

Caractérisation du potentiel de mobilité des polluants organiques et inorganiques dans les sols et sédiments



**CARACTERISATION DU POTENTIEL DE MOBILITE
DES POLLUANTS ORGANIQUES ET INORGANIQUES
DANS LES SOLS ET SEDIMENTS**

RAPPORT FINAL

novembre 2018

J.-M. CÔME, D. ESRAEL - BURGEAP
L. GONZALEZ, S. BISONNE, J. MÉHU, E. VERNUS - PROVADEMSE

 GINGER
BURGEAP

 PROVADEMSE
Développement des éco-technologies
 INSA
VALOR

Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

Remerciements :

Le consortium en charge de l'étude remercie les experts suivants pour les échanges ayant nourri ce rapport : Claire Alary (IMT Lille-Douai), Denise Blanc (INSA Lyon / DEEP) et Jean-Louis Morel (GISFI).

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :

RECORD, Caractérisation du potentiel de mobilité des polluants organiques et inorganiques dans les sols et sédiments, 2018, 208 p, n°16-0158/1A

- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

Comité de suivi de l'étude :

Baptiste ANGER – EDF, Rémy BAYARD – INSA de LYON / RECORD, Bénédicte COUFFIGNAL – RECORD, Thierry DELLOYE – SOLVAY, Martin GABORIAU – SNCF, Fabien LAURENT – SOLVAY, Agathe LE BOCQ – EDF, Aurélie MARTIN – SNCF, Philippe MONIER – TOTAL, Hélène ROUSSEL – ADEME.

© RECORD, 2018

Résumé

L'objectif général de l'étude est la réalisation d'une mise à jour de l'état de l'art sur les différentes méthodologies d'évaluation de la mobilité des polluants organiques et inorganiques dans les sols et sédiments et les outils de modélisation associés. L'inventaire critique des méthodologies et outils disponibles a vocation à nourrir la constitution d'une « boîte à outils », laquelle s'appuie également sur des essais de mise en œuvre. L'étude s'articule autour de 4 tâches :

- Tâche 1 - Etat de l'art des procédures d'évaluation de la mobilité des polluants organiques et inorganiques dans les sols et sédiments pollués

La Tâche 1 consiste en une analyse critique de la littérature disponible relative aux procédures d'évaluation de la mobilité des polluants organiques et inorganiques dans les sols et sédiments. Le rapport présente dans un premier temps un état des lieux des contextes d'évaluation de la mobilité des polluants, en France pour l'essentiel, complété par la situation dans d'autres européens. Dans un second temps, il est présenté une approche conceptuelle de la mobilité des polluants dans les sols et sédiments, comprenant d'une part une typologie des matrices et des polluants, et d'autre part une description des mécanismes en jeu dans la mobilité entre la matrice sols/sédiments et l'eau. Enfin, le rapport décrit les procédures d'évaluation de la mobilité des polluants.

- Tâche 2 - Identification des outils de modélisation pour interpréter des données de lixiviation

La Tâche 2 consiste à identifier dans la littérature des logiciels utiles à l'interprétation des essais de mobilité et à fournir des éléments d'aide à la décision concernant le choix et la mise en œuvre des logiciels. Le rapport est structuré autour de trois types de logiciels : pour interpréter des résultats d'essais sans usage de modélisation mathématique, pour modéliser des essais statiques, pour modéliser des essais dynamiques. Le rapport présente par ailleurs des considérations pratiques sur la mise en œuvre des logiciels, en particulier une enquête auprès de donneurs d'ordre, de prestataires et de laboratoires de recherche sur l'utilisation des logiciels.

- Tâche 3 - Développement d'une procédure d'évaluation, essais de mise en œuvre

La Tâche 3 présente dans un premier temps la sélection d'outils retenus pour la « boîte à outils » : 6 essais de mobilité (lixiviation réglementaire, test de capacité de neutralisation acide, extraction séquentielle, contact eau/NAPL, percolations) et 4 outils de modélisation (PhreeqC, Loi de Raoult, OREOS, MODFLOW-SURFACT). Dans un second temps, 5 des 6 essais de mobilité (tous sauf le contact eau/NAPL) ont été mis en œuvre à titre illustratif sur deux sols, l'un pollué par des métaux et l'autre par des HAP. Enfin, 4 cas d'application des essais et outils de modélisation correspondants ou proches de ceux retenus pour la « boîte à outils » sont présentés.

- Tâche 4 - Propositions méthodologiques

La Tâche 4 présente la sélection d'outils retenus pour la « boîte à outils », laquelle comprend 6 essais de mobilité et 4 outils de modélisation :

- Essais de mobilité : 4 essais statiques (lixiviation réglementaire, test de capacité de neutralisation acide, extraction séquentielle, contact eau/NAPL) et 2 essais dynamiques (percolations)
- Outils de modélisation : PhreeqC, Loi de Raoult, OREOS ou un logiciel équivalent pour les essais statiques, MODFLOW-SURFACT ou un logiciel équivalent pour les essais dynamiques.

Mots clés : procédures d'évaluation, essai de mobilité, polluants organiques, polluants inorganiques, sols, sédiments, essai statique, essai dynamique, essai de conformité, essai de caractérisation, essai de simulation, sols pollués, sédiments pollués, lixiviation, percolation, lysimètre, outils de modélisation, solution analytique, code numérique, mobilité de polluants, capacité de neutralisation acide, extraction séquentielle, contact eau/NAPL.

Summary

The main objective of this study is to conduct an updated review of the different methodologies commonly used to assess the organic and inorganic pollutants mobility in soils and sediments. Moreover, the predictive modeling tools used to simulate the experimental data are also described. The critical inventory of available methodologies and modeling tools aims to define a "toolbox", which also included application tests.

The study is based on four tasks:

- Task 1 - Review of methodologies to assess the mobility of organic and inorganic Pollutants in Polluted Soils and Sediments

The task 1 report presents a critical analysis of the available methodologies for assessing the mobility of organic and inorganic pollutants in soils and sediments. In the first part, an overview of the French and European framework of pollutants mobility assessment is presented. The second part describes a conceptual approach of pollutants mobility. This approach comprises the matrices and pollutants typologies, as well as the description of the mechanisms involved in mobility between the soil / sediment and water. Finally, the report describes the procedures for assessing the pollutants mobility.

- Task 2 - Modeling tools identification to understand the pollutants leaching behavior data

The task 2 consists of identifying softwares useful for interpreting mobility tests and providing decision support for the choice and implementation of softwares. The report is structured around three types of software: i) to interpret test results without the use of mathematical modeling, ii) to model static tests, iii) to model dynamic tests. The report also presents practical considerations on the implementation of software, in particular a survey of principals, service providers and research laboratories on the use of software.

- Task 3 - Development of an assessment approach and tests application

The Task 3 report presents in the first part the chosen tools for the "toolbox": six mobility tests (regulatory leaching tests, acid neutralization capacity test, sequential extraction, water/NAPL contact, percolation tests) and four modeling tools (PhreeqC, Raoult's Law, OREOS, MODFLOW-SURFACT). The second part presents the experimental results of five mobility tests (the water / NAPL contact was excluded) conducted on two soils, one polluted by polluted and the other by PAHs. Finally, four case study which presents similar tests and modeling tools applications to those selected for the "toolbox" are presented.

- Task 4 - Methodological proposals

The Task 4 report presents the "toolbox", which includes six mobility tests and four modeling tools:

- Mobility tests: fours static tests (regulatory leaching, acid neutralization capacity test, sequential extraction, water / NAPL contact) and two dynamic tests (percolation tests)
- Modeling tools: PhreeqC, Raoult's Law, OREOS or equivalent software for static tests, MODFLOW-SURFACT or equivalent software for dynamic tests.

The methodological approach of the "toolbox" application is also described.

Keywords: assessment methodologies, mobility test, organic pollutants, inorganic pollutants, soils, sediments, static test, dynamic test, compliance test, characterization test, simulation test, pollutants mobility, leaching, percolation, acid neutralization capability, sequential extraction, water / NAPL contact, modeling tools.

SOMMAIRE GENERAL

- Tâche 1.** **ÉTAT DE L'ART DES PROCEDURES D'EVALUATION DE LA MOBILITE
DES POLLUANTS ORGANIQUES ET INORGANQUES DANS LES SOLS
ET SEDIMENTS**
- Tâche 2.** **IDENTIFICATION DES OUTILS DE MODELISATION POUR
INTERPRETER DES DONNEES DE LIXIVIATION**
- Tâche 3.** **DEVELOPPEMENT D'UNE PROCEDURE D'EVALUATION ET ESSAIS
DE MISE EN ŒUVRE**
- Tâche 4.** **PROPOSITIONS METHODOLOGIQUES**

**CARACTERISATION DU POTENTIEL DE MOBILITE
DES POLLUANTS ORGANIQUES ET INORGANIQUES
DANS LES SOLS ET SEDIMENTS**

**TACHE 1 - ETAT DE L'ART DES PROCEDURES D'EVALUATION DE
LA MOBILITE DES POLLUANTS ORGANIQUES ET INORGANIQUES
DANS LES SOLS ET SEDIMENTS POLLUES**

RAPPORT FINAL

novembre 2018

J.-M. CÔME, D. ESRAEL - BURGEAP
L. GONZALEZ, S. BISONE, J. MÉHU, E. VERNUS - PROVADEMSE



Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

Remerciements :

Le consortium en charge de l'étude remercie les experts suivants pour les échanges ayant nourri ce rapport : Claire Alary (IMT Lille-Douai), Denise Blanc (INSA Lyon / DEEP) et Jean-Louis Morel (GISFI).

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :

RECORD, Caractérisation du potentiel de mobilité des polluants organiques et inorganiques dans les sols et sédiments, 2018, 208 p, n°16-0158/1A

- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

Comité de suivi de l'étude :

Baptiste ANGER – EDF, Rémy BAYARD – INSA de LYON / RECORD, Bénédicte COUFFIGNAL – RECORD, Thierry DELLOYE – SOLVAY, Martin GABORIAU – SNCF, Fabien LAURENT – SOLVAY, Agathe LE BOCQ – EDF, Aurélie MARTIN – SNCF, Philippe MONIER – TOTAL, Hélène ROUSSEL – ADEME.

© RECORD, 2018

Résumé

L'objectif général de l'étude est la réalisation d'une mise à jour de l'état de l'art sur les différentes méthodologies d'évaluation de la mobilité des polluants organiques et inorganiques dans les sols et sédiments et les outils de modélisation associés. L'inventaire critique des méthodologies et outils disponibles a vocation à nourrir la constitution d'une « boîte à outils », laquelle s'appuie également sur des essais de mise en œuvre. L'étude s'articule autour de 4 tâches :

- Tâche 1 - Etat de l'art des procédures d'évaluation de la mobilité des polluants organiques et inorganiques dans les sols et sédiments pollués
- Tâche 2 - Identification des outils de modélisation pour interpréter des données de lixiviation
- Tâche 3 - Développement d'une procédure d'évaluation, essais de mise en œuvre
- Tâche 4 - Propositions méthodologiques.

La Tâche 1, qui fait l'objet de ce rapport, consiste en une analyse critique de la littérature disponible relative aux procédures d'évaluation de la mobilité des polluants organiques et inorganiques dans les sols et sédiments. Le rapport présente dans un premier temps un état des lieux des contextes d'évaluation de la mobilité des polluants, en France pour l'essentiel, complété par la situation dans d'autres européens. Dans un second temps, il est présentée une approche conceptuelle de la mobilité des polluants dans les sols et sédiments, comprenant d'une part une typologie des matrices et des polluants, et d'autre part une description des mécanismes en jeu dans la mobilité entre la matrice sols/sédiments et l'eau. Enfin, le rapport décrit les procédures d'évaluation de la mobilité des polluants.

Mots clés : procédures d'évaluation, essai de mobilité, polluants organiques, polluants inorganiques, sols, sédiments, essai statique, essai dynamique, essai de conformité, essai de caractérisation, essai de simulation.

Summary

The main objective of this study is to conduct an updated review of the different methodologies commonly used to assess the organic and inorganic pollutants mobility in soils and sediments. Moreover, the predictive modeling tools used to simulate the experimental data are also described. The critical inventory of available methodologies and modeling tools aims to define a "toolbox", which also included application tests.

The study is based on four tasks:

- Task 1 - Review of methodologies to assess the mobility of organic and inorganic Pollutants in Polluted Soils and Sediments
- Task 2 - Modeling tools identification to understand the pollutants leaching behavior data
- Task 3 - Development of an assessment approach and tests application
- Task 4 - Methodological proposals.

The task 1 report presents a critical analysis of the available methodologies for assessing the mobility of organic and inorganic pollutants in soils and sediments. In the first part, an overview of the French and European framework of pollutants mobility assessment is presented. The second part describes a conceptual approach of pollutants mobility. This approach comprises the matrices and pollutants typologies, as well as the description of the mechanisms involved in mobility between the soil / sediment and water. Finally, the report describes the procedures for assessing the pollutants mobility.

Keywords: assessment methodologies, mobility test, organic pollutants, inorganic pollutants, soils, sediments, static test, dynamic test, compliance test, characterization test, simulation test

Glossaire

Les définitions des termes cités ici sont issues dans la mesure du possible de normes (lesquelles sont mentionnées en fin de définition) et le cas échéant de la littérature scientifique ou technique.

Comportement à la lixiviation : émission, à partir d'un sol ou d'un matériau de type sol, de constituants qui traversent la surface extérieure d'un sol ou d'un matériau de type sol, tel que spécifié dans le cadre du scénario considéré dans une période de temps spécifique (ISO 11074 :2006)

Echantillon pour essai : échantillon préparé à partir de l'échantillon pour laboratoire et duquel des prises d'essai sont prélevées pour essai ou analyse (EN 12457 :2002)

Echantillon pour laboratoire : échantillon ou sous-échantillon(s) envoyé(s) au laboratoire ou reçu(s) par celui-ci. (EN12457 :2002)

Eluat : solution récupérée après un essai de lixiviation d'un sol en contact avec une solution lixivante (ISO 11074 :2006)

Essai de lixiviation : essai au cours duquel un matériau est mis en contact avec un lixiviant dans des conditions strictement définies et durant lequel certains des constituants du matériau sont extraits

Essai de lixiviation en bûchée unique : essai de lixiviation au cours duquel une quantité fixée de matériau est lixiviée en une seule étape avec une quantité fixée de lixiviant. (EN12457 :2002)

Essai de lixiviation en bûchées multiples : essai de lixiviation comportant deux ou plusieurs extractions successives de la même portion de matériau par un nouvel apport de lixiviant. (EN12457 :2002)

Essai multiparamétrique : essai dont le but est de mesurer l'influence de paramètres spécifiques interdépendants sur le relargage à partir d'un sol ou d'un matériau de type sol, dans le cadre du scénario considéré

Essai paramétrique : essai dont le but est de mesurer une propriété intrinsèque d'un sol ou d'un matériau de type sol, ou de mesurer l'influence d'un paramètre spécifique sur le relargage à partir d'un sol ou d'un matériau de type sol, dans le cadre du scénario considéré. (ISO 11074 :2006)

Essai de simulation : essai visant à simuler l'effet combiné de différents paramètres sur le relargage, dans le cadre du scénario considéré (ISO 11074 : 2006)

Lixiviation : dissolution et mouvement de substances dissoutes causés par le mouvement et la qualité (pH et force ionique, par exemple) de l'eau ou d'autres liquides dans le sol ou le matériau de type sol. (ISO 11074 :2006)

Lixiviant : liquide utilisé lors d'un essai de lixiviation (ISO 11074 :2006)

Lysimètre : montage expérimental à grande échelle destiné à simuler des conditions d'exposition propres à un scénario, dans des conditions plus contrôlées que dans des conditions sur site en vraie grandeur. (ISO 11074 :2006)

Matériaux du sol : déblais, résidus de dragage, sols synthétiques, sols traités et matériaux de remblayage. (ISO/TS 21268-3)

Matériau granulaire (ou fragmenté) : matériau solide n'étant pas monolithique. Il ne s'agit pas d'un gaz, d'un liquide ou d'une boue. (ISO/TS 21268-3)

Matériaux monolithiques : matériau dont l'intégrité sur une période de temps donnée est assurée par des dimensions minimales prédéfinies ainsi que des propriétés physiques et mécaniques. (EN12457 :2002)

Modèle comportemental : ensemble de relation entre, d'une part, le comportement à la lixiviation, et, d'autre part, les conditions pertinentes du scénario envisagé (en particulier la période spécifiée) et les propriétés pertinentes du déchets considéré (EN 12920 :2006)

Non équilibre local (NEL) : cette situation se traduit par une concentration dans le lixiviant inférieure à la concentration pour la situation d'équilibre local, correspondant à une dynamique complexe d'échanges entre la phase solide et le lixiviant. Un modèle non-équilibre local inclut le cas d'équilibre local comme cas limite, l'inverse n'étant pas vrai.

Percolation : transport d'eau d'infiltration à travers une couche de sol ou de matériau de type sol (ISO 11074 :2006)

Pollution résiduelle : substances restant dans le milieu souterrain après un traitement (UPDS, 2016)

Prise d'essai : quantité d'échantillon pour essai, de masse ou de volume généralement connu, prélevé pour l'analyse (définition IUPAC) (EN12457:2002)

Rapport liquide/solide (rapport L/S) : rapport entre le volume total de liquide (L, en litres), qui est en contact avec le matériau du sol au cours de l'extraction, et la masse sèche de l'échantillon (S, en kg de matière sèche). Le rapport L/S est exprimé en l/kg (ISO 11074 :2006)

Relargage : émission, à partir d'un déchet, de constituants qui passent à travers la surface externe d'un volume de déchet, comme spécifié dans le scénario considéré (EN 12920 :2006)

Rapport liquide/surface (rapport L/A) : rapport entre le volume total de liquide (L, en litres), qui est en contact avec le matériau du sol au cours de l'essai et la surface du matériau en contact avec l'éluat

Scénario : description d'un ensemble de conditions normales et exceptionnelles applicables à un mode d'élimination ou à une utilisation de sol ou de matériau de type sol, pour la détermination du comportement à la lixiviation, à un horizon de temps spécifié. (ISO 11074 :2006)

Taux d'humidité (TH) : rapport, exprimé en pourcentage, entre la masse d'eau contenue dans le matériau et la masse sèche correspondante du matériau. Le calcul du taux d'humidité repose sur la masse du résidu sec. (EN12457 :2002)

Teneur en matière sèche (TS) : rapport, exprimé en pourcentage, entre la masse du résidu sec et la masse brute correspondant (EN12457:2002)

Terme source : ensemble d'informations caractérisant le relargage de constituants à partir d'un sol ou d'un matériau de type sol (ISO/DIS17402)

Terme transfert : ensemble d'informations caractérisant le transfert du terme source à travers le sol et/ou les eaux souterraines (ISO/DIS17402)

Terre excavée : sol excavé, qui peut comporter des remblais hétérogènes apportés au fil des ans.

Sommaire Tâche 1

Résumé	3
Glossaire	4
Sommaire	6
1 Introduction.....	8
1.1 Objectifs de l'étude et de la Tâche 1	8
1.2 Expression des besoins du Comité de suivi.....	8
1.3 Organisation du rapport	9
2 Etat des lieux des contextes d'évaluation de la mobilité des polluants	10
2.1 Cas de la France	10
2.1.1 Sur un plan réglementaire et normatif.....	10
2.1.2 Typologie de situations	11
2.2 Situation dans d'autres pays européens.....	14
3 Mobilité des polluants organiques et inorganiques dans les sols et les sédiments.....	15
3.1 Typologie des matrices et des polluants.....	15
3.1.1 Sols.....	15
3.1.1.1 Polluants organiques.....	15
3.1.1.2 Polluants inorganiques	18
3.1.2 Sédiments	19
3.1.2.1 Polluants organiques.....	19
3.1.2.2 Polluants inorganiques	20
3.2 Mécanismes bio-physico-chimiques en jeu dans la mobilité des polluants sols/eau ou sédiments/eau	21
3.2.1 Mécanismes communs à tous les polluants.....	21
3.2.1.1 Ecoulement.....	21
3.2.1.2 Dispersion hydrodynamique	22
3.2.2 Mécanismes spécifiques aux polluants inorganiques.....	23
3.2.2.1 Interaction des éléments traces métalliques (ETM) avec les constituants des matrices sol/sédiment	23
3.2.2.2 Facteurs bio-physico-chimiques influençant la spéciation, la mobilité des ETM et les interactions à l'interface solide-liquide.....	24
3.2.3 Mécanismes spécifiques aux polluants organiques	26
3.2.3.1 Sorption	26
3.2.3.2 Biodégradation.....	26
3.2.3.3 Dissolution	28
3.2.4 Cas des pollutions mixtes organiques / inorganiques.....	28
3.2.5 Mécanismes spécifiques à considérer pour les filières de valorisation et traitement	29
3.3 Bilan des mécanismes bio-physico-chimiques intervenant dans la mobilité des polluants dans les sols et les sédiments	30
4 Typologie des procédures d'évaluation de la mobilité de polluants	32
4.1 Inventaire général.....	32
4.1.1 Essais statiques.....	32
4.1.2 Essais en conditions dynamiques.....	33
4.2 Description détaillée des procédures normalisées.....	34
4.2.1 Essais de conformité et de qualité.....	34
4.2.1.1 Essais de conformité concernant la qualité des sols	35
4.2.1.2 Essais de conformité concernant la caractérisation des déchets	35
4.2.1.3 Autres essais de conformité - Cadre international.....	36
4.2.2 Essais de caractérisation	37
4.2.2.1 Essais paramétriques normalisés	37
4.2.2.2 Essais multiparamétriques normalisés.....	39
4.2.3 Essais de simulation	43
4.2.3.1 Essais en colonnes de grande taille.....	43

4.2.3.2	Essai en lysimètres	44
4.3	Description de procédures non normalisées.....	46
4.3.1	Essais en laboratoire d'extraction chimique.....	46
4.3.1.1	Extractions chimiques uniques	46
4.3.1.2	Extractions séquentielles.....	47
4.3.1.3	Test Soxhlet.....	48
4.3.2	Essais en laboratoire de caractérisation de la mobilité de polluants organiques en présence de NAPL	48
4.3.2.1	Contact NAPL/eau	48
4.3.2.2	Essais de percolation pour l'estimation de cinétiques de dissolution	49
4.3.3	Essais de vieillissement	50
4.3.4	Essais sur site de caractérisation de la mobilité des polluants	50
5	Bilan des procédures d'évaluation de la mobilité de polluants.....	52
6	Références	56

1 Introduction

1.1 Objectifs de l'étude et de la Tâche 1

L'objectif général de l'étude est la réalisation d'un état de l'art sur les différentes méthodologies d'évaluation de la mobilité des polluants organiques et inorganiques dans les sols et sédiments continentaux et les outils de modélisation utilisés pour l'interprétation des données de lixiviation. Les polluants organiques considérés sont les Hydrocarbures Aliphatiques (HC-ali), les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et les Polychlorobiphényles (PCB). Les composés inorganiques pris en compte sont les cations et les oxyanions.

Cet inventaire critique a vocation à nourrir la constitution d'une « boîte à outils » d'essais de mobilité et d'outils de calcul, laquelle s'appuie également sur la mise en œuvre à titre illustratif d'essais.

Le livrable principal de l'étude est un rapport de propositions méthodologiques sur les procédures d'évaluation de la mobilité des polluants à l'intention des donneurs d'ordre et des prestataires.

L'étude s'articule autour de 4 tâches :

- Tâche 1 - Etat de l'art des procédures d'évaluation de la mobilité des polluants organiques et inorganiques dans les sols et sédiments pollués
- Tâche 2 - Identification des outils de modélisation pour l'interprétation des données de lixiviation
- Tâche 3 - Développement d'une procédure d'évaluation, essais de mise en œuvre
- Tâche 4 – Propositions méthodologiques sur les procédures d'évaluation de la mobilité des polluants organiques et inorganiques.

La Tâche 1, qui fait l'objet de ce rapport, consiste en une analyse critique de la littérature disponible relative aux procédures d'évaluation de la mobilité des polluants organiques et inorganiques dans les sols et sédiments. Cette littérature comprend des normes, des guides techniques, des travaux de recherche en France et à l'international ainsi que des études menées dans un cadre commercial. La littérature consultée a trait à différents domaines, dont les principaux sont les sols pollués et les déchets, et dans une moindre mesure l'agronomie et la pédologie. En termes méthodologique, les travaux menés se sont appuyés sur l'identification de problématiques considérées comme prioritaires par les membres du comité de suivi de l'étude. Par ailleurs, le consortium en charge de l'étude a sollicité plusieurs experts pour donner leur avis sur le rapport : Claire Alary (IMT Lille-Douai), Denise Blanc (INSA Lyon / DEEP) et Jean-Louis Morel (GISFI).

1.2 Expression des besoins du Comité de suivi

L'expression des besoins du Comité de suivi de l'étude peut se résumer comme suit :

- De façon générale :
 - disposer de modes opératoires pour réaliser des essais de mobilité, avec une analyse critique des essais disponibles dont un avis sur l'intérêt d'essais non réglementaires vis-à-vis d'essais de conformité réglementaire
 - l'étude devrait s'intéresser en particulier à deux questions :
 - la valorisation des déchets de type terres excavées et sédiments mis à terre (en tenant compte du contexte réglementaire)
 - le comportement des sources sols de pollution et le pré-dimensionnement de leur traitement
- Concernant la typologie de problématiques nécessitant une caractérisation de la mobilité des polluants pour le volet sols pollués :
 - la typologie de problématiques décrite dans la norme NFX31-620 est considérée comme structurante
 - l'étude devrait aborder les verrous réglementaires, les vides réglementaires et faire des recommandations d'amélioration possibles pour la réglementation
 - présenter quelques éléments européens nationaux, notamment pour préciser comment s'articulent « hors France » les réglementations « sites et sols pollués » et « déchets » et comment sont considérées les notions de mobilité des polluants
 - confronter les démarches « déchets » et « sites et sols pollués », notamment au travers des guides SETRA et BRGM

- discuter la représentativité des essais de lixiviation, les données de laboratoire utiles pour réaliser des simulations de modélisation, et l'utilité des essais de mobilité en laboratoire vs les outils de modélisation
- préciser les situations où les essais en laboratoire sont pertinents, en distinguant les états avant et après traitement (risque post-traitement,...).
- décrire les essais autres que les essais de type pack ISDI considérés comme maximisants, en particulier pour les terres excavées qui peuvent être considérées comme un entre-deux entre sols et sédiments
- souhait de faire rencontrer la culture déchets au niveau de la mobilité de polluants avec la culture de sols pollués
- discuter la plus-value des essais en laboratoire vis-à-vis d'un suivi de nappe qui montre parfois de fortes variations temporelles
- préciser les alternatives possibles aux essais de lixiviation classiques pour caractériser le relargage réel
- la traitabilité des sols est questionnée. Elle sera abordée, en s'appuyant sur le projet en cours ADEME/ESTRAPOL. Un focus sera fait dans l'étude sur les techniques liées aux échanges sols/eau
- Concernant la typologie de problématiques nécessitant une caractérisation de la mobilité des polluants pour le volet sédiments :
 - les sédiments considérés sont les seuls sédiments continentaux
 - très peu de besoins concernant la matrice sédiments sont exprimés par rapport à la matrice sols pollués. Les besoins sont focalisés ici sur les sédiments (lacustres et des cours d'eau) mis à terre ainsi que sur leur relargage compte tenu du contexte réglementaire
- Choix des polluants :
 - Validation des propositions faites dans l'offre BURGEAP/PROVADEMSE pour les composés organiques et inorganiques
 - pollutions mixtes organiques/inorganiques pour les sols. Cette thématique semble relativement marginale et semble se concentrer sur les pollutions organiques avec un bruit de fond de pollution inorganique et sur l'inhibition de techniques de dépollution en raison de la présence de métaux. Il est convenu de : i) tenter d'identifier des situations typiques de pollutions mixtes avec/sans interaction significative entre les deux classes de polluants (par exemple le colmatage Fe/Mn lié à la biodégradation de composés organiques) ; ii) faire une révision sur le couplage des outils qui pourraient être utilisés dans ces situations sans aller à expliquer le comportement de l'interaction entre les différents types de pollution ; iii) identifier la modification de la pollution en fonction de la faisabilité de traitement ;
 - pollutions mixtes organiques/inorganiques pour les sédiments : à la différence des sols pollués, il est considéré que les sédiments peuvent être plus facilement pollués par des composés organiques et inorganiques, du fait de la provenance spatiale souvent très étendue (bassin versant) des polluants. Pas d'expression des besoins particulière sur cette thématique.

1.3 Organisation du rapport

Le rapport est organisé comme suit :

- Un état des lieux des contextes d'évaluation de la mobilité des polluants, en France pour l'essentiel, complété par la situation dans d'autres pays européens (chapitre 2)
- Une approche conceptuelle de la mobilité des polluants dans les sols et sédiments, comprenant d'une part une typologie des matrices et des polluants, et d'autre part une description des mécanismes en jeu dans la mobilité entre la matrice sols/sédiments et l'eau (chapitre 3)
- Une typologie des procédures d'évaluation de la mobilité des polluants (chapitre 4).

2 Etat des lieux des contextes d'évaluation de la mobilité des polluants

2.1 Cas de la France

2.1.1 Sur un plan réglementaire et normatif

Sur un plan réglementaire, les problématiques nécessitant une caractérisation de la mobilité des polluants dans les sols et sédiments sont relatives à la réglementation sites et sols pollués d'une part, et à la réglementation déchets d'autre part.

La typologie de problématique peut être définie comme suit :

- **Les sols pollués.** La méthodologie nationale des sites et sols pollués est définie par la Note Ministérielle du 19/04/2017 et son annexe « Méthodologie nationale de gestion des sites pollués » (DGPR, 04/2017). En appui à cette méthodologie, la typologie de prestations de service relatives aux sites et sols pollués est structurée par la norme de services NFX31-620 qui définit des prestations élémentaires (code 1 lettre + 3 chiffres) et des offres globales autour des trois domaines suivants :

- Domaine A : Etudes, assistance et contrôle
- Domaine B : Ingénierie des travaux de réhabilitation
- Domaine C : Exécution des travaux de réhabilitation

Les principales prestations concernées par la caractérisation de la mobilité des polluants sont les suivantes :

- Impact d'une pollution (offres globales CPIS (Conception de Programme d'Investigations et de Surveillance) et IEM (Interprétation de l'Etat des Milieux)) :
 - A120 : étude de vulnérabilité des milieux
 - A300 : analyse des enjeux sur les ressources en eau
 - A310 : analyse des enjeux sur les ressources environnementales
 - A320 : analyse des enjeux sanitaires
- Travaux de réhabilitation (après/avant/sans PG (Plan de Gestion)) :
 - A330 : identification des différentes options de gestion et réalisation d'un bilan coûts/avantages
 - B111 : faisabilité technique et financière d'une solution de gestion – Essais en laboratoire
 - B112 : faisabilité technique et financière d'une solution de gestion – Pilotes de terrain
 - B130 : dimensionnement de la solution de gestion.
- **Les sédiments**, quand la question de leur gestion environnementale se pose, font en général l'objet d'une extraction et d'une gestion à terre et deviennent donc de facto des déchets (recensés dans le Catalogue Européen des Déchets sous les rubriques 17 05 05* et 17 05 06¹). Les procédures d'évaluation relèvent des travaux du TC 292 (WG2 pour les essais de conformité de type EN 12457 et WG6 pour les essais de comportement (ANC, percolation, etc.)) et qui a abouti en particulier à la norme cadre EN12920. Celle-ci a également servi de base à la norme « chapeau » sur les sols (ISO/FDIS 18772:2008). Les sédiments sont d'ailleurs aussi mentionnés dans cette norme décrite ci-dessus.
- **Les terres excavées** (polluées ou non polluées), lorsqu'elles sortent du site dont elles sont extraites, relèvent de la législation sur les déchets (note nomenclature sur les déchets du 25 avril 2017). Le guide DGPR « Guide de valorisation hors site des terres excavées issues de sites et sols potentiellement pollués dans des projets d'aménagement » (DGPR, 11/2017) décrit, sous forme de démarche volontaire, les modalités avec lesquelles les terres excavées issues de sites et sols potentiellement pollués peuvent être valorisées hors site dans une optique de développement durable, de protection des populations et de l'environnement. Les usages concernés sont les suivants : sous des bâtiments sans sous-sol, sous des bâtiments ou en contre-voile pour des bâtiments avec sous-sol, dans un espace vert pour lequel les terres excavées valorisées sont recouvertes par des terres végétales d'une épaisseur minimale de 30 cm, dans un aménagement routier revêtu. Ce guide concerne les terres excavées qui relèvent de la méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués. Pour déterminer si les terres

¹ En effet les sédiments comme environ 300 autres types de déchets sont ce que l'on appelle des entrées miroirs, c'est à dire qu'ils peuvent être considérés comme dangereux (17 05 05*) ou non dangereux (17 05 06) selon leur teneur en substances dangereuses et leurs propriétés au regard des 15 critères de danger de la Directive Cadre des Déchets (2008/98/EC).

excavées relèvent du champ d'application du guide, il convient de réaliser la prestation LEVE (levée de doute) définie dans la norme NFX31-620. Dans l'attente de la parution d'un guide spécifique traitant de la valorisation des terres excavées ne provenant pas de sites et sols potentiellement pollués dans des projets d'aménagement, l'utilisation des principes de ce guide est aussi recommandée pour les terres ne relevant pas de la méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués.

Les terres excavées peuvent être valorisées si elles respectent trois conditions : A - la qualité des sols du site receveur est maintenue ; B - la qualité de la ressource en eau est maintenue et les écosystèmes sont préservés ; C - les caractéristiques chimiques des terres excavées sont compatibles sur le plan sanitaire avec l'usage futur du site receveur. Pour répondre à ces objectifs, une démarche à trois niveaux est proposée (1- Approche nationale ; 2- Approche locale/urbaine ; 3- Approche spécifique au site). Pour la vérification de l'absence d'impact sur les eaux (conditions B), la conformité du contenu total des terres aux seuils de niveau 1 (seuils nationaux) garantit le respect de la condition B. En cas de dépassement, il convient de considérer une approche selon le niveau 2 pour la ou les substances en dépassement. Dans ce cas, la conformité des terres aux critères d'acceptabilité définis dans l'arrêté du 12 décembre 2014 (relatif au stockage de déchets inertes) est libératoire pour toutes les substances à analyser sur éluat (essai de lixiviation NF EN 12457-2). Lorsqu'une substance dépasse ces critères d'acceptabilité, une étape d'évaluation de la maîtrise des impacts potentiels (pour la substance concernée par le dépassement) de la valorisation des terres excavées sur les masses d'eaux souterraines est nécessaire, dont la réalisation se fait à l'aide de l'outil HYDROTEX (Blanc *et al.*, 2012) .

Si la méthodologie de valorisation des terres excavées proposée dans le guide DGPR est une démarche volontaire, l'article L.541-1 du code de l'environnement impose cependant aux maîtres d'ouvrage que toutes les voies de valorisation soient examinées avant d'envisager l'envoi en installation autorisée de traitement ou d'élimination de déchets.

2.1.2 Typologie de situations

Sur un plan technique, trois types de situations nécessitent la caractérisation de la mobilité des polluants : les sols en place dans le milieu souterrain, considérés comme des « sources sols », les terres excavées et les sédiments lacustres et des cours d'eau dragués et gérés à terre, considérés comme des déchets.

Les sols en place dans le milieu souterrain, considérés comme des « sources sols »

- **En conditions naturelles :**
 - situations fonction de la localisation spatiale de la source sols :
 - Le milieu concerné est la zone saturée (ie sous le niveau de la nappe), avec un transfert des polluants dans les eaux souterraines. Cette configuration correspond au périmètre de l'Etude, qui est limité au transfert sols/eau
 - Le milieu concerné est la zone non saturée. Dans cette configuration, les transferts concernent les matrices sols et eau, mais également le gaz. L'évaluation de la seule mobilité sols/eau comporte donc un biais vis-à-vis de la situation réelle ;
 - Le milieu concerné est la zone de battement de nappe, avec potentiellement les matrices sols, eau mais aussi gaz et NAPL (phase organique), et des effets transitoires (battement de nappe) susceptibles de générer de fortes variations temporelles des transferts dans les eaux souterraines. Comme précédemment, l'évaluation de la seule mobilité sols/eau comporte donc un biais vis-à-vis de la situation réelle ;
 - situations fonction de la variabilité temporelle des transferts sols/eau
 - Transferts considérés comme constants dans le temps
 - Transferts variables dans le temps et dont la variabilité est induite par des paramètres physiques (direction d'écoulement, gradient piézométrique, ...), chimiques (modification des conditions redox, ...) ou biologiques (activité bactérienne naturelle plus forte, ...) ;
- **Dans le cadre d'une technique de traitement :** la typologie de situations de localisation spatiale de la source sols décrite précédemment s'applique ici. En termes de variabilité temporelle, l'évaluation de la mobilité devrait prendre en compte ici la situation avant, pendant et après le traitement.

Les terres excavées

Les situations dans lesquelles des terres excavées pourraient être soumises à des procédures d'évaluation de la mobilité des polluants sont les suivantes :

- **Le diagnostic initial préalable à l'excavation** : les études de sols menées dans le cadre de l'application de la méthodologie nationale sur les sites et sols pollués conformément aux indications de la norme NF X 31620-2 et en particulier de la prestation élémentaire « A200 Prélèvements, mesures, observations et/ou analyses sur les sols » doivent permettre de définir les modalités à mettre en place lors du chantier d'excavation des terres afin de procéder à un tri efficace des terres en fonction de leur degré de pollution. Cette caractérisation est généralement basée uniquement sur l'analyse du contenu en substances polluantes telles qu'elles ont été identifiées lors de l'étude historique et documentaire. Néanmoins, le « Guide de valorisation hors site des terres excavées issues de sites et sols potentiellement pollués dans des projets d'aménagement » (DGPR, 11/2017) mentionne qu'en cas de mise en œuvre des niveaux 2 et 3, il est nécessaire de vérifier l'absence d'impact sur les eaux selon les méthodes décrites § 2.1 ;
- **L'évaluation de la compatibilité avec telle ou telle filière** (de valorisation, de traitement ou de mise en décharge) : la prestation élémentaire « A260 Prélèvements, mesures, observations et/ou analyses sur les terres excavées » doit permettre de définir, dans le cadre d'un Plan de Gestion, les modalités de gestion envisageables pour les terres excavées parmi :
 - **L'admission en installation de stockage de déchets** : dans ce cas, la caractérisation des terres doit permettre de vérifier leur compatibilité avec les conditions d'admission telles que définies par l'Arrêté Préfectoral de l'installation de stockage. Ces conditions d'admission sont encadrées par l'arrêté du 12 décembre 2014 relatif aux installations de stockage de déchets inertes, l'arrêté du 15 février 2016 relatif aux installations de stockage de déchets non dangereux, et l'arrêté du 30 décembre 2002 relatif au stockage de déchets dangereux. La procédure d'admission relève a minima du contrôle de conformité au moyen de l'essai NF EN 12457-2 et de l'analyse du contenu total en composés organiques vis-à-vis des seuils définis au niveau européen (Décision du Conseil 2003/33/CE du 19 décembre 2002) ;
 - **L'admission en installation de traitement de déchets** : de la même manière, dans le cas de l'orientation vers une installation de traitement de terres polluées, la caractérisation des terres doit permettre de vérifier leur compatibilité avec les conditions d'admission telles que définies par l'Arrêté Préfectoral de l'installation de traitement. Ces conditions d'admission sont généralement spécifiques de l'installation et basées essentiellement sur l'analyse du contenu total ;
 - **La réutilisation hors site dans des projets d'aménagement** : dans ce cas, la caractérisation des terres doit permettre de vérifier leur compatibilité avec les conditions définies par le guide DGPR « Guide de valorisation hors site des terres excavées issues de sites et sols potentiellement pollués dans des projets d'aménagement » (DGPR, 11/2017). Cette caractérisation porte essentiellement sur le contenu total des terres, en lien avec le maintien de la qualité du sol du site receveur et la compatibilité des terres avec les usages envisagés, mais aussi sur la mobilité à l'eau des polluants en lien avec la vérification de l'impact potentiel des terres excavées sur la qualité des eaux souterraines en aval du site receveur.

