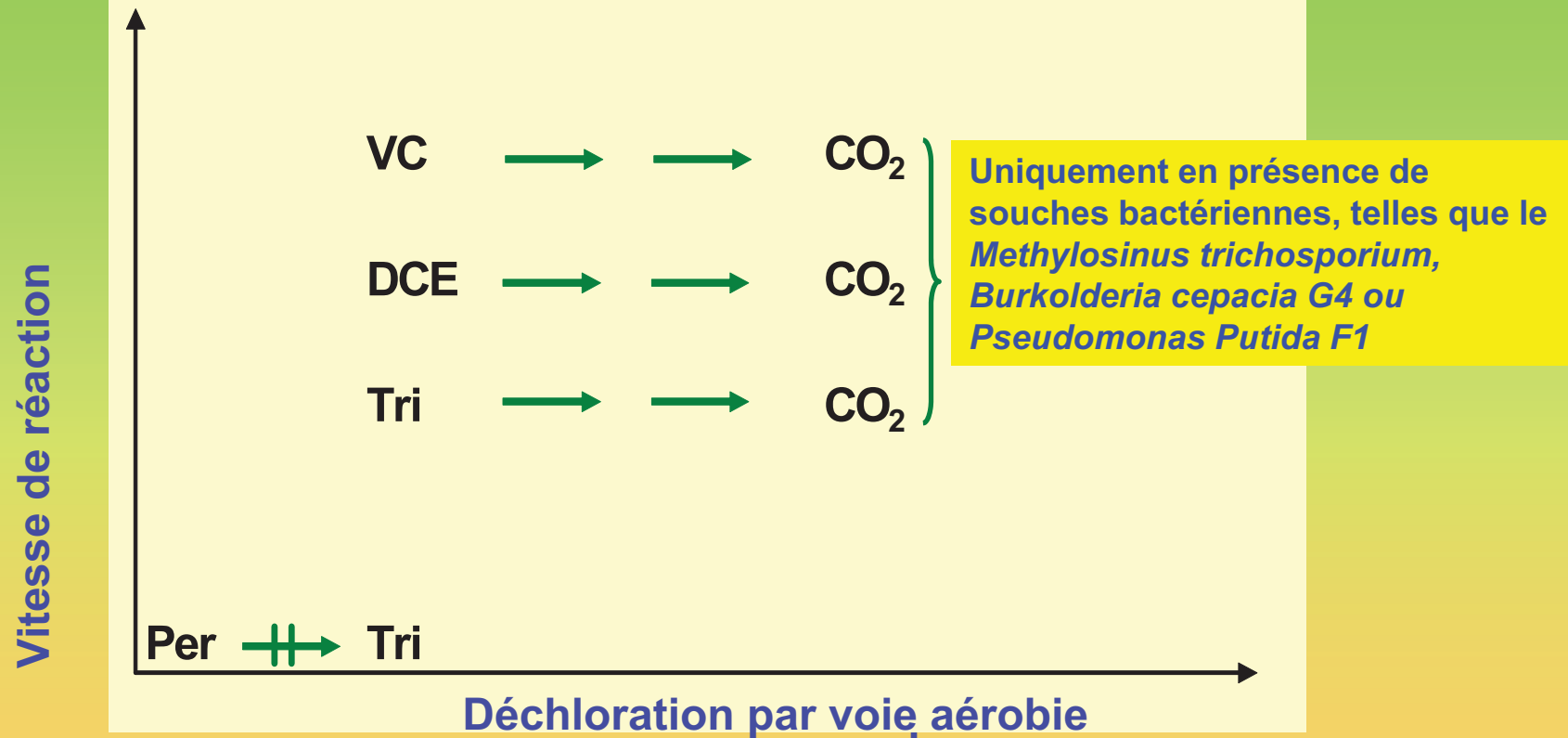


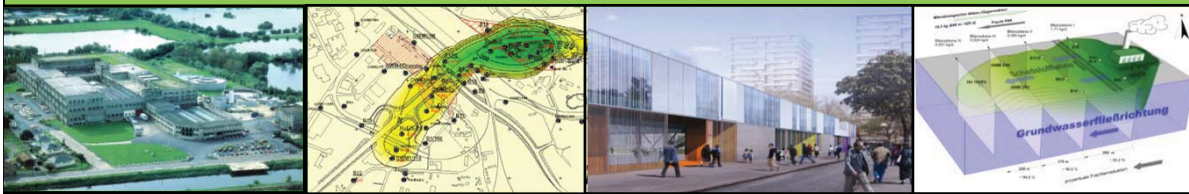
Dégradation biologique du tétrachloroéthylène (PCE)





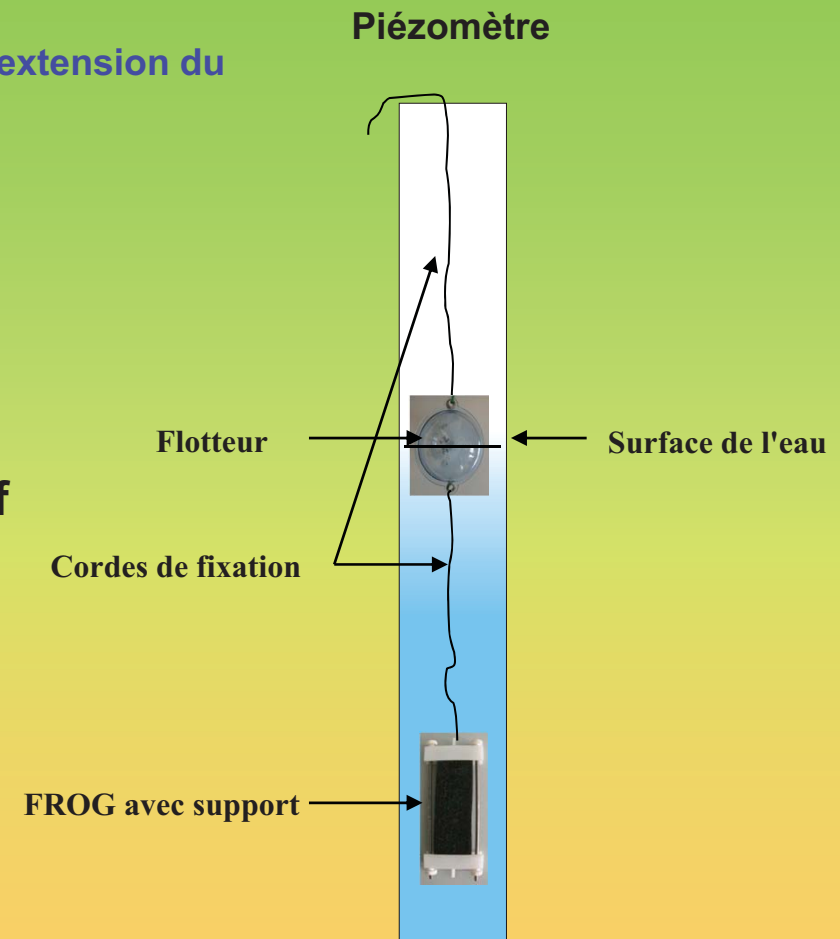
Dégradation biologique du tétrachloroéthylène (PCE)

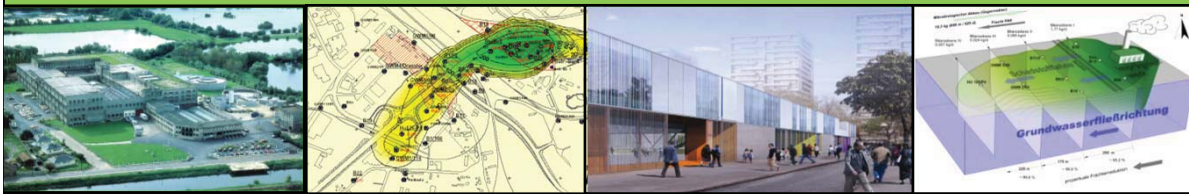




Recherche de microorganismes dégradants et étude de l'extension du bioréacteur naturel par des essais gén. : PCR

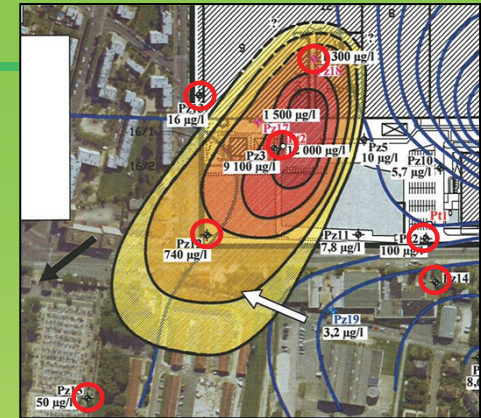
Échantillonnage de la biomasse
spécifique au site, au moyen d'un
échantillonneur microbiologique passif

