

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à MINES ParisTech

**Modélisation géochimique des fractionnements
isotopiques avec le code de transport réactif Hytec et
applications environnementales**

Soutenue par

Manon Lincker

Le 24 novembre 2020

École doctorale n°398

**Géosciences,
Ressources Naturelles
et Environnement**

Spécialité

**Géosciences
et géo-ingénierie**

Composition du jury :

| | |
|--|---------------------------|
| Olivier Bildstein CEA Cadarache | <u>Rapporteur</u> |
| Gwenaël Imfeld LHyGeS - CNRS UMR 7517 | <u>Rapporteur</u> |
| Pierre Agrinier IPGP | <u>Président</u> |
| Philipp Wanner University of Gothenburg | <u>Examineur</u> |
| Sophie Guillon MINES ParisTech | <u>Encadrante</u> |
| Vincent Lagneau MINES ParisTech | <u>Directeur de thèse</u> |

Avant-propos

La thèse, dont les travaux sont décrits ci-après, s'est déroulée au Centre de Géosciences de l'École des Mines de Paris, à Fontainebleau.

Je tiens en premier lieu à remercier Vincent Lagneau et Sophie Guillon, à l'origine de ce sujet de thèse, qui m'ont sélectionnée et fait confiance quant à l'aboutissement de ce projet. Merci Sophie pour tes conseils et ton soutien tout au long de cette aventure de thèse qui m'ont permis, tant dans les moments les plus inconfortables que les petites victoires, de prendre du recul et prendre conscience de toutes les difficultés surmontées. Merci Vincent d'avoir toujours su trouver le temps d'écouter mes alertes et interrogations. Je te remercie pour tous les précieux conseils prodigués qui m'ont permis de maintenir une bonne vitesse de croisière pendant ces 3 ans et de toujours trouver la meilleure solution pour répondre aux vents changeants. Tes recommandations et tes avis, toujours francs et bienveillants, ont affûté ma propre perception de mon travail et j'en retire de nombreux enseignements.

Je suis également reconnaissante envers les membres du jury qui ont accepté de juger ce travail : Gwenaël Imfeld, directeur de recherche au CNRS, Olivier Bildstein, ingénieur de recherche au CEA, Pierre Agrinier, professeur à l'IPGP et Philipp Wanner, chargé de recherche à l'Université de Gothenburg.

Merci à l'équipe Hydrodynamique et Réaction, qui m'a accueillie pendant mes travaux. Jérôme, Irina, Laurent, Raphaël, Louis, Rosa, Nicolas, Angélique et tous ceux que j'ai pu omettre. Merci à vous tous, d'avoir toujours répondu présent lorsque je recherchais un conseil, merci pour les thés partagés, les stages de terrain, les déjeuners dans la bonne humeur : cette atmosphère m'a été importante. Rosa, merci beaucoup pour ton écoute et le rayon de soleil quotidien que tu apportais, peu importe la météo du jour, pendant mes premiers mois au Centre avant que la retraite ne vous fasse, Charles et toi, voguer vers l'Atlantique. Mention spéciale évidemment pour Nicolas et Angélique avec qui j'ai pu partager le bureau pendant quelques mois (et à l'origine de l'ambiance musicale de la pièce). Merci Angélique pour ta présence, ton grain de folie et ton écoute. Merci Nicolas pour ton soutien sans faille, depuis le siège ou le continent d'à côté. Pour toutes les relectures, les débogages, les encouragements, ton optimisme à toute épreuve et les raclettes.

Je dois aussi une partie de la réussite de ce projet à toute la troupe de doctorants et post-doctorants du Centre : Léo(saure), Léa, Alex, Loïc, Jean (de la Niche), Bob, Marine, Albane, Matthias, Alexandra, Maëlle, Martin, Aurélien, Robin, Arezki, Latifa, Gabriel, Nicolo, Sébastien, Thibaut, François, Elodie, Andrès, Eric, Alan, Angélique et Nicolas (à nouveau) et tous

les autres. Peut-être sans le savoir, vous avez tous pris part à la construction d'une ambiance légère et lumineuse si importante. Merci à vous et j'espère vous revoir prochainement dans un lieu dont le nom sonne comme une grande ville outre Manche.

Merci également à toutes les personnes que j'ai pu côtoyer pendant ces 3 ans au Centre : informaticien(ne)s, ingénieur(e)s, assistant(e)s ou chercheu(se)r(s). Merci pour votre accueil, l'aide apportée, les souriantes discussions de couloir, les quelques jours sur le terrain, les festivités de Sainte-Barbe.

Merci aussi Isabelle pour votre aide et votre soutien.

Enfin, merci à toutes ces personnes si chères à mon cœur, qui ont toujours été des supporters de la première heure : ma famille et mes amis. Je ne saurais assez remercier ma famille, qui, au-delà de l'expérience de thèse, m'a toujours soutenue, poussée à atteindre mes objectifs mêmes quand ces derniers étaient masqués par la montagne à gravir. Merci d'avoir été et d'être toujours là, peu importe mes choix ou la distance.

Mes ami-e-s, mes bouffées d'oxygène : Johannie et Anthony, Coline, Émilie, Éric, les copines de rocher : Vanille, Lisa, Louise, Diane et Chloé, et toutes celles et ceux que j'ai pu omettre de citer ici. Nos parcours sont peut-être parvenus à augmenter les kilomètres qui nous séparent mais je sais votre présence et vous dis merci pour tout ce soutien.

Certains pourraient s'interroger de ne pas la voir citée ici : ne vous en faites pas, voici les lignes qui lui sont dédiées. À ma Nikita, mon acolyte canidé, être à 4 pattes qui ne sait pas lire ni parler mais avec qui on se comprend si facilement. Réunies depuis plus de 3 ans, tu as vu toutes les coulisses de la thèse. Tu m'as vue rentrer à la maison parfois épuisée, parfois très contente de mes avancées, mais dans tous les cas tu étais toujours contente de me voir rentrer. Toujours partante pour prendre l'air et finir mon assiette. À toi aussi, merci pour ta présence si importante. Je te dois plein de belles de balades et un gros nonos.

À toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réussite de ce projet, que ce soit par leurs conseils, leurs encouragements, leur implication ou leur simple (et pourtant si précieuse) présence, je vous adresse mes plus sincères remerciements.

Table des matières

| | | |
|-----------|--|-----------|
| I | Introduction | 5 |
| II | Modélisation de transport réactif et isotopes | 9 |
| 1 | Transport réactif | 11 |
| 1.1 | Introduction | 11 |
| 1.2 | Description géochimique | 11 |
| 1.2.1 | Formalisme des composantes de base | 11 |
| 1.2.2 | Réactions à l'équilibre thermodynamique | 14 |
| 1.2.3 | Réactions sous contrainte cinétique | 16 |
| 1.2.4 | Solutions solides | 21 |
| 1.3 | Modélisation du transport et des écoulements | 23 |
| 1.3.1 | Équations utilisées | 23 |
| 1.4 | Méthode de couplage | 24 |
| 1.4.1 | Méthode séquentielle | 25 |
| 1.4.2 | Méthode globale implicite | 25 |
| 1.4.3 | Méthode séquentielle itérative | 25 |
| 1.4.4 | Développements récents dans Hytec | 26 |
| 2 | Fractionnement isotopique et Hytec | 27 |
| 2.1 | Introduction | 27 |
| 2.2 | Géochimie isotopique | 28 |
| 2.2.1 | Brève histoire de l'isotope | 28 |
| 2.2.2 | Fractionnement isotopique | 30 |
| 2.2.3 | Illustrations | 31 |
| 2.2.4 | Notations | 33 |
| 2.2.5 | L'équation de Rayleigh | 35 |
| 2.3 | Développements mathématiques | 36 |
| 2.3.1 | Hypothèse d'isotope majoritaire et extension | 37 |
| 2.3.2 | Utilisation avec CHESS | 67 |
| 2.3.3 | Cas des minéraux | 68 |

| | | |
|---|--|------------|
| 2.4 | Vérification, validation et applications | 73 |
| 2.4.1 | Benchmark | 73 |
| 2.4.2 | Application Mississippi Valley Type | 86 |
| III Modélisation géochimique du fractionnement isotopique : application environnementale | | 89 |
| 3 | Géochimie isotopique et solvants chlorés | 93 |
| 3.1 | Introduction | 93 |
| 3.2 | Processus de migration et de dégradation | 97 |
| 3.2.1 | Contrôle des paramètres hydrogéologiques et problématique de rétro-diffusion | 97 |
| 3.2.2 | Dégradation | 98 |
| 3.3 | Traçage isotopique des processus de dégradation | 100 |
| 3.3.1 | Utilisation des signatures isotopiques : des analyses de mesures... | 101 |
| 3.3.2 | ... au modèle | 103 |
| 4 | Solvants chlorés : cas d'étude et modèles | 105 |
| 4.1 | Introduction | 105 |
| 4.2 | Construction du modèle Hytec | 106 |
| 4.2.1 | Modèle 1D d'évolution des concentrations et signatures isotopiques du carbone des DNAPLs contraint par des données de terrain et données expérimentales (Wanner, 2018) | 106 |
| 4.2.2 | Construction d'un modèle 1D avec Hytec | 112 |
| 4.3 | Extension à un modèle 2D du système aquifère-aquitard | 124 |
| 4.3.1 | Domaine et hydrogéologie du modèle | 124 |
| 4.3.2 | Ajout de la réaction abiotique de déhydrohalogénéation du tétrachloroéthane | 125 |
| 4.3.3 | Résultats du modèle 2D | 127 |
| 4.4 | Extension géochimique : intégration des isotopes du chlore | 136 |
| 4.4.1 | Importance des paramètres des modèles | 158 |
| IV Conclusion | | 163 |
| V Annexes | | 195 |
| A Script Hytec | | 197 |

Première partie

Introduction

Contexte général L'émergence des codes de transport réactif voit son origine dans le besoin que l'industrie nucléaire a montré pour des simulations à longue échelle de temps dans le cadre de l'évaluation des méthodes de stockage des déchets radioactifs. Les utilisations de ces codes, de par leur aptitude à la modélisation d'écoulement, de transport et de processus chimiques, ont été étendues à d'autres domaines. Ils ont été étoffés au fil de leur développement et permettent de modéliser aujourd'hui de nombreux processus comme la précipitation et dissolution de minéraux, réactions acido-basiques, rédox, d'échanges cationiques en plus de l'écoulement, monophasique, non-saturé voire diphasique, et du transport (advectif, diffusif et dispersif). Ces fonctionnalités leur octroient une aisance à modéliser de nombreux systèmes différents, si tant est que le milieu réactionnel reste aqueux, allant des expériences de laboratoire (batch, colonnes et autres tests à l'échelle comme les alvéoles de stockage de déchets radioactifs) aux systèmes naturels (aquifère, aquitard, sols, etc), de l'échelle du millimètre à celle du réservoir ou du bassin versant.

En parallèle, le développement de la géochimie isotopique s'est construit sur l'emploi majoritaire des isotopes des éléments légers (C, H, N, O) puis s'est renforcé sur l'utilisation des isotopes dits non traditionnels (mais en passe de le devenir) des éléments comme le Ni, Cu, Br, Cr, Zn, U, etc. Les signatures isotopiques sont utilisées depuis plusieurs décennies pour tracer des processus fractionnant et peuvent témoigner de processus passés. À l'instar des codes de transport réactif, la géochimie isotopique fut initialement développée à partir du nucléaire : en effet, c'est l'observation des chaînes de décroissance radioactive et la caractérisation des différents éléments les constituant qui menèrent à la genèse de la notion d'isotopes d'un même élément. La discipline a, par la suite, conquis de nombreux domaines, dans les sciences de la Terre, la biologie ou encore la médecine. Au sein des géosciences, on pourra recenser la météorologie, la biogéochimie, la climatologie, la paléochronologie, l'hydrogéologie, etc. La force des approches isotopiques est leur capacité à tracer très finement des réactions grâce au fractionnement et à la précision de l'analyse isotopique.

L'intégration du fractionnement isotopique dans le transport réactif, déjà fort de son appui sur des mécanismes hydrodynamiques et chimiques, permet d'améliorer la compréhension des processus et de mieux contraindre les simulations. C'est dans cette phase de développement que s'inscrivent les travaux effectués dans le cadre de cette thèse.

Objectifs L'objectif premier de cette thèse est l'ajout d'une fonctionnalité de modélisation des fractionnements des isotopes stables (ou à longue demi-

vie) au code de transport réactif Hytec, développé à l'École des Mines de Paris. Les méthodes développées pour l'implémentation du fractionnement isotopique dans d'autres codes de transport réactif tels que CrunchTope, PhreeqC ou encore Geochemist Workbench ont pu être utilisées et adaptées à Hytec. Le second objectif de cette thèse est l'utilisation de cette fonctionnalité pour des applications environnementales afin, d'une part, de valider cette fonctionnalité, et d'autre part, de donner une idée du vaste champ de modélisations ainsi ouvert à Hytec.

Organisation L'étude des précédents développements réalisés ayant abouti à la méthode traditionnellement utilisée pour la modélisation du fractionnement isotopique dans les codes de transport réactif a permis de soulever les hypothèses sous-jacentes. Ces hypothèses, bien que facilement admises, n'ont cependant pas été remises en question, démontrées ou poussées dans leur retranchement. Ainsi, une importante partie de ces travaux de thèse a été dédiée à la démonstration de la validité de ces hypothèses initiales, mais également à l'extension du domaine de validité de la méthodologie pour atteindre la totalité des isotopes stables et quasi toutes les conditions naturelles.

L'étape suivante constitue la validation de l'intégration du fractionnement isotopique dans Hytec. Ceci a été réalisé au travers de la participation à un benchmark présentant les résultats aux mêmes problèmes isotopiques de plusieurs codes de transport réactif (CrunchTope, PhreeqC, Geochemist Workbench et Hytec).

Enfin, une seconde grande partie de cette thèse a été employée à illustrer le potentiel de la modélisation du fractionnement isotopique dans le cadre de la dégradation de solvants chlorés. Application nouvelle pour Hytec que la modélisation de contaminants organiques, cette partie des travaux trouve son point d'appui en la mise au point d'un modèle initial de dégradation de solvants chlorés et de signatures isotopiques du carbone associées à partir d'un modèle précédemment établi et construit par Dr. P. Wanner et une équipe du G³⁶⁰ *Institute for Groundwater Research* (Canada) en utilisant Comsol Multiphysics. Cette fondation stabilisée, le modèle de base a pu être complexifié et amélioré autant sur le plan hydrogéologique que géochimique. Ainsi les simulations établies avec Hytec et présentées dans ce manuscrit montrent l'évolution des signatures isotopiques du carbone ainsi que du chlore dans le cadre de la dégradation de solvants chlorés au sein d'un système aquifère-aquitard avec un chemin réactionnel complexe.

Deuxième partie

Modélisation de transport
réactif et isotopes

Chapitre 1

Transport réactif

1.1 Introduction

Ce chapitre introduit quelques notions essentielles (mais non exhaustives) à la compréhension du fonctionnement d'un code de transport réactif comme Hytec. La littérature fournit de plus amples descriptions et comparaisons des différents codes de transport réactif [239] ainsi que de leur fonctionnement [32]. Ce chapitre s'attache dans un premier temps à fournir des éléments de compréhension quant aux processus intervenant dans le transport réactif, les équations utilisées pour les représenter ainsi que les méthodes de résolution employées. Dans un second temps, des précisions seront apportées sur les types de réactions géochimiques capables d'être modélisées ainsi que les paramètres les contrôlant (équilibre thermodynamique ou contrainte cinétique).

1.2 Description géochimique

1.2.1 Formalisme des composantes de base

Explication du formalisme de composantes de base

La majorité des codes de transport réactif et des bases de données thermodynamiques emploient le formalisme de composantes de base [148, 239]. Ce formalisme consiste en la détermination de composantes chimiques constituant une famille libre et génératrice au sens mathématique du terme : les concentrations des autres espèces dites secondaires peuvent ainsi être calculées grâce aux réactions les liant à la concentration des composantes de base et des constantes thermodynamiques ou cinétiques associées (loi d'action de masse) [148].

Équations correspondantes et formulation mathématique

Le nombre de composantes de base N_{cb} est ainsi égal au nombres d'espèces chimiques N_e moins le nombre de réactions N_r liant ces espèces [148, 52]. Dès lors, toute espèce secondaire E_j peut s'exprimer par rapport au choix (arbitraire) des composantes de base C_i :

$$E_j \Leftrightarrow \sum_{i=1}^{N_{cb}} \nu_{ij} C_i, \quad (1.1)$$

où ν_{ij} sont les coefficients stoechiométriques [52], dont la concentration $[E_j]$ est donnée par la loi d'action de masse.

$$[E_j] = \frac{K_j}{\gamma_j} \prod_i^{N_{cb}} (a_i)^{\nu_{ij}}, \quad (1.2)$$

où les a_i correspondent à l'activité de l'espèce de base. Si les espèces de bases sont aqueuses, on peut étendre cette définition avec les concentrations de ces espèces :

$$[E_j] = \frac{K_j}{\gamma_j} \prod_i^{N_{cb}} (\gamma_i [C_i])^{\nu_{ij}}, \quad (1.3)$$

où $[C_i]$ désigne la concentration de l'espèce composante de base C_i et K_j désigne la constante thermodynamique de la réaction et $\gamma_{i/j}$ représente les coefficients d'activité des différentes espèces [200, 52].

On peut définir la concentration totale d'une espèce :

$$[C_i]_{tot} = [C_i] + \sum_j^{N_e} \nu_{ij} [E_j]. \quad (1.4)$$

Pour un code de spéciation chimique, cela correspond à un système de N_{cb} équations à N_{cb} inconnues avec comme paramètres les valeurs des concentrations totales $[C_i]_{tot}$ (fournies par des mesures de laboratoire ou un code de transport). Il est donc possible d'exprimer uniquement toutes les concentrations grâce aux composantes de base :

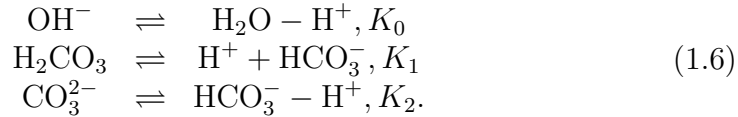
$$[C_i]_{tot} - \gamma_i [C_i] - \sum_j^{N_e} \nu_{ij} \frac{K_j}{\gamma_j} \prod_k^{N_{cb}} (\gamma_k [C_k])^{\nu_{jk}} = 0. \quad (1.5)$$

Les N_{cb} racines peuvent ainsi être calculées par des algorithmes numériques telle que la méthode itérative Newton-Raphson [52]. Il est à noter que la présence de minéraux, de solutions solides, d'espèces gazeuses, ou encore de réactions cinétiques vont modifier ces équations et complexifier leur résolution mais le principe de résolution reste le même (par exemple,

la concentration d'une espèce gazeuse sera donnée par une loi de Henri, un minéral à l'équilibre thermodynamique a une activité de 1 et est pris comme espèce de base, la concentration d'un minéral cinétique suivra une équation différentielle discrétisée dans le temps).

Illustration

Pour illustrer la méthode des composantes de base, un exemple est ici détaillé avec pour objet une solution de 1 mmol/L de $\text{CaCO}_3(aq)$ considérée en système fermé. Dans une optique de simplification de cet exemple, les activités seront assimilées aux concentrations (*i.e.* $\gamma_k = 1$). En plus de l'eau, considérons que ce système contient cinq espèces dissoutes : H^+ , OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- et H_2CO_3 . C'est un système contraint à l'équilibre et le pH ainsi fixé. Les espèces mentionnées sont liées entre elles par les réactions à l'équilibre (notamment les réactions acido-basiques et de dissociation de l'eau), telles que :



En écrivant les lois d'action de masse :

$$\begin{aligned} \frac{1}{K_0} &= [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_e \\ K_1 &= \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \\ K_2 &= \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}, \end{aligned} \quad (1.7)$$

on obtient donc :

$$\left\{ \begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \frac{1}{K_0 [\text{H}^+]} \\ [\text{H}_2\text{CO}_3] &= \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{K_1} \\ [\text{CO}_3^{2-}] &= \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+] \cdot K_2} \end{aligned} \right. \quad (1.8)$$

Les termes de gauche exprime la concentration pour chaque espèce dérivée en fonction (terme de droite) des constantes thermodynamiques et des concentrations des composantes de base. Il est à noter qu'il serait également

possible de choisir les ions hydroxydes OH^- comme composante de base à la place des protons H^+ et les ions carbonates CO_3^{2-} à la place du bicarbonate HCO_3^- , l'impératif étant que les composantes de bases restent indépendantes les unes des autres et que les autres espèces puissent être déduites des concentrations des composantes de base.

La conservation de la matière permet ensuite de déterminer les concentrations totales des composantes de base :

$$\begin{cases} [\text{carbonates}]_{tot} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_3^{2-}] \\ [\text{H}^+]_{tot} = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] - [\text{CO}_3^{2-}] \end{cases} \quad (1.9)$$

Avec les égalités précédentes, le système peut s'écrire en un système non-linéaire pouvant être résolu numériquement :

$$\begin{cases} [\text{carbonates}]_{tot} = [\text{HCO}_3^-] + \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{K_1} + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{K_2 [\text{H}^+]} \\ [\text{H}^+]_{tot} = [\text{H}^+] - \frac{1}{K_0 [\text{H}^+]} + \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{K_1} - \frac{[\text{HCO}_3^-]}{K_2 [\text{H}^+]} \end{cases} \quad (1.10)$$

1.2.2 Réactions à l'équilibre thermodynamique

Réactions aqueuses

Bon nombre de réactions chimiques aqueuses sont rapides à l'échelle du temps d'observation ce qui permet de les considérer à l'équilibre. La spéciation des espèces chimiques présentes dans un système donné dépend des caractéristiques de la solution (température, pH, force ionique, potentiel rédox, alcalinité, etc). Lors d'une réaction chimique, de nouvelles espèces (produits) sont formées à partir de molécules présentes dans la solution (réactifs). Par exemple, l'équation de réaction chimique



traduit la formation des espèces C et D à partir des espèces A et B et avec les coefficients stoechiométriques ν . Les réactions chimiques répondent aux deux premiers principes de la thermodynamique et sont contraintes par la minimisation de la variation d'énergie ou d'enthalpie libre de Gibbs qui dépend directement de la variation des potentiels chimiques des réactifs et des produits.

La loi d'action de masse définit la constante d'équilibre de la réaction considérée telle que pour l'exemple détaillé :

$$K = \frac{(C)^{\nu_c} (D)^{\nu_d}}{(A)^{\nu_a} (B)^{\nu_b}} = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT}\right) \quad (1.12)$$

où K est la constante d'équilibre thermodynamique, (A), (B), (C) et (D) les activités des espèces A, B, C et D respectivement, $\Delta_r G^0$ l'enthalpie libre de réaction standard ($J \cdot \text{mol}^{-1}$) à 1 atm et 25 degrés Celsius, R la constante des gaz parfaits ($8.41 J \cdot \text{mol}^{-1} K^{-1}$) et T la température en Kelvin (K).

Comme détaillé à la section précédente, la majorité des codes de transport réactif, dont Hytec, traitent les réactions à l'équilibre thermodynamique en s'appuyant sur une base de données thermodynamique, définissant des espèces de base (composantes de base) et définissant les espèces secondaires via les lois d'action de masse les reliant aux composantes de base aux températures souhaitées.

Précipitation et dissolution de minéraux

La précipitation et la dissolution des minéraux influencent fortement la composition des eaux en ce qu'ils constituent de potentiels réservoirs pour les espèces chimiques en solution et possèdent un rôle de tampon pH et d'oxydoréduction [52]. Selon les éléments présents dans une solution, dès lors que la concentration d'une espèce franchit sa limite de solubilité, les conditions deviennent propices à la précipitation d'une phase minérale contenant cette espèce. De même, lorsque la concentration dissoute d'une espèce est inférieure à sa limite de solubilité, les minéraux porteurs de cette espèce sont potentiellement soumis à la dissolution. Tout comme pour les réactions aqueuses, l'équilibre d'un minéral peut être décrit par une loi d'action de masse. Par exemple, pour une réaction de dissolution du minéral A_2B :



la constante d'équilibre également appelée produit de solubilité est définie par :

$$K_s = (A^+)^2 (B^{2-}), \quad (1.14)$$

l'activité du solide étant égale à 1 par définition dans l'équation 1.2. Il convient également de définir le produit ionique ou produit d'activité des ions $Q = (A^+)^2 (B^{2-})$ qui correspond au produit des activités des ions à un instant précis, potentiellement en dehors de l'équilibre. L'état de saturation d'une solution par rapport à un minéral peut être décrit par l'indice de

saturation IS défini tel que :

$$IS = \log \left(\frac{Q}{K_s} \right). \quad (1.15)$$

Pour un minéral donné, à l'équilibre $Q = K_s$ et $IS = 0$ [239]. Si $IS > 0$ cela signifie que la solution est sur-saturée par rapport au minéral considéré : la réaction va dans le sens de la précipitation. À l'inverse, la dissolution se produit lorsque le minéral est présent et que la solution est sous-saturée, c'est-à-dire lorsque $IS < 0$.

Dans Hytec, le solveur effectue des changements de base afin que tout minéral à l'équilibre (et à concentration non nulle) devienne localement une composante de base. Dès lors, son activité vaut 1 et la loi d'action de masse 1.2 peut être utilisée.

Adsorption et échange ionique

Hytec permet également la simulation des phénomènes d'adsorption et d'échanges ioniques. L'échange ionique (essentiellement pour les minéraux argileux) se produit à cause d'un déficit de charges positives dans un minéral dû à la substitution de certains atomes dans le réseau cristallin (Al, Si, Fe, etc). Ce déficit explique la présence de cations mobiles dans les espaces interfoliaires des argiles et ces ions sont susceptibles d'être échangés par d'autres ions présents dans la solution. De façon pratique, il conviendra de définir dans le script Hytec la constante d'équilibre allant de pair avec la réaction d'échange modélisée et de renseigner la capacité d'échange cationique (CEC, en mol/m²) qui représente la quantité d'ions pouvant être échangés et dépend du minéral concerné [261].

La complexation de surface est également prise en compte par Hytec. Ce processus désigne la formation de groupes fonctionnels hydroxylés (*i.e.* qui comportent un groupement -OH) de surface pouvant s'associer avec des anions ou cations selon le type de groupe. Différents modèles permettent de représenter les effets électrostatiques associés à ce phénomène dont le modèle de double couche [237, 135] ou celui de capacitance constante [156, 92]. Les paramètres de ces modèles constituent des données d'entrée à fournir à Hytec [261].

1.2.3 Réactions sous contrainte cinétique

Précipitation et dissolution sous contrôle cinétique

Bien qu'une réaction ne puisse pas se produire lorsque la thermodynamique n'y est pas favorable, certaines, selon le temps caractéristique d'obser-

vation, ne peuvent pas être considérées comme étant instantanées : on parle de réactions sous contrôle cinétique. Il devient donc important lors d'exercices de modélisation de tenir compte de ces vitesses de réactions dans un souci de représentativité de cas réels. Certains paramètres comme la température ainsi que la présence de catalyseurs biologiques peuvent impacter très fortement la vitesse de réaction. Dans les simulations numériques de transport réactif, les principales réactions sujettes au contrôle cinétique sont les réactions de précipitation/dissolution de minéraux ainsi que les réactions biogéochimiques voire certaines réactions rédox. Plusieurs lois cinétiques sont ainsi employées afin de reproduire les différents effets cinétiques possibles.

Théorie des complexes activés : Transition State Theory

La loi TST (Transition State Theory), décrit la vitesse de réactions élémentaires à l'échelle moléculaire et a été initialement formulée par Eyring et Polanyi [68, 197], s'appuyant sur les travaux de Marcelin [158]. Cette loi stipule que « les atomes et les molécules peuvent entrer en collision et se combiner pour former un complexe instable de haute énergie. Quand les molécules sortent de cet état de haute énergie elles sont susceptibles de le faire sous leur forme initiale ou comme des molécules nouvelles et différentes. L'énergie requise pour atteindre cet état activé doit être disponible pour que les molécules se transforment ». La TST repose sur l'hypothèse qu'il existe des complexes activés (état activé ou état de transition) résultants de l'activation des réactifs : ainsi les produits ne se forment pas instantanément à la collision entre les réactifs, mais ces derniers atteignent une forme activée à partir de laquelle (afin de minimiser l'énergie) ils peuvent retourner à leur forme de réactifs ou se stabiliser en une nouvelle forme (les produits). La TST fait donc le postulat que trois principaux facteurs déterminent si la réaction chimique a lieu : la concentration des complexes activés, la vitesse à laquelle les complexes activés se rompent et le mécanisme de rupture (les complexes pouvant retourner à l'état de réactifs ou se stabiliser sous forme de produits). Cette loi est aujourd'hui largement employée pour l'interprétation des vitesses de réactions chimiques et leur dépendance à certains paramètres comme la température.

Différentes lois cinétiques

Lois du premier et second ordre La formation et la dissociation d'espèces aqueuses peuvent être modélisées par des lois cinétiques à l'ordre zéro, du premier ou encore du second ordre (cas les plus courants, l'ordre (n) étant ici celui auquel est élevée la concentration du réactif dans la loi cinétique ap-

pliquée) :

$$\frac{dc}{dt} = \pm k \cdot c^n, \quad (1.16)$$

où k est la constante cinétique (s^{-1} , c la concentration (mol/L) et t le temps (s).

Dans le cas d'une loi cinétique à l'ordre zéro, la vitesse de réaction ne dépend pas de la concentration des réactifs. Au premier ordre, la cinétique de réaction est donc proportionnelle à la concentration du réactif. Dans le cas d'une réaction réversible



la cinétique de formation de l'espèce C peut être décrite par :

$$V_f = k_f \cdot [A] [B] \quad (1.18)$$

et la cinétique de dissociation de C par :

$$V_d = k_d \cdot [C], \quad (1.19)$$

avec k_f et k_d les constantes cinétiques ($\text{mol}^{-1} \text{L}^{-1} \text{s}^{-1}$ et s^{-1} respectivement) et V_f et V_d les vitesses de formation et de dissociation ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$). La vitesse globale de la réaction résulte donc de la somme des cinétiques de formation et de dissociation [140] :

$$\frac{d[C]}{dt} = V_f - V_d = k_f \cdot [A] [B] - k_d \cdot [C]. \quad (1.20)$$

On retrouve à l'équilibre thermodynamique de cette réaction, $V_f = V_d$, et donc :

$$\frac{[C]}{[A] [B]} = \frac{k_f}{k_d} = K \quad (1.21)$$

avec K la constante d'équilibre thermodynamique.

Plus généralement, une loi cinétique du premier ordre indique que la cinétique globale d'une espèce (du produit par exemple) est égale à la somme des différentes lois du premier ordre impliquées :

$$\frac{dE}{dt} = \sum_i k_i W_i \quad (1.22)$$

avec W termes d'activité tels que $W = \prod_k [E_k]^{p_k}$; même si classiquement, cela revient à considérer une cinétique de formation et une cinétique de dissociation comme dans l'exemple décrit.

Dans l'exemple de cinétique du premier ordre, p_k est égal à 1. Les lois cinétiques du second ordre sont peuvent donc être décrites de la même façon à la différence que $p_k = 2$.

Précipitation et dissolution de minéraux En modélisation géochimique, la loi cinétique suivante est largement employée pour décrire la cinétique des réactions de précipitation et dissolution de minéraux :

$$\frac{dM}{dt} = k \cdot S_v \prod_i (E_i)^{e_i} \left(\left(\frac{Q}{K_s} \right)^y - 1 \right)^z \quad (1.23)$$

où k est la constante cinétique (en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) et S_v la surface volumique du minéral (m^2/L , sachant que $S_v = S_s \cdot [M]$ où S_s est la surface spécifique du minéral M en m^2/g). Q désigne le produit d'activité ionique et K_s la constante de solubilité et y et z des paramètres empiriques. Le terme $\left(\frac{Q}{K_s} \right)^y - 1$ indique le sens dans lequel va se produire la réaction (dissolution ou précipitation) et implique une cinétique nulle lorsque l'équilibre est atteint. Par ailleurs, ce terme implique également une cinétique d'autant plus rapide que l'écart à l'équilibre est important. Le terme $(E_i)^{e_i}$ est explicité pour toutes les espèces E_i (par exemple H^+) ayant le rôle de catalyseur ($e_i > 0$) ou d'inhibiteur ($e_i < 0$) d'une réaction.

Loi de Monod La loi de Monod permet de décrire les cinétiques de réactions microbiennes en incluant un terme de cinétique maximale ainsi qu'un ou plusieurs termes intermédiaires (termes de Monod). Ces termes peuvent être dépendants d'espèces chimiques ce qui permet de traduire le rôle d'espèces source d'énergie aux micro-organismes comme la matière organique ou celui d'agents inhibiteurs. Cette loi intègre un effet de saturation : l'impact est linéaire à faible concentration puis est plafonné lorsqu'une concentration maximum est atteinte : au-delà de cette concentration les bactéries n'ont pas l'utilité du surplus. La loi de Monod peut être décrite par :

$$V = k [B] \cdot \mathcal{M} \quad (1.24)$$

où k est la constante cinétique maximale, (B) l'activité de la biomasse et \mathcal{M} le(s) terme(s) de Monod. Les termes de Monod sont décrits par :

$$\mathcal{M} = \prod_i \left[\frac{E_i^{m_{1i}}}{K_i^{m_{1i}} + E_i^{m_{1i}}} \right]^{m_{2i}} \quad (1.25)$$

où K_i désigne la constante de demi-saturation. Les paramètres en puissance m_{1i} et m_{2i} permettent une meilleure correspondance avec les résultats expé-

rimentaux. Le terme de Monod prend ainsi la forme d'une fonction de saturation lorsque m_1 est positif ou la forme d'une fonction d'inhibition lorsque m_1 est négatif.

Hytec : WYME

Hytec utilise une formulation générale afin de pouvoir prendre en compte les différents types de lois cinétiques. Ce formalisme généralisé est le suivant :

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{\kappa} k_{\kappa} W_{\kappa} Y_{\kappa} \mathcal{M}_{\kappa} E_{\kappa} \quad (1.26)$$

c'est-à-dire la somme de lois cinétiques générales, pour lesquelles k_{κ} est la constante cinétique maximale (apparente), W_{κ} le terme d'activité, Y_{κ} le terme de saturation, \mathcal{M}_{κ} le terme de Monod généralisé, et E_{κ} le terme exponentiel. Par défaut, tous ces termes sont fixés à 1 à moins qu'ils ne soient spécifiquement renseignés par l'utilisateur.

Le terme d'activité W (ou terme de concentration) introduit l'effet catalyseur ou inhibiteur d'une ou plusieurs espèces, par exemple $W = [H^+]^{0.5} [Ca^{2+}]^{1.5}$.

Le terme de saturation Y pour les solides traduit la dépendance de la réaction considérée à l'état de saturation d'un solide (minéral), par exemple : $Y = 1 - \frac{Q}{K}$. Ce terme est généralisé sous deux formes afin de pallier les différents besoins de modélisation : $Y = \pm | \left(\frac{Q}{K} \right)^y - 1 |^z$.

Le terme de Monod \mathcal{M} traduit la dépendance de la cinétique générale à la présence d'une ou plusieurs espèces et ce terme est généralisé dans Hytec sous la forme $\mathcal{M} = \prod_j \left(\frac{S_j^{m_{1j}}}{K_j^{m_{1j}} + S_j^{m_{1j}}} \right)^{m_{2j}}$ avec m_1 et m_2 des paramètres empiriques spécifiques à l'espèce.

Le terme d'énergie E lie la cinétique de réaction à l'énergie libre totale d'une espèce (généralement l'espèce qui est sous contrôle cinétique mais pas nécessairement) : $E = g \left(\frac{Q}{K} \right) = | \left(\frac{Q}{K} \right)^{e_1} - 1 |^{e_2}$, e_1 et e_2 paramètres spécifiques à l'espèce et à renseigner.

Illustration

Voici quelques exemples de réactions sous contrainte cinétique et leur écriture dans le cadre d'un script Hytec.

Cet exemple illustre la modélisation d'une loi cinétique sur la précipitation et la dissolution de soufre natif :

```
extend mineral Soufre {
  kinetics {
```

```

    rate = 1e-3 mol/m2/s
    area = Soufre
    y-term, species = Soufre
    w-term {
        species = H2S(aq)
        power = 1
    }
}
kinetics {
    rate = -1e-3 mol/m2/s
    area = Soufre
    y-term, species = Soufre
    w-term {
        species = H2S(aq)
        power = 1
    }
}
}

```

Hytec prend en compte deux lois : la première sur la précipitation (*rate* positif) prend en compte la surface réactive (*area*) renseignée pour l'espèce Soufre. Cette loi présente un *y-term* (*Y*) sur l'espèce *Soufre* (l'état de saturation est pris en compte dans la loi cinétique), et un *w-term* (*W*) sur l'espèce H₂S. La seconde loi cinétique s'appliquant à l'espèce *Soufre* est une cinétique de dissolution (*rate* négatif) et comporte les mêmes paramètres qu'en précipitation. Ces deux lois s'additionnent (bien qu'en pratique l'une soit nulle et l'autre non nulle).

1.2.4 Solutions solides

Définition

Les solutions solides sont des composés minéraux ne présentant pas une composition pure, mais au sein desquels la proportion entre les différentes espèces chimiques contenues peut varier de façon continue. Une solution solide voit sa composition varier entre celles de plusieurs composés distincts dénommés pôles purs de la solution solide. Par exemple, les feldspaths plagioclases constituent une solution solide dont les deux pôles sont l'albite (pôle sodique : NaAlSi₃O₈) et l'anorthite (pôle calcique : CaAl₂Si₂O₈). Hytec prend en compte la modélisation des solutions solides, à l'équilibre thermodynamique ainsi que sous contrôle cinétique.

Intégration dans les codes de transport réactif

L'équilibre entre une solution solide et une solution aqueuse se traduit par l'existence simultanée d'un équilibre entre chaque pôle de la solution solide et la solution aqueuse. Il y a donc autant de lois d'action de masse à considérer que de pôles caractérisant la solution solide. Contrairement à une phase pure, les activités des phases solides ne sont pas égales à 1 dans le cadre d'une solution solide mais dépendent de la fraction molaire du pôle considéré dans la solution solide. Par exemple, considérant l'incorporation de magnésium dans la calcite, l'activité des deux pôles (calcique et magnésien) sont définis par $(\text{CaCO}_3) = \gamma_{\text{CaCO}_3} \cdot X_{\text{CaCO}_3}$ et $(\text{MgCO}_3) = \gamma_{\text{MgCO}_3} \cdot X_{\text{MgCO}_3}$, où X désigne la fraction molaire et γ désigne le coefficient d'activité pour les comportements non idéaux.

On distingue en modélisation les solutions solides idéales et réelles (non idéales). La plupart des solutions solides exhibent un comportement différent du comportement idéal. Dans ce cas, l'activité des pôles γ dépend de l'excès d'énergie libre de mélange [48, 30, 91, 97], etc. Cependant de nombreux cas peuvent être pertinemment modélisés en supposant un comportement idéal. Une solution solide est dite idéale lorsque son enthalpie libre d'excès est nulle ($\gamma_i = 1$, les activités sont équivalentes aux fractions molaires), l'énergie interne de mélange et le volume de mélange sont nuls, l'entropie de mélange de la réaction n'est pas nulle et la répartition des substitutions dans les sites du réseau cristallin est aléatoire. Ce comportement signifie qu'à l'équilibre, le degré de saturation d'un pôle de la solution solide est équivalent à la fraction molaire de ce même pôle.

Il est également possible de traduire une contrainte cinétique s'appliquant à la précipitation/dissolution d'une solution solide en définissant une loi cinétique sur ses pôles. Cela se fait au travers d'un terme appelé *Yss-term* dans Hytec : cela correspond au *Y-term* vu précédemment mais défini ici pour les différents pôles purs de la solution solide. Par exemple, considérant la précipitation de sphalérite (ZnS) définie comme une solution solide dont les pôles purs sont ^{64}ZnS et ^{66}ZnS . La définition de la cinétique sur le pôle ^{64}ZnS se fait comme indiqué ci-après (et est similaire pour la cinétique du pôle ^{66}ZnS) :

```

extend mineral Zn64sphalerite {
  kinetics {
    rate = -5.04848e-12 mol/m2/s
    area = Zn64sphalerite
    yss-term {
      species = Zn64sphalerite
      species2 = Zn66sphalerite
    }
  }
}

```



```

        power1 = 1.0
        power2 = 1.0
    }
}

kinetics {
    rate = +5.04848e-12 mol/m2/s
    area = Zn64sphalerite
    yss-term {
        species = Zn64sphalerite
        species2 = Zn66sphalerite
        power1 = 1.0
        power2 = 1.0
    }
}
}

```

Les puissances *power1* et *power2* correspondent aux paramètres *y* et *z* définis à la sous-section 1.2.3, équation 1.23.

1.3 Modélisation du transport et des écoulements

1.3.1 Équations utilisées

Hytec fonctionne avec un domaine renseigné par l'utilisateur, 1D, 2D ou 3D, défini sur un maillage en volumes finis. Dans un premier temps Hytec résout l'écoulement puis le couplage chimie-transport [262, 260]. Hytec distingue différents types d'écoulement en régime transitoire ou stationnaire. En conditions saturées, l'équation qui régit l'écoulement de fluide en milieu poreux s'écrit :

$$\operatorname{div} \left(\mathbf{K} \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}}(h) \right) = S_s \frac{\partial h}{\partial t}, \quad (1.27)$$

où S_s est le coefficient d'emmagasinement spécifique du milieu (m^{-1}), \mathbf{K} le tenseur de perméabilité en m/s , h la charge hydraulique en m et t le temps en s . Cette équation peut être résolue avec différents types de condition aux limites (charge ou flux imposé sur une frontière [262, 260]) et des paramètres non-homogènes. L'écoulement est résolu par Hytec sur la variable h , charge

hydraulique, ce qui permet ensuite de calculer la vitesse d'écoulement \vec{U} par la loi de Darcy :

$$\vec{U} = -\mathbf{K} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(h), \quad (1.28)$$

L'équation de transport résolue par Hytec tient compte de la convection, de la diffusion moléculaire ainsi que de la dispersion cinématique :

$$\frac{\partial \omega c}{\partial t} = \text{div} \left(D \cdot \overrightarrow{\text{grad}} c - c \vec{U} \right), \quad (1.29)$$

où c désigne la concentration en une espèce de base en solution mol/L d'eau, D désigne le coefficient de diffusion/dispersion tel que :

$$D = \omega D_p + \eta \|\vec{U}\|, \quad (1.30)$$

où D_p est le coefficient de diffusion de pore en m^2/s et η la dispersivité du milieu en m. La méthode de discrétisation employée pour l'hydrodynamique (écoulement, transport) est celle des volumes finis. Le terme de convection $c \vec{U}$ entre deux cellules voisines est choisi en amont c'est à dire d'où provient le fluide.

1.4 Méthode de couplage

L'équation de transport ci-dessus n'intègre pas les processus géochimiques. Dans un milieu poreux, des processus de sorption/désorption impactent les concentrations des espèces mobiles qui sont soumises au transport. Également, des réactions minérales et des équilibres eau-gaz peuvent consommer ou produire des espèces dissoutes et modifier les équilibres géochimiques. Les équilibres géochimiques peuvent donc être représentés par des termes sources à ajouter aux équations de transport écrites précédemment :

$$\forall i \in \{1 - N_{cb}\}, \frac{\partial \omega \tilde{c}_i}{\partial t} = \text{div} \left(D \vec{\nabla} \tilde{c}_i - \tilde{c}_i \vec{U} \right) - \frac{\partial \omega \bar{c}_i}{\partial t} \quad (1.31)$$

où \tilde{c}_i est la concentration totale dissoute (mobile) pour la composante i , \bar{c}_i est la concentration totale fixée (immobile) pour la même composante de base.

Cependant, ces termes sources ajoutent une importante complexité au système d'équations qui deviennent non-linéaires et couplées. Dès lors, il existe plusieurs méthodes pour les résoudre.

1.4.1 Méthode séquentielle

Une première méthode consiste à découpler ces processus et de les résoudre séquentiellement. L'étape de transport permet de calculer la quantité de matière de chaque espèce de base dans chaque maille et le solveur géochimique traduit les réactions y ayant lieu. Cependant, lorsque le couplage chimie-transport est important, ce découplage temporel (explicit) n'est pas satisfaisant : il doit suivre des contraintes du pas de temps très strictes pour assurer la convergence [32].

1.4.2 Méthode globale implicite

La méthode implicite consiste à écrire tous les processus géochimiques au sein de l'équation de transport réactif en substituant \tilde{c}_i et \bar{c}_i par leur expression en fonction de c_i et de résoudre un important système d'équations non-linéaires couplées. Cette méthode est la plus robuste et la plus précise [32] et est utilisée par différents codes (Crunch [238], MIN3P [165]) mais présente quelques inconvénients. Elle demeure techniquement dure à implémenter et le système d'inconnues ne peut évoluer de manière trop importante ce qui empêche de décrire des réactions minérales à l'équilibre thermodynamique.

1.4.3 Méthode séquentielle itérative

Hytec utilise une méthode de couplage séquentielle itérative [262, 260]. Afin de résoudre la spéciation chimique et le transport comme dans le schéma séquentiel, Hytec résout simultanément les équations linéaires de transport pour toutes les composantes puis résout le système chimique afin d'évaluer le terme source chimique de l'équation de transport.

Pour chaque pas de temps, le couplage entre l'équation de transport et le système réactif est améliorée de manière itérative jusqu'à ce que l'erreur soit inférieure à un seuil défini (classiquement 1×10^{-6} en erreur relative maximum pour l'ensemble des composantes sur l'ensemble des mailles mais ce seuil peut être modifié par l'utilisateur, de même que le nombre maximal d'itérations [138]).

Les équilibres thermodynamiques et les évolutions cinétiques sont résolus par le module chimie d'Hytec en faisant appel à un solveur non linéaire et multi-dimensionnel basé sur un schéma de résolution de Newton-Raphson (schéma itératif). À chaque itération de la procédure de Newton-Raphson, la concentration de chaque composante de base est recalculée [262, 260].

1.4.4 Développements récents dans Hytec

À ce jour, Hytec est capable de traiter les problématiques impliquant des écoulements densitaires, non-saturés, du transport et écoulement diphasique [228] ainsi que de tenir compte de la rétro-action de la chimie sur le transport et l'écoulement [222, 223] via des lois empiriques reliant la porosité et les paramètres hydrogéologiques K et D .

Chapitre 2

Fractionnement isotopique et Hytec

2.1 Introduction

Au fil de l'histoire des sciences, l'Homme a tourné son regard à la fois vers le grand et vers le petit, cherchant d'une part à comprendre de quoi ce qu'on l'on considérait comme étant le tout n'était qu'une partie, et d'autre part à diviser l'indivisible. Un oeil au télescope, le second au microscope. La découverte de l'atome puis de sa structure aboutit à la découverte et à la compréhension de la notion d'isotope. Certains sont connus de tous, d'autres sont discrets, certains sont radioactifs, d'autres sont stables, certains sont abondants, d'autres sont rares, mais (presque) tous aujourd'hui suscitent la curiosité de scientifiques de tous domaines. Ce chapitre concatène dans sa première partie une sélection des éléments phares de l'histoire des isotopes et de l'apparition de la chimie et géochimie isotopique ainsi que les notions essentielles à la poursuite de la lecture de ce manuscrit. Quelques illustrations majeures de l'utilisation des isotopes en (bio)géochimie sont également mentionnées. S'en suivent les travaux effectués au cours de cette thèse de doctorat visant à développer mathématiquement la méthodologie traditionnellement utilisée par les codes de transport réactif pour modéliser le fractionnement des isotopes stables. L'hypothèse sur laquelle repose la méthode classique a été mise en doute et des développements alternatifs ont été déployés, reposant sur des hypothèses différentes. Les résultats découlant de ces deux cadres hypothétiques distincts aboutissent à une commune approximation.

2.2 Géochimie isotopique

2.2.1 Brève histoire de l'isotope

Cette sous-section synthétise brièvement l'histoire de la découverte des isotopes. La majorité de ces informations provient de divers ouvrages sur la chimie et la géochimie isotopique. L'ouvrage étudié dans le cadre de cette thèse est celui de Wolfsberg [281]. Par conséquent et pour plus de détails, les informations ici partiellement reprises et ré-agencées sont plus sensiblement développées dans l'ouvrage de référence ainsi que dans les publications originelles mentionnées au long de la lecture.

Au début du XIX^{ème} siècle, Dalton décrit la plus petite particule de matière alors identifiée et la nomme « atome ». Les travaux de Becquerel, de Pierre et Marie Curie ainsi que la découverte des électrons par Thomson à la fin du même siècle ôtent à l'atome son titre de plus petite particule (indivisible) de matière. Au début du XX^{ème} siècle, Rutherford établit un modèle de l'atome où celui-ci est constitué d'un nucléus positivement chargé de petite taille et entouré d'électrons occupant un plus grand volume [214]. Dans de nombreux cas de décroissance radioactive étudiés à cette époque, il a été observé que les produits de la décroissance n'étaient pas séparables d'éléments déjà connus et leur étaient identiques. Le premier rapport mentionnant ces observations a été rédigé par McCoy et Ross en 1907 et porte sur la radioactivité du thorium : ces chercheurs ont mis en évidence la difficulté de séparer le "radiothorium" résultant de la décroissance radioactive du thorium à la base de cette chaîne de décroissance [168]. C'est à cette période que les observations se sont multipliées concernant la similitude chimique entre des membres différents d'une même chaîne de décroissance ou entre chaînes différentes. Nourris de ces travaux, Fajans et Soddy publient en 1913, chacun de leur côté, un article dans lequel ils tentent de généraliser ces observations expérimentales qui décrivent l'équivalence chimique d'éléments qui pourtant ont des places différentes dans les chaînes de décroissance radioactive identifiées [71, 70, 233, 234]. Ils mettent donc en lumière que des matériaux chimiques pourtant équivalents pouvaient présenter des masses atomiques différentes. En 1914 Fajans fait référence à un groupe d'éléments ayant les mêmes propriétés chimiques mais des masses atomiques distinctes sous le terme de « plejade », dérivé germanique de « pléiade », une constellation de 7 étoiles nommées ainsi par les Grecs au temps de la Grèce antique [72]. Plus tard, en 1917, Soddy fait référence aux éléments de la « plejade » de Fajans sous le terme d'isotopes (« iso » signifiant « même » et « tope » « place » en grec ancien, en référence aux places occupées par ces éléments dans le tableau

périodique) [235]. Le concept d'isotopes est ainsi né et de nombreux scientifiques ont permis par la suite de construire les notions d'éléments chimiques et d'isotopes que nous connaissons aujourd'hui.

Par exemple, Van den Broek développa la notion de numéro atomique et Moseley finalisa ce concept dans les années 1910 [259, 176]. À la même époque, Thomson à qui l'on doit la découverte des électrons, mesura le ratio charge sur masse de différents ions positifs pour obtenir le nombre de charge par ion [249]. Il travailla sur des échantillons enrichis en gaz rares présents dans l'atmosphère et y trouva du xénon, du krypton, de l'argon et du néon. Il observa deux masses distinctes pour le néon (20 et 22) et découvrit ainsi deux isotopes de ce gaz. Il s'agit du premier exemple connu d'isotopes d'éléments éloignés sur le tableau périodique de ceux identifiés grâce la radioactivité naturelle. C'est en 1919 que Rutherford mit en évidence l'existence des protons [215]. Aston travailla au développement du spectromètre de masse dans le but initial de séparer les isotopes du néon et mit également en évidence l'existence de 212 isotopes présents naturellement dont les isotopes du chlore (35 et 37) [8, 6, 7, 9]. Harkins et Wilson, Mulliken, Bronsted et de Hevesy contribuèrent également à la mise en évidence de différents isotopes d'autres éléments comme le mercure et oeuvrèrent à trouver des moyens de séparer les isotopes d'un même élément (par diffusion gazeuse par exemple) [102, 101, 103, 99, 100, 178, 177, 27]. En 1920, il est communément admis que les substitutions isotopiques n'ont pas d'effet significatif sur les liaisons chimiques ou sur les constantes de force associées à ces liaisons. Kratzer et Loomis ne sont pas parvenus à démontrer les différences de fréquence de vibration fondamentale entre les isotopologues H^{35}Cl et H^{37}Cl en raison des résolutions instrumentales trop faibles mais ont réussi par la suite à montrer que la différence était visible sur les bandes harmoniques de ces molécules en les faisant passer de l'état fondamental à un état excité : il s'agit de la première étude quantitative d'un effet isotopique [136, 151]. À cette même époque les travaux se poursuivent sur la physique quantique (Planck, Schrödinger, Dirac, Born, de Broglie, pour n'en citer que quelques uns) et les isotopes (entre autres grâce aux recherches de Haas et de Mulliken, ce dernier ayant mis en évidence et quantifié les effets isotopiques électroniques et à qui l'on devra la théorie des orbitales moléculaires) [177]. C'est en 1932 que Chadwick, un étudiant de Rutherford, mit en évidence l'existence de particules neutres dans le nucléus des atomes (le neutron), faisant suite aux tentatives infructueuses de Rutherford et Harkins [38]. Bien qu'Aston ait découvert de nombreux isotopes naturels, il n'obtint pas de preuve de l'existence d'isotopes du carbone, de l'azote, de l'oxygène et de l'hydrogène, cela

pouvant notamment être lié à une détection rendue difficile par la faible abondance des isotopes non majoritaires de ces éléments dans les matériaux naturels. Giauque et Jonhston en 1929 découvrirent l' ^{18}O à partir des bandes spectrales d'absorption atmosphérique [87]. L' ^{17}O a été découvert la même année grâce aux travaux suivants de Babcock, Giauque et Jonhston également [86, 12]. Toujours en 1929, Naudé démontra l'existence du ^{15}N [179]. King et Birge mirent en évidence l'existence du ^{13}C en 1930 [134, 17]. L'histoire des isotopes continue avec la découverte d'Urey de l'existence du deutérium au moyen d'une expérience de distillation d'hydrogène liquide (avec Brickwedde et Murphy) [255, 256].

Ces contributions majeures pour la découverte des isotopes ont mené à la définition des isotopes telle que nous la connaissons aujourd'hui : on appelle isotopes d'un même élément chimique des atomes possédant le même numéro atomique (*i.e.* le même nombre de protons et donc d'électrons) mais des nombres de masse différents. Ainsi les noyaux (ou nucléide) de deux isotopes d'un même élément comportent un nombre différent de neutrons mais ont le même nombre de protons, possédant ainsi les mêmes propriétés, mais des masses différentes. Bien qu'ayant des propriétés chimiques quasi identiques, les isotopes d'un même élément peuvent produire des effets de fractionnements isotopiques.

Les développements d'Urey, Bigeleisen et Mayer ont marqué l'histoire de la géochimie isotopique en ouvrant la voie aux calculs des constantes d'équilibres impliquant des isotopologues distincts [254, 16]. Ils montrèrent grâce à ce concept que les effets isotopiques sont liés au facteur de symétrie de la molécule étudiée et de termes qui dépendent uniquement des fréquences de vibration en mode normal (fréquences harmoniques). Les effets isotopiques découlent donc des constantes de force différentes au niveau de la substitution isotopique ou à proximité. Il est à noter que ces effets isotopiques dépendent de la température et qu'il existe une température au delà de laquelle les effets isotopiques disparaissent. Ces effets isotopiques induisent des comportements différents entre isotopes d'un même élément et donc entre isotopologues (molécules ayant la même composition chimique mais se différenciant par leur composition isotopique), et ainsi des changements de la composition isotopique entre les phases ou les molécules impliquées lors d'un processus chimique ou physique. C'est ce que l'on appelle le fractionnement isotopique.

2.2.2 Fractionnement isotopique

Parmi les fractionnements isotopiques se produisant lors de réactions chimiques ou de processus physiques, on distingue le fractionnement à l'équilibre

(thermodynamique) ayant lieu lorsque le système est à l'équilibre (physique et/ou chimique) et le fractionnement cinétique accompagnant des réactions (bio)chimiques unidirectionnelles ou irréversibles. Le fractionnement à l'équilibre se traduit par un échange isotopique équivalent et réciproque entre deux phases ou deux composés chimique au cours d'une réaction. Lorsque cet échange n'est plus réciproque, alors le fractionnement a lieu en dehors de l'équilibre thermodynamique et de ce fait les compositions isotopiques dans les phases ou composés sont modifiées de façon irréversible et dans un sens unique : on parle de fractionnement cinétique. Dans la littérature, le terme d'effet isotopique cinétique (« kinetic isotopic effect, KIE ») est employé pour désigner la variation de la vitesse à laquelle se produit une réaction chimique selon l'isotopologue engagé.

Ces fractionnements trouvent leur origine dans la différence de masse que présentent les différents isotopes d'un même élément et les conséquences sur les énergies de liaison. En effet, un isotope lourd aura, par comparaison à un isotope léger, une vitesse de diffusion plus faible et présentera des énergies de liaison plus forte.

On peut également distinguer le fractionnement dit de transport, ayant lieu par exemple lors de phénomènes de diffusion : les isotopes plus lourds présentant une vitesse de diffusion moindre comparées aux isotopes légers ([61, 272, 90], ...).

Il existe également des fractionnements qualifiés d'indépendants de la masse observés pour la première fois en 1983 lors de la synthèse d'ozone [247]. De nombreuses études ont montré que ce type de fractionnement est dû à la symétrie ou asymétrie des isotopomères observés (molécules isomères ayant le même nombre de chaque isotope et de chaque élément mais à des positions distinctes) [106, 107, 81, 82, 245, 246] ainsi qu'aux spins élémentaires des isotopes considérés. Bien que moins fréquents que les fractionnements dépendants de la masse, les fractionnements indépendants de la masse sont utilisés pour la compréhension et le traçage des processus géochimiques ayant lieu dans la haute atmosphère terrestre ou dans l'espace (ex : nébuleuse solaire primitive [244]) mais également pour le traçage de certaines réactions biologiques [50].

2.2.3 Illustrations

La découverte des isotopes (radioactifs, radiogéniques et stables) dans les matériaux naturels ainsi que le développement de moyens de mesure de plus en plus précis depuis le XXème siècle ont fait des isotopes un outil de grand potentiel pour les domaines tels que la géochimie, la météorologie, l'océanographie, l'archéologie, la biologie, etc. La chimie isotopique est un élément

clé pour la compréhension de multiples processus chimiques et physiques, pour la datation d'échantillons, la détermination de conditions passées (paléotempérature), le traçage de pollutions, etc. Quelques exemples classiques et connus (non exhaustifs) de l'utilisation des isotopes en géochimie seront traités dans cette sous-section ainsi que d'autres applications plus récentes à l'échelle de l'histoire de l'isotopie.

Isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène Les isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène, éléments constituant de l'eau, ont été largement utilisés pour affiner la compréhension des cycles hydrogéologiques [83]. En effet, les isotopes lourds étant favorisés dans la phase liquide, les fractionnements associés à l'évaporation ou la condensation de l'eau induisent des compositions isotopiques distinctes dans la phase liquide et la phase vapeur. Par ailleurs, les effets de température et d'altitude [119, 94, 95, 218] impactant également les signatures isotopiques de l'oxygène et de l'hydrogène, les précipitations montrent des compositions isotopiques différentes selon leur localisation sur le globe. La température variant au fil de l'année, la signature isotopique des précipitations varie également avec les saisons. Ces variations temporelles et spatiales permettent le traçage des circuits hydrologiques ainsi que l'approximation des temps de résidence de l'eau dans les différents réservoirs [130, 125, 207, 183] ou encore la détermination de l'origine et des trajectoires des masses d'air conduisant aux précipitations [79, 206, 84]. De plus, cette composition isotopique variant également d'un évènement pluvieux à un autre, la signature isotopique peut être utilisée pour quantifier la contribution des précipitations à l'augmentation des débits d'écoulement suite aux épisodes orageux [230, 231, 85]. Sur une échelle de temps bien plus grande, les enregistrements des compositions isotopiques de l'eau dans les glaces constituent un outil d'étude des conditions climatiques passées et périodes glaciaires [241].

Isotopes du carbone Les isotopes du carbone font également partie de ceux utilisés depuis plusieurs décennies pour le traçage de réactions. Le cycle du carbone étant largement impacté par les conditions environnementales (érosion continentale, activité biologique, précipitation des carbonates, conditions atmosphériques et équilibre océanique, etc), son fractionnement isotopique lors des réactions de précipitations de minéraux comme les carbonates [67, 49, 208] ainsi que lors des précipitations organiques par exemple [96] permet d'explorer les conditions au moment de la précipitation et par conséquent de renseigner sur le climat passé [241, 149, 277, 248]. Les données isotopiques du carbone sont également utilisées afin d'identifier les chemins réactionnels

et les différentes contributions de différents réservoirs de carbone dans des systèmes géologiques, par exemple lors d'interactions entre dissolution ou précipitation de carbonates, dégazage de CO_2 , oxydation de matière organique, etc [280]. Une autre application phare des isotopes du carbone est la datation au ^{14}C [146, 173], datation absolue qui permet de situer dans un contexte temporel les informations obtenues à partir de l'analyse des isotopes stables et donc, par exemple, de positionner les conditions climatiques passées déterminées par les analyses de δ_{O}^{18} ou δ_{C}^{13} sur l'échelle du temps [210, 59, 181, 184]. Le fractionnement se produisant également lors de réactions biologiques ou catalysées par l'activité biologique, le fractionnement des isotopes du carbone est également employé au traçage et à la mise en évidence d'activité biologique [53, 18, 80] dont le rôle est également prépondérant dans le cadre de remédiation de contaminations [121, 43, 273, 64].

Isotopes des métaux Suite au développement de méthodes permettant d'analyser les isotopes des métaux dans la phase liquide (ICPMS) voire solide (TIMS), la caractérisation des isotopes des éléments métaux a connu un essor au siècle dernier [34, 33, 143, 75, 76, 127, 2, 108, 3, 114, 26, 212, 226], etc. Leur utilisation s'est considérablement intensifiée au sein de domaines d'études variés. Ainsi on peut citer l'utilisation des isotopes du fer, du lithium, du magnésium, du calcium, du cuivre ou encore du strontium dans la caractérisation des processus d'érosion et d'altération [22, 110, 243, 51, 279], dans l'étude des cycles élémentaires [253, 285, 74] ou encore dans la caractérisation et la datation des processus minéralogiques et géologiques [40, 62, 39, 195, 98, 205, 227, 282, 174, 45, 15, 133, 162, 139, 283, 164, 213, 286]. Ces isotopes sont également employés à l'exploration des interactions biogéochimiques afin de caractériser l'action des plantes et populations microbiennes [36, 180, 21, 132, 4, 286] et des interactions eau-minéraux dans différents systèmes [216, 251, 264, 159, 13, 60, 252, 160, 225].

Ces exemples n'illustrant qu'une fraction de l'usage des isotopes des métaux dans le domaine large de la géochimie, il convient également de citer l'utilisation d'autres isotopes afin de compléter cet éventail d'exemples tels que les isotopes du zinc [46, 229, 212], du nickel [204], du mercure [20, 29], du chrome [270, 271], du molybdène [5, 172], ou encore du sélénium [128].

2.2.4 Notations

Pour quantifier la teneur d'une substance (phase, molécule, minéral, etc) en deux ou plus isotopes stables, la notion de rapport ou ratio isotopique est utilisée. Cette notion est également liée à la méthode de mesure puisque c'est le rapport entre les pics d'abondance qui est mesuré et non les abondances

absolues. Le ratio noté R_X^λ permet donc d'exprimer le rapport de quantité d'un isotope de l'élément X dont le nombre de masse est λ relativement à un isotope de référence de l'élément X que l'on notera λ_0 :

$$R_X^\lambda = \frac{n_X^\lambda}{n_X^{\lambda_0}} \quad (2.1)$$

où n désigne le nombre de moles (de l'isotope ou de l'isotopologue par exemple pour une molécule présentant une substitution isotopique). Classiquement, l'isotope de référence est le plus abondant, qui est souvent le plus léger. Par exemple, pour le ^{13}C on note :

$$R^{13\text{C}} = \frac{n^{13\text{C}}}{n^{12\text{C}}} \quad (2.2)$$

Afin de comparer la différence relative des ratios isotopiques entre différents échantillons, la notation δ a été introduite par McKinney en 1950 [170] et est toujours largement utilisée. Dans un souci de cohérence et de par les mesures qui sont relatives à un échantillon de référence, le δ exprime la différence relative des ratios isotopiques entre l'échantillon d'intérêt et un échantillon de référence (propre à un élément).

$$\delta = \left(\frac{R_e - R_{std}}{R_{std}} \right) = \left(\frac{R_e}{R_{std}} - 1 \right) \quad (2.3)$$

ou R_e désigne le ratio isotopique de l'échantillon étudié et R_{std} le ratio standard. Par exemple la valeur de référence R_{std} (standard) de R_{C}^{13} (rapport de ^{13}C sur ^{12}C) correspond au R_{C}^{13} de Pee-Dee Belemnite (PDB), mesure réalisée sur un fossile de coquille d'une espèce de bélemnite du Crétacé supérieur sur le site de Pee Dee en Caroline du Sud, États Unis.