Ce dernier volet de caractérisation consiste, en premier lieu, pour les substances inorganiques dont le contenu total est supérieur aux seuils de niveau 1, à vérifier au moyen de l'essai EN 12457-2 la conformité des terres (vis-à-vis de la (des) substance(s) en dépassement) aux conditions d'admission en ISDI (Arrêté du 12/12/2014) exprimées en fraction massique (mg/kg). En cas de dépassement du niveau 2, la procédure consiste à comparer la concentration (mg/l) résultant de la mise en œuvre de l'essai de lixiviation avec un ratio L/S = 10 (NF EN 12457-2, Décembre 2002) avec la concentration cible fixée pour la qualité des eaux souterraines (définie en fonction de leur usage). Ce mode de caractérisation et son interprétation appellent plusieurs commentaires qui ont été systématiquement portés à la connaissance du Groupe de Travail du Ministère par POLDEN et PROVADEMSE (en tant que membres de l'UCIE) à chaque séance de travail sur cet outil :

 - La norme NF EN 12457-2, citée dans le guide HYDROTEX (Blanc et al., 2012) mentionne explicitement que le résultat final est une fraction massique (mg/kg MS) et non pas une concentration (mg/l) ;

- L'essai de lixiviation correspondant à cette norme relève de la classe des essais « de conformité » (cf. chapitre introductif) c'est à dire destiné à vérifier si la matrice est conforme à des valeurs spécifiques de référence (établies en termes de fraction massique) ; en aucun cas cet essai ne peut être employé, comme c'est le cas ici, en tant qu'essai de simulation, compte tenu du ratio L/S déconnecté de scénarios réalistes de mise en œuvre en technique routière ou en aménagement. Les valeurs en mg/L sont censées correspondre à des niveaux de solubilité elles-mêmes dépendantes des conditions physico-chimiques (pH, redox). Celles-ci ne sont absolument pas contrôlées dans un tel essai et l'extrapolation du résultat à d'autres conditions n'est pas possible ;
- Le caractère conservatoire du résultat de cet essai serait potentiellement recevable s'il s'agissait d'exploiter la fraction massique lixiviable (s'agissant de conditions expérimentales diluées permettant de s'affranchir des limites de solubilisation liées à la solubilité des substances présentes en mélange) mais il ne peut pas être retenu en terme de concentration à un tel ratio L/S contrairement à ce que pourrait fournir le premier éluat (à l'équilibre) de l'essai de percolation en colonne (XP CEN ISO/TS 21268-3 pour les sols ou CEN TS 14405 pour les déchets), plus proche d'une simulation de l'éluat produit, en scénario, dans le sol.

Les sédiments lacustres et des cours d'eau dragués et gérés à terre

Concernant les sédiments fluviaux, on se réfère au Guide sédiments de VNF de 2008. Les analyses chimiques utilisées sont :

- carbone organique total
- polluants métalliques : As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg
- polluants organiques: HAP totaux (16) et PCB congénères (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180)

En cas de dépassement des seuils, un diagnostic approfondi est conduit avec :

- Une évaluation de l'écotoxicité des polluants des sédiments :
 - Tests écotoxicologiques (à minima le test de toxicité chronique des lixiviats)
 - *Brachionus calyciflorus* sur 48h – Détermination du Ci20 (Norme AFNOR 90-377)
 - Si nécessaire, tests de bioaccumulation (notamment en cas de présence de PCB)
- Une analyse du comportement des polluants et des risques de transfert :
 - Tests de lixiviation (avec comparaison aux seuils ISDI et ISDND)
 - Si besoin, tests de spéciation (Chrome)
 - Analyse des risques de transferts sur l'éventuel site de dépôt
 - Identification des cibles du transfert.

Mentionnons aussi ici la démarche TRIAD d'évaluation des risques environnementaux, où l'on applique une batterie pré-déterminée d'analyses (analyses chimiques, tests écotoxicologiques en laboratoire et observations du benthos) dont les résultats déterminent l'option de gestion applicable (Long et Chapman, 1985).

Dans le cas d'un dragage destiné à une gestion à terre lors de la sortie des sédiments hors de l'eau, un changement important des conditions environnementales peut favoriser des modifications des propriétés pétrophysiques (porosité, perméabilité, teneur en eau, ...) mais également chimiques et/ou biologiques (redox, ...), se traduisant par un changement potentiellement important de la mobilité de certains polluants et en particulier les métaux. Les sédiments « aérés et séchés » et « aérés et mélangés » semblent être ceux qui subissent les changements les plus importants, particulièrement en termes de solubilisation des cations métalliques, comparativement à des sédiments « inondés » et « aérés et inondés ». Lors des traitements en vue de leur valorisation (en génie civil en particulier), l'évaluation de la mobilité est également requise et très dépendante des conditions de traitement (pH en particulier).

Concernant les sédiments marins, hors du champ de cette étude, mentionnons que leur évaluation in situ ne prend pas en compte la mobilité des polluants mais uniquement leur contenu total vis-à-vis du référentiel GEODE.

2.2 Situation dans d'autres pays européens

Il est présenté ici une synthèse de la situation réglementaire dans différents pays européens, issue de l'étude « Gestion et réutilisation de matériaux excavés. Comment favoriser l'économie circulaire ? » (RECORD, 2017) réalisée par PROVADEMSE et AKLEA.

Il ressort de l'examen des informations générales sur la valorisation des matériaux excavés (sols et sédiments) pour six états européens analysés (Allemagne, Belgique, Espagne, Pays-Bas, Royaume Uni, Italie) que le principal enjeu des textes réglementaires concernant l'usage de ces matériaux porte sur les impacts environnementaux. Ainsi, la démarche généralement observée consiste à mettre au point et à appliquer des méthodes d'évaluation environnementale permettant de s'assurer de la minimisation des impacts environnementaux et de constituer un socle de connaissances fiable pour de nouvelles évolutions de la réglementation.

Chaque pays dispose de règles plus ou moins clairement établies, parfois en lien avec l'utilisation de matériaux de construction, la protection des sols et des eaux et la gestion des déchets, avec des périmètres (nature de déchets concernés), spécifications et usages différents d'un pays à l'autre.

Il convient de noter que les exigences quantitatives relatives à la libération de substances polluantes par les matériaux excavés et définies par les différents textes réglementaires et/ou guides d'utilisation, ne sont pas entièrement comparables entre les pays. Les paramètres mesurés diffèrent d'un pays à l'autre et correspondent à des protocoles d'essais de lixiviation différents (Batch EN 12457-1 et colonne CEN /TS 14405) avec des ratios L/S variables et pour certains pays (Danemark, Finlande, Allemagne, Pays Bas, Suède) les valeurs sont spécifiques à des matériaux ou à des applications précises.

Seuls les Pays-Bas ne font plus la distinction entre les matériaux granulaires, monolithiques, les sols (pollués ou non pollués) et les sédiments pour des utilisations en contact avec les sols, les eaux souterraines et les eaux de surface, avec le Soil Quality Decree (2007). Cet Etat a défini comme test de conformité pour les matériaux granulaires le test de percolation NEN 7343 (NEN 1995), qui est similaire au CEN / TS 14405, dont les valeurs limites sont basées sur la quantité cumulée relarguée à un rapport liquide / solide de 10 L/kg.

3 Mobilité des polluants organiques et inorganiques dans les sols et les sédiments

3.1 Typologie des matrices et des polluants

3.1.1 Sols

3.1.1.1 Polluants organiques

Trois familles de polluants organiques sont ciblées dans l'étude : les Hydrocarbures Aliphatiques (HC-ali), les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et les Polychlorobiphényles (PCB). Les composés pris en compte sont les suivants :

- Les HC-ali (qui comprennent les alcanes, alcènes et alcynes) considérés sont d'une part des composés individuels ou des mélanges multi-composés
- Les HAP considérés sont les 16 composés de la liste EPA
- Les PCB considérés sont les 7 réglementaires et les 8 Arochlor, voire au maximum les 24 composés (dont les 7 réglementaires et les 11 dioxines-like) suivis par PROVADEMSE dans le cadre des travaux du projet AXELERA / PCB (Axelera, 2013) .

Dans la mesure où ces composés sont parfois associés à d'autres composés et que la composition du mélange peut impacter les concentrations en polluants dans l'eau, ces autres composés pourront être pris en compte si besoin (par exemple, des goudrons de houille ou une coupe pétrolière gazole).

Hormis un gisement pétrolier, les trois familles de polluants ne sont pas présentes dans un sol naturel, mis à part dans certaines situations des HC-ali avec une signature particulière. Dans un sol pollué, les HC-ali et HAP proviennent généralement d'une pollution liée à l'industrie pétrolière, la pétrochimie, les usines à gaz ou certaines industries chimiques et mécaniques. Quant aux PCB, leur utilisation industrielle qui s'est étalée entre 1930 et 1980 concerne les fluides diélectriques (transformateurs, condensateurs, ...), les fluides caloporteurs, les fluides industriels et lubrifiants, les additifs ignifugeants, les agents plastiques et les adhésifs.

Ces composés organiques sont considérés sous les différentes formes physiques potentiellement observées dans un sol pollué, sauf la phase gazeuse hors du champ de l'étude : NAPL (phase organique), dissoute/particulaire, adsorbée. La source de pollution étant souvent sous forme de NAPL, la mobilité de ces polluants dans les sols se fait en deux étapes :

- Un déplacement de NAPL dans le milieu souterrain. Le NAPL se déplace par gravité dans le sol laissant derrière lui une zone de saturation résiduelle (NAPL immobile piégé par capillarité). Si la quantité de produit infiltré est suffisante, le NAPL pourra atteindre la nappe et, en fonction de sa densité, pourra rester au toit de la nappe et former une lentille de produit dit « flottant » (essences, fioul domestique, ...) ou progresser jusqu'au fond de l'aquifère (PCB, ...). Cela conduit à une zone source qui comprend des « lentilles » fortement dispersés (gouttelettes de NAPL piégées par capillarité) et éventuellement des lentilles de plus grande dimension, notamment à l'interface entre des lithologies présentant des contrastes élevés de perméabilité ;
- Le développement d'un panache de composés dissous dans l'eau de nappe par dissolution de(s) composé(s) présent(s) dans la zone source.

Du fait de la lenteur des transferts par dissolution (et volatilisation), la disparition de la zone source est un mécanisme très long (souvent plusieurs années à plusieurs dizaines d'années) en comparaison au déplacement de NAPL (généralement quelques jours à quelques semaines dans un milieu perméable). L'évolution de la concentration dans l'eau va dépendre à la fois de la dynamique d'échange NAPL/eau (qui est fonction notamment de la composition du mélange de NAPL et de la solubilité des composés (Tableau 1) et de la dynamique des mécanismes actifs dans le panache dissous (convection de la nappe, dispersion hydrodynamique, sorption, biodégradation, flux entrant de la zone non saturée, relations nappe/cours d'eau). En cas de pollution mixte organiques/inorganiques, mentionnons par ailleurs la formation possible de complexes organo-métalliques.

De façon générale, du fait des faibles solubilités de la plupart de ces composés, la taille des panaches de composés dissous est généralement limitée.

Le transport des matières organiques hydrophobes (HAP en particulier) peut également être facilité par les particules colloïdales. Le transport colloïdal (ou particulaire) a trait au transport de solutés fixés sur

des particules colloïdales (particules de dimension comprise entre 1 nm et 1 µm). Ce sont généralement des minéraux argileux, des oxydes et hydroxydes métalliques ou des substances humiques. Ils sont dispersés dans la solution du sol et peuvent être présents en concentration élevée dans les eaux souterraines, La fixation d'un soluté sur les colloïdes peut donc influencer son transport. Les HAP peuvent être adsorbés sur des colloïdes qui permettent, lorsqu'ils sont mobilisés, un transport accru des HAP (Gujisaitte, 2008). Le déplacement des HAP est de ce fait accéléré et/ou amplifié, puisqu'il suit le cheminement des particules colloïdales qui se déplacent dans la phase aqueuse. La mobilisation des colloïdes est facilitée par un changement de pH ou de force ionique, en particulier par une force ionique faible (Charrasse, 2013).

Totsche et *al.* (2006) ont mené des travaux de percolation sur des lysimètres avec des terres contaminées par des HAP. Ils ont mis en évidence l'importance du co-transport « véhicule des HAP » par des colloïdes et des particules en suspension, les HAP dissous étant négligeables en sortie de lysimètre vis-à-vis des HAP particulaires. Ils ont par ailleurs mis en évidence une relation entre les HAP particulaires et la vitesse de percolation.

Certains auteurs ont également montré que la dissolution des HAP était favorisée par la présence de surfactants (espèces en solution sous formes de polymères dissous, agrégats moléculaires de type micelles, ...), par effet de co-solvation (Hanser, 2015).

Tableau 1 – Propriétés physico-chimiques des composés organiques ciblés dans l'étude

nom	N° Cas	Masse molaire [g/mol]	Masse volumique [g/cm3]	Solubilité dans l'eau à 25°C [mg/l]	Coefficient de partage octanol-eau Log Kow [-]	Coefficient de partage octanol-carbone organique Log Koc [-]
Hydrocarbures aliphatiques (alcane)						
n-Butane	106-97-8	58,13	0,573	61,4	2,89	2,95
Cyclohexane	110-82-7	84,16	0,773	56,1	3,44	2,16
Cyclopentane	287-92-3	70,14	0,75	160	3	1,95
Cyclopropane	75-19-4	42,08	0,619	538	1,72	1,421
2,2-Dimethylbutane	75-83-2	86,17	0,644	23,8	3,82	1,985
2,3-Dimethylbutane	79-29-8	86,17	0,658	19,1	3,42	2,029
1,2-trans-Dimethylcyclohexane	6876-23-9	112,2	0,772	4,7	4,01	2,646
1,2-cis-Dimethylcyclohexane	2207-01-4	112,2	0,792	6	4,01	2,646
2,2- Dimethylpentane	590-35-2	100,21	0,673	4,4	3,67	2,251
2,3-Dimethylpentane	565-59-3	100,21	0,691	5,25	3,63	2,315
2,4-Dimethylpentane	108-08-7	100,21	0,668	4,41	3,63	2,286
3,3-Dimethylpentane	562-49-2	100,21	0,687	5,92	3,67	2,283
2,2-Dimethylpropane (Neopentane)	463-82-1	72,15	0,586	33,2	3,11	1,687
Ethane	74-84-0	30,7	0,315	60,4	1,81	1,155
3-Ethylpentane	617-78-7	100,21	0,695	2,9	3,71	2,403
n-Hexane	110-54-3	86,17	0,656	9,5	3,94	2,12
Iso-butane (Methylpropane)	75-28-5	58,13	0,552	48,9	2,76	1,545
Iso-Pentane (Methyl-2-butane)	78-78-4	72,15	0,616	47,8	2,3	1,831
Methane	74-82-8	16,04	0,7168	24,4	1,09	0,624
Methylcyclohexane	108-87-2	98,19	0,766	16	3,61	2,37
Methylcyclopentane	96-37-7	84,16	0,745	42,6	3,37	2,11
2-Methylhexane (Isoheptane)	591-76-4	100,21	0,674	2,54	3,71	2,362
3-Methylhexane	6131-24-4	100,21	0,684	2,64	3,71	
2-Methylpentane (isohexane)	107-83-5	86,17	0,648	13	3,21	2,096
3-Methylpentane	96-14-0	86,17	0,66	17,9	3,6	2,117
n-Pentane	109-66-0	72,15	0,621	39,5	3,39	1,86

Pentylcyclopentane	3741-00-2	140,26	0,787	0,11		3,246
n-Propane	74-98-6	44,11	0,493	62,4	2,36	1,376
2,2,4-Trimethylpentane (isooctane)	540-84-1	114,23	0,69	2,22	4,09	2,38
2,3,4-Trimethylpentane	565-75-3	114,23	0,716	2,3	4,05	2,513
n-Heptane	142-82-5	100,2	0,682	2,24	4,66	2,38
n-Octane	111-65-9	114,22	0,699	0,43	5,18	2,07
n-Nonane	111-84-2	128,2	0,715	0,122	4,76	2,9
n-Decane	124-18-5	142,3	0,728	0,052	5,01	3,16
n-Dodecane	112-40-3	170,3	0,745	0,0037	6,1	3,768
n-hexadecane	544-76-3	226,4	0,77	0,0009	8,25	4,832
n-Eicosane	112-95-8	282,5	0,7886	0,0019	10,16	5,895
Hydrocarbures aliphatiques par groupe TPH						
Aliphatic nC5-nC6		81	0,679	36		2,9
Aliphatic nC6-nC8		100	0,726	5,4		3,6
Aliphatic nC8-nC10		130	0,733	0,43		4,5
Aliphatic nC10-nC12		160	0,76	0,034		5,4
Aliphatic nC12-nC16		200	0,766	0,00076		6,7
Aliphatic nC16-nC35		270	0,78	0,000025		8,8
Hydrocarbures aromatiques polycycliques						
Naphtalène	91-20-3	128,2	1,162	32	3,3	3,15
Acénaphtylène	208-96-8	152,2	1,194	3,93	4,07	1,4
Acénaphène	83-32-9	154,2	1,024	3,42	3,98	3,66
Fluorène	86-73-7	166,2	1,203	1,9	6,58	6,2
Phénanthrène	85-01-8	178,2	1,172	1	4,45	4,15
Anthracène	120-12-7	178,2	1,24	0,07	4,45	4,15
Fluoranthène	206-44-0	202,3	1,236	0,27	4,9	4,58
Pyrène	129-00-0	202,3	1,271	0,16	4,88	4,58
Benzo(a) anthracène	56-55-3	228,3	1,174	0,0057	5,61	5,3
Chrysène	218-01-9	228,3	1,274	0,06	5,16	5,3
Benzo(b) fluoranthène	205-99-2	252,3	-	0,001	6,04	5,74
Benzo(k) fluoranthène	207-08-9	252,3	-	0,0008	6,06	5,74
Benzo(a)pyrène	50-32-8	252,3	1,282	0,0038	6,06	6,74
Dibenzo(ah) anthracène	53-70-3	278,3	1,252	0,0005	6,84	6,52
Benzo(ghi) pérylène	191-24-2	276,3	insoluble	6,5	6,2	
Indéno(1,2,3, cd) pyrène	193-39-5	276,3		0,0008	6,58	6,2
PCBs						
Aroclor 1016	12674-11-2	257,9	1,33	0.23 - 0.25	4,38	4,43
Aroclor 1221	11104-28-2	200,7	1,18	0,59	4,09	4,01
Aroclor 1232	11141-16-5	232,2	1,27	0,45	4,54	4,01
Aroclor 1242	53469-21-9	266,5	1,38	0,24	4,11	4,65
Aroclor 1248	12672-29-6	288	1,41	0,054	6,2	4,64
Aroclor 1254	11097-69-1	328	1,5	0,012	6,3	4,88
Aroclor 1260	11096-82-5	357,7	1,58	0,027	6,8	5,32
Aroclor 1262	37324-23-5	389	1,64	0,052		
Aroclor 1268	11100-14-4	453	1,81	0,3		

3.1.1.2 Polluants inorganiques

Dans les sols, les polluants inorganiques tels que les éléments traces métalliques (ETM) sont naturellement présents, sous des formes relativement peu mobiles et à faibles ou très faibles teneurs. Leur origine est liée à leur présence dans la roche mère, à des apports et des enrichissements associés aux phénomènes d'érosion, d'altération, d'éruption et de retombées volcaniques. Mais ils sont aussi souvent liés à des activités industrielles ou extraits de gisements ou déplacés d'un sol à l'autre par des actions anthropiques.

Les éléments traces métalliques (ETM) les plus répandus trouvés dans les sols excavés, par ordre d'abondance, sont Pb, Cr, As, Zn, Cu et Cd (Chatain, 2004). Ces éléments sont importants, en particulier car ils peuvent être responsables de la diminution de la production végétale due au risque de bioaccumulation et bio-magnification dans la chaîne alimentaire.

Le transport de ces éléments dans un sol dépend considérablement de la forme chimique et de la spéciation de l'élément. Une fois dans le sol, les ETM sont adsorbés par réactions rapides (quelques minutes à quelques heures) suivies de réactions d'adsorption lente (jours, années) et sont donc redistribués en différentes formes chimiques avec une biodisponibilité, une mobilité et une toxicité variables (Shiowatana et al., 2001 ; Buekers et al., 2007).

Dans le sol, les métaux peuvent être retrouvés dans leur forme élémentaire mais le plus souvent ils se trouvent sous forme de sels. On peut distinguer plusieurs "réservoirs" : (1) dissous dans une solution ; (2) occupant les sites d'échange sur les constituants inorganiques du sol ; (3) adsorbés sur les composés inorganiques du sol ; (4) complexés ou adsorbés sur les composés insolubles organiques ; (5) précipités sous la forme de minéraux solides ; (6) présents dans la structure cristalline des minéraux. La spéciation chimique peut varier en fonction de la conformation, de l'état électronique, de l'état d'oxydation, de la nature chimique des complexes et des substituants liés par covalence.

Plomb

Les formes d'oxyanions, oxydes et hydroxydes sont généralement les plus souvent rencontrées dans les sols et les eaux souterraines. Le plomb est considéré comme peu mobile, surtout en conditions réduites. Toutefois, il est sensible aux variations de pH (comportement amphotère avec forte solubilité en milieu alcalin) et sa solubilité peut augmenter rapidement suite à la formation de complexes organiques.

La sorption du plomb dans les sols peut être influencée par le pH, mais aussi par la présence d'argiles, d'oxydes de fer et d'aluminium et par leur teneur en carbonates (Raymond et al., 2011).

Chrome

Le chrome se trouve dans les sols à l'état de valence III ou VI. Le chrome (VI) est la forme la plus couramment rencontrée sur les sites pollués. Toutefois, le chrome peut également se trouver dans l'état d'oxydation III, en fonction du pH et des conditions d'oxydo-réduction.

Le chrome (VI) peut être réduit en chrome (III) par la matière organique du sol, les ions S^{2-} et Fe^{2+} dans des conditions anaérobies. Les principales espèces de Cr (VI) comprennent le chromate (CrO_4^{2-}) et le dichromate ($Cr_2O_7^{2-}$) qui précipitent facilement en présence de cations métalliques (en particulier Ba^{2+} , Pb^{2+} et Ag^+). Le chromate et le dichromate s'adsorbent aussi sur les surfaces du sol, en particulier sur les oxydes de fer et d'aluminium.

Le chrome (III) est la forme dominante de Cr à pH faible (<4). Cr^{3+} forme des complexes en solution avec NH_3 , OH^- , Cl^- , F^- , CN^- , SO_4^{2-} et des ligands organiques solubles. La mobilité de Cr^{3+} diminue par l'adsorption. La mobilité du chrome (III) est diminuée par adsorption sur les argiles et les oxydes à des valeurs de pH inférieures à 5. La faible solubilité au-dessus d'un pH égal à 5 est due à la formation de $Cr(OH)_3(s)$. La mobilité du chrome dépend des caractéristiques de sorption du sol, y compris la teneur en argile, la teneur en oxyde de fer et la quantité de matière organique présente.

Arsenic

Dans les sols, les composés d'arsenic sont majoritairement présents sous la forme d'espèces inorganiques, correspondant aux arsénites (As (III)) ou aux arséniates (As (V)) (Masscheleyn *et al.*, 1991). Les arsénites sont plus solubles et plus mobiles que les arséniates, principalement du fait de l'adsorption préférentielle des arséniates sur les minéraux du sol (Pierce & Moore, 1982).

En absence d'oxygène, l'arsénite (As (III)) peut se présenter dans les sols sous les formes H_3AsO_3 , $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$, $As(OH)_3$, $As(OH)_4^-$, $AsO_2(OH)^-$, AsO_3^{3-} . En présence d'oxygène, la forme oxydée stable de l'arsenic dans les sols est l'arséniate (As (V)), principalement sous les formes H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-} .

L'arsenic a un comportement similaire à celui du phosphore dans les sols, avec formation de composés insolubles avec Ca, Fe et Al. Le lessivage des arséniates est faible du fait de leur liaison avec des oxydes hydratés de fer et d'aluminium et les argiles (Blanchard, 2000).

Zinc

Dans le sol, le Zn est normalement divalent et mobile. Le Zinc dans les sols peut se retrouver principalement sous la forme de sulfates, très solubles, et d'oxydes de Fe et Mn, relativement insolubles (Mulligan et al., 2001).

Les minéraux argileux, les hydroxydes, le pH et la salinité du sol sont les principaux facteurs qui contrôlent la solubilité du Zn. Dans les sols acides (pH < 5) et oxydés, le zinc est plus mobile. A pH élevé, il devient biodisponible à cause de la solubilité de ses composés organiques et des minéraux colloïdaux.

Cuivre

Dans le sol, le Cu peut être fortement complexé à la matière organique et seulement une faible fraction se trouve en solution sous la forme de Cu (II). Le phénomène de complexation le rend moins biodisponible comparé à d'autres ETM (Adriano, 2004). Toutefois, la dégradation de la matière organique favorise le relargage du Cu monovalent ou divalent.

Le cuivre devient plus soluble et mobile à des valeurs de pH inférieures à 5.5 et la rétention maximale se trouve à des valeurs de pH neutres ou légèrement alcalins.

Cadmium

Le cadmium dans les sols est divalent et présente un comportement similaire à celui du Zinc. Cet ETM peut être précipité avec différentes fractions minérales (carbonates, phosphates, oxydes et hydroxydes de Fe ou Mn, sulfures) ou adsorbé sur des argiles, la matière organique, des oxydes et des hydroxydes (Gonzalez et al., 1999). Le pH des sols a une forte influence sur la biodisponibilité du cadmium. Le pH de précipitation est voisin de 6.7.

Cet élément est susceptible de migrer assez facilement dans les sols, surtout dans les sols sableux et limoneux, moins riches en matière organique.

3.1.2 Sédiments

3.1.2.1 Polluants organiques

Les trois familles de polluants organiques ciblées dans l'étude (HC-ali, HAP, PCB) peuvent être rencontrées dans les sédiments. Leur origine est anthropique, hormis de façon marginale certains HC-ali présentant une signature particulière.

Les sources de pollution de sédiments lacustres ou de cours d'eau comprennent celles concernant les sols pollués ainsi que différentes sources diffuses (transport routier, transport aérien, pollution atmosphérique, ...).

Les formes physiques potentiellement observées dans les sédiments sont les suivantes : dissoute, particulaire, adsorbée, complexée. Conceptuellement, le transfert entre la source de pollution et le point de mesure se fait selon deux schémas conceptuels : (i) ruissellement sur le sol et transfert dans le cours d'eau, (ii) transfert dans le milieu souterrain (zone non saturée puis zone saturée) puis dans les eaux de surface et les sédiments associés.

Une fois à terre, la mobilité des polluants dans le sédiment va dépendre d'une part de la dynamique d'écoulement (recharge par les eaux météoriques, caractéristiques de la zone non saturée, ...) et des termes réactifs associés au transport de masse (sorption, biodégradation, transport particulaire, complexation pour les pollutions mixtes).

Une multitude de polluants organiques peut être introduite dans les sédiments par des processus naturels ou anthropiques. Cependant, les composés les plus persistants sédiments sont généralement ceux présentant un fort caractère hydrophobe (Charrasse, 2013) : HC-ali à longue chaîne, HAP, PCB, phénols et dioxines (Tableau 1). L'INERIS a réalisé récemment une étude sur la qualité des sédiments fluviaux (Manicioppi, *et al.*, 2010) pour l'Office National de l'Eau et des Milieux Aquatiques sur la base d'analyses chimiques conventionnelles (8 métaux lourds, HAP, PCB, ...) disponibles sur une période de 28 ans. La teneur médiane de la somme des 16 HAP est de 1.47 mg/kg et de la somme des 7 PCB réglementaires de 0.057 mg/kg. Il a été observé également une corrélation positive entre HAP et COT liée à une capacité de rétention plus forte des HAP en présence de COT.

Le taux de dépassement du seuil S1 pour l'ensemble des paramètres mesurés est de 11.7 %. Il est principalement dû au cadmium, au zinc et au plomb, alors que les dépassements sont moins fréquents pour l'arsenic, le chrome, le cuivre, le mercure, le nickel et les polluants contaminants organiques. Deux échantillons sur cinq atteignent les seuils en au moins un métal, alors que moins de 10 % atteignent les seuils en HAP et PCB.

3.1.2.2 Polluants inorganiques

Les polluants inorganiques dans les sédiments peuvent être d'origine naturelle ou anthropique. Cette dernière reste cependant la plus importante source de pollution. Elle provient de l'industrie, des transports maritimes, aériens et terrestres, des rejets urbains et agricoles, ou encore des décharges sauvages de déchets solides ou liquides. La nature et la concentration des composés accumulés dans les sédiments de cours d'eau ou lacustres sont particulièrement influencées par les activités dans le bassin versant en amont des points de mesure. Parmi les polluants inorganiques, les nutriments posent un problème environnemental d'importance depuis des années qui est celui de l'eutrophisation des eaux douces et marines.

Les ETM forment la famille de polluants inorganiques la plus large et la plus préoccupante. On peut noter que près de 90% des ETM dans les milieux aquatiques sont liés aux phases particulières type matière en suspension ou sédiments (Calmano et al., 1993). On les retrouve plus particulièrement concentrés dans la fraction fine des sédiments, comprenant généralement les particules inférieures à 63 μm , du fait de leur grande surface spécifique (Eggleton and Thomas, 2004 ; Isaure, 2001). La problématique des ETM dans les sédiments vient du fait qu'ils ne sont pas biodégradables d'une part, et que d'autre part ils provoquent des phénomènes de bioaccumulation le long des chaînes trophiques (Rainbow, 2002 ; Rainbow, 2007). Ces polluants peuvent s'associer avec les matières organiques et inorganiques dans les sédiments par le jeu des phénomènes de complexation, adsorption et combinaisons chimiques.

Les ETM les plus fréquemment rencontrés dans les sédiments de dragage sont décrits ci-dessous.

Arsenic

L'arsenic est présent à l'état dissous sous forme d'arsénite As(III) et d'arséniat As(V). Dans les sédiments frais, l'anoxie progressive solubilise l'arsenic sous forme d'As(III) et contribue donc à sa remobilisation partielle (Alzieu et al., 1999). Par contre, dans les horizons profonds, la présence de sulfures favorise la fixation définitive de l'arsenic. Les ions arsénites et arséniate sont les formes les plus toxiques.

Les sources de pollution en Arsenic des sédiments sont principalement les pesticides, les herbicides, les fongicides, les insecticides, les raticides, les défoliants, les conservateurs du bois, les cellules solaires, les semi-conducteurs, la céramique et les produits pharmaceutiques.

Cadmium

Les ions Cd^{2+} constituent la forme prédominante du cadmium dissous en eau douce. Dans les rivières, 95% du cadmium serait sous forme particulaire.

Le Cd est principalement utilisé pour la fabrication des batteries, l'industrie de stabilisation de matières plastiques, la fabrication des accumulateurs et des radiateurs automobiles. Mis à part ces utilisations, le cadmium peut être introduit dans les sédiments comme résultat de l'activité minière, des eaux de lavage des routes et des déchets d'hydrocarbures.

Chrome

Dans les sédiments, le chrome peut exister sous forme de chrome trivalent (Cr(III)) et de chrome hexavalent (Cr(VI)). La forme oxydée (VI) est très soluble tandis que la forme réduite (III) possède une forte tendance à s'adsorber sur toutes les surfaces et est donc enlevée très rapidement de la colonne d'eau sous forme particulaire (Seby et al., 2009).

Les sources de pollution en chrome des sédiments sont principalement la tannerie, la fabrication d'alliages spéciaux, et les industries de traitement de surface.

Cuivre

Le cuivre dans les sédiments est couramment présent sous la forme de minéraux sulfurés tels que la chalcocite Cu_2S ou la chalcopyrite CuFeS_2 , mais aussi sous forme d'oxydes (cuprite Cu_2O ou ténorite CuO) et de minéraux hydroxycarbonatés (malachite $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ et azurite $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$). Il se retrouve associé principalement à la matière organique par complexation, aux (oxy)hydroxydes de Fe, de Mn, et d'Al par adsorption de surface, ainsi que complexé ou adsorbé par les complexes argilo-humiques (Alloway, 2012).

Le Cu est principalement utilisé dans les canalisations d'eau, les fils électriques, les radiateurs automobiles et les appareils de chauffage.

Plomb

Le Pb se trouve dans les sédiments principalement sous la forme de carbonates PbCO_3 (40 à 80 %), de chlorures PbCl_2 (1 à 40 %) et PbCl^+ (2 à 19 %), associé avec le soufre sous forme de sulfure de

Plomb (PbS) et de sulfate de plomb ($PbSO_4$) ou lié à des oxyhydroxydes (Loustau-Cazalet, 2012). Ce métal présente aussi une forte affinité pour la matière particulaire.

Parmi les sources principales de pollution en plomb dans les sédiments, on peut citer les canalisations d'eau, les bacs de batterie, les peintures, les additifs pour l'essence, les eaux de ruissellement des voies de circulation, les industries pharmaceutiques et sidérurgiques.

Zinc

Les sources principales de pollution en Zinc sont le lessivage des ouvrages de collecte des eaux pluviales en zinc par les pluies acides. Par ailleurs certaines peintures antisalissures renferment des quantités importantes d'oxyde de zinc utilisé comme adjuvant anticorrosion (Ramaroson, 2008).

Le Zinc dans les sédiments peut se retrouver particulièrement sous la forme d'oxyde (zincite ZnO), de carbonate (smithsonite $ZnCO_3$), de sulfure (blende/sphalérite ZnS), ainsi que de silicate (willémite Zn_2SiO_4) ou d'oxyde mixte de zinc et de fer (franklinite $ZnFeO_4$) (Callender, 2003).

De même que le cuivre, le zinc peut être retenu via des échanges ioniques avec les argiles, ou former des complexes avec la matière organique, même si son affinité pour la matière organique est moins forte que celle du cuivre. En milieu basique, il précipite sous forme d'hydroxydes, tandis qu'en milieu acide il forme préférentiellement des composés de sulfates de zinc.

3.2 Mécanismes bio-physico-chimiques en jeu dans la mobilité des polluants sols/eau ou sédiments/eau

3.2.1 Mécanismes communs à tous les polluants

3.2.1.1 Ecoulement

La migration d'un polluant est régie par le comportement du fluide qui le véhicule (la convection), le devenir du polluant dépend donc en partie des lois qui contrôlent les écoulements de ce fluide. Ainsi, l'application de ces lois est différente en fonction du milieu (zone saturée ou zone non saturée) et du nombre de phases considérées. La phase organique (NAPL), lorsqu'elle est prise en compte, est toujours considérée comme immobile et ne participe donc pas à l'écoulement.

Écoulement dans la zone saturée (ZS)

Ce cas représente les sols en place sous le niveau de la nappe.

L'écoulement des polluants dans les eaux souterraines est décrit par la charge hydraulique et la perméabilité, ce que traduit la loi de Darcy qui permet d'estimer la vitesse de l'eau ainsi que des polluants dissous considérés comme des traceurs parfaits.

Écoulement dans la zone non saturée (ZNS)

Ce cas représente les sols excavés ou les sédiments dragués gérés à terre, ainsi que les sols en place dans la zone non saturée.

En général, les sols/sédiments stockés en surface sont soumis à différents cycles de drainage/imbibition en fonction des conditions et des événements climatiques (chroniques d'eau météorique, ...). Ces sollicitations hydriques entraînent des variations de saturation en eau du sol/sédiment.

La courbe de rétention d'eau joue un rôle central car elle est définie par la relation entre la teneur en eau et la pression capillaire, cette relation réciproque dépendant de la structure de sol. La loi de Richard décrit l'écoulement de l'eau dans la zone non saturée. Elle comprend deux termes en plus de la loi de Darcy : la teneur en eau θ_w ou la saturation en eau S_w et la perméabilité relative k_r . Plusieurs modèles sont décrits dans la littérature pour estimer la relation en pression capillaire et la teneur en eau ($P_c - \theta_w$) (Brooks et Corey, 1964; van Genuchten, 1980). Des modèles sont également disponibles pour décrire la relation teneur en eau / perméabilité relative $\theta_w - k_r$ (Burdine, 1953; Mualem, 1976).

La Figure 1 illustre une courbe de rétention d'eau typique pour un milieu poreux. La courbe de drainage est présentée au-dessus de la courbe d'imbibition. Cette différence est due à la présence du phénomène d'hystérésis. Ce phénomène peut être expliqué par le fait qu'en drainage, les pores de plus grandes dimensions sont vidés en premier, contrairement à l'imbibition où les pores les plus petits se remplissent les premiers. Des modèles mathématiques sont proposés dans la littérature pour

déterminer la relation entre les cycles de drainage/imbibition (dit courbe d'hystérésis) (Lenhard et al., 1989).

Plusieurs paramètres entrent en jeu pour l'application de ces modèles : la teneur en eau résiduelle θ_{wr} , la teneur en eau à saturation θ_{ws} , les paramètres d'allure de la courbe de rétention selon le modèle utilisé (i.e. α , n , m pour modèle Van Genuchten-Mualem) et la teneur résiduelle en phase non mouillante (eau (water) S_{wr} , pour NAPL (oil) S_{or}) pour la courbe d'imbibition.

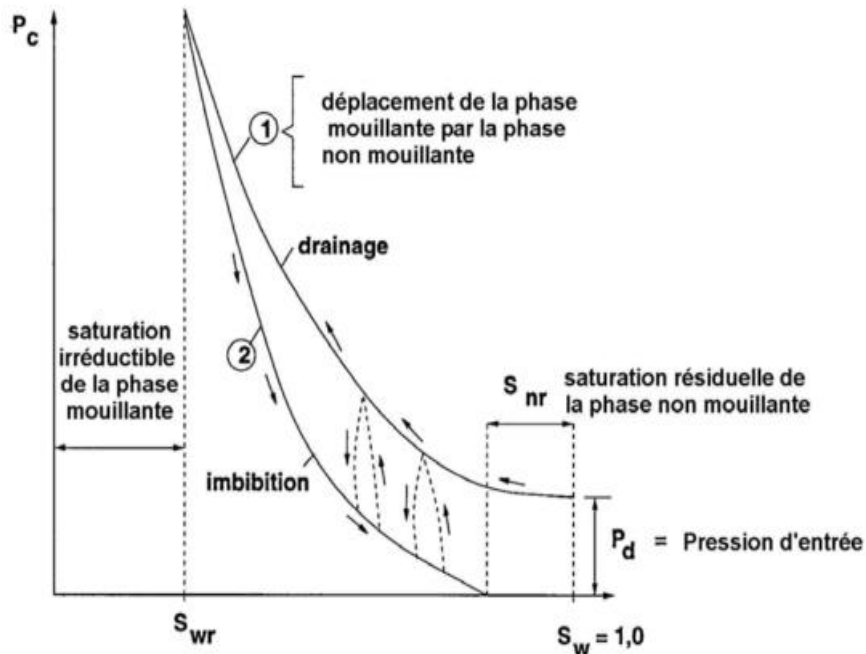


Figure 1 – Courbes de pression capillaire / saturation – Effet d'hystérésis (Benremita, 2002)

Le guide TRANSAT (Kaskasian et al., 2009) propose une méthodologie pour la caractérisation des propriétés d'écoulement et de transport pour la zone non saturée des sols pollués. Cette méthodologie pourrait également être utilisée, en l'adaptant si besoin, pour la caractérisation de sédiments dragués ou de sols excavés.

3.2.1.2 Dispersion hydrodynamique

Le transport de masse non réactif comprend un terme de convection et un terme de dispersion hydrodynamique, ce dernier représentant la dispersion mécanique et la diffusion moléculaire. La dispersion dépend de la structure des écoulements, de la saturation et de la géométrie du milieu poreux. L'estimation de la dispersion dans les milieux naturels est complexe. De nombreuses observations montrent que l'équation de dispersion n'est parfois qu'une approximation grossière, son identification en un point n'est pas du tout intrinsèque mais dépend des conditions initiales du problème, des conditions aux limites et de l'historique du transport à travers le milieu.

Dans la pratique, lors de l'identification d'une dispersivité en un point à travers une courbe d'élution, des évolutions de concentration non-fickiennes (c'est-à-dire qui n'obéissent pas à l'équation de dispersion) sont observées et la dispersivité alors identifiée dépend de la distance parcourue par rapport à la source (Gelhar et Axness, 1983).

3.2.2 Mécanismes spécifiques aux polluants inorganiques

3.2.2.1 Interaction des éléments traces métalliques (ETM) avec les constituants des matrices sol/sédiment

Les principaux processus responsables du devenir et de la mobilité des ETM dans les sols et les sédiments sont induits par des mécanismes de transfert entre la phase solide et la phase liquide. Les mécanismes physico-chimiques les plus importants qui interviennent dans ces transferts sont représentés dans la Figure 2 (Serpaud et al., 1994 ; Delmas-Gadras, 2000) :

- les échanges ioniques (ou adsorption non spécifique)
- l'adsorption spécifique sur les phases minéralogiques (complexation de surface)
- la complexation avec la matière organique
- les phénomènes de précipitation et de co-précipitation.