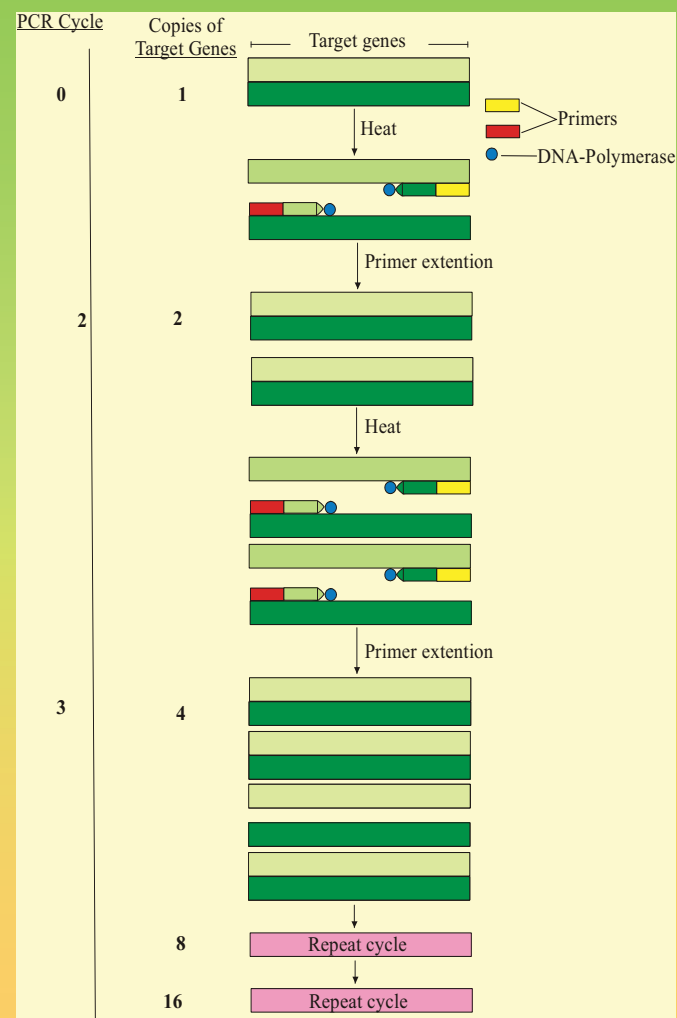
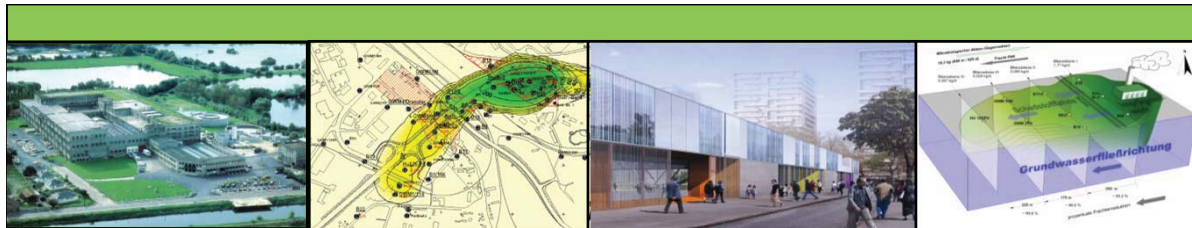




Prélèvement de biomasse :

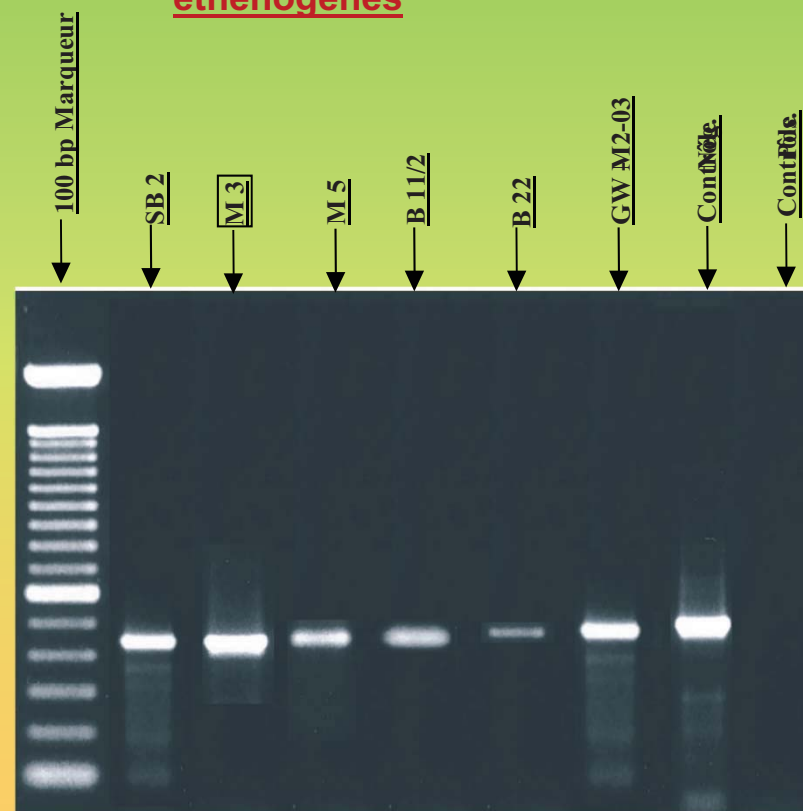
Installation de l'échantillonneur microbiologique passif pour les essais PCR : p. ex. : pour analyse des gènes de Dehalococcoides ethenogenes (nécessaires à la production des enzymes de biodégradation des COHV)

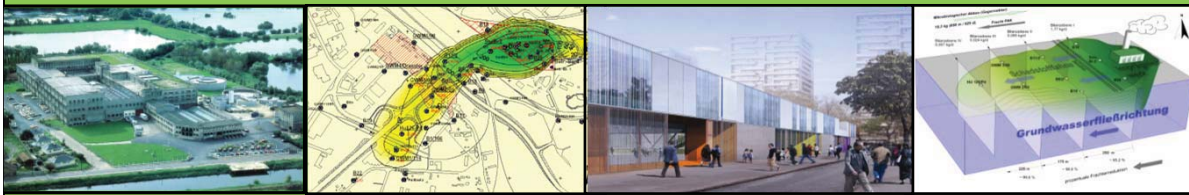




Polymerase Chain Reaction (PCR) :
mise en évidence de bactéries au potentiel génétique de
dégradation des polluants ciblés :

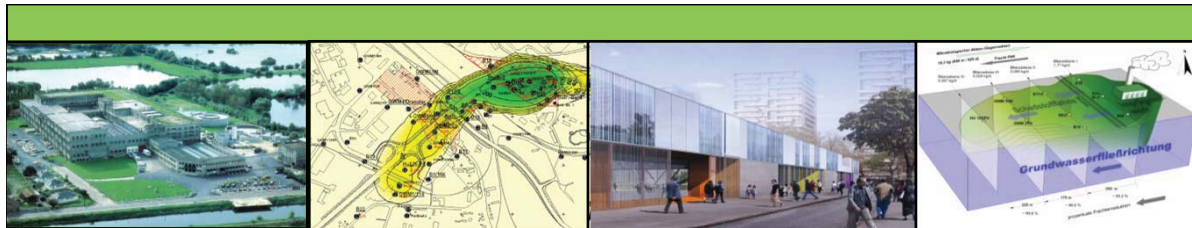
**Résultat : négatif pour le Dehalococcoides
ethenogenes**