Ces notations permettent d'exprimer les signatures isotopiques des matériaux qui résultent du fractionnement isotopique induit par différents processus physico-chimiques. Afin d'exprimer le fractionnement isotopique entre deux substances, la notion de coefficient de fractionnement entre deux substances est introduite. Ainsi on note α le coefficient de fractionnement entre une phase A et une phase B et ce dernier correspond au ratio des rapports isotopiques présents dans les phases considérées. Le coefficient de fractionnement est défini comme le ratio du rapport isotopique du produit sur le rapport isotopique du réactif. Ainsi le coefficient de fractionnement correspondant à une transformation de A en B ($A \rightarrow B$) s'exprime de la façon suivante :

$$\alpha_{B-A}^\lambda = \frac{R_B^{\lambda X}}{R_A^{\lambda X}} = \frac{K_{eq}^\lambda}{K_{eq}^{\lambda_0}}. \quad (2.4)$$

Une autre façon courante d'exprimer l'enrichissement ou l'appauvrissement d'une phase ou d'une substance en un isotope par rapport à un autre est l'utilisation du facteur ou coefficient d'enrichissement ϵ , défini par :

$$\epsilon_{A-B}^{\lambda} = \left(\alpha_{A-B}^{\lambda} - 1 \right). \quad (2.5)$$

Dans le cadre de réactions unidirectionnelles sous contrainte cinétique, le coefficient de fractionnement est défini tel que :

$$\alpha_{kinB-A}^{\lambda} = \frac{k^{\lambda}}{k^{\lambda_0}} \quad (2.6)$$

où k représente la constante cinétique de la réaction $A \rightarrow B$, décliné pour les deux isotopes λ et λ_0 .

2.2.5 L'équation de Rayleigh

Lord Rayleigh développa une équation (qui depuis a fait l'objet de nombreuses approximations) propre au cas du fractionnement lors de la distillation de liquides mélangés (« fractional distillation of mixed liquids »). Il établit une relation exponentielle pour décrire le fractionnement des isotopes entre deux réservoirs dont l'un diminue (réactif(s) dans un réservoir, produit(s) dans l'autre) et s'applique donc aux cas où le produit est continuellement ôté du système. Les autres hypothèses pour cette équation sont que le système contient au moins deux isotopes distincts avec un fractionnement continu et constant durant tout le processus. Plus simplement, cette équation permet d'obtenir la composition isotopique de la fraction restante du réactif A lors d'une transformation à l'équilibre de A en B avec soustraction immédiate de B du système. Ainsi, l'évolution de la composition isotopique du réactif restant est décrite par :

$$\frac{R_A^{\lambda}}{R_{Ai}^{\lambda}} = \left(\frac{[X^{\lambda_0}]_A}{[X_i^{\lambda_0}]_A} \right)^{\alpha-1} \quad (2.7)$$

où l'indice i désigne l'état initial, $[.]$ la concentration et α correspond au coefficient de fractionnement. La concentration de l'isotope de référence (léger) étant considérée ici comme majoritaire, $[X^{\lambda_0}] \gg [X^{\lambda}]$, $[X^{\lambda_0}]$ est approximativement égale à la quantité initiale de matière dans la phase. Dans ce cas, en notant f_A la fraction de substance A restante $f_A = \frac{[X]_A}{[X_i]_A} \simeq \frac{[X^{\lambda_0}]_A}{[X_i^{\lambda_0}]_A}$, il en découle :

$$R_A = R_{Ai} \cdot f_A^{\alpha-1} \quad (2.8)$$

Cependant, cette équation ne s'applique pas aux cas où l'isotope d'intérêt n'est pas rare (cas du deutérium par exemple) et a été l'objet de modifications afin de satisfaire à d'autres conditions [120, 257, 118], et d'accroître son champ d'application. L'équation de Rayleigh constitue un élément de base lors de l'interprétation de compositions isotopiques dans les systèmes remplissant les conditions mentionnées.

L'équation de Rayleigh est souvent utilisée pour l'interprétation de données expérimentales ou de terrain, par exemple pour la détermination de constantes de fractionnement cinétique. Cependant, si le cas réel ne satisfait pas aux hypothèses de Rayleigh, l'interprétation est faussée. Ceci démontre l'utilité de l'emploi du transport réactif comme outil de compréhension et d'interprétation des signatures isotopiques [55].

2.3 Développements mathématiques

La modélisation classique du fractionnement isotopique dans les codes de transport réactif utilise une duplication de la base de données et la création d'autant d'espèces que d'isotopologues d'intérêt. De ce fait, il devient également nécessaire de dupliquer les constantes (thermodynamiques et cinétiques). En effet, le fractionnement isotopique se traduit dans les codes de transport réactif par l'emploi de constantes qui diffèrent selon les isotopologues engagés dans la réaction étudiée. Traditionnellement, il est supposé que la constante affiliée à la réaction faisant appel à l'isotopologue portant l'isotope majoritaire d'un élément est égal à la constante connue pour la réaction (sans distinction d'isotope). Par exemple, la constante thermodynamique ${}^{40}K$ associée à la réaction de précipitation de calcite avec du ${}^{40}\text{Ca}$ (${}^{40}\text{CaCO}_3$) aura la valeur de celle classiquement utilisée (K) pour la précipitation de calcite (CaCO_3) sans distinction d'isotope. Les constantes des réactions faisant appel à d'autres isotopologues (les non majoritaires) sont ensuite calculées en multipliant la constante connue par le coefficient de fractionnement ${}^{40/44}\alpha$ correspondant. Ainsi, la constante thermodynamique ${}^{44}K$ pour la précipitation de ${}^{44}\text{CaCO}_3$ sera calculée par le produit de ${}^{40/44}\alpha$ et de ${}^{40}K$ (ou K). Cette méthode repose ainsi sur l'existence d'un isotope majoritaire de l'élément d'intérêt permettant de supposer que, de par son abondance dominante, la constante classique de la réaction étudiée est très proche de celle qu'aurait la réaction n'impliquant que l'isotope majoritaire.

Cela pose la question de la définition d'un isotope majoritaire et des critères auxquels il doit répondre. Tous les éléments ne disposent pas d'un isotope majoritaire dont l'abondance naturelle est supérieure à 95 % à l'instar du ${}^{12}\text{C}$ ou du ${}^{40}\text{Ca}$ par exemple. Les éléments du tableau périodique ont été

classifiés de ce point de vue à la figure 2.1.

Vient alors l'interrogation : cette méthode est-elle également applicable aux éléments dont les isotopes majoritaires présentent une abondance dont le caractère « majoritaire » est justement questionnable ? Peut-on alors appliquer sans crainte ce schéma au magnésium dont l'isotope principal présente une abondance naturelle inférieure à 80 % ? Ce sont ces interrogations, variables pour un nombre important d'éléments qui par ailleurs recueillent l'intérêt de la géochimie isotopique, qui ont mené aux travaux décrits ci-après, traitant le besoin d'asseoir et conforter cette approche et d'aller au-delà.

2.3.1 Hypothèse d'isotope majoritaire et extension

Cette sous-section fait l'objet d'une publication alors en cours de soumission au moment de la rédaction de ce manuscrit. Par conséquent elle est rédigée en anglais et correspond à la première version de la publication, avant review.

Thermodynamic and kinetic constants calculations for isotopic fractionation modeling with or without major isotope hypothesis

Manon Lincker^a, Jennifer L. Druhan^b, Vincent Lagneau^a, Sophie Guillon^a

^a*Centre de Geosciences, MINES ParisTech, PSL Research University, Paris, FRANCE*

^b*Department of Geology, University of Illinois Urbana Champaign, Urbana, IL, USA*

Abstract

The modeling capacities of geochemical speciation codes keep on increasing and isotopic fractionation modeling is now largely handled by these codes. As it is difficult to always find experimentally determined kinetic and thermodynamic constants of different isotopologues for one considered chemical reaction, isotopic fractionation is usually modeled by affecting different *calculated* rate and thermodynamic constants to the different isotopologues. Thermodynamic constants for isotopologue are calculated thanks to the classical thermodynamic constant of a reaction and the fractionation factor associated to the *modeled* reaction. By making the hypothesis that one of the isotopes is much more abundant than the others (which is the case for carbon, oxygen, nitrogen, etc but not for Cl or Zn), it can be assumed that the thermodynamic constant of the isotopologue bearing the major isotope is equal to the classical constant for the element. Usually, the rate constants for different isotopologues are also determined by assuming that the rate for the reaction involving the major isotope is equal to the known traditional rate. This study provides for the first time the mathematical developments of thermodynamic and kinetic rate constants calculations following the major isotope hypothesis. As more and more isotopic systems are studied, it is legitimate to question the scope of validity of such an hypothesis when applying it to elements like chlorine, bromine, zinc or others that do not present a major isotope *in terms of abundance*. Hence, we investigate the calculation of thermodynamic and rate constants for isotopic fractionation without making assumption about isotopes abundances. The results of these new developments show that the assumption brought by the major isotope hypothesis is also valid in isotopic systems without major isotope, comforting the ability of geochemical speciation codes to handle isotopic fractionation for a large variety of elements. The validity stems from the usually small deviations of relative concentrations and small difference of behaviours for different isotopes. We illustrate these developments with an application case of zinc isotopes fractionation modeling during sphalerite precipitation performed with the reactive transport code HYTEC. The model script used for the application case is freely provided in this study.

Keywords: geochemical modeling, isotopic fractionation, reactive transport, mathematical formulation

1 Introduction

2 Geochemical speciation and reactive transport (RT) codes were originally developed several decades ago
3 to provide a means of considering the long term implications and management of nuclear waste disposal [55],
4 [81], [79]. Since then, these basic principles have been broadly expanded to other purposes like pollution
5 remediation ([91], [90], [19], [6], [54]), mining [47], resources exploitation [75] and water-rock interactions
6 [57].

7 Over a comparable period of time, stable isotope data have been increasingly utilized [84] for identifica-
8 tion and quantification of water-rock interactions ([7], [8], [32],...), weathering ([18], [67], [50], [35], [39],...),
9 vegetation and rhizosphere cycling of water, soil or minerals ([13], [77],...), pollution ([31], [16], [72], [63],
10 [69],...), contaminant degradation pathways such as chlorinated hydrocarbons ([93], [45], [44],...), oceanog-
11 raphy ([37], [74], [3], [12],...), paleoreconstruction ([53], [70], [82], [34], [33],...), biogeochemical cycling ([38],
12 [41], [71], [20], [1],...).

13 RT software are now increasingly used to help interpret and fully leverage these isotopic data [29]. As
14 isotopes and fractionating pathways continue to be incorporated and refined into reactive transport simula-
15 tors ([27], [23], [26], [90],[92], [78], [24]) their capacity to allow a deeper and more quantitative understanding
16 of reactive transformations and system dynamics is becoming increasingly evident.

17 Reactive transport models including isotope fractionation have been developed for a variety of geoscience
18 and environmental engineering applications including contamination([90], [85], [86]), unsaturated zone wa-
19 ter dynamics [76], flow and transport through heterogeneous porous media [25], experiment analogs ([27],
20 [23]), marine sediments pore fluids [58] and groundwater treatment systems [36], etc. These applications
21 require a rigorous integration of isotopic and geochemical data for modeling purposes. Geochemical speci-
22 ation codes are based on the primary component or basis species approach [56], in which the total number
23 of chemical species tracked during transport is limited to the number that are linearly independent from
24 one another. Practically speaking, there is no need to waste computational effort tracking the advection of
25 both bicarbonate and carbonic acid if they are coupled through an equilibrium relationship. Implementation
26 of isotopic fractionation then means that each isotope must be created as a primary component, with all
27 necessary attendant equilibria described. This exercise is usually performed by duplicating the thermody-
28 namic database, so that each isotopologue is considered as a fully-fledged chemical species ([29], [28], [90],
29 [25], [26]). Kinetically controlled reactions can also be modeled by reactive transport codes by defining the
30 parameters of a selected kinetic law linking two or more components. When modeling kinetic isotopic frac-
31 tionation, the common strategy is consistent with equilibrium reactions and involves duplication of isotopes
32 as unique 'species' in the database so that they may be assigned different rate constants depending on the

*Corresponding author

Email address: manon.lincker@mines-paristech.fr (Manon Lincker)

33 isotopologue involved in the reaction to reproduce kinetic isotopic fractionation.

34 This approach brings the significant advantage that the basic framework of the pre-existing RT codes
35 remain unchanged, requiring only appropriate identification of parameter values. Typically, this is accom-
36 plished by reasonably assuming that the traditional thermodynamic or rate constant used for the formation
37 of a given compound is appropriate to describe the case of the most abundant isotope. For example, the
38 equilibrium constant describing the formation of bicarbonate and water through the dissociation of carbonic
39 acid would be used to describe the ^{12}C isotopologue of these compounds. The thermodynamic or rate con-
40 stants of the remaining isotopes are then determined based on reported fractionation factors [29] appropriate
41 for each equilibrium or kinetic reaction at a given temperature.

42 As the capacity for highly precise mass ratio measurements continues to expand, an increasing number
43 of isotope systems are being developed in application to geosciences and environmental engineering studies.
44 Unlike the 'traditional' isotope systems (e.g. H, C, N, O, S), many of these elements do not present
45 a major isotope, for instance Cl [40], [44], Mo [61], [9], Br [73], Cu [48], [60], Zn [15], [66], etc. The
46 issue of the major isotope was considered several decades ago by Thorstenson and Parkhurst [83], who
47 offered direct derivations of the individual isotope equilibrium constants of some species, e.g. $\text{CO}_{2(\text{g})}$,
48 $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, HCO_3^- , CO_3^{2-} , $\text{CaCO}_{3(\text{aq})}$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$, H_3O^+ , OH^- , HCO_3^- and CO_3^{2-} in ions pairs with
49 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} following the earlier Urey (1947) [84] approach. While the methodology does
50 not require the definition of a major isotope, it cannot be readily generalized and requires an accounting
51 of the degree of symmetry of exchanged atoms which the authors provided for the aforementioned species
52 [83]. Therefore, continued expansion of isotope-enabled RT applications suggests that the common method
53 by which isotopic partitioning is implemented in these models requires careful consideration, and, where
54 necessary, a more generalized approach is needed so that the benefits of RT codes can be applied to emerging
55 isotopic compounds that do not have an obvious choice of major isotope.

56 The present study addresses this need by revisiting the classical mathematical formulation for equilibrium
57 and kinetic isotopic fractionation as typically implemented in RT codes to produce a generalized method
58 relaxing the constraint associated with the need for a major isotope. We will first walk through a series
59 of modifications to the formal approach of equilibrium fractionation, then consider the extension to kinetic
60 fractionation and finally offer a demonstration in the context of zinc isotopes in Mississippi Valley Type
61 (MVT) ore deposits.

62 **Classical method for equilibrium isotopic fractionation modeling with RT codes**

63 Reactive transport codes developed following the basis component approach [56] consider isotopologues
64 as individual components with their own thermodynamic constants. This means that two isotopes of a given
65 element in a given compound exist as two separate species (isotopologues) that operate in tandem through
66 parallel reactions and transport pathways. One of the most basic ways in which these 'species' are tied

67 together as isotopes of the same element is through the slight differences in their thermodynamic constants,
 68 which stems from equilibrium fractionation. We provide here the mathematical development commonly
 69 used to determine the thermodynamic constants for reactions involving different isotopologues.

70 *Duplication of isotopologues in the database*

71 In the following equations, E_i stands for a basis species, \bar{E} for a derived species, γ for the activity
 72 coefficient, N_c is the number of basis components, ν represents the stoichiometric coefficients and $[.]$ denotes
 73 the concentration (mol.kg⁻¹) in water. We hereby present the general formalism, which is appropriate to
 74 any isotope system of interest. For the sake of clarity, we also offer an example: isotopes of sulfur in gypsum
 75 and sulfates (where ³²S can be considered as a major isotope and ³⁴S as a minor isotope of sulfur). Critically,
 76 this choice is intended only for the sake of clarity and does not restrict the derivation to this context.

77 Let us consider the following chemical reaction :



78 and its associated equilibrium constant:

$$K = \frac{\bar{\gamma} \cdot [\bar{E}]}{\prod_i \gamma_i^{\nu_i} [E_i]^{\nu_i}} \quad (2)$$

79 For the specific case of CaSO₄ formation, it becomes :

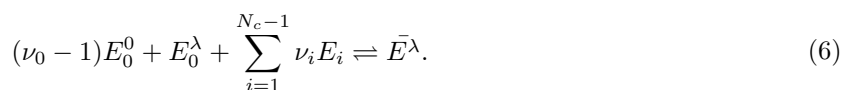


$$K_{\text{CaSO}_4} = \frac{\gamma_{\text{CaSO}_4} [\text{CaSO}_4]}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} [\text{Ca}^{2+}] \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} [\text{SO}_4^{2-}]}. \quad (4)$$

80
 81 When multiple isotopes of one element are considered, they are denoted through an isotope index λ . For
 82 example, E^0 and E^λ or alternatively ³²S and ³⁴S. We call E_0 the basis species which carries the isotopes,
 83 namely SO_4^{2-} for the S isotopes example. In equation 1, this carrying species is isolated out of the sum
 84 leading to:



85 Let us assume only two isotopes for the moment: the major (most abundant one, *e.g.* ³²S) and a minor one
 86 (least abundant, *e.g.* ³⁴S). Furthermore, let us assume here that there is only one isotopically substituted
 87 element in the derived species. E_0^0 is substituted only once by E_0^λ in \bar{E}^λ :



88 The equilibrium constant can be written as:

$$K = \frac{\bar{\gamma}[\bar{E}^\lambda]}{\gamma_0^{\nu_0} ([E_0^0]^{\nu_0-1} \cdot [E_0^\lambda]) \cdot \prod_{i=1}^{N_c-1} \gamma_i^{\nu_i} [E_i]^{\nu_i}}, \quad (7)$$

89 In the case of our example, only one atom of sulfur is considered, thus the stoichiometry of SO_4^{2-} is 1
 90 ($\nu_0 = 1$). We introduce N_{iso} the number of different isotopes considered and the isotopic ratios $R^\lambda = \bar{E}^\lambda / \bar{E}^0$
 91 and $R_0^\lambda = \bar{E}_0^\lambda / \bar{E}_0^0$. Substituting R^λ and R_0^λ in 2 isolates the thermodynamic constant of the major isotope:

$$K = K^0 \frac{\left(1 + \sum_{\lambda=1}^{N_{iso}-1} R^\lambda\right)}{\left(1 + \sum_{\lambda=1}^{N_{iso}-1} R_0^\lambda\right)^{\nu_0}} \quad (8)$$

92 see details in supplementary information. Likewise for the CaSO_4 example:

$$K = K^{32} \frac{(1 + R_{\text{CaSO}_4}^{34})}{(1 + R_{\text{SO}_4^{2-}}^{34})} \quad (9)$$

93 *Simplification based on major isotope hypothesis*

94 Where the major isotope assumption holds true, the isotopic ratios are very small (compared to 1) and
 95 it is reasonable to assume that the thermodynamic constant K of the major isotope (K^{32} in our example)
 96 equals the generally known constant for the true chemical species, as is often already available in geochemical
 97 databases. Physically, this leads to the assumption that there is one isotope whose abundance is predominant
 98 compared to others. This assumption, which is valid for many elements (like C, N, O, Ca, K, S, Fe, Li,
 99 ...), yields a condition under which $R^\lambda \ll 1$ and $R_0^\lambda \ll 1$ so that $\sum_\lambda R^\lambda \ll 1$ and $\sum_\lambda R_0^\lambda \ll 1$. As a
 100 consequence, :

$$K^0 \simeq K \quad (10)$$

101 For our CaSO_4 example, we can safely assume that $R_{\text{CaSO}_4}^{34} \ll 1$ and $R_{\text{SO}_4^{2-}}^{34} \ll 1$. This leads to

$$K^{32} \simeq K \quad (11)$$

102 Isotopic geochemistry deals with fractionation factors, which are determined experimentally and reported
 103 in the literature. The equilibrium fractionation factor is defined as follows:

$$\alpha_{B-A}^\lambda = \frac{R_B^\lambda}{R_A^\lambda} \quad (12)$$

104 with A standing for the reactant, B for the instantaneous product and λ the isotope. Thanks to the
 105 fractionation factor between two species, the equilibrium constant for the reaction which involves a minor
 106 isotope can be written as a function of the equilibrium constant of the major isotope reaction :

$$\alpha_0^\lambda = \frac{R^\lambda}{R_0^\lambda} = \frac{\frac{[\bar{E}^\lambda]}{[E_0^\lambda]}}{\frac{[\bar{E}^0]}{[E_0^0]}} = \frac{K^\lambda}{K^0} \quad (13)$$

107 so that

$$K^\lambda \simeq \alpha_0^\lambda K. \quad (14)$$

108 Continuing with CaSO_4 example:

$$\alpha_{\text{CaSO}_4-\text{SO}_4^{2-}}^{34} = \frac{K^{34}}{K^{32}} \quad (15)$$

109 and

$$K^{34} \simeq \alpha_{\text{CaSO}_4-\text{SO}_4^{2-}}^{34} \cdot K \quad (16)$$

110 *Limitations*

111 We now expand our consideration to the potential for error introduced when such an approach is used
 112 for elements without significant difference in abundance between the major and minor isotope (Ni, Cu,
 113 Zn, Mg, Cl, Br, etc). These concerns motivate a generalization of the calculations described above for
 114 thermodynamic constants without the need to invoke a major isotope hypothesis.

115 **Circumvention of the major isotope hypothesis**

116 Here we propose to expand the calculations described above to avoid the use of the major isotope
 117 assumption. Instead of the major isotope hypothesis, we use assumptions on small variations of ϵ (enrichment
 118 factor defined as $\alpha - 1$) and r (defined as the deviation of R to a reference ratio \dot{R}). As a secure upper
 119 limit of enrichment in natural systems, we can assume that ϵ is smaller than 100‰ (*i.e.* α between 0.90 and
 120 1.1). This is generally a safe assumption for the ϵ values of low- (e.g. C, N) and mid-mass (e.g. Ca) isotope
 121 systems [62], [10], [64], [14], [28] and even holds true for large differences in mass among the isotopes of a
 122 given element, as in the case of Li [11]. Here, we decompose the isotopic ratio values R into the average (or
 123 reference) isotopic ratio \dot{R} and its deviation r : $R = \dot{R}(1 + r)$. This reference ratio can be defined either to
 124 reflect a natural abundance in a given phase, or the average isotopic ratio in a given compound of interest.
 125 The deviation r will be smallest if \dot{R} is appropriately defined for the system of interest. The deviation from
 126 the reference isotopic ratio r can then safely be assumed to be small (typically less than 50‰). In the

127 following mathematical developments, the first order and higher terms in r and ϵ will therefore be neglected.
 128 Obviously these assumptions made on ϵ and R might elicit limits of application, notably in experiments
 129 in which extreme isotopic ratio values are forced (for example artificially spiked tracer tests), but they are
 130 appropriate to the vast majority of naturally occurring variations.

131 From this basis we may explore the extent to which the major isotope hypothesis assumption is valid
 132 through a series of semi-generic cases with increasing complexity. In this section, three such cases are
 133 described. The first case considers two or three isotopes for one atom ($\lambda = 2$ or $\lambda = 3$, $\nu_0 = 1$), for example
 134 ^{12}C , ^{13}C and ^{14}C in CO_2 , HCO_3^- , CH_3COOH ; ^{35}Cl and ^{37}Cl in HCl , NaCl ; ^{24}Mg , ^{25}Mg and ^{26}Mg in
 135 MgSO_4 or MgCO_3 ; ^{63}Cu and ^{65}Cu in chalcopyrite (CuFeS_2); ^{64}Zn , ^{66}Zn and ^{84}Zn in ZnS or ZnCO_3 ; etc.
 136 The second case deals with molecules including two atoms of one element with two isotopes: for example
 137 ^{16}O and ^{18}O in CO_2 ; ^{35}Cl and ^{37}Cl in NiCl_2 ; ^{58}Ni and ^{60}Ni in Ni_2O_3 ; ^{79}Br and ^{81}Br in BrO_2 ; ^{98}Mo , ^{96}Mo
 138 and ^{95}Mo in Mo_2S_3 ; etc. The third detailed case pertains to species in which two isotopes are considered for
 139 two different elements and corresponds to examples like $^{12/13}\text{C}^{16/18}\text{OO}$, $^{40/44}\text{Ca}^{32/34}\text{SO}_4$, $^{24/25}\text{Mg}^{32/34}\text{SO}_4$,
 140 $^{63/65}\text{Cu}^{56/54}\text{Fe}_2$, $^{64/66}\text{Zn}^{32/34}\text{S}$, $^{56/54}\text{Fe}^{32/34}\text{S}$, etc.

141 *One atom with three isotopes*

142 Here the following reaction is considered where E_0 is the basis species bearing isotopes:

$$E_0 + \sum_{i=1}^{N_c-1} \nu_{ij} E_i \rightleftharpoons \bar{E} \quad (17)$$

143 For example:



144 To demonstrate the full utility of this approach, we consider the case where E_0 has three isotopologues: E_0^0 ,
 145 E_0^1 and E_0^2 . E_0^0 and \bar{E}^0 are chosen as references for isotopic ratio definition but no assumption is made on
 146 their relative abundances. Isotopic ratios can then be written as:

$$R_{E_0^1}^1 = \frac{E_0^1}{E_0^0} \quad (19) \quad R_{\text{SO}_4^{2-}}^{33} = \frac{[^{33}\text{SO}_4^{2-}]}{[^{32}\text{SO}_4^{2-}]} \quad (23)$$

$$R_{E_0^2}^2 = \frac{E_0^2}{E_0^0} \quad (20) \quad R_{\text{SO}_4^{2-}}^{34} = \frac{[^{34}\text{SO}_4^{2-}]}{[^{32}\text{SO}_4^{2-}]} \quad (24)$$

147

$$R_{\bar{E}}^1 = \frac{\bar{E}^1}{\bar{E}^0} \quad (21) \quad R_{\text{CaSO}_4}^{33} = \frac{[\text{Ca}^{33}\text{SO}_4]}{[\text{Ca}^{32}\text{SO}_4]} \quad (25)$$

$$R_{\bar{E}}^2 = \frac{\bar{E}^2}{\bar{E}^0} \quad (22) \quad R_{\text{CaSO}_4}^{34} = \frac{[\text{Ca}^{34}\text{SO}_4]}{[\text{Ca}^{32}\text{SO}_4]} \quad (26)$$

148 The fractionation factors α are then defined as following:

$$\alpha_{\bar{E}-E_0}^1 = \frac{R_{\bar{E}}^1}{R_{E_0}^1} \quad (27)$$

$$\alpha_{\bar{E}-E_0}^2 = \frac{R_{\bar{E}}^2}{R_{E_0}^2} \quad (28)$$

149 and in the example:

$$\alpha_{\text{CaSO}_4-\text{SO}_4^{2-}}^{33} = \frac{R_{\text{CaSO}_4}^{33}}{R_{\text{SO}_4^{2-}}^{33}} \quad (29)$$

$$\alpha_{\text{CaSO}_4-\text{SO}_4^{2-}}^{34} = \frac{R_{\text{CaSO}_4}^{34}}{R_{\text{SO}_4^{2-}}^{34}}. \quad (30)$$

150 When not dealing with isotopes, the associated thermodynamic constant is defined as:

$$K = \frac{\bar{\gamma}[\bar{E}]}{\gamma_0[E_0] \cdot \prod_{i=1}^{Nc-1} \gamma_i^{\nu_i}[E_i]^{\nu_i}} \quad (31)$$

$$K_{\text{CaSO}_4} = \frac{\gamma_{\text{CaSO}_4}[\text{CaSO}_4]}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}}[\text{Ca}^{2+}] \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}[\text{SO}_4^{2-}]} \quad (32)$$

151 With more developments:

$$\begin{aligned} K &= \frac{\bar{\gamma}[\bar{E}^0] \cdot \left[1 + \frac{\bar{E}^1 + \bar{E}^2}{E_0^0}\right]}{\gamma_0[E_0^0] \cdot \left[1 + \frac{E_0^1 + E_0^2}{E_0^0}\right] \cdot \prod_i \gamma_i^{\nu_i}[E_i]^{\nu_i}} \\ &= K^0 \frac{1 + \frac{R_{\bar{E}}^1}{R_{E_0}^1} + \frac{R_{\bar{E}}^2}{R_{E_0}^2}}{1 + \frac{R_{E_0}^1}{R_{E_0}^1} + \frac{R_{E_0}^2}{R_{E_0}^2}} \\ &= K^0 \frac{1 + \alpha_{\bar{E}-E_0}^1 \frac{R_{E_0}^1}{R_{E_0}^1} + \alpha_{\bar{E}-E_0}^2 \frac{R_{E_0}^2}{R_{E_0}^2}}{1 + \frac{R_{E_0}^1}{R_{E_0}^1} + \frac{R_{E_0}^2}{R_{E_0}^2}} \\ &= K^0 \frac{1 + \left(1 + \epsilon_{\bar{E}-E_0}^1\right) \frac{R_{E_0}^1}{R_{E_0}^1} + \left(1 + \epsilon_{\bar{E}-E_0}^2\right) \frac{R_{E_0}^2}{R_{E_0}^2}}{1 + \frac{R_{E_0}^1}{R_{E_0}^1} + \frac{R_{E_0}^2}{R_{E_0}^2}} \end{aligned} \quad (33)$$

152 After introducing the enrichment factor ϵ as well as the deviation r from the mean isotope ratio \dot{R} :

$$K = K^0 \frac{1 + \dot{R}_{E_0}^1 (1 + r_{E_0}^1) \left(1 + \epsilon_{\bar{E}-E_0}^1\right) + \dot{R}_{E_0}^2 (1 + r_{E_0}^2) \left(1 + \epsilon_{\bar{E}-E_0}^2\right)}{1 + \dot{R}_{E_0}^1 (1 + r_{E_0}^1) + \dot{R}_{E_0}^2 (1 + r_{E_0}^2)} \quad (34)$$

153 and when neglecting terms in ϵ and r :

$$K^0 \simeq K. \quad (35)$$

154 K^1 and K^2 can be easily deduced:

$$K^1 = \alpha_{\bar{E}-E_0}^1 K^0 \simeq \alpha_{\bar{E}-E_0}^1 K \quad (36)$$

155 and

$$K^2 = \alpha_{\bar{E}-E_0}^2 K^0 \simeq \alpha_{\bar{E}-E_0}^2 K \quad (37)$$

156 In the case of the CaSO_4 example, it becomes:

$$\begin{aligned} K_{\text{CaSO}_4} &= K^{32} \frac{1 + R_{\text{CaSO}_4}^{33} + R_{\text{CaSO}_4}^{34}}{1 + R_{\text{SO}_4^{2-}}^{33} + R_{\text{SO}_4^{2-}}^{34}} \\ &\simeq K_{\text{CaSO}_4}^{32} \end{aligned} \quad (38)$$

157 As a consequence of these mathematical developments, the other isotopologues thermodynamic constants
158 can be calculated thanks to the reference isotopologue constant (which is equal to the constant value from
159 traditional geochemical database) and the fractionation factors associated with the reaction; as was true
160 earlier in the major isotope hypothesis development.

161 The total concentration will still be equivalent to the one calculated using preexisting thermodynamic
162 constants from geochemical databases but the concentration of each isotopologue will change depending on
163 which one is selected as a reference. Critically, the isotopic ratio is correctly simulated and this is the aim
164 of the isotopic fractionation modeling.

165 *Double substitution on one element, two isotopes ($\lambda = 2$, $\nu_0 = 2$)*

166 This case can be linked to examples like C isotopes of two atoms in CH_3COOH , Cl isotopes of both Cl
167 atoms of Cl_2 , O isotopes of both O atoms of CO_2 or two of them in CaCO_3 , etc. In this case, and as in
168 the previous example, isotopes are introduced through the basis species E_0 , but here only two isotopes are
169 considered. Hence, this species can be split into E_0^0 and E_0^1 . We consider here two potentially substituted
170 atoms. The second index of the species correspond to the isotope notation, \bar{E} can then be described as $\bar{E}^{\lambda\mu}$
171 ($E^{\bar{0}0}$, $E^{\bar{0}1}$, $E^{\bar{1}0}$ and $E^{\bar{1}1}$).

$$2E_0 + \sum_{i=1}^{N_c-1} \nu_i E_i \rightleftharpoons \bar{E} \quad (39)$$

172 Isotopic ratios and fractionation factors are expressed below:

$$R_{\bar{E}}^1 = \frac{2E^{\bar{1}1} + E^{\bar{1}0} + E^{\bar{0}1}}{2E^{\bar{0}0} + E^{\bar{0}1} + E^{\bar{1}0}} \quad (40)$$

$$R_{E_0}^1 = \frac{E_0^1}{E_0^0} \quad (41)$$

$$\alpha_{\bar{E}-E_0}^1 = \frac{R_{\bar{E}}^1}{R_{E_0}^1} \quad (42)$$

173 In the following, we consider isotopic ratios and fractionation factors for each substituted site (${}_1\alpha_{\bar{E}-E_0}^1$ and
 174 ${}_2\alpha_{\bar{E}-E_0}^1$). Usually, the values of these location specific fractionation factors are not known, and we therefore
 175 assume that they are equal to the known fractionation factor of the reaction, but this could be adjusted
 176 as necessary for a relevant application. This distinction leaves the possibility to differentiate site specific
 177 fractionation factors ([17], [43], [22], [46], [65],[5]).

$${}_1R_{\bar{E}}^1 = \frac{E^{\bar{1}0} + E^{\bar{1}1}}{E^{01} + E^{00}} \quad (43)$$

$${}_2R_{\bar{E}}^1 = \frac{E^{\bar{0}1} + E^{\bar{1}1}}{E^{\bar{1}0} + E^{\bar{0}0}} \quad (44)$$

$${}_1\alpha_{\bar{E}-E_0}^1 = \frac{{}_1R_{\bar{E}}^1}{R_{E_0}^1} \quad (45)$$

$${}_2\alpha_{\bar{E}-E_0}^1 = \frac{{}_2R_{\bar{E}}^1}{R_{E_0}^1} \quad (46)$$

178 Developments of the thermodynamic constant lead to:

$$K = \frac{\bar{\gamma} [\bar{E}]}{\gamma_0^2 [E_0]^2 \cdot \prod_i \gamma_i^{\nu_i} [E_i]^{\nu_i}}$$

$$= K^{00} \frac{\left(1 + \frac{[E^{\bar{0}1}] + [E^{\bar{1}0}] + [E^{\bar{1}1}]}{[E^{\bar{0}0}]} \right)}{(1 + R_{E_0}^1)^2} \quad (47)$$

179 see details in supplementary information. We assume here that $\frac{E^{\bar{1}0}}{E^{00}} = \frac{E^{\bar{1}1}}{E^{01}}$, meaning that the substitution of
 180 one atom in the molecule is negligibly impacted by the potential substitution of another atom in the same
 181 molecule (*e.g.* negligible secondary effect of one substitution on another), which is obvious for symmetric
 182 molecule such as CO₂ ($\frac{C^{18}O^{16}O}{C^{16}O^{16}O} = \frac{C^{18}O^{18}O}{C^{16}O^{18}O}$, see [83]) and remains reasonable for asymmetric molecules such
 183 as CH₃COOH ($\frac{{}^{13}\text{CH}_3{}^{12}\text{COOH}}{{}^{12}\text{CH}_3{}^{12}\text{COOH}} = \frac{{}^{13}\text{CH}_3{}^{13}\text{COOH}}{{}^{12}\text{CH}_3{}^{13}\text{COOH}}$). We can then write:

$$\begin{aligned}
K &= K^{00} \frac{(1 + {}_1 R_{\bar{E}}^1) (1 + {}_2 R_{\bar{E}}^1)}{(1 + R_{E_0}^1)^2} \\
&= K^{00} \frac{\left(1 + \left(1 + {}_1 \epsilon_{\bar{E}-E_0}^1\right) \dot{R}_{E_0}^1 (1 + r_{E_0}^1)\right) \left(1 + \left(1 + {}_2 \epsilon_{\bar{E}-E_0}^1\right) \dot{R}_{E_0}^1 (1 + r_{E_0}^1)\right)}{\left(1 + \dot{R}_{E_0}^1 (1 + r_{E_0}^1)\right)^2}
\end{aligned} \tag{48}$$

184 Neglecting terms in r and ϵ yields:

$$K = K^{00} \tag{49}$$

185 and then, K^{10} can be easily inferred :

$$K^{10} = {}_1 \alpha_{\bar{E}-E_0}^1 K \tag{50}$$

186 This shows that even without the major isotope hypothesis, the assumption of equality between the
187 "classical" thermodynamic constant and the one of the reference isotopologue is relevant in this more complex
188 case too, providing a new and needed validation of this generally applied assumption.

189 *Double substitution on two different elements*

190 In this subsection we develop mathematical expressions for double substitution on two different elements.
191 This case can be linked to examples like $^{12/13}\text{C}^{16/18}\text{OO}$, $^{12/13}\text{CH}_3^{1/2}\text{H}$, $^{40/44}\text{Ca}^{32/34}\text{SO}_4$, etc. The basis species
192 introducing isotopes are E_0 (E_0^0, E_0^1) and E_1 (E_1^0, E_1^1). The isotopologues $\bar{E}^{\lambda\mu}$ of the produced secondary
193 species are \bar{E}^{00} , \bar{E}^{01} , \bar{E}^{10} and \bar{E}^{11} . The reaction can be written as:



194 The isotopic ratios and fractionation factors can be written as:

$$R_{\bar{E}}^{\lambda=1} = \frac{\bar{E}^{11} + \bar{E}^{10}}{\bar{E}^{01} + \bar{E}^{00}} \tag{52}$$

$$R_{\bar{E}}^{\mu=1} = \frac{\bar{E}^{11} + \bar{E}^{01}}{\bar{E}^{10} + \bar{E}^{00}} \tag{53}$$

$$R_{E_0}^1 = \frac{[E_0^1]}{[E_0^0]} \tag{54}$$

$$R_{E_1}^1 = \frac{[E_1^1]}{[E_1^0]} \tag{55}$$

$$\alpha_{\bar{E}-E_0}^{\lambda=1} = \frac{R_{\bar{E}}^{\lambda=1}}{R_{E_0}^1} \quad (56)$$

$$\alpha_{\bar{E}-E_1}^{\mu=1} = \frac{R_{\bar{E}}^{\mu=1}}{R_{E_1}^1} \quad (57)$$

195 From the thermodynamic constant calculations:

$$\begin{aligned} K &= \frac{\bar{\gamma}[\bar{E}]}{\gamma_0[E_0] \gamma_1[E_1] \cdot \prod_i^{N_c-2} \gamma_i^{\nu_i}[E_i]^{\nu_i}} \\ &= K^{00} \frac{1 + \frac{[\bar{E}^{01}] + [\bar{E}^{10}] + [\bar{E}^{11}]}{[\bar{E}^{00}]}}{[1 + R_{E_0}^1][1 + R_{E_1}^1]} \end{aligned} \quad (58)$$

196 We make here the assumption that $\frac{\bar{E}^{11}}{\bar{E}^{01}} = \frac{\bar{E}^{10}}{\bar{E}^{00}}$ which as above is a safe assumption and corresponds to
197 statistical distribution of atoms in molecules.

$$\begin{aligned} K &= K^{00} \frac{[1 + R_{\bar{E}}^{\lambda=1}][1 + R_{\bar{E}}^{\mu=1}]}{[1 + R_{E_0}^1][1 + R_{E_1}^1]} \\ &= K^{00} \frac{[1 + \alpha_{\bar{E}-E_0}^{\lambda=1} R_{E_0}^1][1 + \alpha_{\bar{E}-E_0}^{\mu=1} R_{E_1}^1]}{[1 + R_{E_0}^1][1 + R_{E_1}^1]} \\ &= K^{00} \frac{\left(1 + \left(1 + \epsilon_{\bar{E}-E_0}^{\lambda=1}\right) \dot{R}_{E_0}^1 (1 + r_{E_0}^1)\right) \left(1 + \left(1 + \epsilon_{\bar{E}-E_1}^{\mu=1}\right) \dot{R}_{E_1}^1 (1 + r_{E_1}^1)\right)}{\left(1 + \dot{R}_{E_0}^1 (1 + r_{E_0}^1)\right) \left(1 + \dot{R}_{E_1}^1 (1 + r_{E_1}^1)\right)} \end{aligned} \quad (59)$$

198 When neglecting terms in ϵ and r

$$K \simeq K^{00} \quad (60)$$

199 The values of constants K^{01} , K^{10} and K^{11} can then be easily inferred thanks to $\alpha_{\bar{E}-E_0}^{\lambda=1}$ and $\alpha_{\bar{E}-E_1}^{\mu=1}$. We
200 demonstrate here that the use of the assumption of thermodynamic constants equality is also valid in cases
201 with double substitution on two different elements. We therefore provide a justification to the use of this
202 assumption and extend its sphere of relevance to complex cases and to more elements by showing that it
203 can be disconnected from the major isotope hypothesis in several semi-generic cases.

204 **Developments for kinetic rate constant calculation**

205 Next we turn to a comparable calculation of kinetic rate constants without using the major isotope
206 hypothesis and relying on assumptions consistent with the development presented above for thermodynamic

207 constants. This exercise extends the use of our methodology to address kinetically driven reactions involving
 208 elements with no major isotope. The formalism for kinetic reactions is consistent with that developed and
 209 used by [49], [80], [21], [28].

210 Starting from the precipitation reaction of a mineral \bar{E} with two isotopes comprising species E_0 (E_0^0 and
 211 E_0^λ)



212 we can defined the rate ${}^+V$ of both reactions involving the different isotopologues

$${}^+V^0 = {}^+k^0 a_0^0 \prod_{i=1}^{N_c-1} a_i^{\nu_i} \quad (62)$$

$${}^+V^\lambda = {}^+k^\lambda a_0^\lambda \prod_{i=1}^{N_c-1} a_i^{\nu_i}. \quad (63)$$

214 The global rate of the bulk reaction is then defined by

$$\begin{aligned} {}^+V &= {}^+k a_0 \cdot \prod_{i=1}^{N_c-1} a_i^{\nu_i} = {}^+V^0 + {}^+V^\lambda \\ &= {}^+k^0 a_0^0 \cdot \prod_{i=1}^{N_c-1} a_i^{\nu_i} \cdot (1 + {}^+\alpha_k R). \end{aligned} \quad (64)$$

215 where R stands for the isotopic ratio in the reactants phase. From the prior definitions we recognize that
 216 ${}^+\alpha_k$ is the kinetic fractionation coefficient and is defined, similarly to ${}^+\alpha_{eq} = K_{eq}^\lambda / K_{eq}^0$, as ${}^+\alpha_k = \frac{{}^+k^\lambda}{{}^+k^0}$.
 217 Disregarding the major isotope hypothesis, we rely on the broader hypothesis of small deviations just like
 218 the thermodynamic case before: ${}^+\alpha_k = 1 + {}^+\epsilon_k$ and $R = \dot{R}(1 + r)$:

$$\begin{aligned} {}^+V &= {}^+k^0 a_0^0 \cdot \prod_{i=1}^{N_c-1} a_i^{\nu_i} \cdot \left(1 + (1 + {}^+\epsilon_k) \dot{R}(1 + r)\right) \\ &= {}^+k^0 a_0^0 \cdot \prod_{i=1}^{N_c-1} a_i^{\nu_i} \cdot \left(1 + \dot{R}\right). \end{aligned} \quad (65)$$

219 At first order expansion

$$a_0^0 \left(1 + \dot{R}\right) = a_0^0 + a_0^\lambda = a_0 \quad (66)$$

220 so that

$${}^+V = {}^+k^0 a_0 \cdot \prod_{i=1}^{N_c-1} a_i^{\nu_i} \quad (67)$$

221 leading to

$${}^+k = {}^+k^0. \quad (68)$$

222 The rate constant for the second isotopologue ${}^+k^\lambda$ can then be inferred from the kinetic isotopic frac-
 223 tionation coefficient:

$${}^+k^\lambda = {}^+\alpha_k {}^+k^0. \quad (69)$$

224 The same development can be done for the backward dissolution reaction

$$\bar{E} \rightarrow E_0 + \sum_{i=1}^{N_c-1} \nu_i E_i \quad (70)$$

225 leading to

$$-V = -k^0 \bar{a} \quad (71)$$

226 where \bar{a} stands for the activity of \bar{E} . Thus

$$-k = -k^0 \quad (72)$$

227 and

$$-k^\lambda = -\alpha_k^- k^0. \quad (73)$$

228 The determined kinetic rate constants can then be given as input parameters for the different rate laws
 229 used by RT codes. For example, the case of Transition State Theory (TST) rate law is described. The net
 230 rate of the bulk reaction is defined as:

$$V_{net} = +V - -V. \quad (74)$$

231 By inserting equations 67 and 71 in 74 and using the fact that at equilibrium $\frac{-k}{+k} = K_{eq}$ (and thus
 232 $\frac{-k^0}{+k^0} = K_{eq}^0$):

$$\begin{aligned} V_{net} &= +k^0 a_0 \cdot \prod_{i=1}^{N_c-1} a_i^{\nu_i} - -k^0 \bar{a} \\ &= -k^0 \bar{a} \left(\frac{a_0 \cdot \prod_{i=1}^{N_c-1} a_i^{\nu_i}}{\bar{a}} \cdot \frac{1}{K_{eq}^0} - 1 \right). \end{aligned} \quad (75)$$

233 When \bar{E} is considered as a pure mineral phase, then \bar{a} is equal to unity leading to the traditional TST
 234 rate law formulation; but when dealing with different isotopic composition, \bar{a} must correspond to the mole
 235 fraction of the isotopic solid solution [28], [49], [80], [21].

236 Discussions

237 The above derivations extend the validity of equations with isotopic fractionation which can be found in
 238 certain reactive transport codes, without the need for the major isotope assumption. These mathematical
 239 developments, even if not exhaustive, expand the capacity to handle isotopic fractionation modeling for a
 240 large panel of chemical species. The principle choice of approach depends on how many atoms and their
 241 associated molecular locations are considered to be involved in isotopic substitution. These developments
 242 show that no *a priori* assumption is required for the relative isotopic abundances. The ratios are defined

243 to one arbitrary reference isotope. The possible deviation from the exact solution is introduced through
244 assumptions regarding the (small) magnitude of enrichment factors and isotopic ratios. In natural systems
245 these distributions are usually narrow, and thus this assumption improves upon the prior approach in which
246 the presence of a major isotope in a given element was required. When neglecting terms in ϵ and r , the
247 equations correspond to the ones obtained using the major isotope hypothesis and the classical approach.

248 As analytical capabilities increasingly enable determination of the specific location of substituted atoms
249 within a molecular structure ([17], [42], [68]), it remains to be shown whether such an approach will facilitate
250 treatment of the complexity of partitioning coefficients in natural systems.

251 **Application case study**

252 As an illustrative example of the utility of the previous sections, we provide an application of geochem-
253 ical modeling including equilibrium isotopic fractionation. Two simulations were performed with CHESS
254 speciation code [88], [87] and are inspired by the distribution of zinc isotopes (no major isotope) within
255 Mississippi Valley Type (MVT) ore deposits. In this system, zinc isotopic signatures have been shown to
256 differentiate depending upon the history of the deposit. MVT ore formation is characterized by the com-
257 bination of hydrothermal systems and major crustal tectonic events [52], [4]. The precipitation of the ore
258 is related to fluid migration and more specifically to dense basinal brines with temperatures between 75
259 and 200C, typically in carbonated platforms [52]. MVT ores gather a large variety of deposits and some
260 aspects are still debated, including the origin of the ore fluids, the timescale of fluid migration and the
261 processes of precipitation. Despite this uncertainty, prior studies have shown that a plausible condition for
262 ore formation involves mixing between hot fluids containing elevated metal concentrations and cooler fluids
263 with high reduced sulfur content [51]. This overly simplified illustrative case can be linked to subsection 1,
264 namely 2 isotopes of a single Zn atom in Zn^{2+} and ZnS compounds, with comparable abundances for the
265 two Zn isotopes. The two simulations illustrate equilibrium and kinetic fractionation respectively.

266 *Equilibrium fractionation.* We provide a simplified simulation of a progressive mixing of two (sulfide bearing
267 and zinc bearing) solutions leading to sphalerite precipitation with associated zinc isotopes fractionation.
268 The simulation consists of a sequential addition of a constant volume (0.002L per sample, 100 samples)
269 of solution 2 into solution 1 (table 1). The cumulative volume of the mixed solution is denoted as ζ . We
270 illustrate here that isotopic enrichment at equilibrium can be simulated through the definition of appropriate
271 thermodynamic constants. In this model, we focus on the isotopic composition of mineral sphalerite. To
272 this purpose, sphalerite was considered as a solid solution. This approach allows us to define different
273 endmembers of pure ^{64}Zn or ^{66}Zn sphalerite and all intermediate compositions. As the ratio $\frac{^{66}\text{Zn}}{^{64}\text{Zn}}$ is close
274 to 0.5, using the major isotope hypothesis to assume that $^{64}\text{K}_{\text{Sphalerite}} = \text{K}_{\text{Sphalerite}}$ seems hazardous. But
275 the developments detailed in this study showed that this assumption can indeed be safely done.

Table 1: Simulation parameters (balance means that it was adjusted to ensure solution electroneutrality)

| | solution 1 | solution 2 |
|-------------------------------|--------------------|------------|
| volume (L) | 1 | 0.2 |
| temperature (C) | 60 | 150 |
| dolomite (mol/L) | 1 | 0 |
| $^{64}\text{Zn}^{2+}$ (mol/L) | 6.33081e-03 | 0 |
| $^{66}\text{Zn}^{2+}$ (mol/L) | 3.66919e-03 | 0 |
| Cl^- (mol/L) | balance | 0 |
| H_2S (mol/L) | 0 | 1e-02 |
| Na^+ (mol/L) | 0 | balance |
| CO_2 fugacity (atm) | 1 | 60 |
| pH | equilibrium (5.87) | 4.2 |

Table 2: Thermodynamic constants of sphalerite precipitation

| Temperature (C) | log K Sphalerite ^{64}Zn | log K Sphalerite ^{66}Zn |
|-----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 0 | 4.632700000 | 4.632569692 |
| 25 | 4.452300000 | 4.452169692 |
| 60 | 4.185100000 | 4.184969692 |
| 100 | 3.876800000 | 3.876669692 |
| 150 | 3.512000000 | 3.5111869692 |
| 200 | 3.190400000 | 3.190269692 |
| 250 | 2.928600000 | 2.928469692 |
| 300 | 2.740400000 | 2.740269692 |

276 Initial concentrations of $^{64}\text{Zn}^{2+}$ and $^{66}\text{Zn}^{2+}$ were calculated in order to produce a cumulative concen-
 277 tration of 1×10^{-2} mol/L with the following parameters : a constant fractionation factor $\alpha_{eq}=0.9997$
 278 (corresponding to the fractionation during sphalerite precipitation from ZnSO_4) was selected [89]. We refer
 279 here to an equilibrium fractionation factor in order to illustrate the previous developments, even if using
 280 an example of mineral precipitation. The same example is used later to illustrate the kinetic developments
 281 (with a TST rate law, which is usually used for mineral growth). Due to the lack of data, no dependence
 282 of the fractionation factor to the temperature is taken into account here. Initial $\delta^{66}\text{Zn}$ was set at 0‰ (ar-
 283 bitrarily chosen, $\delta^{66}\text{Zn}$ of terrestrial geological materials are within a range of -0.80 ‰ and 2.5 ‰ [30]) and
 284 the standard isotopic ratio $\frac{^{66}\text{Zn}}{^{64}\text{Zn}}$ was set to 0.56502 [59].



285 All thermodynamic constants K for sphalerite precipitation (76) were calculated (35 to 37) at appropriate
 286 temperatures (2) following the methodology described in this study.

287 During the course of the simulation, pH decreases from 5.87 to 5.29 (1a) and temperature increases from
 288 60 to 75°C from pure solution 1 to a mixing ratio (1b). Zn^{2+} decreases of 2×10^{-3} mol in stoichiometric
 289 agreement with sphalerite precipitation (1c). Evolution of $\delta^{66}\text{Zn}$ in both zinc and sphalerite shows that
 290 the implemented thermodynamic constants accurately reproduce the reported enrichment of -0.3‰ during
 291 precipitation of sphalerite (1d).

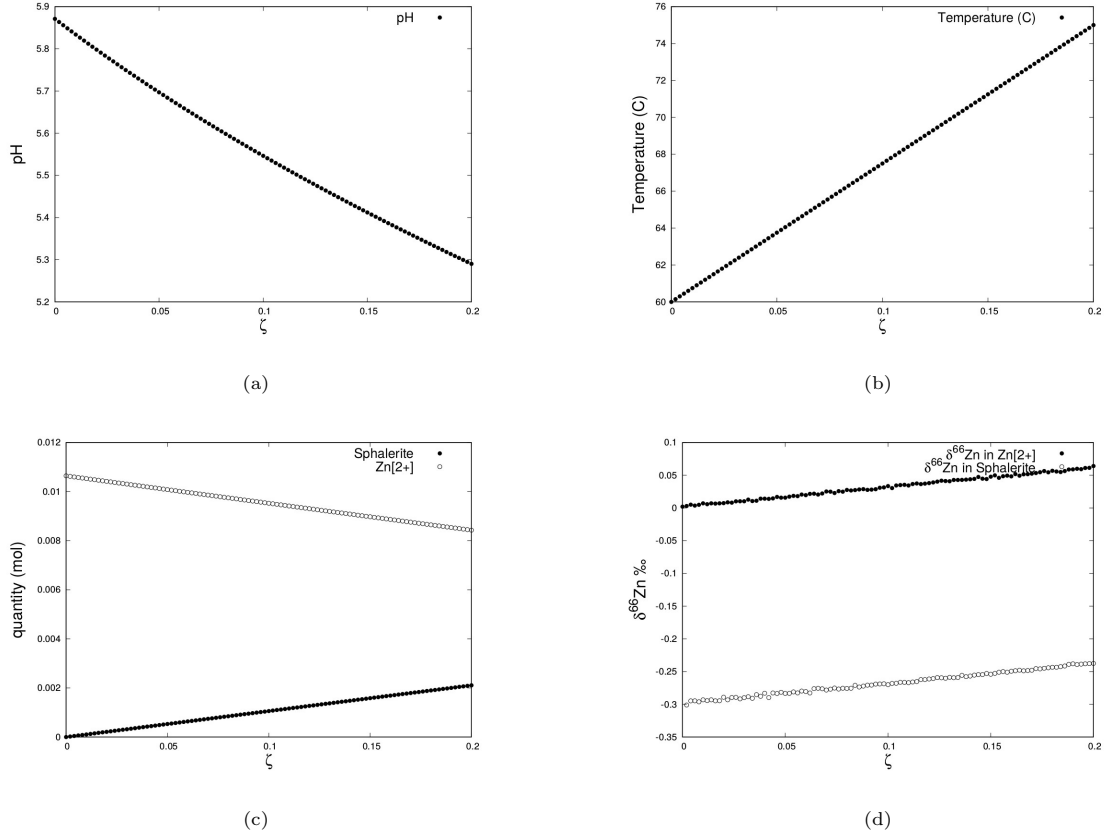


Figure 1: Simulation results during mixing: a. pH, b. temperature evolution, c. zinc and sphalerite evolution, d. $\delta^{66}\text{Zn}$ evolution in zinc and sphalerite

292 *Kinetic fractionation.* We also provide an example of fractionation modeling during kinetically controlled
 293 reaction. The same system was used with the difference that precipitation of sphalerite is kinetically con-
 294 strained. The model simulates an initial solution over saturated in zinc at 70°C and brings results of
 295 sphalerite formation over a duration of 10 hours (figure 2). At the end of the simulation, the solution is still
 296 saturated in sphalerite. We used the law determined in [2] to obtain a kinetic rate constant for sphalerite
 297 precipitation at 70°C: $+5.04848 \times 10^{-12}$ mol/m²/s in precipitation for ^{64}Zn . Then we calculated the rate
 298 constant for ^{66}Zn using the same fractionation factor than for the equilibrium precipitation case (0.9997),
 299 leading to a rate of $+5.046965456 \times 10^{-12}$ mol/m²/s.

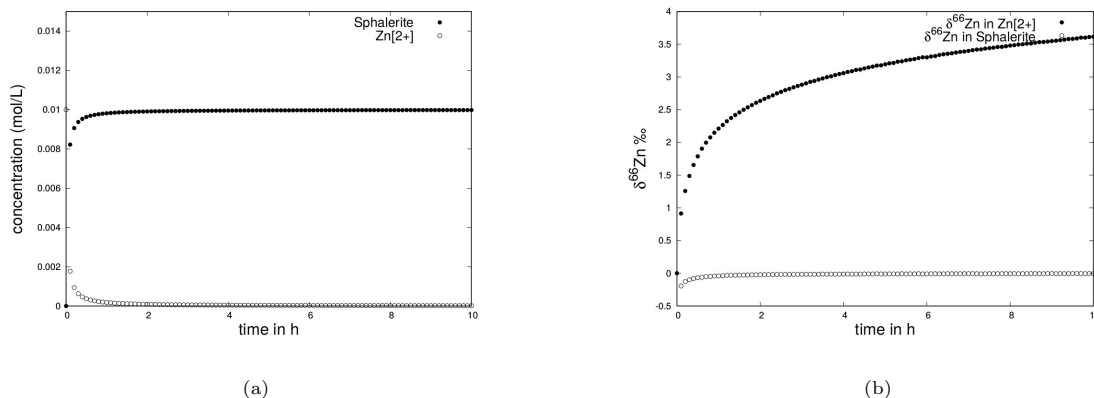


Figure 2: Simulation results during mixing: a. zinc and sphalerite evolution, b. $\delta^{66}\text{Zn}$ evolution in zinc and sphalerite

300 The simulation results show that sphalerite precipitates faster at the beginning, when the conditions are
 301 the farther from equilibrium (figure 2a). Then the precipitation rate decreases as the conditions get closer to
 302 the equilibrium. The $\delta^{66}\text{Zn}$ values show that sphalerite isotopic composition reaches the initial composition
 303 of aqueous Zn^{2+} (i.e. 0‰) rapidly (as sphalerite precipitates mostly and rapidly in early time) and remains
 304 under the values of aqueous $\delta^{66}\text{Zn}$ (figure 2b). In the aqueous phase, $\delta^{66}\text{Zn}$ increases rapidly due to fast
 305 precipitation rate, then the slope decreases: the kinetic fractionation persists as the solution is still saturated
 306 with zinc but at this time the rate is smaller due to convergence to equilibrium conditions. In fact, the
 307 evolution of $\delta^{66}\text{Zn}$ in aqueous phase gives information about the $\delta^{66}\text{Zn}$ of the incremental precipitating Zn
 308 (with a -0.3‰ enrichment) but the $\delta^{66}\text{Zn}$ in the solid phase is averaged, explaining that its isotopic signature
 309 evolves mainly at the beginning of the simulation.

310 Conclusions

311 The mathematical equations defining the implementation of equilibrium and kinetic isotopic fractionation
 312 in RT codes are detailed in this paper. The classical approach is based on the hypothesis of an existing major
 313 isotope for each element of interest leading to the assumption that the constant of the isotopologue containing
 314 the major isotope is equal to the "classical" constant. In this study, we considered generic cases regarding
 315 the abundance of isotopes and the potential errors introduced when no isotope can be defined as major.
 316 We provided mathematical developments based on small deviations around enrichment factors and isotopic
 317 ratios, legitimate in virtually all natural systems. The calculations lead to thermodynamic and kinetic rate
 318 constants for isotopologues depending on known thermodynamic and kinetic rate constants and fractionation
 319 factors. Interestingly, the constants are the same as when considering major isotopes although the results
 320 stem from small deviations of ϵ and r instead of negligible concentration of minor isotope. This study
 321 demonstrates that no hypothesis on the isotopes abundances is needed to assume that the thermodynamic

322 or rate constant of one isotopologue can be defined as equal to the general thermodynamic or rate constant
323 of the studied reaction, extending the scope of validity for this common assumption. The difference between
324 the isotopologues thermodynamic or rate constants is the key for accurate modeling of isotopic fractionation.
325 This approach opens a wide variety of applications that were previously ambiguous because the equivocal
326 assumption of a major isotope can now be addressed. However, these new assumptions must also be handled
327 with care as they might not be valid for case where r is not $\ll 1$, like in spiked experiments. In these
328 circumstances, the developed formalism should not include the simplification around $(1 + r)$, and probably
329 implies that r should be known. Also other cases of isotopic fractionation modeling might need further
330 developments for other specific cases or developments for a universal general case.