Selon les conditions physico-chimiques du milieu, un de ces processus de rétention est toujours prépondérant dans l'interaction totale entre les contaminants, les espèces minérales et la matière organique.

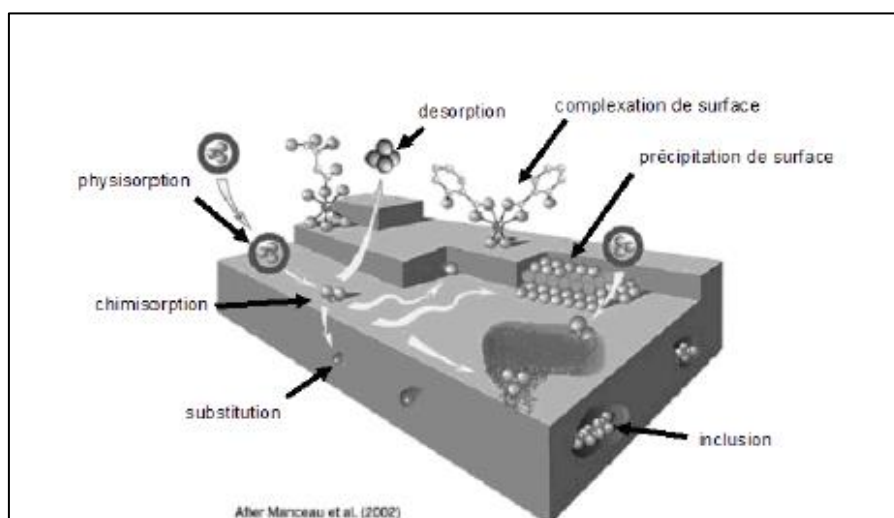


Figure 2 - Principales interactions entre atome molécule et solide à l'interface solide/liquide (Manceau et al., 2002)

Adsorption (non-spécifique et spécifique)

L'adsorption des polluants inorganiques dépend des propriétés physiques (porosité, surface spécifique) et de la réactivité des sites présents à la surface de l'adsorbant.

L'adsorption non-spécifique fait intervenir des interactions faiblement électrostatiques permettant de substituer une espèce ionique d'un composé solide par une autre espèce ionique de même signe en solution (Deneux-Mustin et al., 2003 ; Hlaváčková, 2005). Les principaux cations et anions concernés sont les alcalins et alcalino-terreux, les sulfates, les chlorures et les nitrates et les principaux représentants des échangeurs d'ions dans les sols sont la matière organique et les argiles.

L'adsorption spécifique fait intervenir des liaisons chimiques et/ou des liaisons hydrogène entre le soluté accepteur d'électrons et la surface des particules donneuses d'électrons (Lions, 2004). Elle se produit à la surface des (hydr)oxydes, à la surface et sur les sites de bord des argiles et sur les substances humiques. La matière organique et les (oxy)hydroxydes tels que la goethite (α -FeOOH) ou la gibbsite (α -Al₂(OH)₆) jouent un rôle important dans le transfert des polluants inorganiques. La présence de nombreux groupements fonctionnels réactionnels à comportement amphotère sur leur surface va favoriser ces transferts. Ces sites réactionnels sont généralement les groupements : hydroxyle (-OH), carboxyle (-COOH), thiol (-SH) et amine (-NH₂). Cette adsorption, aussi dénommée complexation, dépend également du pH et de l'hydrolyse des métaux.

Précipitation et co-précipitation

Ces réactions peuvent se dérouler soit à la surface des phases solides, soit dans la phase aqueuse du milieu, se traduisant respectivement par un accroissement de la surface du solide ou par la formation d'un nouveau solide. Dans les sols et les sédiments, les ETM sont susceptibles de précipiter sous forme de carbonates, d'oxydes, d'hydroxydes, de phosphates ou en encore de sulfures. Le cadmium, par

exemple, peut précipiter en otavite (CdCO_3) à pH élevé et en CdS en conditions réductrices (Serpaud et al., 1994). Dans les sols, le Pb peut être contrôlé à pH élevé par des phosphates peu solubles (pyromorphite). Le zinc, à l'exception de la franklinite (ZnFe_2O_4), est moins soluble quand il n'est adsorbé que sous forme minérale. Le manganèse est contrôlé par la pyrolusite (MnO_2) en conditions oxydantes et la manganite ($\text{MnO}(\text{OH})$) en conditions plus réductrices (Lions, 2004). S'agissant de coprécipitation, lorsque des aluminosilicates précipitent, il peut y avoir incorporation de Zn dans les structures à la place d'Al. De même, le Pb peut précipiter dans les oxydes de Mn, les illites, les smectites et la matière organique.

3.2.2.2 Facteurs bio-physico-chimiques influençant la spéciation, la mobilité des ETM et les interactions à l'interface solide-liquide

La mobilité des ETM est reliée principalement à leur spéciation. Les mécanismes influençant la spéciation sont dépendants des paramètres bio-physico-chimiques du milieu, principalement le pH, le potentiel redox, la capacité d'échange cationique, la surface spécifique, la présence de complexant dans le milieu, la matière organique ou encore l'activité microbienne (Alloway, 1997).

pH et potentiel d'oxydoréduction

Ces paramètres vont modifier la forme sous laquelle les ETM existent dans les sédiments et les sols et influencer de la même manière leur solubilité.

Le pH est principalement contrôlé par les activités biologiques, le pouvoir tampon du système, ou les ions échangeables. En général, une augmentation du pH va entraîner la précipitation des ETM sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques insolubles alors qu'une diminution du pH va s'accompagner de la dissolution des phases porteuses et modifier les équilibres d'adsorption (Serpaud et al., 1994; Tessier et al., 1979). Pour les anions, la sorption est plus importante à pH bas et diminue quand le pH augmente. Pour les cations, la sorption est plus importante à pH élevé et diminue quand le pH diminue (Figure 3). Les variations de pH ont également une influence sur l'interaction entre les ETM et la matière oxydante : les sulfures métalliques vont être oxydés, libérant des composés organiques. Les fonctions de type acides carboxyliques des substances humiques sont sensibles aux hausses de pH, dont les bases conjuguées sont autant de sites disponibles pour la fixation des ETM. Le Eh est en partie contrôlé par le degré d'aération (via la teneur en oxygène dissous) et la capacité de drainage du matériau. Les conditions redox influencent la précipitation ou la dissolution de phases minérales, et donc la remise en solution des ions adsorbés ou co-précipités. En conditions réductrices, les métaux sorbés sur des phases de type oxydes de Fe/Mn sont susceptibles d'être remis en solution par réduction des phases porteuses (Figure 4).

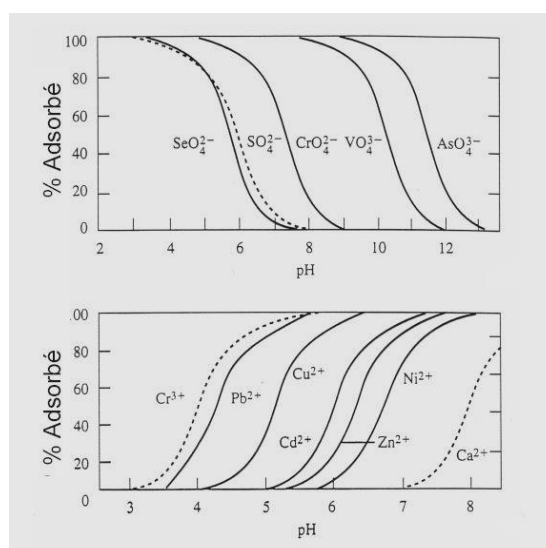


Figure 3 - Fraction de métaux adsorbés sur une surface d'hydroxyde de fer (III) en fonction du pH (Sigg et al., 2001)

Les conditions oxydantes favorisent également la néoformation de phases secondaires, avec lesquelles des contaminants peuvent co-précipiter ou s'adsorber (Isaure, 2001). Certaines de ces phases secondaires comme les (hydr)oxydes amorphes de fer et d'aluminium peuvent présenter des surfaces spécifiques importantes et jouer un rôle clé dans les processus de rétention des ETM (Pb et As en

particulier ; Meima et al., 1998). Cependant ces néoformations sont moins stables que les phases initiales (sulfures), impliquant une plus forte solubilité (Calmano et al., 1993).

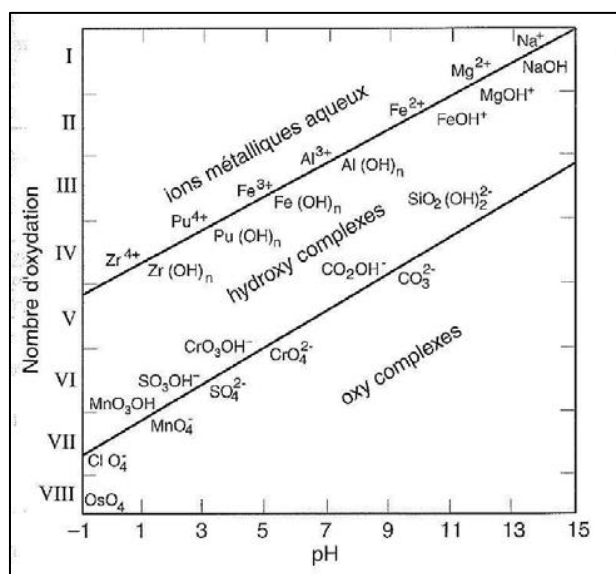


Figure 4 - Domaine d'existence des aqua-, hydroxy- et oxy-complexes de différents cations en fonction du pH. Pour un même élément, plusieurs états d'oxydation peuvent être présents (Sigg et al., 2000)

Influence du transport colloïdal

Les espèces métalliques dissoutes et le transfert en solution constituent le principal vecteur de transport de la plupart des polluants dans les sols et les sédiments. Cependant, des polluants considérés comme peu solubles sont parfois détectés dans les eaux souterraines à des concentrations bien supérieures à celles calculées par leur solubilité. Le mécanisme qui expliquerait ces fortes solubilités apparentes est le transport colloïdal. Les colloïdes peuvent se former par précipitation lorsqu'une solution est sursaturée vis-à-vis des phases minérales considérées, mais ils peuvent aussi provenir de la dissolution partielle, de la défloculation ou de détachement du polluant de la matrice solide. Ils sont de nature minérale (oxydes et hydroxydes amorphes ou cristallisés, argiles...) ou organique (acides fulviques et humiques). Il s'agit de particules globalement électronégatives qui présentent une grande surface spécifique ($> 10m^2/g$), ce qui leur confère une grande réactivité vis-à-vis des ETM (Lions, 2004). Le pH, la composition de la solution et la charge des colloïdes vont influencer l'état de dispersion des colloïdes. Différents auteurs ont mis en évidence que le transfert des métaux pouvait se faire sous forme adsorbée sur des colloïdes qui sont présents en suspension dans la phase liquide (El Ganaoui, 2002; Lions, 2004). Ainsi, la mobilité de certains métaux serait étroitement liée à la mobilité des colloïdes et à leur capacité de rétention.

Influence de la matière organique

Les particules organiques, et notamment les substances humiques, interagissent avec les ions métalliques présents dans les sols et les sédiments selon plusieurs mécanismes et peuvent former des complexes de grande stabilité. Elles possèdent des surfaces spécifiques élevées de l'ordre de 800 à 900 m^2/g , voire jusqu'à 1900 m^2/g pour les acides humiques, et de nombreux groupements fonctionnels. Les groupes fonctionnels susceptibles de réagir avec les ions métalliques par échange ionique, adsorption de surface ou chélation sont les groupes amine, carboxyle, carbonyle, phénol, thiol et quinon. C'est le caractère d'acide faible qui permet la complexation des substances humiques avec les métaux dissous. Du fait de l'importante diversité des groupes fonctionnels et des caractéristiques de surface, les particules possèdent de grandes capacités de sorption pour des valeurs de pH faibles (pH # 3-4) à élevées (pH # 9-10) (Audry et al., 2005). Même à pH acide, les métaux peuvent se complexer avec la matière organique et rester piégés dans la phase solide (Lions, 2004).

L'affinité des particules organiques varie en fonction de l'ion métallique, et les constantes de stabilité des complexes organométalliques pour les cations divalents respectent l'ordre de la série d'Irving-Williams qui dépend de la configuration orbitale des électrons (Audry et al., 2005 ; Durand, 2002) : $Hg, Cu > Zn = Ni > Pb > Co > Fe > Mn = Cd > Ca > Mg$. Durand (2002) a montré que le Cd, le Zn et le Pb ont plus d'affinité par les acides fulviques (fraction mobile). Le Ni et le Cr sont principalement liés à l'humine. Quant au Cu, il peut former des complexes avec les acides humiques et fulviques.

Influence de l'activité microbienne

La dynamique des polluants inorganiques et de la matière organique dans les sédiments et les sols dépend aussi des interactions biologiques liées aux activités métaboliques bactériennes et fongiques (Gadd, 2004 ; Braud, 2007). Les micro-organismes peuvent mobiliser les ETM par la lixiviation hétérotrophe, la lixiviation autotrophe, la chélation (métabolites microbiens et sidérophores) et par la biométhylation.

La biométhylation permet le transfert de groupements méthyle directement aux atomes tels que l'arsenic (As), le mercure (Hg), le plomb (Pb), le sélénium (Se), l'étain (Sn) ou encore le tellure (Te). Cette propriété induit leur volatilisation dans l'atmosphère.

D'autre part, les processus d'oxydo-réduction induits par les micro-organismes peuvent conduire à la mobilisation ou à l'immobilisation des polluants. Par exemple, la solubilité du fer (Fe) et du manganèse (Mn) augmente suite à la réduction du Fe(III) en Fe(II) et du Mn(IV) en Mn(III), tandis que la solubilité du chrome (Cr) diminue suite à la réduction du Cr(VI) en Cr(III).

La précipitation des ETM peut être induite par l'activité microbienne. En effet, selon la nature des bactéries, celles-ci pourront conduire à la formation de sulfures métalliques (bactéries sulfato-réductrices) ou à la formation de phosphates, de carbonates ou d'oxalates métalliques. Certaines études montrent que la biolixiviation par les bactéries oxydant les sulfures semble être une technique prometteuse pour remobiliser les ETM des sédiments contaminés.

Dans les sédiments de dragage, certaines études montrent le rôle des bactéries indigènes (Lors et al., 2004) sur la lixiviation des métaux en se plaçant en conditions biotiques et abiotiques à différentes valeurs de pH. Les résultats suggèrent que la lixiviation de Zn et Cd est plus importante en conditions biotiques qu'en conditions abiotiques et que seule une faible fraction de ces éléments serait lixiviée par oxydation chimique seule. De plus, en conditions biotiques, le Cu est moins lixivié qu'en conditions abiotiques car il est complexé à la matière organique. En conditions abiotiques, une forte lixiviation de Cu et du carbone organique dissous est observé, mettant en évidence la forte association entre la matière organique et le Cu.

3.2.3 Mécanismes spécifiques aux polluants organiques

3.2.3.1 Sorption

Pour décrire ce transfert de masse, différentes formulations mathématiques ont été développées, qui peuvent être groupées en deux grandes classes : les approches basées sur l'équilibre local (équilibre thermodynamique, par exemple l'isotherme de Freundlich ou de Langmuir) et celles basées sur une cinétique d'échange.

De façon pratique, l'approche utilisée habituellement pour les composés organiques pour estimer le coefficient de distribution eau/sol (K_d) est basée sur le coefficient de partage carbone organique/eau et la fraction de carbone organique, en faisant l'hypothèse que l'adsorption est strictement liée à la fraction organique des sols.

La sorption des polluants a pour effet d'entraîner un retard dans le transport des polluants dissous dans le milieu. Ce phénomène se traduit par un coefficient de retard qui est estimé (i) par des données de terrain (essais de traçage), (ii) à partir du coefficient de distribution eau/sol (K_d), ou (iii) par des mesures en laboratoire. Mentionnons la base des données SORP-BIO développée dans le cadre du programme TRANSPOL (C. Rollin *et al.*, 2009) qui propose des valeurs de coefficient de sorption K_d pour différents modèles de sorption de HAP et pour différents types des sols.

3.2.3.2 Biodégradation

La biodégradation est liée à la présence à l'état naturel de différents micro-organismes (bactéries, champignons, ...) dans les sols et les sédiments. Ces micro-organismes vont transformer la source de carbone (le polluant à dégrader) en matériel cellulaire et en CO₂ (en cas de minéralisation complète) ou en un autre composé organique dénommé métabolite (en cas de dégradation incomplète ou séquentielle). Outre la source de carbone, cette réaction nécessite une source d'énergie (différents accepteurs d'électrons, telles que l'oxygène, les nitrates, les sulfates, le fer, ...) et des nutriments (N, P, K principalement).

Le processus de biodégradation est un phénomène complexe et largement dépendant des conditions influant sur l'activité bactérienne : toxicité des polluants, hétérogénéités des propriétés du milieu, conditions redox, biodisponibilité des éléments nutritifs, ... Les conditions hydriques du milieu, ainsi que le pH et la présence de matière organique naturelle à côté des polluants à dégrader jouent ainsi un rôle important sur l'efficacité de la biodégradation. La présence d'autres polluants comme par exemple les

métaux peuvent par ailleurs ralentir, voire inhiber les processus métaboliques, en particulier vis-à-vis des HAP (ATSDR, 1995; Gujisaitte, 2008)

HC-Ali

La biodégradabilité de ces composés est peu étudiée dans la littérature relative aux sols pollués, en raison de leur faible solubilité, leur faible risque toxicologique vis-à-vis de l'homme, et leurs cinétiques de biodégradation réputées élevées. De nombreux travaux montrent par exemple que les n-alcane sont les premiers composés dégradés dans une coupe gazole (CONCAWE, 1980). Par ailleurs, les n-alcane ont été utilisés en fermenteur pour produire des protéines d'organismes unicellulaires, attestant ainsi que ces composés sont au contraire d'excellents substrats de croissance pour un grand nombre de micro-organismes (Pareilleux, 1978).

Dans le cas des alcanes, la voie métabolique classique est la suivante : alcanes -> alcools -> aldéhydes -> acides carboxyliques -> CO₂. La persistance de métabolites intermédiaires est discutée dans la littérature (Glaze, 1987), l'identification de ces métabolites étant complexe en raison de la multiplicité des composés intermédiaires et de la diversité des voies métaboliques possibles. Il semblerait néanmoins que le risque d'accumulation de métabolites intermédiaires soit d'autant plus limité que le sol contient une très grande variété de souches bactériennes. D'autre part, certaines observations microscopiques semblent montrer que les hydrocarbures (du moins les alcanes) sont dégradés à l'intérieur de la cellule bactérienne, ce qui impliquerait une absence de métabolites dans la phase aqueuse (Mallee et Blanch, 1977). Ceci serait également cohérent avec la plus forte solubilité des métabolites vis-à-vis des composés mère.

HAP

La biodégradation est souvent considérée comme le mécanisme principal de dégradation des HAP dans les sols et dans les sédiments. La biodégradation bactérienne aérobie des HAP commence généralement par l'action d'une enzyme dioxégénase (addition de deux atomes d'oxygène) qui attaque un des noyaux aromatiques pour former un cis-dihydrodiol, Celui-ci est ensuite déshydraté en catéchol (Charrasse, 2013). Cette biodégradation directe a lieu pour les HAP de faible poids moléculaire (jusqu'à 4 cycles). En revanche, peu de bactéries sont capables d'utiliser les HAP de haut poids moléculaire comme unique source de carbone et d'énergie. Ainsi, la biodégradation des HAP de haut poids moléculaire se fait généralement par co-métabolisme ou par dégradation séquentielle. La dégradation des HAP se fait majoritairement en conditions oxydantes, mais peut également s'opérer en anaérobiose. En l'absence d'oxygène, d'autres accepteurs d'électrons tels que les nitrates, le fer ferreux et les sulfates, sont nécessaires pour oxyder les HAP.

La vitesse de dégradation des HAP dans un milieu est inversement proportionnelle au nombre de cycle du HAP. Les HAP lourds sont donc plus persistants dans l'environnement (plus fortement sorbés et moins biodégradables).

PCB

Les PCB peuvent être dégradés par des microorganismes en conditions anaérobies comme aérobie. La dégradation aérobie implique un clivage des cycles. Pour un clivage « meta », deux atomes d'oxygène sont insérés au carbone en position 2 et 3 pour l'un des deux cycles par l'action d'une dioxégénase biphenyle, suivi par une déshydrogénation par une dihydrodiol pour former le 2,3 - dihydroxybiphényle. Le clivage en position meta est réalisé par la 2,3 dihydroxybiphényl-1,2-dioxégénase, Le métabolite de fin de dégradation pour tous les congénères est l'acide benzoïque (Bertrand et al., 2012). Les PCB avec 2 ou 3 atomes de chlore sont très difficilement dégradables. Dans de nombreux cas, le facteur principal limitant la biodégradation des PCB est la faible biodisponibilité de ces composés dans les sols et les sédiments (Sangely, 2010).

Modèles de biodégradation

Différents modèles de biodégradation des composés dissous dans l'eau sont décrits dans la littérature. Les plus couramment utilisés sont le modèle d'ordre 1 et le modèle de Monod, ce dernier utilisant une cinétique hyperbolique pour représenter le taux de croissance de la biomasse bactérienne.

Dans la littérature, les données caractérisant la biodégradation sont souvent fournies sous forme de durée ou de temps de demi-vie dans le sol, cette grandeur représentant la durée nécessaire à la dégradation de la moitié de la quantité de substance initialement présente dans le sol ou le sédiment.

3.2.3.3 Dissolution

Ce mécanisme ne concerne généralement que les sols, car nécessitent la présence de polluants organiques sous forme de NAPL.

Le processus de dissolution, qui se fait pour un NAPL multi-constituants par appauvrissement sélectif et progressif, dépend de plusieurs paramètres, et en particulier la solubilité effective (solubilité du composé pur pondéré par la loi de Raoult), la distribution du NAPL dans le milieu, et la vitesse d'écoulement de l'eau. Dans le cas d'une phase organique multi-constituant, compte tenu du phénomène de partage, la solubilité effective d'un composé sera plus faible que sa solubilité (corps pur). En même temps, la disparition progressive du composé le plus soluble va provoquer une modification de la composition de la phase organique entraînant également une modification des solubilités effectives des composés restants (Geller et Hunt, 1993).

Dans les conditions physiques données du milieu (température, pH, salinité, ...), l'équilibre est supposé rapidement atteint localement à l'interface entre le polluant et l'eau. Cette situation d'équilibre local implique que le phénomène de dissolution est instantané et que la concentration dans l'eau de chacun des constituants de la source atteint rapidement les valeurs de solubilité effective. A des échelles d'observation supérieures (VER ou aquifère), cet équilibre local n'est plus toujours respecté. Ce processus de dissolution est généralement modélisé sous forme d'un taux de transfert de masse dépendant d'un coefficient cinétique de transfert (coefficient d'échange) et d'un gradient de concentration entre la phase organique et l'eau. Le coefficient d'échange est un paramètre qui dépend principalement des hétérogénéités du milieu et du polluant. Ce coefficient d'échange étant difficilement mesurable sur site, il est souvent déterminé par calage d'un modèle mathématique sur des résultats d'expérimentations en laboratoire ou d'observations sur site. Le guide CIDISIR (Côme et al., 2005) propose des protocoles d'essais pour l'évaluation des transferts NAPL/eau et pour estimer ce coefficient d'échange.

3.2.4 Cas des pollutions mixtes organiques / inorganiques

Des contaminations très hétérogènes et multiples peuvent se retrouver de manière simultanée dans les sols, en particulier dans les anciennes zones industrielles urbaines. Les sols urbains contaminés peuvent ainsi contenir une pollution mixte organique et métallique. Les polluants les plus fréquemment rencontrés sont les HAP, les BTEX, les phénols et les polluants métalliques. Cette présence simultanée produit des interactions entre les polluants qui peuvent modifier les activités microbiennes et avoir un impact sur leur migration dans les sols et sous-sols (Shen et al., 2006).

Les études sur les interactions entre les polluants métalliques, les HAP ou autres polluants organiques non-ioniques sont encore peu nombreuses. Ces études ont analysé principalement la sorption des HAP sur des sols artificiellement pollués par des polluants métalliques. Par ailleurs, il semblerait que les travaux disponibles sur les interactions métaux/organiques n'aient pas trait aux PCB ni aux HC-ali.

Interactions métaux/HAP

Parmi les études disponibles, il existe quelques contributions importantes sur l'effet d'ions métalliques sur la matière organique et la sorption de polluants organiques sur cette dernière. Il a été signalé que les polluants organiques non ioniques y compris les HAP interagissent principalement avec la matière organique, et les cations métalliques peuvent également être complexés par les molécules organiques dans le sol ou libérés dans la solution du sol (Gao et al., 2004 ; Zhang et Ke., 2004).

Plusieurs auteurs ont observé une augmentation de la sorption des HAP en présence de métaux. Gao et al. (2006) ont observé une augmentation de la sorption de 10% du phénanthrène sur un sol contenant 1,39% de matière organique avec un pH de 5,2 et pollué par du zinc. Saison et al. (2004) ont aussi observé une forte augmentation de la sorption du phénanthrène pour un sol avec une teneur en matière organique de 0,87% avec un pH de 6,6 et artificiellement pollué par du cadmium, du cuivre, du zinc et du plomb. Michel (2009) a montré à l'échelle du laboratoire avec un sol pollué par des polluants modèles (fluoranthène, zinc, plomb) que les HAP et les métaux pouvaient interagir avec la matière organique du sol lors de leur sorption, ce qui se traduirait par une modification de sa conformation et donc un changement de sa réactivité. Il a observé une plus faible fixation du zinc en présence de fluoranthène, mais l'action des métaux sur le fluoranthène semblait plus limitée.

A contrario, d'autres auteurs ont montré une diminution de la sorption des HAP avec la matière organique (Lu et Pignatello, 2004).

Ces différences des résultats pourraient s'expliquer par l'action des polluants métalliques. En effet, lorsque la matière organique devient plus hydrophobe, elle est capable de fixer plus de HAP, mais puisqu'elle coagule également, moins de surface est exposée pour la sorption, et moins de HAP peuvent

s'y fixer. Ces deux effets antagonistes ont donc lieu simultanément en présence de cations divalents et l'un ou l'autre est prépondérant selon les conditions et suivant les métaux en présence. Ainsi par exemple, en présence de zinc, la coagulation est prépondérante, menant à une diminution de la fixation du fluoranthène sur le sol, alors qu'en présence de plomb, elle est moins importante (Michel, 2009). Ces différences entre les contributions pourraient également s'expliquer par le fait que la sorption des HAP, attribuée principalement à la matière organique du sol, est très dépendante des conditions expérimentales, comme le pH, mais également à la teneur en matière organique, son origine, son poids moléculaire, sa polarité, ainsi que de la configuration des substances humiques (Murphy et al., 1990 ; Brion et Pelletier, 2005). La sorption des HAP est plus élevée lorsque la polarité de la matière organique diminue, et meilleure avec les acides humiques que les acides fulviques. De plus, certaines parties de la matière organique peuvent être non accessibles (Spark et Swift, 2002 ; Ling et al., 2005).

Plusieurs conclusions/hypothèses pourraient être établies à partir de ces travaux :

- La conformation et la réactivité de la matière organique vis-à-vis des composés organiques hydrophobes est modifiée en présence de cations divalents tels que le Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} et Pb^{2+} , toutefois les mécanismes responsables de tels phénomènes semblent mal identifiés ;
- Dans le cas de la sorption du fluoranthène, le plomb et le zinc n'ont pas la même action. Le zinc se retrouve plutôt sous la forme d'ions libres en solution qui a pour effet de diminuer la fixation du fluoranthène. D'autre part, le plomb, qui aura plus tendance à se complexer avec la matière organique que le zinc, entraîne une augmentation de la sorption du fluoranthène sur le sol.

3.2.5 Mécanismes spécifiques à considérer pour les filières de valorisation et traitement

Dans le cas des sédiments, la gestion à terre génère des perturbations importantes tant physiques (égouttage, voire déshydratation, tamisage), que chimiques (oxydation naturelle par exposition à l'air voire forcée dans le cas de compostage ou de bioremédiation) que biologiques (dans le cas de la biodégradation aérobie ou anaérobie de la biomasse algale par exemple).

Ces perturbations sont encore plus fortes dans le cas de valorisation de ces matériaux en génie civil (qui constitue l'essentiel des filières testées et mises en œuvre) avec ou sans prétraitement de stabilisation par l'effet des liants hydrauliques qui conduisent à des pH élevés voire très élevés (au-delà de pH 12 dans le cas de l'utilisation de ciment).

Dans une moindre mesure, ces mécanismes sont mis en jeu également pour les sols traités sur site ou ex situ.

3.3 Bilan des mécanismes bio-physico-chimiques intervenant dans la mobilité des polluants dans les sols et les sédiments

La réactivité des sols et des sédiments pollués est un sujet complexe. De nombreuses transformations peuvent altérer les phases minérales et organiques, ainsi que la répartition et la mobilisation des contaminants organiques et inorganiques. Cette réactivité est à la fois influencée par des effets physico-chimiques, mais aussi biologiques. Le tableau ci-dessous récapitule les principaux mécanismes en jeu, hormis la dissolution du NAPL considéré toutefois comme l'un des principaux mécanismes de mobilité pour les différentes familles de composés organiques concernées par l'étude.

Tableau 2 - Processus bio-physico-chimiques ayant un impact sur le transport des polluants dans les sols et les sédiments
OPUSS-BRGM- (Le Guern et al., 2012))

	Processus	Impacts sur le transport (sols en place, Sols/sédiments stockés)
Physique	Advection (convection)	Transport du soluté loin de la source (migration verticale ou horizontale)
	Diffusion moléculaire	Étalement du panache (présent avec ou sans mouvement) souvent considéré négligeable
	Dispersion mécanique	Diminue la concentration du pic et les premiers temps d'arrivée, augmente la taille du panache
	Filtration mécanique	Diminution de la concentration grâce aux éléments fixés
	Transport colloïdal	Augmentation du transfert en vitesse et en distance
	Force capillaire ZNS	Remontée vers la surface
Bio-physico-chimique	Spéciation en phase aqueuse	Influence la réactivité et donc la mobilité de certains ions et molécules du fait des conditions du milieu (pH, potentiel redox, température) et des réactions associées
	Réactions acido-basiques	Contrôle le pH de la solution et influe sur la spéciation
	Réactions d'oxydo-réduction	Effet important sur la solubilité des métaux et métalloïdes (donc sur la spéciation) et la dégradation des composés organiques
	Réactions de complexation en solution	Augmentation ou diminution de la mobilité selon les espèces et les complexes formés (rôle sur la spéciation, en particulier pour les polluants inorganiques)
	Dissolution / précipitation	Accélération / Retard de la mobilité du polluant (inorganique), changement de la porosité du milieu et donc du champ de vitesse
	Co-précipitation	Retard de la vitesse de transfert du polluant (inorganique)
	Adsorption (sens large)	Réduit la vitesse apparente du polluant. Processus pouvant être réversible (désorption)
	Transformations biologiques	La biodégradation diminue les concentrations en solution des polluants organiques et influence les vitesses de réaction de spéciation des polluants inorganiques
	Dégradation	Photo-dégradation et dégradation chimique diminuent les concentrations en solution des polluants organiques, comme la biodégradation. A noter que certains sous-produits sont plus toxiques que les composés mères
	Volatilisation	Diminue la concentration dans l'eau ou le sol

Dans le cas des polluants organiques (HC-ali, HAP, PCB), en termes de cinétiques des processus et dans les conditions naturelles, on peut considérer l'adsorption comme un mécanisme très rapide (quelques heures à quelques semaines), la biodégradation un peu moins rapide (généralement de l'ordre du mois pour un développement bactérien lié à une stimulation du milieu) et la dissolution comme un mécanisme très lent (souvent plusieurs années à plusieurs décennies).

Dans le cas des polluants traces métalliques (ETM), certains de ces processus peuvent être considérés comme rapides et déplacent les éléments de la phase liquide vers les surfaces solides (argiles, oxydes de fer, matière organique...). L'échelle de temps considérée par ces processus est de quelques heures à quelques semaines. Il s'agit essentiellement de l'adsorption, de la complexation et de la précipitation. Les processus tel que la co-précipitation/substitution cationique et la complexation avec la matière organique sont considérés comme plus lents. Plusieurs mois à plusieurs années seraient nécessaires pour constater leur impact sur le comportement des ETM. Ils participent aussi à la stabilisation des ETM car ils peuvent diminuer leur mobilité et leur biodisponibilité au cours du temps.

D'autre part, la modification des paramètres physico-chimiques (pH, Eh ...) est susceptible de favoriser la modification du milieu. De ce fait, les polluants peuvent être remis en solution lors d'épisodes de lixiviation, et risquent de contaminer le milieu environnant. Ce risque de contamination est complexe à estimer car la quantité lixiviable est généralement estimée à partir de calculs théoriques basés sur les

teneurs totales en polluants ou par la réalisation de tests de lixiviation en laboratoire, approches qui ne prennent généralement complètement en compte l'ensemble des mécanismes réactionnels mis en jeu dans la mobilité des polluants (mobilisation ou l'immobilisation colloïdale, spéciation des polluants, réactivité avec la matière organique, ...).

Ainsi, la gestion d'un sol et/ou d'un sédiment pollué nécessite de prendre en compte les mécanismes intervenant dans la mobilité des polluants pour évaluer les risques de transfert, et si besoin leur gestion, notamment par le choix d'une filière adaptée. Un des objectifs principaux dans la gestion au long terme est donc d'estimer ces mécanismes et de les aborder si besoin par modélisation en plus des essais expérimentaux.

4 Typologie des procédures d'évaluation de la mobilité de polluants

L'évaluation de la mobilité des polluants sols/eau ou sédiments/eau peut être conduite à l'aide de différentes approches qui sont développées dans ce chapitre. Les essais de lixiviation sont les outils couramment utilisés pour l'évaluation du transfert de polluant d'une matrice solide (sols ou sédiments) dans l'eau. En particulier l'eau souterraine pour les sols en place (ou éventuellement l'eau superficielle pour les sédiments en place) et l'eau de pluie pour les terres ou sédiments excavés. La littérature présente un grand nombre d'essais de lixiviation appliqués à l'étude des sols, des sédiments et des déchets.

Dans un premier temps, est présenté un « inventaire » général des deux grandes catégories d'essais de lixiviation appliqués à l'étude de la mobilité des polluants dans les matrices de l'étude. Par la suite, une présentation détaillée et critique des procédures normalisées et de celles issues de la littérature scientifique et de guides techniques est effectuée.

4.1 Inventaire général

4.1.1 Essais statiques

Il s'agit d'essais conduits sur des matériaux à l'état granulaire et dans des conditions opératoires qui permettent d'atteindre des conditions stationnaires contrôlées ou supposées être atteintes à l'issue de l'essai. Ce type d'essai est utilisé notamment pour l'identification des facteurs d'influence sur la solubilisation des espèces (pH, potentiel rédox, etc.) ou à des fins réglementaires. Les principaux sont cités ci-dessous.

Essais d'extraction agitée

Dans ces essais, les conditions sont réunies pour atteindre l'état d'équilibre le plus rapidement possible. Ils permettent de mesurer alors les propriétés chimiques d'un système déchet - lixiviant. Parmi ces essais, les protocoles suivants peuvent être cités :

- TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, Procédure de lixiviation pour la détermination des caractéristiques de toxicité) (USA),
- EP TOX (Extraction Procedure Toxicity Test, Essais de toxicité-Procédure d'extraction) (USA),
- WET (Waste Extraction Test, Essais d'extraction des déchets) (California, USA)
- SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure, Procédure de lixiviation par précipitation synthétique) (USA)
- CEN/TS 14429 (Essais de comportement à la lixiviation - Influence du pH sur la lixiviation avec ajout initial d'acide/base)
- CEN/TS 14997 (Essais de comportement à la lixiviation - Influence du pH sur la lixiviation avec contrôle continu du pH)
- NF EN 12457 (Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues).

Les trois derniers essais sont issus des travaux du CEN/TC 292 (Characterization of waste, Caractérisation des déchets) (Europe).

Essais d'extraction chimique séquentielle

Ces essais sont composés d'une succession de tests d'extraction agitée dans des conditions chimiques chaque fois différentes. Ils permettent d'étudier la mobilisation des espèces solubilisables en fonction du contexte. Parmi ces essais, certains font l'objet de normes : le D5284-93 (Sequential batch extraction of waste with acidic extraction fluid, Extraction batch séquentielle des déchets avec le fluide d'extraction acide) (USA), ou sont très largement répandues en recherche comme la procédure de Tessier (Tessier et al., 1979).

Essais d'extraction non agitée

Ces essais ont pour objectif l'étude des mécanismes cinétiquement limitants. L'intégrité physique de la matrice est conservée et affecte la cinétique de lixiviation. Parmi ces essais, certains font l'objet de normes : le MCC-1 (Static leach test, Lixiviation statique) (Canada), et le MCC-2 (High temperature static leach test, Lixiviation statique à haute température) (Canada).

Essais d'accumulation de concentration

Dans ces essais, des aliquotes de matériaux (déchets, sols ou sédiments) sont successivement mis en contact avec un même lixiviant pour modéliser un volume élémentaire de l'eau qui s'écoule à travers un grand massif de matériaux. Parmi ces essais, seuls certains font l'objet de normes comme par exemple la procédure C de la norme de lixiviation (Standard leach test, Procedure C) (Wisconsin, USA).

4.1.2 Essais en conditions dynamiques

Il s'agit d'essais conduits sur des matériaux à l'état monolithique ou granulaire et dont les conditions opératoires permettent de garantir que l'on reste suffisamment loin des conditions stationnaires pendant la période de l'essai pour garantir l'aspect dynamique de l'essai. Ce type d'essai est utilisé notamment pour la caractérisation de la dynamique du relargage (coefficient de diffusion, flux de relargage, ...). Ils peuvent être classés comme suit.

Essai de diffusion (Monolithe)

Un échantillon de déchets monolithiques (en l'état ou résultant d'un traitement de solidification) est placé dans un récipient de lixiviation dans lequel la circulation du lixiviant frais autour des déchets fournit le gradient de concentration pour maintenir la lixiviation. Ce type de protocole a été développé aux USA :

- ANSI/ANS 16-1 (Measurement of the leachability of low-level radioactive wastes by a short term test procedure, Mesure de la lixiviation des déchets de faible activité radioactive par une procédure de test à court terme) (Illinois, USA)
- ASTM C1220-92 (Static leaching of monolithic waste forms for disposal of radioactive wastes, Lixiviation statique des formes de déchets monolithique pour la disposition des déchets radioactifs) (USA).

En France et aux Pays-Bas, cet essai a fait l'objet d'une norme européenne :

- NF EN 15863 (Essais de lixiviation dynamique des monolithes avec rénovation périodique du lixiviant, dans des conditions d'essai fixes)
- NF EN 15864 (Essais de lixiviation dynamique des monolithes avec renouvellement continu du lixiviant, dans des conditions pertinentes pour des scénarios spécifiés)
- ainsi que d'une adaptation pour les matériaux monolithiques en construction (avec ou sans déchets) : la TS 16637-2.

Essais de percolation

Dans ces essais, une colonne est remplie avec un solide granulaire, le lixiviant traverse le récipient. L'effluent est échantillonné périodiquement et analysé. La plupart de ces essais se réalise en conditions saturées, après une période de mise en équilibre (contrôlée ou pas) et la circulation du lixiviant se fait de bas en haut pour garantir la saturation tout au long du processus. Parmi ces essais, certains font l'objet de normes :

- NVN 7344 (Leaching tests-Determination of the leaching of PAH, PCB, and EOX from granular materials with the column test, Test de lixiviation-Détermination de la lixiviation des PAH, PCB et EOX dans la poudre et des matériaux granulaires avec le test de la colonne) (Pays-Bas)
- ASTM D4874-95 (Column test, Test de la colonne) (USA),
- CEN/TS 14405 (Leaching behaviour tests-Up-flow percolation test (under specified conditions), Essai de comportement à la lixiviation-Essai de percolation à écoulement ascendant (dans des conditions spécifiées)) (Europe).
- ISO/TS 21268-3 - Modes opératoires de lixiviation en vue d'essais chimiques et écotoxicologiques ultérieurs des sols et matériaux du sol. Partie 3: Essai de percolation à écoulement ascendant.

CGLT (lixiviation granulaire compacté) (Pays-Bas)

Ce essai a été développé aux Pays Bas pour évaluer la fraction lixiviable des matériaux granulaires compactés non percolants (de type digues).