Analyses isotopiques

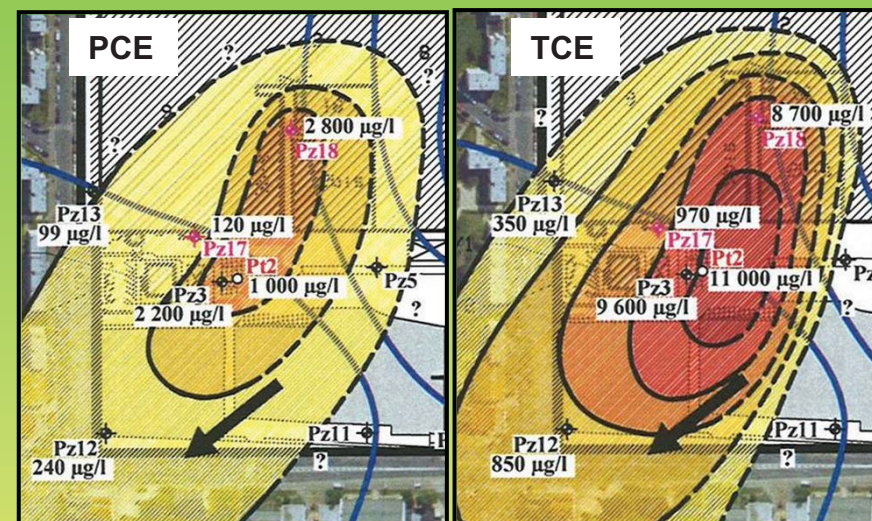
- Les **analyses isotopiques** permettent d'acquérir des **informations spécifiques** sur les **sources de polluants** et les **processus de biodégradation**.
- une **augmentation du rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$** (signature isotopique du carbone) liée à une **diminution de la concentration de polluant** en aval d'une source est due à la **dégradation biologique**.
- Sur le site, nous avons tout d'abord analysé les **isotopes du chlore** (surveillance bidimensionnelle des isotopes pour le TCE).
- Des **indications claires** essentielles relatives aux **processus de dégradations aérobies et anaérobies** ont ainsi pu être obtenues.
- **50 signatures isotopiques** ont été déterminées (précision de mesure : Std. COHV ^{13}C : $\pm 0,50\text{‰}$, Std. COHV $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$: $\pm 0,23\text{‰}$)



Résultats isotopiques

Les signatures isotopiques suivantes ont été trouvées :

- Source TCE / PCE : zone Pz18
- Source TCE : zone Pz2
- Dégradation aérobie du TCE : en aval de la zone Pz17 (Pt 2 : 45 m↓ + 90 m↓)
- Dégradation anaérobie de TCE et PCE dans la zone résiduelle du panache



Source :



Absence d'enrichissement isotopique :



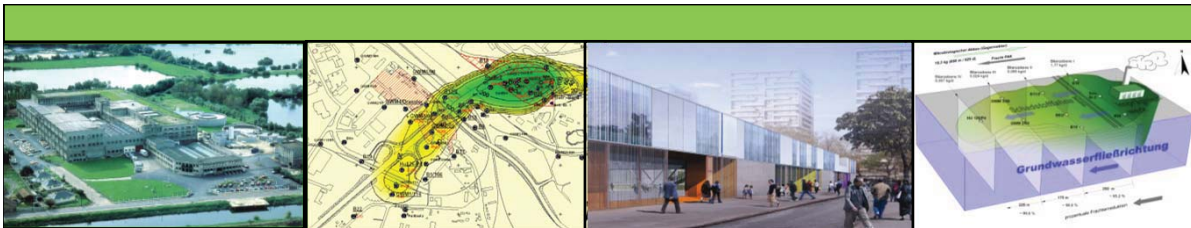
Biodégradation potentielle :



Biodégradation constatée :



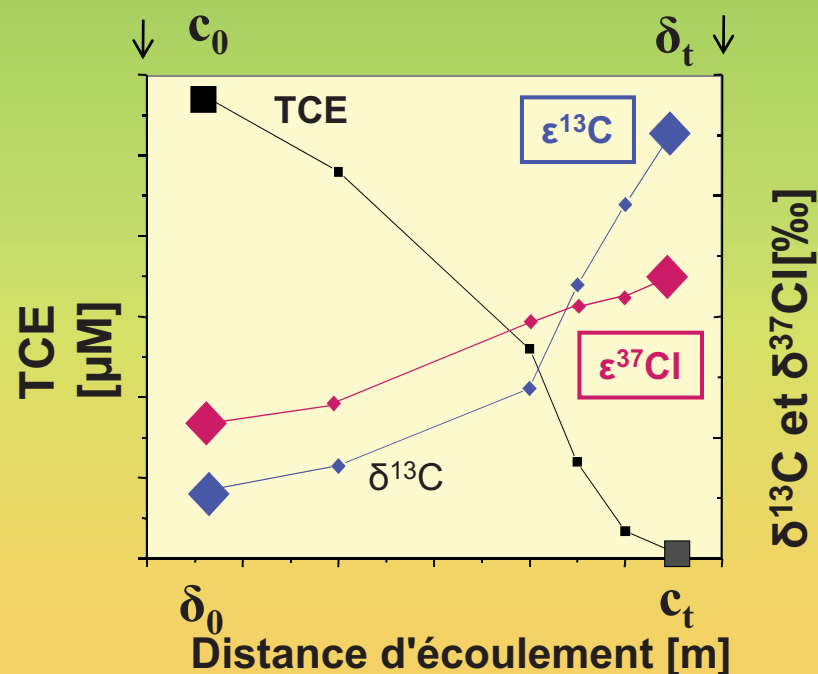
		PCE		TCE		cDCE		VC		Σ LCKW	
		¹³ C [‰]	c [µg/L]	¹³ C [‰]	c [µg/L]	¹³ C [‰]	c [µg/L]	¹³ C [‰]	c [µg/L]	¹³ C [‰]	c [µM/L]
Pz18	Q	-30,3	4200	-24,9	3400	-19,7	110	n.d.	14	-27,2	53,2
Pz17	Q	-29,1	600	-26,3	2500	-23,4	710	-21,4	16	-26,6	38,6
Pt2-45m	A	-29,7	3300	-23,7	7500	-19,0	340	n.d.	80	-24,4	82,8
Pt2-90m	A	-30,1	1000	-23,1	12000	n.d.	99			-23,2	98,9
Pz3	A	-30,5	3300	-24,9	7500	-21,5	370	-1,7	80	-25,7	83,1
Pz12	A	-29,5	4600	-25,6	1200	-20,1	370			-27,6	43,3
Pz13	A	-27,9	31	-19,6	17	-17,0	24			-21,2	0,6
Pz15	A	-29,5	67	-16,8	54	-15,7	50			-20,9	1,6
Pz16	A	-27,6	20	-24,5	10					-26,4	0,2
Pz5	B	-27,9	110*								
Pz10	B	-27,6	110*								
Pz2	B	n.d.	43*	-27,2	270*						
P1	B	-27,3	69								
P2	B	-26,9	160*	-21,7	54*	-23,5	12*			-25,2	1,5*
Pz11	B	n.d.	25*	n.d.	18*	n.d.	17*				



Analyses isotopiques

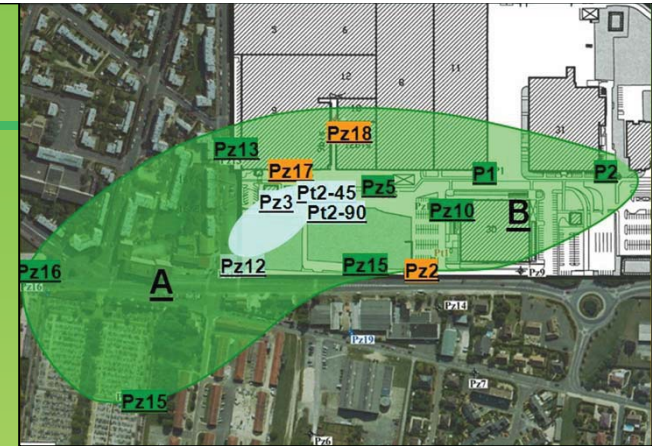
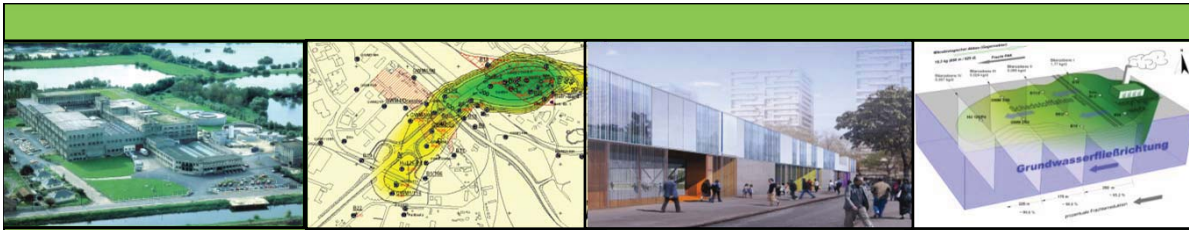
Source
de polluant

Surv. eaux souterr. en
aval



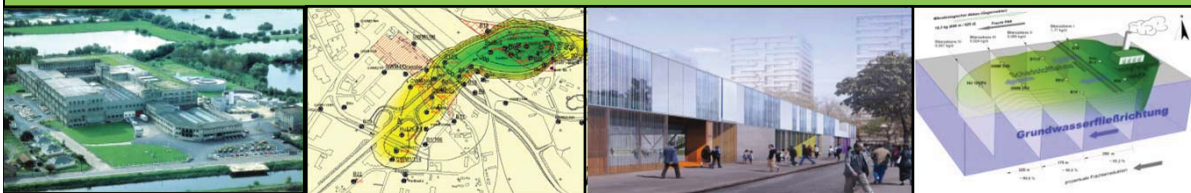
- > Détection de sources de pollution
- > Identification des processus de biodégradation
- > Quantification de la dégradation :
 - pourcentage de biodégradation
 - taux de dégradation du 1er ordre
 - taux de dégradation actuel