331 **Application case script 1**

```
332 output = mvt-zns-zniso-solsol-std3
333 database = ctdp-mvt-zn.tdb
334 exclude minerals
335 exclude aqueous
336 include Zn64[2+], Zn66[2+]
337 include Zn64sphalerite, Zn66sphalerite
338
339
340 define solid-solution Sphal {
341     members = 0.639 Zn64sphalerite, 0.361 Zn66sphalerite
342     solid-solution-model = ideal
343 }
344
345 #cool fluid
346 volume = 1 L
347 temperature = 60 C
348 conc Dolomite = 1 mol/L
349 tot Zn64[2+] = 6.38969e-04 mol/L
350 tot Zn66[2+] = 3.61031e-04 mol/L
351 tot Cl[-] = 1e-03 mol/L
352 balance on Cl[-]
353 fugacity CO2(g) = 1
354
355 mix-with aqueous-fraction {
356     volume = 0.2 L
357     temperature = 150 C
358     tot H2S(aq) = 1e-03 mol/L
359     tot Na[+] = 0.0 mol/L
360     balance on Na[+]
361     tot Zn64[2+] = 0.0 mol/L
362     tot Zn66[2+] = 0.0 mol/L
363     fugacity CO2(g) = 60
364     pH = 4.2
365 }
366
367 samples = 100
368 select samples
369 select volume in L
370 select temperature
371 select pH
372 select aqueous{Zn64[2+]}, aqueous{Zn66[2+]} in mol/L
373 select Zn64[2+], Zn66[2+], H2S(aq) in mol/L
374 select Zn64sphalerite, Zn66sphalerite
375 select SI{Sphal}
376 select Sphal
377
```

378 **Application case script 2**

```
379 output = zns_kin_ml3
```

```

380 database = /home/mlincker/hytec/mvt/ctdp-mvt-zn.tdb
381 exclude minerals, colloids, gases
382 include Zn64sphalerite, Zn66sphalerite, Sphal
383
384 temperature = 70 C
385 conc Dolomite = 1 mol/L
386 tot Zn64[2+] = 6.38969e-03 mol/L
387 tot Zn66[2+] = 3.61031e-03 mol/L
388 mineral Zn64sphalerite = 1e-18 mol/L, surface = 1e-2 m2/L
389 mineral Zn66sphalerite = 1e-18 mol/L, surface = 1e-2 m2/L
390
391 tot H2S(aq) = 1e-2 mol/L
392 pH = 5
393
394
395 #define solid-solution Sphal {
396 #   members = 0.639 Zn64sphalerite, 0.361 Zn66sphalerite
397 #   solid-solution-model = ideal
398 #}
399
400 extend mineral Zn64sphalerite {
401     kinetics {
402         rate = -5.04848e-12 mol/m2/s
403         area = Zn64sphalerite
404         yss-term {
405             species = Zn64sphalerite
406             species2 = Zn66sphalerite
407             power1 = 1.0
408             power2 = 1.0
409         }
410     }
411
412     kinetics {
413         rate = +5.04848e-12 mol/m2/s
414         area = Zn64sphalerite
415         yss-term {
416             species = Zn64sphalerite
417             species2 = Zn66sphalerite
418             power1 = 1.0
419             power2 = 1.0
420         }
421     }
422 }
423
424 extend mineral Zn66sphalerite {
425     kinetics {
426         rate = -5.046965456e-12 mol/m2/s
427         area = Zn66sphalerite
428         yss-term {
429             species = Zn66sphalerite
430             species2 = Zn64sphalerite
431             power1 = 1.0

```

```

432     power2 = 1.0
433   }
434 }
435 kinetics {
436 rate = +5.046965456e-12 mol/m2/s
437 area = Zn66sphalerite
438 yss-term {
439     species = Zn66sphalerite
440     species2 = Zn64sphalerite
441     power1 = 1.0
442     power2 = 1.0
443   }
444 }
445 }
446
447
448 bring time to 10 h
449 samples = 100
450 select time in h
451 select pH
452 select aqueous{Zn64[2+]}, aqueous{Zn66[2+]} in mol/L
453 select Zn64[2+], Zn66[2+], H2S(aq) in mol/L
454 select Zn64sphalerite, Zn66sphalerite in mol/L
455 select SI{Zn64sphalerite}, SI{Zn66sphalerite}
456 #select SI{Sphal}
457 #select Sphal
458
459 solver = newton
460 verbose = enabled
461
462
463
464

```

$$\begin{aligned}
K &= \frac{\bar{\gamma}[\bar{E}]}{N_{c-1} \prod_{i=0} \gamma_i^{\nu_i} [E_i]^{\nu_i}} \\
&= \frac{\bar{\gamma} \left([\bar{E}^0] + \sum_{\lambda=1}^{N_{\text{iso}}-1} [\bar{E}^\lambda] \right)}{N_{c-1} \gamma_0^{\nu_0} [E_0]^{\nu_0} \cdot \prod_{i=1} \gamma_i^{\nu_i} [E_i]^{\nu_i}} \\
&= \frac{\bar{\gamma}[\bar{E}^0] \left(1 + \sum_{\lambda=1}^{N_{\text{iso}}-1} \frac{[\bar{E}^\lambda]}{[\bar{E}^0]} \right)}{\gamma_0^{\nu_0} \left([E_0^0] + \sum_{\lambda=1}^{N_{\text{iso}}-1} [E_0^\lambda] \right)^{\nu_0} \cdot \prod_{i=1}^{N_{c-1}} \gamma_i^{\nu_i} [E_i]^{\nu_i}} \\
&= \frac{\bar{\gamma}[\bar{E}^0] \left(1 + \sum_{\lambda=1}^{N_{\text{iso}}-1} \frac{[\bar{E}^\lambda]}{[\bar{E}^0]} \right)}{\gamma_0^{\nu_0} [E_0^0]^{\nu_0} \left(1 + \sum_{\lambda=1}^{N_{\text{iso}}-1} \frac{[E_0^\lambda]}{[E_0^0]} \right)^{\nu_0} \cdot \prod_{i=1}^{N_{c-1}} \gamma_i^{\nu_i} [E_i]^{\nu_i}} \\
&= K^0 \frac{\left(1 + \sum_{\lambda=1}^{N_{\text{iso}}-1} \frac{[\bar{E}^\lambda]}{[\bar{E}^0]} \right)}{\left(1 + \sum_{\lambda=1}^{N_{\text{iso}}-1} \frac{[E_0^\lambda]}{[E_0^0]} \right)^{\nu_0}} \\
&= K^0 \frac{\left(1 + \sum_{\lambda=1}^{N_{\text{iso}}-1} R^\lambda \right)}{\left(1 + \sum_{\lambda=1}^{N_{\text{iso}}-1} R_0^\lambda \right)^{\nu_0}}
\end{aligned} \tag{.1}$$

$$\begin{aligned}
K &= \frac{\bar{\gamma} [\bar{E}]}{\gamma_0^2 [E_0]^2 \cdot \prod_i \gamma_i^{\nu_i} [E_i]^{\nu_i}} \\
&= \frac{\bar{\gamma} ([E^{\bar{0}0}] + [E^{\bar{0}1}] + [E^{\bar{1}0}] + [E^{\bar{1}1}])}{\gamma_0^2 ([E_0^0] + [E_0^1])^2 \cdot \prod_i \gamma_i^{\nu_i} [E_i]^{\nu_i}} \\
&= \frac{\bar{\gamma} [E^{\bar{0}0}] \left(1 + \frac{[E^{\bar{0}1}] + [E^{\bar{1}0}] + [E^{\bar{1}1}]}{[E^{\bar{0}0}]} \right)}{\gamma_0^2 [E_0^0]^2 \left(1 + \frac{[E_0^1]}{[E_0^0]} \right)^2 \cdot \prod_i \gamma_i^{\nu_i} [E_i]^{\nu_i}} \\
&= K^{00} \frac{\left(1 + \frac{[E^{\bar{0}1}] + [E^{\bar{1}0}] + [E^{\bar{1}1}]}{[E^{\bar{0}0}]} \right)}{(1 + R_{E_0}^1)^2}
\end{aligned} \tag{.2}$$

$$\begin{aligned}
K &= K^{00} \frac{[1 + {}_1 R_{\bar{E}}^1] [1 + {}_2 R_{\bar{E}}^1]}{[1 + R_{E_0}^1]^2} \\
&= K^{00} \frac{[1 + {}_1 \alpha_{\bar{E}-E_0}^1 R_{E_0}^1] [1 + {}_2 \alpha_{\bar{E}-E_0}^1 R_{E_0}^1]}{[1 + R_{E_0}^1]^2} \\
&= K^{00} \frac{[1 + {}_1 \alpha_{\bar{E}-E_0}^1 R_{E_0}^1] [1 + {}_2 \alpha_{\bar{E}-E_0}^1 R_{E_0}^1]}{[1 + R_{E_0}^1]^2} \\
&= K^{00} \frac{[1 + [1 + {}_1 \epsilon_{\bar{E}-E_0}^1] \dot{R}_{E_0}^1 [1 + r_{E_0}^1]] [1 + [1 + {}_2 \epsilon_{\bar{E}-E_0}^1] \dot{R}_{E_0}^1 [1 + r_{E_0}^1]]}{[1 + \dot{R}_{E_0}^1 [1 + r_{E_0}^1]]^2}
\end{aligned} \tag{.3}$$

$$\begin{aligned}
K &= \frac{\bar{\gamma} [\bar{E}]}{\gamma_0 [E_0] \gamma_1 [E_1] \cdot \prod_i^{N_c-2} \gamma_i^{\nu_i} [E_i]^{\nu_i}} \\
&= \frac{\bar{\gamma} [[\bar{E}^{00}] + [\bar{E}^{01}] + [\bar{E}^{10}] + [\bar{E}^{11}]]}{\gamma_0 [E_0^0 + E_0^1] \gamma_1 [E_1^0 + E_1^1] \cdot \prod_i \gamma_i^{\nu_i} [E_i]^{\nu_i}} \\
&= \frac{\bar{\gamma} [\bar{E}^{00}] \left[1 + \frac{[\bar{E}^{01}] + [\bar{E}^{10}] + [\bar{E}^{11}]}{[\bar{E}^{00}]} \right]}{\gamma_0 [E_0^0] \left[1 + \frac{[E_0^1]}{[E_0^0]} \right] \gamma_1 [E_1^0] \left[1 + \frac{[E_1^1]}{[E_1^0]} \right] \cdot \prod_i^{N_c-2} \gamma_i^{\nu_i} [E_i]^{\nu_i}} \\
&= K^{00} \frac{1 + \frac{[\bar{E}^{01}] + [\bar{E}^{10}] + [\bar{E}^{11}]}{[\bar{E}^{00}]}}{[1 + R_{E_0}^1] [1 + R_{E_1}^1]}
\end{aligned} \tag{.4}$$

470 **References**

- 471 [1] Abadie, C., Lacan, F., Radic, A., Pradoux, C., and Poitrasson, F. (2017). Iron isotopes reveal distinct dissolved iron
472 sources and pathways in the intermediate versus deep southern ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences*,
473 114(5):858–863.
- 474 [2] Acero, P., Cama, J., and Ayora, C. (2007). Sphalerite dissolution kinetics in acidic environment. *Applied Geochemistry*,
475 22(9):1872–1883.
- 476 [3] Almogi-Labin, A., Luz, B., and Duplessy, J.-C. (1986). Quaternary paleo-oceanography, pteropod preservation and stable-
477 isotope record of the red sea. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 57(2-4):195–211.
- 478 [4] Anderson, G. and Macqueen, R. (1982). Ore deposit models-6. mississippi valley-type lead-zinc deposits. *Geoscience*
479 *Canada*.
- 480 [5] Aufort, J., Ségalen, L., Gervais, C., Paulatto, L., Blanchard, M., and Balan, E. (2017). Site-specific equilibrium isotopic
481 fractionation of oxygen, carbon and calcium in apatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 219:57–73.
- 482 [6] Avasarala, S., Lichtner, P. C., Ali, A.-M. S., Gonza  lez-Pinzo  n, R., Blake, J. M., and Cerrato, J. M. (2017). Reactive
483 transport of u and v from abandoned uranium mine wastes. *Environmental science & technology*, 51(21):12385–12393.
- 484 [7] Banner, J. L., Hanson, G., and Meyers, W. (1988). Water-rock interaction history of regionally extensive dolomites of the
485 burlington-keokuk formation (mississippi): isotopic evidence.
- 486 [8] Banner, J. L. and Hanson, G. N. (1990). Calculation of simultaneous isotopic and trace element variations during water-rock
487 interaction with applications to carbonate diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(11):3123–3137.
- 488 [9] Barling, J. and Anbar, A. (2004). Molybdenum isotope fractionation during adsorption by manganese oxides. *Earth and*
489 *Planetary Science Letters*, 217(3-4):315–329.
- 490 [10] Bottinga, Y. (1969). Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-
491 carbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapor. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33(1):49–64.
- 492 [11] Bouchez, J., Von Blanckenburg, F., and Schuessler, J. A. (2013). Modeling novel stable isotope ratios in the weathering
493 zone. *American Journal of Science*, 313(4):267–308.
- 494 [12] Brand, U., Logan, A., Hiller, N., and Richardson, J. (2003). Geochemistry of modern brachiopods: applications and
495 implications for oceanography and paleoceanography. *Chemical Geology*, 198(3-4):305–334.
- 496 [13] Cenko-Tok, B., Chabaux, F., Lemarchand, D., Schmitt, A.-D., Pierret, M.-C., Viville, D., Bagard, M.-L., and Stille, P.
497 (2009). The impact of water-rock interaction and vegetation on calcium isotope fractionation in soil-and stream waters of
498 a small, forested catchment (the strengbach case). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(8):2215–2228.
- 499 [14] Chang, V. T. C., Williams, R. J. P., Makishima, A., Belshaw, N. S., and O’Nions, R. K. (2004). Mg and ca isotope
500 fractionation during caco3 biomineralisation. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 323(1):79–85.
- 501 [15] Cloquet, C., Carignan, J., Lehmann, M. F., and Vanhaecke, F. (2008). Variation in the isotopic composition of zinc in
502 the natural environment and the use of zinc isotopes in biogeosciences: a review. *Analytical and bioanalytical chemistry*,
503 390(2):451–463.
- 504 [16] Cloquet, C., Carignan, J., Libourel, G., Sterckeman, T., and Perdrix, E. (2006). Tracing source pollution in soils using
505 cadmium and lead isotopes. *Environmental science & technology*, 40(8):2525–2530.
- 506 [17] Corso, T. N. and Brenna, J. T. (1997). High-precision position-specific isotope analysis. *Proceedings of the National*
507 *Academy of Sciences*, 94(4):1049–1053.
- 508 [18] Dasch, E. J. (1969). Strontium isotopes in weathering profiles, deep-sea sediments, and sedimentary rocks. *Geochimica et*
509 *Cosmochimica Acta*, 33(12):1521–1552.
- 510 [19] De Windt, L. and Badreddine, R. (2007). Modelling of long-term dynamic leaching tests applied to solidified/stabilised
511 waste. *Waste management*, 27(11):1638–1647.
- 512 [20] Denk, T. R., Mohn, J., Decock, C., Lewicka-Szczebak, D., Harris, E., Butterbach-Bahl, K., Kiese, R., and Wolf, B.
513 (2017). The nitrogen cycle: A review of isotope effects and isotope modeling approaches. *Soil Biology and Biochemistry*,
514 105:121–137.
- 515 [21] DePaolo, D. J. (2011). Surface kinetic model for isotopic and trace element fractionation during precipitation of calcite
516 from aqueous solutions. *Geochimica et cosmochimica acta*, 75(4):1039–1056.
- 517 [22] Diomande, D. G., Martineau, E., Gilbert, A., Nun, P., Murata, A., Yamada, K., Watanabe, N., Tea, I., Robins, R. J.,
518 Yoshida, N., et al. (2015). Position-specific isotope analysis of xanthenes: a 13c nuclear magnetic resonance method to
519 determine the 13c intramolecular composition at natural abundance. *Analytical chemistry*, 87(13):6600–6606.
- 520 [23] Druhan, J. L., Bill, M., Lim, H., Wu, C., Conrad, M. E., Williams, K. H., DePaolo, D. J., and Brodie, E. L. (2014a). A
521 large column analog experiment of stable isotope variations during reactive transport: Ii. carbon mass balance, microbial
522 community structure and predation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 124:394–409.
- 523 [24] Druhan, J. L., Guillon, S., Lincker, M., and Arora, B. (2020). Stable and radioactive carbon isotope partitioning in soils
524 and saturated systems: a reactive transport modeling benchmark study. *Computational Geosciences*, pages 1–11.
- 525 [25] Druhan, J. L. and Maher, K. (2014). A model linking stable isotope fractionation to water flux and transit times in
526 heterogeneous porous media. *Procedia Earth and Planetary Science*, 10:179–188.
- 527 [26] Druhan, J. L. and Maher, K. (2017). The influence of mixing on stable isotope ratios in porous media: A revised rayleigh
528 model. *Water Resources Research*, 53(2):1101–1124.
- 529 [27] Druhan, J. L., Steefel, C. I., Conrad, M. E., and DePaolo, D. J. (2014b). A large column analog experiment of stable
530 isotope variations during reactive transport: I. a comprehensive model of sulfur cycling and $\delta^{34}\text{s}$ fractionation. *Geochimica*
531 *et Cosmochimica Acta*, 124:366–393.
- 532 [28] Druhan, J. L., Steefel, C. I., Williams, K. H., and DePaolo, D. J. (2013). Calcium isotope fractionation in groundwater:
533 Molecular scale processes influencing field scale behavior. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 119:93–116.

- 534 [29] Druhan, J. L., Winnick, M. J., and Thullner, M. (2019). Stable isotope fractionation by transport and transformation.
535 *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 85(1):239–264.
- 536 [30] Ducher, M., Blanchard, M., and Balan, E. (2016). Equilibrium zinc isotope fractionation in zn-bearing minerals from
537 first-principles calculations. *Chemical Geology*, 443:87–96.
- 538 [31] Farmer, J. G., Eades, L. J., Mackenzie, A. B., Kirika, A., and Bailey-Watts, T. E. (1996). Stable lead isotope record of
539 lead pollution in loch lomond sediments since 1630 ad. *Environmental Science & Technology*, 30(10):3080–3083.
- 540 [32] Fisher, J. and Boles, J. (1990). Water–Rock interaction in tertiary sandstones, san joaquin basin, california, usa:
541 diagenetic controls on water composition. *Chemical Geology*, 82:83–101.
- 542 [33] Frei, R., Paulukat, C., Bruggmann, S., and Kläebe, R. M. (2018). A systematic look at chromium isotopes in modern
543 shells–implications for paleo-environmental reconstructions. *Biogeosciences*, 15(16):4905–4922.
- 544 [34] Gázquez, F., Columbu, A., De Waele, J., Breitenbach, S. F., Huang, C.-R., Shen, C.-C., Lu, Y., Calaforra, J.-M., Mleneck-
545 Vautravers, M. J., and Hodell, D. A. (2018). Quantification of paleo-aquifer changes using clumped isotopes in subaqueous
546 carbonate speleothems. *Chemical Geology*, 493:246–257.
- 547 [35] Georg, R., Reynolds, B. C., West, A., Burton, K., and Halliday, A. N. (2007). Silicon isotope variations accompanying
548 basalt weathering in iceland. *Earth and Planetary Science Letters*, 261(3–4):476–490.
- 549 [36] Gibson, B. D., Amos, R. T., and Blowes, D. W. (2011). $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ fractionation during sulfate reduction in groundwater
550 treatment systems: Reactive transport modeling. *Environmental science & technology*, 45(7):2863–2870.
- 551 [37] Goldstein, S. L. and Hemming, S. R. (2003). Long-lived isotopic tracers in oceanography, paleoceanography, and ice-sheet
552 dynamics. *Treatise on geochemistry*, 6:625.
- 553 [38] Group, S. W. et al. (2007). Geotracers—an international study of the global marine biogeochemical cycles of trace elements
554 and their isotopes. *Geochemistry*, 67(2):85–131.
- 555 [39] Hatton, J., Hendry, K., Hawkings, J., Wadham, J., Kohler, T., Stibal, M., Beaton, A., Bagshaw, E., and Telling, J. (2019).
556 Investigation of subglacial weathering under the greenland ice sheet using silicon isotopes. *Geochimica et Cosmochimica*
557 *Acta*, 247:191–206.
- 558 [40] Hendry, M., Wassenaar, L., and Kotzer, T. (2000). Chloride and chlorine isotopes (^{36}Cl and $\delta^{37}\text{Cl}$) as tracers of solute
559 migration in a thick, clay-rich aquitard system. *Water Resources Research*, 36(1):285–296.
- 560 [41] Hindshaw, R. S., Tosca, R., Tosca, N. J., and Tipper, E. T. (2020). Experimental constraints on mg isotope fractionation
561 during clay formation: Implications for the global biogeochemical cycle of mg. *Earth and Planetary Science Letters*,
562 531:115980.
- 563 [42] Hoffman, D. W. and Rasmussen, C. (2019). Position-specific carbon stable isotope ratios by proton nmr spectroscopy.
564 *Analytical chemistry*, 91(24):15661–15669.
- 565 [43] Höhener, P., Silvestre, V., Lefrançois, A., Loquet, D., Botosoa, E. P., Robins, R. J., and Remaud, G. S. (2012). Analytical
566 model for site-specific isotope fractionation in ^{13}C during sorption: Determination by isotopic ^{13}C nmr spectrometry with
567 vanillin as model compound. *Chemosphere*, 87(5):445–452.
- 568 [44] Hunkeler, D., Abe, Y., Broholm, M. M., Jeannotat, S., Westergaard, C., Jacobsen, C. S., Aravena, R., and Bjerg, P. L.
569 (2011). Assessing chlorinated ethene degradation in a large scale contaminant plume by dual carbon–chlorine isotope analysis
570 and quantitative pcr. *Journal of contaminant hydrology*, 119(1–4):69–79.
- 571 [45] Hunkeler, D., Aravena, R., Parker, B., Cherry, J., and Diao, X. (2003). Monitoring oxidation of chlorinated ethenes by
572 permanganate in groundwater using stable isotopes: Laboratory and field studies. *Environmental Science & Technology*,
573 37(4):798–804.
- 574 [46] Julien, M., Parinet, J., Nun, P., Bayle, K., Höhener, P., Robins, R. J., and Remaud, G. S. (2015). Fractionation in position-
575 specific isotope composition during vaporization of environmental pollutants measured with isotope ratio monitoring by ^{13}C
576 nuclear magnetic resonance spectrometry. *Environmental Pollution*, 205:299–306.
- 577 [47] Lagneau, V., Regnault, O., and Descostes, M. (2019). Industrial deployment of reactive transport simulation: an applica-
578 tion to uranium in situ recovery. *Review in Mineralogy and Geochemistry*.
- 579 [48] Larson, P. B., Maher, K., Ramos, F. C., Chang, Z., Gaspar, M., and Meinert, L. D. (2003). Copper isotope ratios in
580 magmatic and hydrothermal ore-forming environments. *Chemical Geology*, 201(3–4):337–350.
- 581 [49] Lasaga, A. C. (1984). Chemical kinetics of water-rock interactions. *Journal of geophysical research: solid earth*,
582 89(B6):4009–4025.
- 583 [50] Lawrence, J. and Taylor Jr, H. (1972). Hydrogen and oxygen isotope systematics in weathering profiles. *Geochimica et*
584 *Cosmochimica Acta*, 36(12):1377–1393.
- 585 [51] Leach, D., MACQUAR, J.-C., Lagneau, V., Leventhal, J., Emsbo, P., and Premo, W. (2006). Precipitation of lead–zinc
586 ores in the mississippi valley-type deposit at trèves, cévennes region of southern france. *Geofluids*, 6(1):24–44.
- 587 [52] Leach, D. L., Bradley, D., Lewchuk, M. T., Symons, D. T., de Marsily, G., and Brannon, J. (2001). Mississippi valley-type
588 lead–zinc deposits through geological time: implications from recent age-dating research. *Mineralium Deposita*, 36(8):711–
589 740.
- 590 [53] Lemarchand, D., Gaillardet, J., Lewin, E., and Allegre, C. (2002). Boron isotope systematics in large rivers: implications
591 for the marine boron budget and paleo-ph reconstruction over the cenozoic. *Chemical Geology*, 190(1–4):123–140.
- 592 [54] Li, L., Steefel, C. I., Williams, K. H., Wilkins, M. J., and Hubbard, S. S. (2009). Mineral transformation and biomass
593 accumulation associated with uranium bioremediation at rifle, colorado. *Environmental science & technology*, 43(14):5429–
594 5435.
- 595 [55] Lichtner, P. and Seth, M. (1996). Multiphase multicomponent nonisothermal reactive transport in partially saturated
596 porous media. In *Proceedings of the 1996 international conference on deep geological disposal of radioactive waste*.
- 597 [56] Lichtner, P. C. (1996). Continuum formulation of multicomponent-multiphase reactive transport. *Reviews in mineralogy*,
598 34:1–82.

- 599 [57] Maher, K. and Navarre-Sitchler, A. (2019). Reactive transport processes that drive chemical weathering: From making
600 space for water to dismantling continents. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 85(1):349–380.
- 601 [58] Maher, K., Steefel, C. I., DePaolo, D. J., and Viani, B. E. (2006). The mineral dissolution rate conundrum: Insights from
602 reactive transport modeling of u isotopes and pore fluid chemistry in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,
603 70(2):337–363.
- 604 [59] Maréchal, C. N., Télouk, P., and Albarède, F. (1999). Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by
605 plasma-source mass spectrometry. *Chemical geology*, 156(1-4):251–273.
- 606 [60] Mathur, R., Titley, S., Barra, F., Brantley, S., Wilson, M., Phillips, A., Munizaga, F., MaksaeV, V., Vervoort, J., and
607 Hart, G. (2009). Exploration potential of cu isotope fractionation in porphyry copper deposits. *Journal of Geochemical
608 exploration*, 102(1):1–6.
- 609 [61] Migeon, V., Bourdon, B., Pili, E., and Fitoussi, C. (2018). Molybdenum isotope fractionation during acid leaching of a
610 granitic uranium ore. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 231:30–49.
- 611 [62] Mook, W. G., Bommerso, Jc, and Staverma, Wh (1974). Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and
612 gaseous carbon-dioxide. *Earth and Planetary Science Letters*, 22(2):169–176.
- 613 [63] Nestler, A., Berglund, M., Accoe, F., Duta, S., Xue, D., Boeckx, P., and Taylor, P. (2011). Isotopes for improved
614 management of nitrate pollution in aqueous resources: review of surface water field studies. *Environmental Science and
615 Pollution Research*, 18(4):519–533.
- 616 [64] Oelkers, E. H., Butcher, R., Pogge von Strandmann, P. A. E., Schuessler, J. A., von Blanckenburg, F., Sn̂bĵrnsd̂ttir,
617 S. , Mesfin, K., Arad̂ttir, E. S., Gunnarsson, I., Sigf̂sson, B., Gunnlaugsson, E., Matter, J. M., Stute, M., and Gislason,
618 S. R. (2019). Using stable mg isotope signatures to assess the fate of magnesium during the in situ mineralisation of co2
619 and h2s at the carbfix site in sw-iceland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 245:542–555.
- 620 [65] Piasecki, A., Sessions, A., Lawson, M., Ferreira, A., Neto, E. S., and Eiler, J. M. (2016). Analysis of the site-specific
621 carbon isotope composition of propane by gas source isotope ratio mass spectrometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,
622 188:58–72.
- 623 [66] Pichat, S., Douchet, C., and Albarède, F. (2003). Zinc isotope variations in deep-sea carbonates from the eastern equatorial
624 pacific over the last 175 ka. *Earth and Planetary Science Letters*, 210(1-2):167–178.
- 625 [67] Pistiner, J. S. and Henderson, G. M. (2003). Lithium-isotope fractionation during continental weathering processes. *Earth
626 and Planetary Science Letters*, 214(1-2):327–339.
- 627 [68] Remaud, G. S., Julien, M., Parinet, J., Nun, P., Robins, R. J., and Höhener, P. (2015). Position-specific isotope analysis
628 by isotopic nmr spectrometry: New insights on environmental pollution studies. *Procedia Earth and Planetary Science*,
629 13:92–95.
- 630 [69] Rogers, K. M. (2003). Stable carbon and nitrogen isotope signatures indicate recovery of marine biota from sewage
631 pollution at moa point, new zealand. *Marine pollution bulletin*, 46(7):821–827.
- 632 [70] Rozanski, K., Johnsen, S. J., Schotterer, U., and Thompson, L. (1997). Reconstruction of past climates from stable isotope
633 records of palaeo-precipitation preserved in continental archives. *Hydrological sciences journal*, 42(5):725–745.
- 634 [71] Schmitt, A.-D., Gangloff, S., Labolle, F., Chabaux, F., and Stille, P. (2017). Calcium biogeochemical cycle at the beech
635 tree-soil solution interface from the strengbach czo (ne france): insights from stable ca and radiogenic sr isotopes. *Geochimica
636 et Cosmochimica Acta*, 213:91–109.
- 637 [72] Sherman, L. S., Blum, J. D., Dvonch, J. T., Gratz, L. E., and Landis, M. S. (2015). The use of pb, sr, and hg isotopes in
638 great lakes precipitation as a tool for pollution source attribution. *Science of the Total Environment*, 502:362–374.
- 639 [73] Shouakar-Stash, O., Alexeev, S., Frape, S., Alexeeva, L., and Drimmie, R. (2007). Geochemistry and stable isotopic
640 signatures, including chlorine and bromine isotopes, of the deep groundwaters of the siberian platform, russia. *Applied
641 geochemistry*, 22(3):589–605.
- 642 [74] Sigman, D. M., Karsh, K., and Casciotti, K. (2009). Ocean process tracers: nitrogen isotopes in the ocean.
- 643 [75] Sin, I., Lagneau, V., De Windt, L., and Corvisier, J. (2017). 2d simulation of natural gas reservoir by two-phase multicom-
644 ponent reactive flow and transport description of a benchmarking exercise. *Mathematics and Computers in Simulation*,
645 137:431–447.
- 646 [76] Singleton, M. J., Sonnenthal, E. L., Conrad, M. E., DePaolo, D. J., and Gee, G. W. (2004). Multiphase reactive transport
647 modeling of seasonal infiltration events and stable isotope fractionation in unsaturated zone pore water and vapor at the
648 hanford site. *Vadose Zone Journal*, 3(3):775–785.
- 649 [77] Sprenger, M., Leistert, H., Gimbel, K., and Weiler, M. (2016). Illuminating hydrological processes at the soil-vegetation-
650 atmosphere interface with water stable isotopes. *Reviews of Geophysics*, 54(3):674–704.
- 651 [78] Steefel, C., Appelo, C., Arora, B., Jacques, D., Kalbacher, T., Kolditz, O., Lagneau, V., Lichtner, P., Mayer, K. U.,
652 Meeussen, J., et al. (2015). Reactive transport codes for subsurface environmental simulation. *Computational Geosciences*,
653 19(3):445–478.
- 654 [79] Steefel, C. and Lichtner, P. (1998a). Multicomponent reactive transport in discrete fractures: Ii: Infiltration of hyperal-
655 kaline groundwater at maqarin, jordan, a natural analogue site. *Journal of Hydrology*, 209(1-4):200–224.
- 656 [80] Steefel, C. I., Druhan, J. L., and Maher, K. (2014). Modeling coupled chemical and isotopic equilibration rates. *Procedia
657 Earth and Planetary Science*, 10:208–217.
- 658 [81] Steefel, C. I. and Lichtner, P. C. (1998b). Multicomponent reactive transport in discrete fractures: I. controls on reaction
659 front geometry. *Journal of Hydrology*, 209(1-4):186–199.
- 660 [82] Thomas, D. J., Bralower, T. J., and Jones, C. E. (2003). Neodymium isotopic reconstruction of late paleocene–early
661 eocene thermohaline circulation. *Earth and Planetary Science Letters*, 209(3-4):309–322.
- 662 [83] Thorstenson, D. C. and Parkhurst, D. L. (2004). Calculation of individual isotope equilibrium constants for geochemical
663 reactions. *Geochimica et cosmochimica acta*, 68(11):2449–2465.

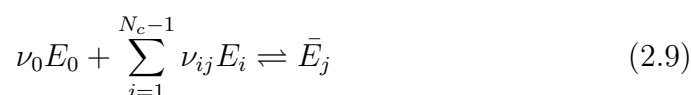
- 664 [84] Urey, H. C. (1947). The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*,
665 pages 562–581.
- 666 [85] van Breukelen, B. M., Griffioen, J., Röling, W. F., and van Verseveld, H. W. (2004). Reactive transport modelling
667 of biogeochemical processes and carbon isotope geochemistry inside a landfill leachate plume. *Journal of Contaminant*
668 *Hydrology*, 70(3-4):249–269.
- 669 [86] Van Breukelen, B. M., Hunkeler, D., and Volkering, F. (2005). Quantification of sequential chlorinated ethene degradation
670 by use of a reactive transport model incorporating isotope fractionation. *Environmental science & technology*, 39(11):4189–
671 4197.
- 672 [87] Van der Lee, J. (1998). Thermodynamic and mathematical concepts of chess.
- 673 [88] Van Der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V., and Goblet, P. (2003). Module-oriented modeling of reactive transport with
674 hytec. *Computers & Geosciences*, 29(3):265–275.
- 675 [89] Veeramani, H., Eagling, J., Jamieson-Hanes, J. H., Kong, L., Ptacek, C. J., and Blowes, D. W. (2015). Zinc isotope
676 fractionation as an indicator of geochemical attenuation processes. *Environmental Science & Technology Letters*, 2(11):314–
677 319.
- 678 [90] Wanner, C., Druhan, J. L., Amos, R. T., Alt-Epping, P., and Steefel, C. I. (2015). Benchmarking the simulation of cr
679 isotope fractionation. *Computational geosciences*, 19(3):497–521.
- 680 [91] Wanner, C., Eggenberger, U., and Mäder, U. (2012). A chromate-contaminated site in southern switzerland–part 2:
681 Reactive transport modeling to optimize remediation options. *Applied geochemistry*, 27(3):655–662.
- 682 [92] Wanner, C. and Sonnenthal, E. L. (2013). Assessing the control on the effective kinetic cr isotope fractionation factor: A
683 reactive transport modeling approach. *Chemical geology*, 337:88–98.
- 684 [93] Wanner, P., Parker, B. L., Chapman, S. W., Aravena, R., and Hunkeler, D. (2016). Quantification of degradation of
685 chlorinated hydrocarbons in saturated low permeability sediments using compound-specific isotope analysis. *Environmental*
686 *science & technology*, 50(11):5622–5630.

TABLE 2.1: Exemple de duplication de la base de données

| Réactions | Composantes de base | Espèces secondaires | Constante |
|--|---|---------------------------|-------------------|
| $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$ | $\text{HCO}_3^- / \text{H}^+$ | CO_3^{2-} | K |
| $\text{H}^{12}\text{CO}_3^- \rightleftharpoons {}^{12}\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$ | $\text{H}^{12}\text{CO}_3^- / \text{H}^+$ | ${}^{12}\text{CO}_3^{2-}$ | ${}^{12}\text{K}$ |
| $\text{H}^{13}\text{CO}_3^- \rightleftharpoons {}^{13}\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$ | $\text{H}^{13}\text{CO}_3^- / \text{H}^+$ | ${}^{13}\text{CO}_3^{2-}$ | ${}^{13}\text{K}$ |

2.3.2 Utilisation avec CHESS

Ces équations décrivent l'approche utilisée pour la création de nouvelles espèces de base dans le but de modéliser le fractionnement isotopique avec HYTEC. La réaction suivante ainsi que la constante d'équilibre associée sont utilisées :



$$K_j = \frac{\bar{\gamma}_j[\bar{E}_j]}{\gamma_0^{\nu_0}[E_0]_0^{\nu_0} \cdot \prod_{i=1}^{N_c-1} \gamma_{ij}[E_i]^{\nu_{ij}}} \quad (2.10)$$

Dans le cas où les isotopes d'un des éléments des réactifs sont considérés, la composante portant les isotopes est isolée (E_0) et constitue désormais une base E_0^i avec autant d'éléments que le nombre d'isotopes considérés ($E_0^0 \dots E_0^{N_{iso}-1}$). Ensuite, la nouvelle base de données nécessaire à Hytec est créée et toutes les composantes E_0^λ y sont répertoriées comme composantes de base. Le nombre d'espèces de base est maintenant égal à $N_c - 1 + N_{iso}$, où N_c désigne le nombre de composantes de base avant la duplication de la base de données et l'ajout d'espèces isotopologues. Il convient ensuite d'ajouter toutes les nouvelles espèces secondaires à la base de données, à savoir les \bar{E}_j qui se déclinent en \bar{E}_j^λ et les K_j qui se déclinent en K_j^λ et relient les composantes de bases isotopologues et les espèces isotopologues secondaires par le biais des réactions renseignées.

Par exemple, dans le cas de la dissociation à l'équilibre du bicarbonate et des isotopes du carbone, le tableau 2.1 récapitule les composantes et constantes insérées dans la base de données.

Dans le cas de la modélisation de fractionnement isotopique cinétique, la méthodologie employée requiert également la duplication de la base de données (une espèce par isotopologue distinct). Le fractionnement est ensuite modélisé non par l'ajout d'une constante thermodynamique par isoto-

pologue (duplication de la réaction à l'équilibre), mais par l'attribution d'une cinétique distincte pour chaque isotopologue (duplication de la réaction cinétique). En somme, cela revient à attribuer des valeurs distinctes pour les paramètres de la loi cinétique utilisée pour la réaction modélisée (1.2.3).

2.3.3 Cas des minéraux

Pour les minéraux comportant un élément à plusieurs isotopes, la réactivité d'un minéral conduira à une évolution de sa concentration mais aussi de sa teneur en différents isotopes. En cela, il se comporte comme une solution solide. Une solution solide peut-être définie comme un minéral composite dans lequel la proportion des différentes espèces minérales peut varier. La composition chimique d'une solution solide varie continûment entre celles des différents minéraux (composants) appelés pôles de la solution solide. Par exemple, l'ankérite ($\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$) désigne un minéral appartenant à une solution solide dont les deux pôles purs sont la calcite (CaCO_3) et la sidérite (FeCO_3).

Calculs des constantes thermodynamiques avec l'hypothèse d'isotope majoritaire

Étant donné un pôle M_j d'une solution solide appelée M avec E espèces de bases et avec ν les coefficients stoechiométriques :



Si la solution solide comporte N_p pôles, alors il existe N_p conditions d'équilibre :

$$K_j = \frac{(M_j)}{\prod_{i=0}^{N_c-1} (\gamma_i [E_i])^{\nu_{ij}}} = \frac{(M_j)}{Q_j} \quad (2.12)$$

où Q_j représente le produit ionique du pôle M_j et (M_j) représente l'activité du dit pôle. L'activité d'un pôle d'une solution solide est égal au produit de sa fraction molaire X_j et de son coefficient d'activité γ_j .

Ici, le formalisme de solution solide idéale est utilisé dans le but de pouvoir traiter des solutions à plus de deux pôles. Un autre formalisme de solution solide non-idéale existe également. Dans une solution solide idéale l'enthalpie libre de mélange est nulle ce qui conduit à des coefficients d'activité égaux à 1. La condition d'équilibre peut ainsi s'écrire :

$$K_j = \frac{X_j}{\prod_{i=0}^{N_c-1} (\gamma_i[E_i])^{\nu_{ij}}} \quad (2.13)$$

L'espèce de base E_0 est définie comme celle introduisant les isotopes d'un même élément.

$$\nu_0 E_0 + \sum_{i=1}^{N_c-1} \nu_{ij} E_i \rightleftharpoons M_j \quad (2.14)$$

$$K_j = \frac{X_j}{\gamma_0^{\nu_0}[E_0]^{\nu_0} \cdot \prod_{i=1}^{N_c-1} \gamma_i^{\nu_{ij}}[E_i]^{\nu_{ij}}} \quad (2.15)$$

Comme précédemment, où E_0^0 correspond à un isotopologue de E_0 , le minéral M_j peut incorporer une substitution par l'isotope λ apporté par E_0^λ

$$(\nu_0 - 1) E_0^0 + E_0^\lambda + \sum_{i=1}^{N_c-1} \nu_{ij} E_i \rightleftharpoons M_j^\lambda \quad (2.16)$$

$$K_j^\lambda = \frac{X_j^\lambda}{(\gamma_0[E_0^0])^{\nu_0-1} \cdot (\gamma_0[E_0^\lambda]) \cdot \prod_{i=1}^{N_c-1} (\gamma_{ij}[E_{ij}])^{\nu_{ij}}} \quad (2.17)$$

M_j^0 et M_j^λ constituent deux pôles purs de la solution solide (par exemple, $^{40}\text{CaCO}_3$ et $^{44}\text{CaCO}_3$). D'après la condition d'équilibre :

$$\begin{aligned}
K_j &= \frac{X_j}{\gamma_0^{\nu_0} [E_0]^{\nu_0} \cdot \prod_{i=1}^{N_c-1} \gamma_i^{\nu_{ij}} [E_i]^{\nu_{ij}}} \\
&= \frac{\left(X_j^0 + \sum_{\lambda=1}^{N_{iso}-1} X_j^\lambda \right)}{\gamma_0^{\nu_0} \left([E_0^0] + \sum_{\lambda=1}^{N_{iso}-1} [E_0^\lambda] \right) \cdot \prod_{i=1}^{N_c-1} \gamma_i^{\nu_{ij}} [E_i]^{\nu_{ij}}} \\
&= \frac{X_j^0 \left(1 + \sum_{\lambda=1}^{N_{iso}-1} \frac{X_j^\lambda}{X_j^0} \right)}{\gamma^{\nu_0} [E_0]^{\nu_0} \left(1 + \sum_{\lambda=1}^{N_{iso}-1} \frac{[E_0^\lambda]}{[E_0^0]} \right)^{\nu_0} \cdot \prod_{i=1}^{N_c-1} (\gamma_{ij} [E_i])^{\nu_{ij}}} \quad (2.18) \\
&= K_j^0 \cdot \frac{\left(1 + \sum_{\lambda=1}^{N_{iso}-1} \frac{X_j^\lambda}{X_j^0} \right)}{\left(1 + \sum_{\lambda=1}^{N_{iso}-1} \frac{[E_0^\lambda]}{[E_0^0]} \right)^{\nu_0}} \\
&= K_j^0 \cdot \frac{\left(1 + \sum_{\lambda=1}^{N_{iso}-1} R_j^\lambda \right)}{\left(1 + \sum_{\lambda=1}^{N_{iso}-1} R_0^\lambda \right)^{\nu_0}}
\end{aligned}$$

L'hypothèse d'isotope majoritaire impose que $\frac{X_j^\lambda}{X_j^0} \ll 1$ et $\frac{[E_0^\lambda]}{[E_0^0]} \ll 1$. Ainsi :

$$K_j \simeq K_j^0 \quad (2.19)$$

En utilisant le coefficient de fractionnement :

$$\alpha_{j-0}^\lambda = \frac{R_j^\lambda}{R_0^\lambda} = \frac{\frac{X_j^\lambda}{X_j^0}}{\frac{[E_0^\lambda]}{[E_0^0]}} = \frac{K_j^\lambda}{K_j^0} \quad (2.20)$$

Mais $K_j^0 \simeq K_j$, donc :

$$K_j^\lambda \simeq K_j \cdot \alpha_{j-0}^\lambda. \quad (2.21)$$

Extension de la méthode

La méthode développée à la section 2.3.1 est également applicable aux calculs des constantes thermodynamiques pour les différents pôles d'une solution solide. En reprenant les équations 2.11 à 2.13 dans le cadre du premier cas développé à la section 2.3.1 traitant de l'exemple d'un élément pouvant présenter 3 isotopes différents, on peut noter E_0^0 , E_0^1 et E_0^2 les 3 isotopologues possibles de la composante de base E_0 introduisant les isotopes dans le système. De même, on peut noter X^0 , X^1 et X^2 les fractions molaires respectives des variantes isotopiques M^0 , M^1 et M^2 du pôle M . Ainsi, il est possible de définir les rapports isotopiques suivants en considérant l'isotope 0 comme isotope de référence, sans hypothèse relative à son abondance :

$$R_{E_0}^1 = \frac{E_0^1}{E_0^0} \quad (2.22)$$

$$R_{E_0}^2 = \frac{E_0^2}{E_0^0} \quad (2.23)$$

$$R_M^1 = \frac{X^1}{X^0} \quad (2.24)$$

$$R_M^2 = \frac{X^2}{X^0}. \quad (2.25)$$

Comme précédemment, les coefficients de fractionnement sont définis de la façon suivante :

$$\alpha_{M-E_0}^1 = \frac{R_M^1}{R_{E_0}^1} \quad (2.26)$$

$$\alpha_{M-E_0}^2 = \frac{R_M^2}{R_{E_0}^2}. \quad (2.27)$$

Comme un seul atome dans M porte des isotopes et est introduit dans le système par E_0 :

$$E_0 + \sum_{i=1}^{N_c-1} \nu_i E_i \rightleftharpoons M \quad (2.28)$$

et

$$K = \frac{X}{\gamma_0[E_0] \cdot \prod_{i=1}^{N_c-1} \gamma_i^{\nu_i} [E_i]^{\nu_i}}. \quad (2.29)$$

Or, comme $X = X^0 + X^1 + X^2$:

$$K = \frac{X^0 \left[1 + \frac{X^1 + X^2}{X^0} \right]}{\gamma_0[E_0^0] \cdot \left[1 + \frac{E_0^1 + E_0^2}{E_0^0} \right] \cdot \prod_{i=1}^{N_c-1} \gamma_i^{\nu_i} [E_i]^{\nu_i}}$$

$$K = K^0 \cdot \frac{1 + R_M^1 + R_M^2}{1 + R_{E_0}^1 + R_{E_0}^2} \quad (2.30)$$

Ce qui correspond à la section 2.3.1.

De même, le deuxième cas développé (section 2.3.1) dans lequel deux atomes du même élément sont porteurs de deux isotopes différents est applicable au cas des solutions solides. Cela implique quatre combinaisons possibles : deux sites de substitution et 2 isotopes (notés 0 et 1) possibles sur chaque site. Il suffit pour cela de décomposer la fraction molaire X du pôle M de la solution solide étudiée telle que :

$$X = X^{00} + X^{01} + X^{10} + X^{11}. \quad (2.31)$$

Enfin, il en va de même pour le troisième cas présenté dans lequel deux substitutions sont considérées sur deux atomes de deux éléments différents, pouvant chacun présenter deux isotopes différents. La fraction molaire X du pôle M de la solution solide se décompose à l'identique de l'équation 2.31, à ceci près que les deux sites de substitution sont occupés par des éléments distincts, et donc des isotopes distincts.

Ces développements sont pertinents dans le cas où l'objet d'étude initial (sans isotope) est une solution solide, par exemple $(\text{CaSr})\text{CO}_3$, pour déterminer les constantes thermodynamiques des pôles isotopiques tels que $^{40}\text{CaCO}_3$ ou $^{44}\text{CaCO}_3$ considérés comme les constituants isotopiques du pôle minéral CaCO_3 . Il convient donc dans ce cas de détailler la fraction molaire du pôle CaCO_3 comme la somme des fractions molaires des nouveaux pôles introduits $^{40}\text{CaCO}_3$ et $^{44}\text{CaCO}_3$. Cependant, cette méthodologie s'applique également

aux cas où l'objet d'étude initial est un minéral (CaCO_3) que l'on souhaite considérer comme une solution solide de pôles isotopiques : il s'agit donc d'une solution solide uniforme du point de vue minéral (au contraire de la solution solide $(\text{CaSr})\text{CO}_3$). Dans ce cas, l'activité du minéral initial étant égal à 1 dans les développements de la loi d'action de masse, il conviendra de remplacer cette unité par la somme des activités des pôles isotopiques de ce minéral, désormais considéré comme une solution solide. En d'autres termes et en reprenant l'exemple précédent : $X_{\text{CaCO}_3} = X_{^{40}\text{CaCO}_3} + X_{^{44}\text{CaCO}_3} = 1$.

Cas des solutions solides sous contrainte cinétique

Les développements traitant de la précipitation et la dissolution de solutions solides sous contrainte cinétique sont identiques à ceux détaillés à la section 2.3.1, cas des réactions sous contrainte cinétique sachant qu'il convient d'appliquer ces développements non pas au minéral dans sa globalité, mais de distinguer les différents pôles (minéralogiques et/ou isotopiques) de la solution solide. Il en revient donc à choisir un isotope de référence pour chaque pôle minéralogique de la solution solide pour lequel on attribuera la constante cinétique connue. Les constantes cinétiques des pôles isotopologues à celui de référence pourront être calculés grâce à la constante cinétique de ce dernier ainsi qu'aux coefficients de fractionnements cinétiques renseignés.

2.4 Vérification, validation et applications

2.4.1 Benchmark

Afin de vérifier et valider la méthodologie employée pour modéliser les fractionnements isotopiques avec Hytec, différents cas ont été simulés dans le cadre de la participation à un benchmark afin de comparer les résultats provenant de différents codes de transport réactif. Les simulations réalisées dans le cadre de ce benchmark s'inscrivent dans le cadre des travaux de thèse. Cette étude présente différents cas de modélisations reproduisant le fractionnement des isotopes du carbone :

- fractionnement à l'équilibre lors de la spéciation des espèces aqueuses du système carbonate ($\text{CO}_{2(aq)}$, HCO_3^- et CO_3^{2-}) en fonction du pH
- lors de la décroissance radioactive du ^{14}C dans le même système
- et enfin dans un cas simulant le fractionnement cinétique des isotopes stables du carbone lors de l'oxydation de carbone organique au sein d'un système ouvert avec écoulement

Les travaux de thèse intégrés à ce benchmark se concentrent essentiellement sur le premier et dernier cas du benchmark. Les résultats ont montré une

bonne concordance entre les différents codes utilisés dont Hytec. L'étude en question est insérée ci-dessous.



Stable and radioactive carbon isotope partitioning in soils and saturated systems: a reactive transport modeling benchmark study

Jennifer L. Druhan¹ · Sophie Guillon² · Manon Lincker² · Bhavna Arora³

Received: 4 February 2019 / Accepted: 8 January 2020
© Springer Nature Switzerland AG 2020

Abstract

This benchmark provides the first rigorous test of a three-isotope system [¹²C, ¹³C, and ¹⁴C] subject to the combined effects of radioactive decay and both stable equilibrium and kinetic fractionation. We present a series of problems building in complexity based on the cycling of carbon in both organic and inorganic forms. The key components implement (1) equilibrium fractionation between multiple coexisting carbon species as a function of pH, (2) radioactive decay of radiocarbon with associated mass-dependent speciation demonstrating appropriate correction of the $\Delta^{14}\text{C}$ value in agreement with reporting convention, and (3) kinetic stable isotope fractionation due to the oxidation of organic carbon to inorganic forms as a function of time and space in an open, through-flowing system. Participating RTM codes are CrunchTope, ToughReact, Hytec, and The Geochemist's Workbench. Across all problem levels, simulation results from all RTMs demonstrate good agreement.

Keywords Carbon isotopes · Equilibrium fractionation · Kinetic fractionation · Radioactive decay · Reactive transport

Highlights

- We present a set of reactive transport benchmark problems to validate accurate simulation of both stable and radioactive carbon in batch and 1D flow-through domains.
- The set builds in hierarchy and includes equilibrium and kinetic stable isotope fractionation, radioactive decay, microbial oxidation, and artificially amended substrates.
- The present paper reports validation of RTM software packages CrunchTope, ToughReact, The Geochemists Workbench, and Hytec for this benchmark.

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s10596-020-09937-6>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Jennifer L. Druhan
jdruhan@illinois.edu

¹ Department of Geology, University of Illinois Urbana Champaign, Champaign, IL, USA

² MINES ParisTech, PSL University, Centre de Géosciences, 77300 Fontainebleau, France

³ Energy Geosciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA, USA

1 Introduction

In recent years, application of multi-component numerical reactive transport models (RTMs) to quantify the partitioning of both stable and radiogenic isotopes has yielded new insight into the (bio)geochemical cycling of elements through marine sediments [1, 5, 20], secondary mineral growth [8, 24], fluid transport and mechanisms of mixing [6, 11, 23, 27], terrestrial weathering rates and mechanisms [21], and contaminant fate and degradation pathways [7, 9, 10, 13, 15, 16, 29]. It is notable that the majority of isotopic applications of numerical RTMs listed above involve carbon as a reaction driver. However, to date, the direct numerical simulation of both organic and inorganic carbon isotopes in multi-component reaction networks remains largely undemonstrated. Furthermore, carbon age and residence time in soils measured using radiocarbon is still largely quantified through box-model approaches which neglect the complexity of through-flowing, biogeochemically active soils.

Carbon cycling in the near-surface environment involves a complex network of reactivity, including equilibrium speciation, redox transitions, biological utilization, and storage in a wide variety of organic and inorganic pools. The stable isotopes of

carbon ($\delta^{13}\text{C}$) are commonly utilized to disentangle this complexity through the characteristic fractionations associated with both equilibrium and kinetically controlled reactions, resulting in a wide range of applications from paleoproxies to contaminant remediation. From this perspective, the utility of modern RTM techniques in quantifying subsurface carbon fate and transformation has yet to be fully realized [19]. To some extent, this lag may be due to the additional complexity inherent in simulating a system where multiple aqueous species exist in tandem (e.g., $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, HCO_3^- , and CO_3^{2-}) each with distinct equilibrium partitioning of the stable isotopes of carbon.

In addition to the use of natural stable isotope fractionation factors (α) as a tracer for process, stable carbon isotope partitioning is embedded in the standard set of corrections used to report radiocarbon values, indicating that any mass-dependent partitioning must be tracked in tandem with radiocarbon decay and distribution in order to accurately simulate the evolution and apparent age of radiocarbon across long-lived “recalcitrant” carbon pools. In addition, an increasing number of studies are employing ^{13}C -labeled carbon compounds and even radiocarbon tracers to probe the functioning of microbial populations, quantify contaminant degradation rates, and identify the pathways of carbon mobility in the subsurface.

Given such widespread use of natural and labeled stable carbon isotopes and radiocarbon tracers in the earth sciences, it is necessary for reactive transport codes to accurately and consistently simulate carbon isotope partitioning through both equilibrium and kinetic pathways, as well as reproduce the distribution of labeled carbon compounds bearing ^{13}C signatures and ^{14}C “pulses” that differ from natural values by many orders of magnitude. Notably, the combination of stable isotope partitioning, which occurs on the timescales of instantaneous equilibration to kinetically driven microbial activity, and a radioisotope with a half-life of 5730 years results in a unique multi-isotopic system capable of tracing processes over a broad temporal scale. This presents a unique challenge and opportunity to the reactive transport modeling community, in that the stable isotope signature of a given carbon pool is utilized both as a quantitative measure of microbial activity, degradation rates, and carbon decomposition pathways, and also as a correction factor for mass-dependent fractionation of radiocarbon. Therefore, accurate models of long-term soil carbon composition must track both rapid stable isotope partitioning and long-term radioactive decay while appropriately accounting for mass-dependent partitioning of all isotopes in all compounds and phases.

Here, we present a benchmark problem set for reactive transport software comprised of four levels, culminating in the simulation of a recent flow-through column study of microbial acetate oxidation in natural sediments containing an artificial ^{13}C label [9, 10]. The problem set is divided into a hierarchical sequence building in complexity to the final component. Part 1 describes a simple equilibrium speciation for the carbonate system featuring appropriate non-unity fractionation factors for

$\delta^{13}\text{C}$ between aqueous compounds as a function of pH. The intention of this exercise is to introduce the partitioning of stable isotopes and provide a benchmark level that is testable against an analytical solution. Part 2 involves a simple timeseries with the introduction of radiocarbon decay. The purpose of this component is to demonstrate that the decay curve is accurately reproduced while simultaneously tracking the associated stable isotope ratio and applying the appropriate correction. Part 3 is subdivided into two sections. The first introduces kinetically controlled microbial oxidation of organic carbon including stable carbon isotopes subject to equilibrium speciation in a batch reactor. The second adds the effects of a 1D flow, sorption, and biogenic mineral formation.

Component problem set 1: Speciation of carbonate system with non-unity equilibrium fractionation factors at a range of pH values

Component problem set 2: Radiocarbon decay with appropriate associated stable carbon isotope correction factor

Component problem set 3: Simulation of natural carbon isotope fractionation due to oxidation of an organic carbon electron donor converted to inorganic carbon, including speciation and microbially mediated kinetics (a) in a batch reactor and (b) in a 1D flow path based on a published column experiment

2 Reactive transport software

2.1 CrunchTope

This software is an open source multi-component reactive transport code originally developed and maintained by Carl Steefel and colleagues at the Lawrence Berkeley National Laboratory (<https://bitbucket.org/crunchflow/crunchtope/wiki/Home>). The software has been utilized for a broad variety of near-surface environmental simulations [25] and several isotope-specific modifications have been implemented, allowing for a solid solution model to form isotopically fractionated solids from solution [8], and fractionate isotopes through microbially mediated reactions [9, 10].

2.2 ToughReact

This software is commercially available and is developed and maintained by the Lawrence Berkeley National Laboratory. It is a full multi-phase simulator and has been applied extensively in the context of geothermal energy and nuclear waste repositories [2]. Several modifications to the code have been made to create the same mineral and microbial isotopic capabilities as CrunchTope [14, 29].

2.3 The Geochemist’s Workbench (GWB)

The Geochemist’s Workbench (GWB) is a commercially available reactive transport simulator that is widely used in both industry and academic research. The code is distributed and maintained by Aqueous Solutions. Several isotope-specific capabilities are implemented [18] which are unique in approach to the rest of the software.

2.4 Hytec/chess

This software is a commercially available multi-component multi-phase reactive transport code originally developed and maintained by MINES ParisTech, that integrates a wide variety of features and options that have evolved, after more than a decade of development, to a widely used and versatile simulation tool [28]. Several modifications to the code have recently been made to create the same mineral and microbial isotopic capabilities as CrunchTope.

3 Implementing isotope ratios and fractionation

A complete description of the mathematical framework underlying flow, transport, and reactivity in the four software packages described above is beyond the scope of the current benchmark and the interested reader is referred to the supporting references as well as Steefel et al. [25]. Here, we describe the implementation of isotopes and their associated partitioning within the context of these reactive transport software packages. As described in the benchmark components (Section 4), each isotopologue of a given compound is introduced in the models as a unique “species.” For example, a primary inorganic carbon species HCO_3^- is simulated using three separate concentrations of $\text{H}^{12}\text{CO}_3^-$, $\text{H}^{13}\text{CO}_3^-$, and $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$, where for natural abundances, the concentration of $\text{H}^{13}\text{CO}_3^-$ will be roughly 1% that of $\text{H}^{12}\text{CO}_3^-$, and $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$ will be on the order of parts per trillion (10^{-12}) less than $\text{H}^{12}\text{CO}_3^-$. At this point, the three “species” all sum up to the total concentration of HCO_3^- , but from the perspective of the model implementation, they are completely independent. This means that all associated equilibrium relationships with secondary species have to be incorporated for all three isotopes. If a given equilibrium, for example, between HCO_3^- and $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ is implemented with precisely the same equilibrium constant (K_{eq}) for all isotopes, then the equilibrium fractionation factor is equal to 1.0, i.e., $\alpha_{\text{eq}} = {}^{13}K_{\text{eq}}/{}^{12}K_{\text{eq}} = 1.0$. Any fractionation associated with equilibrium partitioning is then entered into the models by changing the rare isotope equilibrium constant relative to the major isotope value to implement the desired α_{eq} . Similarly, any kinetic reaction (see benchmark component set 3 below) must be included

for each of the isotopes, and any kinetic fractionation is implemented as a difference between the kinetic rate constants (k), i.e., $\alpha_k = {}^{13}k/{}^{12}k$. More complex reaction rate formulations require further consideration (e.g., [9]).

Stable isotope ratios are frequently cast in terms of delta notation, and in the current models, this is easily calculated by taking the ratio of concentration of the rare ${}^{13}\text{C}$ isotopologue relative to the common ${}^{12}\text{C}$ counterpart. This ratio is then normalized relative to a standard value, for carbon typically the νPDB (${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{std}} = 0.0112372$). Finally, this is converted to per mil units following the formulation:

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{model}}}{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{std}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

The corresponding radiocarbon notation is similarly reported using standard methods [26]. Critically, in the process of collecting radiocarbon values, the ratio of ${}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ is corrected for any mass-dependent effects using the corresponding $\delta^{13}\text{C}$ of the sample (Eq. 2). The resulting ratio is then converted to $\Delta^{14}\text{C}$ notation using a ${}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{std}}$ is $1.12\text{E}-12$. The current year is somewhat arbitrary for the present application, and is taken as 2019 for the purposes of the present paper (Eq. 3).

$${}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{corr}} = ({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C}) \left(\frac{1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{std}}/1000}{1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{meas}}/1000} \right)^2 \quad (2)$$

$$\Delta^{14}\text{C} = \left(\frac{{}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{corr}}}{{}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{std}} \times \exp\left(\frac{\text{year}-1950}{8267}\right) - 1} \right) \times 1000 \quad (3)$$

As described in the introduction, this coupling of mass-dependent stable isotope partitioning and radioactive decay in the $\Delta^{14}\text{C}$ notation is ubiquitously employed, but has yet to be rigorously benchmarked in a reactive transport context. Furthermore, we note an interesting feature of the carbon isotope system in that the difference in mass of radiocarbon relative to the common ${}^{12}\text{C}$ isotope is twice that of the difference between ${}^{12}\text{C}$ and ${}^{13}\text{C}$; thus, the mass-dependent fractionations imposed between all radiocarbon species and the common ${}^{12}\text{C}$ through their equilibrium constants must be twice that of the fractionation factor between ${}^{13}\text{C}$ and ${}^{12}\text{C}$. This is implemented in all the software packages in the present simulations, and in fact, failure to do so leads to spurious behavior when Eq. 2 is applied as the ${}^{13}\text{C}$ isotope ratio fails to account for the complete partitioning between radiocarbon and ${}^{12}\text{C}$. This difference has been noted previously [26] and is highlighted here to emphasize this important check of accuracy.

Finally, implementation of radioactive decay for the ^{14}C isotopologue of any species is easily implemented as a first order kinetic reaction. This is described in further detail in component set 2 (Section 4.2). It is important to recognize that in the present simulations, the application of Eqs. 2 and 3 couples shifts in radiocarbon and stable carbon isotope ratios, but the choice of year (here 2019) is arbitrary for this benchmarking exercise (normally used as a correction since atmospheric bomb pulse). In this benchmark, component sets including radiocarbon are running forward in time from some initial condition and including radioactive decay; thus, the value of $\Delta^{14}\text{C}$ should decrease through time at exactly the same rate and value for all carbon species in the system.

4 Detailed problem description

4.1 Component problem set 1: Speciation of carbonate system with non-unity equilibrium fractionation factors at a range of pH values

Part 1 introduces geochemical parameters appropriate for inorganic carbon speciation with appropriate pH-dependent equilibrium fractionation of $\delta^{13}\text{C}$ between carbon species in solution. The solution contains dissolved inorganic carbon (DIC), split into ^{13}C DIC and ^{12}C DIC subcomponents, resulting in explicit tracking of the $\delta^{13}\text{C}$ value, as well as background electrolytes. A gas phase CO_2 component may easily be included in equilibrium with dissolved $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, but is omitted here for simplicity. The total DIC is thus a balanced sum of $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, HCO_3^- and CO_3^{2-} in solution. Given that the initial isotope ratio of the total DIC is input into the simulation, and there are no heterogeneous reactions or open system behavior implemented in this simulation, there should be no shift in the $\delta^{13}\text{C}$ of total DIC with time. Any alteration to this total concentration ratio would constitute a mass imbalance. However, the equilibrium partitioning between dissolved species comprising DIC is specified using the parameters reported by Mook [22] for a temperature of 25 °C. These non-unity equilibrium fractionation factors result in a distribution in the equilibrated $\delta^{13}\text{C}$ isotope ratios across the coexisting dissolved carbonate species $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, HCO_3^- , and CO_3^{2-} which is systematically tracked throughout a range of pH from 3.0–13.0 along with the species distribution of total DIC. This relatively simple exercise may be validated against an analytical solution to demonstrate the capacity of a multi-component RTM approach to quantify and predict the distribution of carbon isotope species subject to a suite of coupled chemical equilibria as a function of pH. The same approach may be readily extended to temperature-dependent fractionation factors by implementing a range of non-unity α values as differences

in the temperature-dependent equilibrium constants for the isotopes of each species.

4.1.1 Flow and transport model specification

There is no open system behavior included in part 1 and thus no flow model is implemented. The domain is effectively 0D.

4.1.2 Reaction network specification

The simulations are run for six initial conditions, each of which is unique only in the starting pH value. These are summarized in Table 1.

The resulting $\delta^{13}\text{C}$ of total DIC is then 0.97‰ relative to the vPDB standard (0.0112372). The secondary species and associated equilibrium constants at 25 °C are given in Table 2. Though not included in the present simulations, we also provide the appropriate equilibria for gas phase CO_2 .

The slight differences in logK values for each of the rare ^{13}C isotopologues of the individual secondary carbonate species compared with the logK values of the major isotopologues, reflects the equilibrium isotopic fractionation between these species and the primary HCO_3^- at 25 °C as reported by Mook [22].

4.1.3 Runtime parameters

The simulation is restricted to a speciation calculation and thus both CrunchTope and GWB are set to “speciate only” requirement so that no time stepping is activated. ToughReact and Hytec return an output file at the initiation of the run with equilibrates species for all conditions implemented, and is thus run for an arbitrarily short time in order to obtain this file.

4.1.4 Analytical solution

The parameter set provided in Table 2 results in a series of equilibrium expressions for the individual carbonate species concentrations and their associated $\delta^{13}\text{C}$ as a function of pH.

Table 1 Initial total concentration of the primary aqueous species at 25 °C. All carbon isotopes not explicitly treated as ^{13}C are lumped into the remaining DIC pool, of which the vast majority is ^{12}C

| Primary species | Initial concentration (mmol/kg H_2O) |
|---|---|
| pH | 3.0, 5.0, 7.0, 9.0, 11.0, 13.0 |
| DIC (as HCO_3^-) | 5.087E-01 |
| DI^{13}C (as $\text{H}^{13}\text{CO}_3^-$) | 5.5502E-03 |
| Na^+ | Charge balance |
| Cl^- | 5.0 |

Table 2 Secondary aqueous and gaseous species with equilibrium constants at 25 °C

| Secondary species | Equilibrium constant (log K) | Notation for analytical solution |
|---|------------------------------|--|
| NaCl | 0.7770 | |
| NaOH | 14.7948 | |
| HCl | -0.6700 | |
| OH- | 13.9951 | |
| CO _{2(aq)} | 6.3447 | $K_1 = 10^{-6.3447}$ |
| ¹³ CO _{2(aq)} | 6.340835 | $\alpha_1 = 10^{-6.340835}/10^{-6.3447}$ |
| CO ₃ ²⁻ | 10.3288 | $K_2 = 10^{-10.3288}$ |
| ¹³ CO ₃ ²⁻ | 10.328969 | $\alpha_2 = 10^{-10.328969}/10^{-10.3288}$ |
| CO _{2(g)} | -7.8136 | |
| ¹³ CO _{2(g)} | -7.8101825 | |

$$CO_3^{2-} = \frac{DIC}{\frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_2} + 1} \tag{4}$$

$$HCO_3^- = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{K_2} \tag{5}$$

$$CO_{2(aq)} = \frac{[H^+]^2 [CO_3^{2-}]}{K_1 K_2} \tag{6}$$

where all parameter values are given in Table 2. The associated rare isotope values can be similarly calculated from the appropriate values independently, or through a coupled solution as given in Criss [4] and many others. This independent check offers a simple means of validating all numerical model output against a basic solution before proceeding to more complex scenarios.