L'essai CGLT est mis en œuvre dans les mêmes conditions que le DMTL concernant le rapport L/A, la température et les intervalles de temps. Par contre la préparation du matériau est adaptée. Le matériau est compacté dans un récipient jusqu'à 1 cm du bord et la surface recouverte d'une couche de 1 cm de billes en verre, pour éviter des perturbations de la surface lors des renouvellements des lixiviats. Le récipient est ensuite placé dans un deuxième récipient qui est rempli d'eau.

Test de Soxhlet

Dans cet essai, l'échantillon de déchets est en contact permanent avec le lixiviant dans un soxhlet (ou plutôt extracteur de Soxhlet) qui est une pièce de verrerie utilisée en chimie analytique et en chimie organique. Elle permet d'extraire en continue, par un solvant (# 70 °C), une espèce chimique contenue dans un solide. Parmi ces essais, certains font l'objet de normes : le MCC-5s (Soxhlet test, Test de soxhlet) (Canada) ou EPA 3540.

4.2 Description détaillée des procédures normalisées

La classification des procédures normalisées présentée ici est celle décrite pour les déchets par le CEN/TC 292, et pour les sols par l'ISO/FDIS 18772:2007E du 4/04/2007 (Soil Quality – Guidance on leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soils and soil materials »²). Cette dernière, qui peut être considérée comme une norme « chapeau », définit trois types d'essais de lixiviation en laboratoire :

- **Essais de conformité et de qualité** : principalement réalisés afin de vérifier la conformité aux valeurs réglementaires et s'appuyant typiquement sur des essais simples en batch décrits dans les normes ISO/TS 21268-1 et ISO/TS 21268-2 selon le rapport Liquide/Solide (essais équivalents aux protocoles EN 12457-1 et EN 12457-2 sur les déchets avec pour différence essentielle la présence de CaCl₂ 0,001M dans l'éluant destiné à minimiser la mobilisation de matière organique causée par une force ionique trop faible dans l'eau déminéralisée) ;
- **Essais de caractérisation de base** : ils fournissent des éléments de compréhension des échanges sol/eau utiles pour des modélisations associées aux essais (en référence à la norme cadre EN 12920 sur les déchets), en distinguant :
 - **des essais paramétriques**, visant à mesurer l'impact d'un paramètre sur la qualité de l'effluent (issu d'une lixiviation ou d'une percolation) et pour un scénario donné (incluant une valorisation ou un traitement du sol/sédiment)
 - **des essais multiparamétriques**, visant à mesurer l'effet combiné de plusieurs paramètres sur la qualité de l'effluent pour un scénario donné. Ces essais sont généralement menés dans une percolation dont les lignes directrices sont décrites dans la norme ISO/TS 21268-3 (essai équivalent au protocole TS 14405 sur les déchets avec pour différence essentielle, la présence de CaCl₂ 0,001M dans l'éluant) ou autre dispositif normalisé ou non comme le protocole « CGLT » (Compacted Granular Leach Test) normalisé aux Pays Bas et pertinent dans le cas de matériaux non monolithiques peu percolants.
- **Essais de simulation**, visant à reproduire aussi bien que possible les conditions du site réel et/ou le devenir à long terme de la pollution. Les essais de simulation décrits ici sont des essais en lysimètre ou en colonne de grande taille.

4.2.1 Essais de conformité et de qualité

Les essais de conformité et de qualité sont utilisés pour produire des résultats de lixiviation à comparer à des limites réglementaires. Ils sont également utilisés pour évaluer un potentiel de mobilisation considéré (souvent à tort) comme maximal.

Ils peuvent s'appliquer aux contextes suivants : évaluation de la contamination d'un sol, valorisation, élimination par enfouissement ou traitement. Bien que ces essais ne soient pas adaptés à l'étude du comportement à la lixiviation ni à la modélisation de la mobilité des polluants, leurs résultats peuvent être liés aux résultats des essais de caractérisation.

Les essais de conformité peuvent être de type statique ou dynamique, ce choix est à effectuer en fonction du type de contact entre le sol/sédiment et la solution.

² Qualité du sol – Lignes directrices relatives aux modes opératoires de lixiviation en vue d'essais chimiques et écotoxicologiques ultérieurs des sols et matériaux du sol.

4.2.1.1 Essais de conformité concernant la qualité des sols

Les essais de conformité concernant la qualité des sols sont décrits dans la norme **ISO 18772:2008** :

- **ISO/TS 21268-1:2007** « Qualité du sol - Modes opératoires de lixiviation en vue d'essais chimiques et écotoxicologiques ultérieurs des sols et matériaux du sol - Partie 1 : Essai en batch avec un rapport liquide/solide de 2 L/kg de matière sèche » approuvé par le CEN comme CEN ISO/TS 21268-1:2009 sans aucune modification
- **ISO/TS 21268-2:2007** « Qualité du sol - Modes opératoires de lixiviation en vue d'essais chimiques et écotoxicologiques ultérieurs des sols et matériaux du sol - Partie 2 : Essai en batch avec un rapport liquide/solide de 10 L/kg de matière sèche » approuvé par le CEN comme CEN ISO/TS 21268-2:2009 sans aucune modification.

L'objectif de ces essais est l'étude du relargage des constituants organiques et inorganiques à partir du sol ou des matériaux du sol de granularité inférieure ou égale à 4 mm. Les éluats des essais peuvent aussi être utilisés pour tester des effets écotoxicologiques vis-à-vis des micro-organismes, de la faune et de la flore. Ces essais produisent des éluats sur 24 heures de temps de contact, qui peuvent par la suite être caractérisés par des méthodes physiques, chimiques et écotoxicologiques. Les deux normes spécifient que ces essais ont été développés pour les sols et matériaux de sol. Dans la définition de matériaux de sol donnée par la ISO 15176:2002 (définition 3.1.4), les résidus de dragage sont compris.

Limites de l'essai

- L'essai n'est pas adapté aux composés volatils dans les conditions ambiantes
- L'essai est principalement destiné à être utilisé à des fins de vérification de routine et de contrôle. Les résultats ne peuvent pas être extrapolés pour des conditions différentes, par exemple un L/S différent de celui testé
- Le rapport L/S = 10 a tendance à surestimer le relargage en fournissant un résultat qui se rapproche d'une émission cumulée
- On considère normalement que les conditions atteintes par les essais représentent l'équilibre. Le temps de contact de 24h est considéré comme adapté pour de nombreux matériaux et facteurs mais pas pour la totalité d'entre eux. Dans l'application de ces essais il faudrait donc tenir compte que l'équilibre pourrait ne pas être atteint
- Puisque aucune condition de pH et redox est fixée, les variations de ces paramètres, dues au stockage ou la manipulation des matériaux, peuvent conduire à des résultats variables.

Les deux normes ont fait objet en 2016 d'une proposition de mise à jour avec une étude supplémentaire de validation (réf. SO/TC 190/SC 7/WG 6N 309 - Proposal upgrade ISO/TS 21268-1,2 and 3).

4.2.1.2 Essais de conformité concernant la caractérisation des déchets

En France, les essais de conformité concernant la caractérisation des déchets sont décrits dans plusieurs normes : la **NF EN 12457-1, 2, 3, 4** et la **NF X31-211:2012**. Les protocoles décrits par la norme ISO/TS 21268-1,2 sont similaires à ceux équivalents pour les déchets dans la norme **NF EN 12457-1, 2, 3, 4** :

- **EN 12457-1** « Caractérisation des déchets - Lixiviation - Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues - Partie 1 : essai en bûchée unique avec un rapport liquide-solide de 2 L/kg et une granularité inférieure à 4 mm (sans ou avec réduction de la granularité) »
- **EN 12457-2** « Caractérisation des déchets - Lixiviation - Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues - Partie 2 : essai en bûchée unique avec un rapport liquide-solide de 10 L/kg et une granularité inférieure à 4 mm (sans ou avec réduction de la granularité) ». Au niveau méthodologique, la différence principale est dans l'utilisation de CaCl₂ dans le lixiviant pour les essais dédiés au sol. De plus, la norme EN 12457-1 a été principalement conçue pour étudier les composés inorganiques
- **EN 12457-3** « Caractérisation des déchets - Lixiviation - Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues - Partie 3 : essai en bûchée double avec un rapport liquide-solide de 2 L/kg et de 8 L/kg pour des matériaux à forte teneur en solides et une granularité inférieure à 4 mm (sans ou avec réduction de la granularité) ». Cet essai de conformité a été implémenté spécifiquement pour les déchets fragmentés et les boues ayant une granularité < 4 mm sans ou avec réduction. Il s'agit de deux lixiviations successives avec rapport L/S de 2 L/kg puis de 8 L/kg avec de l'eau déminéralisée pour un temps de contact de 6 et 18h. Cette norme s'applique uniquement aux déchets et aux boues à forte teneur en solide (taux de matières sèches supérieur à 33 %). En outre, l'affinité avec l'eau du matériau ne doit pas être

trop importante pour que la prise d'échantillon puisse être facilement mélangée à un ratio L/S = 2.

- **EN 12457-4** « Caractérisation des déchets - Lixiviation - Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues - Partie 4 : essai en bûchée unique avec un rapport L/S de 10 et une granularité inférieure à 10 mm (sans ou avec réduction de la granularité) ». Cette norme décrit un test de lixiviation équivalent à l'EN 12457-2 mais adapté à des matériaux avec une granulométrie supérieure.

Les essais de lixiviation sur les déchets sont encadrés par la norme ENV 12920. Les normes EN 12457 ont été principalement conçues pour étudier les constituants inorganiques des déchets. L'essai EN 12457-1 peut être aussi appliqué aux sols contaminés pour des scénarios d'enfouissement ou pour vérifier leur conformité après traitement. Dans le cas des sédiments et des sols, étant classés en tant que déchets après excavation, cette norme peut également être appliquée.

Limites de l'essai

Les limites de ces essais sont sensiblement les mêmes que pour la norme ISO/TS 21268-1,2, notamment une utilisation pour vérification de la conformité ou pour comparaison.

NF X31-211 : 2012

Dans le cadre des normes sur la caractérisation des déchets, on cite également l'essai de lixiviation d'un déchet solide, applicable aux déchets stabilisés. Cet essai est décrit par la norme NF X31-211 : 2012 « Caractérisation des déchets - Essai de lixiviation d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification ». L'essai a pour objectif d'obtenir un éluat qui puisse être analysé pour déterminer les polluants relargués par un déchet solide dans sa forme initiale. Le déchet est donc immergé dans un lixiviat avec un rapport L/S fixe (10). L'essai peut être effectué avec une seule lixiviation de 24 h ou plusieurs de 16 h. Puisqu'il s'agit d'un essai de conformité, le nombre de lixiviations est fixé par la réglementation. Entre deux lixiviations, le déchet est stocké pendant 8 h.

Limites de l'essai

L'essai n'a pas pour but une caractérisation du comportement à la lixiviation d'un matériau et il ne permet pas, à lui seul, d'évaluer les performances du traitement de solidification/stabilisation du déchet ni d'évaluer les risques de pollution des eaux par ces déchets massifs en place.

4.2.1.3 Autres essais de conformité - Cadre international

D'autres procédures de conformité ont fait l'objectif de normes internationales. Sont décrits ici les essais issus des normes les plus utilisées par la communauté scientifique internationale.

Norme allemande DIN 19529: 2015-12 – « Lixiviation des matériaux solides »

Un essai équivalent à l'ISO/TS 21268-1 est décrit dans cette norme. Cet essai décrit le protocole pour les polluants organiques non volatiles et pour les polluants inorganiques. Les essais ISO/TS 21268-1 et DIN 19529 sont similaires. Dans les deux cas un rapport L/S de 2 est établi. Les différences les plus importantes sont la granulométrie acceptée du matériau (< 32 mm pour la norme allemande), l'ajout de 0.001 mol/l CaCl₂ dans la norme ISO et les méthodes de séparation de l'éluat final pour l'analyse. Le lixiviant contenant du CaCl₂ semble en effet mieux mobiliser les polluants présents dans le sol. Concernant la granulométrie choisie (< 32 mm), malgré une adaptation du protocole de prise d'échantillon, l'hétérogénéité des matériaux est supérieure. Une variabilité plus importante des résultats peut donc être observée.

Norme américaine SW-846 Method 1311, 1312

Essai TCLP « Toxicity Characteristic Leaching Procedure » (TCLP)

Cet essai a pour but de tester des conditions simulant la lixiviation d'un déchet enfoui. Cet essai est utilisé pour définir le caractère dangereux d'un déchet.

Le déchet peut être liquide comme solide, il est donc adaptable à une grande variété de matrices. Il s'agit d'un test en batch, statique, avec un L/S = 20. L'essai simule des conditions d'équilibre avec un temps de contact de 18 h. La solution lixivante contient de l'acide acétique ou du NaOH selon le pH

initial du déchet testé. Il est destiné à l'étude du relargage des composés organiques et inorganiques. Bien que l'objectif du test soit la détermination de la dangerosité d'un déchet en enfouissement à des fins de conformité, il est possible de l'utiliser pour caractériser le comportement d'un déchet ou d'un sol. L'essai est également utilisé pour vérifier l'efficacité d'un traitement d'un sol pollué (Jing et al. 2004; Jing et al., 2006).

Essai SPLP « Le Synthetic Precipitation Leaching Procedure »

Cet essai a pour but l'étude de la mobilité des polluants organiques et inorganiques dans des déchets (liquides et/ou solides) ou dans les sols soumis à l'effet de la pluie. L'essai est utilisé quand un relargage risque de contaminer la nappe. La procédure est similaire au TCLP à l'exception du lixiviant : dans le SPLP, il s'agit d'une solution tampon (H_2SO_4 , HNO_3). L'essai est également utilisé pour les polluants volatiles après utilisation d'un échantillonneur spécifique.

L'utilisation de cet essai est suggérée pour estimer le potentiel d'adsorption/désorption d'un contaminant présent dans le sol pouvant affecter la qualité des eaux souterraines. Cette méthode est utilisée comme premier screening pour évaluer la nécessité d'une procédure de décontamination. Le guide du Florida Department of Environmental Protection (FDEP, 2009) spécifie qu'à partir des résultats de l'essai SPLP des estimations du relargage spécifique au site étudié peuvent être établies, en particulier le coefficient de partition sol/eau (K_d).

4.2.2 Essais de caractérisation

Par rapport aux essais de conformité, les essais de caractérisation apportent des informations non seulement sur la mobilisation et le relargage des constituants mais également sur les interactions entre la phase liquide et la matrice solide. Ces essais peuvent être utilisés pour déterminer les mécanismes physico-chimiques qui influencent le relargage : adsorption/désorption, complexation, diffusion, précipitation/dissolution, réaction acido-basique, réaction d'oxydo-réduction, etc.

Les essais de lixiviation normalisés présentés dans ce paragraphe sont conçus pour caractériser le terme source, plus précisément pour étudier le contact entre une phase solide et une phase liquide. Ils ont pour but d'obtenir des informations sur le comportement à la lixiviation à court terme et à long terme ainsi que sur les propriétés caractéristiques des matériaux. Par contre, ils ne sont pas conçus pour simuler des conditions réelles sur site. Ils peuvent dans certains cas fournir des informations sur le transport (facteurs retard, processus d'atténuation, ...) si certaines caractéristiques sont connues (hydrodynamiques en particulier).

Comme pour les essais de conformité, il existe des essais spécifiques aux sols, encadrés par la norme ISO 18772:2008, et des essais décrits par les normes relatives aux déchets qui peuvent également être pertinents pour les sols, selon les scénarii de gestion envisagés.

Ces essais peuvent être classés en essais paramétriques (où l'essai statique en batch est l'essai de référence) et en essais multiparamétriques (où la percolation est l'essai de référence).

4.2.2.1 Essais paramétriques normalisés

Les essais paramétriques visent à étudier le comportement d'un sol/sédiment en relation à un paramètre spécifique (pH, rapport L/S, type de lixiviant, potentiel redox, etc.). Il faut souligner qu'un essai paramétrique unique ne décrit pas, à lui seul, le comportement d'un sol/sédiment à la lixiviation mais uniquement la corrélation entre le paramètre considéré et le relargage. Pour un cadre plus complet du comportement à la lixiviation, il doit être associé à des essais multi-paramétriques ou de simulation.

4.2.2.1.1 Essais de dépendance du pH

De façon générale, les ETM sont particulièrement solubles aux pH extrêmes. Les pH acides favorisent par exemple la dissolution des phases porteuses de ces éléments (carbonates, hydroxydes, phosphates, sulfures...). Pour les composés organiques, il ne semble exister d'impact direct significatif du pH sur la dissolution ou la désorption mais il peut y avoir un impact du pH sur la concentration en COD et sur la dynamique de biodégradation (conditions favorables 6 à 8 en général).

Les résultats des essais de dépendance du pH peuvent être utilisés dans la modélisation géochimique qui permettent de définir l'assemblage minéral en complément d'une caractérisation minéralogique du matériau. Cet assemblage est utilisé ensuite pour alimenter des modèles de comportement dynamique. L'étape de modélisation peut donc aider à l'interprétation des résultats et contribuer à la validation des hypothèses faites sur les mécanismes de relargage.

Essais relatifs à la qualité du sol

Norme ISO/TS 21268-4:2007

La norme ISO/TS 21268-4 « Qualité du sol - Modes opératoires de lixiviation en vue d'essais chimiques et éco-toxicologiques ultérieurs des sols et matériaux du sol - Partie 4 : essai de dépendance au pH avec ajout initial d'acide/base » décrit l'essai pour étudier l'influence du pH sur le relargage des constituants organiques et inorganiques du sol et des matériaux du sol, ainsi que sur les effets éco-toxicologiques des éluats sur les micro-organismes, la faune et la flore. L'essai n'est pas adapté à des espèces qui sont volatiles dans des conditions ambiantes.

Au moins 95 % de la prise d'essai (fraction massique) doit être d'une granularité inférieure ou égales à 4 mm. L'échantillon doit être tamisé pour ne garder que la fraction inférieure à 4 mm. Si plus de 5% de l'échantillon dépasse 4 mm un concassage est à effectuer. L'essai consiste à mettre en contact différentes prises d'essai avec des lixiviants faiblement concentrés en chlorure de calcium (0,001 mol/L) et contenant des quantités d'acide ou de base, permettant d'obtenir des valeurs de pH de 2 à 12. La plage de pH peut être élargie pour des exigences spécifiques à l'étude. Une solution avec le pH naturel du matériau est aussi incluse dans l'essai. Un rapport L/S = 10 est fixé pour une période totale de contact de 48h.

Afin d'interpréter correctement les résultats à la fin des essais, le pH, le potentiel redox, la conductivité électrique sont mesurés. Pour chaque élément analysé, on obtiendra la dépendance du relargage en fonction du pH ou de la quantité d'ajout d'acide/base.

Tel que spécifié dans la norme, l'essai peut être utilisé :

- pour déterminer la capacité de neutralisation acide (ANC) ou basique (BNC) du sol ou du matériau du sol à partir de la quantité d'acide et de base utilisée pour atteindre un pH final spécifique, c'est-à-dire pour qualifier et quantifier la résistance du matériau aux attaques acido-basiques
- pour identifier la disponibilité des polluants à différentes valeurs de pH. Il est important ici de préciser que la quantification reste valable uniquement dans les conditions expérimentales spécifiées de l'essai et les résultats ne peuvent pas être extrapolés tels quels sur un cas réel.
- pour effectuer des hypothèses sur les mécanismes de relargage à partir des résultats de l'essai.
- pour comparer le comportement à la lixiviation, vis-à-vis du pH, de différents sols ou pour différentes classes de matériaux.

Limites de l'essai

- L'essai ne quantifie pas la fraction maximale pouvant être mobilisée, car les concentrations obtenues correspondent à une situation d'équilibre stationnaire proche de l'équilibre chimique
- L'essai se base sur un seul rapport L/S, les résultats ne peuvent pas être extrapolés pour des rapports L/S différents.

Essais relatifs aux déchets

Norme NF EN 14429 :2015

Il s'agit de la norme européenne EN 14429 « Caractérisation des déchets - Essais de comportement à la lixiviation - Influence du pH sur la lixiviation avec ajout initial d'acide/base ».

Le protocole est équivalent à celui de la norme ISO/TS 21268-4, mis à part l'absence de chlorure de calcium dans les lixiviats (NB. Le CaCl₂ est ajusté dans les essais sur le sol pour minimiser la mobilisation du COD). A différence de l'essai ISO/TS 21268-4, la norme préconise l'utilisation de cet essai uniquement pour les composés inorganiques. Les considérations faites pour l'ISO/TS 21268-4 sont également valable pour l'essai EN 14429.

Norme CEN/TS 14997

Dans les normes ISO/TS 21268-4 et EN 14429, le solide est mis en contact avec les lixiviats dont les quantités d'acide ou de base à ajuster sont déterminées au préalable sans ajustement ultérieur du pH. Le pH est ensuite mesuré et enregistré à 3 intervalles de temps prédéfinis. Il existe une version de l'essai, décrit par la norme CEN/TS 14997, qui prévoit des ajustements en continu du pH.

L'essai CEN/TS 14997 est recommandé pour tester la solubilité à un pH spécifique quand une variation de pH, même faible, peut entraîner une différence importante de concentration dans les éluats, par exemple pour les matériaux avec un faible pouvoir tampon.

Normes internationales

Aux Etats Unis, la norme de référence décrivant un essai de dépendance du pH est la **SW-846 Method 1313**.

Aux Pays-Bas, il s'agit de la norme **NEN 7341** « Total Availability Leaching Test of inorganic componenets - solid building and waste materials ». L'essai de disponibilité statique en batch utilise des conditions assez différentes des tests mentionnés précédemment. Le relargage est testé de manière consécutive à deux pH spécifiques (7 et 4). Le matériau utilisé a une granulométrie faible (< 125 µm), le rapport L/S est de 50 et le temps de contact de 3 h pour chaque pH. Le but de l'essai est de déterminer le relargage maximum dans des conditions extrêmes de pH. La réduction granulométrique à 125 µm est donc effectuée dans l'objectif de maximiser le relargage et quantifier le relargage total à long terme.

4.2.2.1.2 Essais sur l'effet des conditions d'oxydoréduction

Les conditions redox du milieu influencent le relargage de nombreux polluants, notamment des ETM. Différents types d'essais peuvent être effectués sur la base des protocoles des essais de dépendance au pH (**ISO/TS 21268-4** ou **EN 14429**) en modifiant les lixivants : le potentiel redox sera modifié à la place du pH. Afin d'avoir un seul paramètre modifié, il est conseillé de fixer un seul pH pour toutes les solutions.

Essais relatifs aux déchets

CEN/TS 16660 « Caractérisation des déchets - Caractérisation des déchets - Essais de comportement à la lixiviation - Détermination des propriétés réductrices et de la capacité de réduction - Détermination des propriétés réductrices et de la capacité de réduction ». Le protocole décrit trois essais en laboratoire permettant de déterminer les propriétés réductrices et la capacité de réduction des produits de construction, des déchets et des éluats résultants de l'exposition de ces solides à un lixiviant. Cette norme est comparable à la norme néerlandaise **NEN 7348:2006**. Cette méthode se base aussi sur l'application de trois essais. Le premier a pour objectifs de vérifier si un matériau a des propriétés réductrices. Les capacités réductrices peuvent ensuite être quantifiées grâce à un essai ultérieur. Les premiers essais établissent si en conditions anoxiques le comportement à la lixiviation peut changer significativement. Dans ce cas, il est nécessaire de tester le matériau avec de faibles concentrations en oxygène. Le premier essai est effectué en mettant en contact de l'eau dégazée avec le solide en absence d'oxygène pendant 24h. Pour déterminer la capacité de réduction du solide une deuxième lixiviation est effectuée avec une solution contenant du sulfate de Ce(IV). L'éluat est ensuite titré avec une solution de sulfate de Fe(II). La capacité de réduction de la solution peut également être estimée.

4.2.2.1.3 Essais sur l'effet du rapport L/S

Les essais **EN 12457-3** et **EN 12457-4** répondent en partie à la question de l'effet du rapport L/S sur le relargage des polluants, en proposant le même essai de lixiviation à deux L/S différents (2 et 10). Concernant les normes CEN ou ISO, il n'existe pas d'essais pour tester l'effet du rapport L/S. Par contre, un essai normé de l'USEPA propose ce type de test, il s'agit de la **SW-846 Method 1316**. Dans cette norme, plusieurs lixiviations en batch en parallèle sont effectuées au pH naturel du matériau. Les L/S sont fixés comme suit : 0.5, 1, 2, 5, 10. L'essai est préconisé pour étudier le relargage de constituants inorganiques et organiques non volatiles dans des matériaux granulaires (sols, déchets, boues, sédiments, matériaux de construction, déchets miniers).

4.2.2.2 Essais multiparamétriques normalisés

4.2.2.2.1 Essais de percolation

Les essais multiparamétriques ont pour but l'étude de l'effet combiné de plusieurs paramètres sur le relargage des polluants. La percolation est l'essai multiparamétrique de référence. Les tests de percolation peuvent être modélisés avec des modèles couplés plus ou moins complexes. Les objectifs de cette modélisation sont en particulier de prédire la lixiviation totale de constituants à partir d'un matériau dans un scénario spécifique sous certaines conditions.

Essais relatifs à la qualité du sol

La norme ISO/TS 21268-3 décrit un essai de percolation adapté à des matrices de type granulaire. Il peut être appliqué aux sols et sédiments dans plusieurs situations :

- Matériaux non traités dans des scénarii de percolation (mise en décharge, matériau excavé, ...)
- Matériaux traités mais qui conservant une forme granulaire
- Dans le cadre de la caractérisation du comportement géochimique d'un matériau et l'étude des mécanismes de relargage.

L'essai de percolation à écoulement ascendant a pour objectif la détermination du relargage de constituants (organiques ou inorganiques) issus du sol et de matériaux du sol, placés dans une colonne où ils sont soumis à une percolation par un lixiviant. Cet essai n'est pas adapté aux espèces qui sont volatiles dans des conditions ambiantes. Il s'agit d'un essai dynamique effectué en colonne avec un débit contrôlé. La percolation est ascendante et l'essai est effectué dans des conditions de saturation. Le lixiviant normalement utilisé est l'eau déminéralisée avec 0,001 mol/l de CaCl₂ tel que pour les autres normes ISO/TS 21268. Cependant, l'utilisation d'autres lixiviats est envisageable pour simuler des conditions particulières. Le protocole a été élaboré sur la base de la norme équivalente en matière de déchets (la CEN/TS 14405).

L'essai est prévu pour des matériaux ayant une granularité inférieure ou égale à 4 mm pour au moins 95 % de la masse totale. Un concassage peut être effectué si la fraction granulométrique supérieure à 4 mm dépasse 5%. Des colonnes en verre ou en plastique ayant un diamètre interne de 5 cm ou 10 cm et une hauteur de remplissage d'environ 30±5 cm sont préconisées. Le compactage à appliquer sur le matériau est également standardisé, ce qui permet d'estimer la conductivité hydraulique au débit imposé et également une meilleure comparaison entre matrices. Le système est initialement équilibré. Après saturation, l'eau est laissée en contact (sans renouvellement) avec le sol pour au moins deux jours. Au terme de l'étape d'équilibrage, un débit constant est appliqué à la colonne. L'éluat récupéré à 7 intervalles de temps est ensuite analysé. En plus du dosage des éléments ciblés, d'autres paramètres tels que le pH, la conductivité électrique, le COD et le potentiel redox sont également enregistrés. L'essai est terminé quand un rapport L/S = 10 est atteint. La norme permet des écarts en matière de taille d'échantillon, de volume d'éluat ou d'ajustement de débit pour des matériaux à faible conductivité hydraulique. Dans ces cas, la comparaison entre essais sera limitée.

Bien que l'essai ne permette pas une simulation générale de tous les types de scénarios, il est cependant souvent utilisé par commodité pour l'évaluation des quantités mobilisées et la dynamique de certains scénarios de lixiviations réelles telles que la mise en décharge. Les essais en colonne permettent une estimation rapide de la lixiviation à moyen/long terme. Le débit de l'essai a été calculé sur la base de la vitesse linéaire apparente dans une colonne à fût vide. La faible vitesse a été choisie pour éviter les écoulements préférentiels et avoir des conditions le plus proches possibles de la réalité. Cependant, le débit est souvent supérieur aux conditions d'écoulement en situation réelle, afin que la durée de l'essai soit acceptable. Le faible débit de percolation est également motivé par la recherche d'un état d'équilibre local entre le matériau de sol et le lixiviat de percolation.

Dans la norme, il est précisé que « les résultats d'essai indiquent que l'état d'équilibre local semble atteint pour plusieurs composés et matériaux, mais pas pour la totalité d'entre eux ». Les essais de percolation apportent également des informations sur les caractéristiques intrinsèques du matériau et sur les mécanismes de relargage. Par rapport aux essais en batch non cinétiques, des informations sur les composés qui sont plus rapidement lixiviés et sur le type de relargage peuvent être extrapolées.

Limites de l'essai

- Tel que reporté dans la norme, son application ne suffit pas pour déterminer le comportement à la lixiviation d'un matériau dans des conditions spécifiées différentes de celles applicables au mode opératoire retenu, car cela nécessite généralement l'application de plusieurs méthodes d'essai, d'une modélisation comportementale et d'une validation du modèle
- L'essai n'a pas été validé et les données relatives à la robustesse, répétabilité et à la reproductibilité sur les matériaux du sol sont peu disponibles. Néanmoins, un plus grand retour d'expérience est disponible sur l'application de ces essais aux déchets (CEN/TS 14405)
- Les conditions d'écoulement ne reproduisent pas fidèlement la réalité. Dans les essais de percolation, un flux ascendant est utilisé et l'essai est effectué en conditions de saturation constante. Ces simplifications sont nécessaires pour rendre les essais répétables et les utiliser à des fins de conformité et comparaison, mais elles peuvent donner des résultats différents des conditions du site d'étude.

Dans les cas où la percolation n'est pas le mécanisme prépondérant ou pour les sols ayant subi un traitement de type solidification ou stabilisation, les essais en colonne ne sont pas adaptés. Selon le type de traitement appliqué et le scénario de réutilisation, des essais propres aux matériaux de construction pourraient être appropriés. La CEN/TS 16637-1:2014 encadre le choix de ces essais. Ces tests sont orientés vers l'étude du relargage dans le sol et/ou les eaux des substances dangereuses. La sélection de l'essai se fait sur la base des propriétés générales du matériau et du mécanisme de relargage principal :

- Percolation : pour les produits granulaires
- Diffusion : pour les produits à faible perméabilité
- Solubilité : matériaux imperméables (typiquement pour les métaux, verres, ...).

Essais relatifs aux déchets

La norme **CEN/TS 14405** est préconisée pour la caractérisation de la lixiviation des composants inorganiques des déchets granulaires par un essai de percolation à écoulement ascendant. Tel que mentionné et décrit auparavant, l'essai ISO/TS 21268-3:2007 a été développé sur la base de la norme CEN/TS 14405.

Normes internationales

La norme Néerlandaise **NEN 7343** « Determination of the leaching of inorganic constituents from granular waste materials with the column test » décrit un essai visant à simuler le comportement d'un matériau sur 30 ans.

Un essai de percolation de l'USEPA est décrit dans la norme **SW-846 Method 1314** « Liquid-solid partitioning as a function of liquid-solid ratio for constituents in solid materials using up-flow percolation column procedure ». L'essai est recommandé pour étudier le relargage de constituants inorganiques et organiques non volatiles dans des matériaux granulaires de différentes natures (sols, déchets, boues, sédiments, matériaux de construction, déchets miniers). L'objectif de l'essai est l'évaluation de différents scénarios de gestion tels que l'enfouissement et la réutilisation ou pour étudier l'efficacité d'un traitement. La méthode 1314 USEPA est comparable à l'EN 14405 et au NEN 7343, sauf pour les rapports L/S fixés pour la récupération des éluats et la granulométrie (85% du matériau doit être inférieur à 2,38 mm ; si plus de 15% du matériau dépasse cette granulométrie, un concassage doit être effectué).

4.2.2.2 Essais sur monolithe

Les Matériaux monolithiques sont définis comme les matériaux dont l'intégrité sur une période de temps donné est assurée par des dimensions minimales prédéfinies ainsi que des propriétés physiques et mécaniques (EN12457:2002). Dans notre cas, il peut s'agir de matériau compacté ou solidifié (liants hydrauliques ou organiques).

CEN/EN 15863

La norme CEN/EN 15863:2015 « Caractérisation des déchets - Essais de comportement à la lixiviation pour la caractérisation de base - Essai de lixiviation dynamique des monolithes avec renouvellement périodique du lixiviant, dans des conditions d'essai fixes » ou DMLT (Dynamic Monolithic leaching Test) décrit les essais sur monolithe.

L'essai a pour objectif de déterminer le relargage en fonction du temps des constituants inorganiques de déchets monolithiques lorsqu'ils entrent en contact avec une solution aqueuse (lixiviant). Il s'agit d'un essai dynamique ou plusieurs conditions sont fixées : le type de lixiviant, la température, le rapport liquide/surface et la durée de l'essai. Les premiers éluats de l'essai peuvent également être utilisés pour évaluer la conformité du déchet.

L'essai est effectué sur des monolithes à faible perméabilité ($< 10^{-8}$ m/s) avec des dimensions minimales de 40 mm dans toutes les directions et ayant une stabilité suffisante. L'essai se base sur la mise en contact du monolithe avec un volume de lixiviant (eau) déterminé sur la base du rapport L/A (Liquide / Aire ou surface). Le lixiviant est renouvelé et analysé à des intervalles de temps fixes (2h, 24h, 54h, 8j, 14j, 15j, 28j, 36j). Une étape ultérieure peut être ajoutée à 64j.

L'essai de lixiviation dynamique des monolithes en association avec d'autres essais et analyses chimiques et minéralogiques contribue à l'identification des mécanismes de lixiviation (solubilité, diffusion, lessivage) et leur importance relative. Cette information est principalement obtenue par

observation de la forme des courbes de relargage, mais peut être confirmée avec d'autres essais de lixiviation tels que les essais en batch CEN/EN 14429 ou CEN/EN 14497.

Cet essai, qui met en œuvre des renouvellements successifs de lixiviant, n'est pas rigoureusement « dynamique » comme l'est la version conçue et imposée par la France (**CEN/EN 15864**, 2016). La norme EN 15863 a été contestée notamment parce que ces changements réguliers de lixiviant génèrent dans l'éluat des variations de pH très importantes entre le début de chaque période de contact (pH du lixiviant de l'ordre de 7) et la fin de la période (pH souvent supérieur à 12 dans les cas les plus fréquents avec un monolithe constitué avec des liants hydrauliques). L'essai **TS 15864** a été développé pour éviter ce biais.

La norme EN 15863 n'a donc pas pour objectif de simuler des situations réelles. Cependant, les propriétés du matériau déterminées grâce à l'essai peuvent être utilisées pour prévoir le relargage des constituants sur une période donnée et évaluer le comportement du matériau dans différents scénarii réels. Ces évaluations sont effectuées via la modélisation.

CEN/TS 16637-2

L'essai de lixiviation dynamique des monolithes (DMLT) pour les matériaux de construction a été directement transposé de la norme EN 15863. Il est décrit dans la CEN/TS 16637-2 : 2014 « Produits de construction - Evaluation de l'émission de substances dangereuses - Partie 2 : essais horizontaux et dynamiques de la lixiviation des surfaces ».

Comme pour l'essai précédent, il est suggéré pour des matériaux de type monolithique avec une stabilité suffisante et une faible perméabilité. Il est conseillé d'effectuer les tests sur des monolithes avec une dimension minimum correspondant à un volume de 64 cm³. Il peut également être appliqué à des matériaux sous forme laminaire avec une surface minimum de 100 cm².

Le contact de l'eau avec le matériau est caractérisé par un ruissellement sur la surface. L'eau pénètre dans le matériau par capillarité et les polluants sont relargués vers la surface par diffusion. Cet essai peut être appliqué aux matériaux stables chimiquement et pas solubles.

Le protocole de l'essai sur monolithique décrit par la CEN/TS 16637-2 est équivalent à l'essai EN 15863. Les résultats sont également comparables à la méthode USEPA 1315 (SW846).

CGLT

L'essai CGLT est utilisé pour des scénarii comparables à ceux décrits pour le DMLT, c'est à dire où la diffusion est le mécanisme principal de relargage. Plus précisément le CGLT, sera à adopter pour des matériaux granulaires à faible perméabilité (par exemple des argiles) ou pour des matériaux granulaires grossiers avec une faible porosité interne. Comme pour le DMLT, cet essai s'adresse uniquement aux matériaux stables chimiquement et pas solubles.

La méthodologie est décrite dans la norme CEN/TS 16637-2. L'essai CGLT est mis en œuvre dans les mêmes conditions que le DMLT concernant le rapport L/A, la température et les intervalles de temps. Par contre le protocole de préparation du matériau est différent : le matériau est compacté dans un récipient jusqu'à 1 cm du bord et la surface recouverte d'une couche de 1 cm de billes en verre pour éviter des perturbations de la surface lors des renouvellements des lixiviats. Le récipient est ensuite placé dans un deuxième récipient qui est rempli d'eau.

Normes internationales

Aux Pays-Bas ont été développées les **normes NEN 7345:1995** « Leaching characteristics of solid earthy and stony building and waste materials - Leaching tests - Determination of the leaching of inorganic components from buildings and monolithic waste materials with the diffusion test » et **NEN 7347:2006** « Leaching characteristics of solids earthy and stony building and waste materials - Leaching tests - Determination of the leaching of inorganic components from compacted granular materials » sur la base desquelles les essais CEN 15863 DMLT et CGLT ont été conçus. La norme NEN 7345:1995 a été abrogée en 2015.

Les Pays-Bas sont aussi à l'origine de la norme **NEN 7375:2004** « Leaching characteristics - Determination of the leaching of inorganic components from moulded or monolithic materials with a diffusion test - Solid earthy and stony materials » pour des déchets ou matériaux de construction.

Un essai équivalent est décrit dans la méthode USEPA **1315 (SW846)** « Mass transfer rates of constituents in monolithic or compacted granular materials using a semi-dynamic tank leaching procedure ». La norme de l'USEPA recommande cette méthode pour plusieurs matériaux de type monolithique (béton, déchets stabilisés) mais également pour des matériaux granulaires compactés (sols, sédiments, déchets granulaires). Dans ce cas, la mise en place de l'essai se fait comme pour le CGLT. La méthode n'est pas conseillée pour les composés organiques à l'exception du COD.

Bien que le principe des essais des trois pays soit le même, les intervalles de temps et le rapport L/A sont différents, ce qui peut rendre délicat une comparaison entre les résultats. Une étude comparative des trois protocoles est disponible dans le rapport RECORD 0505/2A (RECORD, 2002).

4.2.3 Essais de simulation

Les essais de simulation font partie de la classification générale des essais de lixiviation décrits dans les normes et adoptée dans ce rapport. Toutefois, il faut préciser que les essais décrits ci-dessous ne sont pas normalisés.

4.2.3.1 Essais en colonnes de grande taille

Les essais en colonnes de grande taille (diamètre supérieur à 10 cm et longueur supérieure à 40 cm) ont généralement une durée d'essai plus longue (typiquement quelques semaines à quelques mois) que les essais en petite colonne de percolation décrits précédemment (essais de caractérisation). Les vitesses de déplacement de l'eau se rapprochent généralement davantage des conditions réelles, avec par ailleurs une circulation d'eau descendante. Ils peuvent être mis en place avec des objectifs variés :

- Tester des débits inférieurs à ceux utilisés dans les essais de caractérisation, ce qui permet des conditions d'essai plus proches de la réalité d'un point de vue hydraulique (avec si besoin des conditions non saturées d'écoulement) ou l'estimation des cinétiques des mécanismes réactionnels
- Introduire des hétérogénéités spatiales du matériau et/ou du polluant (NAPL en particulier)
- Observer l'effet sur la mobilité de réactions biotiques
- Observer des phénomènes comme la minéralisation de certains polluants, qui demande plus de temps ou des conditions non saturées
- Analyser à la fin de l'essai les différentes couches de matériaux afin d'observer l'effet de la lixiviation
- Simuler des périodes de saturation et désaturation du matériau. En effet, il a été observé que l'alternance de cycle de saturation et désaturation peut augmenter ou ralentir le relargage de certains polluants par un effet de chasse ou influencer la spéciation suite aux changements de conditions redox.

Exemple d'essais en colonnes : projet TRANSAT

Un dispositif de percolation descendante a été mis en œuvre dans le cadre du projet TRANSAT (Kaskasian et al., 2009). Il comprend une colonne en plexiglas instrumentée de 40 cm de longueur pour un diamètre intérieur de 10 cm, un système d'alimentation en eau à débit constant avec système d'injection de réactif de traçage, un système de drainage en sortie de colonne à débit constant. Le dispositif est équipé de 5 capteurs de teneur en eau, 5 capteurs de tensiomètres et un système d'analyses en ligne. Les paramètres de suivi en entrée/sortie sont le débit d'eau et la concentration en réactif, ainsi que la teneur en eau et la pression dans le milieu.