La diminution de la concentration de polluant en aval d'une source et une augmentation de la signature isotopique de C et Cl indiquent une dégradation biologique



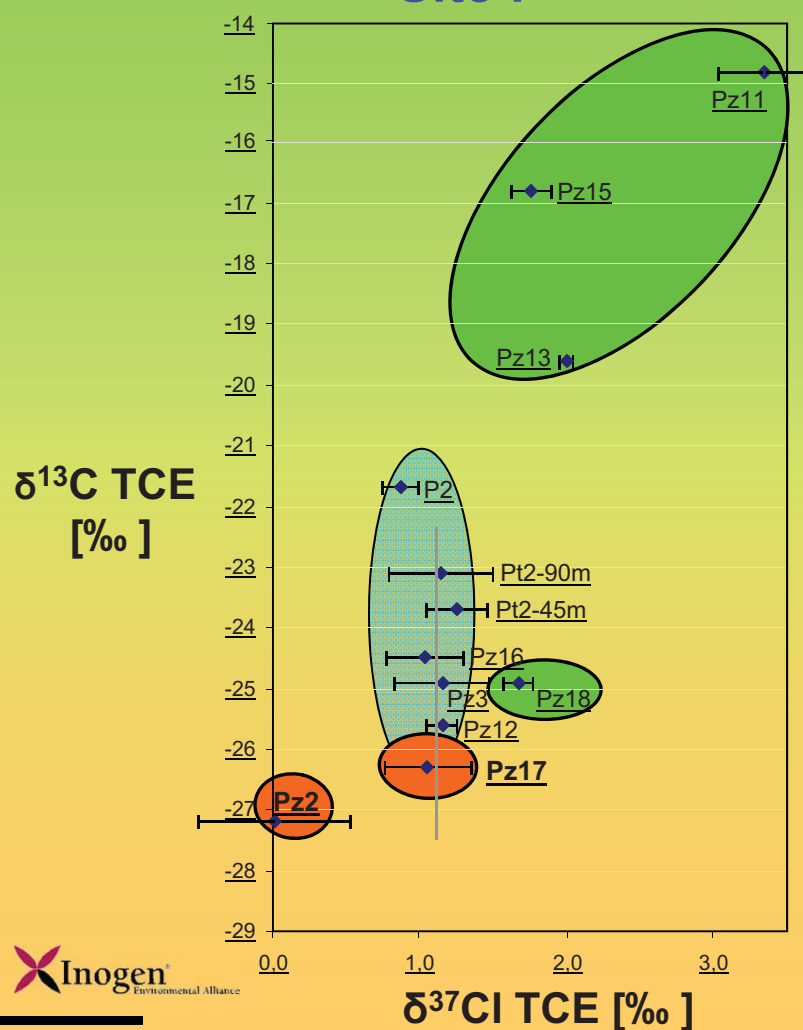
Analyses isotopiques

- A ce jour, il existe seulement un modèle théorique en TCE pour la détermination simultanée des isotopes du Chlore et du Carbone dans les eaux souterraines (Hunkeler et al. in Environmental Science and Technology 2009).
- Comme pour le Carbone, un enrichissement isotopique du Chlore est également attendu, uniquement pour la dégradation par voie anaérobie (déchloration réductrice).
- La dégradation par voie aérobie engendre un enrichissement isotopique du seul Carbone, le Chlore restant constant.
- Les analyses mettent ainsi en évidence une dégradation par voie aérobie en aval de Pz17



Surveillance bidimensionnelle des isotopes ^{13}C et ^{37}Cl

Site :



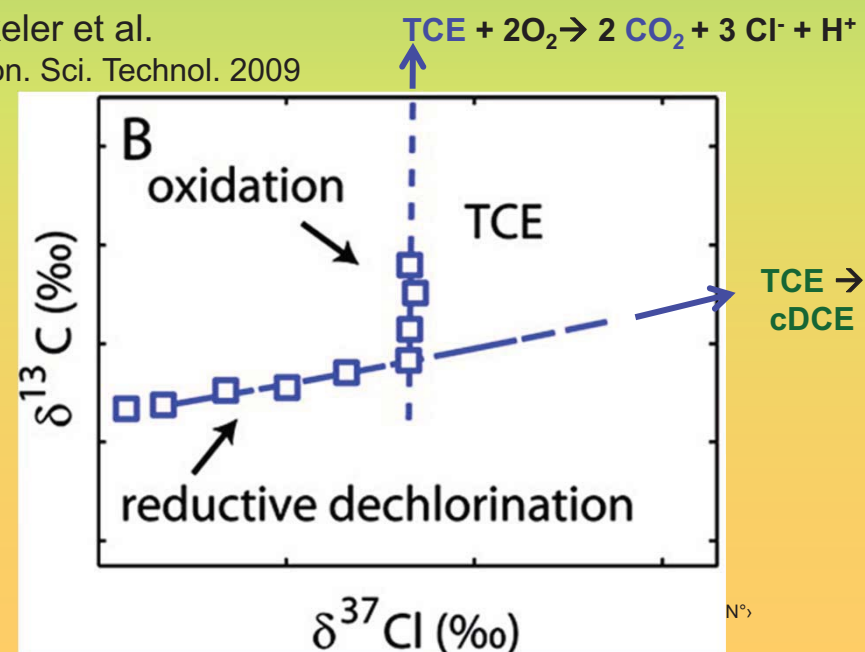
Dégradation du TCE par
voie aérobie:

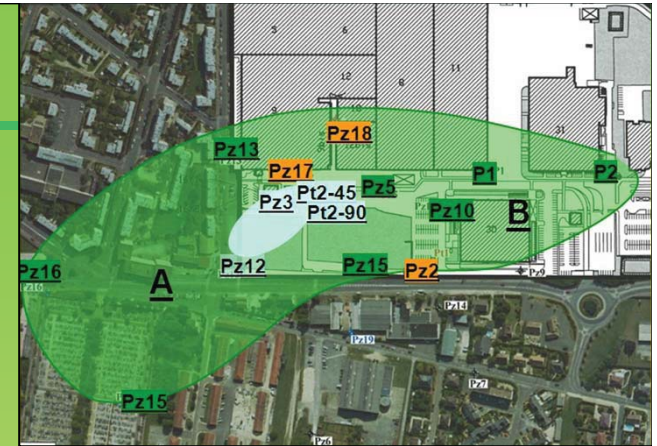
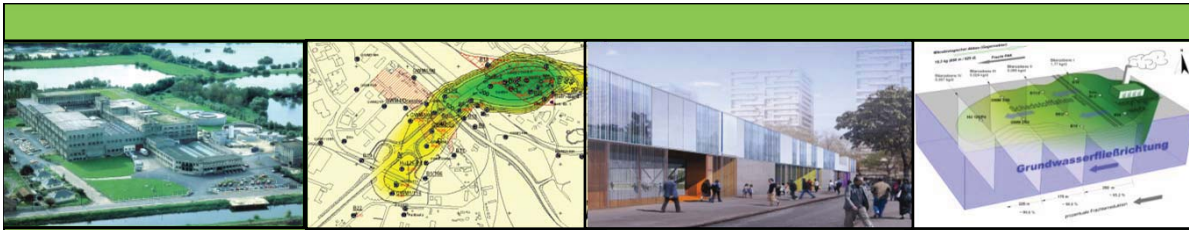
Déchloration réductrice

Source de pollution



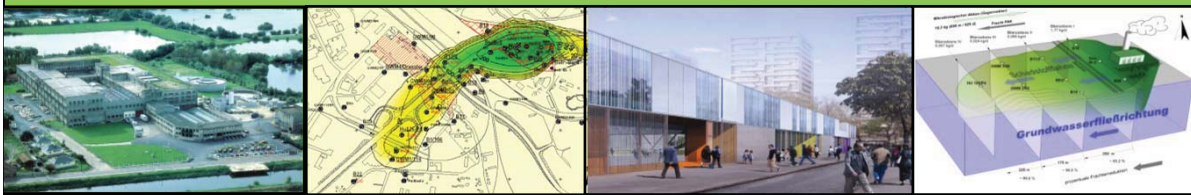
Hunkeler et al.
Environ. Sci. Technol. 2009