4.2 Component problem set 2: Radiocarbon decay with appropriate associated stable carbon isotope correction factor

Part 2 extends the inorganic carbon system simulated in the previous step to include ¹⁴C. Total DIC is now divided into three isotopic components, ¹⁴C DIC, ¹³C DIC, and ¹²C DIC subcomponents, resulting in explicit tracking of the Δ¹⁴C and δ¹³C values. The initial radiocarbon content is set to Δ¹⁴C = -66‰ following Eqs. 2–3, which is effectively a modern value [26]. While the δ¹³C of total DIC will not shift, the speciated DIC components (CO_{2(aq)}, HCO₃⁻, and CO₃²⁻) will all reflect unique δ¹³C values as in the previous exercise. The key demonstration of this step is that mass-dependent radiocarbon partitioning between pools is accurately simulated such that the Δ¹⁴C of DIC (corrected for mass-dependent fractionation, Eqs. 2 and 3) (1) ages with time and (2) remains consistent in all speciated and total DIC pools regardless of shifts in δ¹³C.

4.2.1 Flow and transport model specification

There is no open system behavior included in part 2 and thus no flow model is implemented. The domain is effectively 0D. In contrast to part 1, time stepping is included to track the progression of radiocarbon decay.

4.2.2 Reaction network specification

The simulations are built off of the parameters indicated in part 1 (Tables 1 and 2) with the addition of ¹⁴C. The primary species H¹⁴CO₃⁻ is implemented with an initial concentration of 5.65108E-13 mM and secondary species ¹⁴CO_{2(aq)} and ¹⁴CO₃²⁻ are added with equilibrium constants equal to twice those given for the ¹³C species above (Table 2). This means that all mass-dependent partitioning exerted on the ¹³C species relative to the common ¹²C is also imparted on the ¹⁴C values.

In addition, a simple first order homogeneous (aqueous) kinetic reaction of the form rate = constant × activity is added in order to accommodate radioactive decay of ¹⁴C. In this case, the rate constant is the half-life (λ) and the expression for the radiocarbon bearing total inorganic carbon concentration at any point in time (t) relative to an initial value (init) is:

$$Tot_H^{14}CO_3^- = Tot_H^{14}CO_3^-_{init} \times \exp.(-\lambda t) \tag{7}$$

With appropriate half-life of 5730 years, which equates to a rate constant of 1.209628644E-4 mol/kg-H₂O/year. The stoichiometry of the reaction is set such that decay of 1 mol of H¹⁴CO₃⁻ generates 1 mol of NO₃⁻. For the current simulation, this choice of product is somewhat arbitrary, but is intended to reflect the fact that ¹⁴C decays to nitrogen and thus a nitrogen bearing species is used. Therefore, a low initial NO₃⁻ value is added to the primary species list in order to facilitate this reaction.

4.2.3 Runtime parameters

The simulation is run over a duration of 10,000 years and a timeseries is recovered for the batch system allowing the user to track the radioactive decay of radiocarbon with corresponding stable isotope corrections through time. The critical aspect of this component of the benchmark is the demonstration that implementing the same mass-dependent fractionation for both ¹³C and ¹⁴C and then following the correction indicated in Eqs. 2–3 results in a decay curve that has correctly removed the influence of any mass-dependent differences among the species.

4.3 Component problem set 3: Simulation of natural carbon isotope ratios including kinetic fractionation in (a) a 0D batch reaction and (b) across a 1D flow path, including speciation, kinetically limited redox and biogenic mineral formation

This component introduces mass-dependent isotope fractionation in the transformation of DOC to DIC through oxidation. This kinetic reactive pathway is included in addition to the equilibrium isotopic partitioning of DIC species, resulting in a shift in the net DOC and DIC $\delta^{13}\text{C}$ pools with time in the batch reaction (part 3a) and in space across a 1D column (part 3b). The principal metrics of success for this stage of the benchmark are (1) that stable isotope partitioning is correctly and reproducibly generated as a function of reaction progress (length and time) in the model. Part (a) is principally intended to verify that the combination of kinetic and equilibrium fractionation factors is functional, followed by the addition of open system transport subject to both initial and boundary conditions in part (b).

4.3.1 Transport model specification

There is no transport in part 3a. In 3b, the upgradient boundary condition is fixed to a constant inlet flow velocity of $12.657 \text{ cm day}^{-1}$. Dispersivity is set to 4.0 cm and the diffusion coefficient for all aqueous species is $0.919 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Clearly, the use of a single diffusion coefficient for all species is not strictly accurate, but the flow rate is sufficiently fast that the system is not diffusion dominated. In this particular context, a Peclet number on the order of 1600 is obtained for the whole column. These values are loosely based on a prior reactive transport simulation and associated injection of organic acid to promote redox activity in a flow-through column experiment [9, 10].

4.3.2 Reaction network specification

The concentrations of aqueous species in the initial condition and influent flux are given in Table 3. Part 3a uses the influent condition as indicated in the table as the initial condition in order to start with acetate in the system; part 3b uses the true initial condition listed and maintains a constant influent boundary condition thereafter.

Initial solid phases are prescribed to a simplified representation of the composition of sediment in the column sourced from the Old Rifle aquifer (Table 4).

Redox reactions (Table 5) are added individually for the two (or more) isotopes of carbon. Critically, in these simulations we make no distinction between the placement of the rare isotope within the acetate molecule, and thus no differentiation between acetate isotopomers is treated. This could be added, should interest arise, through the definition of up to

Table 3 Initial and influent concentrations of the primary aqueous species at 25 °C for part 3

| Primary species | Initial concentration (mmol/kg H ₂ O) | Influent concentration (mmol/kg H ₂ O) |
|----------------------------------|--|---|
| pH | 7.2 | 7.2 |
| Fe ²⁺ | 1.0E-08 | 1.0E-08 |
| Fe ³⁺ | equilib. with Fe(OH) _{3(s)} | equilib. with Fe(OH) _{3(s)} |
| SiO _{2(aq)} | 0.35 | 0.35 |
| Na ⁺ | 10.6 | 22.0 |
| Ca ²⁺ | 4.47 | 5.28 |
| Mg ²⁺ | 4.4 | 4.34 |
| SO ₄ ²⁻ | 9.191 | 9.191 |
| Cl ⁻ | 3.00 | 3.00 |
| CO _{2(aq)} | 8.66 | 10.28 |
| Acetate | 0.00 | 9.70 |
| H ₂ S _(aq) | 1.0E-15 | 1.0E-15 |
| O _{2(aq)} | 15.6E-3 | 15.6E-3 |
| NH ₄ ⁺ | 1.5 | 1.5 |
| Br ⁻ | 0.0 | 1.32 |

four distinct acetate compounds, one including only the common ¹²C, two including one ¹³C substitution in each of the possible locations, and a final doubly substituted species. This may be particularly relevant to those interested in carbon isotope fractionation of acetate in methanogenetic conditions [3].

The associated homogeneous (aqueous) kinetic reactions are thus second order with dependence on the activity of both sulfate and acetate using appropriate rate constants (Table 5) and follow the general form of rate = constant × activities of dependencies.

Heterogeneous reactions are also necessary to describe the generation of elemental sulfur and precipitation of secondary minerals. Table 6 lists the minerals included in the simulation along with their stoichiometry, rate constants and equilibrium constants at 25 °C. Table 7 contains secondary aqueous species included in the simulation with stoichiometry and equilibrium constants.

5 Results and discussion

5.1 Part 1

The comparison of model output for benchmark part 1 is presented both for the distribution of aqueous species concentrations (Fig. 1a) and the corresponding stable $\delta^{13}\text{C}$ isotope ratios (Fig. 1b). The total concentration of the primary species, or total inorganic carbon, is always a fixed value of 5.1425 mM and the corresponding $\delta^{13}\text{C}$ is +0.9685‰. As illustrated, all models maintain this

Table 4 Initial solid phases present and allowed to form, for part 3

| Mineral | Initial volume fraction (m ³ /m ³) | Surface area |
|---------------------|---|--------------------------------------|
| Goethite | 3.63–4 | 55.2 m ² /g |
| Fe(OH) ₃ | 9.4E–4 | 1.0 m ² /m ³ |
| Quartz | 0.63 | 1.0 m ² /m ³ |
| FeS(am) | 0.0 | 1.0 m ² /m ³ * |
| S ⁰ | 0.0 | 1.0 m ² /m ³ * |

*Initial bulk surface area used to calculate precipitation of secondary sulfides

fixed concentration and isotope ratio of the primary species across the full range of pH values.

In comparison to the total concentration, the individual species vary substantially as a function of pH, in close agreement with the analytical solution. The distribution favors CO₂(aq) at low pH values, switching to primarily HCO₃[–] at neutral values, and CO₃^{2–} under basic conditions. The resulting stable isotope ratios reflect a similar mass balance, in which the δ¹³C of CO₂(aq) is effectively equivalent to the total primary species value when CO₂(aq) makes up the majority of the concentration. The δ¹³C values also agree closely with the analytical solution though slight deviations are noted for species that become extremely low in concentration as a result of rounding errors and the sensitivity of the isotopes.

We further note that all concentrations reported here utilize a standard Debye–Huckel activity model. While this may present some difficulty for benchmarking of future codes which utilize different activity models, for the present purpose, we note that there should be no difference in the corresponding isotope ratios based on either molar concentration or activity in any simulations of this type. All codes used in these simulations employ an activity model within the speciation calculation.

5.2 Part 2

The comparison of model output for benchmark part 2 is presented first as a comparison of the radiocarbon values as a function of time for the total inorganic carbon and the

speciated individual values through time using the CrunchTope output (Fig. 2a). The critical point we wish to emphasize here is that both the ¹⁴C and ¹³C isotopes of carbon are subjected to the same mass-dependent fractionation factors which cause differences in the δ¹³C of the species illustrated in part 1 (Fig. 1b). However, applying the equations presented earlier (Eqs. 2 and 3), we recover a Δ¹⁴C value that has been corrected for this mass-dependent difference among species, and removed from the resulting ratio. This is the standard method by which radiocarbon values are measured and reported by accelerator mass spectrometry facilities (see Section 3), and thus, it is critical the reactive transport framework is able to accurately produce the same consistent behavior between the three-isotope system. Furthermore, the decay curve due to radioactivity reproduces the correct decrease in Δ¹⁴C, as implemented in Eq. 7 (see Section 3).

The second demonstration uses an arbitrary choice of carbon species since the radiocarbon notation renormalizes all species to the same value as a result of the correction for mass-dependent fractionation. For any carbon species, the four software packages tested showed excellent agreement in both the half-life of radiocarbon and the associated treatment of mass-dependent partitioning.

5.3 Part 3

The final aspect of the benchmark is divided into two components. First, part 3a presents a 0D batch reaction in which an organic carbon (acetate) is oxidized to inorganic carbon (TIC) coupled with the reduction of sulfate to sulfide. Next, part 3b implements this simulation in a 1-m-long advective flow field based on the column study reported by Druhan et al. [9].

5.3.1 Part 3a

The first aspect of part 3 allows us to introduce several additional reactive and fractionating pathways in a closed system to check the accuracy of the kinetic oxidation of acetate prior to opening the system to flow and transport. Notably, in this part 3a, the redox reaction has a first order dependence on both the total acetate and total sulfate concentration, and is thus second order overall. The 1:1

Table 5 Aqueous reactions for Part 3, associated rate constants and dependencies, where * indicates the corresponding isotopologue of C₂H₃O₂[–]

| Redox reactions | <i>k</i> | Dependencies | |
|--|-------------------------------------|-------------------------------|--|
| | | SO ₄ ^{2–} | *C ₂ H ₃ O ₂ [–] |
| (i) SO ₄ ^{2–} + ¹² C ₂ H ₃ O ₂ [–] + 2 H ⁺ → + 2 ¹² CO ₂ (aq) + 2 H ₂ O + H ₂ S _(aq) | 2000 (mol/kg-H ₂ O/year) | 1.0 | 1.0 |
| (ii) SO ₄ ^{2–} + ¹³ C ₂ H ₃ O ₂ [–] + 2 H ⁺ → + 2 ¹³ CO ₂ (aq) + 2 H ₂ O + H ₂ S _(aq) | 1980 (mol/kg-H ₂ O/year) | 1.0 | 1.0 |

Table 6 Heterogeneous reactions for part 3

| Mineral | log K_{eq} | log k (mol/m ² /s) | H+ | Stoichio Fe++ | Coeff Fe+++ | H2S(aq) | CO2(aq) | SiO ₂ (aq) |
|---------------------|--------------|---------------------------------|----|------------------|----------------|---------|---------|-----------------------|
| Goethite | 0.5345 | -35 | -3 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| Fe(OH) ₃ | 4.300 | -3 | -3 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| Quartz | -3.9993 | -35 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| FeS _(am) | 3.500 | -3 | -2 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| S ⁰ | -21.1304 | -3 | -2 | -2 | 2 | 1 | 0 | 0 |

decrease in acetate and sulfate (Fig. 3a) reflects their mole for mole stoichiometry in the redox reaction. The TIC concentration correspondingly increases as a result of acetate oxidation, and the sulfide concentration also includes a source due to sulfate reduction; however, the presence of Fe(II) rapidly precipitates any sulfide present as FeS and thus the concentration remains very low throughout the simulation.

The corresponding kinetic isotope fractionation factor which enriches the $\delta^{13}C$ of the residual acetate pool in the rare isotope is 0.99 (10‰). It is important to note that this value is quite large for oxidation of organic matter, which is typically on the order of 0.999 (1‰) in most natural settings [3, 12, 17, 30]. The present study utilizes acetate, a low molecular weight dissolved species, which may support a higher value, but primarily, we implement 10‰ simply for illustrative purposes to create a large shift

in the isotopes which is easy to observe. Those adjusting this benchmark set to specific applications are advised to carefully constrain the fractionation factors appropriate to their system.

In the residual acetate pool, the increase in $\delta^{13}C$ appears effectively linear as the corresponding drop in concentration (Fig. 3a) is relatively small. The more classic distillation type behavior becomes evident if the results are plotted as $\delta^{13}C$ vs. 1/[acetate] as in the classic Rayleigh model. The effect of this enrichment is evident both in the increase in $\delta^{13}C$ of acetate through time (Fig. 3b) as well as the corresponding decrease in $\delta^{13}C$ of TIC, which is preferentially receiving ¹²C carbon relative to ¹³C carbon as a result of this minor difference in rates. The isotopic values of acetate and TIC are not perfect mirror images of one another, due to the fact that there was TIC in the initial condition and thus the $\delta^{13}C$

Table 7 Homogenous reactions for part 3

| Species | log K | H+ | Stoichiometric coefficient | | | Ca++ | Mg++ | Cl- | SO4- | H2S(aq) | CO2(aq) | Acetat | SiO2(a | O2(aq) | NH4+ | Br- |
|-------------|-----------|----|----------------------------|-------|-----|------|------|-----|------|---------|---------|--------|--------|--------|------|-----|
| | | | Fe++ | Fe+++ | Na+ | | | | | | | | | | | |
| OH- | 1.40E+01 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| HCO3- | 6.34E+00 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CO3-- | 1.67E+01 | -2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| FeOH+ | 9.50E+00 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| FeS(aq) | 9.20E+00 | -2 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| FeCO3(aq) | 1.19E+01 | -2 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CaOH+ | 1.29E+01 | -1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CaCO3(aq) | 1.34E+01 | -2 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CaSO4(aq) | -2.10E+00 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CaHCO3+ | 5.30E+00 | -1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| MgCO3(aq) | 1.37E+01 | -2 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| MgSO4(aq) | -2.41E+00 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Acetic_acid | -4.75E+00 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| HS- | 6.98E+00 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| S-- | 1.99E+01 | -2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

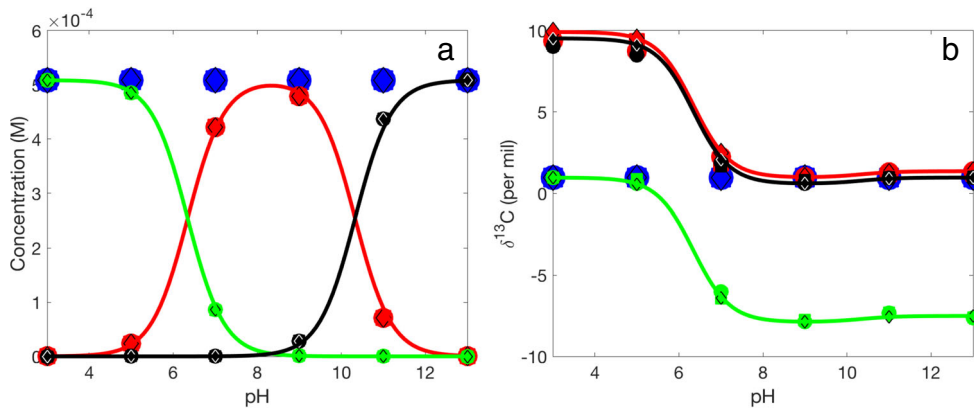


Fig. 1 Model comparison of total inorganic carbon (blue), speciated $\text{CO}_2(\text{aq})$ (green), HCO_3^- (red), and CO_3^{2-} (black) including analytical solutions illustrated as continuous lines, and symbols representing simulation values for CrunchTope (squares), ToughReact (circles),

GWB (triangles), and Hytec (diamonds). **a** Concentrations and **b** stable isotope ratios. Data points generally overlap and are often indistinguishable in the figures

signature imparted by acetate oxidation is reflected as a function of mass balance with the original TIC present in the system.

5.3.2 Part 3b

The final component of the benchmark places the simulation developed in part 3a into a 1D flow field with an initial condition (Table 3) that includes no acetate. The upgradient boundary condition is then fixed to a high-acetate concentration, and the organic acid subsequently advects down gradient and establishes a steady-state concentration profile in which both acetate (Fig. 4a) and sulfate concentrations decrease with distance. Though not illustrated here, this aspect of the benchmark may be used to test both the steady-state concentration profiles, as well as the transient approach

to these steady-state values from the initial condition. Generally, the major ion concentrations reach steady values at the effluent end of the domain in approximately 10 days. A 1:1 decrease in acetate and sulfate is again noted as in part 3a, and again, the sulfide concentrations remain low as a result of secondary mineral formation.

The stable carbon isotope ratios for acetate (Fig. 4b) enrich again as a result of the fractionation factor of 0.99 and all simulations show excellent agreement. Again, the increase in isotope ratio appears linear when plotted as a function of distance, and the more classic distillation type behavior would be clear if one chooses to replot $\delta^{13}\text{C}$ vs. $1/[\text{acetate}]$ as in the classic Rayleigh model. The corresponding inorganic carbon is here illustrated as speciated HCO_3^- rather than TIC, and again demonstrates a balance between influent inorganic carbon and the oxidation of

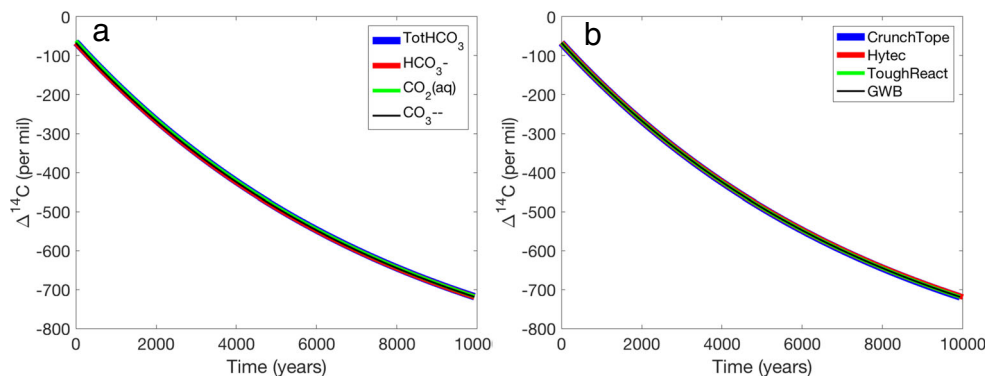


Fig. 2 Normalized $\Delta^{14}\text{C}$ values reported using Eqs. 2, 3, and 7 with embedded mass-dependent fractionation correction. **a** CrunchTope output for the total inorganic carbon (blue), speciated $\text{CO}_2(\text{aq})$ (green), HCO_3^- (red), and CO_3^{2-} (black) illustrating the radiocarbon decay curve

through time after appropriate stable isotope ratio correction. **b** Comparison between models using an arbitrary choice of species, illustrating CrunchTope (blue), Hytec (red), ToughReact (green), and GWB (black)

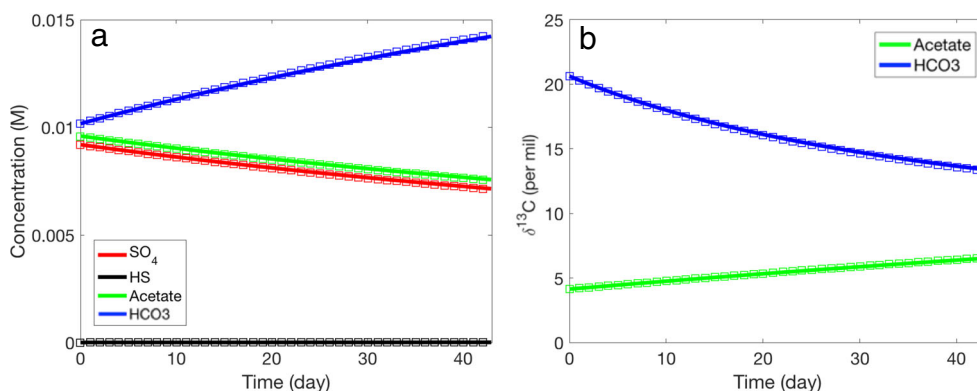


Fig. 3 A batch reaction including a kinetic redox transformation converting acetate (green) to inorganic carbon (blue) coupled to the reduction of sulfate (red) to sulfide (black). This simulation is run over 43 consecutive days and includes all equilibrium fractionations among

carbon species as well as a kinetic fractionation associated with acetate oxidation. Solid lines encompass the simulations of both CrunchTope and ToughReact. The hollow symbols overlaid on each line are the Hytec output. **a** Concentrations and **b** carbon isotope ratios

acetate as a function of flow and reaction rate. For illustrative purposes, a second simulation is included using CrunchTope in which the kinetic fractionation factor for acetate oxidation has been set to 1.0 (Fig. 4b). Under this condition, the acetate isotope ratio remains constant, but the speciated HCO_3^- stable isotope ratio still shifts over the length of the column as a result of the equilibrium fractionation associated with changes in pH along the flow path.

6 Summary

Carbon isotopes partition as a result of both mass-dependent fractionation pathways, and in the case of

^{14}C , through radioactive decay. Though ^{14}C is not immune to mass-dependent effects, the standard method of reporting this value removes such influences through correction with the corresponding $\delta^{13}\text{C}$ value. Though common practice, this coupled behavior has never been systematically benchmarked in a reactive transport framework. More broadly, this benchmark is the first to provide a validated and sequential means of testing models for multiple isotopes in which the same isotope system is present across multiple coexisting species ($\text{CO}_{2(\text{aq})}$, HCO_3^- , CO_3^{2-}) with distinct partitioning. Both batch and flow-through examples indicate agreement across four widely used software platforms, and future model development for such multi-isotope applications may use this as a basis for validation.

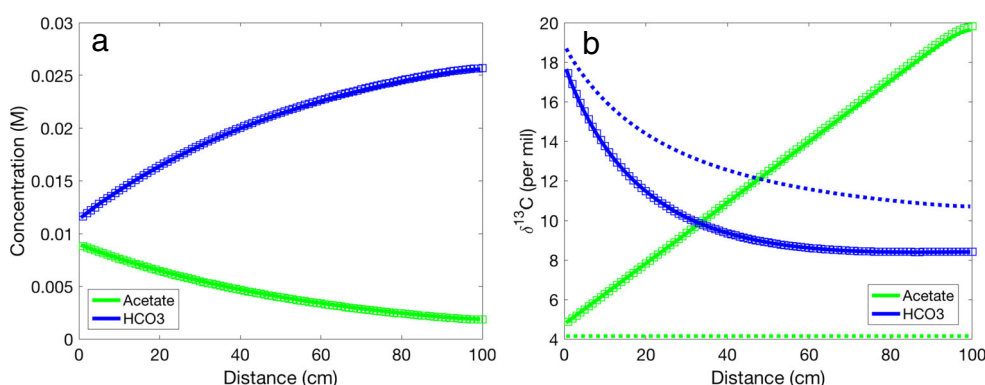


Fig. 4 A 1D flow field 100 cm in length plotted 43 days after the start of the simulation. At this period in time, all solutes have reached steady-state profiles across the domain. The reactions taking place are comparable to those introduced in part 3a and include all prior equilibrium fractionation among carbon species as well as a kinetic fractionation associated with acetate oxidation. Solid lines encompass the simulations of both

CrunchTope and ToughReact. The hollow symbols overlaid on each line are the Hytec output. **a** Concentrations and **b** carbon isotope ratios. For illustrative purposes, a second simulation is shown from CrunchTope output in **b** in which the kinetic fractionation factor for carbon isotopes during oxidation has been changed to 1.0 (dashed lines)

Acknowledgments The authors wish to thank the three anonymous reviewers for their comments, which greatly improved the manuscript.

Funding information This work was supported by the US Department of Energy, Subsurface Biogeochemical Research Award no. DE-SC0019198 to PI-Druhan.

References

- Arora, B., Engör, S.S., Spycher, N.F., & Steefel, C.I.: A reactive transport benchmark on heavy metal cycling in lake sediments. *Comput. Geosci.* **19**(3), 613–633 (2015)
- Arora, B., Davis, J.A., Spycher, N.F., Dong, W., & Wainwright, H.M.: Comparison of electrostatic and non-electrostatic models for U (VI) sorption on aquifer sediments. *Groundwater.* **56**(1), 73–86 (2018)
- Conrad, R., Klose, M., Yuan, Q., Lu, Y., Chidthaisong, A.: Stable carbon isotope fractionation, carbon flux partitioning and priming effects in anoxic soils during methanogenic degradation of straw and soil organic matter. *Soil Biol. Biochem.* **49**, 193–199 (2012)
- Criss, R.E.: Principles of stable isotope distribution. Oxford University Press, New York (1999)
- Dale, A.W., Bruchert, V., Alperin, M., Regnier, P.: An integrated sulfur isotope model for Namibian shelf sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **73**, 1924–1944 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.12.015>
- Druhan, J.L., Maher, K.: A model linking stable isotope fractionation to water flux and transit times in heterogeneous porous media. *Procedia Earth Planet. Sci.* **10**, 179–188 (2014)
- Druhan, J.L., Steefel, C.I., Molins, S., Williams, K.H., Conrad, M.E., DePaolo, D.J.: Timing the onset of sulfate reduction over multiple subsurface acetate amendments by measurement and modeling of sulfur isotope fractionation. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 8895–8902 (2012). <https://doi.org/10.1021/es302016p>
- Druhan, J.L., Steefel, C.I., Williams, K.H., DePaolo, D.J.: Calcium isotope fractionation in groundwater: molecular scale processes influencing field scale behavior. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **119**, 93–116 (2013)
- Druhan, J.L., Steefel, C.I., Conrad, M.E., DePaolo, D.J.: A large column analog experiment of stable isotope variations during reactive transport: I. A comprehensive model of sulfur cycling and delta S-34 fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **124**, 366–393 (2014a). <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.08.037>
- Druhan, J.L., Bill, M., Lim, H., Wu, C., Conrad, M.E., Williams, K.H., DePaolo, D.J., Brodie, E.L.: A large column analog experiment of stable isotope variations during reactive transport: II. Carbon mass balance, microbial community structure and predation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **124**, 394–409 (2014b)
- Eckert, D., Rolle, M., Cirpka, O.A.: Numerical simulation of isotope fractionation in steady-state bioreactive transport controlled by transverse mixing. *J. Contam. Hydrol.* **140**, 95–106 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2012.08.010>
- Fey, A., Claus, P., Conrad, R.: Temporal change of ^{13}C -isotope signatures and methanogenic pathways in rice field soil incubated anoxically at different temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **68**(2), 293–306 (2004)
- Gibson, B.D., Amos, R.T., Blowes, D.W.: S-34/S-32 Fractionation during sulfate reduction in groundwater treatment systems: reactive transport modeling. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 2863–2870 (2011). <https://doi.org/10.1021/es1038276>
- Hubbard, C.G., Cheng, Y., Engelbrekston, A., Druhan, J.L., Li, L., Ajo-Franklin, J.B., Conrad, M.E.: Isotopic insights into microbial sulfur cycling in oil reservoirs. *Front. Microbiol.* **5**, 480 (2014)
- Hunkeler, D., Van Breukelen, B.M., Elsner, M.: Modeling chlorine isotope trends during sequential transformation of chlorinated ethenes. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 6750–6756 (2009). <https://doi.org/10.1021/es900579z>
- Jamieson-Hanes, J.H., Amos, R.T., Blowes, D.W.: Reactive transport modeling of chromium isotope fractionation during Cr(VI) reduction. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 13311–13316 (2012). <https://doi.org/10.1021/es3046235>
- Lapham, L., Proctor, L., Chanton, J.: Using respiration rates and stable carbon isotopes to monitor the biodegradation of orimulsion by marine benthic bacterial. *Environ. Sci. Technol.* **33**(12), 2035–2039 (1999)
- Lee, M.K., Bethke, C.M.: A model of isotope fractionation in reacting geochemical systems. *Am. J. Sci.* **296**(9), (1996)
- Li, L., Maher, K., Navarre-Sitchler, A., Druhan, J.L., Meile, C., Lawrence, C., Moore, J., Perdrial, J., Sullivan, P., Thompson, A., Jin, L., Bolton, E.W., Brantley, S.L., Dietrich, W., Mayer, K.U., Steefel, C.I., Valocchi, A., Zachara, J., Kocar, B., Mcintoch, J., Bao, C., Tutolo, B.M., Beisman, J., Kumar, M., Sonnenthal, E.: Expanding the role of reactive transport models in critical zone processes. *Earth Sci. Rev.* **165**, 280–301 (2017)
- Maher, K., Steefel, C.I., DePaolo, D.J., Viani, B.E.: The mineral dissolution rate conundrum: insights from reactive transport modeling of U isotopes and pore fluid chemistry in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **70**, 337–363 (2006a). <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.09.001>
- Maher, K., DePaolo, D.J., Christensen, J.N.: U-Sr isotopic speedometer: fluid flow and chemical weathering rates in aquifers. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **70**, 4417–4435 (2006b). <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.1559>
- Mook, W.G.: ^{13}C in atmospheric CO_2 . *Neth. J. Sea Res.* **20**, 211–223 (1986)
- Rolle, M., Chiogna, G., Bauer, R., Griebler, C., Grathwohl, P.: Isotopic fractionation by transverse dispersion: flow-through microcosms and reactive transport modeling study. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 6167–6173 (2010). <https://doi.org/10.1021/es101179f>
- Steefel, C.I., Druhan, J.L., Maher, K.: Relationships between transit time of water and the fluxes of weathered elements through the critical zone. *Procedia Earth Planet. Sci.* **10**, 16–22 (2014)
- Steefel, C.I., Appelo, C.A.J., Arora, B., Jacques, D., Kalbacher, T., Kolditz, O., Lagneau, V., Lichtner, P.C., Mayer, K.U., Meeussen, J.C.L., Molins, S., Moulton, D., Shao, H., Šimunek, J., Spycher, N., Yabusaki, S.B., Yeh, G.T.: Reactive transport codes for subsurface environmental simulation. *Comput. Geosci.* **19**(3), 445–478 (2015)
- Trumbore, S.: Radiocarbon and soil carbon dynamics. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **37**, 47–66 (2009). <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.36.031207.124300>
- Van Breukelen, B.M., Rolle, M.: Transverse hydrodynamic dispersion effects on isotope signals in groundwater chlorinated solvents' plumes. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 7700–7708 (2012). <https://doi.org/10.1021/es301058z>
- van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V., Goblet, P.: Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. *Comput. Geosci.* **29**, 265–275 (2003)
- Wanner, C., Druhan, J.L., Amos, R.T., Alt-Epping, P., Steefel, C.I.: Benchmarking the simulation of Cr isotope fractionation. *Comput. Geosci.* (2015). <https://doi.org/10.1007/s10596-014-9436-9>
- Werth, M., Kuzyakov, Y.: ^{13}C -fractionation at the root-microorganisms-soil interface: a review and outlook for partitioning studies. *Soil Biol. Biochem.* **42**, 1372–1384 (2010)

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

2.4.2 Application Mississippi Valley Type

L'utilisation d'Hytec pour la modélisation du fractionnement des isotopes stables a également été illustrée dans l'application présente dans la publication traitant de la méthodologie utilisée à la section 2.3.1. Cette application traite du fractionnement à l'équilibre et cinétique des isotopes du zinc lors de la précipitation de sphalérite dans un contexte de minéralisation hydrothermale de zinc (Mississippi Valley Type deposit).

AT LEAST 1 COUPLE OF STABLE ISOTOPES

AT LEAST 1 COUPLE : STABLE + RADIOACTIVE OR 2 RADIOACTIVE ISOTOPES WITH 1/2 LIFE > 100Y

AT LEAST 1 COUPLE : STABLE + RADIOACTIVE OR 2 RADIOACTIVE ISOTOPES WITH 5Y < 1/2 LIFE < 100Y

NO COUPLE OF ISOTOPE STABLE AND/OR WITH 1/2 LIFE > 5Y

Major isotope >90 %
Major isotope >80 %
Major isotope <80 %

Major isotope >90 %
Major isotope >80 %
Major isotope <80 %

Major isotope >90 %
Major isotope >80 %
Major isotope <80 %

Major isotope >90 %
Major isotope >80 %
Major isotope <80 %

Major isotope >90 %
Major isotope >80 %
Major isotope <80 %

Noble gas

| | | | | | | | | | | | | | | |
|---|--|--|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|--|-----------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|---|
| Hydrogen H 1 1.008 | Lithium Li 3 6.94 | Sodium Na 11 22.989769 | Potassium K 19 39.098 | Rubidium Rb 37 85.468 | Cesium Cs 55 132.91 | Francium Fr 87 223.02 | | Boron B 5 10.81 | Aluminum Al 13 26.982 | Carbon C 6 12.011 | Nitrogen N 7 14.007 | Oxygen O 8 15.999 | Fluorine F 9 18.998 | Helium He 2 4.0026 |
| Beryllium Be 4 9.012182 | Magnesium Mg 12 24.305 | Calcium Ca 20 40.078 | Strontium Sr 38 87.62 | Barium Ba 56 137.33 | Radium Ra 88 226.03 | | Neon Ne 10 20.180 | Silicon Si 14 28.085 | Germanium Ge 32 72.630 | Tin Sn 50 118.71 | Lead Pb 82 207.2 | Xenon Xe 54 131.29 | Radon Rn 86 222.02 | Oganesson Og 118 294.21 |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |

Lanthanoids

| | | | | | | | | | | | | |
|--|--------------------------------------|---|--|---|--|--|--|--|--|---------------------------------------|---|--|
| Lanthanum La 57 138.91 | Cerium Ce 58 140.12 | Praseodymium Pr 59 140.91 | Neodymium Nd 60 144.24 | Promethium Pm 61 144.91 | Samarium Sm 62 150.36 | Europium Eu 63 151.96 | Terbium Tb 65 158.93 | Dysprosium Dy 66 162.50 | Holmium Ho 67 164.93 | Erbium Er 68 167.26 | Thulium Tm 69 168.93 | Ytterbium Yb 70 173.05 |
| Actinium Ac 89 227.03 | Thorium Th 90 232.04 | Protactinium Pa 91 231.04 | Uranium U 92 238.03 | Neptunium Np 93 237.05 | Plutonium Pu 94 244.06 | Americium Am 95 243.06 | Berkelium Bk 97 247.07 | Californium Cf 98 251.08 | Einsteinium Es 99 252.08 | Fermium Fm 100 257.10 | Mendelevium Md 101 258.10 | Nobelium No 102 259.10 |

Actinoids

From webelements.com and chemurope.com

In case of lack of information about abundance or if all isotopes are synthetic, the criteria « major isotope <80 % » was applied

FIGURE 2.1: Classification des éléments du tableau périodique selon leurs isotopes

Troisième partie

Modélisation géochimique du fractionnement isotopique : application environnementale

Cette partie détaille l'application des développements explicités précédemment à une problématique environnementale. Le choix de cette application s'est porté sur la modélisation du devenir de contaminants organiques, les solvants chlorés, dans des systèmes aquifère-aquitard : une problématique contemporaine, persistante et largement répandue à travers le globe. Le premier chapitre de cette partie s'inscrit comme une revue de la littérature des travaux effectués pour mieux comprendre le comportement des solvants chlorés dans les eaux souterraines et l'apport de l'analyse isotopique à cette fin. Les conclusions de ces travaux offrent un panorama des processus et concepts à prendre en compte lors de la modélisation de transport réactif de l'évolution des solvants chlorés dans les eaux souterraines. Le second chapitre de cette partie quant à lui se concentre autour des modélisations réalisées au cours des travaux de thèse dans le but de simuler les signatures isotopiques de différents solvants chlorés pendant leur dégradation. Les résultats de ces simulations constituent une démonstration des capacités d'Hytéc pour la modélisation du fractionnement isotopique mais apportent également des éléments de réponse spécifiques aux solvants chlorés, en évaluant différents scénarios de dégradation de ces composés, pour l'interprétation de données de terrain.

Chapitre 3

Géochimie isotopique et solvants chlorés

3.1 Introduction

Les solvants chlorés constituent un type de contamination organique très fréquent des eaux souterraines (sous forme dissoute ou en phase libre) notamment dans les pays industrialisés du fait de leur large utilisation par de nombreuses industries (industrie chimique, textile, électronique, aéronautique, automobile, ...) depuis la Seconde Guerre Mondiale [188]. De plus, ces contaminants présentent une toxicité élevée, étant cancérigènes et pouvant produire d'importants dégâts au sein d'organes vitaux comme le foie ou les reins [188], [211]. Référence est souvent faite aux solvants organiques chlorés par les termes de liquides denses non aqueux (« dense non-aqueous phase liquids », DNAPLs), famille de substances à laquelle ils appartiennent.

Parmi les solvants chlorés les plus communément rencontrés figurent le tétrachloroéthane (TeCA), le tétrachloroéthène (perchloroéthène ou PCE), le trichloroéthène (TCE), le 1,1,1-trichloroéthane (TCA), le dichlorométhane (DCM) ou encore le chloroforme. Des composés organiques halogénés, des substitués aromatiques, des phtalates ou encore certains pesticides (le chlordane, la chloropicrine, l'éthylène dibromide, le 1,2-dichloropropane ou propylène, ...) appartiennent également à des classes de DNAPLs [188].

La présence de DNAPLs au sein d'importants aquifères n'a été identifiée que dans les années 1970 et il aura fallu attendre la fin des années 1980 et les années 1990 pour que les activités de recherche autour de cette problématique connaissent leur essor. Les premières recherches publiées étudiant le comportement des DNAPLs sont attribuées à Schwille [220], Feenstra [77, 78], Pan-cow, Cherry [188] et Villaume [265]. Les panaches de contamination peuvent

être composés de DNAPLs en tant que phase libre présente en subsurface (citernes enterrées, barils, pipelines, ...) ou ayant migré plus en profondeur mais c'est notamment en phase dissoute que ces contaminants sont sujets à une migration accrue, entraînés par la dynamique des eaux souterraines. Les contaminations aux DNAPLs en subsurface trouvent leur complexité dans les propriétés de ces derniers : ces composants sont, comme leur appellation l'indique, plus denses que l'eau. Ils présentent une faible viscosité, une faible tension de surface avec l'eau, une volatilité importante ainsi qu'une solubilité faible dans l'absolu mais qui reste élevée relativement aux limites de potabilité des eaux. Ils montrent également un partitionnement faible avec les sols et une faible dégradabilité. Toutes ces caractéristiques en font des composants capables de se mouvoir facilement à travers la subsurface et de causer des pollutions dépassant aisément les seuils de potabilité et ce même avec une faible quantité initialement présente [188]. Leur remédiation est donc sujette à de multiples contraintes et difficultés.

De nombreux sites ont vu ces panaches de contaminants atteindre des puits d'alimentation en eau véhiculant avec eux des concentrations bien supérieures aux limites de consommation : la phase non-aqueuse migre vers le mur des aquifères par densité, mais assez peu le long des aquifères en raison des forces capillaires.

La remédiation de tels sites se confronte également à la persistance des sources de contaminations (usines, entrepôts) additionnée au fait que ces composants, très efficaces pour leur emploi dans l'industrie, sont toujours largement utilisés. Ainsi l'une des solutions les plus employées dans les années 1990 et plus tard consiste en l'isolement et le contrôle des sources [188]. Cette solution satisfait également les critères de coûts liés à la remédiation. L'utilisation de permanganate de potassium pour l'oxydation chimique des DNAPLs a été étudiée et testée en laboratoire et sur sites [217]. Cette méthode, bien que pouvant être efficace, se confronte à la complexité de la répartition des DNAPLs au sein de la subsurface et des unités géologiques ; de plus, l'efficacité de cette méthode dépend de la cinétique de dissolution des DNAPLs et de la cinétique d'oxydation [217, 47, 268]. D'autres méthodes ont également été testées comme la dilution (flush) ou la dissolution stimulée (enhanced dissolution) avec ou sans solvants [131, 126], la déchlorination par réaction avec du fer zéro-valent [69, 242, 267] ou encore le retrait total ou partiel de la source [169]. L'atténuation naturelle et la bioremédiation ont également été explorées [112]. La capacité des populations microbiennes à dégrader les DNAPLs ou à en catalyser la dégradation a été caractérisée par plusieurs études [152, 153, 166, 284, 167, 31, 104], en laboratoire et sur site. Ces travaux ont permis l'identification du rôle majeur des populations microbiennes dans la dégradation séquentielle des DNAPLs.

Par ailleurs, la dégradation des DNAPLs peut être ralentie et ces composants sont susceptibles d'être maintenus dans les unités géologiques concernées malgré un traitement à la source. En effet, il a été établi que la diffusion et la sorption des DNAPLs dans les aquitards ou dans la matrice d'un aquifère fracturé peuvent aboutir à la mise en place d'un terme source secondaire, sitôt le gradient de concentration inversé (en réponse à une atténuation naturelle ou un traitement anthropique) [192, 193, 41, 190]. La connaissance et la caractérisation des unités géologiques impactées par la contamination n'en deviennent que plus essentielles puisque les phénomènes de désorption et de rétro-diffusion sont à prendre en compte lors de l'élaboration des stratégies de remédiation. On parlera principalement dans ce manuscrit du devenir des DNAPLs dans les eaux souterraines et unités géologiques mais il est à noter que ces pollutions peuvent atteindre les eaux de surface (sources, interfaces nappe-rivière, etc) et constituent ainsi une problématique pour les eaux de surface également.

Il est aussi important de tenir compte de la nature séquentielle de la dégradation des DNAPLs. En effet, ces molécules sont soumises à la rupture de plusieurs liaisons chimiques avant dégradation complète. Outre la présence d'un environnement favorable à la dégradation de ces solvants, l'efficacité de cette dernière constitue également un paramètre clé de la remédiation, une dégradation incomplète peut aboutir à la formation de produits de dégradation tout autant, si ce n'est plus, dangereux que les composants initialement présents. Par exemple, le chlorure de vinyle constitue un potentiel produit de dégradation de différents composés parents (dichloroéthène, trichloroéthane ou dichloroéthane entre autres), or le caractère cancérigène de ce dernier est largement reconnu. La dégradation du chlorure de vinyle en éthène ne constitue donc qu'un maillon de la chaîne de dégradation mais est primordiale en termes d'impact de la pollution. Ainsi, la dégradation des solvants chlorés est généralement considérée comme complète lorsque les molécules ont été dégradées jusqu'au stade d'éthène (figure 3.1).

Afin de mieux caractériser et comprendre le comportement des DNAPLs, les mesures isotopiques apportent de précieuses informations. L'utilisation de données isotopiques à cette fin s'est d'abord illustrée par l'analyse des signatures isotopiques en ^{13}C et ^{37}Cl sur l'ensemble des espèces de DNAPLs présentes dans le contexte étudié. Ainsi, comparées aux signatures initiales, ces signatures permettent de se rendre compte d'une intensité de dégradation. Cependant le fait de ne pas disposer des signatures propres aux différentes espèces de DNAPLs ne permettait pas d'établir de liens clairs entre ces signatures et les concentrations des DNAPLs : en effet si l'évolution des signatures isotopiques globales étaient connues ainsi que les proportions des espèces de DNAPLs, il était impossible de relier chaque espèce à sa signa-

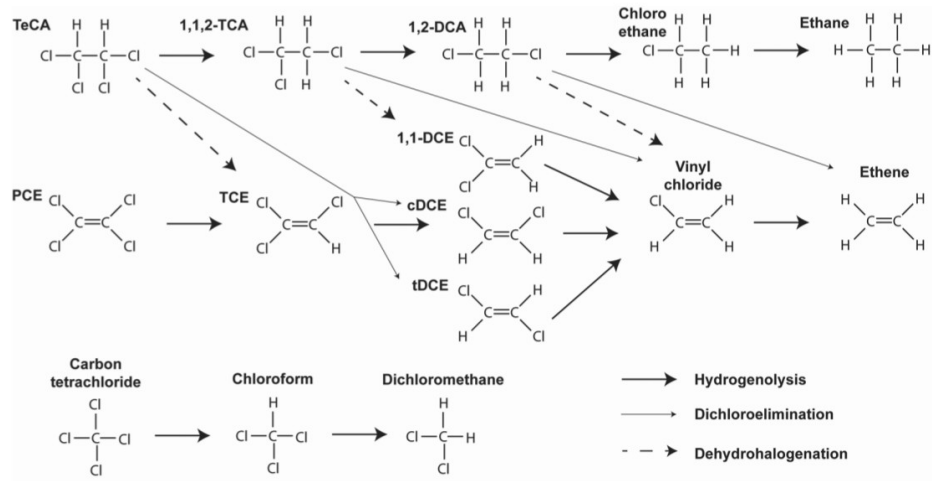


FIGURE 3.1: Possibles chemins de dégradation de différents solvants chlorés, figure extraite de [275]

ture, *i.e* de préciser son influence sur les mesures isotopiques réalisées et de pondérer les contributions des différentes étapes de dégradation. Les progrès analytiques cumulés à la séparation chromatographique des espèces ont permis par la suite de développer l'analyse isotopique composé-spécifique (CSIA : Compound Specific Isotope Analysis) des éléments comme le carbone, le chlore et l'hydrogène [147, 121, 65]. Ces mesures se sont multipliées et constituent un apport considérable pour répondre à ces objectifs. Ces analyses permettent le traçage des sources (les signatures isotopiques variant selon les producteurs et les procédés de fabrication) [263], l'identification des chemins réactionnels de dégradation (biotiques ou non) ainsi que leur quantification [19, 171, 123, 122, 1, 187]. Cependant, en cas de sources complexes ou de chemins réactionnels multiples, les signaux isotopiques, considérés de façon isolée selon l'élément, ne peuvent pas être directement reliés à un processus bien précis et il devient plus complexe d'identifier et quantifier les processus actifs [287, 115]. Le prochain challenge auquel fait face le développement des analyses isotopiques est l'identification des sites atomiques de substitution et la mesure des signatures isotopiques spécifiques aux sites [35, 161, 37, 129, 199, 93].

3.2 Processus de migration et de dégradation

3.2.1 Contrôle des paramètres hydrogéologiques et problématique de rétro-diffusion

Les solvants chlorés et notamment leur fraction dissoute sont soumis aux conditions de transport des unités contaminées et par conséquent sont contrôlés en partie par les paramètres hydrogéologiques du milieu. Certains panaches liés à la dissolution de DNAPLs peuvent atteindre une extension de plusieurs kilomètres [188].

La plupart des aquifères exploités en Amérique du Nord et Europe sont de type granulaire et nombre d'entre eux sont les hôtes de contamination aux DNAPLs [188]. Dans ce type d'aquifères, l'extension latérale que peut montrer une contamination aux DNAPLs dans sa phase libre (immiscible) est influencée par la granulométrie : des grains plus fins auront pour conséquence d'augmenter la pression d'entrée à la rencontre des DNAPLs avec cette unité [137, 188]. Les DNAPLs peuvent avoir un impact sur la perméabilité dans les zones d'accumulation, se logeant préférentiellement dans les pores les plus grands et diminuant de façon importante le flux d'eau dans cette zone et par conséquent la vitesse à la quelle les DNAPLs se dissolvent [188].

Les milieux fracturés (cristallins, karstiques, etc) ne sont pas exempts de contamination aux solvants chlorés. Les réseaux de fractures constituent des chemins privilégiés pour le transport des DNAPLs pouvant ainsi se répandre et traverser des unités d'épaisseur importante rapidement [188, 192]. La distribution hétérogène des fractures, en termes de nombre, d'orientation, de taille et de connectivité, complique de façon considérable la caractérisation et le suivi de la contamination (voire même sa découverte). Les expériences de Schwille [221] ont démontré que pour un même volume de solvants chlorés relargué, ces derniers pouvaient se propager de façon beaucoup plus importante dans un milieu fracturé comparé à un milieu granulaire. Par ailleurs ces études ont montré que la capacité de rétention était bien moindre dans les milieux fracturés testés.

Par ailleurs, la présence de fractures est aussi l'une des causes identifiées permettant la migration des DNAPLs à travers des alternances aquifères-aquitards. Il a en effet été constaté que la présence d'un aquitard (argileux la plupart du temps) sous-jacent à un aquifère contaminé ne représentait pas en soi un gage de préservation des unités situées plus en profondeur. Cette migration peut être le résultat d'hétérogénéités intrinsèques du milieu (fractures mais également de fenêtres stratigraphiques (non continuité de l'unité de faible perméabilité) ou le résultat d'actions anthropiques (forages) [188]. L'étude de l'intégrité des aquitards sous-jacents aux unités abritant des

DNAPLs se révèle donc primordiale pour la compréhension de la migration de la contamination (DNAPLs et phase dissoute) [191].

Parallèlement, dans les milieux poreux fracturés, la migration des DNAPLs et du panache dissous associé à travers les fractures est accompagnée par une diffusion des contaminants dans la matrice. Cette diffusion impacte la migration par le terme puits local de DNAPLs dissous qu'elle représente. Elle induit ainsi et surtout une persistance de la pollution : après disparition des DNAPLs dans les fractures, la rétrodiffusion de la matrice vers la fracture constitue un terme source secondaire qui peut affecter sur le long terme la composition des eaux de fracture [192, 193]. Ce phénomène de rétro-diffusion a également été identifié dans les aquitards, agissant alors comme des éponges le temps de la présence effective de la source principale dans l'aquifère supérieur, avant de se transformer en nouveau terme source libérant les contaminants dans les eaux de l'aquifère supérieur et pouvant perdurer plusieurs siècles [41, 190, 276].

3.2.2 Dégradation

Différentes études ont mis en lumière les chemins de dégradation que pouvaient emprunter les solvants chlorés au cours de leur évolution dans le sous-sol. Ces réactions de dégradation peuvent être différenciées par les processus auxquels elles font appel (substitution, oxydation, réduction, etc) mais également par l'implication possible des populations microbiennes. En effet, ces solvants pouvant être utilisés par les bactéries comme source de carbone mais aussi comme récepteurs ou donneurs d'électrons selon le métabolisme. Ainsi on distingue réactions abiotiques qui peuvent avoir lieu sans nécessairement être catalysées biologiquement et les réactions biotiques qui résultent directement de l'action des bactéries. Cependant le rôle des populations bactériennes peut être indirect par le biais des conditions redox qu'elles contribuent à mettre en place [266, 224].

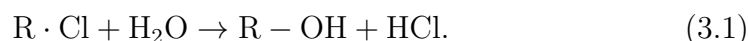
La majorité des réactions observées et étudiées ont lieu au sein d'environnements réducteurs et anaérobiques, majoritaires dans la subsurface, mais certaines réactions peuvent toutefois se produire de façon significative dans des conditions aérobiques et oxydantes. Par exemple, les composés moins halogénés comme le dichloroéthène et le chlorure de vinyle (DCE et VC) seront plus susceptibles d'être dégradés en milieu aérobique que les composés parents dont ils peuvent provenir (tri- et tétrachloroéthène, TCE et PCE) [153]. Toutefois, la dégradation de VC et DCE par oxydation en milieu anaérobique a également été observée et liée à la présence de divers récepteurs d'électrons comme l'acide humique, le fer sous forme ferrique, le manganèse (IV), etc [23, 25, 24]. Les composés plus halogénés (TCE, PCE, et autres

éthanés comme le tétrachloroéthane (TeCA)) sont essentiellement sensibles à la dégradation (biotique et abiotique) en conditions anaérobiques et réductrices [153, 152, 154].

Des conditions réductrices (présence de sulfure d'hydrogène HS^- , d'ions ferreux Fe^{2+} , de biotite, de pyrite, etc) offrent le meilleur potentiel pour la dégradation des solvants chlorés (notamment les plus lourds) via réactions abiotiques. Cependant la mise en place de ces conditions favorables peuvent être le résultat d'une activité microbienne [188, 203].

Deux types majeurs de réactions sont classiquement évoqués lors de l'analyse des réactions de dégradation des DNAPLs : les réactions de substitution (comme l'hydrolyse et la déhydrohalogénéation) et de réduction (comme l'hydrogénolyse et la dihaloélimination).

Dans le cas de l'hydrolyse, l'élément halogéné (chlore dans le cas des solvants chlorés) est remplacé par un groupement OH^- ou un autre nucléophile (par exemple S^-). L'équation de la réaction généralisée de l'hydrolyse par l'eau peut s'écrire



La réaction de déhydrohalogénéation conduit quant à elle à la formation d'une double liaison entre 2 atomes de carbone de la molécule et implique la formation de HCl comme produit de dégradation. Par exemple, pour le dichloroéthane, cette réaction conduit à la formation de chloroéthène (ou chlorure de vinyle, 3.1), [188]



De même, parmi les réactions de réduction les plus observées et mentionnées dans la littérature, on trouve l'hydrogénolyse et la dihaloélimination. L'hydrogénolyse consiste en l'élimination de l'élément halogéné (le chlore ici) et son remplacement par un atome d'hydrogène (figure 3.1). La réaction de dihaloélimination (dichloroélimination ici) consiste en l'élimination de deux atomes de chlore (éléments halogénés) et la création d'une double liaison (figure 3.1). Ces réactions se produisent en conditions anaérobiques et sont la plupart du temps biotiques. Dans ce cas, les composés organiques font office de récepteurs d'électrons pour les bactéries les dégradant [188]. La figure 3.1 montre une chaîne de dégradation multiple, biotique ou abiotique [275], qui sera utilisée dans l'étude de modélisation.

Les populations bactériennes impliquées dans la dégradation des solvants chlorés peuvent toutefois être négativement impactées par des concentrations importantes de contaminants [198] et certains composés (essentiellement les

brominés) qui présentent une toxicité pour ces populations même à plus faible concentration.

Il existe aussi une interdépendance des espèces bactériennes qui dégradent des contaminants et permettent de concert d'aboutir à une dégradation complète. Parmi les classes de bactéries impliquées dans la biodégradation, les plus fréquemment mentionnées dans ces études sont *Dehalobacter*, *Sulfurospirillum*, *Desulfuromonas*, *Desulfitobacterium*, *Clostridium* ou encore *Dehalococcoïdes* [232, 188, 150, 163]. Ces dernières ont également été identifiées comme capable de conduire une déchlorination complète des solvants chlorés, aboutissant à la formation d'éthène comme composé final (considéré non toxique).

3.3 Traçage isotopique des processus de dégradation

La caractérisation et la quantification des processus de dégradation des solvants chlorés s'avèrent souvent complexes. En effet la mesure des produits de dégradation (éthènes, chlore, etc) n'est en général pas suffisamment discriminante quant à la nature des chemins réactionnels et de leur efficacité, d'autant plus qu'ils sont naturellement présents dans nombre de milieux.

La présence de composés intermédiaires comme le chlorure de vinyle (VC) par exemple peut indiquer une dégradation partielle de différents composés parents et ne permet pas une identification précise des chemins réactionnels et de leur importance relative. En effet, le VC peut résulter de processus biotiques distincts comme la déchlorination de dichloroéthène ou de la dichloroélimination de trichloroéthane, ou encore du processus abiotique de déhydrochlorination du dichloroéthane [122]. Le caractère séquentiel de la dégradation des solvants chlorés engendre également la possibilité que les composés parents se dégradent en d'autres intermédiaires que le VC. De plus une présence de chlorure de vinyle dans une source mixte rend l'estimation des réactions de dégradation encore plus épineuse, or la compréhension du système de dégradation d'une contamination aux solvants chlorés est primordiale notamment dans l'évaluation des solutions de remédiation telles que l'atténuation naturelle ou la bioremédiation renforcée [122, 163]. L'évaluation des produits de dégradation du VC (éthène, éthane et CO₂) ne permet pas une estimation sérieuse de la dégradation du VC à cause de leur volatilité [122, 278].

La méthode la plus fréquemment usitée aujourd'hui pour pallier ces complexités est l'utilisation d'analyses isotopiques composé-spécifique (CSIA),

l'évolution des rapports isotopiques de certains éléments pouvant servir à distinguer différents processus et à quantifier leur intensité.

3.3.1 Utilisation des signatures isotopiques : des analyses de mesures...

[122] explique ainsi que la signature isotopique du carbone dans ces différents composés permet d'évaluer les chemins réactionnels effectifs. Les liaisons impliquant un isotope lourd requérant plus d'énergie pour être brisées, les réactions de dégradation (et notamment enzymatiques) rompent préférentiellement les liaisons impliquant un isotope léger, phénomène connu sous le nom d'effet isotopique cinétique (kinetic isotopic effect, KIE) [66, 122]. De ce fait les produits de dégradation présentent un ratio isotopique plus faible que leur précurseur dû au fractionnement lors de la réaction [122]. Différents processus de dégradation présentent des facteurs d'enrichissement distincts [122] et, de ce fait, permettent à partir de données isotopiques de mieux identifier les chemins réactionnels empruntés.

Dans son étude de 2002, [122] a évalué les facteurs d'enrichissement liés à différents processus aboutissant à la formation de VC et a montré que le fractionnement était différent selon le composé parent (cis-DCE, trans-DCE, 1,1-DCE, 1,2-DCA, 1,1,2-TCA, expériences en microcosmes à partir de matériel d'un aquifère contaminé).

[175] ont analysé au sein d'un aquifère contaminé l'évolution des signatures isotopiques de différents composés (PCE et produits de dégradation) et ont démontré que bien que la dissolution de PCE ne présentait pas une grande influence sur l'évolution isotopique de celui-ci, sa dégradation pouvait être indiquée par la présence de produits de dégradation (non contenus dans la source) et l'évolution du rapport isotopique du carbone dans ces produits. De même, dans une étude de [236], des analyses isotopiques composé-spécifique du carbone de plusieurs DNAPLs (TCE, cis-DCE, trans-DCE, VC) ont permis le suivi d'une expérience de bioremédiation renforcée et d'identifier les réactions qui avaient le mieux répondu à la stimulation de l'activité biologique.

Une bonne connaissance des facteurs d'enrichissement est nécessaire à une bonne interprétation des analyses isotopiques. Cependant les conditions des milieux étudiés sont en général différentes et plus complexes que les conditions expérimentales servant à quantifier ces facteurs. [66] mentionne en l'occurrence certains biais comme l'existence de positions non réactives au sein de certaines molécules ou encore de compétition intramoléculaire ayant pour conséquence des effets isotopiques cinétiques apparents différents

selon les positions occupées dans la structure de la molécule. Il propose dans son étude d'évaluer le lien entre les valeurs de KIE déterminées expérimentalement avec les effets apparents (AKIE et facteur d'enrichissement brut) observées sur le terrain. L'étude mentionnée explique également le potentiel de l'utilisation de données isotopiques de plusieurs éléments pour identifier les chemins réactionnels de dégradation même au sein de milieux complexes [66].

L'utilisation des isotopes du chlore paraît toutefois plus complexe que celle des isotopes du carbone du fait du nombre d'atomes de chlore dans les composants étudiés. [124] explique le concept et le cadre mathématique derrière les schémas de fractionnement du chlore dans la dégradation séquentielle de solvants chlorés. Il met également en avant les capacités qu'ont les analyses isotopiques multi-éléments à distinguer différents schémas d'évolution selon le processus mis en jeu, l'utilisation de ces données permettant alors l'identification des réactions de dégradations effectives.

Ce concept a été utilisé par de nombreuses études. Ainsi, [10] ont utilisé les analyses isotopiques composé-spécifique du carbone, de l'hydrogène et du chlore afin de mettre en évidence différents processus en jeu sur un site contaminé aux solvants chlorés. Entre autre, les isotopes du carbone ont permis dans cette étude la mise en évidence de processus de biodégradation, les analyses conjuguées du carbone et du chlore ont permis l'identification des processus de dégradation dominants. [187] ont investigué différentes réactions abiotiques de dégradation du 1,1,1-trichloroéthane (1,1,1-TCA) et les schémas d'évolution isotopique qui leur sont caractéristiques. Ils ont ainsi démontré que les réactions d'hydrolyse, de déhydrohalogénéation, de réduction par fer zéro-valent ou encore d'oxydation par réaction avec du persulfate produisent des signatures carbone-chlore différentes ce qui permet de les distinguer. De même, une méthodologie identique a été appliquée à d'autres types de réactions comme la biodégradation en milieu aérobique du 1,2-dichloroéthane (1,2-DCA) [185]. Une étude du même auteur détaille l'utilisation de mesures isotopiques composé-spécifique du carbone et du chlore pour la caractérisation d'un site complexe. L'approche multi-isotopes a permis à cette étude de caractériser un aquifère fracturé contaminé où le panache des DNAPLs dissous résulte de processus de mélange entre deux sources distinctes. Ces données ont également été utilisées pour analyser le rôle de la biodégradation dans cet aquifère [186].

L'étude de [14] souligne l'influence de bactéries sur la signature bi-isotopique du carbone et du chlore lors de la déchlorination de tétrachloroéthène. Il a été démontré dans cette étude que deux types de bactéries pourtant extrêmement proches d'un point de vue génétique, pouvaient conduire à des signatures isotopiques distinctes. Des observations de terrain ont été confrontées

aux résultats expérimentaux et ont montré des correspondances avec les deux tendances identifiées sur le diagramme isotopique carbone-chlore, montrant ainsi qu'un même processus pouvait exhiber des tendances isotopiques différentes selon la population bactérienne impliquée.

Enfin, le fractionnement isotopique du carbone et du chlore lors des processus de diffusion et de sorption a également été démontré et son impact relatif aux autres processus fractionnant peut s'avérer non négligeable [272], [274].

3.3.2 ... au modèle

Plusieurs des études précédemment mentionnées impliquent également une partie de modélisation de l'évolution des rapports isotopiques des composants étudiés. [258] ont simulé le fractionnement isotopique du carbone lors de la dégradation séquentielle de solvants chlorés en utilisant le code de transport réactif PHREEQC-2 [194]. Ils ont pour cela considéré de façon distincte les espèces avec une composition isotopique différente et traduit le facteur de fractionnement cinétique par le ratio des constantes cinétiques des réactions considérées. Ces simulations ont servi à l'estimation de l'effet de la sorption et l'impact de la variabilité des cinétiques de réactions de dégradations des différents composés. Ce modèle s'est également vu utilisé pour l'interprétation de l'efficacité de la déchloration au sein d'un site contaminé [258].

[124] explique que l'évolution de la signature isotopique du chlore peut être simulée en reproduisant le comportement global des isotopes d'un composant ou en considérant de façon séparée les isotopologues d'un même composant. Les modélisations de transport réactif des solvants chlorés et de leur devenir se sont donc développées en incorporant l'évolution isotopique de plusieurs éléments.