Le système permet d'acquérir :

- les paramètres des courbes de rétention en eau $h(\theta)$ et $K(\theta)$ pour deux épisodes de drainage et d'imbibition ainsi que les paramètres du modèle (van Genuchten, Brooks et Corey, ...)
- la porosité efficace du milieu, l'effet de double milieu, l'effet des conditions variablement saturées sur la dispersivité longitudinale apparente au sein de la colonne
- les paramètres de sorption / désorption : isothermes, Equilibre Local /Non Equilibre Local, sensibilité aux paramètres (débits, teneur en eau, pH, ...)
- les paramètres de différents types de réactions : dégradation biologique, réaction chimique et/ou dépôt/remobilisation particulière. L'essai de percolation permet de déterminer les types de cinétiques et les paramètres associés ainsi que la sensibilité de ces cinétiques (compétition, inhibition, domaine de réversibilité en fonction de facteurs physiques, chimiques ou biologiques, catalyseurs ...).

Le dispositif expérimental est illustré Figure 5.

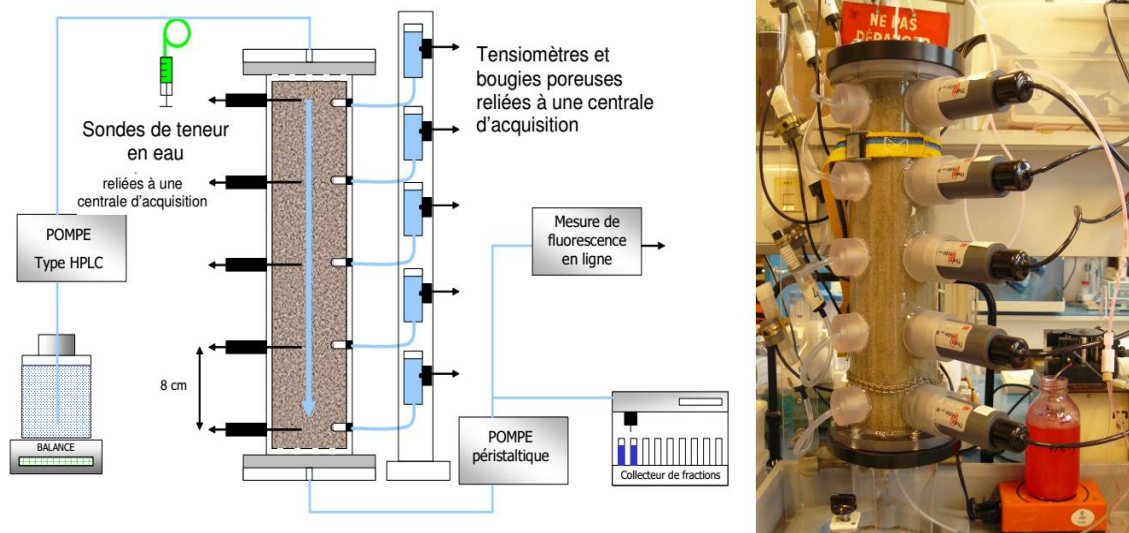


Figure 5 - Exemple de dispositif expérimental pour l'acquisition des courbes $h(\theta)$ et $k(\theta)$ et la réalisation d'essais de traçage en conditions non saturées dans une colonne de sol (Kaskassian et al., 2009)

4.2.3.2 Essai en lysimètres

Ce terme fait généralement référence à un « montage expérimental à grande échelle destiné à simuler des conditions d'exposition propres à un scénario, dans des conditions plus contrôlées que dans des conditions sur site en vraie grandeur. Un lysimètre peut être utilisé en tant qu'essai de simulation » (EN 12457-2). Le lysimètre est un outil réputé efficace pour étudier en particulier les processus hydrologiques dans la zone non saturée et les transferts de polluants provenant de la surface du sol (métaux lourds, composés organiques, radionucléides) (Lanthaler, 2004). Ce dispositif est largement utilisé dans plusieurs domaines comme l'hydrologie, les sciences du sol, l'agronomie, l'écologie, ou encore la protection de l'environnement.

Par extension, on considèrera ici qu'un lysimètre est un dispositif 3D de laboratoire ou in situ (soumis à des conditions météorologiques) de taille pluri-décimétrique (colonne ou cuves de laboratoire, ...) à pluri-décamétrique (par exemple le bassin SCERES du LHYGES), dans des conditions réputées contrôlées. Il semblerait que la majorité des lysimètres, surtout en Europe, sont mis en œuvre in situ (Lanthaler, 2004). Un lysimètre peut comprendre une zone non saturée et/ou une zone saturée. Ces dispositifs sont généralement utilisés pour des essais de longue durée (quelques mois à quelques années) et/ou sur une échelle spatiale plus proche des conditions de site. Il s'agit donc de l'échelle maximale avant un essai pilote sur site.

Bien qu'il s'agisse d'essais en conditions contrôlés, plusieurs facteurs peuvent rendre délicats l'interprétation des résultats : les lysimètres en extérieur sont soumis à la pluviométrie (sauf s'ils sont protégés de la pluie), à l'évapotranspiration et des températures variables. Par ailleurs, le matériau est généralement plus hétérogène en termes de caractéristiques pétrophysiques ou bio-physico-chimiques. Les lysimètres peuvent également être utilisés comme étape de validation d'essais à des échelles inférieures (typiquement un essai de percolation). Le temps de contact liquide/solide ou la géométrie du sol ont par exemple un impact sur les cinétiques des mécanismes suivis. Le passage de l'essai de percolation à l'échelle lysimétrique peut donc mettre en évidence des dynamiques différentes.

Essais lysimétriques sur des sols

Le GISFI (Groupement d'intérêt scientifique sur les friches industrielles), dans le cadre de son projet transversal interdisciplinaire concernant les pollutions de sols, a mis en place des lysimètres in situ (plateau technique et parcelles) de différentes tailles et différentes configurations équipés de moyens de prélèvements (Figure 6). Les objectifs recherchés sont les suivants :

- modéliser les flux de polluants à court, moyen et long terme dans des sols anthropisés
- mettre en évidence les interactions entre polluants et organismes vivants
- estimer les flux (diagnostic, traitement).



Figure 6 - Vue d'extérieur et d'intérieur des lysimètres du GISFI

Essais lysimétriques sur des sédiments

Des essais lysimétriques ont également été mis en œuvre sur des sédiments, en particulier sur des sédiments fluviaux.

Une expérimentation a été conduite par PROVADEMSE en partenariat avec VNF, le CEREMA et Agro Paristech sur la valorisation en agriculture de sédiments fluviaux. Plusieurs planches lysimétriques ont été mises en place avec un sol agricole et des sédiments. La germination et la croissance de céréales ont été suivies en conditions d'exposition naturelles dans des lysimètres en extérieur (Figure 7).



Figure 7 - Lysimètres sol agricole et sédiments (PROVADEMSE, CEREMA, VNF)

4.3 Description de procédures non normalisées

4.3.1 Essais en laboratoire d'extraction chimique

Afin de mieux décrire et caractériser le devenir de polluants inorganiques contenus dans les sols et les sédiments, des méthodes d'extraction dites chimiques ont été développées au début des années 1980. Le principe est de soumettre un échantillon à une série ordonnée de réactifs de force croissante pour solubiliser les différentes formes ou phases auxquelles les polluants sont liés (Lester, 1987).

Ces essais sont composés d'une succession de tests d'extraction agitée. Ils permettent d'étudier l'épuisement dans le temps d'espèces solubilisables. Des schémas d'extraction chimique ont été adaptés et utilisés pour étudier la répartition des éléments métalliques dans les différentes phases minéralogiques. On peut distinguer trois catégories (Abollino et al., 2011 ; Cornu et Clozel, 2000) :

- des extractions chimiques uniques qui permettent de différencier un compartiment labile et un compartiment peu mobile. Les extractants utilisés sont généralement de l'eau, des sels solubles ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, CaCl_2 , NaNO_3 , BaCl_2), des complexants (EDTA, DTPA, ...) ou des acides dilués
- des techniques plus complexes permettant de différencier entre compartiments labile, peu mobile et immobile. Il s'agit des extractions cinétiques ou des méthodes de dilution isotopiques
- les extractions chimiques séquentielles, qui permettent de déterminer comment sont liés les éléments métalliques aux phases minéralogiques en fonction des conditions de pH et/ou de RedOx.

4.3.1.1 Extractions chimiques uniques

L'extraction chimique unique appliquée à des échantillons de sols et de sédiments pour la détermination des métaux à l'état de traces a fait l'objet des travaux dans différents pays, en mettant en oeuvre une seule extraction avec des solutions salines favorisant les échanges ioniques (NH_4NO_3 , CaCl_2 , NaNO_3 , ...) et/ou des complexants (EDTA, TPA, ...) (Van der Sloot et al., 1997). L'utilisation d'acides dilués pour évaluer la biodisponibilité des métaux en traces n'est généralement pas satisfaisante et serait uniquement adaptée à l'étude de certains sols acides (Lebourg, 1996).

Extraction aux solutions salines non tamponnées

Sous ce terme sont regroupées les solutions de sels divers : BaCl_2 , AlCl_3 , CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 , NH_4NO_3 , ... Selon les méthodes employées, la concentration en sels des solutions varie généralement de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ à 1 mol.L^{-1} . La solubilisation des métaux se ferait essentiellement par réaction d'échange cationique, le passage en solution pouvant être influencé par les capacités complexantes de l'anion accompagnant ou du cation lui-même. L'utilisation de ces réactifs en vue de l'évaluation de la biodisponibilité des métaux de sols pollués et du diagnostic des risques de toxicité est normalisée en Suisse et a fait l'objet d'études en vue d'une normalisation en Allemagne et aux Pays-Bas (Lebourg, 1996).

Extraction à l'EDTA

Les tests d'extraction à l'EDTA sont des essais simples à mettre en oeuvre qui permettent d'estimer, à l'équilibre thermodynamique, la solubilité et la mobilité des polluants inorganiques contenus dans une matrice en fonction d'un contexte physico-chimique donné.

L'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA) est le titrant complexométrique le plus largement utilisé, notamment en agronomie, pour étudier et mesurer la fraction biodisponible des éléments métalliques dans les sols, c'est à dire la quantité de l'élément susceptible d'être absorbée par les plantes (Legret et al., 1994 ; Garrabrants et Kosson, 2000). L'EDTA est un réactif complexant non spécifique très puissant qui forme avec les espèces cationiques des composés stables et solubles dans le domaine de pH compris entre 7 et 8, avec un rapport L/S = 1/1 quelle que soit la valeur de la charge du cation (Skoog et al., 1997).

Les propriétés chimiques de l'EDTA lui confèrent la possibilité d'extraire les métaux échangeables, les métaux adsorbés, ainsi que les métaux associés à la matière organique du sol (Legret et al., 1994). La fraction de polluants inorganiques extraite par l'EDTA peut ainsi être considérée comme la fraction maximale extractible du matériau.

Les protocoles d'extraction à l'EDTA communément employés pour les sédiments sont adaptés des travaux de Kosson – Protocole AV002.1 « Availability at pH 7,5 » (Kosson et al., 2002). Il consiste à mettre en contact une matrice solide avec une solution d'EDTA à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH d'extraction doit

être dans un intervalle de valeurs compris entre 7 et 8. Les extractions sont réalisées à température ambiante, avec un ratio Liquide/Solide (L/S) de 100 mL/g de Matière Sèche et un temps de contact de 48 h.

Le choix de ce pH d'extraction permet de faire un compromis entre le maximum de solubilité de nombreux anions et l'augmentation de la chélation des cations. De ce fait, ce type d'extraction convient aussi bien aux espèces formant des oxy-anions telles que l'arsenic (As), le chrome (Cr), et le manganèse (Mn) qu'aux éléments solubilisés sous forme de cations tels que le cuivre (Cu), le plomb (Pb), et le zinc (Zn) (Garrabrants et Kosson, 2000 ; Kosson et al., 2002).

Extraction à l'eau

L'extraction à l'eau déminéralisée permet de quantifier la fraction soluble, c'est-à-dire la fraction extrêmement mobile ou adsorbée de manière non spécifique (adsorption physique) dans le sédiment. Cette extraction permet également de déterminer les caractéristiques chimiques (pH, Eh, conductivité) de la solution dans des conditions dites « naturelles ».

Le protocole employé pour mesurer ces paramètres est celui décrit pour l'EDTA, adapté des travaux de Kosson – Protocole SR002.1 « Alkalinity, solubility and release as a function of pH » (Kosson et al., 2002). La différence principale est la substitution de l'EDTA par l'eau déminéralisée comme extractant.

4.3.1.2 Extractions séquentielles

L'objectif principal des extractions séquentielles est l'étude de la géochimie des polluants inorganiques dans une matrice solide. Il s'agit d'extractions successives avec des réactifs et conditions d'extraction (temps de contact, pH, pE, ...) différents. Les étapes se succèdent avec une force croissante. Typiquement les protocoles terminent par une extraction totale. A chaque étape, les éluats sont analysés. La répartition relative des métaux dans les éluats renseigne sur le type d'extractant qui a mobilisé le métal, permettant ainsi de déduire le type de phase porteuse.

Ces extractions ont été développées pour des sédiments et ont été reprises ensuite par de nombreux auteurs sur d'autres matrices dont les sols (Lopez-Sanchez et al., 1993).

De nombreuses méthodes sont disponibles, mais aucune ne fait l'unanimité : elles sont plus ou moins adaptées à certains composés ou matrices. Dans la plupart des méthodes, 5 fractions sont définies : une fraction « échangeable », une fraction adsorbée et/ou liée aux carbonates, une fraction liée à la matière organique, une fraction liée aux oxy-hydroxydes et une fraction résiduelle. Les deux méthodes les plus connues sont la méthode Tessier (Tessier et al., 1979), première méthode développée pour le fractionnement des métaux dans les sédiments, et le protocole BCR (Bureau Commun des Références) de l'UE, qui a lancé en 1987 un programme destiné à harmoniser les procédures afin de déterminer la répartition des éléments métalliques dans les sédiments (Quevauviller et al., 1994). Il existe de nombreuses autres méthodes, dont certaines sont une modification des deux précédentes. Plusieurs auteurs ont recensé et comparé les méthodes communément utilisées (Abollino et al., 2011 ; Gleyzes et al., 2002 ; Okoro et al., 2012).

Certaines réserves ont été émises sur le concept même d'extraction séquentielle. Les critiques portent principalement sur la bonne sélectivité des différentes étapes de l'extraction ainsi que sur l'adaptabilité du protocole à des sédiments et des sols de compositions très diverses. Il pourrait également se faire, lors de la mobilisation d'une forme chimique d'un métal, une redistribution de ce métal dans les différentes fractions (Nirel et Morel, 1990). Cependant, ces restrictions ont fait l'objet de réponses mettant en évidence la pertinence des protocoles d'extractions séquentielles sur les sédiments. Les erreurs introduites par ces biais seraient négligeables (Tessier et al., 1990). Gleyzes et al. (2002) ont conclu de leur côté qu'il n'existe pas d'extractant idéal, adapté à chaque situation. Le choix du protocole devrait être effectué en fonction de l'objectif, de la nature du matériau et des polluants ciblés. Dans certains cas, un couplage de plusieurs méthodes peut permettre d'affiner la spéciation (Cornu et Clozel, 2000).

Si les résultats des extractions séquentielles sont souvent présentés comme un fractionnement des éléments traces métalliques par rapport aux phases minérales, les études référencées concluent que les types d'extraction ne sont pas sélectives d'une phase minérale spécifique et que cette répartition entre phases est plus ou moins juste selon le type d'élément étudié. L'interprétation devrait donc être d'avantage orientée sur le type d'extractant utilisé. En dépit de cette limite, ces méthodes sont considérées par la plupart des auteurs comme apportant des informations utiles.

Les exactions séquentielles effectués généralement pour caractériser une matrice, apportent des informations sur la mobilité des polluants mais peuvent également renseigner sur la faisabilité d'un type de traitement. En effet, identifier le type de solution qui extrait d'avantage un pollué peut donner des indications sur la pertinence d'une extraction chimique.

Concernant la modélisation, la simulation des essais seuls semble peu pratiquée mais au niveau de la spéciation l'analyse des solutions d'extraction est utile pour interpréter les résultats. Les informations obtenues par les essais sont souvent prises en compte dans les modèles géochimiques. Les extractions séquentielles sont donc un support valide pour orienter le choix de l'assemblage minéral d'un modèle géochimique.

4.3.1.3 Test Soxhlet

L'essai Soxhlet a pour objectif l'extraction d'un composé d'une phase solide en le faisant passer dans une phase liquide (solvant). L'essai a été modifié par Moudilou (2000) dans le cadre de travaux de recherche sur la lixiviation des déchets cimentaires. Les objectifs de cet essai sont de réaliser une lixiviation dynamique du déchet et permettre une concentration des polluants de façon à optimiser les analyses quantitatives.

Le principe de cet essai repose sur le renouvellement continu et rapide de la solution lixivante qui assure la concentration de l'éluat en espèces lixiviées. Cet essai fournit des informations sur la quantité maximale d'espèces extractibles.

4.3.2 Essais en laboratoire de caractérisation de la mobilité de polluants organiques en présence de NAPL

Deux types d'essais sont disponibles, l'un ayant pour objectif d'estimer le potentiel maximal d'échange à l'eau, l'autre d'estimer une cinétique de dissolution dans des conditions plus ou moins proches des conditions de site.

4.3.2.1 Contact NAPL/eau

Cet essai nécessite de disposer d'un échantillon de NAPL (NAPL échantillonné directement dans un piézomètre ou une cuve, ou extrait d'un échantillon de sol/sédiment fortement pollué). Le protocole décrit ici a été développé dans le cadre du projet CIDISIR (Côme et al., 2005), relatif à l'étude de la dissolution des hydrocarbures pétroliers dans les eaux souterraines.

Un flacon de 2.2 L est rempli d'eau ultra-pure, puis 100 mL de phase organique sont déposés lentement sur la phase aqueuse à l'aide d'une pipette, afin d'éviter la formation d'une émulsion. Une faible agitation, par barreau aimanté, est maintenue à 100 tours min⁻¹ pendant toute la durée de l'essai (7 j) pour homogénéiser l'eau et éviter la formation d'un gradient de concentration. Les flacons sont placés sous une hotte ventilée à 20°C (Figure 8). La réalisation de trois essais (réalisés selon le même protocole) permet d'étudier la répétabilité du transfert à l'eau, mais n'est pas indispensable dans la mesure où ces essais sont considérés comme étant bien reproductibles. Les flacons sont conçus de façon à ne pas présenter de ciel gazeux, afin d'éviter les pertes par volatilisation. L'essai est mené à l'abri de la lumière pour éviter toute photo-oxydation des composés organiques dissous dans l'eau ou présents dans la phase organique.

Avant tout prélèvement, une purge de quelques mL d'eau est réalisée pour supprimer le volume mort du robinet. Des prélèvements sont réalisés à différents temps, par exemple à t = 10 min, 1 h, 3 h, 6 h, 24 h, 48 h, 72 h, 7 j. Les échantillons sont prélevés avec une seringue de 50 mL et répartis dans des flacons de 15 mL (3 flacons sont prélevés pour chaque prélèvement). Pour éviter tout risque de pertes de composés organiques, il ne doit y avoir aucune bulle d'air dans les flacons échantillonneurs. Ceux-ci sont fermés par un bouchon en silicone téflonné et conservés au réfrigérateur à 4°C pour éviter toute volatilisation, avant d'être analysés.

L'objectif de cet essai est d'estimer les concentrations théoriques maximales dans l'eau issue de la dissolution d'une phase organique. La comparaison des résultats expérimentaux au calcul des concentrations d'équilibre à l'aide de loi de Raoult permet de discuter l'écart entre les données expérimentales et le calcul (inadaptation de la loi de Raoult, biais induit par les conditions de l'essai, ...).



Figure 8 – Dispositif expérimental pour un essai de contact NAPL/eau (Côme et al., 2005)

4.3.2.2 Essais de percolation pour l'estimation de cinétiques de dissolution

Deux types d'essais sont proposés, dont les protocoles sont décrits par exemple dans le guide CIDISIR (Côme et al., 2005) :

- une percolation en colonne de laboratoire sur une durée courte vis-à-vis de la durée caractéristique du processus de dissolution mais dans des conditions jugées proches de celles du site (échantillon de sol non remanié carotté sous gaine, vitesse et chimie de la nappe similaires aux conditions de site), pour évaluer le transfert eau/NAPL au temps t de l'étude. Le temps caractéristique de la dissolution sur site étant généralement de l'ordre de la décennie, il est vain de chercher à étudier en laboratoire le comportement à long terme du polluant. Ces percolations peuvent néanmoins renseigner sur le transfert eau/NAPL au temps t de l'étude, en considérant que le processus est quasi-stabilisé à une échelle de temps à définir par d'autres moyens
- une percolation en colonne de laboratoire sur un milieu reconstitué réalisée sur la durée du processus de dissolution, en vue de comprendre les mécanismes et évaluer l'évolution des transferts NAPL/eau dans des conditions particulières.

Percolation sur une durée courte sur un échantillon de sol non remanié

Les essais sur colonne de percolation sont réalisés en conditions abiotiques (l'eau contient 1 g/L de HgCl_2), directement à partir des carottes de sols prélevées sous gaine, pour limiter au mieux le remaniement des sols et les pertes par volatilisation. Cet essai nécessite une discussion préalable aux investigations de terrain entre le bureau d'études, le foreur et le laboratoire en charge de l'essai, sur le diamètre des carottes et l'adaptation éventuelle des embouts de la colonne. Le transport des carottes de sols du site au laboratoire se fera en glacière à une température inférieure à 10°C dans un délai maximal de 48 h après prélèvement.

Les colonnes sont ensuite mises à 20°C pendant 24 heures avant le début de la manipulation. Des pompes, dont le débit est fixé pour simuler le débit de la nappe, sont reliées aux colonnes afin d'injecter la solution aqueuse (eau ultra-pure avec 1g/L de chlorure de mercure) dans les colonnes.

La porosité totale est déterminée sur une seconde carotte réputée identique à la carotte utilisée pour la percolation. Les colonnes sont pesées à vide, après avoir été remplies de sol saturé, puis de sols préalablement séchés. Les dimensions et les poids des différents matériaux et fluides permettent de calculer le volume poreux des colonnes.

Les temps de prélèvement seront adaptés en fonction du type de milieu et de l'évolution des concentrations dans les percolats. On veillera à analyser les concentrations jusqu'à établissement d'un palier de concentration. Les prélèvements sont réalisés dans des flacons complètement remplis et fermés par un bouchon teflonné pour éviter toute bulle d'air. Ils sont ensuite conservés à 4°C avant analyse.

Percolation sur milieu reconstitué menée sur la durée du processus de dissolution

Les essais sur colonne de percolation sont réalisés en conditions abiotiques (l'eau contient 1 g/L de HgCl_2), dans des perméamètres de Proctor constitués de tubes cylindriques en acier inoxydable de volume environ 930 mL.

Des couches de sable de 240 g chacune sont déposées successivement et tassées en tapotant la cellule de percolation sur une surface dure et en lui faisant subir un mouvement rotatif dans le plan horizontal. Ensuite une couche de sable (240 g) est contaminée par 6 mL de phase organique de façon à obtenir une concentration proche de 20 g/kg. Ce sable contaminé est préparé extemporanément à 4°C, puis déposé sur les couches propres dans la cellule Proctor, en tassant de la même façon que précédemment. Ensuite des couches de sable propre sont ajoutées avant de fermer la cellule de percolation. Le remplissage est effectué en chambre froide à 4°C pour limiter les pertes de composés volatils.

Les colonnes sont mises à 20°C pendant 24 heures avant le début de la manipulation. Des pompes, dont le débit est fixé à 100 mL/heure, sont reliées aux cellules de Proctor afin d'injecter la solution aqueuse (eau ultra-pure + 1g/L de chlorure de mercure) dans les colonnes. Les colonnes sont pesées à vide, après avoir été remplies de terre, puis d'eau. Les dimensions et les différents poids permettront de calculer le volume poreux des colonnes. Du matériau type sable de Loire ($d < 2\text{mm}$, perméabilité $2 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$, porosité 43%), lavé à l'eau puis séché à 50°C, est utilisé comme milieu poreux.

Les temps de prélèvement seront adaptés en fonction de l'évolution des concentrations, lesquelles forment typiquement un palier correspondant à la concentration d'équilibre, puis diminuent rapidement dans une seconde phase, avant de constituer une longue traîne durant laquelle la concentration diminue très lentement. Les durées nécessaires pour atteindre le début de la seconde phase est typiquement de l'ordre de plusieurs dizaines de V_p (volumes de pore).

Les prélèvements sont réalisés dans des flacons de petit volume (7 mL), complètement remplis et fermés par un bouchon teflonné pour éviter toute bulle d'air. Ils sont ensuite conservés à 4°C avant analyse.

4.3.3 Essais de vieillissement

Ces essais de vieillissement consistent à recréer au laboratoire les conditions auxquelles sont soumis sur site les sédiments ou les sols dans le temps.

Vansimayes (2011), par exemple, a évalué l'évolution du potentiel mobilisable des métaux et les paramètres en jeu dans le vieillissement de dépôts de sédiments dans des cours d'eau. Deux protocoles de vieillissement ont été utilisés : le premier visant à simuler un dépôt en conditions drainantes, le second en conditions hydromorphes. La mise en solution des métaux et l'évolution de leur distribution dans les compartiments de la phase solide ont été suivies au cours du temps. Les paramètres variables testés sont les suivants : le taux d'humidité, le renouvellement périodique concomitant de la solution de sol, les variations de ces paramètres étant représentatives des variations climatiques que subit le dépôt au cours de son vieillissement.

4.3.4 Essais sur site de caractérisation de la mobilité des polluants

Des essais sont également réalisables sur site, lesquels semblent se développer parallèlement au développement d'instruments de mesure adaptés au terrain (capteurs avec télétransmission des données, ...). L'intérêt de ces essais est l'acquisition de données réputées en conditions réelles, leurs limites étant la représentativité des données et les conditions plus ou moins non contrôlées des essais. On peut distinguer trois types d'essais :

- l'échantillonnage de sols couplé à des analyses en laboratoire de mesure de la concentration en polluants. Ces mesures exploitées avec des relations d'équilibre des polluants dans le sol peuvent fournir une estimation du potentiel de transfert à l'eau, tout particulièrement pour les polluants organiques (cf. rapport de Tâche 2)
- un suivi des concentrations en polluants dissous dans l'eau souterraine, qui peut fournir des informations sur la mobilité des polluants dans l'eau. Ce suivi dans la durée peut permettre par exemple d'estimer l'impact de variations saisonnières de la nappe ou de conditions imposées différentes (mise en place d'un pompage, ...) voir d'estimer une cinétique de dissolution d'une

source de type NAPL (sur un suivi de (très) longue durée). Il est généralement utile ici de disposer de la caractérisation du terme source (concentrations dans les sols, ...) pour interpréter les données de concentrations dans l'eau

- un suivi des concentrations dans l'eau dans la zone non saturée (par exemple à l'aide de bougies poreuses) : ce suivi peut fournir des informations sur la mobilité des polluants dans l'eau, en particulier en fonction des variations induites par les apports d'eau météorique ou de l'évolution d'un traitement des matériaux en surface
- des essais pilote dans le cadre de l'étude de traitabilité d'une technique de dépollution. Divers documents d'orientation de ces essais sont disponibles (guide ADEME/Traitabilité des sols pollués, SELECDEPOL (<http://www.selecdepoll.fr/>), projet ADEME/ESTRAPOL, ...).

5 Bilan des procédures d'évaluation de la mobilité de polluants

Les essais de mobilité sol-sédiment/eau sont utilisés pour différents objectifs : estimer le potentiel de libération des polluants dans différents scénarios de gestion, évaluer l'efficacité de procédés de traitement, caractériser le risque environnemental lié au transport dans l'eau.

Les essais de mobilité en laboratoire permettent d'estimer le potentiel de relargage des polluants en testant un ou plusieurs paramètres à la fois. Ainsi les essais statiques en batch permettent par exemple de caractériser et de quantifier le potentiel mobilisable et déterminer les cinétiques de désorption. Ils permettent aussi d'évaluer l'influence du pH, du rapport liquide/solide (L/S), du temps de contact et de la diffusion. Les essais dynamiques de caractérisation apportent de leur côté des informations sur les cinétiques de transfert. Ces essais ne représentent toutefois pas de façon exacte l'évolution au cours du temps des paramètres physico-chimiques dans un scénario de valorisation ou de stockage, mais ils permettent de mieux évaluer le comportement du matériau.

Les extractions sélectives simples ou séquentielles apportent des informations sur le fractionnement des polluants métalliques dans la matrice solide et leur réactivité (solubles, réductibles, oxydables). Cependant, ces méthodes n'apportent pas d'informations sur l'intensité et les cinétiques de remobilisation sur le terrain.

De leur côté, les essais de simulation permettent d'étudier le transfert des polluants à moyen/long terme. Enfin, mentionnons qu'il ne semble pas exister de procédures spécifiques pour les pollutions mixtes organiques/inorganiques.

En dépit de cette diversité d'essais, des limites communes à ces essais ont été identifiées :

- il est souvent difficile d'extrapoler les résultats des essais en laboratoire à la réalité du site
- les temps de contact sont souvent très sensiblement inférieurs à ceux sur le site d'étude
- il n'est pas toujours possible d'optimiser les conditions d'essai à la fois pour les polluants organiques et les polluants inorganiques. Les conditions d'essai optimales peuvent également varier entre les différents groupes de polluants organiques
- les essais sont menés sur une granulométrie pas toujours représentative des conditions de site (cf. les procédures de tamisage, concassage ou broyage).

Le choix des essais de lixiviation est à effectuer en premier lieu sur la base de l'objectif et du contexte de l'étude. Par exemple, l'essai est-il réalisé pour déterminer une conformité, pour faire une comparaison ou pour une étude d'impact ? Ensuite le choix se fait sur la base du scénario et des mécanismes pouvant influencer le relargage. La détermination du comportement à la lixiviation des sols et des sédiments peut nécessiter l'application de plusieurs essais, car un essai seul n'est pas toujours suffisant pour décrire le comportement d'une matrice, ni donner toutes les informations pour modéliser un scénario réel.

Synthèse des principaux essais de mobilité

Le Tableau 3 reprend de manière synthétique les principaux essais statiques de détermination de la mobilité des polluants (les plus cités dans la littérature et/ou présentant une spécificité de principe ou de domaine d'application). Il s'agit ici des essais dits statiques, c'est à dire sans renouvellement du lixiviant ou le cas échéant avec un renouvellement sans que celui-ci vise à ce que les résultats puissent être interprétés en fonction du temps. Les valeurs obtenues peuvent correspondre à des conditions stationnaires sans que celles-ci ne soient forcément contrôlées. La plupart de ces essais ont été développés et sont utilisés pour évaluer le relargage de composés inorganiques (métaux et anions) mais l'analyse des composés organiques est possible sur les éluats obtenus. Dans certains cas des précautions de mise en œuvre sont indiqués (choix du matériau du contenant par exemple)

Le Tableau 4 reprend de manière synthétique les principaux essais dynamiques de détermination de la mobilité des polluants (les plus cités dans la littérature et présentant une spécificité de principe ou de domaine d'application). Il s'agit ici des essais dits dynamiques, c'est à dire a contrario des essais statiques, avec renouvellement du lixiviant destiné à ce que les résultats puissent être interprétés en fonction du temps ou du rapport Liquide/Solide. Les valeurs obtenues sont donc censées correspondre à des conditions loin des conditions stationnaires (loin de la saturation) sans que cela ne soit forcément contrôlé. La plupart de ces essais ont été développés et sont utilisés pour évaluer le relargage de composés inorganiques (métaux et anions) mais l'analyse des composés organiques est possible sur les éluats obtenus.

Le Tableau 5 présente de façon synthétiques les quelques essais spécifiques de pour les composés organiques présents sous forme de phase organique (NAPL).

Tableau 3 - Caractéristiques des essais statiques

Fonctionnement Nom et Référence	Essais statiques						
	Lixiviation déchets NF EN 12457-2 Lixiviation sols ISO/TS 21268-2	TCLP Toxicity Characteristic Leaching Procedure	SPLP Synthetic Precipitation Leaching Procedure	NEN 7341 Availability test	Test de capacité de neutralisation acide (ANC) - EN 14429	Extraction séquentielle (Tessier et al., 1979)	NF X31-211 XP CEN/TS 15862
Matrice	Granulaire divisé	Granulaire divisé	Granulaire divisé	Granulaire divisé	Granulaire divisé	Granulaire divisé	Monolithique
Origine	CEN TC292 et ISO TC190	USA	USA	Pays-Bas	USA repris par le CEN TC192	France	France CEN TC192
Contexte d'application Objectifs principaux	Conformité réglementaire : 1. mise en décharge 2. valo BTP 3. guide BRGM terres excavées	Conformité réglementaire : 1. mise en décharge 2. caractère dangereux 3. efficacité de traitement de sol	1. effet des pluies acides 2. contamination de nappe 3. adsorption/ désorption	1. évaluation du risque maximum de relargage 2. donnée de modélisation	1. Caractérisation du comportement 2. Données pour modélisation géochimique	1. Phases porteuses 2. Comportement aux traitements	1. Conformité mise en décharge des déchets monolithiques 2. Efficacité de stabilisation/ solidification
Commentaires	Cet essai est strictement destiné à fournir des valeurs « conventionnelle » opposables à des seuils ⚠ Ne devrait pas être utilisé pour des extrapolations et a fortiori encore moins pour des modélisations	Cet essai « multi-usages » a pour but de tester des conditions simulant la lixiviation d'un déchet enfoui en mélange avec des ordures ménagères (avec un lixiviat acide). Cet essai est aussi utilisé pour définir le caractère dangereux d'un déchet. Le déchet peut être liquide comme solide, l'essai est donc adaptable à une grande variété de matrices. L'essai est également utilisé pour vérifier l'efficacité d'un traitement d'un sol pollué	Cet essai a pour but l'étude de la mobilité des polluants organiques et inorganiques dans des déchets (liquides et/ou solides) ou dans les sols soumis à l'effet de la pluie (avec solution tampon (H ₂ SO ₄ , HNO ₃)). L'essai est également utilisé pour les polluants volatils. Permet d'estimer le potentiel d'adsorption/désorption, en particulier le coefficient de partition sol-eau spécifique (Kd).	L'essai est constitué de deux extractions successives, la première à pH4 et la seconde à pH 7, chacune avec un rapport L/S de 50. La valeur obtenue est destinée à se substituer au contenu total pour les inorganiques comme contenu maximum mobilisable. Une approche similaire a été développée en France avec la FMM (Fraction Maximale Mobilisable).	Évaluer le comportement acido-basique de la matrice et effets du pH sur la mobilité des polluants Formuler des hypothèses quant à la présence des phases minérales auxquelles sont liés les polluants. Base pour l'identification de l'assemblage minéral utilisé pour la modélisation	Comprendre la mobilité des polluants (i) selon les phases associées et (ii) selon leur comportement aux conditions physico- chimiques Anticiper les effets de tel ou tel principe de traitements des sols (en amont des essais de traitabilité par exemple)	Essai de lixiviation d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification ». L'essai a pour objectif d'obtenir un éluat qui puisse être analysé pour déterminer les polluants relargués par un déchet solide dans sa forme initiale
L/S	10	20	20	100	10	Plusieurs extractions avec des L/S différents : 8-8-20-20	10
Durée de l'essai	24 h	18h	18h	2X3h	48H	# 7 j	24h
Durée totale (essai et rapport d'essai)	# 7 j	# 7 j	# 7 j	# 7 j	# 15 j	# 15 j	# 7 j
Prestataire	Laboratoire commercial	Laboratoire commercial	Laboratoire commercial (USA)	Laboratoire commercial (NL)	Prestataire spécialisé/ labo de recherche	Labos commerciaux/ labos de recherche	Certains laboratoires commerciaux
Interprétation des essais	non fournie (si ce n'est la confrontation aux seuils)	?	?	?	⚠ Indispensable Doit être proposée par le prestataire	Généralement non fournie	non fournie (si ce n'est la confrontation aux seuils)

Tableau 4 - Caractéristiques des essais dynamiques

Fonctionnement	Essais dynamiques		
Nom et Référence	Percolation en colonne - NF CEN/TS 14405 et ISO/TS 21268-3 TS 16637-3	CGLT (Compacted Granular Leaching Test)	Essai de lixiviation sur monolithe (DMLT) EN 15863 & EN15864 Essai de lixiviation dynamique des monolithes avec renouvellement périodique du lixiviant, dans des conditions d'essai fixes TS 16637-2
Matrice	Granulaire percolant Version déchet et sol	Granulaire non percolant	Monolithe
Origine	France-Europe CEN TC292, ISO TC190 et TC351	NL	NL et France-Europe CEN TC292 et TC351
Contexte d'application - Objectifs principaux	1-C0 de la Directive Décharge 2-guide CEREMA techniques routières 3-évaluation des sols pollués 4-usages en construction	Fraction lixiviable des matériaux granulaires compactés non percolants (de type digues)	1-comportement à long terme de déchets monolithiques (en l'état ou issus de procédés de stabilisation/solidification) 2-idem pour les matériaux de construction monolithiques (non percolants) briques, bétons,...
Commentaires	Évaluer les concentrations à l'équilibre (eau interstitielle) dans le premier percolat LS 0,1 Évaluer une fraction extractible en fonction d'un L/S donné (associé à une échelle de temps) Estimer la dynamique du flux de polluant émis en fonction du L/S ⚠ Cet essai serait beaucoup plus pertinent que l'EN 12457-2 comme donnée d'entrée du terme source d'une terre excavée dans HYDROTEX	L'essai CGLT est mis en œuvre dans les mêmes conditions que le DMTL concernant le rapport L/A, la température et les intervalles de temps. Par contre la préparation du matériau est adaptée. Le matériau est compacté dans un récipient jusqu'à 1cm du bord et la surface recouverte d'une couche de 1 cm de billes en verre, pour éviter des perturbations de la surface lors des renouvellements des lixiviats. Le récipient est ensuite placé dans un deuxième récipient qui est rempli d'eau.	L'essai a pour objectif de déterminer le relargage en fonction du temps des constituants inorganiques de déchets monolithiques lorsqu'ils entrent en contact avec une solution aqueuse (lixiviant). Il s'agit d'un essai dynamique ou plusieurs conditions sont fixées : le type de lixiviant, la température, le rapport liquide/surface et la durée de l'essai. Les premiers éluats de l'essai peuvent également être utilisés pour évaluer la conformité du déchet. L'essai est effectué sur des monolithes à faible perméabilité (< 10 ⁻⁹ m/s) avec des dimensions minimales de 40 mm dans toutes les directions et ayant une stabilité suffisante. L'essai se base sur la mise en contact du monolithe avec un volume de lixiviant (eau) déterminé sur la base du rapport L/A (Liquide / Aire ou surface). Le lixiviant est renouvelé et analysé à des intervalles de temps fixes (2h, 24h, 54h, 8j, 14j, 15j, 28j, 36j). Une étape ultérieure peut être ajoutée à 64j. Cet essai mettant en œuvre des renouvellements successifs de lixiviant n'est pas rigoureusement « dynamique » comme l'est la version conçue et imposée par la France (EN 15864 Janvier 2016). La norme EN 15863 a été contestée notamment parce que ces changements réguliers de lixiviant génèrent dans l'éluat des variations de pH très importantes entre le début de chaque période de contact (pH du lixiviant de l'ordre de 7) et la fin de la période (pH souvent supérieur à 12 dans les cas les plus fréquents avec un monolithe constitué avec des liants hydrauliques). L'essai TS 15864 a été développé pour éviter ce biais.
Durée de l'essai	# 25 j (L/S=10, 7 fractions) dont durée dépendante de la masse de matrice dans la colonne	36j à 64j	36j à 64j
Durée totale (essai et rapport d'essai)	# 35 j	2 à 3mois	2 à 3mois
Prestataire	⚠ Théoriquement laboratoire commercial, mais la plupart sous-traite aux Pays-Bas qui utilise une petite colonne de 5cm que nous déconseillons. Prestataire spécialisé de préférence	Prestataire spécialisé	Prestataire spécialisé/ labo de recherche
Interprétation des essais	Non fournie par les labos commerciaux mais doit être fournie par les prestataires spécialisés	Confrontation aux seuils du Soil Decree néerlandais	⚠ Confrontation aux seuils du Soil Decree néerlandais (si application aux NL) Sinon, indispensable Doit être proposée par le prestataire