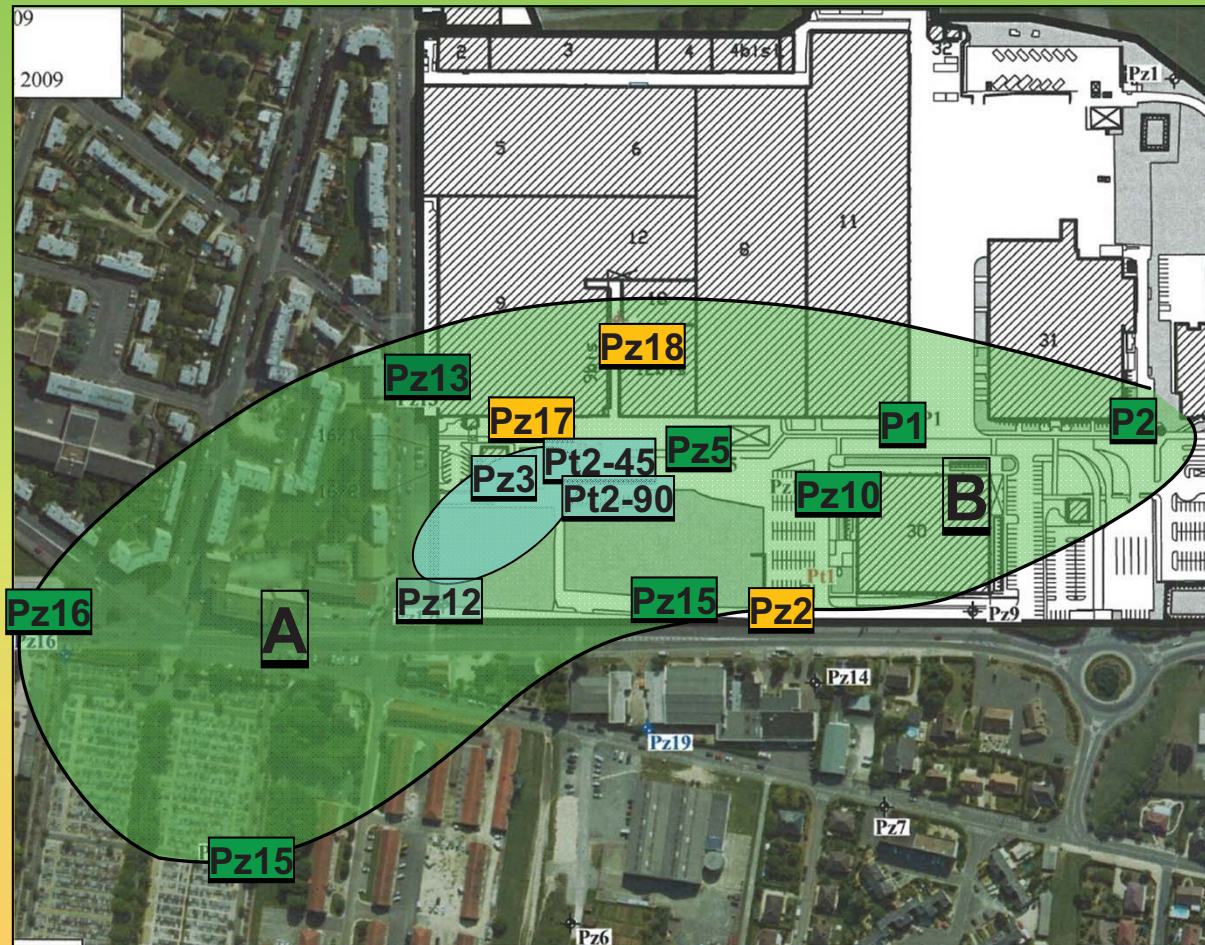


Analyses isotopiques

- **Dégradation biologique significative des COHV dans la quasi-totalité de la zone du panache.**
- **Il existe 2 sources de pollution supplémentaires (en plus de Pz18).**
- **Au centre du panache de polluant a lieu une dégradation aérobie du TCE.**
 - **Raison : couche aquifère particulièrement hétérogène et fissurée, présentant des concentrations élevées en nitrates et, par endroit, en oxygène dans la zone centrale (soit Pz3 et Pt2) (approvisionnement rapide en O_2 et NO_3). > Correspond aux modifications sensibles de concentrations et d'isotopes de PCE.**
- **Sur des distances d'écoulement supérieures, une dégradation anaérobie des COHV existe (enrichissements isotopiques du ^{37}Cl pour le PCE et le TCE (dans des zones poreuses de petite taille avec dégradation rapide des accepteurs d'électrons).**



Concept du site



Sources
de polluants :

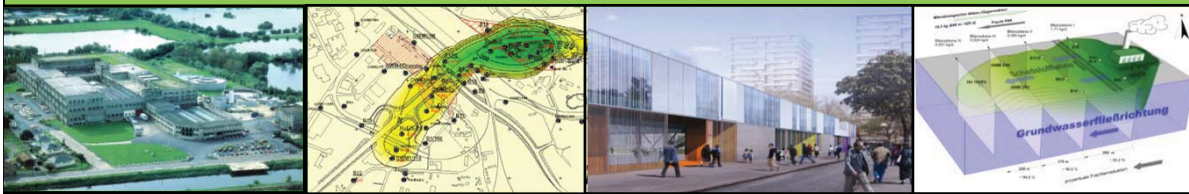


Déchloration
réductrice :



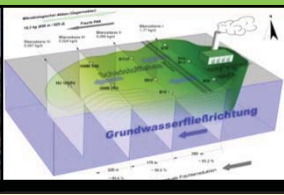
Dégradation
du TCE par voie
aérobie:





Analyses isotopiques

- Il est possible de calculer les **pourcentages des quantités dégradées par voie biologique**. Celles-ci peuvent être comparées à la diminution totale de la concentration.
- Dans de nombreux cas, la **biodégradation sur site correspond à environ la moitié de la diminution totale de la pollution**.
- Lorsque l'on inclut **de manière conservatrice** les facteurs d'incertitude, **20 % seulement** de la biodégradation (**max. 74 %**) peut éventuellement être associée à la diminution des polluants et en cas d'accumulation **progressive**, la **diminution totale des polluants** correspond à la dégradation microbiologique.
- D'un point de vue fondamental, il est clair que la biologie de ce site engendre une **réduction considérable des polluants**.
- autres paramètres de dégradation : **constantes des taux de dégradation de premier ordre**, sur la base des distances d'écoulement (par 100 m) et de la durée (par an).



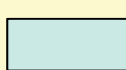
Paramètres de dégradation :



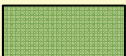
Sources :



Dégradation
aérobie :



Dégradation
anaérobie :



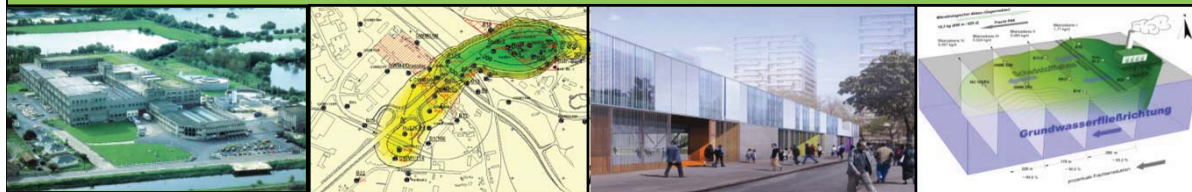
Diminution totale
des polluants [%]

Pourcentage des
quantités dégradées
par
biodégradation [%]