[273] a utilisé conjointement les données isotopiques du carbone d'un site contaminé aux DNAPLs et les résultats d'un modèle de dégradation biotique développé avec COMSOL MULTIPHYSICS et tenant compte du fractionnement isotopique pour les réactions de dégradation implémentées. Les analyses isotopiques de terrain ont montré la réactivité de l'aquitard sous-jacent à l'aquifère contaminé. Les résultats des différents scénarios simulés ont permis d'établir que les observations isotopiques ne pouvaient pas être reproduites par un modèle considérant une dégradation uniforme au sein de l'aquitard mais concordaient avec l'hypothèse d'un aquitard présentant une capacité de dégradation diminuant avec la profondeur, indiquant une répartition hétérogène de l'efficacité de la biodégradation. Par ailleurs, il a été montré dans cette étude que les profils de mesures isotopiques étaient plus sensibles

aux conditions de dégradation que les profils de concentrations, ajoutant de la pertinence à l'utilisation de données isotopiques composé-spécifique pour l'investigation des problématiques de dégradation des DNAPLs [273]. Le même auteur a également démontré que l'utilisation combinée de profils de données CSIA prélevées au sein d'un aquitard contaminé et d'un modèle de transport réactif (ici tenant compte de la sorption, du transport majoritairement diffusif et du fractionnement isotopique) a permis d'identifier les chemins réactionnels expliquant les observations [275]. Ses travaux ont également en évidence le rôle de la rétro-diffusion dans les signatures isotopiques observées sur le terrain [276]. Sur la base des données de ces études, [250] a démontré à l'aide de simulations de transport réactif effectué avec PHT3D [202] que la signature isotopique du carbone dans l'aquifère peut refléter la dégradation des solvants chlorés située dans l'aquitard sous-jacent. En effet les gradients de concentration et la dégradation dans l'aquitard aboutissent à une accumulation dans ce dernier de composant parent dont la signature isotopique du carbone est plus lourde, en raison du fractionnement lors de la dégradation. Ainsi l'auteure explore l'utilisation de données de l'aquifère (plus faciles à acquérir) pour explorer les phénomènes de dégradation ayant lieu dans l'aquitard [250].

Des outils de modélisation spécialisés, comme BIOCHLOR [117], ont également été étendu pour le calcul des ratios isotopiques du carbone et du chlore lors d'une dégradation en chaîne de solvants chlorés. Le modèle de cette étude [117] tient compte du transport des contaminants, de leur sorption et du fractionnement isotopique. Ce modèle a également prouvé son efficacité pour la reproduction de données de terrain et a servi à l'interprétation de signatures bi-isotopiques indiquées par les mesures sur site pour identifier la nature des chemins réactionnels empruntés par les composants.

Ainsi l'utilisation des données isotopiques composé-spécifique a montré toute sa pertinence pour l'identification des processus de dégradation des DNAPLs au travers de données expérimentales et de terrain. Son emploi conjugué aux simulations de transport réactif permet l'investigation de sites complexes par l'exploration et la validation de divers scénarios de dégradation et l'évaluation de l'impact d'autres processus fractionnant tels que la sorption et la diffusion, les simulations offrant une possibilité de déconvoluer des processus menant aux signatures isotopiques observées.

Chapitre 4

Solvants chlorés : cas d'étude et modèles

4.1 Introduction

Ce chapitre détaille au travers de trois sections le développement d'un modèle de migration et de dégradation d'une pollution aux DNAPLs capable de simuler les fractionnements isotopiques du carbone associés. En premier lieu un modèle 1D a été mis en place et calibré sur le modèle existant établi par [275], lui-même validé par des données de terrain. Ce modèle Hytec 1D constitue la base de développement pour deux modèles plus complexes. Tout d'abord le modèle a été étendu en un modèle 2D avec ajout d'une réaction de dégradation supplémentaire et en adaptant certains paramètres hydrogéologiques à des valeurs plus communément rencontrées. Dans un second temps, le modèle a été complexifié afin de prendre en compte le fractionnement des isotopes du chlore au cours des différentes réactions de dégradation. Les détails de développement et les résultats de ces modèles sont présentés dans ce chapitre.

4.2 Construction du modèle Hytec

4.2.1 Modèle 1D d'évolution des concentrations et signatures isotopiques du carbone des DNAPLs contraint par des données de terrain et données expérimentales (Wanner, 2018)

Pour la construction d'un modèle de base, les simulations réalisées avec Hytec ont tout d'abord été calibrées sur un modèle 1D précédemment réalisé par [275], lui même contraint par des données de terrain. Le modèle de [275] a été établi en premier lieu pour explorer les capacités des analyses CSIA à différencier les chemins de dégradation au sein d'un aquitard et à quantifier leur cinétique.

Caractéristiques hydrogéologiques du site d'étude

Le site dont cette étude fait l'objet se situe à Florence, en Caroline du Sud, États-Unis. Il s'agit d'un ancien site industriel où la production de matériel synthétique faisait appel à l'utilisation de différents composés organiques [275, 89]. Le site d'étude est constitué d'un aquifère reposant sur un aquitard d'une épaisseur comprise entre 0.8 et 1.2 m [275, 89]. L'aquifère en question est sableux, constitué de plusieurs unités différenciables par une présence relative d'argile et ses eaux ont montré des conditions légèrement réductrices (potentiel redox entre 150 et 300 mV ainsi qu'un pH acide (entre 4.0 et 5.6) [275, 89]. L'aquitard est quant à lui argileux, constitué majoritairement de montmorillonite, d'illite et de kaolinite [113, 275]. La conductivité hydraulique dans les différentes unités de l'aquifère a été évaluée entre 4.8×10^{-5} et 5.6×10^{-9} m/s tandis que la conductivité hydraulique de l'aquitard a été évaluée à 7.0×10^{-11} m/s. Une importante concentration en matière organique de 1.67 % a également été observée dans l'aquitard [89]. Une contamination de l'aquifère par un mélange de DNAPLs a eu lieu sur le site entre les années 1961 et 1972, aboutissant à la formation d'un panache de contaminants en aval de la source et, avec le temps, à une diffusion de ces polluants dans l'aquitard sous-jacent [275]. En 2007, du fer zéro-valent ainsi que de la bentonite ont été mélangés à la source afin de diminuer la conductivité hydraulique autour de celle-ci et de favoriser la dégradation de solvants chlorés.

Types et concentrations des DNAPLs identifiés

La contamination initiale sur site s'est faite par un mélange de différents solvants chlorés contenant du TeCA (tétrachloroéthane), du CF (chlo-

roforme), du CT (tétrachlorure de carbone) et du PCE (tétrachloroéthène) en moindre proportion [275]. Les composés présents initialement lors de la contamination sont susceptibles d'être dégradés via différents processus (hydrogénolyse, dichloroélimination, déhydrohalogénéation). Certains composés présentent plusieurs voies de dégradation aboutissant à des composés différents, et certains produits de dégradation peuvent résulter de la dégradation de composés différents [275] : chaînes complexes à parents multiples et produits multiples 3.1.

Les données de deux forages ont été exploitées dans l'étude mentionnée et sont situés à 3.5 (C-10) et 22 m (C-9) respectivement de la source. L'eau de l'aquifère mais également l'eau porale de l'aquitard a été analysée, fournissant des données de concentration et signature isotopique [275]. Dans l'aquifère et proche de la source (à 3.5m de la source), les analyses ont révélé des concentrations importantes de TeCA, TCE (trichloroéthène), CF et CT dont les maxima (2735, 250, 1172 et 662 $\mu\text{g/g}$ respectivement) se situaient à environ 15 cm de l'interface aquifère-aquitard [275]. Ces composés ont également présenté des concentrations importantes proches de l'interface mais cette fois dans l'aquitard (forage C-10 à 3.5m en aval de la source). Ces espèces ont également été retrouvées dans l'aquitard plus en aval de la source (forage C-9, 22m de la source) présentant toutefois des concentrations deux ordres de grandeurs plus bas qu'au niveau de C-10 [275].

Cette étude a également mis en évidence la présence dans l'aquitard de cDCE (cis-dichloroéthène), tDCE (trans-dichloroéthène) et DCM (dichlorométhane) qui n'ont pas été identifiés dans l'aquifère. Les maxima de concentration dans l'aquitard et proche de la source ont tous été localisés entre 10 et 35 cm sous l'interface avec l'aquifère et les mesures de concentration ont également montré une profondeur de pénétration des polluants décroissante avec l'éloignement à la source [275]. L'étude indique qu'au sein de l'aquitard et proche de la source (C-10) des concentrations maximales de 265, 305, 90, 39, 12, 4.1 et 0.2 $\mu\text{g/g}$ ont été mesurées pour les composés TeCA, CF, DCM, TCE, cDCE, tDCE et CT respectivement [275].

La présence importante de TCE au sein de l'aquifère, composé absent de la source initiale, a permis aux auteurs de souligner que ce produit de dégradation provenait vraisemblablement de la déhydrohalogénéation du TeCA, processus abiotique [63, 11, 42, 153]; la quantité de PCE (autre précurseur possible) se serait pas assez importante pour expliquer les quantités de TCE relevées. De même, la présence de cDCE, tDCE et DCM dans l'aquitard a permis aux auteurs de mettre en lumière que les processus de dégradation effectifs sur ce site n'étaient pas distribués de façon homogène entre les deux unités. Les profils de concentrations établis présentent une diminution des concentrations à partir du maximum à la fois vers le bas de l'aquitard et vers

l'interface aquifère-aquitard ; ils traduisent l'effet de rétro-diffusion se produisant lorsque le gradient de concentration s'inverse suite à un changement des apports de la source [275, 41].

Signature isotopiques des DNAPLs

Les solvants chlorés identifiés sur le site ont également fait l'objet d'analyses CSIA concernant leur composition isotopique en carbone [275]. Au plus proche de la source (C-10), le TeCA s'est avéré être l'espèce la plus enrichie en ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}_{\text{TeCa}} = -24.2\text{‰}$) comparée aux autres [275]. Le fait que le $\delta^{13}\text{C}$ du TeCA n'évolue que peu en aval de la source a permis aux auteurs de soutenir l'hypothèse que la déhydrohalogénéation du TeCA en TCE ne se produisait que proche ou dans la source. Concernant les profils isotopiques dans l'aquitard, tous les composés parents présents dans la source (TeCA, CT, CF) montrent un $\delta^{13}\text{C}$ augmentant dans l'intervalle des 20 premiers centimètres sous l'interface aquifère-aquitard et présentant des valeurs supérieures à ce qui pourrait être attendu en considérant uniquement le fractionnement lié aux processus physiques (diffusion et sorption). Ceci témoigne des processus de dégradation opérant dans l'aquitard [275]. De la même façon, l'enrichissement en ^{13}C de produits de dégradation comme le TCE et le cDCE indique également leur dégradation au sein de l'aquitard. Les résultats des simulations de cette étude sont illustrés aux figures 4.1 et 4.2.

Différents types de populations bactériennes

L'étude de [275] présente également les résultats d'analyses des populations bactériennes présentes dans les échantillons récoltés. Ces analyses ont montré la présence au sein de l'aquitard de différentes familles de bactéries : *Dehalococcoides spp.*, *Sulfurospirillum*, *Acetobacterium* et *Delftia genera* [275]. Dans l'aquifère, les mêmes familles ont pu être identifiées exceptée *Sulfurospirillum*. La capacité de ces populations bactériennes à dégrader les solvants chlorés est connue et elles peuvent intervenir dans l'hydrogénolyse séquentielle (biotique et métabolique) des éthènes mentionnés ainsi que dans la dichloroélimination du TeCA [275, 157, 155, 111, 189, 209, 105, 240, 44, 182, 196]. La présence significative de ces espèces dans les échantillons appuie leur rôle dans la dégradation biotique des solvants dans l'aquitard bien que les processus abiotiques ne peuvent être complètement écartés [275].

Paramètres pour la simulation numérique et résultats

Les simulations numériques 1D réalisées par [275] pour la reproduction des données de concentration et signature isotopique ont tenu compte d'un

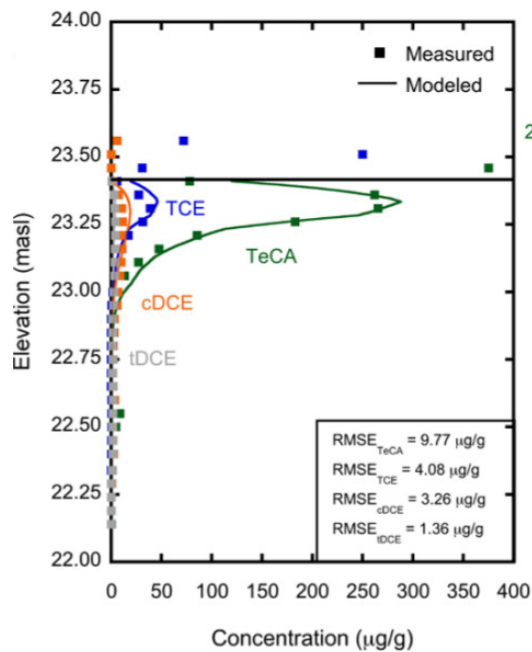


FIGURE 4.1: Évolution des concentrations en TeCa, TCE, cDCE et tDCE sur le profil 1D (mesures en points et modèle en ligne continue). Figure extraite de [275]

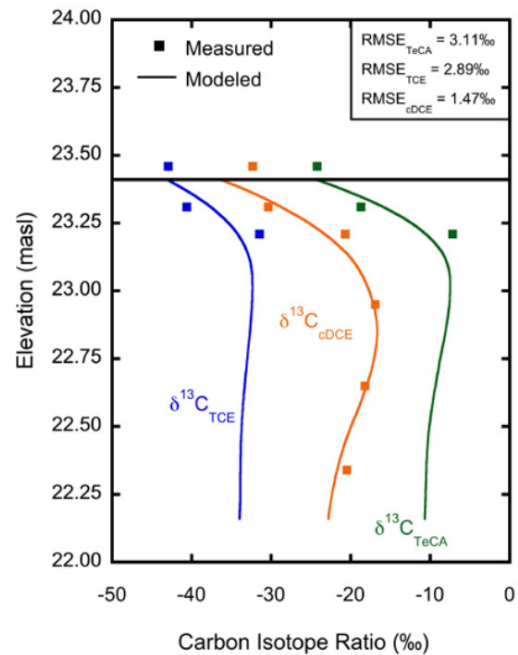


FIGURE 4.2: Évolution du rapport isotopique du carbone des différents solvants chlorés sur le profil 1D (mesures en points et modèle en ligne continue). Figure extraite de [275]

transport uniquement diffusif dans l'aquitard, sur une durée de 48 ans (du début de la contamination à la date de prélèvement des échantillons) et en deux points du site étudié (forages C-10 et C-9). Ces simulations ont été réalisées avec Comsol Multiphysics. [275] ont modélisé les concentrations et compositions isotopiques de tous les composants mentionnés ci-dessus (TeCA, TCE, cDCE, tDCE, CT, CF et DCM) en deux endroits du site (forages C-10 et C-9). Le but était ici de construire un modèle de base avec le code Hytec pour ensuite le modifier et le complexifier. L'objectif était ainsi de reproduire le modèle pour les espèces de la première chaîne de dégradation (TeCA, TCE, cDCE et tDCE) au profil en C-10 uniquement.

Les paramètres physiques utilisés par [275] et repris dans le modèle Hytec pour la modélisation 1D sont renseignés dans la table 4.1.

De même, les réactions de dégradation et cinétiques associées en C-10 utilisées (après calibration) ainsi que les facteurs d'enrichissement ϵ des réactions de dégradation (avant et après calibration) sont regroupées dans les tables 4.2 et 4.3. La calibration du modèle a également montré que les cinétiques de dégradation étaient plus importantes au sein des 35 premiers centimètres de

TABLE 4.1: Paramètres physiques de l'aquitard utilisés par [275]

| Paramètre | Unité | Valeur | Référence |
|----------------------------------|-------------------|--------------------------|-----------|
| Porosité | - | 0.50 | [89] |
| Tortuosité | - | 0.10 | [89] |
| Masse volumique sèche | g/cm ³ | 1.2481 | [89] |
| Masse volumique saturée | g/cm ³ | 1.7854 | [89] |
| Vitesse de transport (advection) | cm/an | 0.04 | [89] |
| Coefficient de diffusion TeCA | m ² /s | 8.50 × 10 ⁻¹⁰ | [109] |
| Coefficient de diffusion TCE | m ² /s | 8.30 × 10 ⁻¹⁰ | [109] |
| Coefficient de diffusion cDCE | m ² /s | 1.13 × 10 ⁻⁹ | [109] |
| Coefficient de diffusion tDCE | m ² /s | 1.19 × 10 ⁻⁹ | [109] |

l'aquitard [275]. Les constantes cinétiques k ont donc été multipliées par une fonction dite en « en marche d'escalier » lissée (Figure 4.3), comprise entre 1 à l'interface aquifère-aquitard et 0 à 1m de profondeur dans l'aquitard, pour simuler la décroissance de l'activité microbienne avec une profondeur croissante. Cette fonction est notée $step(z)$ [275]. Ainsi la loi cinétique employée est telle que :

$$\frac{d[E]}{dt} = k \cdot step(z) \cdot [E] \quad (4.1)$$

Deux isotopologues par espèce ont été considérés distinctement dans cette étude (ex : ¹²TeCA et ¹³TeCA). Il est à noter que les isotopologues contenant deux ¹³C ont été négligés de par la faible abondance de cet isotope du carbone (1.1%) [275]. Le fractionnement isotopique lié à ces réactions se traduit par des cinétiques différentes appliquées selon l'isotopologue en question : par exemple, l'isotopologue ¹³TeCA a une constante de cinétique équivalente à celle du ¹²TeCA multiplié par le coefficient de fractionnement α_{kin} [275].

Le fractionnement induit par phénomène diffusif a également été pris en compte dans cette étude 4.4 [275]

La sorption a été modélisée en supposant une sorption à l'équilibre, sans compétition entre espèces, en prenant en compte une variation avec la profondeur, traduisant la variation du taux de matière organique (f_{OC}) dans les prélèvements [275]. Les coefficients de partitionnement K_{OC} entre le carbone organique du sol et l'eau utilisés dans ce modèle sont détaillés dans le tableau 4.5. Le coefficient de partitionnement à l'équilibre pour la sorption est

TABLE 4.2: Réactions implémentées et constantes cinétiques en C-10 utilisées par [275]. Les valeurs des constantes cinétiques sont maximales à l'interface aquifère-aquitard puis diminuent en suivant la fonction $step(z)$ (figure 4.3)

| Réaction | Constante cinétique max | Unité |
|---|-------------------------|----------|
| $TeCA + H_2 \rightarrow 0.75cDCE + 0.25tDCE + 2H^+ + 2Cl^-$ | 3.08×10^{-9} | s^{-1} |
| $TCE + H_2 \rightarrow cDCE + H^+ + Cl^-$ | 3.14×10^{-9} | s^{-1} |
| $cDCE + H_2 \rightarrow VC + H^+ + Cl^-$ | 6.98×10^{-9} | s^{-1} |
| $tDCE + H_2 \rightarrow VC + H^+ + Cl^-$ | 1.27×10^{-8} | s^{-1} |

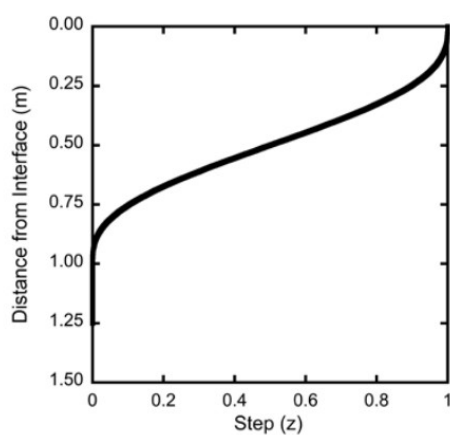


FIGURE 4.3: Fonction dite en « en marche d'escalier » lissée traduisant l'activité microbienne décroissante avec la profondeur, multipliant les constantes cinétiques. Figure extraite de [275].

TABLE 4.3: Facteurs d'enrichissement isotopiques des réactions de dégradation utilisés par [275]

| Facteur d'enrichissement isotopique | Unité | Valeur | Référence | Valeur après calibration en C-10 |
|-------------------------------------|-------|-----------------|-------------|----------------------------------|
| $\epsilon_{deg}TeCA$ | ‰ | -16.00 +/- 4.70 | [63], [116] | -20.00 |
| $\epsilon_{deg}TCE$ | ‰ | -13.50 +/- 5.10 | [273] | -13.40 |
| $\epsilon_{deg}cDCE$ | ‰ | -19.40 +/- 5.40 | [273] | -19.90 |

TABLE 4.4: Facteurs d'enrichissement isotopique diffusif utilisés par [275]

| Facteur d'enrichissement isotopique diffusif | Unité | Valeur | Référence |
|--|-------|----------------|-----------|
| $\epsilon_{\text{diff}}^{\text{TeCA}}$ | ‰ | -0.17 +/- 0.06 | [272] |
| $\epsilon_{\text{diff}}^{\text{TCE}}$ | ‰ | -0.22 +/- 0.06 | [272] |
| $\epsilon_{\text{diff}}^{\text{cDCE}}$ | ‰ | -0.25 +/- 0.06 | [272] |
| $\epsilon_{\text{diff}}^{\text{tDCE}}$ | ‰ | -0.25 +/- 0.06 | [272] |

TABLE 4.5: Coefficients de partitionnement carbone organique - eau utilisés par [275]

| Coefficient de partitionnement | Unité | Valeur | Référence |
|--------------------------------|-------|--------|-----------|
| $K_{\text{OC}}^{\text{TeCA}}$ | L/Kg | 118 | [219] |
| $K_{\text{OC}}^{\text{TCE}}$ | L/Kg | 126 | [219] |
| $K_{\text{OC}}^{\text{cDCE}}$ | L/Kg | 86 | [219] |
| $K_{\text{OC}}^{\text{tDCE}}$ | L/Kg | 50 | [219] |

donc égal au produit de K_{OC} (L/Kg) et f_{OC} . Le f_{OC} a été discrétisé sur la profondeur en fonction des résultats d'analyses effectuées sur les échantillons de l'aquitard et varie en C-10 entre 0 et 3‰ (minimum au point de mesure le plus profond et maximum au point de mesure le plus proche de l'interface aquifère-aquitard) [275]. Afin de simuler le fractionnement isotopique lié à la sorption des espèces, un coefficient d'enrichissement de -0.40‰ a été appliqué aux constantes de sorption, de façon identique à toutes les espèces [275, 274].

Les conditions aux limites du modèle 1D (de l'aquitard) sont une composition isotopique constante pour les espèces présentes à limite supérieure (interface aquifère-aquitard), correspondant aux mesures réalisées (Tableau 4.6) [275]. Les concentrations, quant à elles, résultent de la calibration du modèle (Tableau 4.7).

4.2.2 Construction d'un modèle 1D avec Hytec

Paramètres hydrogéologiques du modèle

Un modèle 1D vertical de l'aquitard correspondant au modèle de [275] a été développé avec Hytec. Ce modèle simule sur un domaine de 1 m sur 1 m

TABLE 4.6: Rapports isotopiques en C-10 utilisés en condition à la limite à l'interface aquifère-aquitard dans le modèle 1D de [275]

| Composant | Unité | Valeur |
|-----------|-------|--------|
| TeCA | ‰ | -24.2 |
| TCE | ‰ | -43.0 |
| cDCE | ‰ | -29.0 |

TABLE 4.7: Concentrations à la limite (interface aquifère-aquitard) en C-10 après calibration, modèle de [275]

| Composant | Unité | Valeur |
|--|-------|--------|
| <i>Durant la présence de la source (0-12ans)</i> | | |
| TeCA | mg/L | 1450 |
| TCE | mg/L | 220 |
| cDCE | mg/L | 0.0 |
| tDCE | mg/L | 0.0 |
| <i>Après traitement de la source (12-48ans)</i> | | |
| TeCA | mg/L | 290 |
| TCE | mg/L | 44 |
| cDCE | mg/L | 0.0 |
| tDCE | mg/L | 0.0 |

TABLE 4.8: Paramètres physiques pour la modélisation de l'aquitard avec Hytec

| Paramètre | Unité | Valeur |
|----------------------------------|-------------------|--------------------------|
| Porosité | - | 0.50 |
| Vitesse de transport (advection) | cm/an | 0 |
| Coefficient de diffusion | m ² /s | 8.55 × 10 ⁻¹² |
| Conductivité hydraulique | m/s | 7.0 × 10 ⁻¹¹ |

l'évolution des concentrations et des signatures isotopiques. Les dimensions des mailles utilisées sont de 1x1 cm. Les paramètres physiques de ce modèle sont renseignés dans le tableau 4.8 et issus de [275].

Il a été nécessaire d'ajuster le coefficient de diffusion afin de parvenir à reproduire avec Hytec les résultats de [275]. Ainsi il diffère de celui utilisé dans le modèle de référence (8.55×10^{-12} m²/s contre environ 1.0×10^{-9} m²/s).

Il est à noter qu'un coefficient de diffusion global a été considéré dans le modèle Hytec et non un coefficient par espèce comme dans Comsol. De fait, aucun fractionnement isotopique diffusif n'a été pris en compte. Les résultats du modèle de référence ont montré que le rôle de ce fractionnement sur la signature isotopique du carbone dans les espèces considérées était faible, étant données les valeurs des facteurs d'enrichissement utilisés pour la diffusion (table 4.8). Ceci a donc conduit à considérer que le fractionnement isotopique associé à la diffusion pouvait être négligé.

Implémentation des réactions de dégradation

Les réactions de dégradation ont été implémentées en considérant chaque isotopologue concerné (un isotopologue ¹²C et ¹³C par espèce) comme une composante de base. Les réactions sous contrôle cinétiques ont été développées dans le code Hytec pour les précipitations de minéraux, et ne fonctionnent pas toujours de manière robuste pour les réactions aqueuses. Pour simuler la dégradation cinétique d'un composé en phase aqueuse, une réaction de précipitation d'un minéral « factice » a ainsi été utilisée, dont la réaction de précipitation génère les produits de dégradation. Par exemple, pour simuler la dégradation du TCE en cDCE, le minéral *degTCE* a été introduit et sa réaction de formation est la suivante :



L'utilité de cette méthode, outre le fait de pouvoir simuler des réactions en chaîne avec une approche composante de base, réside dans le fait que le minéral factice précipité (inerte) permet le traçage de la réaction dans le domaine. Les masses volumiques des minéraux factices, intermédiaires de modélisation des réactions, sont définies à une valeur très faible de 1 kg/m^3 , ce qui permet une influence négligeable de leur précipitation dans le modèle hydrogéologique, si tant est que la rétroaction de la chimie sur la porosité n'est pas activée dans le modèle, ce qui est le cas ici. Ces réactions de précipitations sont implémentées avec la stoechiométrie propre à chaque réaction de dégradation et possèdent des cinétiques de réactions distinctes, correspondant à la cinétique des réactions de dégradation du modèle de référence [275].

De la même façon, le fractionnement isotopique est implémenté par des cinétiques différentes selon les isotopologues. Les constantes cinétiques des isotopologues lourds (contenant un ^{13}C) sont calculées grâce aux facteurs d'enrichissement calibrés par [275] et listés en Table 4.3. L'absence de valeur pour le facteur d'enrichissement lors de la dégradation du tDCE dans le modèle de référence implique deux constantes cinétiques identiques pour les deux isotopologues de cette espèce. Les détails des réactions implémentées via minéraux fictifs sont fournies dans le tableau 4.9.

TABLE 4.9: Réactions implémentées et constantes cinétiques (k) utilisées avec Hytec

| | Composition du minéral intermédiaire | k (mol/m ² /s) |
|--------------|--|----------------------------|
| deg_TeCA | $\rightleftharpoons \text{TeCA}, \text{H}_{2(aq)}, -2 \text{H}^+, -2 \text{Cl}^-, -0.75 \text{cDCE}, -0.25 \text{tDCE}$ | 3.08×10^{-09} |
| 13C_deg_TeCA | $\rightleftharpoons 13\text{C_TeCA}, \text{H}_{2(aq)}, -2 \text{H}^+, -2 \text{Cl}^-, -0.75 13\text{C_cDCE}, -0.25 13\text{C_tDCE}$ | 3.018400×10^{-09} |
| | deg_TCE $\rightleftharpoons \text{TCE}, \text{H}_{2(aq)}, -\text{H}^+, -\text{Cl}^-, -\text{cDCE}$ | 3.14×10^{-09} |
| 13C_deg_TCE | $\rightleftharpoons 13\text{C_TCE}, \text{H}_{2(aq)}, -\text{H}^+, -\text{Cl}^-, -13\text{C_cDCE}$ | 3.097924×10^{-09} |
| | deg_cDCE $\rightleftharpoons \text{cDCE}, \text{H}_{2(aq)}, -\text{H}^+, -\text{Cl}^-, -\text{VC}$ | 6.98×10^{-09} |
| 13C_deg_cDCE | $\rightleftharpoons 13\text{C_cDCE}, \text{H}_{2(aq)}, -\text{H}^+, -\text{Cl}^-, -13\text{C_VC}$ | 6.841098×10^{-09} |
| | deg_tDCE $\rightleftharpoons \text{tDCE}, \text{H}_{2(aq)}, -\text{H}^+, -\text{Cl}^-, -\text{VC}$ | 1.27×10^{-08} |
| 13C_deg_tDCE | $\rightleftharpoons 13\text{C_tDCE}, \text{H}_{2(aq)}, -\text{H}^+, -\text{Cl}^-, -13\text{C_VC}$ | 1.27×10^{-08} |

Afin que les cinétiques soient cohérentes entre le modèle Hytec développé et le modèle de référence de [275], les surfaces spécifiques des minéraux intermédiaires ont été fixées arbitrairement à $1 \text{ m}^2/\text{L}$.

Pour tenir compte de la décroissance de l'activité bactérienne avec la profondeur, le terme $step(z)$ utilisé par [275] a été introduit dans Hytec par un *W-term* (1.2.3). Ce terme catalyseur de la réaction est donc fixé sur un minéral fictif dont la concentration est ajustée en fonction de la profondeur z . La concentration ajustée de ce minéral fictif permet de traduire la concentration de la biomasse active (bactéries).

L'aquitard modélisé est divisé en 20 couches de 5 cm. Chacune de ces couches est définie spécifiquement dans Hytec et se voit attribuer une concentration spécifique d'un minéral $Stepz$. Ce minéral et sa concentration en fonction de la profondeur correspondent à la discrétisation de la fonction $step(z)$ (figure 4.3). Ces valeurs ont été calculées en approchant la fonction $step(z)$ utilisée dans le modèle de référence par la fonction $S(z) = 1 - (3z^2 - 2z^3)$ où z représente la profondeur en m. La valeur attribuée à chaque couche de l'aquitard correspond à la valeur de $S(z)$ calculée en son centre (par exemple, valeur calculée en $z=0.025$ m pour la première maille).

Sorption sur la matière organique

La sorption sur la matière organique a été simulée dans le modèle Hytec de la façon suivante. À l'instar de l'activité microbienne, le taux de matière organique (f_{OC} dans le modèle de référence) a été simulé en fonction de la profondeur par un minéral représentatif de la matière organique appelé *Org*. Les sites de sorption de la matière organique ont tout d'abord été définis comme étant saturés par une espèce quelconque (appelée *Alibi*) par souci de cohérence avec le formalisme de description de la sorption et des échanges cationiques dans Hytec. La valeur de cette concentration a été initialisée uniformément dans le domaine à une valeur de 2 mol/L , valeur arbitraire car dans le but de modéliser un processus de sorption sans compétition, le nombre de sites de sorption (capacité d'échange CE) a été implémenté à 1 mol/m^2 , valeur très élevée. Les coefficients de partitionnement renseignés en L/kg dans l'étude de [275] ont permis le calcul des constantes thermodynamiques de sorption (notées K_{sorp}) pour la modélisation à l'équilibre. Ainsi les constantes K_{sorp} utilisées dans Hytec sont calculées grâce à la formule suivante :

$$K_{\text{sorp}} = \frac{K_{\text{OC}} \cdot \rho_{\text{wet}} \cdot [\text{Alibi}] \cdot}{A \cdot \omega \cdot CE \cdot S_s} \quad (4.3)$$

où ρ_{wet} correspond à la masse volumique saturée du milieu ($1.7854 \text{ kg}_r/\text{L}_r$, r pour roche), $[\text{Alibi}]$ à la concentration aqueuse (2 mol/L) de l'espèce *Alibi*, ω

TABLE 4.10: Constantes thermodynamiques de sorption des DNAPLs modélisés sur la matière organique

| DNAPLs | K_{OC} (L/Kg) | K_{sorp}^{12C} | K_{sorp}^{13C} |
|--------|-----------------|----------------------------|----------------------------|
| TeCA | 118 | 8.4270880000×10^4 | 8.4237171648×10^4 |
| TCE | 126 | 8.9984160000×10^4 | 8.9948166336×10^4 |
| cDCE | 86 | 6.1417760000×10^4 | 6.1393192896×10^4 |
| tDCE | 50 | 3.5708000000×10^4 | 3.5693716800×10^4 |

correspond à la porosité ($0.5 L_w/L_r$, w pour eau), CE à la capacité d'échange de la matière organique (1 mol/m^2 , défini arbitrairement) et Ss ($1 \text{ m}^2/\text{g}$ également défini arbitrairement) à la surface spécifique de la matière organique *Org*. A correspond au facteur qui permet le lien entre les K_{sorp} définies dans Hytec, qui sont par définition uniformes dans le domaine, et la variation de teneur en matière organique en fonction de la profondeur (simulé par le minéral *Org*). Le rôle et l'utilisation de ce facteur sont détaillés au paragraphe suivant. Les constantes K_{sorp} des isotopologues lourds (contenant un ^{13}C) ont été calculées en utilisant le facteur d'enrichissement employé dans l'étude de [275] ($\epsilon = 0.4\text{‰}$). Cette valeur correspond donc au facteur de fractionnement $\alpha = 0.9996$ qui a été multiplié aux K_{sorp} des isotopologues légers pour obtenir les constantes assignées aux isotopologues lourds (table 4.10).

Pour représenter les variations du taux de matière organique en fonction de la profondeur, la concentration du minéral *Org* a été calculée comme étant égale au produit du facteur A intervenant dans le calcul des K_{sorp} et de la teneur en matière organique f_{OC} renseignée dans l'étude de [275] (table 4.11). Cette astuce de simulation permet de traduire des constantes de sorption qui varient en fonction de la profondeur dans l'étude de [275], les coefficients de partage à l'équilibre pour la sorption (K_d) sont définis comme le produit des coefficients de partage carbone organique - eau (K_{OC}) et de la teneur en matière organique en fonction de la profondeur (f_{OC}), ce qui aboutit à des constantes variant en fonction de la profondeur. Afin de traduire ces variations dans Hytec, deux méthodes ont été envisagées : la première consiste à définir un minéral correspondant à la matière organique différent pour chaque couche et d'y associer les constantes de sorption. Il aurait été nécessaire dans ce cas de définir 20 minéraux différents, possédant chacun 8 sites de sorption (un par isotopologue considéré). La deuxième méthode, et celle qui a été retenue, consiste à utiliser la concentration du minéral *Org* mimant la matière organique comme paramètre de variation

TABLE 4.11: Teneur en matière organique et concentration du minéral *Org*

| Profondeur depuis l'interface (m) | f_{OC} (%) | Facteur A | Concentration <i>Org</i> (mol/L) |
|---|--------------|-----------------|----------------------------------|
| 0 | 0.5 | 1×10^9 | 5000000 |
| 0.074 | 2.055 | | 20550000 |
| 0.125 | 2.48 | | 24800000 |
| 0.177 | 1.607 | | 16070000 |
| 0.226 | 1.517 | | 15170000 |
| 0.278 | 1.405 | | 14050000 |
| 0.33 | 1.497 | | 14970000 |
| 0.379 | 1.815 | | 18150000 |
| 0.43 | 1.645 | | 16450000 |
| 0.482 | 1.6 | | 16000000 |
| 0.531 | 1.59 | | 15900000 |
| 0.634 | 1.655 | | 16550000 |
| 0.735 | 1.345 | | 13450000 |
| 0.836 | 1.43 | | 14300000 |
| 0.939 | 2.025 | | 20250000 |
| 1.04 | 1.4 | | 14000000 |

en fonction de la profondeur. Pour ce faire, le facteur A a été défini. La quantité de DNAPLs sorbés dépendant du produit des constantes K_{sorp} et de la quantité disponible du minéral sorbant, le facteur A disparaît lors du calcul de la quantité de DNAPLs fixée. Cependant, afin de permettre un maintien de la précision numérique, le facteur A a été fixé à 1×10^{09} . De cette façon, le minéral *Org* traduit les variations de matière organique et son ordre de grandeur (aberrant chimiquement), qui est uniquement lié à la précision numérique, se voit rectifié par la présence du facteur A au dénominateur de l'équation 4.3 de calcul des constantes K_{sorp} .

Les conditions aux limites du modèle Hytec sont identiques à celles employées dans le modèle de [275]. Ainsi les compositions isotopiques renseignées dans le tableau 4.6 ont été réutilisées ici. En l'absence de valeur pour l'es-

pèce tDCE, la valeur du rapport isotopique du carbone pour cette espèce a été dupliquée de celle du rapport de cDCE (-29%). Les conditions en concentration des isotopologues légers utilisées dans le modèle Hytec sont celles décrites dans le tableau 4.7, converties en mol/L pour le fichier d'entrée Hytec. Les concentrations des isotopologues lourds pour cette condition limite supérieure ont été calculées grâce à ces valeurs et celles des rapports isotopiques initiaux de la façon suivante :

$$C_{13_{isotopologue}} = (\delta^{13}C + 1) \cdot R_{std} \cdot C_{12_{isotopologue}} \quad (4.4)$$

où $C_{13_{isotopologue}}$ désigne la concentration en isotopologue lourd pour un espèce donnée, $C_{12_{isotopologue}}$ en isotopologue léger, δ la signature isotopique et R_{std} le rapport standard $\frac{^{13}C}{^{12}C}$ (référence PDB, $R_{std} = 0.0112372$).

Résultats

Les résultats de concentration présentés correspondent à la concentration sorbée dans l'aquitard de façon à permettre la comparaison avec les résultats de l'étude de [275], dont le modèle reproduit les concentrations mesurées au sein des échantillons prélevés directement dans l'aquitard (hydrocarbures chlorés extraits et dilués par méthanol [275]). Les concentrations sont exprimées en $\mu\text{g/g}$ du fait que l'eau contenue dans les argiles de l'aquitard est plus difficile à échantillonner.

Les résultats sont présentés sous forme de profils à 48 ans, c'est à dire après la phase initiale de pollution (12 ans) puis la phase de lessivage après la remédiation (encapsulation de la source, *i.e.* disparition de la source dans le modèle). Les profils de concentration obtenus avec Hytec montrent, à l'instar des résultats de simulation réalisées par [275], des pics de concentration des différents hydrocarbures chlorés en présence se situant à une dizaine de centimètres sous l'interface aquifère-aquitard (figure 4.4). De même la concentration maximale est observée pour le TeCA présentant un maximum à environ $300 \mu\text{g/g}$, conformément aux résultats de l'étude de [275]. La concentration de TCE quant à elle montre au sein des deux simulations un maximum de concentration d'environ $50 \mu\text{g/g}$. La concentration de cDCE atteint les $25 \mu\text{g/g}$ lors des simulations réalisées par [275] et les dépasse dans les simulations Hytec mais tout en restant inférieure à la concentration de TCE. Enfin, la concentration en tDCE reste inférieure à $15 \mu\text{g/g}$ dans les deux études. Les courbes des résultats obtenus avec Hytec montrent deux pics de concentrations pour chaque espèce exceptée le tDCE tandis que les courbes du modèle de [275] montrent des maximums uniques. Les tests réalisés ont montré que la résolution du maillage avait un impact sur la tendance des courbes : en

effet, le maillage utilisé pour les résultats décrits ici est constitué de cellules carrées de 1 cm de côté. Le même modèle a été testé avec des cellules de 5 cm de côté (figure 4.5 : les courbes de concentrations ne montraient qu'un maximum cependant cela induisait un écart plus important entre le modèle Hytec et le modèle de référence concernant les signatures isotopiques.

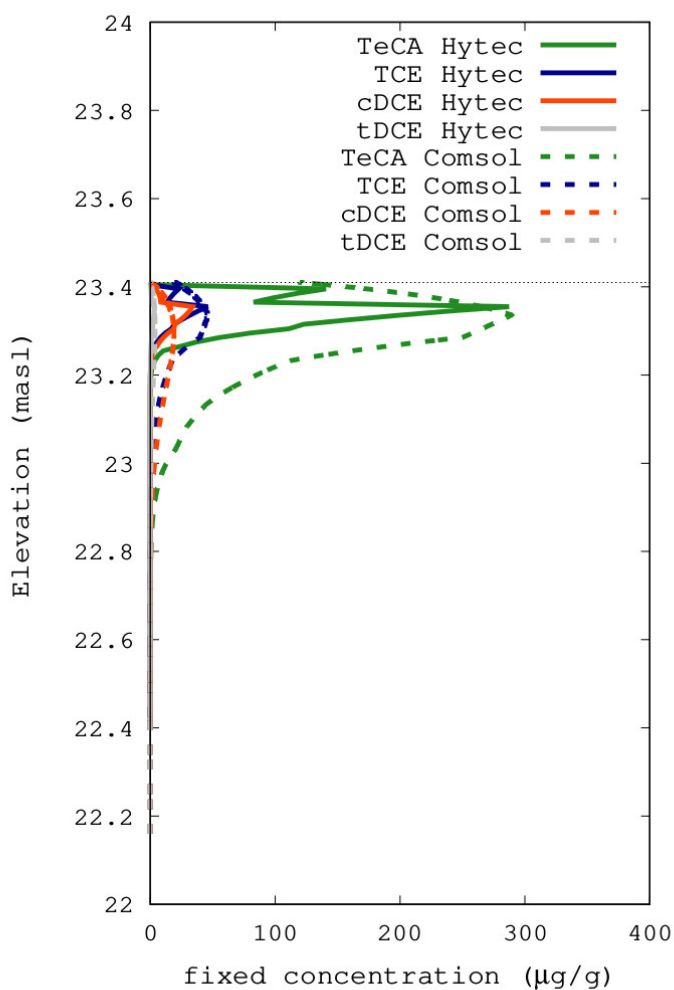


FIGURE 4.4: Profils verticaux des concentrations fixées, modèle Hytec 1D et Comsol

Ces résultats, et notamment la localisation des maximums de concen-

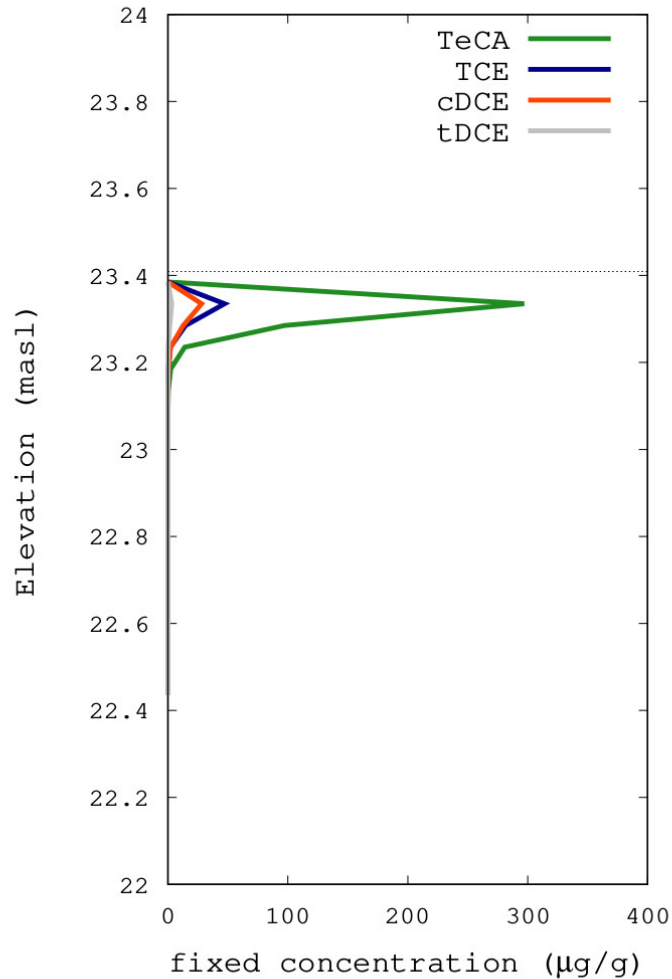


FIGURE 4.5: Profils verticaux des concentrations fixées, modèle Hytec 1D avec un maillage plus grossier

tration, montrent que les modèles mis en place sont capables de simuler l'évolution des concentrations. Ils rendent également compte des effets de rétro-diffusion comme le précise la tendance des courbes de concentration qui diminuent de part et d'autre d'un maximum situé à quelques centimètres de profondeur. En effet, la diffusion dans l'aquitard induit un profil de concentration décroissant avec la profondeur de l'aquitard lors de la présence de la

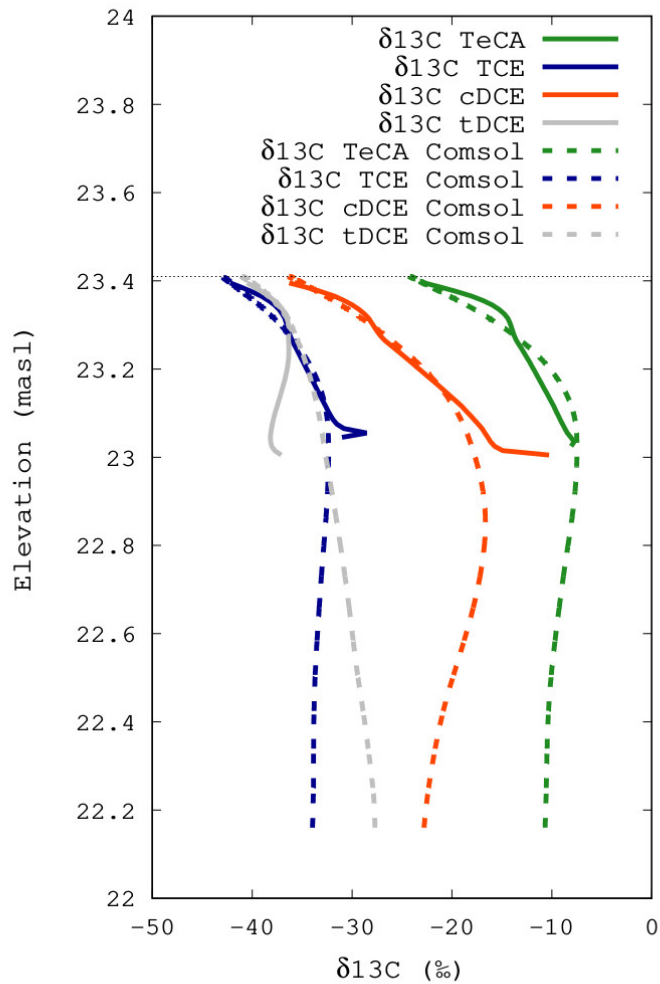


FIGURE 4.6: Profils verticaux des $\delta^{13}\text{C}$ des concentrations fixées, modèle Hytec 1D et Comsol

source. Lorsque cette dernière est retirée (encapsulée), le gradient de concentration à l'interface aquifère-aquitard s'inverse : la diffusion se fait donc depuis l'aquitard vers l'aquifère. Ceci explique la diminution des concentrations dans la partie supérieure de l'aquitard et aboutit aux profils observés.

Les $\delta^{13}\text{C}$ simulés par Hytec offrent également une bonne concordance avec les résultats du modèle de [275] même si les valeurs n'ont pas pu être

calculées sur toute la hauteur de l'aquitard. En effet, le calcul *a posteriori* de $\delta^{13}\text{C}$ (figure 4.6) devient délicat en raison des faibles concentrations (1×10^{-13} g/g) pour lesquelles la précision du calcul (algorithme de résolution de la chimie, de l'écoulement et du couplage) devient limitante. Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{TeCA}}$, initialement introduit dans le modèle avec une valeur de -24.2 ‰, s'enrichit en isotopes lourds avec la profondeur dans les deux simulations pour tendre vers une valeur de -10 ‰. Dans le modèle Hytec, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{TeCA}}$, comme les autres signatures isotopiques, a été calculé jusqu'à une profondeur de 40 cm sous l'interface. L'évolution des $\delta^{13}\text{C}$ témoignent d'une dégradation accrue dans la partie supérieure de l'aquitard (enrichissement plus important). Par ailleurs, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{cDCE}}$ étant toujours compris entre $\delta^{13}\text{C}_{\text{TeCA}}$ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{TCE}}$, cela atteste de la bonne implémentation des réactions de dégradation puisque le cDCE constitue un produit émanant à la fois de la dégradation du TeCA et de celle du TCE.

Les résultats des simulations Hytec, bien que n'étant pas le calque parfait des résultats des simulations de [275], attestent bien des capacités d'Hytec pour la modélisation des fractionnements isotopiques. Il reste à noter toutefois que la taille du maillage ainsi que la précision des concentrations sont des paramètres dont il faut tenir compte lors de l'évaluation de l'exactitude et de la finesse des résultats obtenus.

4.3 Extension à un modèle 2D du système aquifère-aquitard

4.3.1 Domaine et hydrogéologie du modèle

Le modèle 1D une fois établi et jugé satisfaisant au regard de la comparaison des résultats avec l'étude de [275], les réactions de dégradation, de sorption ainsi que les cinétiques et fractionnements associés ont été implémentés dans un modèle 2D. Ce domaine en 2D s'étend sur une longueur de 100 m et une hauteur de 6 m répartis sur 5 m d'aquifère reposant sur 1 m d'aquitard à l'instar du modèle 1D. Ce modèle a été réalisé dans le but d'observer les évolutions des concentrations et signatures isotopiques en fonction de la profondeur à différentes distances de la source mais aussi d'observer leur évolution longitudinale dans l'aquifère.

Dans ce nouveau modèle, la même épaisseur de mailles de 5 cm a été conservée et leur extension latérale a été étendue à 1 m. Concernant les paramètres hydrogéologiques, le coefficient de diffusion dans l'aquitard, paramètre de calage du premier modèle, a été conservé dans le modèle 2D. Cependant, certaines valeurs comme la porosité ou la conductivité hydrau-

4.3. EXTENSION À UN MODÈLE 2D DU SYSTÈME AQUIFÈRE-AQUITARD 125

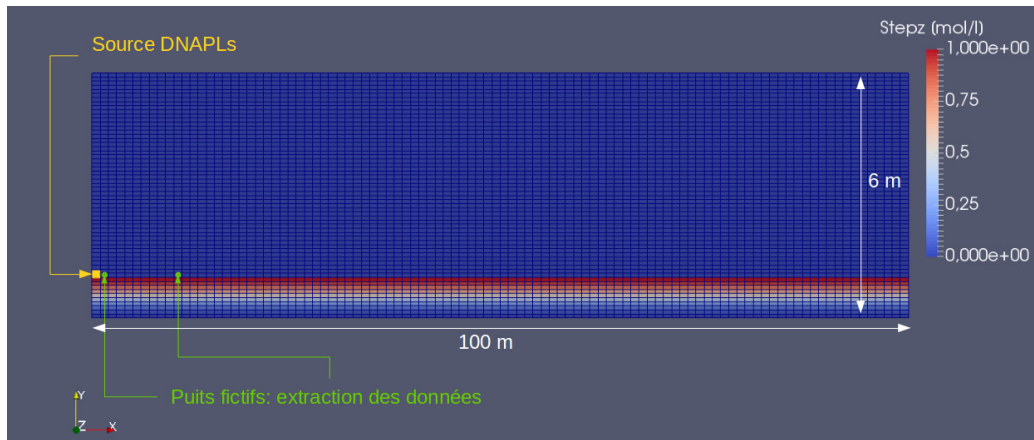


FIGURE 4.7: Modèle 2D du système aquifère-aquitard, représentation de la fonction $step(z)$ dans l'aquitard, emplacement de la zone source ainsi que des zones d'extraction des données. Exagération $\times 5$ de l'échelle verticale.

lique ont été modifiées pour des valeurs plus communes (tableau 4.12) : le but de ce modèle est la simulation des concentrations et signatures isotopiques au sein d'un système aquifère-aquitard générique, ne correspondant ainsi pas à la simulation d'un système aquifère-aquitard précis. Le modèle construit saura toutefois être adapté à un système connu pour des études ultérieures, l'objectif premier ici étant l'exploration des capacités de modélisation des signatures isotopiques avec Hytec. Les profils en profondeur dans l'aquitard résultants de ces simulations seront ensuite confrontés aux résultats du modèle 1D, les schémas réactionnels implémentés étant sensiblement identiques, pour confirmer ces capacités de modélisation au sein de modèles plus complexes que celui évoqué à la section précédente.

4.3.2 Ajout de la réaction abiotique de déhydrohalogénéation du tétrachloroéthane

Au sein du modèle 1D développé par [275], l'espèce TCE avait directement été introduite dans le modèle *via* un terme source dans l'aquitard, puisque cette espèce avait été identifiée comme étant un produit de dégradation du TeCA via une réaction abiotique de déhydrohalogénéation se produisant dans l'aquifère uniquement. Dans le modèle 2D décrit ici, cette réaction a donc été appliquée dans l'aquifère. Ainsi l'origine du TCE dans le modèle ne consiste non plus en un terme source à la limite, mais provient explicitement de la dégradation abiotique du TeCA en TCE.

TABLE 4.12: Paramètres physiques pour la modélisation du système aquifère-aquitard avec Hytec

| Paramètre | Unité | Valeur aquitard | Valeur aquifère |
|----------------------------------|-------------------|------------------------|--------------------|
| Porosité | - | 0.10 | 0.30 |
| Vitesse de transport (advection) | m/an | 0 | 5 |
| Coefficient de diffusion | m ² /s | 8.55×10^{-12} | 1×10^{-9} |
| Conductivité hydraulique | m/s | 1×10^{-12} | 1×10^{-4} |
| Dispersivité | m | 0 | 0.05 |

La source modélisée dans le modèle 2D est constituée uniquement de TeCA. La constante cinétique de cette réaction a été arbitrairement fixée au même ordre de grandeur que celle de la dichloroélimination du TeCA en cDCE et tDCE, mais divisée par un facteur 2. Cette valeur de cinétique est arbitraire, par manque d'information dans la littérature. Il a donc été choisi d'associer à cette nouvelle réaction implémentée une constante cinétique du même ordre de grandeur mais néanmoins différente dans l'idée de pouvoir différencier les réactions sur les évolutions de concentrations.

Dans un souci de cohérence avec les chemins réactionnels du modèle 1D et pour assurer au mieux la concordance des signatures isotopiques des composants entrant dans l'aquitard, le fractionnement associé à la réaction de dégradation du TeCA en TCE a été calculé via les valeurs des signatures isotopiques aux conditions à la limite. Le TeCA ayant une signature isotopique de $\delta^{13}C = -24.2\%$ et le TCE -43.0% il a été possible d'extraire les valeurs des ratios isotopiques pour chacune des espèces : $R_{TeCA}^{13} = 0.0109650$ et $R_{TCE}^{13} = 0.0107538$. Ainsi, un facteur de fractionnement α a pu être calculé $\alpha_{TCE-TeCA}^{13} = R_{TCE}^{13}/R_{TeCA}^{13} = 0.980739$. La constante cinétique associée à la réaction de déhydrohalogénéation du TeCA en TCE pour les isotopologues lourds (dégradation de $^{13}TeCA$ en ^{13}TCE) a été définie par $k_{13} = \alpha \cdot k_{12} = 1.4711085 \times 10^{-08}$ mol/m²/s.

De façon similaire au modèle 1D, les concentrations des conditions à la limite ont été modifiées à 12 ans de temps de simulation [275] pour représenter l'encapsulation de la source. Les concentrations en TeCA (pour les deux isotopologues) ont été fixées aux mêmes valeurs employées dans le modèle 1D. Ceci a une incidence certaine sur les concentrations puisque la quantité totale en DNAPLs est réduite à la quantité de TeCA et non plus de TeCA et TCE comme cela a été le cas au modèle 1D. Cependant on s'intéresse ici la compétition entre les différents chemins de dégradation du TeCA et son

impact sur les signatures isotopiques des DNAPLs considérés.

4.3.3 Résultats du modèle 2D

Tous les profils figurant dans cette sous-section sont extraits au bout de 48 ans de modélisation, temps correspondant également au temps maximum de modélisation du modèle 1D (prélèvement des échantillons).

Profils verticaux

Les résultats des profils verticaux de concentration des DNAPLs modélisés sont présentés ici en échelle logarithmique de façon à mieux percevoir l'évolution des espèces moins concentrées. Les concentrations aqueuses et fixées sont présentées en deux localisations du modèle, à 1 et 10 m en aval de la source.

On observe que les espèces de DNAPLs dissous présents dans l'aquifère sont le TeCA et TCE (figure 4.8). En effet, le terme source de la pollution n'est constitué que de TeCA et ce dernier peut se dégrader dans l'aquifère formant ainsi du TCE (en l'absence de bactérie dans l'aquifère, seule la dégradation abiotique de TeCA peut se produire dans l'aquifère). Les résultats obtenus sont donc ceux attendus. À 1 m en aval de la source la concentration du TeCA est de plusieurs centaines de mg/L tandis que le TCE présente une concentration de l'ordre de la dizaine de mg/L. En s'éloignant de la source, à 10 m en aval de celle-ci, l'écart de concentration diminue : le TeCA présente une concentration d'une centaine de mg/L en son maximum et le TCE montre une concentration maximale de l'ordre d'une trentaine de mg/L. Cette évolution s'explique par le fait que, plus en aval, les molécules de TeCA ont disposé de plus de temps pour se dégrader dans l'aquifère et ainsi produire du TCE. On notera également que les maxima de concentration dans l'aquifère se situent à peine quelques centimètres au dessus de l'interface avec l'aquitard. Les résultats de cette simulation montrent également que des concentrations aqueuses non négligeables sont présentes dans l'aquitard.

Si les concentrations de TeCA et TCE dissous décroissent avec la profondeur, elles demeurent importantes dans la partie supérieure de l'aquitard (figure 4.8). Les concentrations aqueuses de cDCE et tDCE présentent une augmentation avec la profondeur à travers les 10 premiers centimètres de l'aquitard, atteignant une concentration maximale d'une dizaine de mg/L et de quelques mg/L pour le cDCE et le tDCE respectivement. Puis ces concentrations diminuent et aucune espèce ne présente de concentration supérieure à 0.1 mg/L une fois les 40 cm de profondeur dépassés. Les maximums de concentration du cDCE et tDCE à quelques centimètres sous l'interface

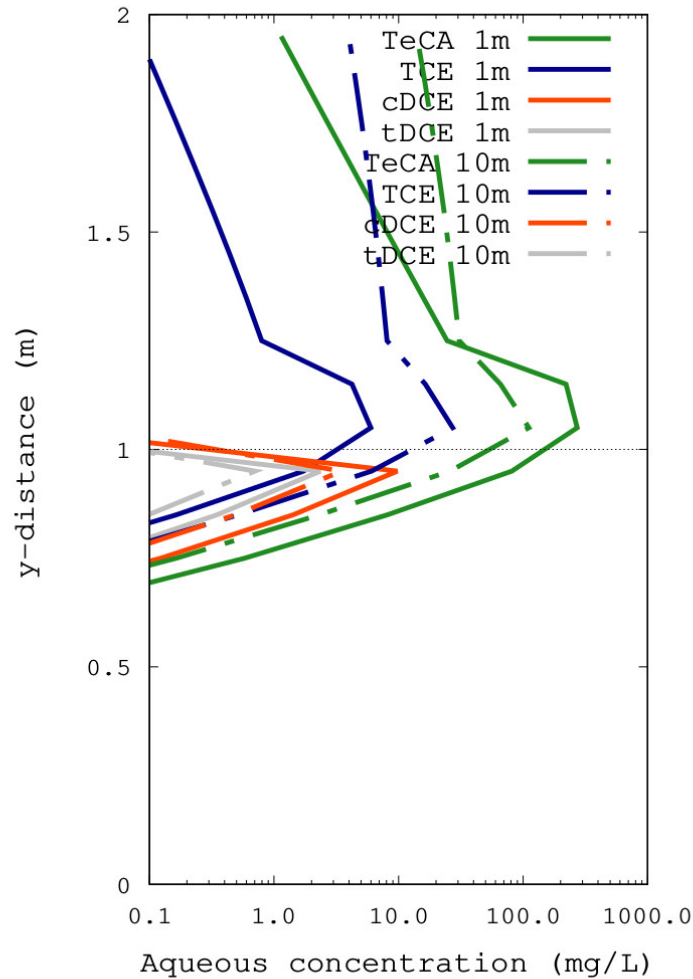


FIGURE 4.8: Profils verticaux de concentrations aqueuses en DNAPLs dans l'aquifère (1-2 m) et dans l'aquitard (1-0 m) à 1 et 10 m en aval de la source

aquifère-aquitard attestent bien de leur production par la dégradation de TeCA et TCE, ces espèces ne cessant de décroître dans l'aquitard (figure 4.8). Les courbes de concentration modélisées plus en aval (à 10 m de la source) montrent des concentrations plus faibles exceptée celle du TCE : en effet puisque que sa concentration augmente avec la distance à la source (tout du moins à travers les 10 premiers mètres en aval), la fraction de TCE entrant

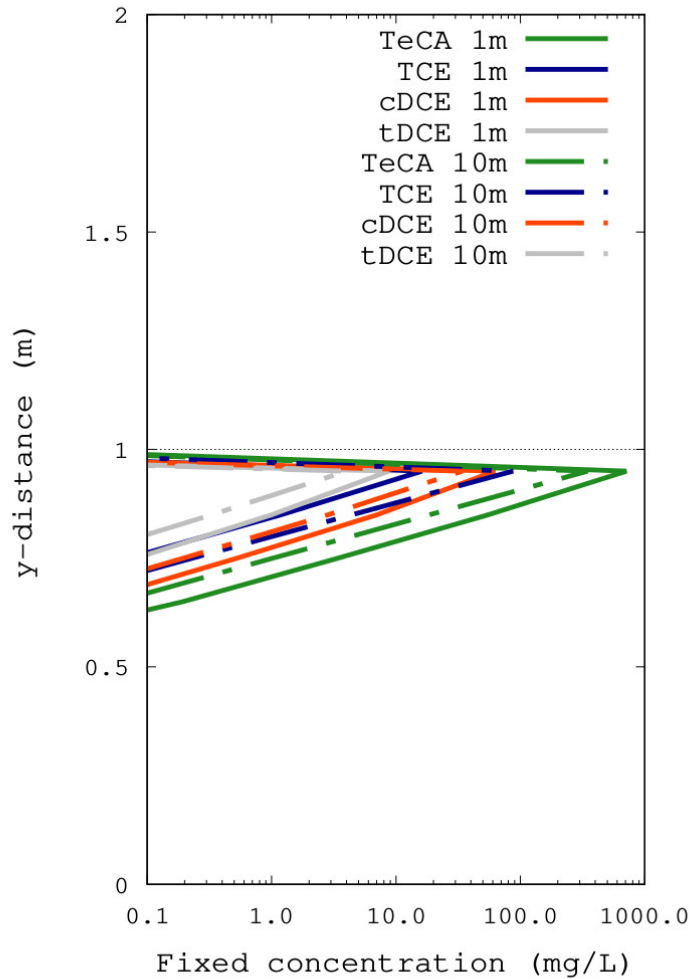


FIGURE 4.9: Profils verticaux de concentrations fixées à 1 et 10 m en aval de la source

dans l'aquitard augmente également. Les concentrations de cDCE et tDCE diminuent avec la distance à la source, à l'instar du TeCA. La dégradation de ces deux espèces en VC est également implémentée dans le modèle. Par ailleurs, aucun transport advectif n'ayant été implémenté dans l'aquitard, la migration en aval des DNAPLs au sein même de l'aquitard est très fortement réduite.

Les profils verticaux des concentrations fixées présentent des maxima pour toutes les espèces quelques centimètres sous l'interface aquifère-aquitard, zone précédemment identifiée comme hébergeant les maxima de cDCE et tDCE dissous (figure 4.9). Le premier profil présentant les concentrations modélisées à 1 m en aval de la source montre un maximum de TeCA sorbé (de l'ordre de 800 mg/L), suivi d'un maximum de cDCE sorbé (plusieurs dizaines de mg/L), puis d'un maximum de TCE sorbé (une dizaine de mg/L) et de tDCE sorbé (moins d'une dizaine de mg/L). De façon similaire à la comparaison des concentrations aqueuses, la comparaison des concentrations fixées montre une diminution des concentrations avec la distance à la source exceptée pour la concentration du TCE qui voit sa fraction sorbée augmenter de sorte à ce que la concentration de TCE sorbée soit plus importante que celle de cDCE (figure 4.9).