Tableau 5 - Caractéristiques des essais spécifiques pour les composés organiques présents sous forme de phase organique (NAPL)

	Essais statiques	Essais dynamiques
Nom et Référence	Contact NAPL/eau (Guide CIDSIR, Côme et al., 2005)	Essais de percolation pour l'estimation de cinétiques de dissolution de NAPL (guide CIDSIR, Côme et al., 2005)
Matrice	Sols	Sols
Origine	France	France
Contexte d'application - Objectifs principaux	<p>Estimer les concentrations d'équilibre dans l'eau pour une pollution multi-composés, en cas de présence de NAPL.</p> <p>Cet essai nécessite de disposer d'un échantillon de NAPL (NAPL échantillonné directement dans un piézomètre ou une cuve, ou extrait d'un échantillon de sol/sédiment fortement pollué). Le protocole décrit ici a été développé dans le cadre du projet CIDSIR relatif à l'étude de la dissolution des hydrocarbures pétroliers dans les eaux souterraines.</p>	<p>Deux types d'essais sont proposés :</p> <ul style="list-style-type: none"> • une percolation en colonne sur une durée courte vis-à-vis de la durée caractéristique du processus de dissolution mais dans des conditions jugées proches de celles du site (échantillon de sol non remanié carotté sous gaine, vitesse et chimie de la nappe similaires aux conditions de site), pour évaluer le transfert eau/NAPL au temps t de l'étude. Le temps caractéristique de la dissolution sur site étant généralement de l'ordre de la décennie, il est vain de chercher à étudier en laboratoire le comportement à long terme du polluant. Ces percolations peuvent néanmoins renseigner sur le transfert eau/NAPL au temps t de l'étude, en considérant que le processus est quasi-stabilisé à une échelle de temps à définir par d'autres moyens ; • une percolation en colonne sur milieu reconstitué menée sur la durée du processus de dissolution pour comprendre les mécanismes et évaluer l'évolution des transferts dans des conditions particulières.
Durée de l'essai	# 7 j	<ul style="list-style-type: none"> • Percolation sur une durée courte : quelques jours • Percolation sur la durée du processus de dissolution : plusieurs semaines à plusieurs mois
Durée totale (essai et rapport d'essai)	# 15 j	<ul style="list-style-type: none"> • Percolation sur une durée courte : # 2 semaines • Percolation sur la durée du processus de dissolution : plusieurs semaines à plusieurs mois
Prestataire	Certains laboratoires commerciaux	Laboratoire spécialisé
Interprétation des essais	Généralement non fournie	Doit être fournie

6 Références

- Abollino, O., Malandrino, M., Giacomino, A. et Mentasti, E. (2011). The role of chemometrics in single and sequential extraction assays: A review. Part I. Extraction procedures, uni- and bivariate techniques and multivariate variable reduction techniques for pattern recognition. *Analytica Chimica Acta*, 688(2), 104-121. doi:10.1016/j.aca.2010.12.020
- Adriano DC, Wenzel WW, Vangronsveld J, Bolan NS. (2004). Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma*. 122: 121-142.
- Alloway BJ (2012). *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*: Springer Netherlands.
- Alzieu, C., A. Abarnou, P. Bassoullet, B. Boutier, J.-F. Chiffolleau, I. Crenn, A. Derrien, E. Erard- Le Denn, M. Gourmelon, J.-F. Guillaud, R. Silva Jacinto, P. Le Cann, F. Le Guyader, P. Le Hir, J. L'Yavanc, J.-L. Mauvais, D. Menard, P. Michel, Y. Monbet, M. Pommepeuy and F. Quiniou (1999). *Dragage et environnement marin : état des connaissances*, IFREMER.
- ATSDR (1995). *Toxicological profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* (édité par P. H. S. US Department of Health and Human Services). Atlanta, GA, USA.
- Audry S., Blanc G. and Schäfer J. (2005), The impact of sulphide oxidation on dissolved metal (Cd, Zn, Cu, Cr, Co, Ni, U) inputs into the Lot-Garonne fluvial system (France). *Applied Geochemistry*, 20, 919-931.
- AXELERA (2013). *PCB Axelera (Guide Externe)*.
- Benremita, H. (2002). *Approche Expérimentale et Simulation Numerique du Transfert de Solvants chlorés en Aquifère Alluvial Contrôlé*. HAL. Université Louis Pasteur e Strasbourg.
- Bertrand, J. C., Doumenq, P., Guyoneaud, R., Marrot, B., Martin-Laurent, F., Matheron, R., ... Soulas, G. (2012). *Écologie microbienne appliquée et dépollution - les micro-organismes acteurs majeurs de l'élimination des pollutions*. Presse Universitaires de Pau et des pays de l'Adour.
- Blanc, C., Lefevre, F., Boissard, G., Scamps, M. et Hazebrouck, B. (2012). *Guide de réutilisation hors site des terres excavées en technique routière et dans des projets d'aménagement*. BRGM/RP-60013-FR. 53 p.
- Blanchard C. *Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués: haracterization of the potential mobilization of inorganic pollutants in polluted soils*, 2000.
- Braud, A. (2007). *Procédé de phytoextraction couplé à la bioaugmentation d'un sol agricole polycontaminé par du chrome, du mercure et du plomb*. Thèse, Université de Haute-Alsace.
- Brion, D., Pelletier, E., (2005). Modeling PAHs adsorption and sequestration in freshwater and marine sediments. *Chemosphere* 61, 867-876.
- Brooks, R. H., Corey, A. T. (1964). *Hydraulic properties of porous media*. *Hydrol Pap Fort Collins CO Colo State Univ*. Colorado State University.
- Buekers J., Van Laer L., Amery F., Van Buggenhout S., Maes A., Smolders E. (2007). Role of soil constituents in fixation of soluble Zn, Cu, Ni and Cd added to soils. *European J. Soil Science*, Vol 58, 6, 1514-1524.
- Burdine, N.T. (1953). Relative permeability calculations from pore size distribution data. *Journal of Petroleum Technology*, 5, 71-78.
- Callender E. (2003). Heavy metals in the environment-historical trends. *Treatise on geochemistry* 9: 67-105.
- Calmano W, Hong J, Förstner U. (1993). Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Technische Universität Hamburg-Harburg*.
- Calvet, R. (2003a). *Le sol - Propriétés et fonctions Tome 1: Constitution et structure, phénomènes aux interfaces* (édité par FRANCE AGRICOLE / DUNOD).
- Calvet, R. (2003b). *Le sol Propriétés et fonctions - Tome 2: Phénomènes physiques et chimiques. Applications agronomiques et environnementales*. (édité par E. F. Agricole).

Charrasse, B. (2013). *Comportement à long terme, caractérisation opérationnelle et évaluation environnementale des contaminants organiques des sédiments de dragage*. HAL. Université d'Aix-Marseille.

Chatain, V. (2004). *Caractérisation de la mobilisation potentielle de l'arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère*. INSA de Lyon.

Côme JM., Quintard, M., Schäfer, G., Mosé, R., Delaplace, P., Haeseler, F. (2006). *Modélisation du devenir des composés organique-chlorés aliphatiques dans les aquifères*. Guide Méthodologique. Projet MACAOH. www.ademe.fr/publication

Côme, JM., Burghoffer, P., Danquingy, C., Emonet-Gauthier, A., Getto, D., Haeseler, F., Schäfer, G. (2005). *CIDISIR- Quantification des cinétiques de dissolution sur sites réels - hydrocarbures pétroliers et dérivés halogénés*. Guide méthodologique. Ministère de la Recherche-Programme RITEAU.

CONCAWE (1980). *Sludge farming : a technique for the disposal of oily refinery wastes. Rapport No 3/80*.

Cornu, S., Clozel, B. (2000). Extractions séquentielles et spéciation des éléments trace métalliques dans. *Etude et Gestion des Sols*, 7(3), 179-189.

Delmas-Gadras C, Astruc M, Legret M (2000). Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment en domaine routier. Université de Pau et des Pays de IA. [s.n.].

Deneux-Mustin, S., S. Roussel-Debet, C. Mustin, P. Henner, C. Munier-Lamy, C. Colle, J. Berthelin, J. Garnier-Laplace and C. Leyval (2003). *Mobilité et transfert racinaire des éléments en traces : influence des micro-organismes du sol*. Tec & Doc, Paris, France.

DGPR (2017) Guide de valorisation hors site des terres excavées issues de sites et sols potentiellement pollués dans des projets d'aménagement (11/2017).

DGPR (2017). Note Ministérielle du 19/04/2017 et son annexe Méthodologie nationale de gestion des sites pollués.

Durand C.(2002) Caractérisation physico-chimique des produits de l'assainissement pluvial. Origine et devenir des métaux traces et des polluants organiques. Université de Poitiers. Université de Poitiers, Poitiers, 268 p.

Eggleton J, Thomas KV. (2004). A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International*.; 30: 973-980.

El Ganaoui, O. 2002. Modélisation de la dynamique sédimentaire pour les transferts des radionucléides dans les cours d'eau. Th. Doctorat Université de la Méditerranée Aix-Marseille II, Ecole Supérieure de Mécanique de Marseille, 201 pp.

FDEP (2009). *Guidance for Determining Leachability by Analysis of SPLP Results. Bureau of Waste Cleanup Program & Technical Support Section*.

Gadd GM. (2004). Microbial influence on metal mobility and application for bioremediation. *Geoderma*. 122:109-119.

Gao, Y.Z., Zhu, L.Z., (2004). Plant uptake, accumulation and translocation of phenanthrene and pyrene in soils. *Chemosphere* 55, 1169–1178

Gelhar, L. W., Axness, C. L. (1983). Three-dimensional stochastic analysis of macrodispersion in aquifers. *Water Resources Research*, 19(1), 161–180.

Geller, J. T., Hunt, J. R. (1993). Mass transfer From Nonaqueous Phase Organic Liquids in Water-Saturates Porous Media. *Water Resources Research*, 29(4), 833-845.

Gleyzes, C., Tellier, S. et Astruc, M. (2002). Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: A review of sequential extraction procedures. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 21(6-7), 451-467. doi:10.1016/S0165-9936(02)00603-9

Gujisaitte, V. (2008). *Transport Réactif en Milieux Poreux non Saturés*. Th. Doctorat U. Nancy

Hanser O. (2015). La matière organique dissoute issue de sols contaminés par des goudrons de houille : vers une meilleure compréhension de sa nature et de sa réactivité. Th. U. Lorraine

- Hlaváčková, P. (2005). Évaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies. Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- Isaure, M.-P. (2001). Spéciation et transfert du zinc dans un dépôt de sédiment de curage contaminé : évolution le long du profil pédologique. Thèse, Université de Grenoble.
- Jing, C., Liu, S., Korfiatis, G. P. et Meng, X. (2006). Leaching behavior of Cr(III) in stabilized/solidified soil. *Chemosphere*, 64(3), 379-385. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.12.039
- Jing, C., Meng, X., Korfiatis, G. P. (2004). Lead leachability in stabilized/solidified soil samples evaluated with different leaching tests. *Journal of Hazardous Materials*, 114(1-3), 101-110. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.07.017
- Kaskasian, S., Gaudet, J. P., Chastanet, J., Decung, F., Angulo-Jaramillo, R., Szenknect, S., Côme JM. Krimissa, M. (2009). *Evaluation des temps de Transfert, dans la zone Non Saturée des sols, de contaminants dissous ou particulaires*. Projet ANR/TRANSAT.
- Kosson DS., van der Sloot HA., Sanchez F., Garrabrants AC, (2002). An Integrated Framework for Evaluating Leaching in Waste Management and Utilization of Secondary Materials. *Env Eng Sc.*, Vol 19, No 3.
- Lanthaler, C. (2004). *Lysimeter Stations and Soil Hydrology Measuring Sites in Europe-Purpose, Equipment*. School of Natural Sciences, Karl-Franzens-University Graz. Karl-Franzens-University Graz.
- Legret M., Colandini V., Demare D., Balades JD., Madiec H. (1994). Pollution par les métaux lourds liée à l'infiltration des eaux de ruissellement urbaines dans une chaussée poreuse à structure réservoir. *Env. Technology*, Vol 15, 12, 1183-1191.
- Le Guern, C., Béchet, B., Gujisaite, V., Lotram, Y., Bouzit, M., Guérin, V., ... Guyonnet, D. (2012). *OPUSS - Modélisation du transport de polluants dans les sols et sous-sol en milieu urbain - état de l'art et usages en France*. BRGM/RP-60997-FR.
- Lenhard, R. J., Parker, J. C. et Kaluarachchi, J. J. (1989). A model for hysteretic constitutive relations governing multiphase flow 3. Refinements and numerical simulations. *Water Resources Research*, 25(7), 1727-1736.
- Lester, J. N. (1987). *Heavy metals in waste water and sludge treatment process*. United States : OSTI.GOV.
- Ling, W.T., Xu, J.M., Wang, H.Z., Gao, Y.Z., 2005. Sorption of dissolved organic matter and its effects on the atrazine sorption on soils. *J. Environ. Sci.* 16, 478-482.
- Lions J. (2004). Etude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt: expérimentations, étude in situ et modélisations. École Nationale Supérieure des Mines de Paris..
- Long E.R., Chapman P.M. (1985). A Sediment Quality Triad: Measures of sediment contamination, toxicity and infaunal community composition in Puget Sound. *Marine Pollution Bulletin*. 16, 10, 405-415.
- Lors C., Tiffreau C., Laboudigue A., 2004. Effects of bacterial activities on the release of heavy metals from contaminated dredged sediment. *Chemosphere*, Vol 56, 6, 619-630.
- Lopez-Sanchez J.F., Rubio R., Rauret G. (1993). Comparison of Two Sequential Extraction Procedures for Trace Metal Partitioning in Sediments. *Int. J. Env. Anal. Chemistry*. 51(1-4)
- Loustau-Cazalet, M (2012). Caractérisation physico-chimique d'un sédiment marin traité aux liants hydrauliques : Évaluation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques. Thèse de l'INSA de Lyon. 218 p.
- Lu Y., Pignatello J.J., (2004). Sorption of Apolar Aromatic Compounds to Soil Humic Acid Particles Affected by Aluminum(III) Ion Cross-Linking. *J. Env Quality*, Vol 33, No 44, 1314-1321
- Mallee, F. M. et Blanch, H. W. (1977). Mechanistic model for microbial growth on hydrocarbons. *Water environment research. Research*, 19, 1793-1816.
- Manceau A, Marcus MA, Tamura N. (2002). Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*; 49: 341-428.
- Manicioppi, L., Padox, J.-M. et Hennebert, P. (2010). *Qualité chimique des sédiments fluviaux en France. Synthèse des bases de données disponibles*. INERIS.

- Masscheleyn P.H., Delaune R.D., Patrick W.H, (1991). Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Env. Sc & Tech.*, 25(8), 1414-1419
- Meima, J. A., R. D. van der Weijden, T. T. Eighmy and R. N. J. Comans (1998). Carbonation processes in municipal solid waste incinerator bottom ash and their effect on the leaching of copper and molybdenum. *Applied Geochemistry* 17 (12), 1503-1513.
- Michel J. (2009). Transport d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de métaux dans les sols non saturés. Thèse U. lorraine
- Moudilou E., (2000). Cinétiques et mécanismes de relargage des métaux lourds présents en traces dans les matrices cimentaires. Th. ISTO, Orléans
- Mualem, Y. (1976). A new model for predicting hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resources Research*, 12(3), 513–522. doi:10.1029/WR012i003p00513
- Mulligan C.N., Yong R.N., Gibbs B.F., (2001). Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology*, 60(1-4), 193-207
- Murphy, E.M., Zachara, J.M., Smith, S.C., (1990). Influence of mineralbound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 24, 1507–1516.
- Nirel P.M.V., Morel F.M.M. (1990). Pitfalls of sequential extractions. *Water Research*, 24, 8, 1055-1056
- Okoro, H. ., Tatoki, O. S., Adekola, F. A., Ximba, B. J., Snyman, R. G. (2012). A Review of Sequential Extraction Procedures for Heavy Metals Speciation in Soil and Sediments. *Open Access Scientific Reports*, 1(2), 1-7. doi:10.4172/scientificreports.1
- Pareilleux, A. (1978). *Croissance de microorganismes sur hydrocarbures : contribution à l'étude du mécanisme de transfert*. Univ. P. Sabatier, Toulouse.
- Pierce M.L., Moore C.B., (1982). Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Research*, 16(7), 1247-1253.
- Quevauviller P., Rauret G., Mantau H., Ure A.M., Rubio R., Lopez-Sanchez J.F., Fiedler H.D., Griepink B., (1994). Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Fresenius J. Anal. Chemistry*. 349, 12, 808-814.
- Rainbow PS. Trace metal concentrations in aquatic invertebrates: why and so what? *Environmental Pollution* 2002; 120: 497-507.
- Rainbow PS. Trace metal bioaccumulation: Models, metabolic availability and toxicity. *Environment International* 2007; 33: 576-582.
- Ramaroson J., (2008). Calcination des sédiments de dragage contaminés. Etudes des propriétés physico-chimiques. Th. INSA Lyon
- RECORD (2002). Caractérisation de la mobilisation de polluants inorganiques présents dans les sols pollués. N° 00-0505/2A, 64 p.
- RECORD (2017). Gestion et réutilisation de matériaux excavés. Comment favoriser l'économie circulaire ? N° 15-0159/1A, 124 p.
- Rollin C, Quiot, F., Hazebrouck, B., Bureau, J. (2009). Base de données de paramètres de sorption et biodégradation de substances organiques BDP SORP-BIO. *INERIS DRC-08-94669-14994A*. www.ineris.fr/transpol/
- Saison, C., Perrin-Ganier, C., Amellal, S., Morel, J.L., Schiavon, M., 2004. Effect of metals on the adsorption and extractability of 14Cphenanthrene in soils. *Chemosphere* 55, 477–485
- Sangely, M. (2010). *Dégradation biologique des polychlorobiphényles*. INP Toulouse.
- Scott, P. S., Farquhar, G. J. et Kouwen, N. (1983). Hysteretic effects on net infiltration. In *Advances in Infiltration/ American Society of Agricultural Engineers* (p. 163-170). St. Joseph, MI.
- Seby F., Benoit-Bonnemason C., Tessier E., Alzieu C., Aqua JL., Sannier L., Donard FX, (2009). Etude de l'évolution des formes chimiques des métaux dans des sédiments marins dragués stockés à terre. *Paralia*, Vol 2
- Serpaud B, Al-Shukry R, Casteignau M, Matejka G. (1994). Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. *Revue des Sciences de l'eau*; 7: 343-365.

- Skoog D.A., West D.M., Holler J., 1997. *Fundamentals de quimica analitica*. Vol 2., 4 ed., Editorail Reverté, SA
- Shiowatana J., McLaren RG., Chanmekha N., Samphao A. (2001). Fractionation of Arsenic in Soil by a Continuous-Flow Sequential Extraction Method. *Journal of Environmental Quality*, Vol. 30 No. 6, 1940-1949.
- Sigg, L., P. Behra and W. Stumm (2000). *Chimie des milieux aquatiques : chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*. DUNOD, Paris, France.
- Spark, K.M., Swift, R.S., (2002). Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. *Sci. Total Environ.* 298, 147-151
- Tessier, A, Campbell, P. G. C. et Bisson, M. (1979). Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844-851. doi:10.1021/ac50043a017
- Tessier A, Campbell PGC, Carignan R (1990). Influence du pH sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux. *Techniques sciences méthodes, génie urbain génie rural*; 2: 69-73
- Totsche, K. U., Jann, S. et Kögel-Knabner, I. (2006). Release of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, dissolved organic carbon, and suspended matter from disturbed NAPL- contaminated gravelly soil material. *Vadose Zone Journal*, 5(1), 469-479.
- UPDS (2016). *Pollution concentrée - Définition, outils de caractérisation et intégration dans la méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués*. 75 p.
- van der Sloot, H. A. (1996). Developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert wastes using laboratory leaching tests and field verification. *Waste Management* 16 (1-3), 65-81.
- van der Sloot, H. A., L. Heasman and P. Quevauviller (1997). Harmonization of leaching /extraction tests. Elsevier, Amsterdam, Pays-Bas.
- van Genuchten, M. T. (1980). A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44(5), 892-898. doi:10.2136/sssaj1980.03615995004400050002x
- Vansimayes C. (2011). Comportement à long terme de dépôts de sédiments de curage. Approche mécanistique du transfert de métaux en milieu poreux non saturé. Th. Mines de Douai / U. Lille
- Zhang, M.K., Ke, Z.X., 2004. Copper and zinc enrichment in different size fractions of organic matter from polluted soils. *Pedosphere* 14, 27-36

**CARACTERISATION DU POTENTIEL DE MOBILITE
DES POLLUANTS ORGANIQUES ET INORGANIQUES
DANS LES SOLS ET SEDIMENTS**

**TACHE 2 - IDENTIFICATION DES OUTILS DE MODELISATION POUR
INTERPRETER DES DONNEES DE LIXIVIATION**

RAPPORT FINAL

novembre 2018

J.-M. CÔME, D. ESRAEL - BURGEAP
L. GONZALEZ, S. BISONE, J. MÉHU, E. VERNUS - PROVADEMSE



Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

Remerciements :

Le consortium en charge de l'étude remercie les experts suivants pour les échanges ayant nourri ce rapport : Claire Alary (IMT Lille-Douai), Denise Blanc (INSA Lyon / DEEP) et Jean-Louis Morel (GISFI).

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :

RECORD, Caractérisation du potentiel de mobilité des polluants organiques et inorganiques dans les sols et sédiments, 2018, 208 p, n°16-0158/1A

- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

Comité de suivi de l'étude :

Baptiste ANGER – EDF, Rémy BAYARD – INSA de LYON / RECORD, Bénédicte COUFFIGNAL – RECORD, Thierry DELLOYE – SOLVAY, Martin GABORIAU – SNCF, Fabien LAURENT – SOLVAY, Agathe LE BOCQ – EDF, Aurélie MARTIN – SNCF, Philippe MONIER – TOTAL, Hélène ROUSSEL – ADEME.

© RECORD, 2018

Resumé

L'objectif général de l'étude est la réalisation d'une mise à jour de l'état de l'art sur les différentes méthodologies d'évaluation de la mobilité des polluants organiques et inorganiques dans les sols et sédiments et les outils de modélisation associés. L'inventaire critique des méthodologies et outils disponibles a vocation à nourrir la constitution d'une « boîte à outils », laquelle s'appuie également sur des essais de mise en œuvre. L'étude s'articule autour de 4 tâches :

- Tâche 1 - Etat de l'art des procédures d'évaluation de la mobilité des polluants organiques et inorganiques dans les sols et sédiments pollués
- Tâche 2 - Identification des outils de modélisation pour interpréter des données de lixiviation
- Tâche 3 - Développement d'une procédure d'évaluation, essais de mise en œuvre
- Tâche 4 - Propositions méthodologiques

La Tâche 2, qui fait l'objet de ce rapport, consiste à identifier dans la littérature des logiciels utiles à l'interprétation des essais de mobilité et à fournir des éléments d'aide à la décision concernant le choix et la mise en œuvre des logiciels. Le rapport est structuré autour de trois types de logiciels : pour interpréter des résultats d'essais sans usage de modélisation mathématique, pour modéliser des essais statiques, pour modéliser des essais dynamiques. Le rapport présente par ailleurs des considérations pratiques sur la mise en œuvre des logiciels, en particulier une enquête auprès de donneurs d'ordre, de prestataires et de laboratoires de recherche sur l'utilisation des logiciels.

Mots clés : procédures d'évaluation, essai de mobilité, polluants organiques, polluants inorganiques, sols pollués, sédiments pollués, lixiviation, percolation, lysimètre, outils de modélisation, solution analytique, code numérique.

Summary

The main objective of this study is to conduct an updated review of the different methodologies commonly used to assess the organic and inorganic pollutants mobility in soils and sediments. Moreover, the predictive modeling tools used to simulate the experimental data are also described. The critical inventory of available methodologies and modeling tools aims to define a "toolbox", which also included application tests.

The study is based on four tasks:

- Task 1 - Review of methodologies to assess the mobility of organic and inorganic Pollutants in Polluted Soils and Sediments
- Task 2 - Modeling tools identification to understand the pollutants leaching behavior data
- Task 3 - Development of an assessment approach and tests application
- Task 4 - Methodological proposals

The task 2 consists of identifying softwares useful for interpreting mobility tests and providing decision support for the choice and implementation of softwares. The report is structured around three types of software: i) to interpret test results without the use of mathematical modeling, ii) to model static tests, iii) to model dynamic tests. The report also presents practical considerations on the implementation of software, in particular a survey of principals, service providers and research laboratories on the use of software.

Keywords: assessment methodologies, mobility test, organic pollutants, inorganic pollutants, soils, sediments, static test, dynamic test, compliance test, characterization test, simulation test.

Glossaire

Les définitions des termes cités ici sont issues dans la mesure du possible de normes (lesquelles sont mentionnées en fin de définition) et le cas échéant de la littérature scientifique ou technique.

Comportement à la lixiviation : émission, à partir d'un sol ou d'un matériau de type sol, de constituants qui traversent la surface extérieure d'un sol ou d'un matériau de type sol, tel que spécifié dans le cadre du scénario considéré dans une période de temps spécifique (ISO 11074 :2006)

Echantillon pour essai : échantillon préparé à partir de l'échantillon pour laboratoire et duquel des prises d'essai sont prélevées pour essai ou analyse (EN 12457 :2002)

Echantillon pour laboratoire : échantillon ou sous-échantillon(s) envoyé(s) au laboratoire ou reçu(s) par celui-ci (EN12457 :2002)

Eluat : solution récupérée après un essai de lixiviation d'un sol en contact avec une solution lixivante (ISO 11074 :2006)

Equilibre local (EL) : l'équilibre local désigne un état d'équilibre qui est atteint en chaque section de la colonne durant la percolation effective.

Essai de lixiviation : essai au cours duquel un matériau est mis en contact avec un lixiviant dans des conditions strictement définies et durant lequel certains des constituants du matériau sont extraits

Essai de lixiviation en bâchée unique : essai de lixiviation au cours duquel une quantité fixée de matériau est lixiviée en une seule étape avec une quantité fixée de lixiviant. (EN12457 :2002)

Essai de lixiviation en bâchées multiples : essai de lixiviation comportant deux ou plusieurs extractions successives de la même portion de matériau par un nouvel apport de lixiviant. (EN12457 :2002)

Essai multiparamétrique : essai dont le but est de mesurer l'influence de paramètres spécifiques interdépendants sur le relargage à partir d'un sol ou d'un matériau de type sol, dans le cadre du scénario considéré

Essai paramétrique : essai dont le but est de mesurer une propriété intrinsèque d'un sol ou d'un matériau de type sol, ou de mesurer l'influence d'un paramètre spécifique sur le relargage à partir d'un sol ou d'un matériau de type sol, dans le cadre du scénario considéré. (ISO 11074 :2006)

Essai de simulation : essai visant à simuler l'effet combiné de différents paramètres sur le relargage, dans le cadre du scénario considéré (ISO 11074 : 2006)

Lixiviation : dissolution et mouvement de substances dissoutes causés par le mouvement et la qualité (pH et force ionique, par exemple) de l'eau ou d'autres liquides dans le sol ou le matériau de type sol. (ISO 11074 :2006)

Lixiviant : liquide utilisé lors d'un essai de lixiviation (ISO 11074 :2006)

Lysimètre : montage expérimental à grande échelle destiné à simuler des conditions d'exposition propres à un scénario, dans des conditions plus contrôlées que dans des conditions sur site en vraie grandeur. (ISO 11074 :2006)

Matériaux du sol : déblais, résidus de dragage, sols synthétiques, sols traités et matériaux de remblayage. (ISO/TS 21268-3)

Matériau granulaire (ou fragmenté) : matériau solide n'étant pas monolithique. Il ne s'agit pas d'un gaz, d'un liquide ou d'une boue. (ISO/TS 21268-3)

Matériaux monolithiques : matériau dont l'intégrité sur une période de temps donnée est assurée par des dimensions minimales prédéfinies ainsi que des propriétés physiques et mécaniques. (EN12457 :2002)

Modèle comportemental : ensemble de relation entre, d'une part, le comportement à la lixiviation, et, d'autre part, les conditions pertinentes du scénario envisagé (en particulier la période spécifiée) et les propriétés pertinentes du déchets considéré (EN 12920 :2006)

Non équilibre local (NEL) : cette situation se traduit par une concentration dans le lixiviant inférieure à la concentration pour la situation d'équilibre local, correspondant à une dynamique complexe d'échanges entre la phase solide et le lixiviant. Un modèle non-équilibre local inclut le cas d'équilibre local comme cas limite, l'inverse n'étant pas vrai.

Percolation : transport d'eau d'infiltration à travers une couche de sol ou de matériau de type sol. (ISO 11074 :2006)

Pollution résiduelle : substances restant dans le milieu souterrain après un traitement (UPDS, 2016) (Blusseau et al., 2016)

Prise d'essai : quantité d'échantillon pour essai, de masse ou de volume généralement connu, prélevé pour l'analyse (définition IUPAC) (EN12457:2002)

Rapport liquide/solide (rapport L/S) : rapport entre le volume total de liquide (L, en litres), qui est en contact avec le matériau du sol au cours de l'extraction, et la masse sèche de l'échantillon (S, en kg de matière sèche). Le rapport L/S est exprimé en l/kg (ISO 11074 :2006)

Relargage : émission, à partir d'un déchet, de constituants qui passent à travers la surface externe d'un volume de déchet, comme spécifié dans le scénario considéré (EN 12920 :2006)

Rapport liquide/surface (rapport L/A) : rapport entre le volume total de liquide (L, en litres), qui est en contact avec le matériau du sol au cours de l'essai et la surface du matériau en contact avec l'éluat

Scénario : description d'un ensemble de conditions normales et exceptionnelles applicables à un mode d'élimination ou à une utilisation de sol ou de matériau de type sol, pour la détermination du comportement à la lixiviation, à un horizon de temps spécifié. (ISO 11074 :2006)

Taux d'humidité (TH) : rapport, exprimé en pourcentage, entre la masse d'eau contenue dans le matériau et la masse sèche correspondante du matériau. Le calcul du taux d'humidité repose sur la masse du résidu sec. (EN12457 :2002)

Teneur en matière sèche (TS) : rapport, exprimé en pourcentage, entre la masse du résidu sec et la masse brute correspondant. (EN12457:2002)

Terme source : ensemble d'informations caractérisant le relargage de constituants à partir d'un sol ou d'un matériau de type sol (ISO/DIS17402)

Terme transfert : ensemble d'informations caractérisant le transfert du terme source à travers le sol et/ou les eaux souterraines (ISO/DIS17402)

Terre excavée : sol excavé, qui peut comporter des remblais hétérogènes apportés au fil des ans.

Sommaire Tâche 2

Resumé	3
Glossaire	4
Sommaire	6
1 Introduction	7
1.1 Objectifs de l'étude et de la Tâche 2	7
1.2 Expression des besoins du Comité de suivi de l'étude	7
1.3 Méthodologie pour la Tâche 2.....	8
1.4 Organisation du rapport	10
2 Interprétation de résultats d'essais sans usage de modélisation mathématique (niveau 0).....	11
3 Modélisation d'essais statiques (niveau 1).....	12
3.1 Composés organiques	12
3.1.1 Essais de lixiviation statiques	12
3.1.2 Essais d'équilibre NAPL/eau	13
3.1.3 Calcul de répartition des polluants dans les différentes phases à partir d'analyses d'échantillons de sols	14
3.1.3.1 Approches simplifiées	14
3.1.3.2 Logiciels disponibles pour des approches plus complètes.....	15
3.2 Composés inorganiques	20
3.2.1 Essais de lixiviation statiques	20
3.2.2 Exemples d'utilisation de logiciels pour modéliser des essais statiques de lixiviation	21
4 Modélisation d'essais dynamiques (niveau 2).....	23
4.1 Considérations méthodologiques	23
4.2 Polluants organiques	23
4.2.1 Logigramme d'aide au choix d'un logiciel	23
4.2.2 Données nécessaires à la mise en œuvre des logiciels	26
4.2.3 Origine des données nécessaires à la modélisation	27
4.3 Polluants inorganiques.....	28
4.3.1 Exemples d'application de modélisations d'essais en colonne	29
4.3.2 Modélisation à l'échelle de site/lysimètre	29
4.4 Polluants mixtes	30
5 Considérations pratiques sur la mise en œuvre de logiciels	32
5.1 Méthodologie de mise en œuvre des outils de modélisation	32
5.2 Occurrence d'utilisation des logiciels.....	34
5.2.1 Le projet OPUSS	34
5.2.2 Enquête menée dans le cadre de l'étude.....	35
5.3 Benchmark entre logiciels.....	36
5.3.1 Projet TRANSPOL.....	36
5.3.2 Projet MACAOH.....	38
6 Références	40
7 Annexes.....	43

1 Introduction

1.1 Objectifs de l'étude et de la Tâche 2

L'objectif général de l'étude est la réalisation d'un état de l'art sur les différentes méthodologies d'évaluation de la mobilité des polluants organiques et inorganiques dans les sols et sédiments continentaux et les outils de modélisation utilisés pour l'interprétation des données de lixiviation. Cet inventaire critique a vocation à nourrir la constitution d'une « boîte à outils » d'essais de mobilité et d'outils de calcul, laquelle s'appuie également sur la mise en œuvre à titre illustratif d'essais.

Le livrable principal de l'étude est un rapport de propositions méthodologiques sur les procédures d'évaluation de la mobilité des polluants à l'intention des donneurs d'ordre et des prestataires.

L'étude s'articule autour de 4 tâches :

- Tâche 1 - Etat de l'art des procédures d'évaluation de la mobilité des polluants organiques et inorganiques dans les sols et sédiments pollués
- Tâche 2 - Identification des outils de modélisation pour l'interprétation des données de lixiviation
- Tâche 3 - Développement d'une procédure d'évaluation, essais de mise en œuvre
- Tâche 4 - Propositions méthodologiques sur les procédures d'évaluation de la mobilité des polluants organiques et inorganiques

La Tâche 2, qui fait l'objet de ce rapport, consiste à identifier dans la littérature des logiciels d'aide à l'interprétation des essais de mobilité et à fournir des éléments d'aide à la décision concernant le choix et la mise en œuvre des logiciels.

La littérature consultée comprend des guides de modélisation, des travaux de recherche en France et à l'international, des descriptifs de logiciels ainsi que études menées dans un cadre commercial. La littérature consultée a trait à différents domaines, dont les principaux sont les sols pollués et les déchets. En termes méthodologique, les travaux menés se sont appuyés sur l'identification de problématiques considérées comme prioritaires par les membres du comité de suivi de l'étude. Par ailleurs, le consortium en charge de l'étude a sollicité plusieurs experts pour donner leur avis sur le rapport et contribué à l'enquête logiciels décrite § 5.2.2 : Claire Alary (IMT Lille-Douai), Denise Blanc (INSA Lyon / DEEP) et Jean-Louis Morel (GISFI).

1.2 Expression des besoins du Comité de suivi de l'étude

L'expression des besoins du Comité de suivi de l'étude, précisée lors de la réunion de cadrage du 18/10/2016 et des échanges écrits qui ont suivis, peut se résumer comme suit :

- Préciser les outils de modélisation disponibles pour interpréter les essais en laboratoire mais également les outils de modélisation utiles à l'échelle d'un site (sans calibration sur des essais de mobilité en laboratoire)
- Privilégier les outils commerciaux vis-à-vis des outils de recherche
- Préciser les données de laboratoire utiles pour réaliser les modélisations
- Discuter l'utilité des essais de mobilité en laboratoire vs une approche par modélisation sans essais
- Donner la priorité aux sols pollués vis-à-vis des sédiments (rappelons que le périmètre de l'étude est limitée aux sédiments continentaux)
- Pollutions mixtes organiques/inorganiques : elles semblent relativement marginales pour les sols pollués. L'étude tentera de d'identifier des situations typiques de pollutions mixtes avec/sans interaction significative entre les deux classes de polluant, en y associant des recommandations en termes d'essais de mobilité et de travaux de modélisation
- Donner la priorité aux essais de mobilité sur les logiciels de modélisation dans les tâches d'état de l'art (tâches 1 et 2).

1.3 Méthodologie pour la Tâche 2

La modélisation est principalement abordée dans ce rapport comme un outil d'interprétation des essais de mobilité, en priorité des essais menés en laboratoire mais également des essais menés sur site, en cohérence avec la Tâche 1. Par interprétation, on entend compréhension des processus physiques et chimiques en jeu, avec une confrontation des données mesurées avec les résultats de simulation. La modélisation est également présentée comme un outil de prédiction du comportement à long terme de la pollution, par exemple en simulant différents scénarii de gestion dans le cadre d'un Plan de gestion.

L'objectif de cette tâche n'est pas de faire un inventaire exhaustif de logiciels de modélisation ni un guide d'utilisation des logiciels, mais de proposer des éléments méthodologiques pour aider au choix d'un logiciel et à sa mise en œuvre en fonction d'une schématisation donnée et d'un objectif d'étude. La déclinaison de la schématisation selon le type de polluants et de fonctionnalités à prendre en compte se traduit par la construction de logigrammes comprenant des modèles physiques auxquels sont associés une liste ouverte de logiciels. Pour chacun des modèles physiques, il est ensuite décrit les paramètres nécessaires à la réalisation de simulations ainsi que leur origine (mesure, base de données, calage, ...).

Les polluants pris en compte, dont le choix est structurant pour la construction des modèles physiques et l'identification de logiciels, sont les suivants :

- composés organiques : Hydrocarbures Aliphatiques (HC-ali), Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et Polychlorobiphényles (PCB). Dans la mesure où ces composés sont associés à d'autres composés dans la matrice (sol ou sédiment) pouvant influencer leur impact dans l'éluat, ces derniers seront pris en compte (par exemple, des goudrons de houille ou une coupe pétrolière gazole) ;
- composés inorganiques : l'étude se focalise sur deux groupes de composés métalliques qui présentent globalement un comportement de mobilisation différent : les cations (Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, ...) et les oxyanions (MoO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , $\text{Sb(OH)}_6 \dots$)
- pollutions mixtes organiques/inorganiques : on se limitera à l'identification de quelques situations typiques de pollutions mixtes avec interaction significative entre les deux classes de polluant, les cas sans interaction pouvant être traités par deux logiciels, l'un adapté aux polluants organiques et l'autre adapté aux polluants inorganiques.

Rappelons également que la mobilité des sols et sédiments concerne ici uniquement les transferts dans l'eau. La phase gazeuse est donc exclue. En revanche, compte tenu des propriétés des polluants organiques, la phase NAPL (phase organique) est prise en compte, ainsi que le transfert NAPL/eau (dissolution).

Si la typologie de modélisation proposée s'appuie sur les situations nécessitant de caractériser la mobilité des polluants décrites dans le rapport de Tâche 1, mentionnons que les fonctionnalités prises en compte dans les modèles physiques ne couvrent que partiellement les situations décrites, en particulier la non prise en compte de la phase gazeuse.

Définition de 3 niveaux d'approche logiciels

La présentation des logiciels décrits dans ce rapport est structurée en 3 niveaux :

- **Niveau 0 : interprétation de résultats d'essais sans usage de modélisation mathématique.** Les logiciels associés à ce niveau servent à la communication des résultats dans un rapport (rapport de conformité, ...), la gestion de données ou l'évaluation des impacts environnementaux pour les scénarii étudiés par les essais ;
- **Niveau 1 : modélisation d'essais statiques,** pour évaluer, sans transport de masse, les mécanismes réactifs des polluants (dissolution, désorption, ...) en fonction des paramètres testés (température, pH, Redox, ...). Ces modèles, utiles pour comprendre les mécanismes réactifs, peuvent également être utilisés pour construire des bases de données de paramètres thermodynamiques valorisés pour les modèles de niveau 2. On distingue ici :
 - les composés organiques : les approches calculatoires proposées ont trait d'une part aux essais de lixiviation statiques mais également à l'interprétation d'essais d'équilibre NAPL/eau et de concentrations dans les sols ;

- les composés inorganiques : les réactions entre espèces chimiques sont abordées par les lois de spéciation chimique. Les processus chimiques pris en compte sont la spéciation, l'adsorption/désorption, les échanges d'ions, l'oxydo-réduction, la précipitation/dissolution ;
- **Niveau 2 : modélisation d'essais dynamiques**, pour évaluer le transfert des polluants dans l'eau en tenant compte à la fois du transport de masse et des mécanismes réactifs. Par rapport à la modélisation de niveau 1, cette approche permet d'étudier les effets couplés transport/réactions et d'obtenir des concentrations simulées généralement plus proches des conditions réelles d'un site. C'est également à ce niveau que sont réalisées les éventuelles simulations prospectives, permettant à partir d'une calibration du modèle, d'extrapoler les résultats des essais à différents termes temporels et/ou à une autre échelle spatiale (typiquement celle du site d'étude) et/ou dans différentes conditions aux limites ou imposées. La calibration du modèle peut être réalisée sur différents types d'essais :
 - essais en laboratoire : colonne de percolation ou lysimètre
 - essais sur site : diagnostic de pollution (concentrations dans les sols et les eaux, ...), essai pilote, suivi temporel de la qualité des eaux souterraines, ...
 On distingue ici 3 types de modèles physiques selon les polluants (composés organiques, composés inorganiques, pollutions mixtes).