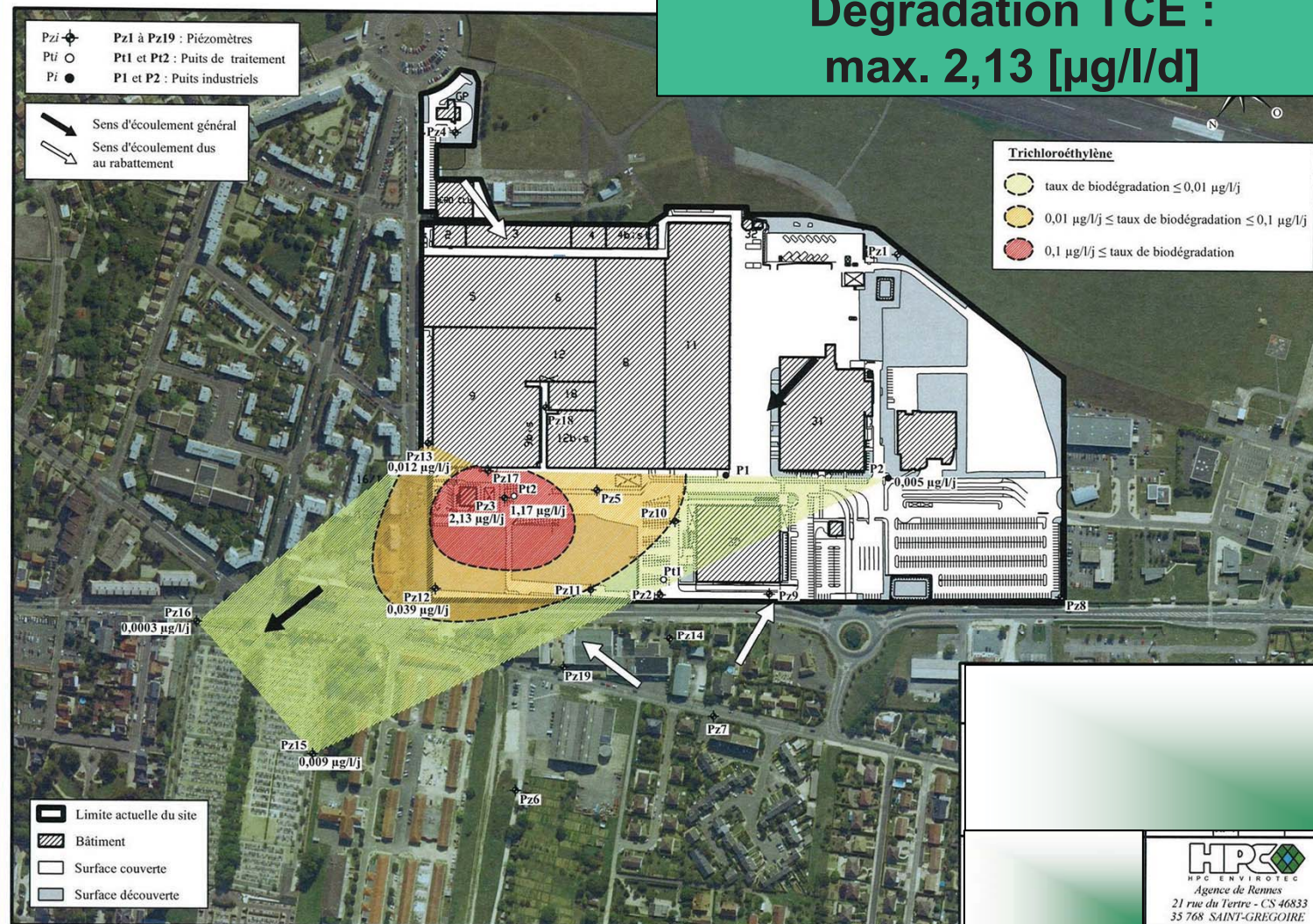
Constantes de
dégradation du 1er
ordre (distance
d'écoulement)

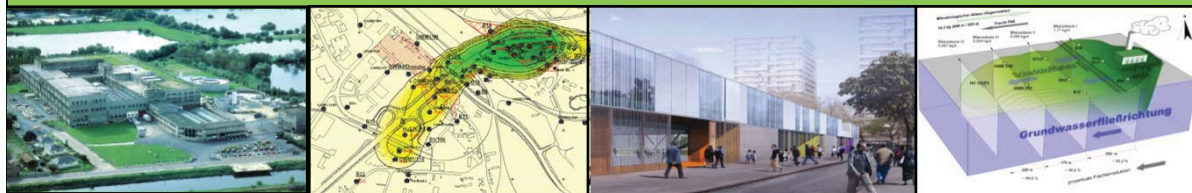
Constantes des taux de
dégradation de 1er
ordre (durée)

Schad- stoff	Fließ- pfad von nach		molarer Konzentrations- rückgang Δconc	Isotopen- anreicherung $\Delta^{13}\text{C} [\delta \text{‰}]$	Bio- degradation B [%]	Abbau Halbwerts- strecke $s_{1/2} [\text{m}]$	Abbau Halbwerts- zeit $t_{1/2} [\text{yr}]$	räumliche Abbaurrate $\lambda_s [100 \text{ m}^{-1}]$	zeitliche Abbaurrate $\lambda_t [\text{yr}^{-1}]$
PCE	Pz18 ▶ Pz17	Q	86%	1,1	23%	194	10,6	3,6%	6,5%
	▶ Pt2-45m	A	21%	0,5	11%	466	25,5	1,5%	2,7%
	▶ Pt2-90m	A	76%	0,2	4%	1262	69,1	0,5%	1,0%
	▶ Pz3	A	21%	-0,2					
	▶ Pz12	A	-10%	0,7	15%	728	39,8	1,0%	1,7%
	▶ Pz13	A	99%	2,4	42%	99	5,4	7,0%	12,8%
	▶ Pz15	A	98%	0,7	16%	1405	76,9	0,5%	0,9%
	▶ Pz16	A	100%	2,6	46%	388	21,2	1,8%	3,3%
	▶ Pz5	B	97%	2,4	43%	101	5,5	6,9%	12,5%
	▶ Pz10	B	97%	2,6	45%	165	9,0	4,2%	7,7%
	▶ Pz11	B	99%	3,7	0,6	86	4,7	0,8%	14,7%
	▶ Pz2	B							
TCE	Pz17 ▶ Pt2-45m	A	-200%	2,6	27%	223	12,2	3,1%	5,7%
	▶ Pt2-90m	A	-380%	3,2	29%	63	3,4	1,1%	20,2%
	▶ Pz3	A	-200%	1,4	14%	122	6,7	0,6%	10,4%
	▶ Pz12	A	52%	0,6	7%	1081	59,2	0,1%	1,2%
	▶ Pz13	A	99%	6,7	55%	49	2,7	14,1%	25,8%
	▶ Pz15	A	98%	9,4	63%	194	10,6	0,4%	6,5%
	▶ Pz16	A	100%	1,8	19%	893	48,9	0,8%	1,4%
	▶ Pz5	B							
	▶ Pz10	B							
	▶ Pz11	B	99%	11,5	74%	54	3,0	1,3%	23,3%
	▶ Pz2	B	89%	-0,9					
	▶ P1	B							
	▶ P2	B	98%	4,6	42%	371	20,3	1,9%	3,4%