L'évolution des concentrations sur les différentes chaînes de dégradation dépend à la fois de la chimie (réactions biotiques dans l'aquitard et abiotiques dans l'aquifère) et du transport (diffusif dans l'aquitard, advectif dispersif dans l'aquifère). L'évolution de la signature isotopique peut refléter ces transformations. Les signatures isotopiques du carbone sont également présentées pour les concentrations aqueuses (figure 4.10) et les concentrations fixées (figure 4.11) pour les deux localisations étudiées. Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{TeCA}}$ présente dans l'aquifère à 1 m de la source une valeur cohérente avec celle imposée à la condition à la limite. Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{TeCA}}$ s'enrichit dans l'aquitard à l'instar des résultats du modèle 1D (figure 4.6) et tend vers une valeur d'environ -13‰ à 50 cm sous l'interface avec l'aquifère (enrichissement d'environ 10‰). Cet enrichissement se voit débiter légèrement avant le passage de l'interface : la dégradation du TeCA en TCE étant implémentée de façon uniforme dans l'aquifère, cet enrichissement initié avant le passage de l'interface ne peut y trouver son explication. Cependant, cela peut s'expliquer par l'épaisseur des mailles de 5cm qui peut avoir un effet de lissage notamment entre les mailles directement au-dessus et en-dessous de l'interface mais également par l'effet de rétro-diffusion depuis l'aquitard vers l'aquifère de TeCA ayant été dégradé et par conséquent enrichi.

Cette même tendance peut être observée sur les courbes d'évolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{TCE}}$. Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{TCE}}$ présente une valeur dans l'aquifère en concordance avec les calculs établis pour reproduire la signature isotopique du TCE utilisée comme condition à la limite dans le modèle de [275]. De façon identique au $\delta^{13}\text{C}_{\text{TeCA}}$, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{TCE}}$ s'enrichit dans l'aquitard et de façon plus prononcée à travers la partie supérieure de celui-ci, pour aboutir à un enrichissement total d'environ 7‰ . Le profil de $\delta^{13}\text{C}_{\text{cDCE}}$ présente la même tendance d'enrichissement avec la profondeur (d'environ 5‰) cependant cet enrichissement n'est pas visible proche de l'interface avec l'aquifère. L'absence de cDCE dans

l'aquifère conduit à orienter le gradient de concentration de l'aquitard vers l'aquifère. Ainsi, l'observation d'un décalage dans la profondeur de début d'enrichissement du cDCE peut être expliquée par le gradient de concentration de cette espèce. Le $\delta^{13}\text{C}_{cDCE}$ modélisé voit ses valeurs comprises entre celles du $\delta^{13}\text{C}_{TeCA}$ et du $\delta^{13}\text{C}_{TCE}$: en effet, le cDCE provenant de la dégradation du TeCA est isotopiquement plus léger que son précurseur et il en va de même pour le cDCE provenant de la dégradation du TCE.

Cette évolution du $\delta^{13}\text{C}_{cDCE}$ reflète les processus de dégradation. La signature isotopique moyenne du cDCE traduit donc ces deux origines. De plus, l'enrichissement en ^{13}C du cDCE résulte de sa propre dégradation en VC mais traduit également l'enrichissement des composés parents dont il constitue un produit de dégradation (TeCA et TCE), présentant ainsi le même schéma d'enrichissement. Le $\delta^{13}\text{C}_{tDCE}$ quant à lui ne présente qu'une seule origine, à savoir celle de la dégradation de TeCA. À l'instar du cDCE, le tDCE est également dégradé en VC mais cette réaction a été implémentée sans fractionnement isotopique. Sa signature isotopique résulte donc de la déplétion en ^{13}C lors de la dégradation du TeCA et des évolutions du $\delta^{13}\text{C}_{TeCA}$. L'évolution du $\delta^{13}\text{C}_{tDCE}$ est de moindre magnitude comparée aux autres solvants modélisés : en effet la réaction de dichloroélimination du TeCA à son origine produit un fractionnement de -20‰ et l'enrichissement progressif du TeCA avec la profondeur marque la signature isotopique du tDCE. Cependant les isotopologues du tDCE sont dégradés sans fractionnement donc sans distinction de cinétiques et par conséquent ne renforcent pas cette tendance. Les profils de $\delta^{13}\text{C}$ plus en aval de la source montrent un enrichissement relatif pour les espèces TeCA, TCE et tDCE tandis que le cDCE montre un appauvrissement en ^{13}C . Ceci tend à indiquer que la production de cDCE par la dégradation de TeCA et TCE (et donc un apport favorisé en ^{12}C) est le phénomène dominant l'évolution du $\delta^{13}\text{C}_{cDCE}$ et non l'enrichissement en ^{13}C induit par la dégradation du cDCE en VC additionné de l'enrichissement des composés parents (figure 4.10). Les signatures isotopiques des concentrations fixées témoignent des mêmes évolutions que celles des concentrations aqueuses (figure 4.11).

Évolutions longitudinales des DNAPLs dans l'aquifère

Afin d'explorer le comportement des différents DNAPLs simulés dans l'aquifère, les profils longitudinaux des concentrations aqueuses et des signatures isotopiques du carbone des différentes espèces ont été extraits directement au-dessus de l'interface aquifère-aquitard (figures 4.12 et 4.13).

Les profils de concentrations montrent une décroissance continue du TeCA avec la distance (de plusieurs centaines de mg/L à 1 mg/L en fin de domaine)

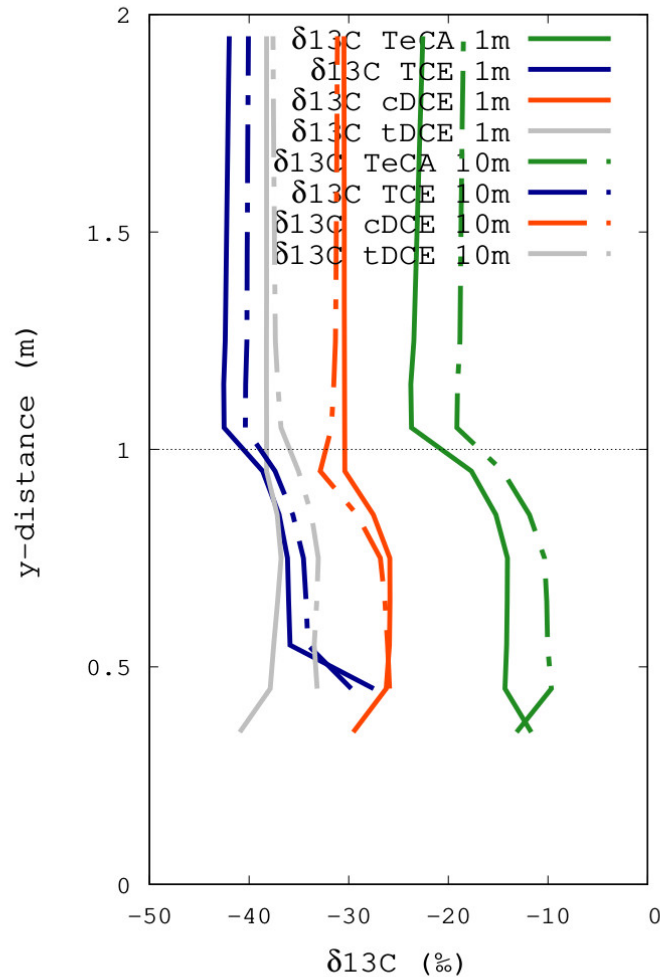


FIGURE 4.10: Profils verticaux des $\delta^{13}\text{C}$ des concentrations aqueuses modélisés dans l'aquifère et l'aquitard (modèle Hytec 2D)

ainsi qu'une vitesse de décroissance plus forte proche de la source diminuant avec l'éloignement à la source (figure 4.12). Cette décroissance s'explique par la dégradation du TeCA couplée au phénomène de dispersion (qui, du reste, impacte toutes les espèces dans l'aquifère). La concentration de TCE présente une augmentation abrupte jusqu'à plusieurs dizaines de mg/L et se stabilise à moins de 10m de la source. La concentration de TCE décroît ensuite avec

4.3. EXTENSION À UN MODÈLE 2D DU SYSTÈME AQUIFÈRE-AQUITARD133

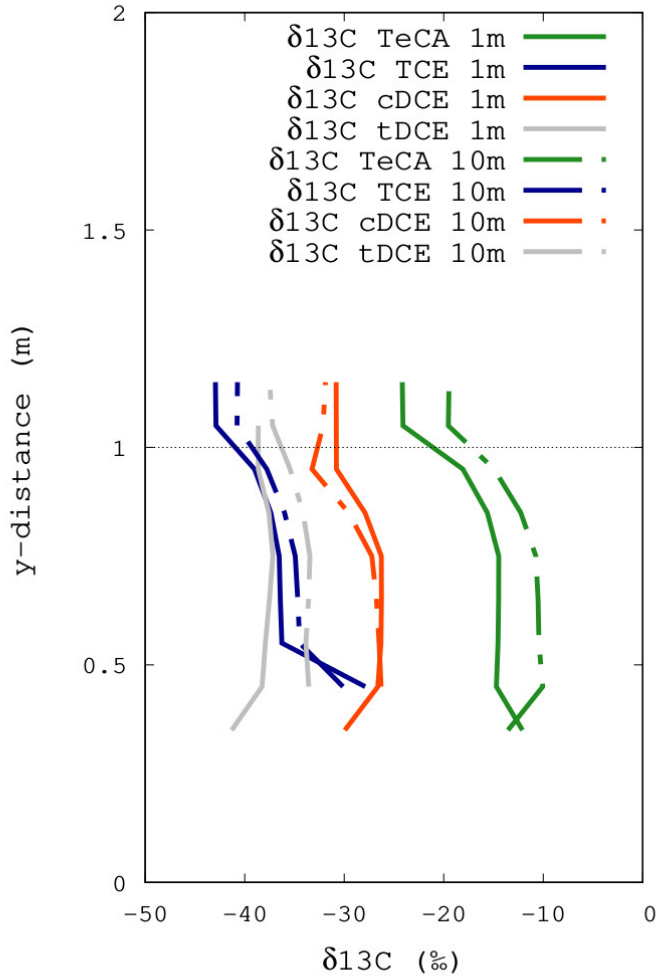


FIGURE 4.11: Profils verticaux des $\delta^{13}\text{C}$ des concentrations fixées

la distance à la source de façon lente et reste comprise en 10 et 20 mg/L à la fin du domaine.

Le cDCE, à l'instar du TCE, présente une augmentation rapide de sa concentration au début du domaine mais avec un maximum inférieur de plusieurs ordres de grandeur (moins de 0.1 mg/L). La concentration de cDCE décroît pour arriver à une valeur finale de 0.01 mg/L en fin de domaine. La concentration de tDCE suit la même évolution avec toutefois des valeurs

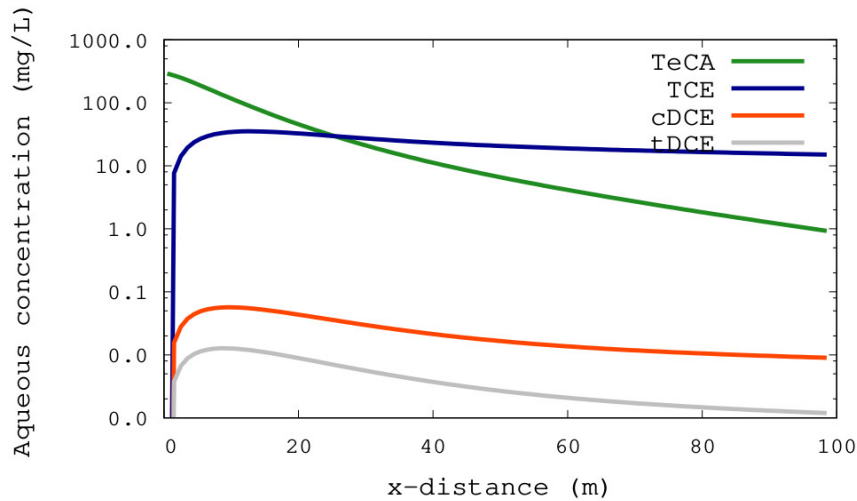
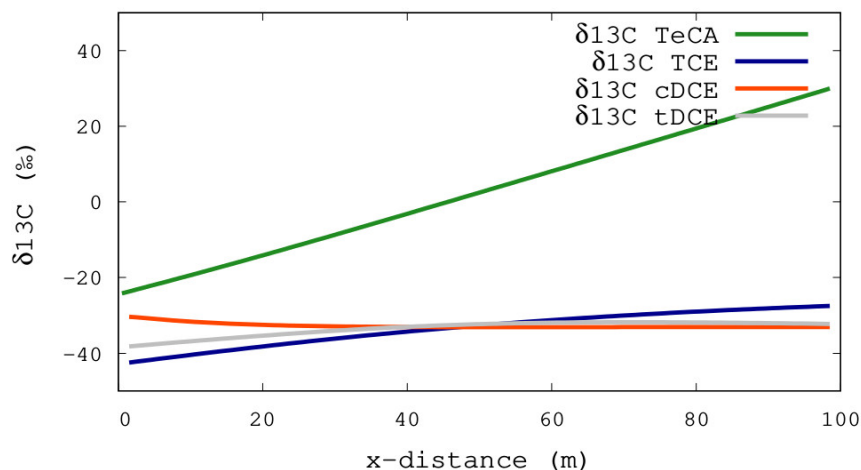


FIGURE 4.12: Profils longitudinaux des concentrations aqueuses

inférieures, atteignant un maximum d'environ 0.01 mg/L à 10 m de la source et diminuant jusqu'à 0.001 mg/L en fin de domaine. Les différences de pente des courbes de concentration des différentes espèces illustrent la décroissance plus significative du TeCA, soumis à deux réactions distinctes de dégradation (et jamais formé). Par ailleurs, la concentration bien plus élevée en TCE comparée au cDCE et tDCE traduit le fait que sa production a lieu au sein de l'aquifère. À l'inverse, le cDCE et le tDCE sont issus de transport diffusif (lent) vers l'aquitard de leur précurseurs, suivi d'une réaction chimique avant une rétrodiffusion des produits de dégradation vers l'aquifère.

Les profils longitudinaux des signatures isotopiques des DNAPLs simulés montrent un enrichissement quasi constant du $\delta^{13}\text{C}_{\text{TeCA}}$, ce qui corrobore sa dégradation continue. Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{TeCA}}$ en début de profil correspond à la valeur imposée de -24.2‰ en condition à la limite et atteint environ 30‰ en fin de profil, soit une augmentation de plus de 50‰ le long du profil. Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{TCE}}$ présente une augmentation progressive lente, depuis sa valeur initiale de -43‰ , à la fin du profil où il atteint environ -28‰ , soit une augmentation d'environ 15‰ le long du profil. La signature isotopique du TCE est donc majoritairement guidée par sa dégradation (enrichissement en carbone

FIGURE 4.13: Profils longitudinaux des $\delta^{13}C$ des concentrations aqueuses

lourd) couplée à l'enrichissement progressif de son composé parent (TeCA).

Il est à noter qu'au milieu du profil, à 50 m de la source, la courbe du $\delta^{13}C_{TCE}$ croise celles du $\delta^{13}C_{cDCE}$ et du $\delta^{13}C_{tDCE}$: le TCE devient plus enrichi que ces derniers. En effet, la concentration de TCE étant supérieure à celle du TeCA à partir de 30 m en aval de la source, il est possible de supposer que le cDCE formé dans l'aquitard avant d'être rétro-diffusé dans l'aquifère provient majoritairement du TCE ayant migré dans l'aquitard plutôt que du TeCA enrichi, dont la dégradation en TCE implémentée dans l'aquifère continue de se produire. Ces deux processus continuent donc d'alimenter l'enrichissement en ^{13}C du TCE.

Ceci explique également que les signatures isotopiques du cDCE et tDCE sont appauvries en deuxième partie de profil par rapport à la signature du TCE. Le $\delta^{13}C_{cDCE}$ présente une diminution constante le long du profil, depuis -30‰ proche de la source à environ -33‰ en fin de profil. L'intensité de cette décroissance diminue cependant avec la distance à la source et devient difficilement perceptible sur la courbe en deuxième moitié de profil. Le $\delta^{13}C_{tDCE}$ montre une augmentation constante, en adéquation avec les observations réalisées sur les profils verticaux (figure 4.10 et figure 4.11). La

magnitude de l'augmentation du $\delta^{13}\text{C}_{tDCE}$ en deuxième partie du profil longitudinal est bien plus réduite, au point d'être difficilement perceptible, à l'instar du cDCE.

Par ailleurs, les signatures isotopiques du cDCE et tDCE deviennent quasiment égales après le point d'intersection situé au centre du profil. L'évolution des signatures isotopiques du cDCE et du tDCE plus marquée en début de profil peut s'expliquer par le fait que ces espèces atteignent l'aquifère en diffusant depuis l'aquitard. Or les quantités de DNAPLs dans l'aquitard sont plus importantes proche de la source, accentuant le gradient de concentration et donc l'importance du phénomène diffusif. Par ailleurs, l'appauvrissement du $\delta^{13}\text{C}_{cDCE}$ montre qu'en début de profil la production de cDCE impacte fortement sa signature isotopique, ce qui semble cohérent avec les concentrations élevées des composés parents (TeCA et TCE).

Plus en aval de la source, les concentrations de TeCA et TCE diminuent dans l'aquifère, impliquant de plus faibles concentrations diffusant dans l'aquitard et par conséquent une production affaiblie de cDCE ; ajouté à la dégradation de cDCE qui perdure également dans l'aquitard cela aboutit à de faibles variations $\delta^{13}\text{C}_{cDCE}$. Le $\delta^{13}\text{C}_{tDCE}$ présente *a contrario* du cDCE un enrichissement en début de profil. Bien que d'une part la production du tDCE via dégradation du TeCA induise un appauvrissement relatif en ^{13}C du tDCE ($\epsilon_{tDCE-TeCA} = -24.2\text{‰}$), la dégradation du tDCE en VC engendre un fractionnement de -19.90‰ dans le VC relativement au tDCE (i.e un enrichissement en ^{13}C du tDCE). Cet enrichissement reste donc visible, en particulier en début de profil où les concentrations importantes impliquent des cinétiques importantes également par comparaison avec l'aval du profil. À l'instar du cDCE, la signature isotopique du tDCE évolue de moins en moins avec l'éloignement à la source.

4.4 Extension géochimique : intégration des isotopes du chlore

Cette section fait l'objet d'une publication en cours de préparation. Ainsi elle est rédigée en anglais et correspond à la version prévue pour la soumission à l'heure de la rédaction de ce manuscrit.

Comme exemple, l'un des scripts Hytec ayant servi à la production des résultats ci-après décrits est fourni en annexe.

Identification of Chlorohydrocarbon Degradation Pathways in Aquitard Using Aquifer Measurements

M. Lincker^a, P. Wanner^b, S. Guillon^a, V. Lagneau^a

^a*MINES ParisTech, PSL Research University, Centre de Géosciences, Paris, France*

^b*Department of Earth Sciences, University of Gothenburg, Gothenburg, Sweden*

Abstract

Compound specific isotope analysis (CSIA) have been increasingly used to understand and quantify the degradation processes affecting chlorinated solvents in aquifer-aquitard systems. However, samples from the aquitard are less accessible compared to the aquifer and need stronger sampling device to be acquired. In this study, we investigate through reactive transport simulations the capacity of aquifer sampling to inform on the reactivity of the aquitard thanks to the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{37}\text{Cl}$. We modeled a source of tetrachloroethane (TeCA) lying on the top of an aquitard and degrading into either trichloroethene or dichloroethene, depending on the selected degradation pathway. Degradation was simulated to occur in the aquifer or in the aquitard, providing four simulation scenarios. The results comparison shows that the modeled isotopic signatures of TeCA allow to disentangle whether the degradation was occurring in the aquifer or in the aquitard. This shows that aquifer measurements can be used to distinguish the two simulated degradation pathways.

Keywords: chlorohydrocarbon, geochemical modeling, isotopic fractionation, reactive transport

*Corresponding author

Email address: manon.lincker@mines-paristech.fr (M. Lincker)

1. Introduction

Chlorohydrocarbons are widespread environmental contaminants, especially in groundwater of industrialised countries [12]. Their behaviour in the subsurface has been studied for decades: understanding their migration and degradation processes is necessary for a better management and remediation of contaminated zones [14], [3], [13]. It has been shown that aquitards play an important role for the fate of chlorohydrocarbons. Indeed, such geological units can behave as sink or delayed source of contaminants through forward and backward diffusion relative to the adjacent aquifer [22].

Chlorohydrocarbons are subject to degradation reactions which can either be abiotic or biologically mediated through bacterial activity [18], [15], [12]. These different reactive pathways lead to the production of different daughter compounds, potentially associated to an increased toxicity, emphasizing the importance of the identification of reactive processes during the degradation. Development of compound specific isotope analysis (CSIA) allows tracking the isotopic signature of the different species of chlorohydrocarbons and thus the degradation processes they undergo [7].

Previous studies have shown how CSIA data allow to characterize the (bio)degradation of chlorohydrocarbons in aquifer-aquitard systems and how they help identifying reactive degradation pathways [10], [16], [8], [2], [1], [11], [19], [21], [20]. However, accessing aquitard water samples is complicated due in part to relatively smaller water content in low permeability units.

In this study, we use reactive transport simulations of carbon and chlorine isotopic signatures to evaluate whether different (bio)degradation pathways in low permeability formations can be identified based on aquifer measurements. We provide different simulation scenarios in order to identify the impact of degradation pathways and their location on the isotopic data in aquifer water.

2. Model construction

The simulations were performed with the reactive transport code Hytec [17]. Hytec is composed of an hydrodynamic library (R2Lib) and a geochemical speciation module (CHESS), coupled with a sequential iterative approach.

The simulations were based on the model by [21] where 1D simulations of the fate of organic contaminants spreading into an aquitard were performed and fitted field data. This model simulated the evolution of both concentration and carbon $\delta^{13}\text{C}$ isotopic signature of several DNAPLs among which trichloroethane (TeCA, parent compound), cis-dichloroethene (cDCE), trans-dichloroethene (tDCE), and other daughter compounds. For the sake of simplicity and consistent comparison between investigated scenarios, only two degradation pathways were modeled in this study: the degradation of TeCA to TCE by dehydrohalogenation (equation 2) and the degradation of TeCA to DCE (without distinction between cis- and trans- DCE) by

33 dichloroelimination (equation 1.



34 The model of [21] included degradation reactions, sorption on organic matter and isotope fractionation
35 due to degradation and diffusion. As fractionation linked to diffusion was shown to be small compared to
36 other processes, it was not considered in our simulations. However, sorption-induced carbon fractionation
37 was considered (see Supplementary Information).

38 In this study, the model was extended into a 2D simulation of 6 m height and 15 m length, along the
39 interface between the aquifer (top 5 m) and the aquitard (bottom 1 m) (figure 1), as described in the site
40 description in [21]. The domain was discretized with a mesh of 6.25 mm thick and 50 cm long cells. Unlike
41 [21], sorption on organic matter was assumed uniform in the aquitard in order to be able to distinguish the
42 impact of degradation occurring in the aquitard without the influence of aquitard heterogeneity. A constant
43 and uniform flow velocity of 5 m/y was assumed within the aquifer. The porosity of the aquifer and aquitard
44 were set to 0.3 and 0.1 respectively. The pore diffusion coefficient in the aquifer and aquitard were set to
45 $\times 10^{-9}$ and 8.55×10^{-12} m²/s respectively. Permeability was set to 10^{-4} m/s in the aquifer and 10^{-12} m/s in
46 the aquitard. Sorption coefficients for each contaminant species can be found in Supplementary Information.
The source of contaminant was modeled through a constant concentration of TeCA (8.64×10^{-03} mol/L *i.e.*

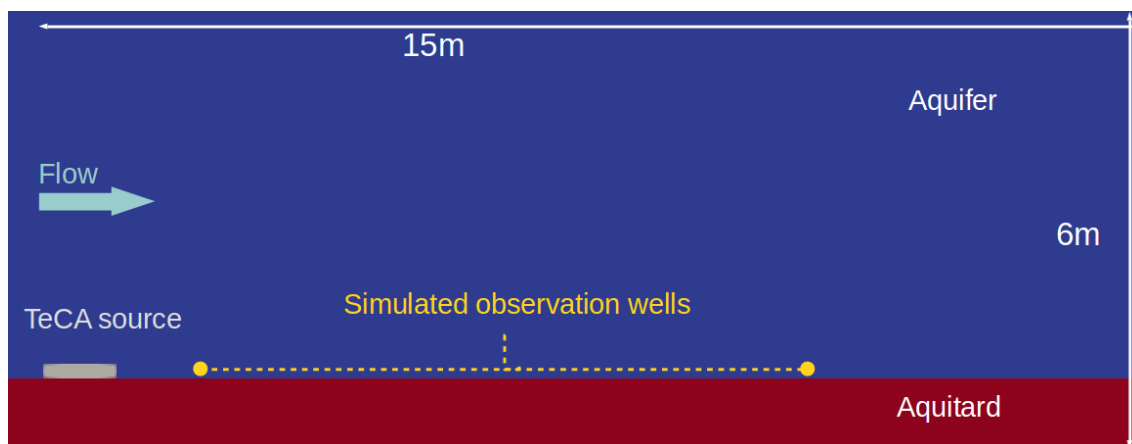


Figure 1: Simulated domain

47
48 1.45 g/L) in two cells (see figure 1), lying on the top of the aquitard. This set up represents a constant
49 concentration release of dissolved contaminants from the dissolution of a liquid chlorohydrocarbon phase.
50 Degradation starts as soon as the (dissolved) contaminants exit this contaminated zone. TeCA was separated

51 into its different isotopologues considering both carbon (^{12}C and ^{13}C) and chlorine (^{35}Cl and ^{37}Cl) isotopes.
52 The calculation of the relative abundance of each isotopologue was calculated with the methodology detailed
53 in [9], these values can be found in Supplementary Information. The TeCA $\delta^{13}\text{C}$ value that was used for
54 the initial concentrations calculation was -24.2‰ as in [21]. Isotopologues with two substituted ^{13}C atoms
55 were not considered in order to simplify the model. However, neglecting isotopologues bearing two ^{13}C
56 in the model results in a calculated $\delta^{13}\text{C}$ of -34.8‰ as this species are not taken into account when post
57 processing δ values. As this only modifies the initial value, it does not prevent the interpretation of the
58 relative evolution of the isotopic signatures observed during the simulations.

59 The modeled degradation reactions were defined under kinetic constraints. As in [21], first order kinetic
60 laws were implemented for all reactions. The kinetic rate used for dichloroelimination of TeCA was the same
61 as in [21]. The same rate was assumed for dehydrohalogenation : a first order approximation considering
62 the lack of experimental data and the dependence of the rate on the conditions (water chemical parameters,
63 temperature or possible microbial activity). The isotopic fractionation was modeled through different kinetic
64 rates depending on the isotopologues. The carbon fractionation factor used for dehydrohalogenation is
65 0.9744 [4]. For chlorine isotope fractionation in dehydrohalogenation and for both carbon and chlorine
66 fractionation factors during dichloroelimination, the values corresponded to the KIE (kinetic isotope effect)
67 and AKIE (apparent kinetic isotope effect) values experimentally determined by [6] (the carbon KIE and
68 bulk enrichment factor and chlorine AKIE were determined by [6] in two reactions : reductive β -elimination
69 with two Cl atoms removed and dehydrochlorination with only one atom of Cl removed. Although these
70 reactions are not exactly the same as considered in this study, the KIE and AKIE values from [6] were
71 used for the presented simulations, due to a lack of available data for Cl fractionation during removal of
72 two chlorine atoms from TeCA. For the sake of consistency, values for chlorine fractionation from this study
73 were used for both Cl fractionation in dehydrohalogenation and dichloroelimination. ^{13}C enrichment factor
74 value during β -elimination of TeCA from [6] was also used for dichloroelimination carbon fractionation.
75 These data yield $\alpha^{13\text{C}} = 0.9873$ and $\alpha^{37\text{Cl}} = 0.9872029$ for dichloroelimination and $\alpha^{37\text{Cl}} = 0.993641$
76 for dehydrohalogenation. To model isotopic fractionation during both reactions, each isotopologues have
77 been assigned a specific kinetic rate, calculated from the methodology of [9] which takes into account the
78 general kinetic rate, fractionation factors and possible breakable bounds. This methodology was adapted
79 for two chlorine atoms removal in the case of dichloroelimination (see details and values in Supplementary
80 Information).

81 We first performed a batch modeling to investigate the impact of degradation pathways (see modeling
82 parameters in Supplementary Information) on concentration, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{37}\text{Cl}$ evolutions. Then, we conducted
83 reactive transport simulations of different degradation scenarios in the aquifer-aquitard system described
84 above. As the aim of this study was to investigate the impact of the effective pathway (dehydrohalogenation
85 or dichloroelimination) and the location of degradation process (aquifer or aquitard), 4 scenarios were

86 developed:

- 87 • A: dichloroelimination in the aquifer
- 88 • B: dichloroelimination in the aquitard
- 89 • C: dehydrohalogenation in the aquifer
- 90 • D: dehydrohalogenation in the aquitard.

91 We did not investigate scenarios with mixed degradation pathways or with more than one reactive unit,
92 as the aim of the study was to offer a conceptual framework to interpret isotopic signatures. Concentrations
93 and isotope signatures were observed at 1 and 10 m down-gradient from the source, in the aquifer over the
94 aquitard-aquifer interface, representing observation wells from which water samples could be taken.

95 **3. Batch modeling**

96 Rayleigh plots of the batch model can be found in the Supplementary Information. $\delta^{13}\text{C}$ isotopic signa-
97 ture of TeCA for both dehydrohalogenation and dichloroelimination shows an enrichment in ^{13}C , as lighter
98 ^{12}C bonds are preferentially broken, leading to a lighter carbon isotopic ratio in the daughter compounds
99 TCE and DCE compared to the parent compound TeCA [5], [7]. During degradation of TeCA to DCE or
100 TCE, the enrichment of ^{13}C in TeCA is similar. At the end of the simulation the $\delta^{13}\text{C}$ of the daughter
101 compounds is equal to the initial the $\delta^{13}\text{C}$ of TeCA, corresponding to a complete degradation.

102 The degree of enrichment of ^{37}Cl in TeCA is smaller for dehydrohalogenation than for dichloroelimination.
103 Indeed, one or two chlorine atoms are removed from the parent compound during dehydrohalogenation
104 and dichloroelimination reactions respectively. Thus the change of the $\delta^{37}\text{Cl}$ signature of TeCA is less
105 for dehydrohalogenation than dichloroelimination, which leads to a more significant enrichment in heavy
106 chlorine in TeCA during dichloroelimination.

107 The TeCA dual isotope plot (figure 2) shows evolution of $\delta^{37}\text{Cl}$ vs $\delta^{13}\text{C}$ for both degradation pathways.
108 The parent compound becomes enriched in both ^{37}Cl and ^{13}C with an enhanced trend for dichloroelim-
109 ination degradation. Indeed, comparison of the slope for the two degradation pathways indicate a slope 5
110 times higher (0.74 vs 0.13) for dichloroelimination compared to dehydrohalogenation. This corroborates the
111 fact that chlorine stoichiometry of the degradation reactions has an important influence on the observed
112 chlorine isotopic signature. This shows that both reactions generate significantly different isotopic signa-
113 ture of TeCA, opening up the possibility to distinguish degradation pathways when using a dual isotope
114 approach.

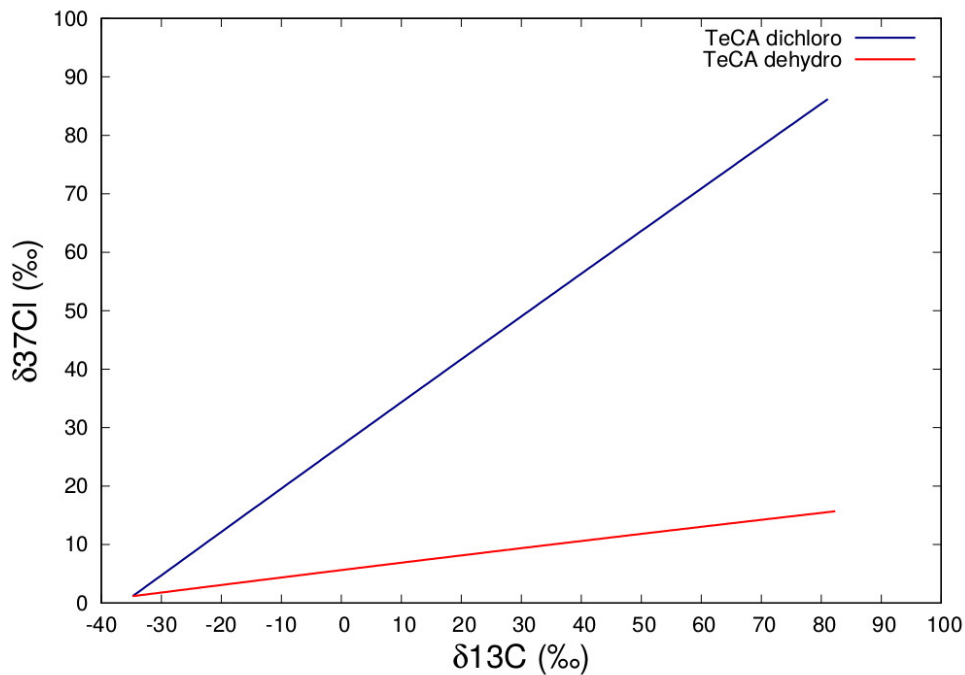


Figure 2: Dual isotope plot for TeCA degraded by dichloroelimination (blue) or dehydrohalogenation (red) pathways, in a batch model

115 4. Reactive transport simulations

116 4.1. Concentrations

117 The temporal evolution of TeCA concentration at the two well locations at 1 and 10 m from the source is
 118 similar in all scenario (figure 3). TeCA concentration remains on a plateau rapidly after the beginning of the
 119 simulation and during the whole contamination phase, with values close to 1000 mg/L at 1 m and 300mg/L
 120 at 10m: the concentration is smaller at the second well location as more TeCA is degraded during transport
 121 time. After removal of the source at 20 y, the concentrations drops during 2 y, down to approximately
 122 0.1 mg/L at 30 y and continues decreasing slowly to reach a value between 0.05 and 0.01 mg/L at 100 y.
 123 It is also noticeable than during the 80 years following source removal, the concentration of TeCA is lower
 124 closer to the source, contrary to the contamination phase. This persistency is an evidence of the back
 125 diffusion effect as the only remaining possible source of TeCA after 20 y is the fraction that had previously
 126 sorbed in the aquitard.

127 The evolution of TCE shows a trend similar to TeCA in scenario C but not in scenario D (figure 4). In
 128 scenario C the value of TCE concentrations during the contamination phase are between 4 and 4.5 mg/L at

129 1 m and between 14 and 16 mg/L at 10 m; then concentration drops after 20 y (source encapsulation) to less
 130 than 0.0005 and 0.005 mg/L at the first (1 m) and second (10 m) well respectively. The decrease is larger at
 131 the first well: TeCA is flushed faster at the first well, whereas it has more time to degrade into TCE before
 132 reaching the second well. In scenario D, TCE concentration increases after the beginning of the simulation
 133 and keeps increasing until just after the source removal, reaching a maximum value in a range between
 134 0.01 and 0.05 mg/L in both wells. This trend in scenario D can be explained as TeCA migrated towards
 135 the aquitard where it degraded into TCE. This accumulation during the contamination phase constitutes
 136 a long term, low intensity release source which can diffuse back into the aquifer. In both wells, the final
 137 concentration is between 0.001 and 0.005 mg/L (figure 4). However, the concentration at the second well is
 138 a bit higher than at the first well, as it is fed through a longer aquitard-aquifer interface compared to the
 first well.

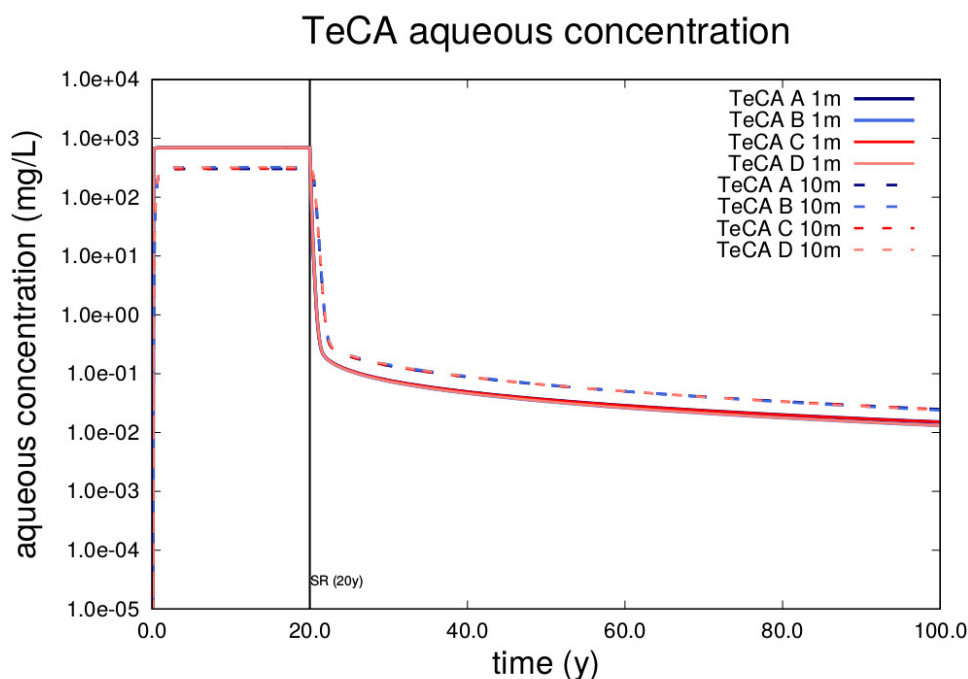


Figure 3: Concentrations evolution of TeCA, (SR = source removal)

139
 140 Similar observations can be made for the daughter product concentration of dichloroelimination (DCE)
 141 in the aquifer in scenarios A and B (figure 4). In a general way, DCE concentration tends to be slightly
 142 lower than TCE concentration in comparable simulations, and at the two wells.

143 Chloride ions concentrations (see Supplementary Information) also highlight two different trends: the

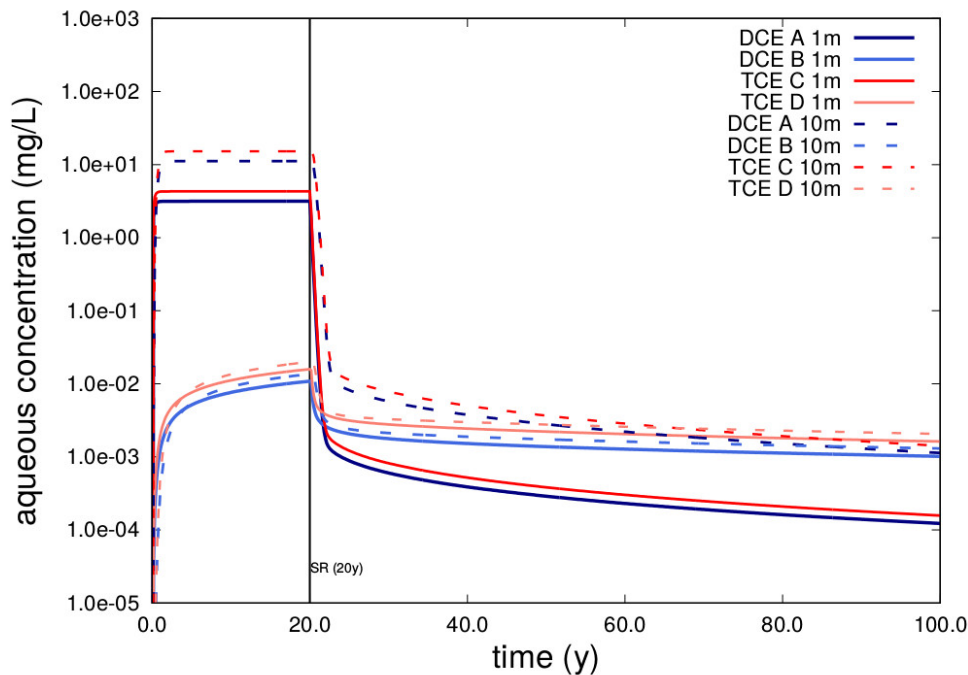


Figure 4: Concentration evolution of daughter products during transport simulations

144 first shows a similar concentration evolution to TeCA. This corresponds to scenarios where degradation
 145 occurs in the aquitard (A and C). In these scenarios, chloride concentration plateau during contamination
 146 phase is around 10 mg/L and the difference between dichloroelimination and dehydrohalogenation pathways
 147 corresponds to the chlorine stoichiometry difference. Then the concentration drops down to 0.001 mg/L
 148 promptly after 20 y and continues to decrease slowly during the following 80 y to reach a value less than
 149 0.0001 mg/L. The final chloride concentration is higher at the first well compared to the second well in
 150 both scenarios A and C. This pattern, as for other daughter products concentration, can be explained by
 151 the fact that TeCA has more time to degrade in the aquifer before reaching the second well than the first.
 152 The second trend (scenarios B and D) illustrates progressive increase of chloride concentration during the
 153 contamination phase and corresponds to scenarios where degradation occurs in the aquitard. The maximum
 154 value is close to 0.01 mg/L, then concentration decreases slowly, reaching a final value in a range between
 155 0.005 and 0.001 mg/L. Chlorine concentration is always higher for dichloroelimination pathway, reflecting
 156 the different stoichiometry of the reactions. At the end of the simulations, the chlorine concentration is
 157 higher for degradation pathways located in the aquitard, evidence of the effect of back-diffusion on the
 158 persistency of contaminants in the aquifer water.

159 4.2. Carbon isotopes

160 TeCA $\delta^{13}\text{C}$ signals in scenarios A and C are similar and so do the ^{13}C isotopic signal of scenarios B and
 161 D (figure 5). The location of degradation process (aquitard or aquifer) is thus the major parameter that
 162 influences the observed isotopic signature in aquifer water. Thus, by observing the measurements in the
 163 wells, it is possible to distinguish whether degradation occurs in the aquitard or in the aquifer.

164 When degradation occurs in the aquitard (scenarios B and D), $\delta^{13}\text{C}$ is constant during the contamination
 165 phase due to the arrival of TeCA with constant isotopic composition since no degradation occurs in the
 166 aquifer (figure5). Post remediation, the isotopic signal rapidly increases to reach -34.5‰ after 2 y. Then,
 167 the isotopic signature smoothly increases to approximately -33.3‰ at 1 m downgradient and -33.7‰
 168 at 10 m downgradient respectively (figure5). This evolution illustrates the inversion of the concentration
 169 gradient at the aquifer-aquitard interface that occurs after the source removal. The concentration of TeCA in
 170 the aquifer becomes lower than the concentration of TeCA in the aquitard, where it had accumulated during
 171 the first phase through diffusion and sorption processes. TeCA then diffuses back; however, degradation of
 TeCA in the aquitard leads to a heavier signature (^{13}C enrichment for the back-diffused molecules).

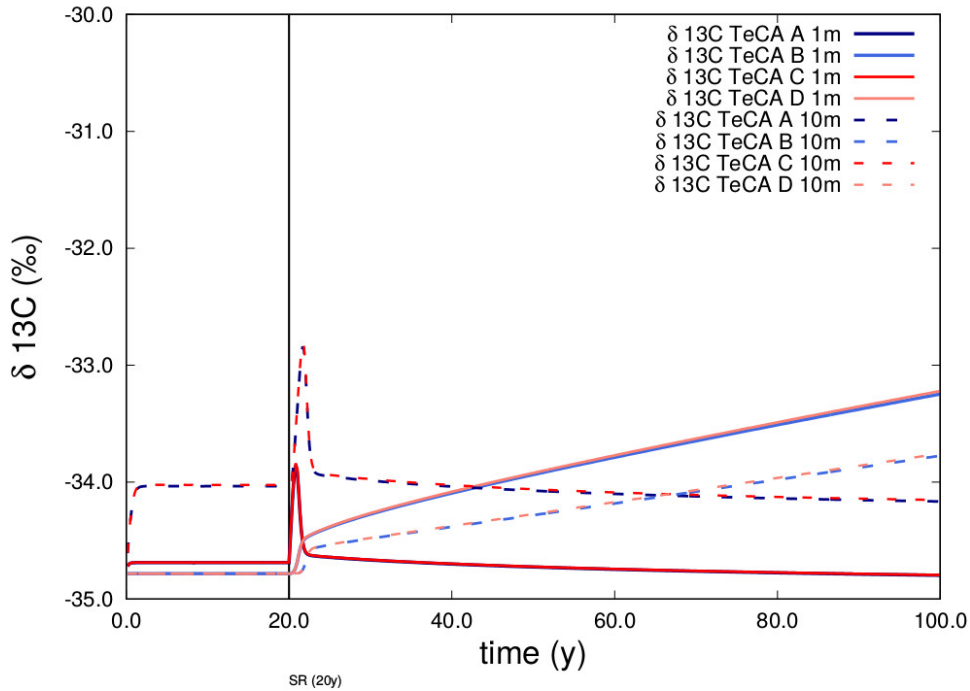


Figure 5: $\delta^{13}\text{C}$ evolution of TeCA during transport simulations

172 In scenarios A and C, $\delta^{13}\text{C}$ of TeCA increases by $+1\text{‰}$ at the second well as degradation occurs in the
 173

174 aquifer, reaching a first plateau at -34 ‰ whereas the first well shows a plateau at barely higher value than
175 the initial condition. This first plateau corresponds to the fractionation that occurs during their transfer from
176 the source to the well location. This explains the higher value in the data extracted at 10 m downgradient:
177 coming TeCA has traveled a longer distance and undergone more degradation.

178 After source removal, the isotopic signature marks a short burst. The peak occurs when the source-
179 concentration constraint is released, allowing the TeCA contained in this area to react, gaining an additional
180 2 m of reactive travel, inducing a heavier $\delta^{13}\text{C}$. With a residence time of less than 3 y, TeCA diffusion from
181 the aquitard becomes the only source of TeCA which removes this additional reactivity effect. Scenarios B
182 and D with TeCA degradation in the aquitard only are not affected.

183 Another way of modeling the encapsulation of the source would have been to modify the permeability of
184 the source zone. However this would imply an impact on the flow and thus the necessity of 3D modeling. At
185 a longer time scale, TeCA $\delta^{13}\text{C}$ decreases slowly, reaching initial condition at the first well and -34.2 ‰ at the
186 second well 80 y after source removal: $\delta^{13}\text{C}$ is then almost constant at any point but heavier downgradient due
187 to degradation taking place during travel time of TeCA. The evolution of $\delta^{13}\text{C}$ after the source closure peak
188 is an evidence of the effect of back diffusion from the aquitard: figure 3 shows a remaining concentration
189 even after source removal, illustrating a second TeCA supply from the aquitard. $\delta^{13}\text{C}$ values (figure 5)
190 allow distinguishing between aquifer degradation scenario ($\delta^{13}\text{C}$ does not evolve significantly with time) and
191 aquitard degradation scenarios in which TeCA coming from the aquitard show relative enrichment in heavy
192 carbon.

193 4.3. Dual isotope

194 The plots of $\delta^{37}\text{Cl}$ TeCA is available in the Supplementary Information. It shows that δ values do not
195 significantly vary except in scenarios A and B. In scenario A, a peak can be distinguished after the source
196 removal, at both wells. This can be explained by the effect of the source removal modeling : *i.e* concentration
197 constraint is released and more degraded TeCA reaches the wells. Scenario C also exhibits this pattern but
198 with a less significant amplitude. Scenario B shows progressive increase of $\delta^{37}\text{Cl}$ of TeCA after source
199 removal: degraded TeCA from the aquitard diffuses to the aquifer, reaching a final value of 2.5 and 2.2 ‰ at
200 1 and 10 m from the source respectively. $\delta^{37}\text{Cl}$ TeCA in scenario D also increases after source removal but
201 with a less significant amplitude too. The dual isotope plot (figure 6) shows that the evolution of $\delta^{37}\text{Cl}$ of
202 TeCA during scenario A and B (dichloroelimination) shows a larger magnitude of evolution than in scenarios
203 C and D (dehydrohalogenation), as explained by the stoichiometry of the reaction : dichloroelimination
204 removes two chlorine atoms from TeCA and dehydrohalogenation only removes one chlorine atom, thus the
205 fractionation is higher during dichloroelimination compared to dehydrohalogenation. Combined isotopic
206 signals of carbon and chlorine provides different evolution trends that allows to distinguish the effective
207 degradation pathway.

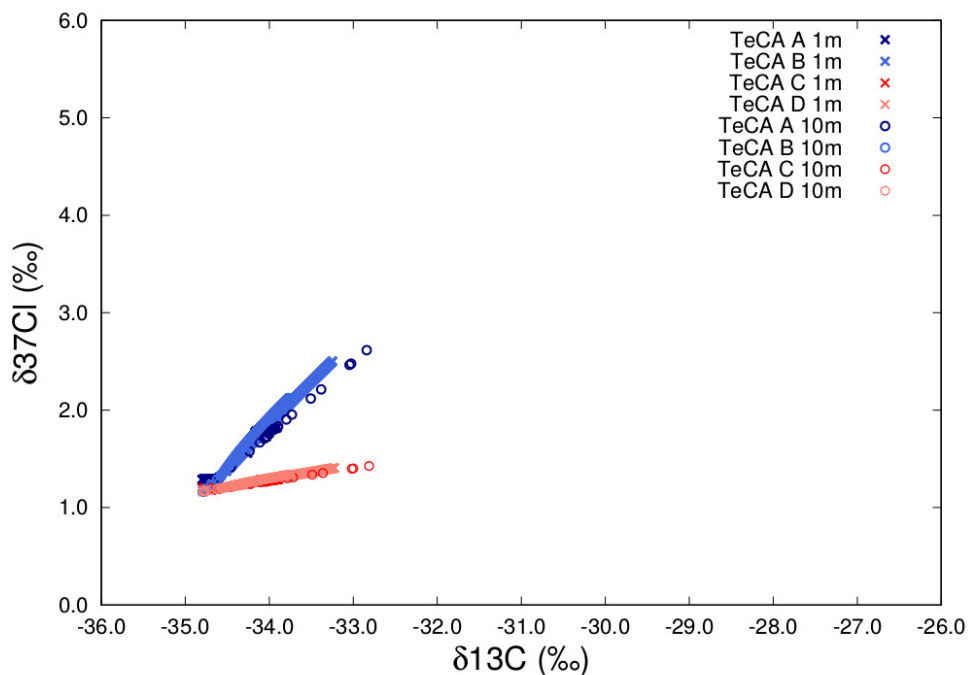


Figure 6: Dual isotope plot for parent compound TeCA during transport simulations

208 It is also noticeable that $\delta^{37}\text{Cl}$ of chloride ions is depleted compared to TeCA (as light Cl bonds are
 209 preferentially broken), continues increasing in scenarios B and D (figure 10 in Supplementary Information).
 210 As the isotopic composition of TeCA becomes heavier in the aquitard, heavier chlorine ions are also released.
 211 This shows the benefit of the Cl isotopes as they open-up the possibility not only to distinguish aquifer vs.
 212 aquitard degradation but also the different degradation pathways (in this case biotic versus abiotic).

213 5. Limits

214 The model results show that it is possible to determine whether the degradation of TeCA occurs in the
 215 aquifer or in the aquitard based on concentration and $\delta^{13}\text{C}$ of TeCA evolution in the aquifer. This data
 216 highlights a possible back diffusion process from the aquitard towards the aquifer. Additional $\delta^{37}\text{Cl}$ of TeCA
 217 data provide a mean to decipher the degradation pathways.

218 However, during the model construction, we have noticed that model settings such as cell size, dispersivity
 219 and diffusion have a real impact on the results. The effective diffusion coefficient between two cells is an
 220 averaged result of the coefficient values defined for each cell. This averaged coefficient overestimates the
 221 diffusion below the interface as the coefficient of the first cell of the aquifer is taken into account in the

222 calculation of the interface flux. Furthermore, the diffusion-dispersion coefficient between two cells depends
223 also on the cell size and dispersivity coefficient. Thus at the aquifer-aquitard interface, the larger the cell,
224 the larger the distance affected by an averaged (and overestimated) coefficient.

225 For instance, with cells of 10 cm high, the first cell of the aquitard under the aquifer-aquitard interface
226 would show a diffusion coefficient higher than the one given in input because of the overlaying aquifer cell.
227 Thus, the 10 upper centimeters of the aquitard covered by this cell would not behave as expected (higher
228 diffusion). This can be problematic when we know that the upper part was identified to be the more
229 reactive part [21]. Furthermore, the dispersivity coefficient and the numeric dispersion also have an impact
230 on the reactive transport simulation results. Therefore, great care must be used to constrain the model with
231 appropriate and carefully chosen parameters. This general recommendation is particularly important for
232 isotopic fractionation simulations. The high sensitivity of this tool constitutes its main strength but also is a
233 challenge for simulation, since small deviations of isotopologues concentrations due to parameter sensitivity
234 can result in significant variations of δ values.

235 6. Conclusion

236 This study provides 2D reactive transport simulations, performed to observe chlorohydrocarbons during
237 their degradation in an aquifer-aquitard system. The concentrations and carbon and chlorine isotopic sig-
238 natures of the parent compound (TeCA) were modeled at two simulated observation wells. Results show
239 persistency of the contamination and the role played by the back diffusion process. The analysis of con-
240 centrations and $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{37}\text{Cl}$ evolutions allow to understand the influence of the degradation location
241 (aquifer versus aquitard) and the type of degradation reaction (dichloroelimination versus dehydrohalogena-
242 tion) on the observed data. When source term does not change with time, measurements in the aquifer
243 wells allow to distinguish whether degradation occurs in the aquifer or in the aquitard: steady increase in
244 isotopic signature denotes a intake of degraded parent compound. A change in source term also induces
245 different response in concentration and isotopic signals depending on whether the degradation happens in
246 the aquifer or in the aquitard. The combination of isotopic data of carbon and chlorine allows, from aquifer
247 water measurements, to identify the effective degradation pathways when the different possible pathways
248 are known and permits to distinguish which units hosts the degradation reactions.

249 This methodology offers the advantage of bringing degradation diagnostic in both aquifer and aquitard
250 from aquifer water samples, which are easier to obtain than aquitard water data because of drilling and
251 sampling difficulties in low permeability units. Furthermore, only data of the parent compound TeCA were
252 used to this purpose. Additionally, reactive transport simulations offer the possibility to investigate different
253 degradation scenarios, helping interpretation of field data.

254 To go forward, reactive transport simulations taking into account interactions between contaminants and
255 the geological unit geochemistry (for instance sorption of chlorine ions, a possible buffer that would modify

256 the measured signal but not the efficiency of a process) would be of great interest to investigate to what
257 extent these reactions influence and interact with chlorohydrocarbons degradation.

258 **References**

- 259 [1] Audí-Miró, C., Cretnik, S., Torrentó, C., Rosell, M., Shouakar-Stash, O., Otero, N., Palau, J., Elsner, M., and Soler,
 260 A. (2015). C, cl and h compound-specific isotope analysis to assess natural versus fe (0) barrier-induced degradation of
 261 chlorinated ethenes at a contaminated site. *Journal of hazardous materials*, 299:747–754.
- 262 [2] Badin, A., Buttet, G., Maillard, J., Holliger, C., and Hunkeler, D. (2014). Multiple dual c-cl isotope patterns associated
 263 with reductive dechlorination of tetrachloroethene. *Environmental science & technology*, 48(16):9179–9186.
- 264 [3] Chapman, S. W. and Parker, B. L. (2005). Plume persistence due to aquitard back diffusion following dense nonaqueous
 265 phase liquid source removal or isolation. *Water Resources Research*, 41(12).
- 266 [4] Elsner, M., Cwiertny, D. M., Roberts, A. L., and Sherwood Lollar, B. (2007). 1, 1, 2, 2-tetrachloroethane reactions with
 267 oh-, cr (ii), granular iron, and a copper- iron bimetal: insights from product formation and associated carbon isotope
 268 fractionation. *Environmental science & technology*, 41(11):4111–4117.
- 269 [5] Elsner, M., Zwank, L., Hunkeler, D., and Schwarzenbach, R. P. (2005). A new concept linking observable stable isotope
 270 fractionation to transformation pathways of organic pollutants. *Environmental science & technology*, 39(18):6896–6916.
- 271 [6] Hofstetter, T. B., Reddy, C. M., Heraty, L. J., Berg, M., and Sturchio, N. C. (2007). Carbon and chlorine isotope effects
 272 during abiotic reductive dechlorination of polychlorinated ethanes. *Environmental science & technology*, 41(13):4662–4668.
- 273 [7] Hunkeler, D., Aravena, R., and Cox, E. (2002). Carbon isotopes as a tool to evaluate the origin and fate of vinyl chloride:
 274 laboratory experiments and modeling of isotope evolution. *Environmental science & technology*, 36(15):3378–3384.
- 275 [8] Hunkeler, D., Van Breukelen, B. M., and Elsner, M. (2009). Modeling chlorine isotope trends during sequential transfor-
 276 mation of chlorinated ethenes. *Environmental science & technology*, 43(17):6750–6756.
- 277 [9] Jin, B., Haderlein, S. B., and Rolle, M. (2013). Integrated carbon and chlorine isotope modeling: applications to chlorinated
 278 aliphatic hydrocarbons dechlorination. *Environmental science & technology*, 47(3):1443–1451.
- 279 [10] Morrill, P., Sleep, B., Seepersad, D., McMaster, M., Hood, E., LeBron, C., Major, D., Edwards, E., and Lollar, B. S.
 280 (2009). Variations in expression of carbon isotope fractionation of chlorinated ethenes during biologically enhanced pce
 281 dissolution close to a source zone. *Journal of contaminant hydrology*, 110(1-2):60–71.
- 282 [11] Palau, J., Shouakar-Stash, O., and Hunkeler, D. (2014). Carbon and chlorine isotope analysis to identify abiotic degradation
 283 pathways of 1, 1, 1-trichloroethane. *Environmental science & technology*, 48(24):14400–14408.
- 284 [12] Pankow, J. F. and Cherry, J. A. (1996). Dense chlorinated solvents and other dnaps in groundwater: History, behavior,
 285 and remediation.
- 286 [13] Parker, B. L., Chapman, S. W., and Guilbeault, M. A. (2008). Plume persistence caused by back diffusion from thin clay
 287 layers in a sand aquifer following tce source-zone hydraulic isolation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 102(1-2):86–104.
- 288 [14] Parker, B. L., Cherry, J. A., and Chapman, S. W. (2004). Field study of tce diffusion profiles below dnapl to assess
 289 aquitard integrity. *Journal of Contaminant Hydrology*, 74(1-4):197–230.
- 290 [15] Semprini, L. (1995). In situ bioremediation of chlorinated solvents. *Environmental Health Perspectives*, 103(suppl 5):101–
 291 105.
- 292 [16] Song, D. L., Conrad, M. E., Sorenson, K. S., and Alvarez-Cohen, L. (2002). Stable carbon isotope fractionation during
 293 enhanced in situ bioremediation of trichloroethene. *Environmental science & technology*, 36(10):2262–2268.
- 294 [17] Van Der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V., and Goblet, P. (2003). Module-oriented modeling of reactive transport with
 295 hytec. *Computers & Geosciences*, 29(3):265–275.
- 296 [18] Vogel, T. M., Criddle, C. S., and McCarty, P. L. (1987). Es&t critical reviews: transformations of halogenated aliphatic
 297 compounds. *Environmental science & technology*, 21(8):722–736.
- 298 [19] Wanner, P. and Hunkeler, D. (2015). Carbon and chlorine isotopologue fractionation of chlorinated hydrocarbons during
 299 diffusion in water and low permeability sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 157:198–212.
- 300 [20] Wanner, P., Parker, B. L., Chapman, S. W., Aravena, R., and Hunkeler, D. (2016). Quantification of degradation of
 301 chlorinated hydrocarbons in saturated low permeability sediments using compound-specific isotope analysis. *Environmental
 302 science & technology*, 50(11):5622–5630.
- 303 [21] Wanner, P., Parker, B. L., Chapman, S. W., Lima, G., Gilmore, A., Mack, E. E., and Aravena, R. (2018a). Identification
 304 of degradation pathways of chlorohydrocarbons in saturated low-permeability sediments using compound-specific isotope
 305 analysis. *Environmental science & technology*, 52(13):7296–7306.
- 306 [22] Wanner, P., Parker, B. L., and Hunkeler, D. (2018b). Assessing the effect of chlorinated hydrocarbon degradation in
 307 aquitards on plume persistence due to back-diffusion. *Science of The Total Environment*, 633:1602–1612.

308 **7. Supplementary Information**

309 *7.1. Model construction*

Table 1: Sorption coefficients used for modeling sorption of chlorohydrocarbons on organic matter

| DNAPLs | $K_{\text{sorp}}^{12\text{C}}$ | $K_{\text{sorp}}^{13\text{C}}$ |
|--------|--------------------------------|--------------------------------|
| TeCA | 8.4270880005×10^4 | 8.4237171643×10^4 |
| TCE | 8.9984160003×10^4 | 8.9948166328×10^4 |
| cDCE | 6.1417759999×10^4 | 6.1393192901×10^4 |

Table 2: Description of TeCA isotopologues as named in the model

| Chlorohydrocarbons | number of ^{13}C | number of ^{37}Cl |
|--------------------|---------------------------|----------------------------|
| TeCA1 | 0 | 0 |
| TeCA2 | 0 | 1 |
| TeCA3 | 0 | 2 |
| TeCA4 | 0 | 3 |
| TeCA5 | 0 | 4 |
| TeCA6 | 1 | 0 |
| TeCA7 | 1 | 1 |
| TeCA8 | 1 | 2 |
| TeCA9 | 1 | 3 |
| TeCA10 | 1 | 4 |

Table 3: Source concentrations of TeCA isotopologues

| Chlorohydrocarbons | Source concentration (mol/L) |
|--------------------|------------------------------|
| TeCA1 | 2.782910×10^{-3} |
| TeCA2 | 3.563685×10^{-3} |
| TeCA3 | 1.711318×10^{-3} |
| TeCA4 | 3.652410×10^{-4} |
| TeCA5 | 2.923208×10^{-5} |
| TeCA6 | 6.103067×10^{-5} |
| TeCA7 | 7.815347×10^{-5} |
| TeCA8 | 3.753009×10^{-5} |
| TeCA9 | 8.009925×10^{-6} |
| TeCA10 | 6.410746×10^{-7} |

310 The kinetic rate constants were calculated following the methodology by [9] in which it is explained that
 311 for first order kinetics, the reaction rates can be calculated with the rate constant, the concentration of
 312 the concerned isotopologue, the number of carbon atoms at reactive position, the number of ^{13}C at reactive
 313 position, the number of chlorine atoms at reactive position and the number of ^{37}Cl at reactive position. For
 314 dichloroelimination reaction we assumed a stepwise reaction, considering than a first C-Cl bound is broken
 315 before a second one. Thus, for one TeCA isotopologue, different degradation schemes are possible. For
 316 instance, for TeCA2 (two ^{12}C , one ^{35}Cl and one ^{37}Cl), it is possible to break a ^{12}C - ^{35}Cl bound and then a
 317 second ^{12}C - ^{35}Cl (path 1) or a ^{12}C - ^{37}Cl bound (path 2). It is also possible to break a ^{12}C - ^{37}Cl bound first and
 318 then a ^{12}C - ^{35}Cl bound (path 3). Paths 2 and 3 lead both to the production of a DCE isotopologue bearing
 319 two ^{12}C , a ^{35}Cl and a ^{37}Cl (DCE1). Path 1 leads to the production of a DCE isotopologue bearing two ^{12}C
 320 and two ^{35}Cl . For the reactive transport simulation we gather paths 2 and 3 under the same reaction and
 321 its rate correspond to the sum of the calculated rate of path 2 and 3 respectively. The given rate constants
 322 in this study correspond to the results obtained from the multiplication of the initial rate constant times the
 323 coefficient resulting from the number of carbon and chlorine isotopes at reactive position (see [9]. Example
 324 for path 2:

- 325 • first degradation step: breaking a ^{12}C - ^{35}Cl bound. The associated rate constant is $(k_0) \times \left(\frac{2}{2} \times \frac{3}{4}\right)$
 326 because there are two ^{12}C at reactive position for 2 carbon atoms at reactive position and three ^{35}Cl
 327 at reactive position for 4 chlorine atoms at reactive position.
- 328 • second degradation step: breaking a ^{12}C - ^{37}Cl bound. The associated rate constant is $(k_0 \times \alpha^{37}) \times$
 329 $\left(\frac{1}{1} \times \frac{2/3}{2}\right)$. In this case we must distinguish the 3 possibilities induced by the first degradation step:
 330 if the first broken bound affects the carbon atom bearing the ^{37}Cl , then the latter is not at a reactive
 331 position anymore; but if the first broken bound concerns the other carbon atom (2 possibilities), then
 332 the ^{37}Cl is at a reactive position. This explains the number of ^{37}Cl at reactive position to be equal to
 333 $2/3$.