Ressources bibliographiques

Concernant la revue de la littérature, ce rapport s'est appuyé plus particulièrement sur les guides et autres documents suivants :

- ADEME CaPhéline (Boissard et al., 2012) « Modélisation des écoulements et du transport des éléments traces en zone non saturée »
- ADEME MACAOH (Côme et al., 2007) « Modélisation du devenir des composés organo-chlorés aliphatiques dans les aquifères. Guide méthodologique »
- ANR TRANSAT (Kaskassian et al., 2009) « Evaluation des temps de Transfert, dans la zone Non Saturée des sols, de contaminants dissous ou particuliers »
- BRGM (Lassin et al., 2002) « Essais de comportement des déchets à la lixiviation et modélisation des processus (hydro-physico-chimiques) associés. Etude bibliographique »
- BRGM (Bellenfant et Guyonnet, 2009) « Modélisation des impacts liés à l'utilisation de matériaux alternatifs ou hors spécifications en technique routière »
- BRGM (Burnol, Blanc et Guyonnet, 2004) « Recommandations pour la modélisation des transferts métalliques dans les eaux souterraines »
- BRGM (Burnol et Pianotone, 2006) « Codes de géochimie et de transport : guide pour un bon usage appliqué aux déchets minéraux »
- BRGM-OPUSS (Le Guern et al., 2012) « Modélisation du transport de polluants dans les sols et sous-sol en milieu urbain - Etat de l'art et usages en France »
- INERIS (Rollin et Quiot, 2006) « Éléments traces métalliques - Guide méthodologique - Recommandations pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans le sol et les eaux souterraines »
- INERIS TRANSPOL (INERIS, 2001) « Pollution souterraine : Paramètres et paramétrage des Modèles en écoulement »
- INERIS (INERIS, 2008) « Recommandations relatives au choix entre modèle analytique et numérique dans le cadre de l'étude du transfert de polluants dans les sols et les eaux souterraine »
- RITEAU CIDISIR (Côme et al., 2005) « Quantification des cinétiques de dissolution sur sites réels - Hydrocarbures pétroliers et dérivés halogénés »
- Vanderbilt University- LEAF « Leaching Environmental Assessment Framework- Laboratory Data collection- [LeachXS Lite](#) »
- USEPA (Kosson et al., 2014) « Leaching Test Relationships, Laboratory-to-Field Comparisons and Recommendations for Leaching Evaluation using the Leaching Environmental Assessment Framework LEAF ».

1.4 Organisation du rapport

Le rapport est organisé comme suit :

- Chapitre 2 : interprétation de résultats d'essais sans usage de modélisation mathématique (niveau 0)
- Chapitre 3 : modélisation d'essais statiques (niveau 1)
- Chapitre 4 : modélisation d'essais dynamiques (niveau 2)
- Chapitre 5 : considérations pratiques sur la mise en œuvre des logiciels.

2 Interprétation de résultats d'essais sans usage de modélisation mathématique (niveau 0)

Différents outils informatiques peuvent aider à interpréter des résultats des essais de mobilité. Sur un plan fonctionnel, les plus simples d'entre eux n'incluent pas de modèles au sens mathématique du terme (transport de masse, réactions chimiques entre composés, ...). Ces logiciels ont vocation à comparer les données des essais à des bases de données ou des valeurs de référence, élaborer des figures ou encore produire des rapports d'étude. Ils comprennent des logiciels génériques (Excel, Access, ...) et des logiciels spécifiques.

Parmi les logiciels spécifiques, mentionnons **LeachXS™** développé par le Centre de recherche d'énergie hollandais. Structuré comme un outil de gestion de bases de données pour répondre aux besoins de laboratoire (Figure 1), une version gratuite du logiciel, **LeachXS™ Lite**, est proposé par l'Université de Vanderbilt (Nashville, USA) pour la mise en œuvre de la méthode LEAF (Leaching Environmental Assesment Framework) : le logiciel aide à interpréter les 4 tests (pH-batch, Percolation, Monolithe, Batch séquentiel) de la méthode EPA 1313 à 1316 (SW-846) à partir de fichiers Excel afin d'uniformiser les graphiques/données, d'intégrer les données dans une base de données, et de les comparer aux valeurs réglementaires (Figure 2).

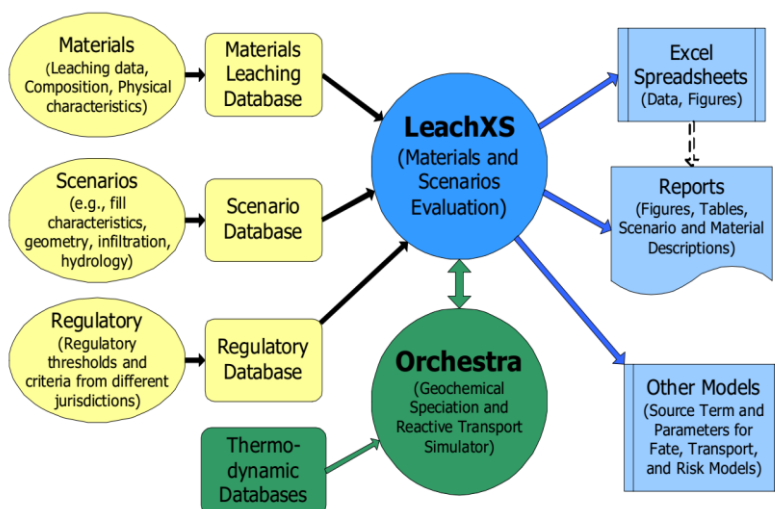


Figure 1 - Présentation des modules associés au logiciel LeachXS (source www.leachxs.com)

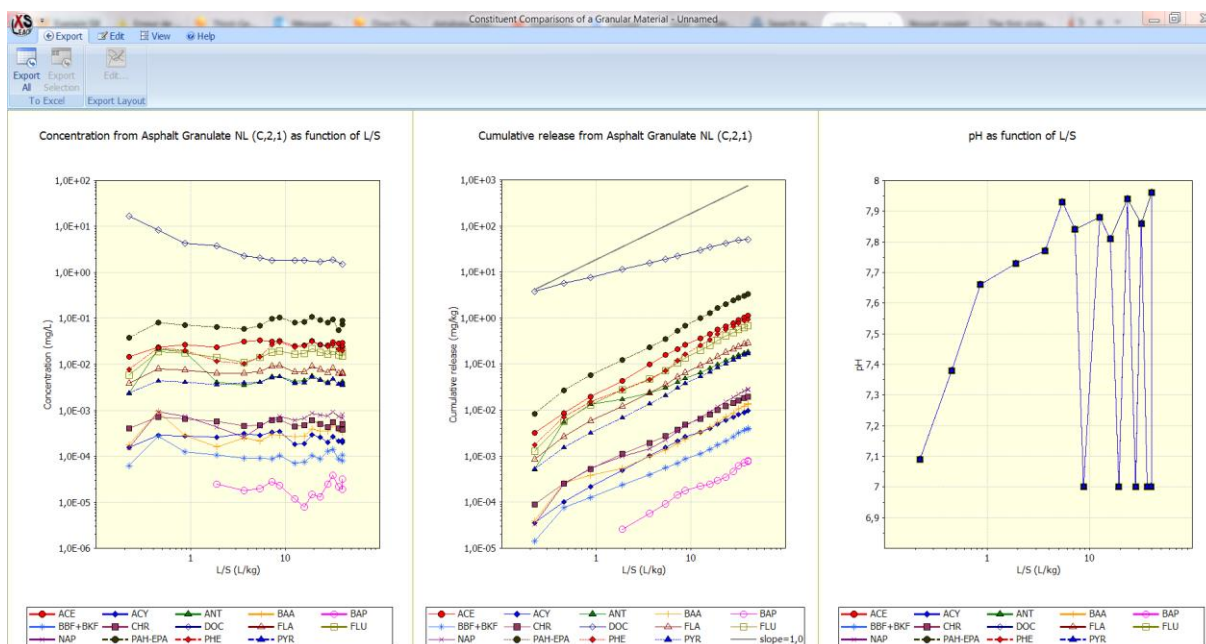


Figure 2 - Exemple de résultats de test de percolation (selon la Norme NEN 7343) fournis par le logiciel LeachXS Lite

3 Modélisation d'essais statiques (niveau 1)

On distingue ici deux approches différentes en fonction du type de polluants.

3.1 Composés organiques

Les essais considérés ici comprennent d'une part des essais de lixiviation statiques, mais également des essais de transfert NAPL/eau et une approche calculatoire de répartition des polluants dans les différentes phases à partir des seules analyses de concentrations en polluants sur des échantillons de sol. Mentionnons que les essais de lixiviation statiques s'adressent en principe exclusivement à des sols ou des sédiments ne contenant pas de NAPL, à la différence des deux autres types d'essais.

3.1.1 Essais de lixiviation statiques

Les essais de lixiviation statiques sont principalement réalisés pour étudier les réactions de composés inorganiques en fonction de différentes conditions du milieu (pH, Eh, rapport L/S, ...). Pour les composés organiques, les codes de spéciation géochimiques peuvent être utiles pour étudier le mécanisme de sorption, de formation de colloïdes en fonction de conditions variables du milieu. Eventuellement, ces essais peuvent s'adresser à la biodégradation (notamment séquentielle), même si la durée généralement courte des essais (1 à quelques jours) ne permet pas d'étudier ce mécanisme.

A la différence des composés inorganiques, les paramètres du milieu semblent avoir un impact moindre sur le transfert sol/eau ou sédiment/eau des composés organiques. Les trois principaux paramètres sont les suivants :

- le pH a peu d'influence sur la désorption/dissolution de composés organiques. Néanmoins, il peut avoir un effet indirect sur la solubilité des HAP en cas de forte augmentation du COD avec le pH (Comans, 2001) (Charrasse, 2013) ;
- la température a peu d'influence sur la solubilité et la désorption des composés organiques dans les conditions des essais (généralement entre 10 et 25°C). Si besoin, des bases des données thermodynamiques prenant en compte l'effet de température sur le transfert des composés organiques sont disponibles, par exemple [Thermo.comV8R6.dat](#) (Le Guern et al., 2012) ou la base incluse dans le logiciel **OREOS** (Chastanet et al., 2012) ;
- le Eh a une influence sur la biodégradation des composés organiques (conditions aérobies vs anaérobies). Ce paramètre est pris en compte de façon indirecte dans certains modèles de biodégradation (formalisme réactionnel variable en fonction du Eh).

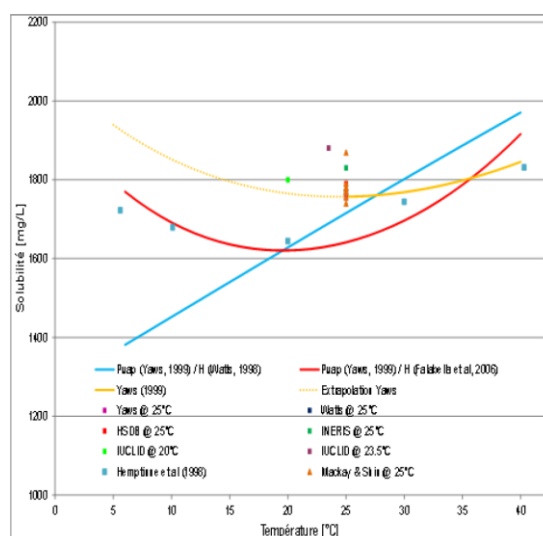


Figure 3 - Influence de la température sur la solubilité du benzène (Chastanet et al., 2012)

3.1.2 Essais d'équilibre NAPL/eau

Ces essais nécessitent de disposer d'un échantillon de quelques dizaines de mL de NAPL (phase organique) échantillonné directement dans un puits (LNAPL ou DNAPL) ou extrait à partir d'un échantillon de sol. L'essai, décrit dans le rapport de Tâche 1 à partir du protocole proposé dans le guide CIDISIR (Côme et al., 2005), consiste à mettre le NAPL en contact avec l'eau pendant un certaine durée et à analyser les concentrations des polluants d'intérêt dans l'eau à différents pas de temps jusqu'à atteinte de la concentration maximale dans l'eau. Cet essai permet donc d'estimer le potentiel maximal de transfert NAPL/eau.

La confrontation des concentrations maximales mesurées dans l'eau avec les concentrations théoriques calculées à partir de la **loi de Raoult** et de la composition de la phase organique permet d'estimer l'écart de l'essai à la situation théorique d'équilibre thermodynamique (ou équilibre local).

La loi de Raoult permet de calculer la concentration d'équilibre dans l'eau :

$$C_{i\alpha} = x_{ih} S_i$$

Équation 1

$C_{i\alpha}$: concentration du composé en phase aqueuse à l'équilibre avec la phase organique (mg/L)

S_i : solubilité aqueuse du composé pur (mg/L)

x_{ih} : fraction molaire du composé dans la phase organique

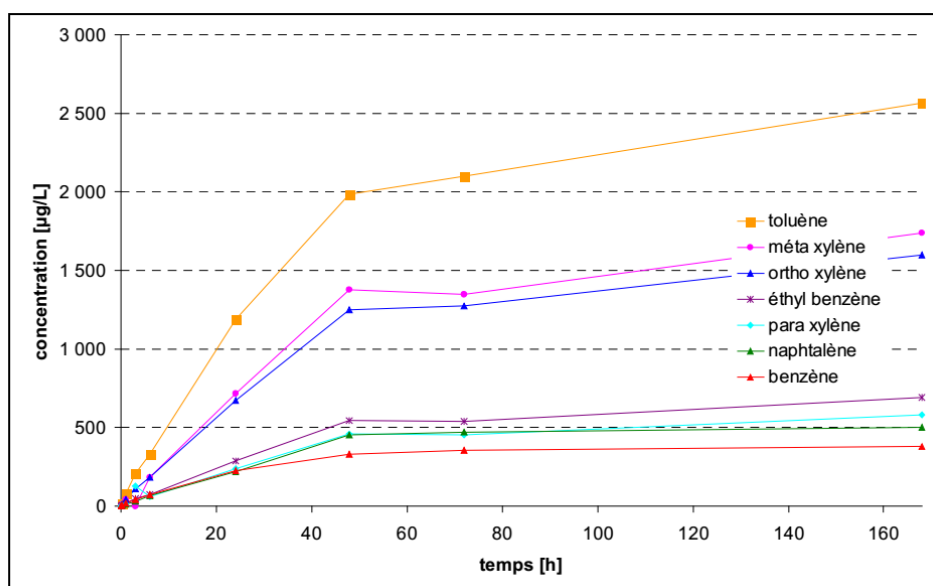


Figure 4 - Évolution de la concentration en hydrocarbures durant un essai de transfert NAPL/eau (Côme et al., 2005)

Un exemple d'essai est présenté Figure 4 qui visualise l'évolution de la concentration des principaux hydrocarbures dans 2.2 l d'eau durant un essai de transfert avec 20 mL du kérosène.

Tableau 1 - Concentrations calculées et expérimentales de certains hydrocarbures dissous dans l'eau après contact diphasique kérosène/eau (A B C étant les données mesurées) (Côme et al., 2005)

	concentration [µg/L]			
	calculée	A	B	C
Benzène	411	379	386	407
Toluène	2 010	3 175	2 476	2 439
Ethylbenzène	533	822	822	894
meta-Xylène	1 498	2 176	1 823	2 400
para-Xylène	537	647	538	707
ortho-Xylène	1 602	1 703	1 507	1 884
isopropylbenzène	85	154		171
normalpropylbenzène	285	271		294
1,methyl 3,éthylbenzène	970	683		749
1,methyl 4,éthylbenzène	601	295		321
1,3,5-trimethylbenzène	281	362		401

Les différents composés analysés montrent des cinétiques proches, avec des concentrations d'équilibre globalement atteintes après 72 h de contact NAPL/eau. Les concentrations observées à l'équilibre sont légèrement supérieures à celles calculées à partir de la loi de Raoult (Tableau 1), l'écart étant peut-être lié à l'incertitude de mesure sur les concentrations dans l'eau ou la composition du NAPL.

3.1.3 Calcul de répartition des polluants dans les différentes phases à partir d'analyses d'échantillons de sols

Cette approche consiste à calculer à l'aide de relations d'équilibre thermodynamique la répartition des polluants dans les différentes matrices de l'échantillon à partir des mesures de concentrations en polluants organiques dans un échantillon de sols ou de sédiments : sol (sorbé), eau (dissous), éventuellement NAPL en considérant un échantillon dans la zone saturée (avec en plus la phase gazeuse en considérant un échantillon dans la zone non saturée). Les calculs fournissent ainsi une concentration en polluant dissous dans l'eau et adsorbé dans les sols ainsi que la présence/absence de NAPL et la saturation/composition de NAPL.

3.1.3.1 Approches simplifiées

Selon la schématisation, différentes équations simplifiées sont disponibles, lesquelles sont décrites et illustrées dans le guide MACAOH « Caractérisation dans les aquifères d'une zone source » (Côme et al., 2006).

Approche simplifiée pour les fortes concentrations

Des équations permettent d'estimer la saturation en NAPL. En cas de présence de NAPL, il est alors possible de calculer la concentration théorique dans l'eau à partir de la Loi de Raoult et de la composition du NAPL.

Approche simplifiée pour les faibles concentrations

Plusieurs auteurs ont proposé des relations permettant d'identifier la présence de NAPL à partir de la concentration totale en composés organiques dans les sols. La méthode est fondée sur une approche équilibre local pour les transferts entre les phases eau, gaz et sol (hypothèse pénalisante).

Cas mono-composé

A partir de l'équation proposée par Feenstra et al. (1991) prenant en compte les phases eau, gaz et adsorbée, l'approximation suivante est retenue :

$$C_w \approx \frac{C_t \cdot \rho_t}{(1 - \phi) \cdot K_d \cdot \rho_{ss} + \phi \cdot S_w + H \cdot \phi \cdot S_g} \quad \text{Équation 2}$$

C_w	concentration du polluant dans l'eau [mg/L]
C_t	concentration totale mesurée [mg/kg PB]
ρ_t	masse volumique de l'échantillon total [g/cm ³]
K_d	coefficient de partition eau / sol [cm ³ /g]
ρ_{ss}	masse volumique des particules solides sèches (hors porosité) [g/cm ³]
ϕ	porosité totale [-]
S_w	saturation en eau [-]
H	constante adimensionnelle de Henry [-]
S_g	saturation en gaz [-]

La concentration dans l'eau ainsi calculée est ensuite comparée à la solubilité du composé. Si la concentration dans l'eau est supérieure à la solubilité, la présence d'une phase organique est avérée.

L'équation précédente, exprimée à partir de la concentration dans l'eau considérée comme étant égale à la solubilité, permet de calculer la concentration maximale dans les sols à partir de laquelle le composé est théoriquement présent sous forme de phase organique :

$$C_t^{\max} \approx \left[(1-\phi) \cdot K_d \cdot \rho_{ss} + \phi \cdot S_w + H \cdot \phi \cdot S_g \right] \cdot \frac{C_s}{\rho_t} \quad \text{Équation 3}$$

C_t^{\max}	concentration totale maximale mesurée par l'analyse à partir de laquelle le composé est présent sous forme de phase organique [mg/kg PB]
K_d	coefficient de partition eau / sol [cm ³ /g]
ρ_{ss}	masse volumique des particules solides sèches (hors porosité) [g/cm ³]
ϕ	porosité totale [-]
S_w	saturation en eau [-]
H	constante adimensionnelle de Henry [-]
S_g	saturation en gaz [-]
C_s	solubilité du polluant dans l'eau [mg/L]
ρ_t	masse volumique de l'échantillon total [g/cm ³]

Cas multi-composés

Dans le cas d'une phase organique multi-composés, il suffit de remplacer la solubilité de chaque composé dans l'équation 3 par sa concentration d'équilibre estimée à l'aide de la loi de Raoult. De même, la comparaison de la concentration dans l'eau calculée à l'aide de l'équation 2 sera comparée à la concentration d'équilibre du composé.

3.1.3.2 Logiciels disponibles pour des approches plus complètes

Des approches plus complètes sont également disponibles, mais nécessitant des approches calculatoires à l'aide de logiciels. Trois logiciels sont décrits dans la littérature. Ils sont présentés et discutés ci-dessous à partir de travaux menés par Chastanet et al. (2012) en réponse à un besoin exprimé par l'un des membres du Comité de suivi vis-à-vis du logiciel OREOS.

NAPL Calculator (NAPLator)

Le logiciel NAPLator, distribué à partir de 2003, est un outil développé sous Excel (avec des macros). La base de données fournie avec le logiciel, non modifiable par l'utilisateur, comprend plus de 300 composés (hydrocarbures, organo-chlorés, alcools, pesticides, ...). Les résultats peuvent être visualisés sous forme de graphiques. Le logiciel permet le calcul d'un seul échantillon à la fois et est limité à des mélanges de 20 constituants. Il convient de mentionner trois spécificités importantes dans l'algorithme de résolution :

- la composition molaire du NAPL est déterminée à partir des concentrations totales en polluants dans les sols. Cette approximation, valide pour des échantillons présentant de très fortes concentrations en polluants dans les sols, génère des erreurs importantes en cas de faibles concentrations (par exemple, pour un échantillon dans la zone saturée contenant deux polluants en même quantité et de solubilités très différentes, le polluant le plus soluble pourra se trouver majoritairement dans la phase eau et le polluant le moins soluble sera dominant dans la phase organique). Cette approximation présente l'avantage de permettre le calcul de répartition de façon directe. Aucune méthode de résolution numérique (itérative) n'est ainsi nécessaire ;
- la présence d'une erreur dans l'expression de la densité du NAPL générant une estimation erronée de la saturation en NAPL ;
- le seuil de concentration totale de chaque polluant est calculé en considérant que la concentration dans les phases eau, air et sol du polluant sont à saturation en NAPL nulle.

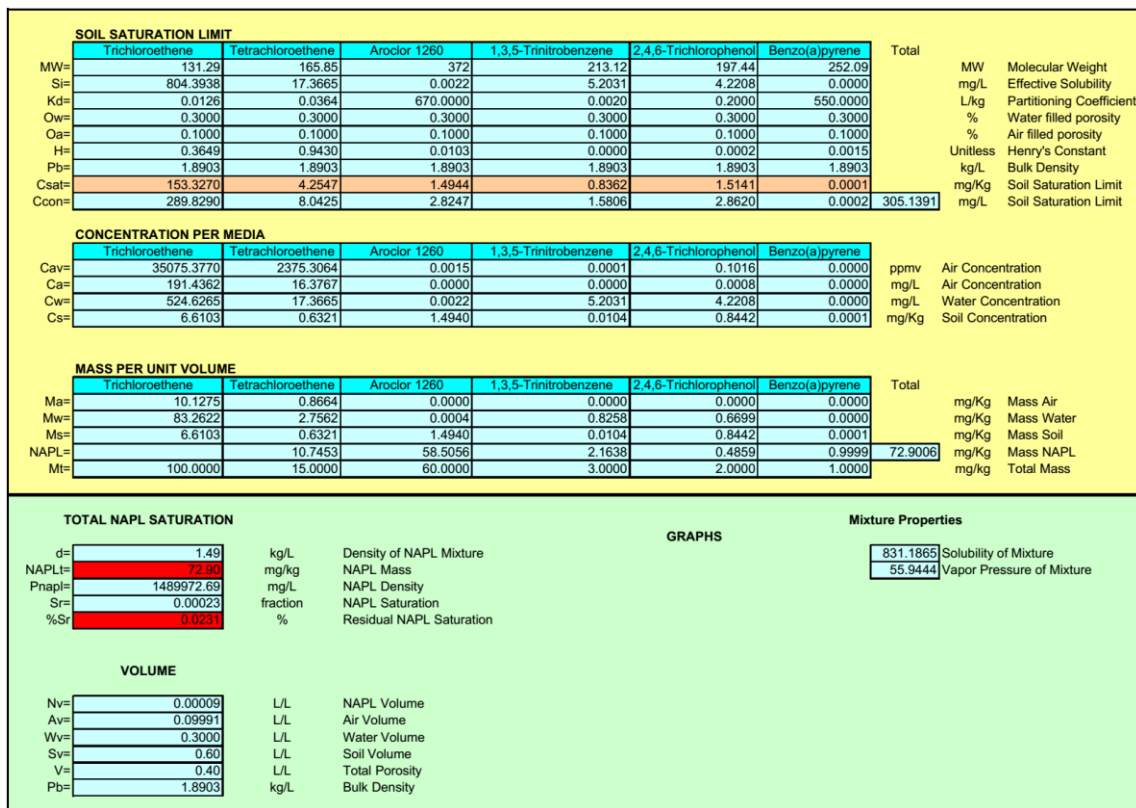


Figure 5 - Exemple de screenshot de NAPLator (<http://www.srs.gov/general/programs/soil/gen/napcalc.pdf>)

NAPLANAL

NAPLANAL est un outil développé par INTERA et anciennement disponible gratuitement sur leur site (www.intera.com/technology_naplanal.php). Aujourd'hui, à notre connaissance il n'est plus distribué. Le logiciel est un outil interfacé sous Windows de type « standalone ». L'interface est relativement simple : l'utilisateur saisit les paramètres d'entrée et lance le calcul, les résultats sont ensuite écrits dans un fichier texte. La base de données distribuée avec le logiciel est constituée d'une soixantaine de composés. L'utilisateur peut facilement construire sa propre base de données et l'utiliser dans le logiciel. Plusieurs échantillons peuvent être analysés en même temps et le nombre de composés par échantillon n'est pas limité. Notons que le traitement de nombreux échantillons est fastidieux car chaque paramètre pour chaque échantillon est renseigné manuellement via de nombreuses fenêtres.

NAPLANAL utilise une méthode de résolution non linéaire : la méthode de Newton-Raphson pour la résolution du système d'équations pour le calcul de la répartition. Le calcul avec NAPLANAL s'est montré relativement instable pour (i) des échantillons comportant de nombreux composés et (ii) des échantillons qui contiennent une quantité de polluants à la limite du seuil d'apparition du NAPL. Ce constat est vraisemblablement lié aux instabilités de cette méthode de résolution lorsqu'elle appliquée aux calculs d'équilibre thermodynamique (Carrayrou et al., 2002).

En pratique, NAPLANAL calcule dans un premier temps la répartition des polluants comme si la phase organique n'était pas présente. Les concentrations en polluants résultantes dans la phase eau sont ensuite comparées à la solubilité du polluant. Cela se traduit de la façon suivante (Mariner et al., 1997) :

$$\sum_i \frac{C_{wi}}{S_i} < 1 \quad \text{NAPL absent} \quad \text{Équation 4}$$

$$\sum_i \frac{C_{wi}}{S_i} \geq 1 \quad \text{NAPL présent} \quad \text{Équation 5}$$

C_{wi} Concentration du composé i dans la phase eau calculée « comme si » la phase organique n'est pas présente [M/M]

S_i Concentration du composé i dans l'eau à l'équilibre avec une phase organique [M/L³]

ρ_t Masse volumique totale de l'échantillon [M/L³]

Si le NAPL est présent, le solveur résout ensuite le problème complet, sinon le résultat est définitif.

OREOS

OREOS est un logiciel développé et commercialisé par BURGEAP (<http://www.oreos-software.com/>) comprenant les spécificités suivantes :

- l'influence de la température est intégrée via une base de données de corrélations des paramètres physico-chimiques avec la température ;
- la variation de la densité des phases aqueuse et gazeuse est prise en compte en fonction de la composition de la phase NAPL ;
- la base de données, modifiable, rassemble les paramètres physico-chimiques et leurs corrélations à la température pour environ 130 composés ;
- l'effet cinétique des transferts entre phases est considéré pour rendre compte de transferts plus lents que dans la situation d'équilibre thermodynamique. Ce qui se traduit par des concentrations dans les phases aqueuse ou gazeuse plus faibles que les concentrations d'équilibre ;
- un algorithme de calcul performant, permettant le traitement de plusieurs centaines d'échantillons dans un temps très court (généralement quelques secondes) ;
- une interface conviviale, une compatibilité complète des fichiers d'entrée et de sortie avec un tableur et des outils d'aide à l'interprétation (graphiques, tableaux et analyse statistique) permettent une utilisation simple du logiciel.

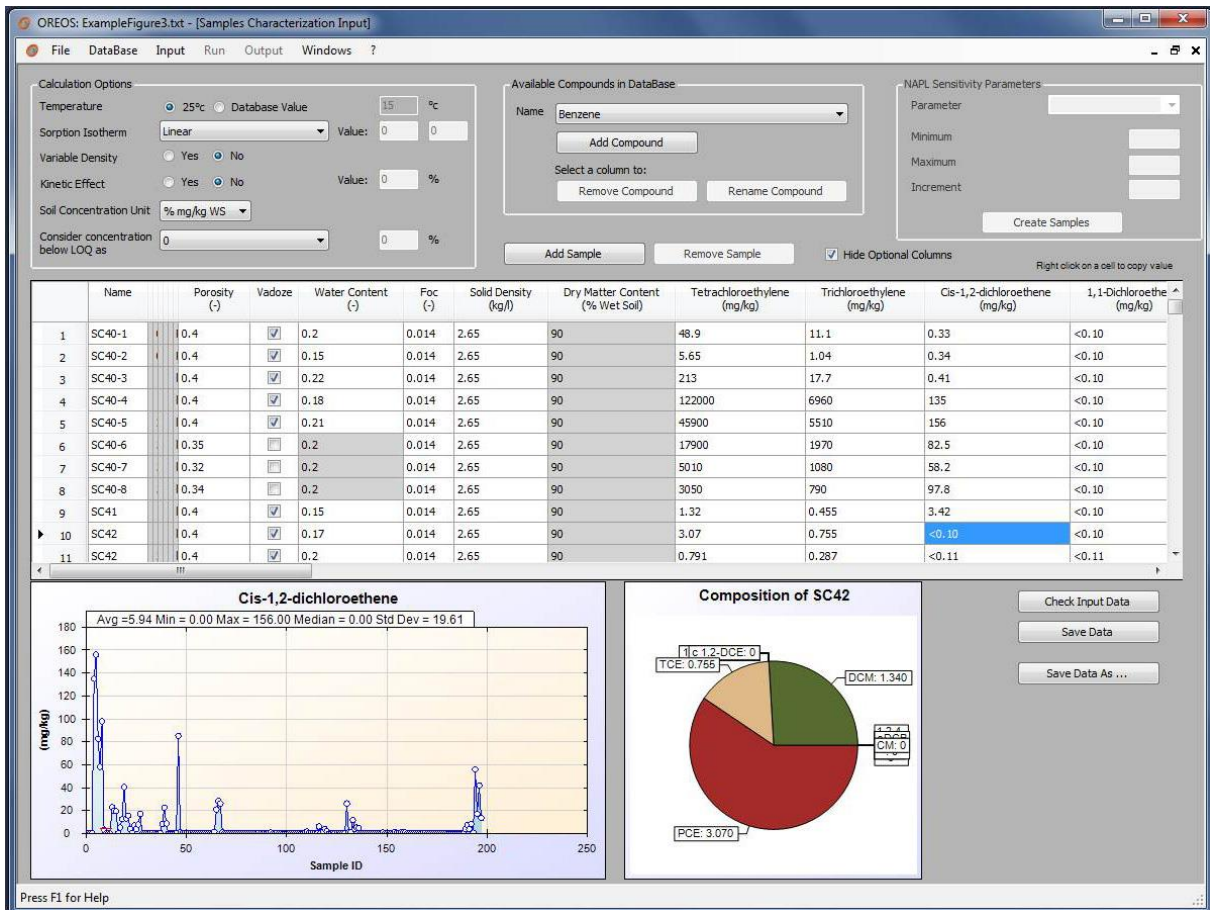


Figure 6 - Exemple de screenshot du logiciel OREOS

Comparaison des trois logiciels

La comparaison des trois logiciels a été réalisée par BURGEAP sur différents cas-test (Chastanet et al., 2012). Il est présenté ci-dessous le cas d'un échantillon contenant 4 composés ayant des propriétés physico-chimiques très différentes.

Le mélange est composé de dichlorométhane (DCM), hexachloroéthane (HCA), tétrachloroéthylène (PCE) et de xylène, avec une répartition de 25% chacun. Le DCM est très volatil et très soluble mais se sorbe peu. Le HCA a un comportement inverse : il est peu soluble et peu volatil mais se sorbe fortement. Le PCE se volatilise bien mais il a une solubilité modérée. Enfin, le xylène, seul composé de densité inférieure à 1, a des propriétés intermédiaires au regard des autres composés. L'ensemble des paramètres physico-chimiques de ces composés est rassemblé dans le Tableau 2. La porosité est fixée à 40%, la teneur en eau à 10% et la foc à 0.05%. Dans ce cas test, on fait varier la concentration totale en polluant de 0 à 3500 mg/kg (exprimée en kg de matière brute) afin de mettre en évidence les différences de comportement des logiciels sur des gammes de concentration en polluants plus ou moins élevées. Enfin, les options spécifiques à OREOS (température variable, densité variable, effet cinétique) ont été désactivées afin de réaliser les calculs dans des conditions le plus proches des deux autres logiciels.

Tableau 2 - Paramètres physico-chimiques du DCM, HCA, PCE et du Xylène

Composé	Densité [kg/L]	Solubilité [mg/L]	Pression de vapeur [Pa]	Coef. de partage carbone organique/eau [L/kg]	Constante de Henry [-]
DCM	1.3	18000	54822	8.8	0.1066
HCA	2.1	50	53.33	20000	0.1595
PCE	1.63	200	24624.46	364	0.943
Xylène	0.861	198	1175.9	238	0.288

Les résultats sont présentés sous forme de graphiques d'évolution de la saturation en NAPL, de la composition (molaire) du NAPL et de la distribution des polluants entre les différentes phases en fonction de la concentration totale de polluants dans l'échantillon (Figure 7 à Figure 9).

Ces figures montrent que les résultats des logiciels OREOS et NAPLANAL sont cohérents. La légère différence de quantité de polluants dans la phase gazeuse est attribuée aux différences de densité de l'air entre les deux logiciels.

Les différences de résultats s'observent principalement entre les résultats de OREOS et NAPLANAL vis-à-vis de NAPLator. Ce dernier calcule le seuil d'apparition de phase organique dans l'échantillon à 56 mg/kg de concentration totale, alors qu'OREOS et NAPLANAL le calculent autour de 105 mg/kg (Figure 7). D'après la Figure 8, NAPLator, par rapport aux deux autres logiciels, surestime la quantité de polluants dans le NAPL pour les faibles concentrations, puis il la sous-estime pour les concentrations comprises entre 1000 et 3000 mg/kg. Cette tendance s'atténue pour les fortes concentrations. Ces différences se remarquent également pour les autres phases : lorsque la quantité dans le NAPL est surestimée, la quantité de polluants dans les autres phases est sous-estimée et inversement.

Par ailleurs, sur le graphique présentant les fractions molaires des composés dans le NAPL (Figure 9), les courbes de NAPLator présentent des « paliers », et chaque palier correspond à l'apparition d'un nouveau polluant dans la phase organique. En effet, contrairement à OREOS et NAPLANAL pour lesquels tous les composés peuvent être présents dans le NAPL, NAPLator fait apparaître chaque composé les uns après les autres dès que la concentration du composé dans l'échantillon est supérieure à la concentration seuil calculée de manière indépendante du mélange. Ainsi pour NAPLator, le PCE et le Xylène (les composés les moins solubles) sont les seuls présents dans le NAPL pour des faibles concentrations de polluants (à partir du seuil d'apparition de NAPL) tandis que le HCA et le DCM apparaissent pour des concentrations d'environ 250 mg/kg et 2225 mg/kg respectivement (Figure 8 et Figure 9).

Les différences entre OREOS et NAPLANAL d'une part, et NAPLator d'autre part, s'expliquent par la méthode de calcul des fractions molaires des composés dans le NAPL pour NAPLator. Notons que, pour les concentrations élevées, les fractions molaires dans le NAPL tendent de plus en plus à être les mêmes que les fractions calculées dans l'échantillon total. C'est pourquoi, pour les fortes concentrations, les résultats de NAPLator sont proches de ceux des logiciels OREOS et NAPLANAL.

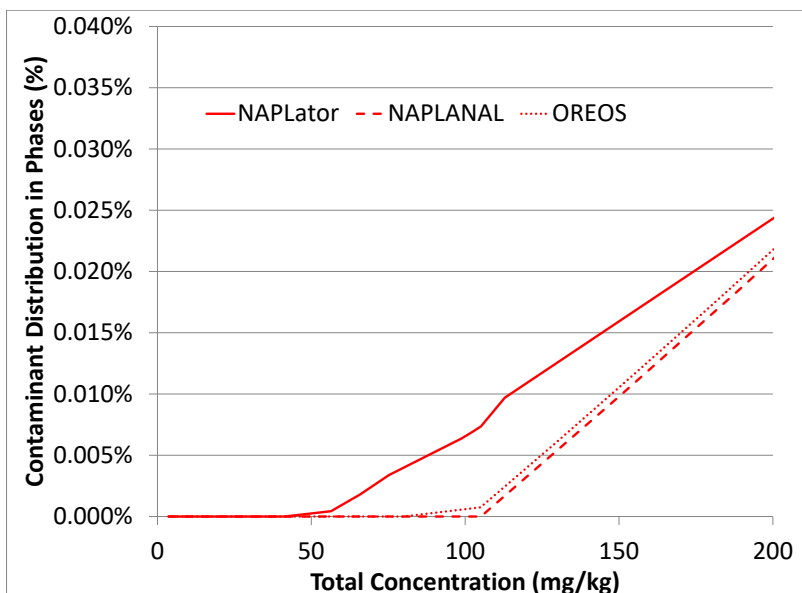


Figure 7 - Saturation en NAPL (zoom sur le seuil d'apparition du NAPL)

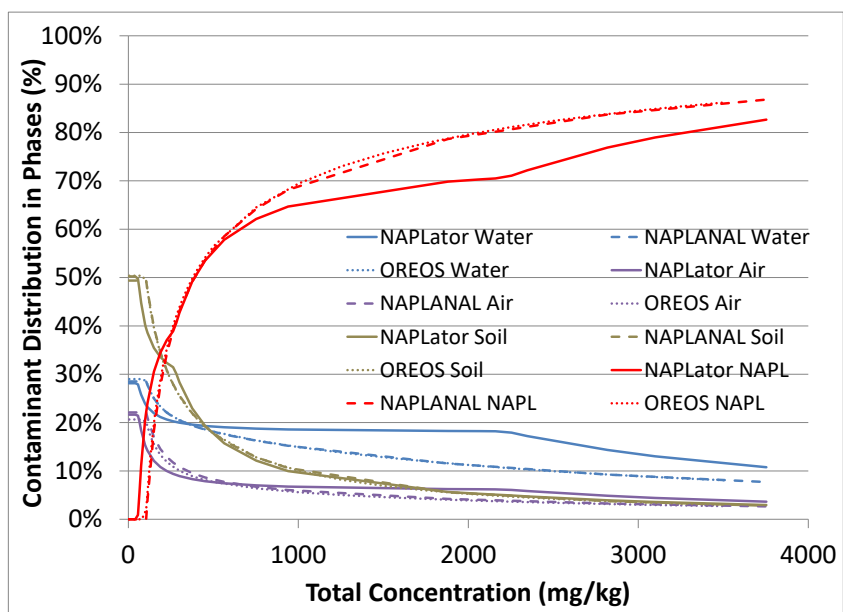


Figure 8 - Distribution des composés organiques dans les phases

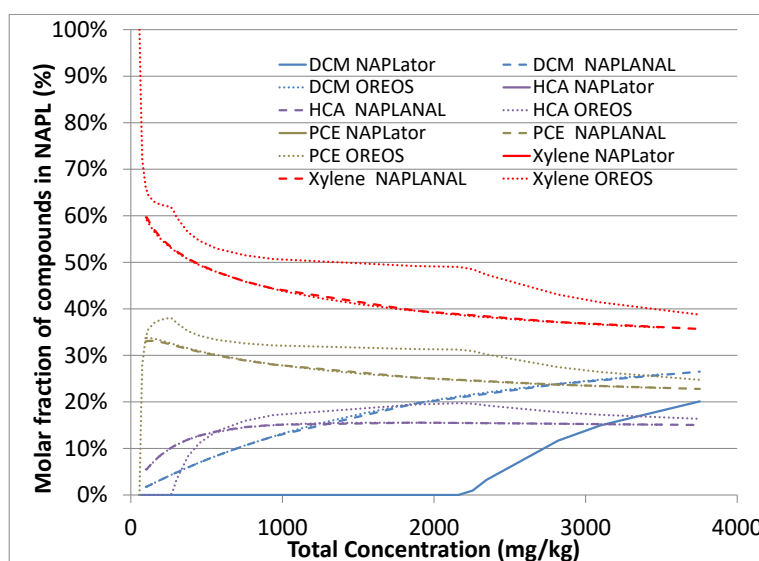


Figure 9 - Fractions molaires des composés dans le NAPL

3.2 Composés inorganiques

La conceptualisation du comportement à la lixiviation d'une matrice minérale comporte la détermination de l'assemblage minéral (ensemble des phases minérales représentative d'un matériau) et le modèle réactionnel permettant la description de leur comportement à la lixiviation. L'objectif de la modélisation est de prédire la réponse des matériaux étudiés à différents processus de lixiviation, l'assemblage minéral comporte uniquement les phases susceptibles de réagir au contact de l'eau.