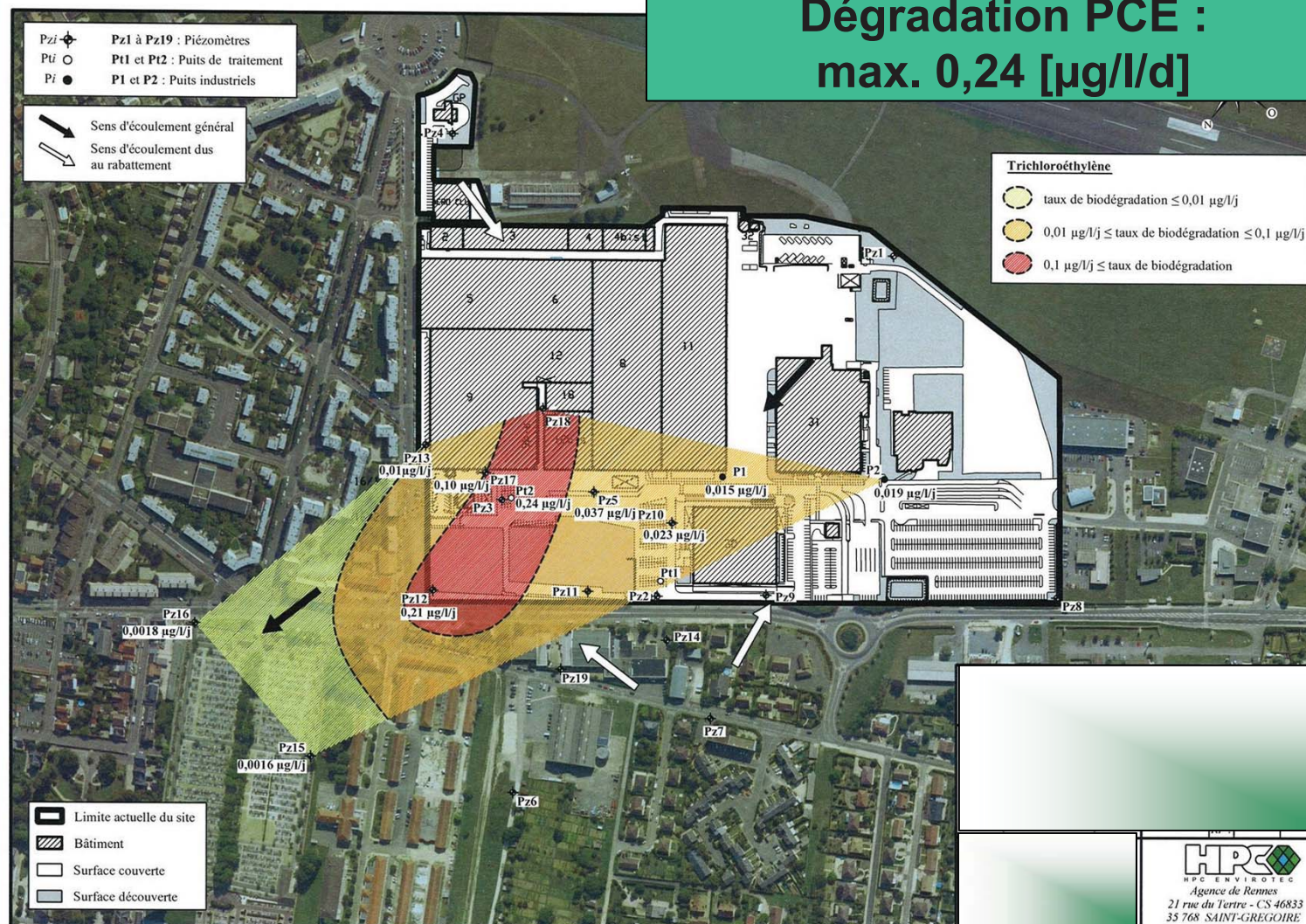


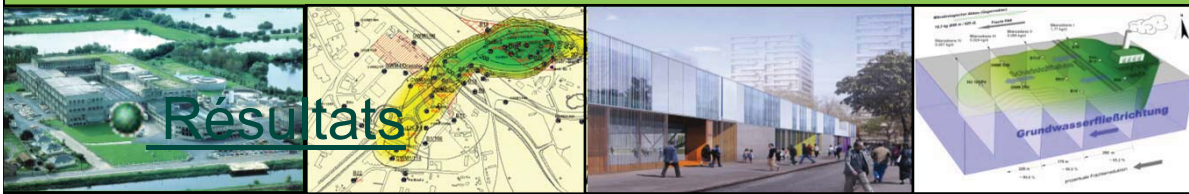
Dégradation TCE : max. 2,13 [$\mu\text{g/l/d}$]





Dégradation PCE : max. 0,24 [$\mu\text{g/l/d}$]





Résultats

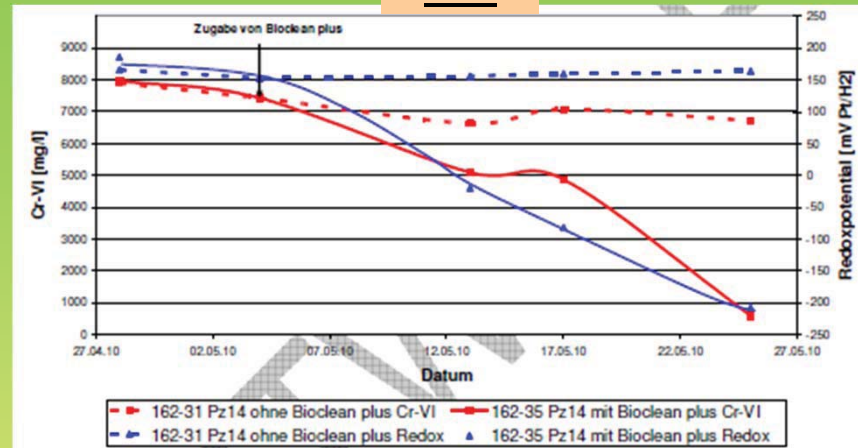
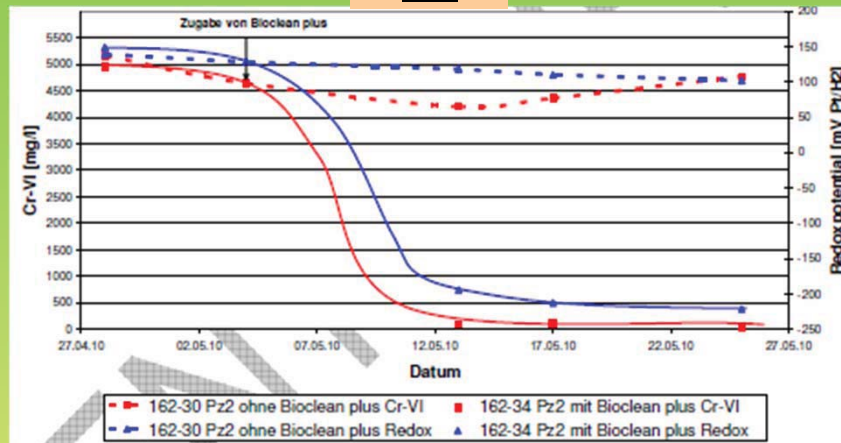
Essais de
laboratoire



Pz2

Source CrVI

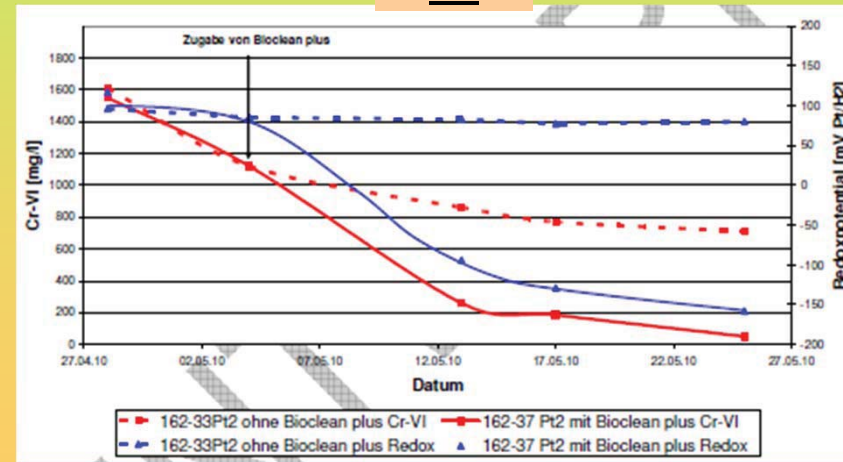
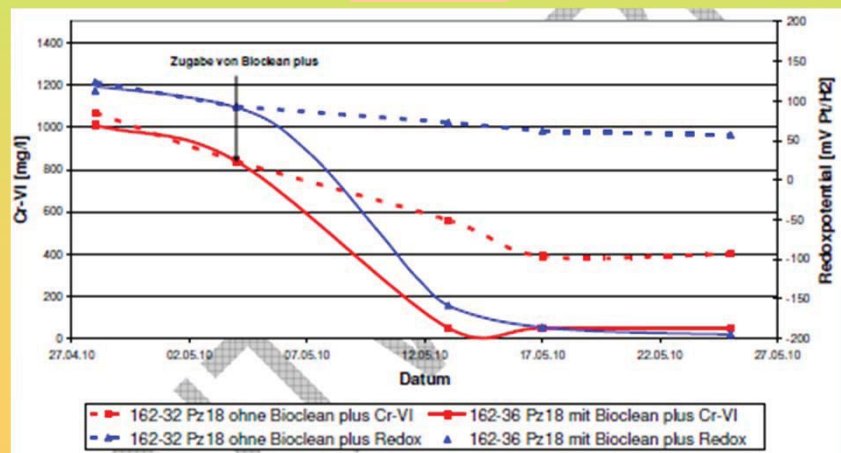
Pz14



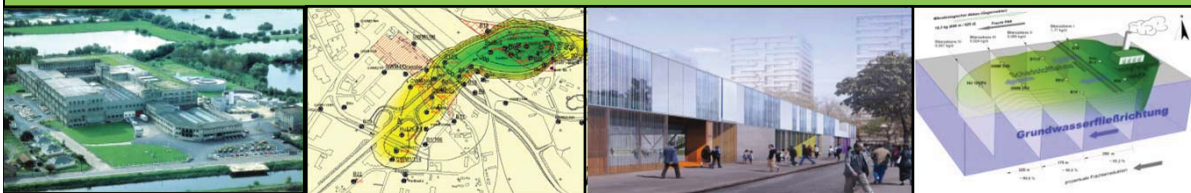
Pz18

Source CrVI + COHV

Pt2



Les essais au laboratoire avec BIOCLEAR® + ONE® montrent clairement la diminution des teneurs en CrVI par réduction vers le CrIII: POSITIF.