Table 4: Kinetic rate constants

| Isotopologue | Rate constant (mol/m ² /s) | Removed chlorine |
|----------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|
| <i>Dehydrohalogenation</i> | | |
| TeCA1 | 3.080000×10^{-09} | ³⁵ Cl |
| TeCA2 | 2.310000×10^{-09} | ³⁵ Cl |
| TeCA2 | 7.651033×10^{-10} | ³⁷ Cl |
| TeCA3 | 1.540000×10^{-09} | ³⁵ Cl |
| TeCA3 | 1.530207×10^{-09} | ³⁷ Cl |
| TeCA4 | 7.700000×10^{-10} | ³⁵ Cl |
| TeCA4 | 2.295310×10^{-09} | ³⁷ Cl |
| TeCA5 | 3.060413×10^{-09} | ³⁷ Cl |
| TeCA6 | 3.040576×10^{-09} | ³⁵ Cl |
| TeCA7 | 2.280432×10^{-09} | ³⁵ Cl |
| TeCA7 | 7.553100×10^{-10} | ³⁷ Cl |
| TeCA8 | 1.520288×10^{-09} | ³⁵ Cl |
| TeCA8 | 1.510620×10^{-09} | ³⁷ Cl |
| TeCA9 | 7.601440×10^{-10} | ³⁵ Cl |
| TeCA9 | 2.265930×10^{-09} | ³⁷ Cl |
| TeCA10 | 3.021240×10^{-09} | ³⁷ Cl |
| <i>Dichloroelimination</i> | | |
| TeCA1 | 3.080000×10^{-09} | $2 \times ^{35}\text{Cl}$ |
| TeCA2 | 1.540000×10^{-09} | $2 \times ^{35}\text{Cl}$ |
| TeCA2 | 1.512324×10^{-09} | ³⁵ Cl, ³⁷ Cl |
| TeCA3 | 3.850000×10^{-10} | $2 \times ^{35}\text{Cl}$ |
| TeCA3 | 2.268487×10^{-09} | ³⁵ Cl, ³⁷ Cl |
| TeCA3 | 3.712866×10^{-10} | $2 \times ^{37}\text{Cl}$ |
| TeCA4 | 1.512324×10^{-09} | ³⁵ Cl, ³⁷ Cl |
| TeCA4 | 1.485146×10^{-09} | $2 \times ^{37}\text{Cl}$ |
| TeCA5 | 2.970293×10^{-09} | $2 \times ^{37}\text{Cl}$ |
| TeCA6 | 3.040884×10^{-09} | $2 \times ^{35}\text{Cl}$ |
| TeCA7 | 1.520442×10^{-09} | $2 \times ^{35}\text{Cl}$ |
| TeCA7 | 1.493118×10^{-09} | ³⁵ Cl, ³⁷ Cl |
| TeCA8 | 2.534070×10^{-10} | $2 \times ^{35}\text{Cl}$ |
| TeCA8 | 2.488530×10^{-09} | ³⁵ Cl, ³⁷ Cl |
| TeCA8 | 2.443808×10^{-10} | $2 \times ^{37}\text{Cl}$ |
| TeCA9 | 1.493118×10^{-09} | ³⁵ Cl, ³⁷ Cl |
| TeCA9 | 1.466285×10^{-09} | $2 \times ^{37}\text{Cl}$ |
| TeCA10 | 2.932570×10^{-09} | $2 \times ^{37}\text{Cl}$ |

334 7.2. Batch modeling

335 The batch model simulates separately dehydrohalogenation and dichloroelimination in a squared domain
336 of 1 m side with 10 cm side cells and with hydrogeological parameters of the aquitard (permeability : 1×10^{-12}
337 m/s, porosity : 0.1 and diffusion coefficient : 8.55×10^{-12} m²/s). The initial concentration of the different
338 isotopologues of TeCA are those used in the 2D model (see table 3). No sorption was considered. The
339 simulated duration is 100 y. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{37}\text{Cl}$ Rayleigh plots are provided in figure 7 and 8.

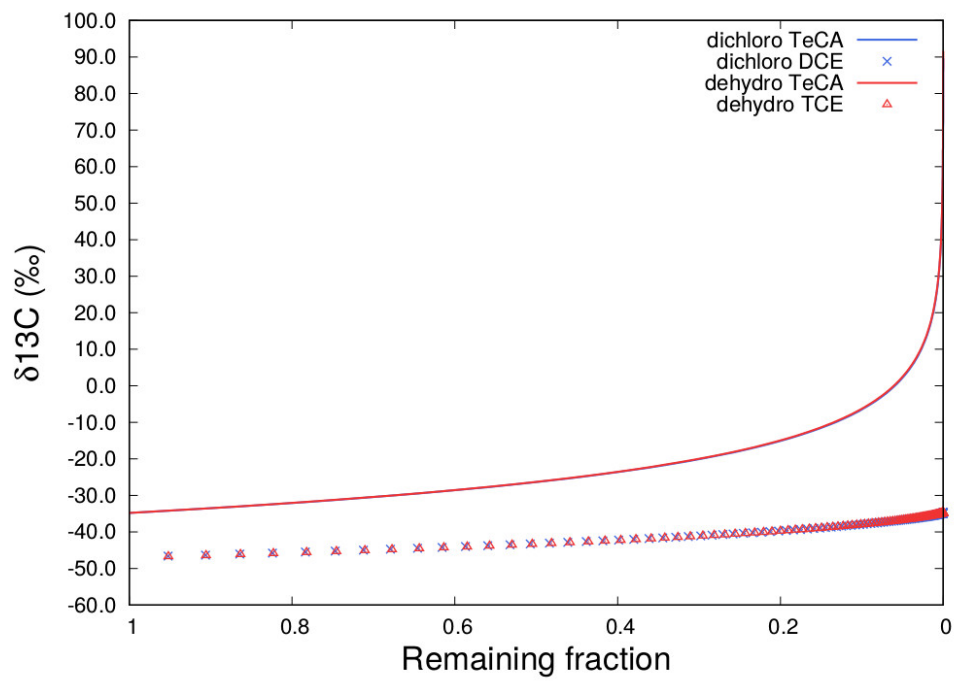


Figure 7: Rayleigh plot of $\delta^{13}\text{C}$ of TeCA, DCE and TCE during batch simulations

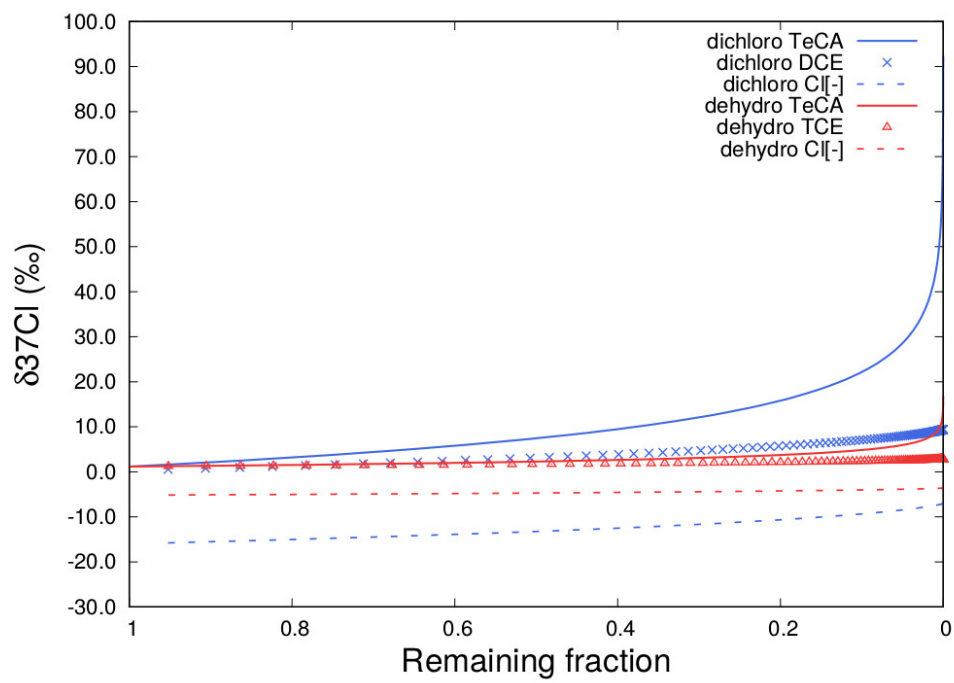


Figure 8: Rayleigh plot of $\delta^{37}\text{Cl}$ of TeCA, DCE and TCE during batch simulations

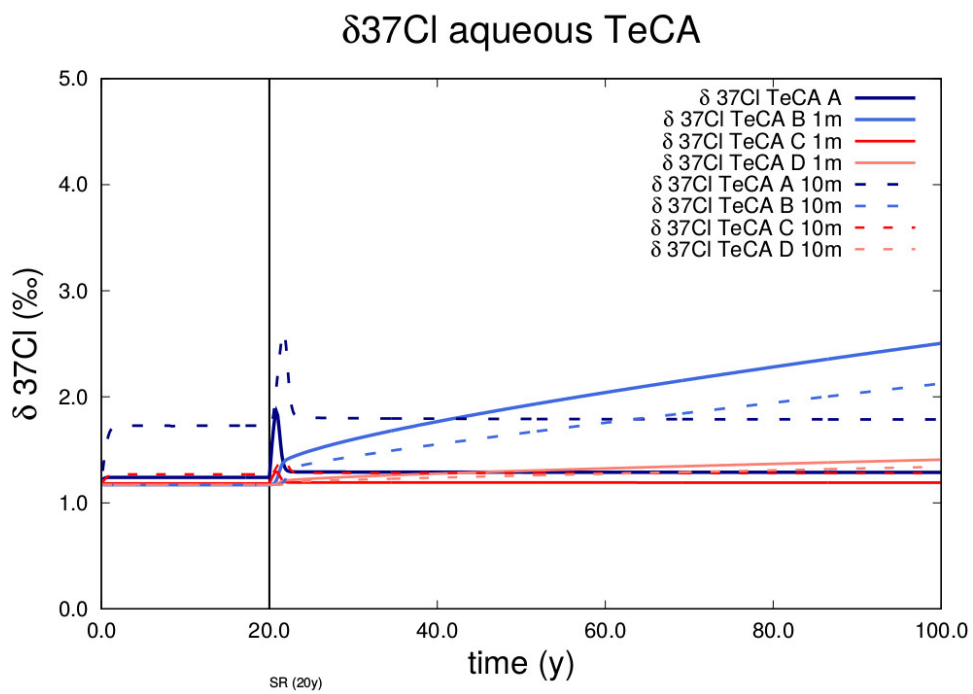


Figure 9: δ³⁷Cl of TeCA during reactive transport simulations

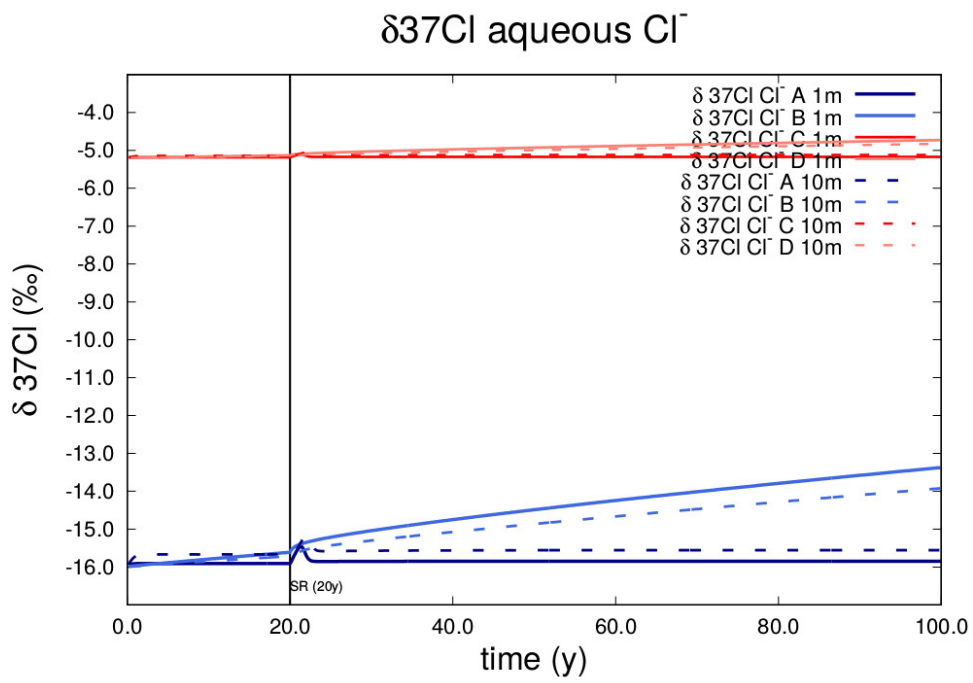


Figure 10: δ³⁷Cl of Cl⁻ during reactive transport simulations

4.4.1 Importance des paramètres des modèles

Au cours des travaux de construction du modèle présenté plus haut, d'autres configurations ont été testées : changements dans la taille des mailles et du coefficient de dispersivité notamment. À titre illustratif, les figures 4.14, 4.15, 4.16 et 4.17 représentent les valeurs des concentrations en TeCA et des signatures isotopiques du ^{13}C et ^{37}Cl , modélisées à 10 m de la source dans le modèle précédent (m1) et un second modèle réalisé (m2). Ce second modèle diffère du premier en ce que les mailles sont plus épaisses (10 cm) et plus longues (1 m) et la dispersivité y est de 0.05 m dans l'aquifère. Les deux modèles considèrent la dispersion numérique.

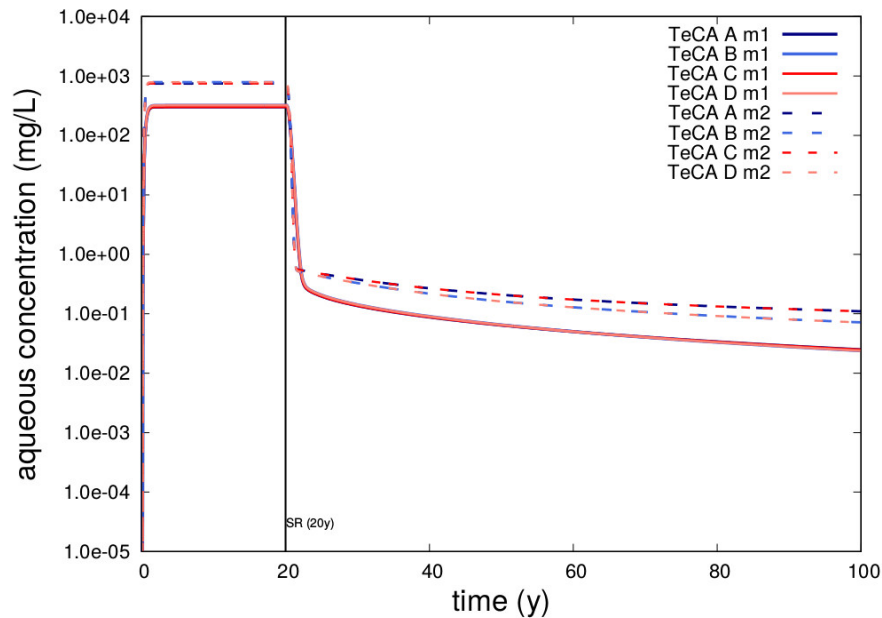


FIGURE 4.14: Concentrations en TeCA à 10 m de la source, comparaison de deux modèles

La comparaison des deux modèles montre des résultats différents : les concentrations sont plus élevées dans le second modèle, les signatures isotopiques du ^{13}C montrent une plus grande amplitude entre les scénarios de dégradation dans l'aquifère et dans l'aquitard. Ils montrent également un enrichissement plus grand en carbone lourd comparativement au premier modèle. Les signatures isotopiques en ^{37}Cl diffèrent également entre les deux

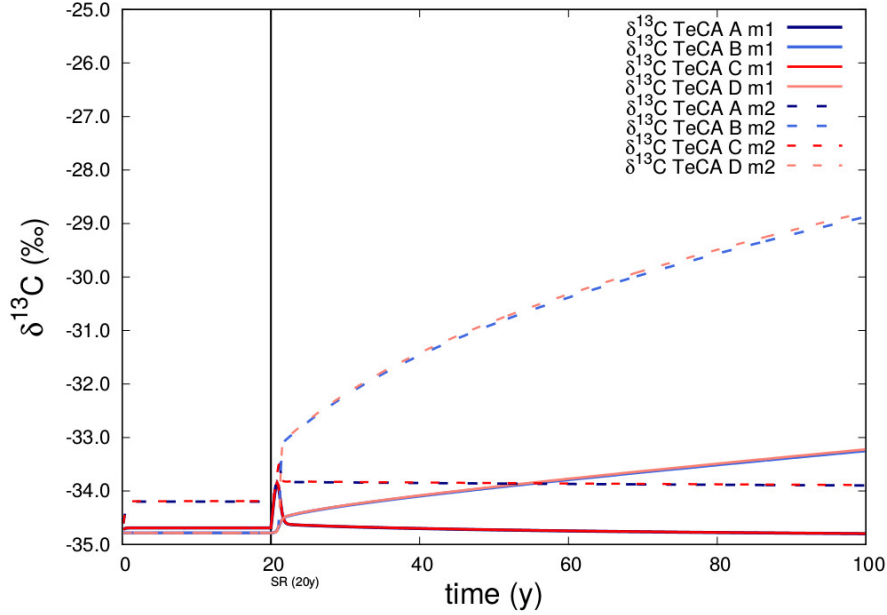


FIGURE 4.15: Signatures isotopiques du ^{13}C dans le TeCA à 10 m de la source, comparaison de deux modèles

modèles, notamment pour le scénario de dégradation dans l'aquitard via la dichloroélimination, résultant en une gamme de variation des signatures isotopiques plus large.

Le coefficient effectif de diffusion-dispersion est calculé de la façon suivante :

$$\mathcal{D}_{eff} = \omega D_p + \left(Disp + \frac{d}{2} \right) \cdot \|U\| \quad (4.5)$$

où \mathcal{D} désigne le coefficient de diffusion-dispersion, ω la porosité, D_p le coefficient de diffusion de pore, $Disp$ la dispersivité, d la taille de la maille (longueur ou largeur selon la direction observée), et U la vitesse de Darcy. Ainsi dans le modèle m1, le terme $Disp + \frac{1}{2}$ vaut 1.25 m dans le modèle m1 et 0.55 m dans le modèle m2. Cependant, $\|U\|$ étant nulle verticalement, la dispersion numérique n'a pas d'impact sur le calcul des flux verticaux vers l'aquitard.

Dans le schéma volumes finis, le coefficient de diffusion est défini sur chaque maille. Cependant, le flux entre deux mailles est calculé avec le coefficient de diffusion moyen entre ces deux mailles ; c'est en général une moyenne

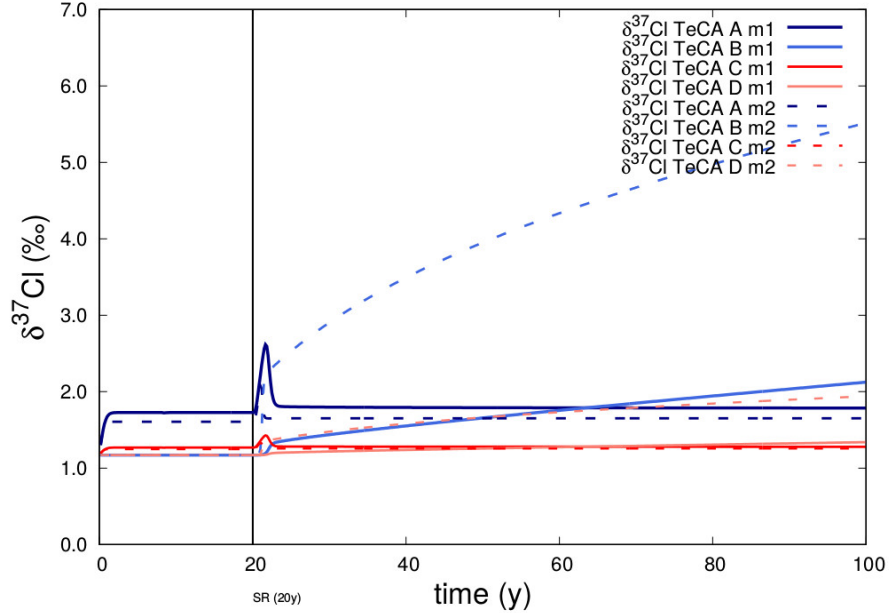


FIGURE 4.16: Signatures isotopiques du ^{37}Cl dans le TeCA à 10 m de la source, comparaison de deux modèles

harmonique qui est utilisée

$$De_{1-2} = \frac{2}{\frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_2}}. \quad (4.6)$$

où De_{1-2} est le coefficient de diffusion effectif utilisé par Hytec, D_1 et D_2 les coefficients de diffusion pour l'aquifère et l'aquitard respectivement, tous en m^2/s . Avec ce calcul, le coefficient utilisé pour le transfert à l'interface entre l'aquifère et l'aquitard vaut $1.70 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ dans les deux modèles.

Dans le maillage grossier, ce coefficient se propage sur 10 cm, c'est-à-dire l'extension verticale de la maille. Dans le cas du maillage fin, ce coefficient affecte la première maille de l'aquitard, d'une hauteur de 6.25 mm, et les mailles au-dessous présentent le coefficient attendu, conforme à la valeur du coefficient de diffusion de pore renseignée dans le script.

La propagation du coefficient de diffusion moyen à l'interface sur 10 cm au lieu de 6.25 mm est une des différences qui peuvent expliquer les déviations entre les deux modèles : les figures 4.18 et 4.19 montrent les profils de concentrations aqueuses en fonction la profondeur dans l'aquitard, juste

4.4. EXTENSION GÉOCHIMIQUE : INTÉGRATION DES ISOTOPES DU CHLORE161

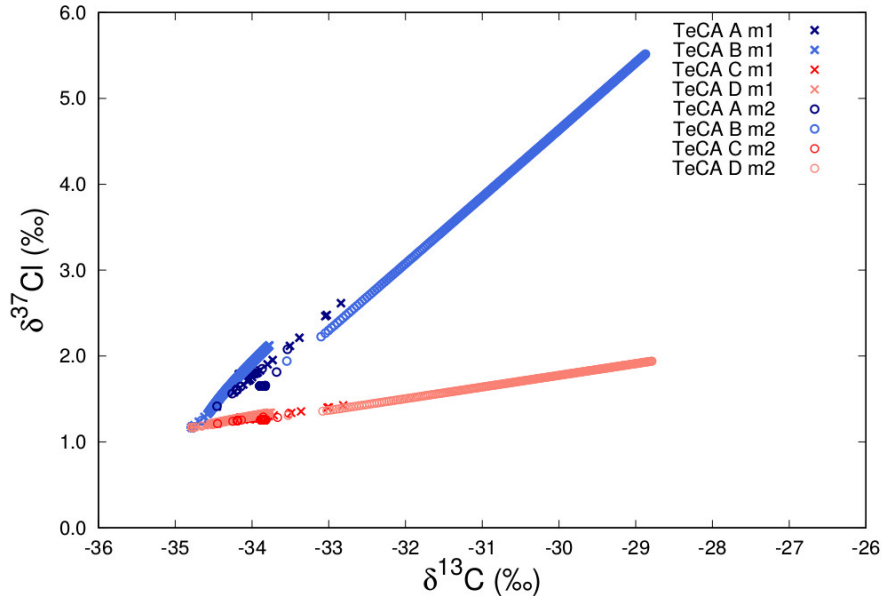


FIGURE 4.17: Signatures isotopiques du ^{37}Cl vs ^{13}C dans le TeCA à 10 m de la source, comparaison de deux modèles

après la source, pour les deux modèles. La figure 4.18 correspond au profil à 19 ans c'est-à-dire avant l'encapsulation de la source, et la figure 4.19 correspond au profil à 20.5 ans, soit 6 mois après la suppression de la source dans le modèle. Ces profils se distinguent de par la répartition des concentrations en fonction de la profondeur : à 19 ans, le modèle m2 montre une concentration maximale plus faible que le modèle m1 mais cette concentration persiste plus en profondeur. Le modèle m1 quant à lui montre une concentration maximale plus élevée (env. $55 \mu\text{g/g}$) au début de l'aquitard, mais celle-ci diminue rapidement dans les premiers centimètres plus en profondeur. Six mois après l'encapsulation de la source (suppression dans le modèle), le modèle m1 montre une concentration maximale d'environ $25 \mu\text{g/g}$ alors que le modèle m2 montre une concentration maximale d'environ $9 \mu\text{g/g}$. Ici encore, la concentration reste plus élevée en profondeur (10 à 20 cm sous l'interface) dans le modèle m2 que dans le modèle m1. Ces différences illustrent l'impact des paramètres de modèle, notamment la taille des mailles, principale différence entre ces deux modèles. Les profils de concentration montrent que dans le cas du modèle m2, les composés sont transportés plus en profondeur (le

flux dépend du coefficient de diffusion-dispersion, lui même impacté par la taille des mailles) mais sont également plus facilement retournés vers l'aquifère lorsque le gradient de concentration s'inverse suite à la suppression de la source.

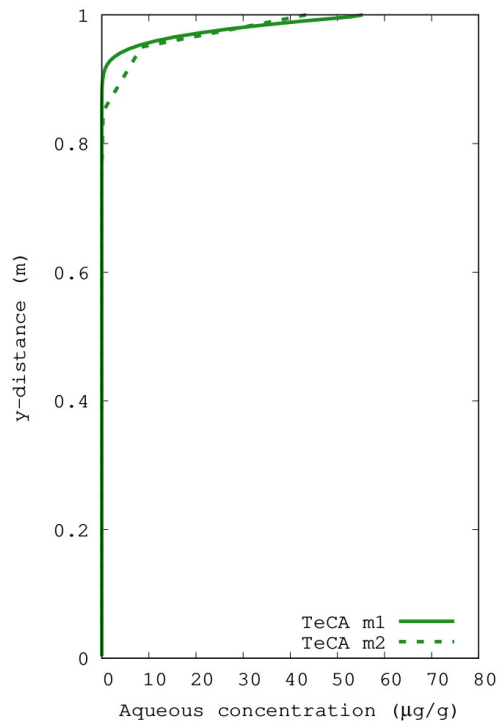


FIGURE 4.18: Profils de concentration (aqueuse) du TeCA dans l'aquitard à 19 ans, résultats des modèles m1 et m2

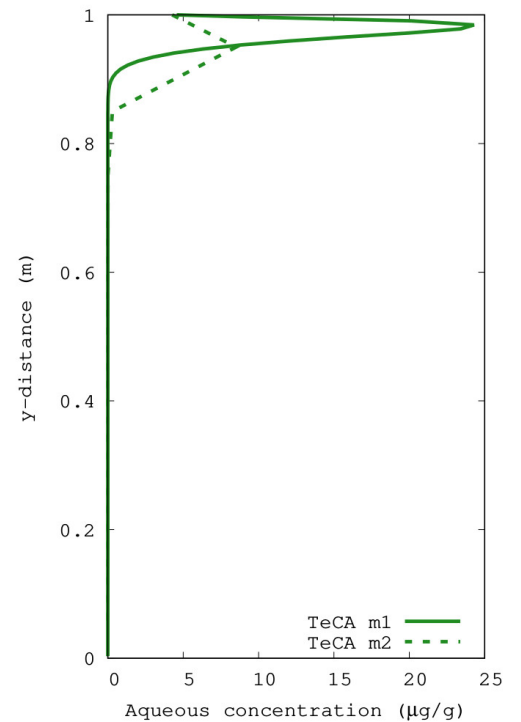


FIGURE 4.19: Profils de concentration (aqueuse) du TeCA dans l'aquitard à 20.5 ans, résultats des modèles m1 et m2

La configuration des modèles a un impact certain sur les résultats de simulation, bien que tous intègrent des paramètres acceptables. Il est donc nécessaire de rester prudent quant à l'interprétation des données. Lorsque les données de terrain ou expérimentales ne permettent pas de contraindre le modèle, ou que les incertitudes sont élevées, des études de sensibilité sont les bienvenues pour explorer les possibles biais et identifier les paramètres clés. Ceci est d'autant plus essentiel lorsque le but est de modéliser les signatures isotopiques : valeurs relatives, elles sont sensibles même aux faibles variations des concentrations des différents isotopologues.

Quatrième partie

Conclusion

Au sein des codes de transport réactif, l'intégration du fractionnement isotopique constitue l'un des développements majeurs les plus récents. Les hypothèses sous-jacentes à la modélisation du fractionnement isotopique dans quelques codes de transport réactif ont été ici développées et détaillées mathématiquement. Ceci a permis de clarifier leur validité, jusqu'alors facilement acceptée mais non explicitée. Ces développements mathématiques ont permis d'étendre le cadre d'application de cette méthode en s'affranchissant de la traditionnelle hypothèse d'isotope majoritaire et en la remplaçant par d'autres hypothèses moins contraignantes concernant le rapport isotopique et le facteur d'enrichissement. Ces nouvelles simplifications reposent sur la faible variation du rapport isotopique autour d'une valeur renseignée par l'utilisateur (et dépendant de l'objet d'étude) ainsi que sur la faible valeur du facteur d'enrichissement (ce qui est pertinent pour la majorité des systèmes naturels). Ceci permet d'assurer l'extension du champ d'application de cette méthode aux isotopes d'autres éléments que ceux satisfaisant au critère d'isotope majoritaire.

Ces nouvelles hypothèses moins contraignantes aboutissent à la même façon de calculer les constantes cinétiques ou thermodynamiques que dans le cadre de l'emploi de l'hypothèse d'isotope majoritaire et permettent également d'unifier une méthodologie de travail déjà présente au sein de quelques études précédentes. En effet, la littérature montre différents cas d'application sur des molécules inorganiques ([269, 271, 58, 88, 141, 57] ainsi que le cas de la précipitation de sphalérite traité dans ce manuscrit), ou organiques [54, 56, 201]. Ces études démontrent que le formalisme employé est tout à fait adapté, en raison de l'utilisation de composantes de base qui permet de définir autant d'isotopologues que nécessaire et par la possibilité de traiter les réactions à l'équilibre ou sous contrainte cinétique.

Les développements réalisés ici permettent de couvrir un large panel d'espèces et de cas d'études, allant du fractionnement isotopique lors de la précipitation et dissolution de minéraux, de spéciation aqueuse ou lors de processus de sorption à des cas plus complexes traitant de molécules présentant de multiples sites de substitution. En effet, le développement des analyses isotopiques composés spécifiques (CSIA) a permis d'accéder aux signatures isotopiques d'espèces distinctes et ainsi de pouvoir mieux caractériser les étapes des chemins réactionnels empruntés. Ces données peuvent ainsi être utilisées pour la modélisation de fractionnement isotopique dans le cadre de simulations de transport réactif, renseignant sur le fractionnement se produisant lors de réactions différentes. Les difficultés interviennent lorsqu'il s'agit de modéliser de grandes molécules présentant plusieurs sites de substitution lo-

calisés à différents endroits ou groupes fonctionnels. À terme, la connaissance de la réactivité de chaque substitution pourrait permettre d'aller plus loin dans l'identification des processus, en particulier biologiques, mais la mesure des fractionnements isotopiques spécifique à un site est limitante. Ainsi, s'il est possible de modéliser les signatures isotopiques d'espèces distinctes, modéliser les signatures isotopiques en tenant compte des sites de substitution requiert de plus amples développements, à la fois analytiques mais également théoriques afin de permettre le calcul des constantes thermodynamiques et cinétiques dans ces cas.

La principale application de la modélisation géochimique des fractionnements isotopiques avec Hytec a été illustrée dans ce manuscrit sur le comportement isotopique des solvants chlorés dans un système aquifère-aquitard. Du fait de la dégradation en chaîne de ces solvants, le formalisme de composantes de base ne semblaient *a priori* pas adapté, cependant cela a tout de même pu être réalisé. Ces modèles simulent l'évolution des signatures isotopiques du carbone et du chlore au sein de différents solvants chlorés dissous appartenant à une même chaîne de dégradation et soumis à différents processus fractionnant (dégradation biotique et abiotique et sorption sur la matière organique). La construction du modèle initial est basée sur l'étude de [275] détaillant un modèle précédemment établi à l'aide du logiciel généraliste Comsol Multiphysics. L'aspect polyvalent d'Hytec a pu être mis à profit dans cette application en permettant la complexification du modèle initial 1D en un modèle 2D plus étendu (aquifère et aquitard). Les résultats montrent que les simulations réalisées avec Hytec sont capables de rendre compte de l'effet de la dégradation des solvants sur leur signature isotopique ainsi que de traduire l'impact de la rétro-diffusion, phénomène identifié comme prépondérant dans ces problématiques [276, 275]. En effet, la présence ou non de rétro-diffusion depuis l'aquitard influence de façon importante les signatures isotopiques pouvant être observées car cela revient à considérer un autre terme source (à retardement) pour l'aquifère. Les simulations réalisées ont permis de mettre en évidence que les données relatives au composé parent (concentration ainsi que les $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{37}\text{Cl}$ associés) dans l'aquifère permettent de renseigner sur la localisation de la dégradation (aquifère ou aquitard) et sur le type de chemin réactionnel emprunté.

Par ailleurs, le modèle établi se concentre sur la chaîne de dégradation des solvants chlorés dissous et ne tient pas compte des interactions entre les produits secondaires de dégradation (H^+ et Cl^-) et le milieu (dissolution de minéraux, sorption, etc.). Une perspective de travail consisterait ainsi

à intégrer ces interactions pour aboutir à un modèle plus complet, et plus réaliste.

Ces simulations constituent une démonstration de l'emploi des codes de transport réactif associé à la modélisation isotopique : elles peuvent se présenter comme un outil performant d'exploration des différents chemins réactionnels potentiellement effectifs et, par la confrontation aux données, permettent de valider ou d'invalider les hypothèses quant au fonctionnement d'un système hydrogéochimique. Ceci est vrai de façon générale pour les codes de transport réactif, mais l'ajout de la composante isotopique permet une exploration plus fine des processus et de leurs conséquences : les signatures isotopiques traduisent de façon plus sensible l'impact des processus (bio)géochimiques et leur variation. Les principales sources d'erreur lors de la mise en place du modèle ont découlé de la création de la base de données comprenant les multiples isotopologues et constantes associées. Ainsi, la création d'une routine numérique pour produire la base de données nécessaire à partir des informations renseignées par l'utilisateur serait nécessaire pour construire un outil « user-friendly » et limitant les sources d'erreurs. Enfin, en plus d'une automatisation de la création de la base de données, l'automatisation des données de sortie constituerait un confort additionnel pour l'utilisateur qui pourrait ainsi obtenir directement les valeurs de δ sans avoir à réaliser lui-même le traitement des données de concentration.

Par ailleurs, les simulations réalisées ont permis de souligner la sensibilité des valeurs de δ obtenues. En effet, ces valeurs n'ont pu être calculées au-delà d'une certaine profondeur dans le domaine, profondeur où les concentrations atteignent de très faibles valeurs ($< 1 \times 10^{-10}$ mol/L). Les valeurs de δ étant calculées à partir des concentrations obtenues, la précision numérique des concentrations simulées (liée aux algorithmes utilisés lors des calculs géochimiques, d'écoulement et de couplage) est donc un paramètre freinant pour la modélisation des signatures isotopiques. Par conséquence, cela ne permet pas de simuler les signatures isotopiques sur toute la hauteur de l'aquitard dans le modèle réalisé. Ce problème pourrait être traité en revoyant les algorithmes employés afin d'augmenter leur précision, en utilisant une résolution implicite en partie pour les isotopologues par exemple (plutôt qu'un calcul de δ résultant de post-traitement).

Il convient également de se rappeler que, bien que les développements réalisés permettent de traiter une grande variété de cas en s'affranchissant de l'hypothèse d'isotope majoritaire, d'autres hypothèses ont été formulées.

Ainsi, le rapport isotopique de référence renseigné ainsi que le facteur d'enrichissement lié au cas étudié ont leur importance. Des précautions doivent être prises lorsqu'il s'agit de modéliser un fractionnement montrant un facteur d'enrichissement remarquablement élevé ou lors d'un cas montrant un grand intervalle d'évolution du rapport isotopique, ce qui signifie que la déviation au rapport de référence peut devenir non négligeable. Les termes alors négligés dans les développements fournis dans ce manuscrit peuvent potentiellement ne plus l'être.

Ces travaux, méthodologiques et de démonstration au travers des applications traitées, ouvrent la voie à une utilisation diversifiée de la modélisation géochimique des fractionnements isotopiques. Bien entendu, cela s'applique aux applications géochimiques traditionnelles au sein desquelles la composante isotopique pourrait s'ajouter et apporter une dimension plus fine aux résultats de simulation, mais il est également possible d'imaginer des applications différentes. Par exemple, il est envisageable de coupler cette fonctionnalité à d'autres codes capables de simuler le développement des réseaux racinaires afin de traiter les problématiques d'interactions avec le végétal (phytoremédiation, rôle des végétaux sur la composition des sols) [73, 142]. Les simulations de transport réactif tenant compte du fractionnement isotopiques pourraient également enrichir les simulations d'échanges atmosphériques et s'inscrire dans un contexte de simulation à plus grande échelle des interactions entre l'atmosphère et la surface de la Terre dans le cadre de problématiques climatiques [145, 28, 144]. À une autre échelle, ces développements pourraient être employés pour la mise au point d'une méthode permettant de tenir compte d'un historique des échanges isotopiques et ainsi d'une variabilité spatiale des signatures isotopiques au sein de minéraux selon les compositions isotopiques du milieu durant les phases de précipitation. Enfin, les développements analytiques de concert avec les développements des outils de simulation pourraient laisser imaginer un nouveau domaine d'étude sur les substitutions isotopiques, non pas sur des espèces distinctes comme les analyses CSIA, mais spécifiques aux groupes fonctionnels des molécules. De telles analyses et modélisations pourraient se révéler pertinentes pour l'étude de la dégradation de polluants organiques tels les pesticides. Ceci pourrait permettre de comprendre et d'identifier l'efficacité des différentes réactions de dégradation, biotiques ou abiotiques, en tenant compte du rôle et de la toxicité des différents groupements de la molécule étudiée.

Bibliographie

- [1] Y. Abe, R. Aravena, J. Zopfi, O. Shouakar-Stash, E. Cox, J. Roberts, and D. Hunkeler. Carbon and chlorine isotope fractionation during aerobic oxidation and reductive dechlorination of vinyl chloride and cis-1, 2-dichloroethene. Environmental science & technology, 43(1) :101–107, 2009.
- [2] L. Ahrens. Molecular spectroscopic evidence of the existence of strontium isotopes sr 88, sr 87 and sr 86. Physical Review, 74(1) :74, 1948.
- [3] L. Aldrich, L. Herzog, J. Doak, and G. Davis. Variations in strontium isotope abundances in minerals part 1 : Mass spectrometry analysis of mineral sources of strontium. Eos, Transactions American Geophysical Union, 34(3) :457–460, 1953.
- [4] A. Anbar. Iron stable isotopes : beyond biosignatures. Earth and Planetary Science Letters, 217(3-4) :223–236, 2004.
- [5] A. D. Anbar. Molybdenum stable isotopes : observations, interpretations and directions. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 55(1) :429–454, 2004.
- [6] F. Aston. Neon. Nature, 104(2613) :334–334, 1919.
- [7] F. Aston. Isotopes and atomic weights. Nature, 105(2646) :617–619, 1920.
- [8] F. W. Aston. The constitution of the elements. Nature, 104(2616) :393–393, 1919.
- [9] F. W. Aston. Bakerian lecture. a new mass-spectrograph and the whole number rule. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 115(772) :487–514, 1927.
- [10] C. Audí-Miró, S. Cretnik, C. Torrentó, M. Rosell, O. Shouakar-Stash, N. Otero, J. Palau, M. Elsner, and A. Soler. C, cl and h compound-specific isotope analysis to assess natural versus fe (0) barrier-induced degradation of chlorinated ethenes at a contaminated site. Journal of hazardous materials, 299 :747–754, 2015.

- [11] F. Aulenta, M. Potalivo, M. Majone, M. P. Papini, and V. Tandoi. Anaerobic bioremediation of groundwater containing a mixture of 1, 1, 2, 2-tetrachloroethane and chloroethenes. Biodegradation, 17(3) :193–206, 2006.
- [12] H. D. Babcock. Some new features of the atmospheric oxygen bands, and the relative abundance of the isotopes ^{16}O , ^{18}O . Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 15(6) :471, 1929.
- [13] I. Babcsanyi, G. Imfeld, M. Granet, and F. Chabaux. Copper stable isotopes to trace copper behavior in wetland systems. Environmental science & technology, 48(10) :5520–5529, 2014.
- [14] A. Badin, G. Buttet, J. Maillard, C. Holliger, and D. Hunkeler. Multiple dual c–cl isotope patterns associated with reductive dechlorination of tetrachloroethene. Environmental science & technology, 48(16) :9179–9186, 2014.
- [15] R. A. Bentley. Strontium isotopes from the earth to the archaeological skeleton : a review. Journal of archaeological method and theory, 13(3) :135–187, 2006.
- [16] J. Bigeleisen and M. G. Mayer. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. The Journal of Chemical Physics, 15(5) :261–267, 1947.
- [17] R. Birge and D. Menzel. The relative abundance of the oxygen isotopes, and the basis of the atomic weight system. Physical review, 37(12) :1669, 1931.
- [18] N. Blair, A. Leu, E. Muñoz, J. Olsen, E. Kwong, and D. Des Marais. Carbon isotopic fractionation in heterotrophic microbial metabolism. Applied and Environmental Microbiology, 50(4) :996–1001, 1985.
- [19] Y. Bloom, R. Aravena, D. Hunkeler, E. Edwards, and S. Frapce. Carbon isotope fractionation during microbial dechlorination of trichloroethene, cis-1, 2-dichloroethene, and vinyl chloride : implications for assessment of natural attenuation. Environmental science & technology, 34(13) :2768–2772, 2000.
- [20] J. D. Blum, L. S. Sherman, and M. W. Johnson. Mercury isotopes in earth and environmental sciences. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 42 :249–269, 2014.
- [21] E. B. Bolou-Bi, N. Vigier, A. Poszwa, J.-P. Boudot, and E. Dambrine. Effects of biogeochemical processes on magnesium isotope variations in a forested catchment in the vosges mountains (france). Geochimica et Cosmochimica Acta, 87 :341–355, 2012.

- [22] J. Bouchez, F. Von Blanckenburg, and J. A. Schuessler. Modeling novel stable isotope ratios in the weathering zone. American Journal of Science, 313(4) :267–308, 2013.
- [23] P. M. Bradley and F. H. Chapelle. Anaerobic mineralization of vinyl chloride in fe (iii)-reducing, aquifer sediments. Environmental Science & Technology, 30(6) :2084–2086, 1996.
- [24] P. M. Bradley and F. H. Chapelle. Microbial mineralization of vc and dce under different terminal electron accepting conditions. Anaerobe, 4(2) :81–87, 1998.
- [25] P. M. Bradley, F. H. Chapelle, and D. R. Lovley. Humic acids as electron acceptors for anaerobic microbial oxidation of vinyl chloride and dichloroethene. Applied and Environmental Microbiology, 64(8) :3102–3105, 1998.
- [26] R. Britton and D. Watson. A study of the odd isotopes of copper using the 58, 60, 62, 64ni (τ , d) 59, 61, 63, 65cu and 48ca (τ , d) 49sc reactions. Nuclear Physics A, 272(1) :91–124, 1976.
- [27] J. Brönsted and G. Hevesy. The separation of the isotopes of mercury. Nature, 106(2657) :144–144, 1920.
- [28] P. D. Brooks, J. Chorover, Y. Fan, S. E. Godsey, R. M. Maxwell, J. P. McNamara, and C. Tague. Hydrological partitioning in the critical zone : Recent advances and opportunities for developing transferable understanding of water cycle dynamics. Water Resources Research, 51(9) :6973–6987, 2015.
- [29] S. C. Brooks and G. R. Southworth. History of mercury use and environmental contamination at the oak ridge y-12 plant. Environmental pollution, 159(1) :219–228, 2011.
- [30] E. Busenberg and L. N. Plummer. Thermodynamics of magnesian calcite solid-solutions at 25 c and 1 atm total pressure. Geochimica et Cosmochimica Acta, 53(6) :1189–1208, 1989.
- [31] N. L. Cápiro, F. E. Löffler, and K. D. Pennell. Spatial and temporal dynamics of organohalide-respiring bacteria in a heterogeneous pce-dnapl source zone. Journal of contaminant hydrology, 182 :78–90, 2015.
- [32] J. Carrayrou, J. Hoffmann, P. Knabner, S. Kräutle, C. De Dieuleveult, J. Erhel, J. Van Der Lee, V. Lagneau, K. U. Mayer, and K. T. Macquarrie. Comparison of numerical methods for simulating strongly nonlinear and heterogeneous reactive transport problems : the momas benchmark case. Computational Geosciences, 14(3) :483–502, 2010.
- [33] E. Catanzaro and T. Murphy. Magnesium isotope ratios in natural samples. Journal of Geophysical Research, 71(4) :1271–1274, 1966.

- [34] E. J. Catanzaro, T. J. Murphy, E. L. Garner, and W. R. Shields. Absolute isotopic abundance ratios and atomic weight of magnesium. Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry, 70(6) :453, 1966.
- [35] E. Caytan, E. P. Botosoa, V. Silvestre, R. J. Robins, S. Akoka, and G. S. Remaud. Accurate quantitative ^{13}C nmr spectroscopy : repeatability over time of site-specific ^{13}C isotope ratio determination. Analytical chemistry, 79(21) :8266–8269, 2007.
- [36] B. Cenko-Tok, F. Chabaux, D. Lemarchand, A.-D. Schmitt, M.-C. Pierret, D. Viville, M.-L. Bagard, and P. Stille. The impact of water–rock interaction and vegetation on calcium isotope fractionation in soil-and stream waters of a small, forested catchment (the strengbach case). Geochimica et Cosmochimica Acta, 73(8) :2215–2228, 2009.
- [37] J. Cesar, J. Eiler, B. Dallas, L. Chimiak, and K. Grice. Isotope heterogeneity in ethyltoluenes from australian condensates, and their stable carbon site-specific isotope analysis. Organic Geochemistry, 135 :32–37, 2019.
- [38] J. Chadwick. The existence of a neutron. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 136(830) :692–708, 1932.
- [39] L.-H. Chan and F. A. Frey. Lithium isotope geochemistry of the hawaiian plume : results from the hawaii scientific drilling project and koolau volcano. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 4(3), 2003.
- [40] L.-H. Chan, W. P. Leeman, and T. Plank. Lithium isotopic composition of marine sediments. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 7(6), 2006.
- [41] S. W. Chapman and B. L. Parker. Plume persistence due to aquitard back diffusion following dense nonaqueous phase liquid source removal or isolation. Water Resources Research, 41(12), 2005.
- [42] C. Chen, J. A. Puhakka, and J. F. Ferguson. Transformations of 1, 1, 2, 2-tetrachloroethane under methanogenic conditions. Environmental science & technology, 30(2) :542–547, 1996.
- [43] D. Cichocka, G. Imfeld, H.-H. Richnow, and I. Nijenhuis. Variability in microbial carbon isotope fractionation of tetra-and trichloroethene upon reductive dechlorination. Chemosphere, 71(4) :639–648, 2008.
- [44] D. Cichocka, M. Siegert, G. Imfeld, J. Andert, K. Beck, G. Diekert, H.-H. Richnow, and I. Nijenhuis. Factors controlling the carbon isotope

- fractionation of tetra- and trichloroethene during reductive dechlorination by *Sulfurospirillum* ssp. and *Desulfotobacterium* sp. strain pce-s. FEMS microbiology ecology, 62(1) :98–107, 2007.
- [45] N. Clauer. Géochimie isotopique du strontium des milieux sédimentaires. Application à la géochronologie de la couverture du craton ouest-africain, volume 45. Persée-Portail des revues scientifiques en SHS, 1976.
- [46] C. Cloquet, J. Carignan, M. F. Lehmann, and F. Vanhaecke. Variation in the isotopic composition of zinc in the natural environment and the use of zinc isotopes in biogeosciences : a review. Analytical and bioanalytical chemistry, 390(2) :451–463, 2008.
- [47] S. H. Conrad, R. J. Glass, and W. J. Peplinski. Bench-scale visualization of DNAPL remediation processes in analog heterogeneous aquifers : surfactant floods and in situ oxidation using permanganate. Journal of Contaminant Hydrology, 58(1-2) :13–49, 2002.
- [48] J. Corvisier. Modélisation thermodynamique des interactions entre des solutions solides et une solution aqueuse. Technical report, Centre de Géosciences, MINES ParisTech, 2012.
- [49] J. Dandurand, R. Gout, J. Hoefs, G. Menschel, J. Schott, and E. Usdowski. Kinetically controlled variations of major components and carbon and oxygen isotopes in a calcite-precipitating spring. Chemical geology, 36(3-4) :299–315, 1982.
- [50] R. Das, V. J. Salters, and A. L. Odom. A case for in vivo mass-independent fractionation of mercury isotopes in fish. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 10(11), 2009.
- [51] E. J. Dasch. Strontium isotopes in weathering profiles, deep-sea sediments, and sedimentary rocks. Geochimica et Cosmochimica Acta, 33(12) :1521–1552, 1969.
- [52] L. De Windt, J. Van der Lee, and J.-M. Schmitt. Modélisation en géochimie des eaux. Ed. Techniques Ingénieur, 2005.
- [53] E. Degens, M. Behrendt, B. Gotthardt, and E. Reppmann. Metabolic fractionation of carbon isotopes in marine plankton - ii. data on samples collected off the coasts of Peru and Ecuador. In Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts, volume 15, pages 11–20. Elsevier, 1968.
- [54] J. L. Druhan, S. Guillon, M. Lincker, and B. Arora. Stable and radioactive carbon isotope partitioning in soils and saturated systems : a reactive transport modeling benchmark study. Computational Geosciences, pages 1–11, 2020.

- [55] J. L. Druhan and K. Maher. A model linking stable isotope fractionation to water flux and transit times in heterogeneous porous media. *Procedia Earth and Planetary Science*, 10 :179–188, 2014.
- [56] J. L. Druhan, C. I. Steefel, M. E. Conrad, and D. J. DePaolo. A large column analog experiment of stable isotope variations during reactive transport : I. a comprehensive model of sulfur cycling and $\delta^{34}\text{S}$ fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 124 :366–393, 2014.
- [57] J. L. Druhan, C. I. Steefel, S. Molins, K. H. Williams, M. E. Conrad, and D. J. DePaolo. Timing the onset of sulfate reduction over multiple subsurface acetate amendments by measurement and modeling of sulfur isotope fractionation. *Environmental science & technology*, 46(16) :8895–8902, 2012.
- [58] J. L. Druhan, C. I. Steefel, K. H. Williams, and D. J. DePaolo. Calcium isotope fractionation in groundwater : Molecular scale processes influencing field scale behavior. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 119 :93–116, 2013.
- [59] A. Dubois and D. Ferguson. The climatic history of pine in the cairngorms based on radiocarbon dates and stable isotope analysis, with an account of the events leading up to its colonization. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 46(1-2) :55–80, 1985.
- [60] J. Duplay, K. Semhi, E. Errais, G. Imfeld, I. Babcsanyi, and T. Perone. Copper, zinc, lead and cadmium bioavailability and retention in vineyard soils (rouffach, france) : the impact of cultural practices. *Geoderma*, 230 :318–328, 2014.
- [61] H. Eggenkamp and M. L. Coleman. The effect of aqueous diffusion on the fractionation of chlorine and bromine stable isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(12) :3539–3548, 2009.
- [62] T. Elliott, A. Thomas, A. Jeffcoate, and Y. Niu. Lithium isotope evidence for subduction-enriched mantle in the source of mid-ocean-ridge basalts. *Nature*, 443(7111) :565–568, 2006.
- [63] M. Elsner, D. M. Cwiertny, A. L. Roberts, and B. Sherwood Lollar. 1, 1, 2, 2-tetrachloroethane reactions with OH^- , or (ii), granular iron, and a copper-iron bimetal : insights from product formation and associated carbon isotope fractionation. *Environmental science & technology*, 41(11) :4111–4117, 2007.
- [64] M. Elsner and G. Imfeld. Compound-specific isotope analysis (csia) of micropollutants in the environment - current developments and future challenges. *Current Opinion in Biotechnology*, 41 :60–72, 2016.

- [65] M. Elsner, M. A. Jochmann, T. B. Hofstetter, D. Hunkeler, A. Bernstein, T. C. Schmidt, and A. Schimmelmann. Current challenges in compound-specific stable isotope analysis of environmental organic contaminants. Analytical and bioanalytical chemistry, 403(9) :2471–2491, 2012.
- [66] M. Elsner, L. Zwank, D. Hunkeler, and R. P. Schwarzenbach. A new concept linking observable stable isotope fractionation to transformation pathways of organic pollutants. Environmental science & technology, 39(18) :6896–6916, 2005.
- [67] K. Emrich, D. Ehhalt, and J. Vogel. Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate. Earth and Planetary Science Letters, 8(5) :363–371, 1970.
- [68] H. Eyring. Men, mines, and molecules. Annual Review of Physical Chemistry, 28(1) :1–15, 1977.
- [69] F. Fagerlund, T. Illangasekare, T. Phenrat, H.-J. Kim, and G. Lowry. Pce dissolution and simultaneous dechlorination by nanoscale zero-valent iron particles in a dnapl source zone. Journal of contaminant hydrology, 131(1-4) :9–28, 2012.
- [70] K. Fajans. Radioactive transformations and the periodic system of the elements. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 46 :422–439, 1913.
- [71] K. Fajans. Über eine beziehung zwischen der art einer radioaktiven umwandlung und dem elektrochemischen verhalten der betreffenden radioelemente. Physikalische Zeitschrift, 14 :131–136, 1913.
- [72] K. Fajans. The radioelements and the periodic system. Naturwissenschaften, 2 :429–463, 1914.
- [73] Y. Fang, S. B. Yabusaki, A. H. Ahkami, X. Chen, and T. D. Scheibe. An efficient three-dimensional rhizosphere modeling capability to study the effect of root system architecture on soil water and reactive transport. Plant and Soil, 441(1-2) :33–48, 2019.
- [74] M. S. Fantle and E. T. Tipper. Calcium isotopes in the global biogeochemical ca cycle : implications for development of a ca isotope proxy. Earth-Science Reviews, 129 :148–177, 2014.
- [75] P. Federman and S. Pittel. Structure of the calcium isotopes. Nuclear Physics A, 155(1) :161–181, 1970.
- [76] P. Federman and I. Talmi. Nuclear energy levels of calcium isotopes. Physics Letters, 22(4) :469–472, 1966.

- [77] S. Feenstra. Groundwater contamination by dense nonaqueous phase liquid chemicals, geological association of Canada. In Annual Meeting, May, pages 14–16, 1984.
- [78] S. Feenstra, J. Cherry, E. Sudicky, and Z. Haq. Matrix diffusion effects on contaminant migration from an injection well in fractured sandstone. Groundwater, 22(3) :307–316, 1984.
- [79] J.-C. Fontes and R. Gonfiantini. Composition isotopique et origine de la vapeur d'eau atmosphérique dans la région du lac Léman. Earth and Planetary Science Letters, 7(4) :325–329, 1970.
- [80] G. L. Früh-Green, J. A. Connolly, A. Plas, D. S. Kelley, and B. Grobéty. Serpentinization of oceanic peridotites : implications for geochemical cycles and biological activity. The seafloor biosphere at mid-ocean ridges, 144 :119–136, 2004.
- [81] Y. Q. Gao, W.-C. Chen, and R. Marcus. A theoretical study of ozone isotopic effects using a modified ab initio potential energy surface. The Journal of chemical physics, 117(4) :1536–1543, 2002.
- [82] Y. Q. Gao and R. Marcus. Strange and unconventional isotope effects in ozone formation. Science, 293(5528) :259–263, 2001.
- [83] J. R. Gat. Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic cycle. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 24(1) :225–262, 1996.
- [84] J. R. Gat, C. J. Bowser, and C. Kendall. The contribution of evaporation from the great lakes to the continental atmosphere : estimate based on stable isotope data. Geophysical Research Letters, 21(7) :557–560, 1994.
- [85] D. P. Genereux and R. P. Hooper. Oxygen and hydrogen isotopes in rainfall-runoff studies. In Isotope tracers in catchment hydrology, pages 319–346. Elsevier, 1998.
- [86] W. F. Giauque and H. L. Johnston. An isotope of oxygen, mass 17, in the earth's atmosphere. Journal of the American Chemical Society, 51(12) :3528–3534, 1929.
- [87] W. F. Giauque and H. L. Johnston. An isotope of oxygen, mass 18. interpretation of the atmospheric absorption bands. Journal of the American Chemical Society, 51(5) :1436–1441, 1929.
- [88] B. D. Gibson, R. T. Amos, and D. W. Blowes. $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ fractionation during sulfate reduction in groundwater treatment systems : Reactive transport modeling. Environmental science & technology, 45(7) :2863–2870, 2011.

- [89] A. M. Gilmore. High resolution investigation in a heterogeneous aquifer and evaluation of the membrane interface probe to assess back diffusion potential. 2011.
- [90] T. Giunta, O. Devauchelle, M. Ader, R. Locke, P. Louvat, M. Bonifacie, F. Métivier, and P. Agrinier. The gravitas of gravitational isotope fractionation revealed in an isolated aquifer. Geochemical Perspectives Letters, 4 :53–58, 2017.
- [91] P. Glynn. Solid-solution solubilities and thermodynamics : sulfates, carbonates and halides. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 40(1) :481–511, 2000.
- [92] S. Goldberg. Chemical modeling of anion competition on goethite using the constant capacitance model. Soil Science Society of America Journal, 49(4) :851–856, 1985.
- [93] M. J. Goldman, N. M. Vandewiele, S. Ono, and W. H. Green. Computer-generated isotope model achieves experimental accuracy of filtration for position-specific isotope analysis. Chemical Geology, 514 :1–9, 2019.
- [94] R. Gonfiantini. On the isotopic composition of precipitation. 1998.
- [95] R. Gonfiantini, M.-A. Roche, J.-C. Olivry, J.-C. Fontes, and G. M. Zuppi. The altitude effect on the isotopic composition of tropical rains. Chemical Geology, 181(1-4) :147–167, 2001.
- [96] E. L. Grossman. Carbon isotopic fractionation in live benthic foraminifera - comparison with inorganic precipitate studies. Geochimica et Cosmochimica Acta, 48(7) :1505–1512, 1984.
- [97] E. Guggenheim. The theoretical basis of raoult’s law. Transactions of the Faraday Society, 33 :151–156, 1937.
- [98] N. Gussone, F. Böhm, A. Eisenhauer, M. Dietzel, A. Heuser, B. M. Teichert, J. Reitner, G. Wörheide, and W.-C. Dullo. Calcium isotope fractionation in calcite and aragonite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69(18) :4485–4494, 2005.
- [99] W. D. Harkins. The separation of the element chlorine into normal chlorine and meta-chlorine, and the positive electron. Nature, 105(2634) :230–231, 1920.
- [100] W. D. Harkins and A. Hayes. The separation of the element chlorine into isotopes (isotopic elements). the heavy fraction from the diffusion. Journal of the American chemical society, 43(8) :1803–1825, 1921.
- [101] W. D. Harkins and E. D. Wilson. Recent work on the structure of the atom.[third paper on atomic structure.]. Journal of the American Chemical Society, 37(6) :1396–1421, 1915.

- [102] W. D. Harkins and E. D. Wilson. The changes of mass and weight involved in the formation of complex atoms.[first paper on atomic structure.]. Journal of the American Chemical Society, 37(6) :1367–1383, 1915.
- [103] W. D. Harkins and E. D. Wilson. The structure of complex atoms. the hydrogen-helium system.[second paper on atomic structure.]. Journal of the American Chemical Society, 37(6) :1383–1396, 1915.
- [104] M. Harkness and A. Fisher. Use of emulsified vegetable oil to support bioremediation of tce dnapl in soil columns. Journal of contaminant hydrology, 151 :16–33, 2013.
- [105] S. A. Hashsham and D. L. Freedman. Enhanced biotransformation of carbon tetrachloride by acetobacterium woodii upon addition of hydroxocobalamin and fructose. Applied and environmental microbiology, 65(10) :4537–4542, 1999.
- [106] B. Hathorn and R. Marcus. An intramolecular theory of the mass-independent isotope effect for ozone. i. The Journal of chemical physics, 111(9) :4087–4100, 1999.
- [107] B. Hathorn and R. Marcus. An intramolecular theory of the mass-independent isotope effect for ozone. ii. numerical implementation at low pressures using a loose transition state. The Journal of Chemical Physics, 113(21) :9497–9509, 2000.
- [108] R. J. Hayden. Mass spectrographic mass assignment of radioactive isotopes. Physical Review, 74(6) :650, 1948.
- [109] W. Hayduk and H. Laudie. Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions. AIChE Journal, 20(3) :611–615, 1974.
- [110] S. Henchiri, J. Gaillardet, M. Dellinger, J. Bouchez, and R. G. Spencer. Riverine dissolved lithium isotopic signatures in low-relief central africa and their link to weathering regimes. Geophysical Research Letters, 43(9) :4391–4399, 2016.
- [111] E. R. Hendrickson, J. A. Payne, R. M. Young, M. G. Starr, M. P. Perry, S. Fahnestock, D. E. Ellis, and R. C. Ebersole. Molecular analysis of dehalococoides 16s ribosomal dna from chloroethene-contaminated sites throughout north america and europe. Applied and Environmental Microbiology, 68(2) :485–495, 2002.
- [112] S. M. Henry, C. H. Hardcastle, and S. D. Warner. Chlorinated solvent and dnapl remediation : an overview of physical, chemical, and biological processes. ACS Publications, 2003.

- [113] D. Heron. Clay minerals of the outcropping basal cretaceous beds between the cape fear river, north carolina, and lynch river, south carolina. In Clays and Clay Minerals, pages 148–161. Pergamon Press : Elmsford, NY, 1960.
- [114] L. F. Herzog, W. Holyk, F. Whiting, L. Ahrens, and L. Aldrich. Variations in strontium isotope abundances in minerals part 2 : Radiogenic sr87 in biotite, feldspar, and celestite. Eos, Transactions American Geophysical Union, 34(3) :461–470, 1953.
- [115] S. K. Hirschorn, M. J. Dinglasan-Panlilio, E. A. Edwards, G. Lacrampe-Couloume, and B. Sherwood Lollar. Isotope analysis as a natural reaction probe to determine mechanisms of biodegradation of 1, 2-dichloroethane. Environmental microbiology, 9(7) :1651–1657, 2007.
- [116] T. B. Hofstetter, C. M. Reddy, L. J. Heraty, M. Berg, and N. C. Sturchio. Carbon and chlorine isotope effects during abiotic reductive dechlorination of polychlorinated ethanes. Environmental science & technology, 41(13) :4662–4668, 2007.
- [117] P. Höhener. Simulating stable carbon and chlorine isotope ratios in dissolved chlorinated groundwater pollutants with biochlor-iso. Journal of Contaminant Hydrology, 195 :52–61, 2016.
- [118] P. Höhener and O. Atteia. Rayleigh equation for evolution of stable isotope ratios in contaminant decay chains. Geochimica et Cosmochimica Acta, 126 :70–77, 2014.
- [119] G. Holdsworth, S. Fogarasi, and H. Krouse. Variation of the stable isotopes of water with altitude in the saint elias mountains of canada. Journal of Geophysical Research : Atmospheres, 96(D4) :7483–7494, 1991.
- [120] D. Hunkeler. Quantification of isotope fractionation in experiments with deuterium-labeled substrate. Applied and environmental microbiology, 68(10) :5205–5207, 2002.
- [121] D. Hunkeler, R. Aravena, and B. Butler. Monitoring microbial dechlorination of tetrachloroethene (pce) in groundwater using compound-specific stable carbon isotope ratios : microcosm and field studies. Environmental Science & Technology, 33(16) :2733–2738, 1999.
- [122] D. Hunkeler, R. Aravena, and E. Cox. Carbon isotopes as a tool to evaluate the origin and fate of vinyl chloride : laboratory experiments and modeling of isotope evolution. Environmental science & technology, 36(15) :3378–3384, 2002.