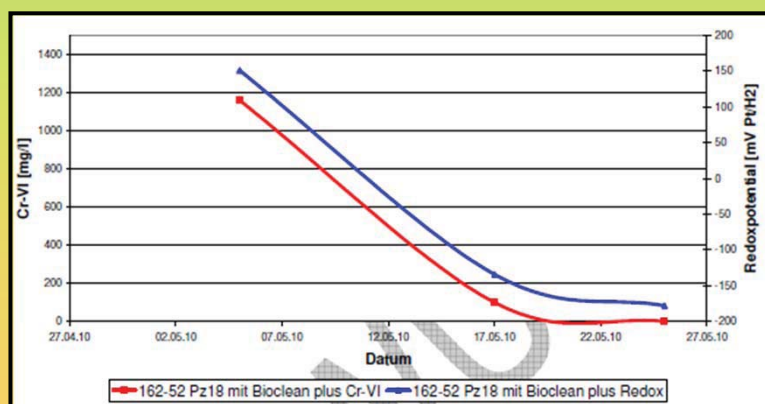
Essais de
laboratoire



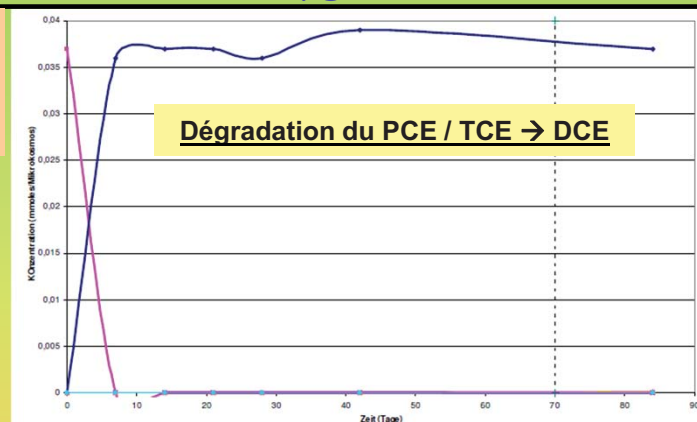
Les essais de laboratoire avec **BIOCLEAN^{Plus}® + ONE[®]** montrent
clairement l'existence d'une dégradation des COHV, ainsi que de
l'immobilisation par réduction de CrVI en CrIII

(p. ex. < 100 µg/l pour les eaux souterr. avec concentration d'entrée de 1 200 – 8 500 µg/l : Pt2, Pz2, Pz14, Pz18)

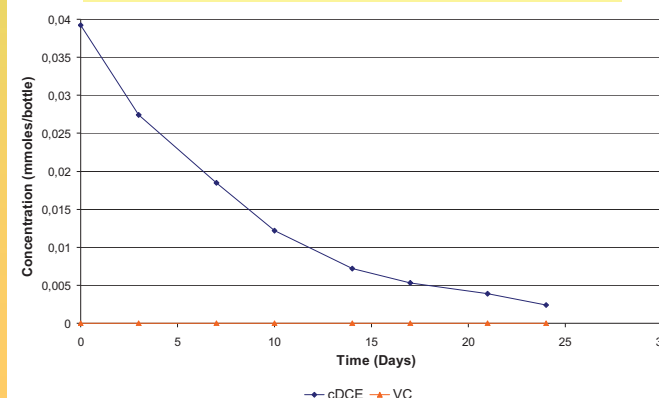
Exemple de dégradation du Chrome VI



Exemple de Dégradation des COHV



Dégradation du DCE → éthène / CO2



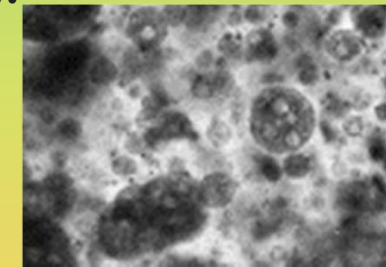


Essais de Terrain :

Sur la base des résultats favorables effectués en laboratoire; réalisation d'essais de terrain avec :

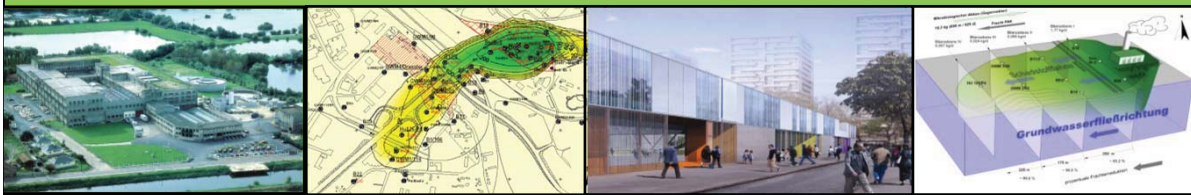
- **ONE®** pour obtenir des **conditions de milieu réducteur**: $Eh \approx -200$ mV: particules d'huiles de colza en émulsion de 2,5 - 7 μm , différents lactates (spécifiques au site), tensioactifs biodégradables pour stabiliser l'émulsion, nutriments et oligo-éléments qui permettent d'optimiser la biodégradation in-situ (spécifiques au site):

- pour la déchloration réductrice des COHV,
- pour l'immobilisation réductive de CrVI en CrIII.



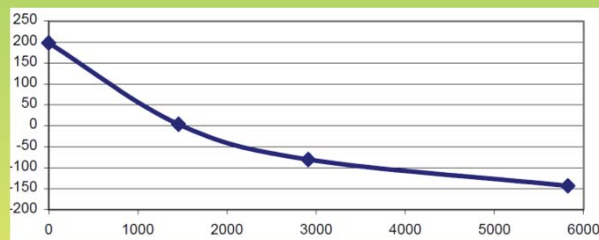
- **BIOCLEAN®** (semblable à KB1®): consortium microbiologique composé de : *Dehalococcoides restrictus*, *Dehalococcoides multivorans*, *Dehalococcoides ethenogenes* :

- pour la dégradation anaérobie du PCE, TCE vers le DCE (BioClean-KB1®)
- pour la dégradation aérobie du DCE vers l'éthène et le CO2 (BioClean-162®)



Tests Pilots Terrain per DNBA via BIOCLEAN®+ ONE® (Panreal) :

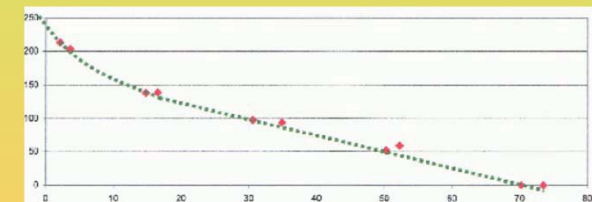
- Dégradation des Solvants chlorés,
- Immobilisation via Réduction du CrVI vers CrIII



Eh Réduction [min.]



Injection ONE ®



Réduction de CrVI

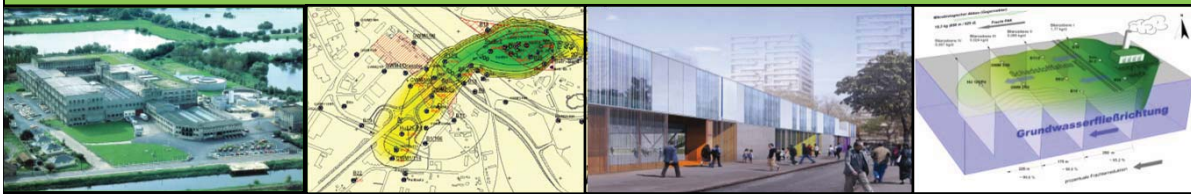
Mesures in-situ:
Parametres (Eh, pH, AdE)





Résumé :

- **Écoulement rapide des eaux souterraines au centre du panache et présence significative d'oxygène jusqu'à plus de 90 m de profondeur,**
- **Rapport entre les écotoxicités microbiologiques mesurées et la présence de CrVI (Pz2 et Pz 14),**
- **Consommation d'oxygène dans le centre du panache, ainsi que dans l'axe de migration latéral (vers les puits industriels P1 et P2),**
- **Apport notable de nitrates dans le panache depuis la zone CrVI,**
- **Apport notable de sulfates dans le panache (depuis la zone CrVI ?),**
- **Essais gén. PCR négatifs : pas de mise en évidence de Dehalococcoides ethenogenes,**
- **Résultats qualitatifs de l'étude des signatures isotopiques :**
 - Sources TCE-PCE : zone Pz18,
 - Source TCE : zones Pz2 et Pz17,
 - Dégradation aérobie cométabolique du TCE : en aval de Pz17 (Pt2 45m +90m↓)
 - Dégradation anaérobie du TCE et PCE dans la zone résiduelle du panache.
- **Les essais de laboratoire avec BIOCLEAN® + ONE® montrent des baisses significatives des teneurs à partir de la dégradation anaérobie des COHV, ainsi que de l'immobilisation par réduction de CrVI en CrIII.**
- **La méthode de prospection microbiologique BAND indique que la BAN peut être renforcée et dynamisée.**



**Merci de votre
attention !**