- [123] D. Hunkeler, B. Butler, R. Aravena, and J. Barker. Monitoring biodegradation of methyl tert-butyl ether (mtbe) using compound-specific carbon isotope analysis. Environmental science & technology, 35(4) :676–681, 2001.
- [124] D. Hunkeler, B. M. Van Breukelen, and M. Elsner. Modeling chlorine isotope trends during sequential transformation of chlorinated ethenes. Environmental science & technology, 43(17) :6750–6756, 2009.
- [125] R. J. Hunt, T. D. Bullen, D. P. Krabbenhoft, and C. Kendall. Using stable isotopes of water and strontium to investigate the hydrology of a natural and a constructed wetland. Ground water, 36(3) :434, 1998.
- [126] J. W. Jawitz, R. K. Sillan, M. D. Annable, P. S. C. Rao, and K. Warner. In-situ alcohol flushing of a dnapl source zone at a dry cleaner site. Environmental Science & Technology, 34(17) :3722–3729, 2000.
- [127] B. Jepson and R. DeWitt. Separation of calcium isotopes with macrocyclic polyether calcium complexes. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 38(6) :1175–1177, 1976.
- [128] T. M. Johnson. A review of mass-dependent fractionation of selenium isotopes and implications for other heavy stable isotopes. Chemical Geology, 204(3-4) :201–214, 2004.
- [129] M. Julien, P. Nun, P. Höhener, J. Parinet, R. J. Robins, and G. S. Remaud. Enhanced forensic discrimination of pollutants by position-specific isotope analysis using isotope ratio monitoring by ^{13}C nuclear magnetic resonance spectrometry. Talanta, 147 :383–389, 2016.
- [130] B. G. Katz, T. B. Coplen, T. D. Bullen, and J. H. Davis. Use of chemical and isotopic tracers to characterize the interactions between ground water and surface water in mantled karst. Ground water, 35(6) :1014, 1997.
- [131] A. J. Kaye, J. Cho, N. B. Basu, X. Chen, M. D. Annable, and J. W. Jawitz. Laboratory investigation of flux reduction from dense non-aqueous phase liquid (dnapl) partial source zone remediation by enhanced dissolution. Journal of contaminant hydrology, 102(1-2) :17–28, 2008.
- [132] M. Kiczka, J. G. Wiederhold, S. M. Kraemer, B. Bourdon, and R. Kretzschmar. Iron isotope fractionation during Fe uptake and translocation in alpine plants. Environmental science & technology, 44(16) :6144–6150, 2010.
- [133] B. E. Kimball, R. Mathur, A. Dohnalkova, A. Wall, R. Runkel, and S. L. Brantley. Copper isotope fractionation in acid mine drainage. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73(5) :1247–1263, 2009.

- [134] A. S. King and R. T. Birge. Evidence from band spectra of the existence of a carbon isotope of mass 13. The Astrophysical Journal, 72 :19, 1930.
- [135] A. A. Kornyshev. Double-layer in ionic liquids : paradigm change?, 2007.
- [136] A. Kratzer. A spectroscopic confirmation of the isotopes of chlorine. Z. f. Physik, 30 :460–465, 1920.
- [137] B. H. Kueper, W. Abbott, and G. Farquhar. Experimental observations of multiphase flow in heterogeneous porous media. Journal of Contaminant Hydrology, 5(1) :83–95, 1989.
- [138] V. Lagneau and J. Van Der Lee. Operator-splitting-based reactive transport models in strong feedback of porosity change : The contribution of analytical solutions for accuracy validation and estimator improvement. Journal of contaminant hydrology, 112(1-4) :118–129, 2010.
- [139] P. B. Larson, K. Maher, F. C. Ramos, Z. Chang, M. Gaspar, and L. D. Meinert. Copper isotope ratios in magmatic and hydrothermal ore-forming environments. Chemical Geology, 201(3-4) :337–350, 2003.
- [140] A. C. Lasaga. Chemical kinetics of water-rock interactions. Journal of geophysical research : solid earth, 89(B6) :4009–4025, 1984.
- [141] K. V. Lau, T. W. Lyons, and K. Maher. Uranium reduction and isotopic fractionation in reducing sediments : Insights from reactive transport modeling. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2020.
- [142] C. Lawrence, C. Steefel, and K. Maher. Abiotic/biotic coupling in the rhizosphere : a reactive transport modeling analysis. Proc Earth Planet Sci, 10 :104–108, 2014.
- [143] G. N. Lewis and R. T. Macdonald. The separation of lithium isotopes. Journal of the American Chemical Society, 58(12) :2519–2524, 1936.
- [144] L. Li. Watershed reactive transport. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 85(1) :381–418, 2019.
- [145] L. Li, K. Maher, A. Navarre-Sitchler, J. Druhan, C. Meile, C. Lawrence, J. Moore, J. Perdrial, P. Sullivan, A. Thompson, et al. Expanding the role of reactive transport models in critical zone processes. Earth-science reviews, 165 :280–301, 2017.
- [146] W. Libbey. Radiocarbon dating. University of Chicago Press, 1955.
- [147] E. Lichtfouse. Compound-specific isotope analysis. application to archaeology, biomedical sciences, biosynthesis, environment, extraterrestrial chemistry, food science, forensic science, humic substances,

- microbiology, organic geochemistry, soil science and sport. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 14(15) :1337–1344, 2000.
- [148] P. C. Lichtner. Continuum formulation of multicomponent-multiphase reactive transport. Reviews in mineralogy, 34 :1–82, 1996.
- [149] A. Lini, H. Weissert, and E. Erba. The valanginian carbon isotope event : a first episode of greenhouse climate conditions during the cretaceous. Terra Nova, 4(3) :374–384, 1992.
- [150] F. E. Löffler, J. R. Cole, K. M. Ritalahti, and J. M. Tiedje. Diversity of dechlorinating bacteria. In Dehalogenation, pages 53–87. Springer, 2004.
- [151] F. Loomis. Infra-red spectra of isotopes. The Astrophysical Journal, 52 :248, 1920.
- [152] M. M. Lorah and L. D. Olsen. Degradation of 1, 1, 2, 2-tetrachloroethane in a freshwater tidal wetland : field and laboratory evidence. Environmental Science & Technology, 33(2) :227–234, 1999.
- [153] M. M. Lorah and L. D. Olsen. Natural attenuation of chlorinated volatile organic compounds in a freshwater tidal wetland : Field evidence of anaerobic biodegradation. Water Resources Research, 35(12) :3811–3827, 1999.
- [154] M. M. Lorah and M. A. Voytek. Degradation of 1, 1, 2, 2-tetrachloroethane and accumulation of vinyl chloride in wetland sediment microcosms and in situ porewater : biogeochemical controls and associations with microbial communities. Journal of Contaminant Hydrology, 70(1-2) :117–145, 2004.
- [155] X. Lu, J. T. Wilson, and D. H. Kampbell. Relationship between dehalococoides dna in ground water and rates of reductive dechlorination at field scale. Water research, 40(16) :3131–3140, 2006.
- [156] J. Lützenkirchen. Parameter estimation for the constant capacitance surface complexation model : analysis of parameter interdependencies. Journal of colloid and interface science, 210(2) :384–390, 1999.
- [157] T. W. Macbeth, D. E. Cummings, S. Spring, L. M. Petzke, and K. S. Sorenson. Molecular characterization of a dechlorinating community resulting from in situ biostimulation in a trichloroethene-contaminated deep, fractured basalt aquifer and comparison to a derivative laboratory culture. Applied and Environmental Microbiology, 70(12) :7329–7341, 2004.
- [158] M. Marcelin. Contribution à l'étude de la cinétique physico-chimique. In Annales de physique, volume 9, pages 120–231. EDP Sciences, 1915.

- [159] G. Markl, Y. Lahaye, and G. Schwinn. Copper isotopes as monitors of redox processes in hydrothermal mineralization. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70(16) :4215–4228, 2006.
- [160] G. Markl, F. Von Blanckenburg, and T. Wagner. Iron isotope fractionation during hydrothermal ore deposition and alteration. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70(12) :3011–3030, 2006.
- [161] G. Martin, X. Sun, C. Guillou, and M. Martin. Nmr determination of absolute site-specific natural isotope ratios of hydrogen in organic molecules. analytical and mechanistic applications. Tetrahedron, 41(16) :3285–3296, 1985.
- [162] R. Mathur, S. Titley, F. Barra, S. Brantley, M. Wilson, A. Phillips, F. Munizaga, V. Makshev, J. Vervoort, and G. Hart. Exploration potential of cu isotope fractionation in porphyry copper deposits. Journal of Geochemical exploration, 102(1) :1–6, 2009.
- [163] T. E. Mattes, A. K. Alexander, and N. V. Coleman. Aerobic biodegradation of the chloroethenes : pathways, enzymes, ecology, and evolution. FEMS Microbiology Reviews, 34(4) :445–475, 2010.
- [164] A. Matthews, H. S. Morgans-Bell, S. Emmanuel, H. C. Jenkyns, Y. Erel, and L. Halicz. Controls on iron-isotope fractionation in organic-rich sediments (kimmeridge clay, upper jurassic, southern england). Geochimica et Cosmochimica Acta, 68(14) :3107–3123, 2004.
- [165] K. U. Mayer, E. O. Frind, and D. W. Blowes. Multicomponent reactive transport modeling in variably saturated porous media using a generalized formulation for kinetically controlled reactions. Water Resources Research, 38(9) :13–1, 2002.
- [166] X. Mayo-Gatell, I. Nijenhuis, and S. H. Zinder. Reductive dechlorination of cis-1, 2-dichloroethene and vinyl chloride by "dehalococcoides ethenogenes". Environmental science & technology, 35(3) :516–521, 2001.
- [167] P. L. McCarty, M.-Y. Chu, and P. K. Kitanidis. Electron donor and ph relationships for biologically enhanced dissolution of chlorinated solvent dnapl in groundwater. European Journal of Soil Biology, 43(5-6) :276–282, 2007.
- [168] H. N. McCoy and W. Ross. The specific radioactivity of thorium and the variation of the activity with chemical treatment and with time. Journal of the American Chemical Society, 29(12) :1709–1718, 1907.
- [169] T. M. McGuire, J. M. McDade, and C. J. Newell. Performance of dnapl source depletion technologies at 59 chlorinated solvent-impacted sites. Groundwater Monitoring & Remediation, 26(1) :73–84, 2006.

- [170] C. R. McKinney, J. M. McCrea, S. Epstein, H. Allen, and H. C. Urey. Improvements in mass spectrometers for the measurement of small differences in isotope abundance ratios. Review of Scientific Instruments, 21(8) :724–730, 1950.
- [171] R. U. Meckenstock, B. Morasch, C. Griebler, and H. H. Richnow. Stable isotope fractionation analysis as a tool to monitor biodegradation in contaminated aquifers. Journal of Contaminant Hydrology, 75(3-4) :215–255, 2004.
- [172] V. Migeon, B. Bourdon, E. Pili, and C. Fitoussi. Molybdenum isotope fractionation during acid leaching of a granitic uranium ore. Geochimica et Cosmochimica Acta, 231 :30–49, 2018.
- [173] W. Mook and H. Streurman. Physical and chemical aspects of radiocarbon dating. In Proceedings of the First International Symposium 14 C and Archaeology, Groningen, 1981, volume 8, pages 31–55, 1983.
- [174] S. Moorbath and J. Bell. Strontium isotope abundance studies and rubidium-strontium age determinations on tertiary igneous rocks from the isle of skye north-west scotland. Journal of Petrology, 6(1) :37–66, 1965.
- [175] P. Morrill, B. Sleep, D. Seepersad, M. McMaster, E. Hood, C. LeBron, D. Major, E. Edwards, and B. S. Lollar. Variations in expression of carbon isotope fractionation of chlorinated ethenes during biologically enhanced pce dissolution close to a source zone. Journal of contaminant hydrology, 110(1-2) :60–71, 2009.
- [176] H. G. J. Moseley. Lxxx. the high-frequency spectra of the elements. part ii. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 27(160) :703–713, 1914.
- [177] R. S. Mulliken. The isotope effect in band spectra, part i. Physical Review, 25(2) :119, 1925.
- [178] R. S. Mulliken and W. D. Harkins. The separation of isotopes. theory of resolution of isotopic mixtures by diffusion and similar processes. experimental separation of mercury by evaporation in a vacuum. Journal of the American Chemical Society, 44(1) :37–65, 1922.
- [179] S. Naudé. An isotope of nitrogen, mass 15. Physical Review, 34(11) :1498, 1929.
- [180] J. U. Navarrete, D. M. Borrok, M. Viveros, and J. T. Ellzey. Copper isotope fractionation during surface adsorption and intracellular incorporation by bacteria. Geochimica et cosmochimica acta, 75(3) :784–799, 2011.

- [181] A. R. Nelson, B. F. Atwater, P. T. Bobrowsky, L.-A. Bradley, J. J. Clague, G. A. Carver, M. E. Darienzo, W. C. Grant, H. W. Krueger, R. Sparks, et al. Radiocarbon evidence for extensive plate-boundary rupture about 300 years ago at the cascadia subduction zone. Nature, 378(6555) :371–374, 1995.
- [182] I. Nijenhuis, J. Andert, K. Beck, M. Kästner, G. Diekert, and H.-H. Richnow. Stable isotope fractionation of tetrachloroethene during reductive dechlorination by *sulfurospirillum multivorans* and *desulfitobacterium* sp. strain pce-s and abiotic reactions with cyanocobalamin. Applied and Environmental Microbiology, 71(7) :3413–3419, 2005.
- [183] H. G. Östlund and G. Hut. Arctic ocean water mass balance from isotope data. Journal of Geophysical Research : Oceans, 89(C4) :6373–6381, 1984.
- [184] C. G. Oviatt, D. R. Currey, and D. Sack. Radiocarbon chronology of lake bonneville, eastern great basin, usa. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 99(3-4) :225–241, 1992.
- [185] J. Palau, S. Cretnik, O. Shouakar-Stash, M. Hoche, M. Elsner, and D. Hunkeler. C and cl isotope fractionation of 1, 2-dichloroethane displays unique $\delta^{13}\text{C}/\delta^{37}\text{Cl}$ patterns for pathway identification and reveals surprising c–cl bond involvement in microbial oxidation. Environmental science & technology, 48(16) :9430–9437, 2014.
- [186] J. Palau, M. Marchesi, J. C. Chambon, R. Aravena, À. Canals, P. J. Binning, P. L. Bjerg, N. Otero, and A. Soler. Multi-isotope (carbon and chlorine) analysis for fingerprinting and site characterization at a fractured bedrock aquifer contaminated by chlorinated ethenes. Science of the total environment, 475 :61–70, 2014.
- [187] J. Palau, O. Shouakar-Stash, and D. Hunkeler. Carbon and chlorine isotope analysis to identify abiotic degradation pathways of 1, 1, 1-trichloroethane. Environmental Science & Technology, 48(24) :14400–14408, 2014.
- [188] J. F. Pankow and J. A. Cherry. Dense chlorinated solvents and other dnapls in groundwater : History, behavior, and remediation. 1996.
- [189] W.-J. Park and S.-S. Lee. The biological degradation of high concentration of trichloroethylene (tce) by *delftia acidovorans* ek2. The Korean Journal of Microbiology, 46(2) :183–191, 2010.
- [190] B. L. Parker, S. W. Chapman, and M. A. Guilbeault. Plume persistence caused by back diffusion from thin clay layers in a sand aquifer following tce source-zone hydraulic isolation. Journal of Contaminant Hydrology, 102(1-2) :86–104, 2008.

- [191] B. L. Parker, J. A. Cherry, and S. W. Chapman. Field study of tce diffusion profiles below dnapl to assess aquitard integrity. Journal of Contaminant Hydrology, 74(1-4) :197–230, 2004.
- [192] B. L. Parker, R. W. Gillham, and J. A. Cherry. Diffusive disappearance of immiscible-phase organic liquids in fractured geologic media. Ground Water, 32(5) :805–821, 1994.
- [193] B. L. Parker, D. B. McWhorter, and J. A. Cherry. Diffusive loss of non-aqueous phase organic solvents from idealized fracture networks in geologic media. Ground Water, 35(6) :1077, 1997.
- [194] D. L. Parkhurst and C. Appelo. Description of input and examples for phreeqc version 3 : a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Technical report, US Geological Survey, 2013.
- [195] J. L. Payne, A. V. Turchyn, A. Paytan, D. J. DePaolo, D. J. Lehrmann, M. Yu, and J. Wei. Calcium isotope constraints on the end-permian mass extinction. Proceedings of the National Academy of Sciences, 107(19) :8543–8548, 2010.
- [196] C. Penny, S. Vuilleumier, and F. Bringel. Microbial degradation of tetrachloromethane : mechanisms and perspectives for bioremediation. FEMS microbiology ecology, 74(2) :257–275, 2010.
- [197] G. A. Petersson. Perspective on "the activated complex in chemical reactions". In Theoretical Chemistry Accounts, pages 190–195. Springer, 2000.
- [198] T. Phelps, D. Ringelberg, D. Hedrick, J. Davis, C. Fliermans, and D. White. Microbial biomass and activities associated with subsurface environments contaminated with chlorinated hydrocarbons. Geomicrobiology Journal, 6(3-4) :157–170, 1988.
- [199] A. Piasecki, A. Sessions, M. Lawson, A. Ferreira, E. S. Neto, and J. M. Eiler. Analysis of the site-specific carbon isotope composition of propane by gas source isotope ratio mass spectrometer. Geochimica et Cosmochimica Acta, 188 :58–72, 2016.
- [200] K. S. Pitzer. Ion interaction approach : theory and data correlation. Activity coefficients in electrolyte solutions, 2 :75–153, 1991.
- [201] K. E. Pooley, M. Blessing, T. C. Schmidt, S. B. Haderlein, K. T. MacQuarrie, and H. Prommer. Aerobic biodegradation of chlorinated ethenes in a fractured bedrock aquifer : quantitative assessment by compound-specific isotope analysis (csia) and reactive transport modeling. Environmental Science & Technology, 43(19) :7458–7464, 2009.

- [202] H. Prommer, D. Barry, and C. Zheng. Pht3d-a modflow/mt3dms based reactive multi-component transport model. Ground Water, 42(2) :247–257, 2003.
- [203] M. Reinhard, G. Curtis, and M. Kriegman. Abiotic reductive dechlorination of carbon tetrachloride and hexachloroethane by environmental reductants : Project summary. Technical report, EPA/600/S2-90/040, September, 1990.
- [204] F. M. Richter, N. Dauphas, and F.-Z. Teng. Non-traditional fractionation of non-traditional isotopes : evaporation, chemical diffusion and soret diffusion. Chemical Geology, 258(1-2) :92–103, 2009.
- [205] F. M. Richter, A. M. Davis, D. J. DePaolo, and E. B. Watson. Isotope fractionation by chemical diffusion between molten basalt and rhyolite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 67(20) :3905–3923, 2003.
- [206] M. Rindsberger, M. Magaritz, I. Carmi, and D. Gilad. The relation between air mass trajectories and the water isotope composition of rain in the mediterranean sea area. Geophysical Research Letters, 10(1) :43–46, 1983.
- [207] P. Rodgers, C. Soulsby, and S. Waldron. Stable isotope tracers as diagnostic tools in upscaling flow path understanding and residence time estimates in a mountainous mesoscale catchment. Hydrological Processes : An International Journal, 19(11) :2291–2307, 2005.
- [208] C. S. Romanek, E. L. Grossman, and J. W. Morse. Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite : effects of temperature and precipitation rate. Geochimica et cosmochimica acta, 56(1) :419–430, 1992.
- [209] S. Rossetti, F. Aulenta, M. Majone, G. Crocetti, and V. Tandoi. Structure analysis and performance of a microbial community from a contaminated aquifer involved in the complete reductive dechlorination of 1, 1, 2, 2-tetrachloroethane to ethene. Biotechnology and bioengineering, 100(2) :240–249, 2008.
- [210] B. Rowlands. Radiocarbon evidence of the age of an irish sea glaciation in the vale of clwyd. Nature Physical Science, 230(9) :9–11, 1971.
- [211] A. M. Ruder. Potential health effects of occupational chlorinated solvent exposure. Annals of the New York Academy of Sciences, 1076(1) :207–227, 2006.
- [212] E. Runte, K. Gippert, W. Schmidt-Ott, P. Tidemand-Petersson, L. Ziegeler, R. Kirchner, O. Klepper, P. Larsson, E. Roeckl, D. Schardt, et al. Decay studies of neutron-rich isotopes of manganese, iron, cobalt, nickel, copper and zinc. Nuclear Physics A, 441(2) :237–260, 1985.

- [213] J. R. Rustad and Q.-Z. Yin. Iron isotope fractionation in the earth's lower mantle. *Nature Geoscience*, 2(7) :514–518, 2009.
- [214] E. Rutherford. The structure of the atom. *Nature*, 92(2302) :423–423, 1913.
- [215] E. Rutherford. Nuclear constitution of atoms 1, 1920.
- [216] A.-D. Schmitt, F. Chabaux, and P. Stille. The calcium riverine and hydrothermal isotopic fluxes and the oceanic calcium mass balance. *Earth and Planetary Science Letters*, 213(3-4) :503–518, 2003.
- [217] M. Schnarr, C. Truax, G. Farquhar, E. Hood, T. Gonullu, and B. Stickney. Laboratory and controlled field experiments using potassium permanganate to remediate trichloroethylene and perchloroethylene dnaps in porous media. *Journal of contaminant hydrology*, 29(3) :205–224, 1998.
- [218] M. A. Scholl, S. B. Gingerich, and G. W. Tribble. The influence of microclimates and fog on stable isotope signatures used in interpretation of regional hydrology : East maui, hawaii. *Journal of Hydrology*, 264(1-4) :170–184, 2002.
- [219] R. P. Schwarzenbach, P. M. Gschwend, and D. M. Imboden. Organic liquid–water partitioning. *Environmental Organic Chemistry*. Wiley, Hoboken, New Jersey, pages 213–244, 2003.
- [220] F. Schwillé. Groundwater pollution in porous media by fluids immiscible with water. In *Studies in Environmental Science*, volume 17, pages 451–463. Elsevier, 1981.
- [221] F. Schwillé and J. F. Pankow. Dense chlorinated solvents in porous and fractured media-model experiments. 1988.
- [222] N. Seigneur, V. Lagneau, J. Corvisier, and A. Dauzères. Recoupling flow and chemistry in variably saturated reactive transport modelling—an algorithm to accurately couple the feedback of chemistry on water consumption, variable porosity and flow. *Advances in Water Resources*, 122 :355–366, 2018.
- [223] N. Seigneur, K. U. Mayer, and C. I. Steefel. Reactive transport in evolving porous media. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 85(1) :197–238, 2019.
- [224] L. Semprini. In situ bioremediation of chlorinated solvents. *Environmental Health Perspectives*, 103(suppl 5) :101–105, 1995.
- [225] M. Sharma, M. Polizzotto, and A. Anbar. Iron isotopes in hot springs along the juan de fuca ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, 194(1-2) :39–51, 2001.

- [226] W. R. Shields, T. J. Murphy, and E. L. Garner. Absolute isotopic abundance ratio and the atomic weight of a reference sample of copper. Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry, 68(6) :589, 1964.
- [227] J. I. Simon and D. J. DePaolo. Stable calcium isotopic composition of meteorites and rocky planets. Earth and Planetary Science Letters, 289(3-4) :457–466, 2010.
- [228] I. Sin, V. Lagneau, and J. Corvisier. Integrating a compressible multi-component two-phase flow into an existing reactive transport simulator. Advances in Water Resources, 100 :62–77, 2017.
- [229] Y. Sivry, J. Riotte, J. Sonke, S. Audry, J. Schäfer, J. Viers, G. Blanc, R. Freydier, and B. Dupré. Zn isotopes as tracers of anthropogenic pollution from zn-ore smelters the riou mort–lot river system. Chemical Geology, 255(3-4) :295–304, 2008.
- [230] M. Sklash, R. Farvolden, and P. Fritz. A conceptual model of watershed response to rainfall, developed through the use of oxygen-18 as a natural tracer. Canadian Journal of Earth Sciences, 13(2) :271–283, 1976.
- [231] M. G. Sklash and R. N. Farvolden. The role of groundwater in storm runoff. In Developments in water science, volume 12, pages 45–65. Elsevier, 1979.
- [232] H. Smidt and W. M. de Vos. Anaerobic microbial dehalogenation. Annu. Rev. Microbiol., 58 :43–73, 2004.
- [233] F. Soddy. Intra-atomic charge. Nature, 92(2301) :399–400, 1913.
- [234] F. Soddy. The radio-elements and the periodic law. Nature, 91(2264) :57–58, 1913.
- [235] F. Soddy. The complexity of the chemical elements. The Scientific Monthly, 5(5) :451–462, 1917.
- [236] D. L. Song, M. E. Conrad, K. S. Sorenson, and L. Alvarez-Cohen. Stable carbon isotope fractionation during enhanced in situ bioremediation of trichloroethene. Environmental science & technology, 36(10) :2262–2268, 2002.
- [237] A. Sridharan and M. Jayadeva. Double layer theory and compressibility of clays. Geotechnique, 32(2) :133–144, 1982.
- [238] C. Steefel. Software for modeling multicomponent reactive flow and transport, user’s manual. In Technical Report. Lawrence Berkeley National Laboratory Berkeley, CA, 2009.

- [239] C. Steefel, C. Appelo, B. Arora, D. Jacques, T. Kalbacher, O. Kolditz, V. Lagneau, P. Lichtner, K. U. Mayer, J. Meeussen, et al. Reactive transport codes for subsurface environmental simulation. Computational Geosciences, 19(3) :445–478, 2015.
- [240] S. A. Stromeyer, K. Stumpf, A. M. Cook, and T. Leisinger. Anaerobic degradation of tetrachloromethane by acetobacterium woodii : separation of dechlorinative activities in cell extracts and roles for vitamin b 12 and other factors. Biodegradation, 3(1) :113–123, 1992.
- [241] M. Stuiver. Oxygen and carbon isotope ratios of fresh-water carbonates as climatic indicators. Journal of Geophysical Research, 75(27) :5247–5257, 1970.
- [242] A. Taghavy, J. Costanza, K. D. Pennell, and L. M. Abriola. Effectiveness of nanoscale zero-valent iron for treatment of a pce-dnapl source zone. Journal of contaminant hydrology, 118(3-4) :128–142, 2010.
- [243] F.-Z. Teng, W.-Y. Li, R. L. Rudnick, and L. R. Gardner. Contrasting lithium and magnesium isotope fractionation during continental weathering. Earth and Planetary Science Letters, 300(1-2) :63–71, 2010.
- [244] M. H. Thiemens. Mass-independent isotope effects in planetary atmospheres and the early solar system. Science, 283(5400) :341–345, 1999.
- [245] M. H. Thiemens. The mass-independent ozone isotope effect. Science, 293(5528) :226–226, 2001.
- [246] M. H. Thiemens. History and applications of mass-independent isotope effects. Annu. Rev. Earth Planet. Sci., 34 :217–262, 2006.
- [247] M. H. Thiemens and J. E. Heidenreich. The mass-independent fractionation of oxygen : A novel isotope effect and its possible cosmochemical implications. Science, 219(4588) :1073–1075, 1983.
- [248] E. Thomas and N. J. Shackleton. The paleocene-eocene benthic foraminiferal extinction and stable isotope anomalies. Geological Society, London, Special Publications, 101(1) :401–441, 1996.
- [249] J. J. Thomson. Bakerian lecture : arrays of positive electricity. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 89(607) :1–20, 1913.
- [250] H. A. Thouement, T. Kuder, T. J. Heimovaara, and B. M. van Breukelen. Do csia data from aquifers inform on natural degradation of chlorinated ethenes in aquitards? Journal of contaminant hydrology, 226 :103520, 2019.

- [251] E. Tipper, A. Galy, J. Gaillardet, M. Bickle, H. Elderfield, and E. Carder. The magnesium isotope budget of the modern ocean : constraints from riverine magnesium isotope ratios. Earth and Planetary Science Letters, 250(1-2) :241–253, 2006.
- [252] E. T. Tipper, A. Galy, and M. J. Bickle. Calcium and magnesium isotope systematics in rivers draining the himalaya-tibetan-plateau region : Lithological or fractionation control? Geochimica et Cosmochimica Acta, 72(4) :1057–1075, 2008.
- [253] P. B. Tomascak. Developments in the understanding and application of lithium isotopes in the earth and planetary sciences. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 55(1) :153–195, 2004.
- [254] H. C. Urey. The thermodynamic properties of isotopic substances. Journal of the Chemical Society (Resumed), pages 562–581, 1947.
- [255] H. C. Urey, F. G. Brickwedde, and G. M. Murphy. A hydrogen isotope of mass 2. Physical Review, 39(1) :164, 1932.
- [256] H. C. Urey and G. K. Teal. The hydrogen isotope of atomic weight two. Reviews of Modern Physics, 7(1) :34, 1935.
- [257] B. M. Van Breukelen. Extending the rayleigh equation to allow competing isotope fractionating pathways to improve quantification of biodegradation. Environmental science & technology, 41(11) :4004–4010, 2007.
- [258] B. M. Van Breukelen, D. Hunkeler, and F. Volkering. Quantification of sequential chlorinated ethene degradation by use of a reactive transport model incorporating isotope fractionation. Environmental science & technology, 39(11) :4189–4197, 2005.
- [259] A. Van der Broek. Intra-atomic charge. Nature, 92(2300) :372–373, 1913.
- [260] J. Van der Lee. Thermodynamic and mathematical concepts of chess. 1998.
- [261] J. van der Lee. Thermodynamic and mathematical concepts of chess. Technical report, Centre de Geosciences, MINES ParisTech, 2009.
- [262] J. Van Der Lee, L. De Windt, V. Lagneau, and P. Goblet. Module-oriented modeling of reactive transport with hytec. Computers & Geosciences, 29(3) :265–275, 2003.
- [263] E. Van Warmerdam, S. Frapé, R. Aravena, R. Drimmie, H. Flatt, and J. Cherry. Stable chlorine and carbon isotope measurements of selected chlorinated organic solvents. Applied Geochemistry, 10(5) :547–552, 1995.

- [264] D. Vance, C. Archer, J. Bermin, J. Perkins, P. Statham, M. Lohan, M. Ellwood, and R. Mills. The copper isotope geochemistry of rivers and the oceans. Earth and Planetary Science Letters, 274(1-2) :204–213, 2008.
- [265] J. F. Villaume. Investigations at sites contaminated with dense, non-aqueous phase liquids (napls). Groundwater Monitoring & Remediation, 5(2) :60–74, 1985.
- [266] T. M. Vogel, C. S. Criddle, and P. L. McCarty. Es&t critical reviews : transformations of halogenated aliphatic compounds. Environmental science & technology, 21(8) :722–736, 1987.
- [267] S. L. Wadley, R. W. Gillham, and L. Gui. Remediation of dnapl source zones with granular iron : Laboratory and field tests. Groundwater, 43(1) :9–18, 2005.
- [268] R. H. Waldemer and P. G. Tratnyek. Kinetics of contaminant degradation by permanganate. Environmental Science & Technology, 40(3) :1055–1061, 2006.
- [269] C. Wanner, J. L. Druhan, R. T. Amos, P. Alt-Epping, and C. I. Steefel. Benchmarking the simulation of cr isotope fractionation. Computational geosciences, 19(3) :497–521, 2015.
- [270] C. Wanner, U. Eggenberger, D. Kurz, S. Zink, and U. Mäder. A chromate-contaminated site in southern switzerland–part 1 : Site characterization and the use of cr isotopes to delineate fate and transport. Applied geochemistry, 27(3) :644–654, 2012.
- [271] C. Wanner, U. Eggenberger, and U. Mäder. A chromate-contaminated site in southern switzerland–part 2 : Reactive transport modeling to optimize remediation options. Applied geochemistry, 27(3) :655–662, 2012.
- [272] P. Wanner and D. Hunkeler. Carbon and chlorine isotopologue fractionation of chlorinated hydrocarbons during diffusion in water and low permeability sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 157 :198–212, 2015.
- [273] P. Wanner, B. L. Parker, S. W. Chapman, R. Aravena, and D. Hunkeler. Quantification of degradation of chlorinated hydrocarbons in saturated low permeability sediments using compound-specific isotope analysis. Environmental science & technology, 50(11) :5622–5630, 2016.
- [274] P. Wanner, B. L. Parker, S. W. Chapman, R. Aravena, and D. Hunkeler. Does sorption influence isotope ratios of chlorinated hydrocarbons under field conditions? Applied geochemistry, 84 :348–359, 2017.

- [275] P. Wanner, B. L. Parker, S. W. Chapman, G. Lima, A. Gilmore, E. E. Mack, and R. Aravena. Identification of degradation pathways of chlorohydrocarbons in saturated low-permeability sediments using compound-specific isotope analysis. Environmental Science & Technology, 52(13) :7296–7306, 2018.
- [276] P. Wanner, B. L. Parker, and D. Hunkeler. Assessing the effect of chlorinated hydrocarbon degradation in aquitards on plume persistence due to back-diffusion. Science of The Total Environment, 633 :1602–1612, 2018.
- [277] H. Weissert and H. Mohr. Late jurassic climate and its impact on carbon cycling. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 122(1-4) :27–43, 1996.
- [278] T. H. Wiedemeier, H. S. Rifai, C. J. Newell, and J. T. Wilson. Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. John Wiley & Sons, 1999.
- [279] J. G. Wiederhold, N. Teutsch, S. M. Kraemer, A. N. Halliday, and R. Kretzschmar. Iron isotope fractionation in oxic soils by mineral weathering and podzolization. Geochimica et Cosmochimica Acta, 71(23) :5821–5833, 2007.
- [280] T. Wigley, L. Plummer, and F. Pearson Jr. Mass transfer and carbon isotope evolution in natural water systems. Geochimica et Cosmochimica Acta, 42(8) :1117–1139, 1978.
- [281] M. Wolfsberg, W. A. Van Hook, P. Paneth, and L. P. N. Rebelo. Isotope effects : in the chemical, geological, and bio sciences. Springer Science & Business Media, 2009.
- [282] J. Woodward, M. Macklin, L. Fielding, I. Millar, N. Spencer, D. Welsby, and M. Williams. Shifting sediment sources in the world’s longest river : A strontium isotope record for the holocene Nile. Quaternary Science Reviews, 130 :124–140, 2015.
- [283] L. Wu, E. M. Percak-Dennett, B. L. Beard, E. E. Roden, and C. M. Johnson. Stable iron isotope fractionation between aqueous Fe (ii) and model Archean ocean Fe–Si coprecipitates and implications for iron isotope variations in the ancient rock record. Geochimica et Cosmochimica Acta, 84 :14–28, 2012.
- [284] R. A. Wymore, T. W. Macbeth, J. S. Rothermel, L. N. Peterson, L. O. Nelson, K. S. Sorenson Jr, N. Akladiss, and I. R. Tasker. Enhanced anaerobic bioremediation in a DNAPL residual source zone : Test area north case study. Remediation Journal : The Journal of Environmental Cleanup Costs, Technologies & Techniques, 16(4) :5–22, 2006.

- [285] P. Zhu and J. D. Macdougall. Calcium isotopes in the marine environment and the oceanic calcium cycle. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62(10) :1691–1698, 1998.
- [286] X. Zhu, Y. Guo, R. Williams, R. O’nions, A. Matthews, N. Belshaw, G. Canters, E. De Waal, U. Weser, B. Burgess, et al. Mass fractionation processes of transition metal isotopes. Earth and Planetary Science Letters, 200(1-2) :47–62, 2002.
- [287] L. Zwank, M. Berg, M. Elsner, T. C. Schmidt, R. P. Schwarzenbach, and S. B. Haderlein. New evaluation scheme for two-dimensional isotope analysis to decipher biodegradation processes : Application to groundwater contamination by mtbe. Environmental Science & Technology, 39(4) :1018–1029, 2005.

Cinquième partie

Annexes

Annexe A

Script Hytec

Modélisation de la dégradation de solvants chlorés dissous, scénario A, voir section 4.4

```
#DNAPLS degradation simulation - 2D model - mlincker - 07/2020
```

```
database = ../tdb/chess_dnapl_isotopes11.tdb
```

```
#HYDRO
```

```
flow-regime = transient
```

```
output-format = res, vtk
```

```
#GEOMETRY
```

```
grid-regime = rectangle
```

```
domain = 15.5,31 6,960 m
```

```
alpha = 1
```

```
permeability = 1e-4 m/s
```

```
dispersivity = 1 m
```

```
diffusion-coeff = 1e-9 m2/s
```

```
porosity = 0.3
```

```
zone aquifer {
```

```
    geometry = rectangle 7.75,3.5 15.5,5 m
```

```
    geochem = aquif
```

```
}
```

```
zone sourcepollu {
    geometry = rectangle 1,1.10 1,0.2 m
    geochem = dnapl_1
    transport-constraint = constant-conc
    modify at 20 y, transport-constraint = free-conc
}

zone aquitard_1 {
    geometry = rectangle 7.75,0.5 15.5,1 m
    permeability = 1e-12 m/s
    porosity = 0.1
    diffusion-coeff = 8.55e-12 m2/s
    geochem = aquit1
}

#BOUNDARIES

boundary beg-aq {
    coordinates = 0,1 0,6 m
    flow-condition = constant-flow at 5,0 m/y
    transport-condition = constant-conc using aquif
}

boundary end-aq {
    coordinates = 15.5,1 15.5,6 m
    flow-condition = constant-head at 0 m
}

#GEOCHEMISTRY

define mineral Stepdichloro
define basis Tteca
define mineral Stepdehydro

unit aquif {
    pH = 5
    mineral Stepdehydro = 0.0 mol/l
    mineral Org_1 = 0 g/l
}
```



```
    mineral Stepdichloro = 0.0 mol/l  
}
```

```
unit dnapl_1 {  
    pH = 5  
    conc TeCA1 = 2.782910E-03 mol/L  
    conc TeCA2 = 3.563685E-03 mol/L  
    conc TeCA3 = 1.711318E-03 mol/L  
    conc TeCA4 = 3.652410E-04 mol/L  
    conc TeCA5 = 2.923208E-05 mol/L  
    conc TeCA6 = 6.103067E-05 mol/L  
    conc TeCA7 = 7.815347E-05 mol/L  
    conc TeCA8 = 3.753009E-05 mol/L  
    conc TeCA9 = 8.009925E-06 mol/L  
    conc TeCA10 = 6.410746E-07 mol/L  
  
    conc Tteca = 8.64e-3 mol/L  
  
    conc TCE1 = 1e-18 mol/L  
    conc TCE2 = 1e-18 mol/L  
    conc TCE3 = 1e-18 mol/L  
    conc TCE4 = 1e-18 mol/L  
    conc TCE5 = 1e-18 mol/L  
    conc TCE6 = 1e-18 mol/L  
    conc TCE7 = 1e-18 mol/L  
    conc TCE8 = 1e-18 mol/L  
  
    conc DCE1 = 1e-18 mol/L  
    conc DCE2 = 1e-18 mol/L  
    conc DCE3 = 1e-18 mol/L  
    conc DCE4 = 1e-18 mol/L  
    conc DCE5 = 1e-18 mol/L  
    conc DCE6 = 1e-18 mol/L  
  
    tot H2(aq) = 5e-2 mol/L  
    conc Alibi(aq) = 2 mol/L  
  
    mineral dehydro1_TeCA1 = 0.0 g/L  
    mineral dehydro1_TeCA2 = 0.0 g/L  
    mineral dehydro2_TeCA2 = 0.0 g/L
```

```
mineral dehydro1_TeCA3 = 0.0 g/L
mineral dehydro2_TeCA3 = 0.0 g/L
mineral dehydro1_TeCA4 = 0.0 g/L
mineral dehydro2_TeCA4 = 0.0 g/L
mineral dehydro1_TeCA5 = 0.0 g/L
mineral dehydro1_TeCA6 = 0.0 g/L
mineral dehydro1_TeCA7 = 0.0 g/L
mineral dehydro2_TeCA7 = 0.0 g/L
mineral dehydro1_TeCA8 = 0.0 g/L
mineral dehydro2_TeCA8 = 0.0 g/L
mineral dehydro1_TeCA9 = 0.0 g/L
mineral dehydro2_TeCA9 = 0.0 g/L
mineral dehydro1_TeCA10 = 0.0 g/L
```

```
mineral dichloro1_TeCA1 = 0.0 g/L
mineral dichloro1_TeCA2 = 0.0 g/L
mineral dichloro2_TeCA2 = 0.0 g/L
mineral dichloro1_TeCA3 = 0.0 g/L
mineral dichloro2_TeCA3 = 0.0 g/L
mineral dichloro3_TeCA3 = 0.0 g/L
mineral dichloro1_TeCA4 = 0.0 g/L
mineral dichloro2_TeCA4 = 0.0 g/L
mineral dichloro1_TeCA5 = 0.0 g/L
mineral dichloro1_TeCA6 = 0.0 g/L
mineral dichloro1_TeCA7 = 0.0 g/L
mineral dichloro2_TeCA7 = 0.0 g/L
mineral dichloro1_TeCA8 = 0.0 g/L
mineral dichloro2_TeCA8 = 0.0 g/L
mineral dichloro3_TeCA8 = 0.0 g/L
mineral dichloro1_TeCA9 = 0.0 g/L
mineral dichloro2_TeCA9 = 0.0 g/L
mineral dichloro1_TeCA10 = 0.0 g/L
```

```
mineral Stepdehydro = 0.0 mol/l
mineral Org_1 = 0 g/l
mineral Stepdichloro = 0.0 mol/l
```

```
}
```

```
unit aquit1 {
```

pH = 5
conc TeCA1 = 1e-18 mol/L
conc TeCA2 = 1e-18 mol/L
conc TeCA3 = 1e-18 mol/L
conc TeCA4 = 1e-18 mol/L
conc TeCA5 = 1e-18 mol/L
conc TeCA6 = 1e-18 mol/L
conc TeCA7 = 1e-18 mol/L
conc TeCA8 = 1e-18 mol/L
conc TeCA9 = 1e-18 mol/L
conc TeCA10 = 1e-18 mol/L

conc Tteca = 1e-18 mol/L

conc TCE1 = 1e-18 mol/L
conc TCE2 = 1e-18 mol/L
conc TCE3 = 1e-18 mol/L
conc TCE4 = 1e-18 mol/L
conc TCE5 = 1e-18 mol/L
conc TCE6 = 1e-18 mol/L
conc TCE7 = 1e-18 mol/L
conc TCE8 = 1e-18 mol/L

conc DCE1 = 1e-18 mol/L
conc DCE2 = 1e-18 mol/L
conc DCE3 = 1e-18 mol/L
conc DCE4 = 1e-18 mol/L
conc DCE5 = 1e-18 mol/L
conc DCE6 = 1e-18 mol/L

tot H2(aq) = 5e-2 mol/L
conc Alibi(aq) = 2 mol/L

mineral dehydro1_TeCA1 = 0.0 g/L
mineral dehydro1_TeCA2 = 0.0 g/L
mineral dehydro2_TeCA2 = 0.0 g/L
mineral dehydro1_TeCA3 = 0.0 g/L
mineral dehydro2_TeCA3 = 0.0 g/L
mineral dehydro1_TeCA4 = 0.0 g/L
mineral dehydro2_TeCA4 = 0.0 g/L
mineral dehydro1_TeCA5 = 0.0 g/L

```
mineral dehydro1_TeCA6 = 0.0 g/L
mineral dehydro1_TeCA7 = 0.0 g/L
mineral dehydro2_TeCA7 = 0.0 g/L
mineral dehydro1_TeCA8 = 0.0 g/L
mineral dehydro2_TeCA8 = 0.0 g/L
mineral dehydro1_TeCA9 = 0.0 g/L
mineral dehydro2_TeCA9 = 0.0 g/L
mineral dehydro1_TeCA10 = 0.0 g/L

mineral dichloro1_TeCA1 = 0.0 g/L
mineral dichloro1_TeCA2 = 0.0 g/L
mineral dichloro2_TeCA2 = 0.0 g/L
mineral dichloro1_TeCA3 = 0.0 g/L
mineral dichloro2_TeCA3 = 0.0 g/L
mineral dichloro3_TeCA3 = 0.0 g/L
mineral dichloro1_TeCA4 = 0.0 g/L
mineral dichloro2_TeCA4 = 0.0 g/L
mineral dichloro1_TeCA5 = 0.0 g/L
mineral dichloro1_TeCA6 = 0.0 g/L
mineral dichloro1_TeCA7 = 0.0 g/L
mineral dichloro2_TeCA7 = 0.0 g/L
mineral dichloro1_TeCA8 = 0.0 g/L
mineral dichloro2_TeCA8 = 0.0 g/L
mineral dichloro3_TeCA8 = 0.0 g/L
mineral dichloro1_TeCA9 = 0.0 g/L
mineral dichloro2_TeCA9 = 0.0 g/L
mineral dichloro1_TeCA10 = 0.0 g/L

mineral Org_1 = 15.8e6 g/l
mineral Stepdichloro = 1.00 mol/l
mineral Stepdehydro = 0.0 mol/l
}
```

```
exclude Ice
#KINETICS
```

```
extend mineral dehydro1_TeCA1 {
  surface = 1 m2/l
  kinetics {
    rate = 3.080000e-09 mol/m2/s
  }
}
```

```
    w-term {
      species = TeCA1
      power = 1
    }
    w-term {
      species = Stepdehydro
      power = 1
    }
  }
}

extend mineral dehydro2_TeCA2 {
  surface = 1 m2/l
  kinetics {
    rate = 2.310000e-09 mol/m2/s
    w-term {
      species = TeCA2
      power = 1
    }
    w-term {
      species = Stepdehydro
      power = 1
    }
  }
}

extend mineral dehydro1_TeCA2 {
  surface = 1 m2/l
  kinetics {
    rate = 7.651033e-10 mol/m2/s
    w-term {
      species = TeCA2
      power = 1
    }
    w-term {
      species = Stepdehydro
      power = 1
    }
  }
}
```

```
extend mineral dehydro2_TeCA3 {
  surface = 1 m2/l
  kinetics {
    rate = 1.540000e-09 mol/m2/s
    w-term {
      species = TeCA3
      power = 1
    }
    w-term {
      species = Stepdehydro
      power = 1
    }
  }
}
```

```
extend mineral dehydro1_TeCA3 {
  surface = 1 m2/l
  kinetics {
    rate = 1.530207e-09 mol/m2/s
    w-term {
      species = TeCA3
      power = 1
    }
    w-term {
      species = Stepdehydro
      power = 1
    }
  }
}
```

```
extend mineral dehydro2_TeCA4 {
  surface = 1 m2/l
  kinetics {
    rate = 7.700000e-10 mol/m2/s
    w-term {
      species = TeCA4
      power = 1
    }
    w-term {
      species = Stepdehydro
      power = 1
    }
  }
}
```

```
    }  
  }  
}  
  
extend mineral dehydro1_TeCA4 {  
  surface = 1 m2/l  
  kinetics {  
    rate = 2.295310e-09 mol/m2/s  
    w-term {  
      species = TeCA4  
      power = 1  
    }  
    w-term {  
      species = Stepdehydro  
      power = 1  
    }  
  }  
}  
  
extend mineral dehydro1_TeCA5 {  
  surface = 1 m2/l  
  kinetics {  
    rate = 3.060413e-09 mol/m2/s  
    w-term {  
      species = TeCA5  
      power = 1  
    }  
    w-term {  
      species = Stepdehydro  
      power = 1  
    }  
  }  
}  
  
extend mineral dehydro1_TeCA6 {  
  surface = 1 m2/l  
  kinetics {  
    rate = 3.040576e-09 mol/m2/s  
    w-term {  
      species = TeCA6  
      power = 1  
    }  
  }  
}
```

```
    }
    w-term {
        species = Stepdehydro
        power = 1
    }
}

extend mineral dehydro2_TeCA7 {
    surface = 1 m2/l
    kinetics {
        rate = 2.280432e-09 mol/m2/s
        w-term {
            species = TeCA7
            power = 1
        }
        w-term {
            species = Stepdehydro
            power = 1
        }
    }
}

extend mineral dehydro1_TeCA7 {
    surface = 1 m2/l
    kinetics {
        rate = 7.553100e-10 mol/m2/s
        w-term {
            species = TeCA7
            power = 1
        }
        w-term {
            species = Stepdehydro
            power = 1
        }
    }
}

extend mineral dehydro2_TeCA8 {
    surface = 1 m2/l
    kinetics {
```



```
    rate = 1.520288e-09 mol/m2/s
    w-term {
        species = TeCA8
        power = 1
    }
    w-term {
        species = Stepdehydro
        power = 1
    }
}

extend mineral dehydro1_TeCA8 {
    surface = 1 m2/l
    kinetics {
        rate = 1.510620e-09 mol/m2/s
        w-term {
            species = TeCA8
            power = 1
        }
        w-term {
            species = Stepdehydro
            power = 1
        }
    }
}

extend mineral dehydro2_TeCA9 {
    surface = 1 m2/l
    kinetics {
        rate = 7.601440e-10 mol/m2/s
        w-term {
            species = TeCA9
            power = 1
        }
        w-term {
            species = Stepdehydro
            power = 1
        }
    }
}
```

```
extend mineral dehydro1_TeCA9 {
  surface = 1 m2/l
  kinetics {
    rate = 2.265930e-9 mol/m2/s
    w-term {
      species = TeCA9
      power = 1
    }
    w-term {
      species = Stepdehydro
      power = 1
    }
  }
}

extend mineral dehydro1_TeCA10 {
  surface = 1 m2/l
  kinetics {
    rate = 3.021240e-09 mol/m2/s
    w-term {
      species = TeCA10
      power = 1
    }
    w-term {
      species = Stepdehydro
      power = 1
    }
  }
}

extend mineral dichloro1_TeCA1 {
  surface = 1 m2/l
  kinetics {
    rate = 3.080000e-09 mol/m2/s
    w-term {
      species = TeCA1
      power = 1
    }
    w-term {
      species = Stepdichloro
```

```
        power = 1
    }
}

extend mineral dichloro1_TeCA2 {
    surface = 1 m2/l
    kinetics {
        rate = 1.512324E-09 mol/m2/s
        w-term {
            species = TeCA2
            power = 1
        }
        w-term {
            species = Stepdichloro
            power = 1
        }
    }
}

extend mineral dichloro2_TeCA2 {
    surface = 1 m2/l
    kinetics {
        rate = 1.540000E-09 mol/m2/s
        w-term {
            species = TeCA2
            power = 1
        }
        w-term {
            species = Stepdichloro
            power = 1
        }
    }
}

extend mineral dichloro1_TeCA3 {
    surface = 1 m2/l
    kinetics {
        rate = 3.712866E-10 mol/m2/s
        w-term {
            species = TeCA3
```

```
        power = 1
    }
    w-term {
        species = Stepdichloro
        power = 1
    }
}

extend mineral dichloro2_TeCA3 {
    surface = 1 m2/l
    kinetics {
        rate = 2.268487E-09 mol/m2/s
        w-term {
            species = TeCA3
            power = 1
        }
        w-term {
            species = Stepdichloro
            power = 1
        }
    }
}

extend mineral dichloro3_TeCA3 {
    surface = 1 m2/l
    kinetics {
        rate = 3.850000E-10 mol/m2/s
        w-term {
            species = TeCA3
            power = 1
        }
        w-term {
            species = Stepdichloro
            power = 1
        }
    }
}

extend mineral dichloro1_TeCA4 {
    surface = 1 m2/l
```

```
kinetics {
  rate = 1.485146E-09 mol/m2/s
  w-term {
    species = TeCA4
    power = 1
  }
  w-term {
    species = Stepdichloro
    power = 1
  }
}

}

extend mineral dichloro2_TeCA4 {
  surface = 1 m2/l
  kinetics {
    rate = 1.512324E-09 mol/m2/s
    w-term {
      species = TeCA4
      power = 1
    }
    w-term {
      species = Stepdichloro
      power = 1
    }
  }
}

}

extend mineral dichloro1_TeCA5 {
  surface = 1 m2/l
  kinetics {
    rate = 2.970293E-09 mol/m2/s
    w-term {
      species = TeCA5
      power = 1
    }
    w-term {
      species = Stepdichloro
      power = 1
    }
  }
}

}
```

```
}

extend mineral dichloro1_TeCA6 {
  surface = 1 m2/l
  kinetics {
    rate = 3.040884E-09 mol/m2/s
    w-term {
      species = TeCA6
      power = 1
    }
    w-term {
      species = Stepdichloro
      power = 1
    }
  }
}

extend mineral dichloro1_TeCA7 {
  surface = 1 m2/l
  kinetics {
    rate = 1.493118E-09 mol/m2/s
    w-term {
      species = TeCA7
      power = 1
    }
    w-term {
      species = Stepdichloro
      power = 1
    }
  }
}

extend mineral dichloro2_TeCA7 {
  surface = 1 m2/l
  kinetics {
    rate = 1.520442E-09 mol/m2/s
    w-term {
      species = TeCA7
      power = 1
    }
    w-term {
```

```
        species = Stepdichloro
        power = 1
    }
}

extend mineral dichloro1_TeCA8 {
    surface = 1 m2/l
    kinetics {
        rate = 2.443808E-10 mol/m2/s
        w-term {
            species = TeCA8
            power = 1
        }
        w-term {
            species = Stepdichloro
            power = 1
        }
    }
}

extend mineral dichloro2_TeCA8 {
    surface = 1 m2/l
    kinetics {
        rate = 2.488530E-09 mol/m2/s
        w-term {
            species = TeCA8
            power = 1
        }
        w-term {
            species = Stepdichloro
            power = 1
        }
    }
}

extend mineral dichloro3_TeCA8 {
    surface = 1 m2/l
    kinetics {
        rate = 2.534070E-10 mol/m2/s
        w-term {
```

```
        species = TeCA8
    power = 1
}
w-term {
    species = Stepdichloro
    power = 1
}
}
}

extend mineral dichloro1_TeCA9 {
    surface = 1 m2/l
    kinetics {
        rate = 1.466285E-09 mol/m2/s
        w-term {
            species = TeCA9
            power = 1
        }
        w-term {
            species = Stepdichloro
            power = 1
        }
    }
}

extend mineral dichloro2_TeCA9 {
    surface = 1 m2/l
    kinetics {
        rate = 1.493118E-09 mol/m2/s
        w-term {
            species = TeCA9
            power = 1
        }
        w-term {
            species = Stepdichloro
            power = 1
        }
    }
}

extend mineral dichloro1_TeCA10 {
```



```

surface = 1 m2/l
kinetics {
  rate = 2.932570E-09 mol/m2/s
  w-term {
    species = TeCA10
    power = 1
  }
  w-term {
    species = Stepdichloro
    power = 1
  }
}
}

#COMPLEXATION DE SURFACE sorption sur la MO /\ f(profondeur)

extend mineral Org_1 {
  surface = 0.001 m2/g
  site Org_1-s {
    content = 1 Alibi(aq)
    exch.cap. = 1 mol/m2 #excès: on veut un nb de sites infini, pas de compétition
  }
}

define surface-site Org_1-s-TeCA1 {
  composition = 1 Org_1-s, 1 TeCA1, -1 Alibi(aq)
  logK = -3.0743224709
}

define surface-site Org_1-s-TeCA2 {
  composition = 1 Org_1-s, 1 TeCA2, -1 Alibi(aq)
  logK = -3.0743224709
}

define surface-site Org_1-s-TeCA3 {
  composition = 1 Org_1-s, 1 TeCA3, -1 Alibi(aq)
  logK = -3.0743224709
}

define surface-site Org_1-s-TeCA4 {
  composition = 1 Org_1-s, 1 TeCA4, -1 Alibi(aq)
  logK = -3.0743224709
}

```

```
define surface-site Org_1-s-TeCA5 {
    composition = 1 Org_1-s, 1 TeCA5, -1 Alibi(aq)
    logK = -3.0743224709
}

define surface-site Org_1-s-TCE1 {
    composition = 1 Org_1-s, 1 TCE1, -1 Alibi(aq)
    logK = -3.0458339331
}

define surface-site Org_1-s-TCE2 {
    composition = 1 Org_1-s, 1 TCE2, -1 Alibi(aq)
    logK = -3.0458339331
}

define surface-site Org_1-s-TCE3 {
    composition = 1 Org_1-s, 1 TCE3, -1 Alibi(aq)
    logK = -3.0458339331
}

define surface-site Org_1-s-TCE4 {
    composition = 1 Org_1-s, 1 TCE4, -1 Alibi(aq)
    logK = -3.0458339331
}

define surface-site Org_1-s-DCE1 {
    composition = 1 Org_1-s, 1 DCE1, -1 Alibi(aq)
    logK = -3.2117060270
}

define surface-site Org_1-s-DCE2 {
    composition = 1 Org_1-s, 1 DCE2, -1 Alibi(aq)
    logK = -3.2117060270
}

define surface-site Org_1-s-DCE3 {
    composition = 1 Org_1-s, 1 DCE3, -1 Alibi(aq)
    logK = -3.2117060270
}

define surface-site Org_1-s-TeCA6 {
    composition = 1 Org_1-s, 1 TeCA6, -1 Alibi(aq)
    logK = -3.0744962235
}
```

```
define surface-site Org_1-s-TeCA7 {
    composition = 1 Org_1-s, 1 TeCA7, -1 Alibi(aq)
    logK = -3.0744962235
}
define surface-site Org_1-s-TeCA8 {
    composition = 1 Org_1-s, 1 TeCA8, -1 Alibi(aq)
    logK = -3.0744962235
}
define surface-site Org_1-s-TeCA9 {
    composition = 1 Org_1-s, 1 TeCA9, -1 Alibi(aq)
    logK = -3.0744962235
}
define surface-site Org_1-s-TeCA10 {
    composition = 1 Org_1-s, 1 TeCA10, -1 Alibi(aq)
    logK = -3.0744962235
}

define surface-site Org_1-s-TCE5 {
    composition = 1 Org_1-s, 1 TCE5, -1 Alibi(aq)
    logK = -3.0460076857
}
define surface-site Org_1-s-TCE6 {
    composition = 1 Org_1-s, 1 TCE6, -1 Alibi(aq)
    logK = -3.0460076857
}
define surface-site Org_1-s-TCE7 {
    composition = 1 Org_1-s, 1 TCE7, -1 Alibi(aq)
    logK = -3.0460076857
}
define surface-site Org_1-s-TCE8 {
    composition = 1 Org_1-s, 1 TCE8, -1 Alibi(aq)
    logK = -3.0460076857
}

define surface-site Org_1-s-DCE4 {
    composition = 1 Org_1-s, 1 DCE1, -1 Alibi(aq)
    logK = -3.2118797795
}
define surface-site Org_1-s-DCE5 {
    composition = 1 Org_1-s, 1 DCE2, -1 Alibi(aq)
```

```
    logK = -3.2118797795
}
define surface-site Org_1-s-DCE6 {
    composition = 1 Org_1-s, 1 DCE3, -1 Alibi(aq)
    logK = -3.2118797795
}
```

```
duration = 100 y
timestep = variable {
    start = 1 h
    courant-factor = 1
    maximum-value = 1 d
        modify at 19.8 y, maximum-value = 1 h
        modify at 20.2 y, maximum-value = 1 d
}
```

```
sampling = 600
```

```
select pH
```

```
select 35_Cl[-] in mol/L
select 37_Cl[-] in mol/L
```

```
select TeCA1 in mol/L
select TeCA2 in mol/L
select TeCA3 in mol/L
select TeCA4 in mol/L
select TeCA5 in mol/L
select TeCA6 in mol/L
select TeCA7 in mol/L
select TeCA8 in mol/L
select TeCA9 in mol/L
select TeCA10 in mol/L
```

```
select TCE1 in mol/L
select TCE2 in mol/L
select TCE3 in mol/L
select TCE4 in mol/L
select TCE5 in mol/L
select TCE6 in mol/L
```

```
select TCE7 in mol/L
select TCE8 in mol/L
```

```
select DCE1 in mol/L
select DCE2 in mol/L
select DCE3 in mol/L
select DCE4 in mol/L
select DCE5 in mol/L
select DCE6 in mol/L
```

```
select Alibi(aq) in mol/L
```

```
select fixed{TeCA1} in mol/L
select fixed{TeCA2} in mol/L
select fixed{TeCA3} in mol/L
select fixed{TeCA4} in mol/L
select fixed{TeCA5} in mol/L
select fixed{TeCA6} in mol/L
select fixed{TeCA7} in mol/L
select fixed{TeCA8} in mol/L
select fixed{TeCA9} in mol/L
select fixed{TeCA10} in mol/L
```

```
select fixed{TCE1} in mol/L
select fixed{TCE2} in mol/L
select fixed{TCE3} in mol/L
select fixed{TCE4} in mol/L
select fixed{TCE5} in mol/L
select fixed{TCE6} in mol/L
select fixed{TCE7} in mol/L
select fixed{TCE8} in mol/L
```

```
select fixed{DCE1} in mol/L
select fixed{DCE2} in mol/L
select fixed{DCE3} in mol/L
select fixed{DCE4} in mol/L
select fixed{DCE5} in mol/L
select fixed{DCE6} in mol/L
```

```
select fixed{Alibi(aq)} in mol/L
```

```
select Org_1 in g/L
select Stepdichloro in mol/l
select Stepdehydro in mol/l

select time in y

select Tteca in mol/L
select x-flowrate, y-flowrate in m/s
select head in m

select node-number
```


RÉSUMÉ

L'éventail des processus géochimiques modélisés par les codes de transport réactif a vocation à s'élargir de plus en plus et permet à ces codes de traiter des problématiques de nature différente (stockage de déchets radioactifs, exploitation minière, pollutions, etc.). Cette dernière décennie a vu l'essor de la modélisation des fractionnements isotopiques par les codes de transport réactif. Cette fonctionnalité permet d'ajouter au suivi de réactions géochimiques leur impact sur la composition isotopique des espèces chimiques. Néanmoins, l'hypothèse classiquement utilisée lors de ces modélisations repose sur l'existence d'un isotope majoritaire au sein des isotopes de l'élément d'intérêt. Ces travaux menés à MINES ParisTech contiennent les développements mathématiques réalisés afin de vérifier que la méthodologie reste valide pour un ensemble d'hypothèses moins contraignantes, vérifiées dans la majorité des systèmes naturels. Plusieurs applications ont été réalisées avec Hytec, code de transport réactif développé à MINES ParisTech. La comparaison de résultats dans le cadre d'un benchmark a permis de valider l'emploi de cette méthodologie avec Hytec. Ensuite, un modèle de dégradation et de migration de solvants chlorés dans un système aquifère-aquitard a été mis au point et permet de simuler les signatures isotopiques du carbone et du chlore au sein de ces composés. Les résultats ont montré que le suivi de la composition isotopique des solvants dans l'aquifère peut renseigner sur leur potentielle dégradation dans l'aquitard. Par ailleurs, ces travaux montrent l'importance de la configuration du modèle numérique utilisé ainsi que le potentiel offert par la modélisation des fractionnements isotopiques combinée à la polyvalence d'Hytec.

MOTS CLÉS

Transport réactif, Isotope, Modélisation, Environnement

ABSTRACT

The scope of geochemical processes modeled by reactive transport codes is widening and allows these codes to address different type of problematics (radioactive waste storage, mining, contamination, etc.). The last decade saw the rise of the isotopic fractionation modeling with reactive transport codes. This functionality allows tracing geochemical processes in a more precise way, using geochemical reactions and the isotopic fractionation they induce. However, the traditionally used hypothesis to model isotopic fractionation relies on the existence of a major isotope for the studied element. This work, prepared at MINES ParisTech, contains mathematical developments to support the methodology a set of less constraining hypotheses, easily verified in the majority of natural systems. Several application cases were performed with Hytec, a reactive transport code developed at MINES ParisTech. The comparison of isotopic fractionation simulation results in a benchmark study acts as a validation of this methodology with Hytec. Then, a model of degradation and migration of chlorinated solvents in an aquifer-aquitard system was built step by step. This model allows simulating the isotopic signatures of carbon and chlorine in these components. Results showed that data extracted from the aquifer brings information about the reactivity of the aquitard regarding the solvent degradation. Furthermore, results also highlight the importance of the choice of model parameters and the potential of isotopic fractionation modeling combined to the versatility of Hytec.

KEYWORDS

Reactive transport, Isotope, Modeling, Environment