La formalisation mathématique du modèle comportemental est établie à l'aide d'un logiciel de calcul. Avant tout choix du type de logiciel, il convient de définir l'objectif de la modélisation et de développer un modèle conceptuel. Les différents logiciels disponibles sur le marché peuvent avoir des méthodes numériques différentes mais sont tous basés sur des modèles similaires en termes de chimie et de transport. Les résultats de simulation ne devraient donc pas être grandement impactés par le choix du logiciel utilisé.

Les principaux logiciels disponibles pour évaluer la réactivité des polluants inorganiques sont regroupés en Annexe (Tableau 9). Cette revue des logiciels n'est pas exhaustive. Elle est basée sur les logiciels les plus communément utilisés et adaptés aux problèmes abordés par l'étude (codes géochimiques et de transport ayant des fonctionnalités de réactivité adaptés aux polluants inorganiques). L'ensemble des informations décrites provient des descriptions fournies par les développeurs des logiciels et de synthèses bibliographiques issues de travaux scientifiques.

3.2.1 Essais de lixiviation statiques

Comme évoqué dans le rapport de Tâche 1, les essais de lixiviation fournissent des informations liées à des conditions expérimentales spécifiques. Les calculs thermodynamiques et cinétiques, associés à la modélisation hydrodynamique, permettent d'étudier plus largement les phases solides contrôlant le relargage des ETM. Toutefois, la modélisation nécessite une phase de calage (calibration) par rapport aux expérimentations, puis d'une phase de validation.

Les essais considérés ici sont les essais de lixiviation statiques. Les simulations associées à ces essais permettent de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans la mobilité et leur importance relative. Les hypothèses initiales peuvent ainsi être validées, modifiées ou invalidées par ces simulations. La modélisation des essais de lixiviation statiques peut également représenter la première étape avant la réalisation d'un modèle de transport réactif, par exemple sur des essais en colonne.

En cas de réactions géochimiques, il est nécessaire de définir la composition de la phase solide dans le modèle afin de pouvoir simuler les concentrations des éléments dissous (Sracek et al., 2004). La modélisation des tests en batch (notamment de l'ANC) est une étape importante pour définir un assemblage minéral qui représente au mieux la matrice d'étude. L'assemblage identifié, une fois validé, pourra être utilisé dans la modélisation de tests dynamiques.

Les modèles géochimiques se basent sur la conservation de la masse. La conservation de la concentration totale des différents éléments doit se combiner avec le calcul des équilibres chimiques. Ces derniers sont généralement calculés grâce aux constantes d'équilibre (loi d'action de masse), par exemple avec les codes PHREEQC, MINEQL+, WATEQ4F, CHESS, ... Des méthodes qui se basent sur le principe de la minimisation de l'énergie libre de Gibbs existent également (par exemple le code FACT).

Les réactions chimiques généralement incluses dans les codes sont la complexation, les échanges ioniques, les réactions d'oxydoréduction. Par ailleurs, la plupart des logiciels prennent en compte la précipitation et la dissolution de phases minérales et du gaz, ainsi que la possibilité de fixer certains paramètres (pH, p_e) ou l'activité d'un élément. Mentionnons enfin que certains logiciels peuvent simuler des processus d'évaporation, le mélange de solutions ou le bilan isotopique.

Pour la modélisation géochimique on peut distinguer deux approches : la première basée sur les équilibres chimiques et la deuxième sur des cinétiques. La première fait l'hypothèse que les réactions sont très rapides (instantanées), alors que l'approche cinétique prend en compte le facteur temps. Si la plupart des logiciels comprennent les deux approches, la mise en œuvre de modèles avec une cinétique semble moins courante, en raison d'une connaissance souvent limitée des cinétiques des réactions.

Les activités des espèces aqueuses comme les réactions de complexation peuvent être simulées selon des équations et des modèles différents. Pour le calcul des activités des espèces aqueuses, trois modèles sont couramment utilisés : Davies, Debye-Hückel ou Pitzer. De la même manière, différents

modèles sont utilisés pour la complexation de surface : modèle de la double couche (DDL), modèle à capacité constante (CCM) ou modèle de la triple couche (TLM).

Pour que les équilibres puissent être calculés, les données thermodynamiques doivent être connues. La plupart des logiciels contiennent des bases de données des principales espèces aqueuses, gazeuses et minérales. Ces bases de données peuvent normalement être modifiées et complétées selon les besoins de l'étude. Les modèles d'équilibre peuvent être séparés selon deux fonctionnements, direct ou inverse. La modélisation directe est utilisée pour prédire les concentrations et la spéciation dans une solution suite à des phénomènes géochimiques définis. La modélisation inverse est utilisée pour suggérer les processus qui ont eu lieu au long d'un chemin réactif (Sracek et al., 2004).

Les codes de géochimie ss (qui ne prennent pas en compte le transport) sont adaptés pour la modélisation des essais en batch. La possibilité de ces logiciels d'inclure le transport ou d'être couplé avec des codes de transport peut toutefois être un critère de choix pour simuler dans un second temps des essais dynamiques sur la même matrice ou des essais de simulation.

Pour la modélisation du transfert des éléments inorganiques dans les sols et/ou les sédiments, les paramètres suivants doivent être considérés :

- Les conditions géochimiques du milieu (pH, Eh, force ionique, ...)
- Les phases minérales pouvant contrôler la solubilité des polluants
- La compétition avec les autres polluants et les ions majeurs en solution pour les sites de sorption
- La formation des solutions solides contenant des éléments traces
- Le choix d'un modèle physique (ie somme de fonctionnalités physico-chimiques et d'une géométrie) et d'un logiciel associé, en fonction des principaux mécanismes réactifs et du type de milieu considérés, mais également en fonction des connaissances et de la disponibilité d'un logiciel. Le choix de la base de données thermodynamiques est également déterminant. Bien que pour la plupart des logiciels, les bases de données sont modifiables, il est recommandé de choisir dès le départ la base de données correspondant au mieux au cas d'étude, afin d'assurer une meilleure cohérence des constantes réactionnelles.

Parmi les bases de données thermodynamiques disponibles, on peut citer :

- La base « chess.tdb », fondée sur la LLNL. Elle comprend notamment les constantes pour les colloïdes, la matière organique et la complexation. Elle comprend 3 colloïdes inorganiques et 3 organiques.
- d'autres bases :
 - eq36.tdb
 - data0.ymp.R5
 - minteq.tdb
 - phreeqc.tdb ve
 - nea.tdb is
 - wateq4f.tdb

3.2.2 Exemples d'utilisation de logiciels pour modéliser des essais statiques de lixiviation

Sont décrits ici quelques exemples d'utilisation de logiciels pour modéliser des essais statiques de lixiviation :

- CHES : utilisé pour calculer les cinétiques de réactions redox ou l'interaction des polluants avec les colloïdes, la base de données incluant leurs constantes. CHES est utilisé par ailleurs dans plusieurs codes couplés avec le transport. Le code CHES peut être aussi adapté pour introduire une activité microbienne susceptible de catalyser des réactions géochimiques (Lions et al., 2007); Dupraz et al., 2009) ;
- MINEQA2 : utilisé pour des calculs de spéciation ou pour le calcul des index de saturation des phases minérales.
 - Jing, et al. (2004) ont réalisé plusieurs essais de lixiviation (TCLP, GANC, lixiviation à l'eau, modification du TCLP pour étudier la dépendance du pH) pour caractériser la mobilité du plomb dans un sol contaminé avant et après traitement (stabilisation/solidification). MINTEQA2 a été ensuite utilisé pour modéliser la solubilité

- du plomb en fonction du pH, en simulant l'adsorption, la précipitation et les réactions aqueuses
- Cappuyns et al. (2008) ont utilisé MINTEQA2 comme un outil complémentaire aux essais de dépendance du pH et à la caractérisation de sédiment, pour l'étude de la mobilité des métaux
 - Caille et al. (2003) ont utilisé le logiciel pour calculer la spéciation des essais de lixiviation en batch effectués sous conditions atmosphériques contrôlés. Les essais ont été effectués sur des sédiments excavés pour étudier la modification de la mobilité des métaux suite à l'oxydation des sédiments
- ORCHESTRA : souvent utilisé pour modéliser la mobilisation des polluants inorganiques dans les sols et les sédiments.
 - Dijkstra et al. (2009, 2004) ont étudié la mobilité de différents polluants (Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Ba, Cr, Co, Mo, V, Sn, Sb, S, As, Se) dans 8 sols contaminés. Les simulations ont été effectuées sur les résultats de tests statiques à pH constant et de tests de lixiviation en fonction du pH. Les auteurs soulignent l'intérêt d'utiliser une approche qui combine tests de lixiviation, extraction sélectives et modélisation pour l'étude de la mobilité des polluants dans les sols. Dans la publication de 2004, ils utilisent la modélisation avec ORCHESTRA pour identifier les mécanismes qui influencent la mobilité, dans la deuxième pour évaluer un modèle d'adsorption multisurface.
 - Geelhoed et al. (2002) ont identifié les phases qui contrôlent la solubilité du Cr (VI) et d'autres éléments majeurs grâce à la modélisation des essais en batch effectués sur un déchet minier.
 - PHREEQC : probablement le code géochimique le plus couramment utilisé.
 - Cazalet (2012) a étudié la mobilité du Plomb, du Zinc et du Cuivre dans des sédiments avant et après traitement à partir des essais du comportement à la lixiviation en fonction du pH
 - Kumpiene et al. (2016) ont étudié le comportement de l'Arsenic, le Cuivre et le Chrome dans un sol traité en utilisant des tests en batch (EN 12457/2)
 - Tiruta-Barna (2008) a simulé un essai dynamique CMLT (monolithe), en considérant la convection, la diffusion et les réactions géochimiques.

4 Modélisation d'essais dynamiques (niveau 2)

4.1 Considérations méthodologiques

Ce chapitre a trait aux logiciels permettant de simuler des essais dynamiques, principalement à l'échelle du laboratoire (colonne de percolation) et éventuellement à des échelles supérieures (lysimètre, site). En termes de fonctionnalités mathématiques, ils comprennent tous un tronc commun de transport de masse (convection et dispersion hydrodynamique) et des termes réactionnels variables selon les polluants et la schématisation retenue. Au regard des objectifs de l'étude, le transport de masse ne concerne que la phase eau, la phase gazeuse étant négligée et la phase NAPL, si elle est présente, est considérée immobile.

En termes logiciels, on distinguera les solutions analytiques (1D, paramètres homogènes) des codes numériques (1D à 3D, paramètres hétérogènes), ainsi qu'un entre-deux, les solutions semi-analytiques. L'objectif principal ici est de fournir des éléments d'aide à la décision pour le choix et la mise en œuvre d'un logiciel compte tenu des polluants à prendre en compte, de la schématisation considérée et des objectifs de la modélisation. La démarche méthodologique proposée, formalisée sous forme de logigrammes, comprend 4 étapes successives :

- **étape 1 : schématisation**, correspondant à une réduction de la situation réelle, par essence complexe (en l'occurrence l'essai de mobilité) en termes de choix de polluants, de mécanismes, de géométrie, de conditions aux limites, ... Cette étape n'est pas développée dans le cadre de ce rapport ;
- **étape 2 : analyse des fonctionnalités** nécessaires au modèle physique au regard de la schématisation. Les fonctionnalités considérées ici comprennent des mécanismes physiques si mais également des aspects liés à la géométrie du domaine ou aux logiciels (analytiques vs numériques) ;
- **étape 3 : choix du modèle physique** correspondant à la combinaison de différentes fonctionnalités ;
- **étape 4 : choix du logiciel** en fonction du modèle physique sélectionné, à partir d'une liste minimale proposée d'outils de modélisation (solutions analytiques ou codes numériques).

Associée à cette démarche, il est proposé pour chacun des modèles physiques une liste de paramètres nécessaires à la construction du modèle ainsi que des recommandations sur l'origine des paramètres (mesure, base de données, calage du modèle, ...).

4.2 Polluants organiques

4.2.1 Logigramme d'aide au choix d'un logiciel

Le logigramme d'aide au choix d'un outil de calcul pour les polluants organiques, présenté Figure 10, comprend 4 étapes successives.

Etape 1 – Schématisation

La schématisation est l'étape préalable à tout travail de modélisation. Cette étape initiale est conduite généralement par le prestataire ou éventuellement par le donneur d'ordre ou son AMO, à partir des données disponibles et/ou à acquérir dans le cadre de l'étude et des objectifs de l'étude.

Etape 2 - Analyse des fonctionnalités

Les fonctionnalités comprennent ici 4 item :

- L'échelle spatiale, avec un choix possible entre :
 - une colonne de laboratoire, schématisée généralement avec une géométrie 1D, mais éventuellement en 3D
 - un lysimètre ou le site d'étude, schématisé généralement avec une géométrie 3D pour des besoins de calibration du modèle et/ou de prise en compte d'hétérogénéités spatiales de paramètres ou du transport de masse ;

- les mécanismes liés au transport de masse :
 - phases en présence : le système comprend a minima deux phases, le solide et l'eau, et éventuellement une troisième phase, le NAPL. La seule phase fluide en mouvement est l'eau, modélisée par la loi de Darcy. Le NAPL, s'il est présent, est considéré comme une phase immobile. La présence de NAPL modifie l'écoulement de l'eau (courbes perméabilité relative / saturation, ...), mais pour des valeurs de saturation en NAPL inférieure à la saturation résiduelle (ie limite de mobilité du NAPL), cette modification peut être considérée comme marginale. La phase gazeuse n'est pas considérée ;
 - la dispersion hydrodynamique, comprenant d'une part la dispersion mécanique et d'autre part la diffusion moléculaire. Ce mécanisme, qui est inclus dans la plupart des logiciels, n'est pas considéré comme discriminant dans le choix d'un modèle physique ;
- les mécanismes réactifs :
 - la sorption est considérée comme un mécanisme non discriminant, même si des formalismes mathématiques variables sont proposés selon les logiciels (Freundlich, Langmuir, modèles cinétiques, ...)
 - la dissolution est en revanche un mécanisme discriminant, lié à la présence ou pas de NAPL. En cas de présence de NAPL, ce mécanisme est généralement le mécanisme prépondérant de transfert entre le sol/sédiment et l'eau. On distingue ici les modèles à l'équilibre local (EL) correspondant à des conditions d'équilibre thermodynamique entre les phases (et donc de transfert maximal dans l'eau), et les modèles cinétiques (non-équilibre local ou NEL) pour lesquels différents formalismes mathématiques sont proposés dans la littérature (cf. par exemple le guide CIDISIR (Côme et al., 2005), qui propose par ailleurs un logigramme d'aide à la décision concernant la modélisation de la dissolution) ;
 - la biodégradation : ce mécanisme intervient généralement marginalement pour un essai de durée inférieure à quelques jours. En revanche, il peut impacter fortement les transferts matrice solide / eau pour des essais de longue durée. Il peut également être utile à considérer pour des simulations prospectives calibrées sur des essais de courte durée. On distingue ici deux types de modèles : la biodégradation non séquentielle et la biodégradation séquentielle, cette dernière prenant en compte les métabolites des composés mères comme variable à simuler. Mentionnons que pour chacun de ces deux types de modèles, différents formalismes mathématiques sont proposés dans les logiciels (ordre 0, ordre 1, Monod, prise en compte explicite ou non de la biomasse et/ou des accepteurs d'électrons, compétition entre accepteurs d'électrons, ...)
- l'approche calculatoire et la dimension du maillage :
 - on distingue d'une part les solutions analytiques des codes numériques, ces derniers comprenant un maillage permettant en particulier de prendre en compte des paramètres hétérogènes dans l'espace ;
 - concernant les codes numériques, on distingue d'une part les codes 1D (une dimension) généralement bien adaptés à l'interprétation d'essais de percolation, des codes 2D ou 3D plus adaptés à la simulation d'essais en lysimètre ou sur site ;

Les critères de choix sont ici à la fois les données disponibles, mais également le budget temps mobilisable pour l'étude de modélisation, celui-ci étant formellement lié aux enjeux et objectifs de l'étude. Mentionnons ici que les modèles physiques décrits ne prennent pas en compte de fonctionnalités spécifiques liées aux végétaux, ces derniers pouvant impacter de façon significative le devenir des polluants dans la partie superficielle de sols/sédiments gérés à terre.

Etape 3 - Choix du modèle physique

Le logigramme propose 10 modèles physiques, correspondent chacun à un ensemble de fonctionnalités choisis dans les 4 items de l'étape 2. Le choix de l'un de ces modèles physiques est à faire par le prestataire ou éventuellement par le donneur d'ordre en regard de la schématisation. On peut distinguer 3 grands types de modèles :

- modèles 1 : approche de type solutions analytiques avec un critère discriminant de choix limité à la biodégradation (1a séquentielle, 1b non séquentielle) ;
- modèles 2 : approche numérique 1D. 4 modèles sont proposés sur la base de deux critères : le type de biodégradation (séquentielle vs non séquentielle), et la prise en compte ou non de la dissolution. Rappelons que l'on postule ici que la sorption est comprise dans les 4 modèles ;

- modèles 3 : approche numérique 3D (ces modèles peuvent donc également simuler en 2D ou en 1D si besoin). 4 modèles sont proposés sur la base de deux mêmes critères que pour les modèles 2.

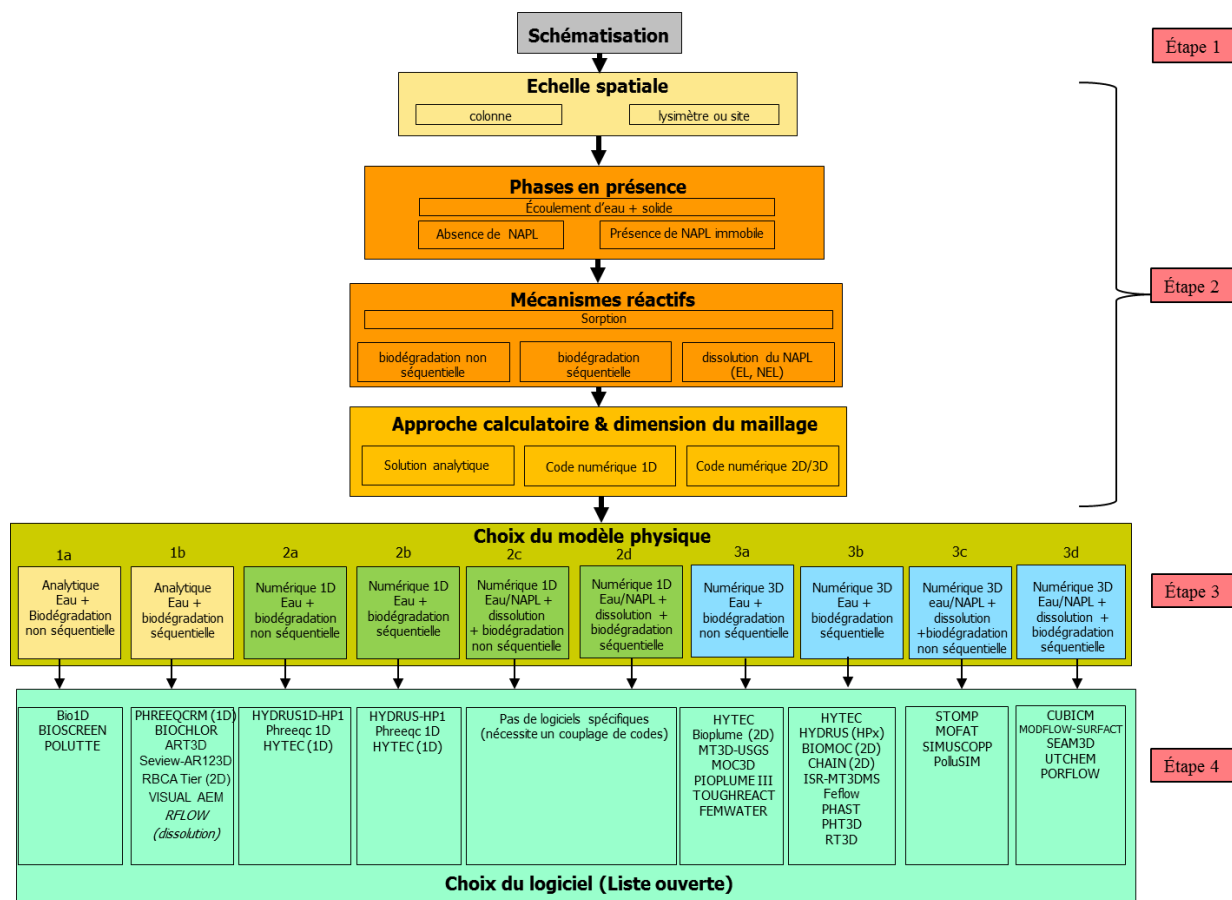


Figure 10 - Logigramme d'aide au choix d'un logiciel de modélisation des polluants organiques dans le cadre d'un essai dynamique

Étape 4 - Choix du logiciel

Cette étape correspond au choix d'un logiciel découlant du modèle physique retenu à l'étape 3. Le logigramme propose ainsi une liste ouverte de logiciels dont le descriptif fonctionnel est présenté en Annexe (Tableau 8). Les logiciels proposés comprennent une « physique fermée » à la différence de logiciels plus génériques de type CFD¹ (COMSOL, FLUENT, ...) qui ne semblent généralement pas être utilisés dans le cadre de modélisations d'études commerciales telles que décrites ici. A ce titre, les CFD ne sont pas mentionnés dans le logigramme.

Concernant le modèle physique 1b, mentionnons le logiciel RFLOW qui permet de prendre en compte également la dissolution de façon simplifiée en plus de la biodégradation séquentielle.

Concernant les modèles physiques 2c et 2d, mentionnons qu'à notre connaissance, aucun logiciel n'est disponible. La simulation de ces modèles physiques nécessite un couplage faible (par utilisation des résultats de l'un des logiciels comme données d'entrée à l'autre logiciel) ou fort (par codage informatique) de deux codes, en particulier un code de transport et un code géochimique. Citons en particulier Prommer et al. (1999) qui ont réussi à utiliser le logiciel PhreeqC pour simuler la dissolution d'une phase organique de 4 composés (BTEX) à une échelle laboratoire 1D.

De façon générale, le choix entre une solution analytique et un code numérique (notamment les codes 3D) peut correspondre aux critères suivants en complément des critères définis dans l'étape 2 du logigramme :

- les modèles analytiques sont généralement construits sur une approche 1D avec des paramètres homogènes, ce qui rend leur utilisation souvent peu représentative des conditions d'un site ou même d'un essai de percolation avec des hétérogénéités spatiales de paramètres.

¹ CFD : computational fluid dynamics

En revanche, leur utilisation est adaptée à un essai de percolation avec des paramètres homogènes. En outre, qu'il s'agisse d'un essai en laboratoire ou sur site, leur rapidité de mise en œuvre permet de réaliser de nombreux simulations dans un budget temps donné ;

- les modèles numériques, en particulier les codes 3D, permettent de prendre en compte des hétérogénéités spatiales des paramètres et/ou de conditions initiales/imposées et de fournir par ailleurs les résultats des variables calculées dans un champ 3D correspondant formellement à une situation proche de celle du site d'étude. Rappelons que les codes 3D peuvent par défaut également simuler des modèles 1D ou 2D.

Certains auteurs (par exemple INERIS, 2008) recommandent de débiter par la mise en œuvre d'un modèle simplifié (analytique ou numérique avec de nombreuses hypothèses simplificatrices) avant de mettre en œuvre un modèle numérique plus complexe s'appuyant sur les données disponibles. Mais selon les situations, il peut être plus judicieux de mettre directement en œuvre un code numérique 3D avec une calibration sur les données disponibles, sans passer par une première étape de modélisation simplifiée. Le retour d'expérience sur des contrats commerciaux d'études de sites pollués en France semble montrer qu'il est rarement mis en œuvre cette modélisation en deux étapes.

4.2.2 Données nécessaires à la mise en œuvre des logiciels

Le Tableau 3 décrit les paramètres et variables nécessaires à la mise en œuvre des logiciels, avec une approche fondée sur la typologie de modèles physiques décrits précédemment. Rappelons que les paramètres sont les données imposées par l'utilisateur dans le modèle, et les variables sont les données calculées par le logiciel. On distingue les données indispensables des données parfois nécessaires selon les situations et logiciels.

Tableau 3 - Paramètres et variables nécessaires à la mise en œuvre des logiciels de modélisation des composés organiques pour des essais dynamiques

Paramètres/modèle	1a	1b	2a	2b	2c	2d	3a	3b	3c	3d
Péetrophysique, relations pression capillaire/saturation et perméabilité relative/saturation										
Conductivité hydraulique	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Porosité totale	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)
Porosité cinématique	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Saturation résiduelle en phase organique					(X)	(X)			(X)	(X)
Densité de la phase organique					(X)	(X)			(X)	(X)
Dispersion, diffusion, tortuosité										
Dispersivité zone source (αT)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)
Dispersivité panache ($\alpha L, \alpha T$ en 2D ou 3D)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Diffusion moléculaire dans l'eau pour chaque composé	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)
Tortuosité	(X)	(X)		X	X	X	X	X	X	X
Thermodynamique multi-composés										
Fraction molaire de chaque composé dans la phase organique					X	X			X	X
Masse molaire de chaque composé					X	X			X	X
Solubilité de chaque composé					X	X			X	X
Coefficient d'échange pour la dissolution					X	X			X	X
Coefficient de partage sol/eau	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Fraction de carbone organique	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Biodégradation										
Coefficients stœchiométriques		X		X		X		X		X
Ordre 0										
Vitesse de dégradation de chaque composé	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)
Ordre 1										
Vitesse de dégradation de chaque composé	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)
Monod										
Vitesse maximale de dégradation de chaque composé	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)
Constante de demi-saturation de chaque composé	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)
Monod + transport du carbone organique et des accepteurs d'électrons inorganiques										
Vitesse maximale de dégradation de chaque composé	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)
Constante de demi-saturation de chaque composé	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)
Variables										
Pression dans la phase eau (piézométrie)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	X	X	X	X
Saturation en NAPL					(X)	(X)			X	X
Concentrations dans la phase eau	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

(X): toujours nécessaire ; (X) nécessaire pour certaines situations)

4.2.3 Origine des données nécessaires à la modélisation

Les données nécessaires à la modélisation ont une origine variable selon le type de données. Le Tableau 4 propose pour chacune des données un choix à privilégier concernant l'acquisition de la donnée entre 4 possibilités : une mesure de terrain, une mesure en laboratoire, une donnée provenant de la littérature, une donnée produite par calibration du modèle. Mentionnons que ces recommandations générales sont à ajuster, en priorité en fonction du type d'essai associé à la modélisation (essai de percolation vs essai sur site, ...).

Tableau 4 – Origine des données nécessaires à la modélisation des composés organiques pour des essais dynamiques

Paramètres	Mesures terrain	Mesures de laboratoire	Données de la littérature	Données de calage	Commentaire
Pétophysique, relations pression capillaire/saturation et perméabilité relative/saturation					
Conductivité hydraulique	XX	XX		X	Utiliser au maximum K terrain + calage avec les données piézomètres pour des modèles de site K labo à retenir pour des essais de percolation ou l'estimation de lithologies dans un système multicouches (K par couche). Mesures complémentaires parfois utiles sur site : distribution verticale des débits (micromoulinet, ...)
Porosité totale		XX	X		Données de la littérature en fonction de la lithologie et/ou de la courbe granulométrique
Porosité cinématique	XX	XX	X	X	Terrain : traçage (formellement) Dans le cas d'une nappe libre, approximation de la porosité cinématique par défaut à l'aide du coefficient d'emménagement obtenu par essai de pompage
Saturation résiduelle en phase organique		XX	XX		
Densité de la phase organique		XX	X		
Viscosité de la phase organique		XX	X		
Dispersion, diffusion, tortuosité					
Dispersivité zone source (α_T)				X	
Dispersivité panache (α_L , α_T)	XX	XX	X	X	Terrain : traçage (formellement) Littérature : courbes dispersivité longitudinale apparente / distance injection/restitution
Diffusion moléculaire dans l'eau			XX		
Tortuosité			XX		1 valeur par niveau lithologique
Thermodynamique multi-composés					
Fraction molaire dans la phase organique		XX			
Masse molaire de chaque composé			XX		
Solubilité de chaque composé		X	XX		Multicomposés : utilisation de la loi de Raoult
Coefficient d'échange pour la dissolution		XX	X	XX	Littérature : différents modèles proposés (guide CIDISIR)
Coefficient de partage sol/eau		XX	XX		Estimé à partir de f_{oc} (mesure labo) et K_{oc} (littérature)
Fraction de carbone organique		XX	X		
Biodégradation					
Coefficients stœchiométriques			XX		
Ordre 0					
Vitesse de dégradation du composé ou temps de demi-vie		XX	X	XX	
Ordre 1					
Vitesse de dégradation du composé ou temps de demi-vie		XX	X	XX	
Monod avec ou sans accepteurs d'électrons					
Vitesse maximale de dégradation du composé		XX	X	XX	
Constante de demi-saturation du composé			XX	X	
Variable					
Pression dans la phase eau (piézométrie)	XX	XX			Site : piézométrie à un temps t , éventuellement chroniques piézométriques en différents points
Saturation en phase organique		XX			Mesure directe ou déduite des concentrations dans les sols
Concentrations dans la phase eau	XX				

[« xx » : méthode à mettre en œuvre de préférence ; « x » : méthode utilisable]

Concernant les données de la littérature, citons en particulier la base de données SORP-BIO développée dans le cadre du projet TRANSPOL-INERIS (Rollin et al., 2009). Cette base de données propose des valeurs de coefficients de sorption K_d pour différents modèles de sorption et de temps de demi-vie pour la biodégradation pour des HAP et différentes lithologies de sol. Insistons, pour les temps de demi-vie proposés, sur le fait que les données (dont la fourchette est d'ailleurs large) sont indicatives, car les conditions du système ont une influence majeure sur les cinétiques de biodégradation.

4.3 Polluants inorganiques

Pour les essais de lixiviation dynamique, le transport doit être introduit dans les modèles. L'équation d'advection-dispersion-réaction (ADR) est communément utilisée pour traduire mathématiquement le couplage entre transport et réactions.

Le modèle mathématique général s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - v_{a,i} \frac{\partial C}{\partial x_i} + S_n \quad \text{Équation 6}$$

Avec :

- $\frac{\partial C}{\partial t}$ représente le changement de concentration C dans le temps t
- $\frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right)$ représente la dispersion et la diffusion. Le terme D englobe le coefficient de dispersion et diffusion
- $v_{a,i} \frac{\partial C}{\partial x_i}$ représente l'advection (convection) qui est fonction de la vitesse porale v_a
- S_n représente la source et peut prendre en compte la sorption simple ou la dégradation simple

Il existe différentes approches pour la solution de ces systèmes d'équations, analytiques, numériques ou semi-analytiques (par exemple MODPATH). La plupart des logiciels couramment utilisés se basent sur des solutions numériques selon différentes méthodes (différences finies, éléments finis, volumes finis).

Des logiciels de transport réactif ont été développés sur la base de logiciels d'écoulement (MODFLOW, HYDRUS, ...) auxquels des modules réactionnels (PHT3D, MT3-USGS, RT3D...) ont été ajoutés. D'autres logiciels dérivent plutôt d'une extension de modèles géochimiques auxquels ont été incorporés des fonctions de transport (par exemple le module de transport 1D pour PHREEQC). Dans le premier cas des représentations plus complexes des écoulements sont souvent possibles alors que dans le deuxième cas la modélisation du transport est plus simplifiée mais les logiciels ont des fonctionnalités plus développées pour simuler les réactions géochimiques. Un troisième type de logiciels consiste à coupler les codes de transport et les codes de géochimie, ce qui permet d'associer la sophistication des deux logiciels, mais entraîne souvent des difficultés pratiques d'utilisation et de calage des modèles.

Dans certains modèles de transport, le flux est discrétisé comme une série de volumes contrôlés interconnectés. Dans le cas le plus simple (transport 1D), le flux peut être représenté comme une séquence de réacteurs mélangés connectés en série (Figure 11).

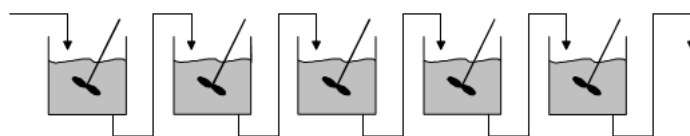


Figure 11 - Représentation du couplage transport et réaction 1D

La modélisation du transport réactif est généralement effectuée par couplage de la mobilité (réactivité) et du transport (modèle advection-diffusion). Dans la pratique, la modélisation des essais dynamiques pourra donc être précédée par une modélisation des essais en batch afin de déterminer les mécanismes réactionnels. De manière générale, le couplage entre transport et réactivité est souvent complexe et entraîne des difficultés de calcul (temps de simulation, stabilité numérique, ...). Ce type de modélisation est généralement réservée à l'évaluation des relargages à moyen ou long terme ou pour la simulation de scénarii de gestion.

4.3.1 Exemples d'application de modélisations d'essais en colonne

Plusieurs cas d'études utilisent une approche basée sur des essais dynamiques avec l'intégration d'une étape de modélisation, pour des sols ou des sédiments (Centioli et al., 2008; Lager et al., 2005; Lions et al., 2007; Zhang et al., 2011).

Dans le cas des sédiments, Lions et al. (2007) ont modélisé des tests de lixiviation effectués sur des sédiments excavés pour étudier la mobilité des métaux (en particulier As, Cd, Mn et Zn). Des tests dynamiques en colonne ont été effectués avec de l'eau pure et une solution contenant du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ pour évaluer l'impact du calcium dans la mobilisation des métaux. Ces tests dynamiques ont été modélisés à l'aide de HYTEC. Un traçage a été effectué pour estimer la porosité et le temps de séjour. Dans cette étude, la modélisation contribue à déterminer la prédominance de certains mécanismes sur d'autres et confirmer les hypothèses effectuées sur la mobilité des métaux ciblés. HYTEC utilisé avec le module de transport RT1D est conçu pour simuler les mécanismes de transport réactif en colonne. Zhang et al. (2011) ont utilisé HydroGeoChem v5.0 pour modéliser le transport réactif dans un essai de percolation en colonne effectué sur des sédiments contaminés par de l'Uranium.

Brown (2000) a modélisé un essai en colonne en comparant HydroGeoChem et PHREEQC avec un transport 1D. L'essai simule la percolation d'un effluent contaminé par des sédiments alluviaux. PHREEQC est particulièrement bien adapté pour la modélisation du transport réactif 1D dans des colonnes à échelle du laboratoire. Le code permet de considérer deux types de porosité (eau mobile, eau immobile).

Gujisaita (2008) a étudié le couplage entre écoulement et interactions physico-chimiques dans des colonnes de sol soumises à des conditions variables de saturation en eau, à l'aide de différents logiciels (dont CXTFIT (Toride et al., 1995), IMPACT (Jauzein et al., 1989)). Différents mécanismes ont été modélisés : les échanges calcium-zinc sur un milieu poreux modèle (sable-kaolinite), la sorption/désorption, le transport de polluants. Les travaux ont montré l'influence de la teneur en eau sur le transport réactif, avec en particulier une plus forte sorption et une plus faible mobilisation des polluants en conditions non saturées.

4.3.2 Modélisation à l'échelle de site/lysimètre

La prévision du comportement à l'échelle du site à partir d'une étude de laboratoire doit passer par la modélisation thermodynamique et du transport. La modélisation est indispensable également pour la prévision à long terme ou au-delà de l'échelle du laboratoire. Il est également possible d'approcher le long terme du site par des dimensionnements appropriés d'expériences de laboratoire, avec la réserve des simplifications introduites par la « miniaturisation » et par les hypothèses théoriques sur lesquelles s'appuient la transposition d'échelle.

La caractérisation de la mobilité des polluants inorganiques contenus dans les matrices poreuses peut aboutir au développement de modèles décrivant les phénomènes qui contrôlent le relargage à partir d'un scénario d'utilisation d'un matériau monolithique. Pour la formalisation du scénario, il est nécessaire d'identifier les principales espèces chimiques, les principales réactions et les principaux équilibres de phases dans le système, ainsi que les principaux mécanismes de transport qui interviennent.

La complexité des paramètres dont dépend le comportement des espèces chimiques dans un essai de percolation rend délicat l'extrapolation des observations de l'échelle du laboratoire à l'échelle du site.

Quelques aspects sont présentés sur un système « simple » dans lequel on fait intervenir les principaux paramètres chimiques et hydrodynamiques. Pour la modélisation de ce système, des simulations sont faites pour la percolation du matériau placé dans différents dispositifs percolant :

- colonne de laboratoire
- essai lysimétrique
- massif percolant à l'échelle du site.

Un modèle d'émission des polluants au cours du temps est établi. Ce modèle permet de caractériser le comportement à long terme, ainsi que d'identifier les périodes d'émission les plus fortes qui peuvent éventuellement dépasser la période testée à l'aide du lysimètre.

L'étude de matériaux / scénarios réels ne peut actuellement être abordée qu'au cas par cas. Les modèles décrivant le transfert des polluants présents dans un matériau poreux vers le liquide dans des conditions "standardisées" doivent prendre en compte des facteurs d'influence relevant de conditions réelles d'exposition du matériau. Ces facteurs d'influence peuvent être les suivants :

- la contribution de la surface d'un matériau monolithique et sa dissolution ;
- la carbonatation ;

- le régime hydrique, en particulier la discontinuité du contact avec l'eau extérieure (générant une interruption de l'évacuation des polluants et l'augmentation de la concentration dans l'eau stagnante ainsi que la relaxation dans la structure poreuse c'est-à-dire la recharge de la surface d'échange).

4.4 Polluants mixtes

Le logigramme d'aide au choix d'un outil de calcul pour les pollutions mixtes, présenté Figure 12, comprend 4 étapes successives, à l'image du logigramme pour les polluants organiques.

Etape 1 – Schématisation

La schématisation précisera en particulier la présence ou non de relations de synergies entre les composés organiques et les composés inorganiques (par exemple une compétition pour l'adsorption), et si possible les données disponibles associées (essais de mobilité ou données de la littérature). En cas de relations de synergies, il conviendra dans l'étape 2 d'identifier des formalismes mathématiques permettant de décrire ces relations. Le cas échéant, les mécanismes liés aux deux types de composés seront traités en parallèle (par addition des concentrations).

Etape 2 - Analyse des fonctionnalités

Les fonctionnalités comprennent ici deux items discriminants :

- L'échelle spatiale, avec un choix possible entre :
 - une colonne de laboratoire, schématisée généralement avec une géométrie 1D ;
 - un lysimètre ou le site, schématisé généralement avec une géométrie 3D ;
- les phases en présence et les mécanismes liés au transport de masse :
 - phases en présence : le système comprend a minima deux phases, le solide et l'eau, et éventuellement, pour les composés organiques, le NAPL. La présence de NAPL induit la prise en compte de la dissolution (transferts NAPL/eau). La phase gazeuse est exclue ;
 - la dispersion hydrodynamique et la sorption sont considérées comme précédemment comme des mécanismes non discriminants (ie inclus dans tous les logiciels) ;
 - la biodégradation, qu'elle soit séquentielle ou pas, est décrite par différents formalismes (ordre 0, 1, Monod, ...) ;
 - les réactions géochimiques ont trait aux composés inorganiques et si besoin, aux relations de synergique entre composés organiques et inorganiques dont il conviendra ici de préciser les formalismes mathématiques et les paramètres associés.

Etape 3 - Choix du modèle physique

Le logigramme propose 4 modèles physiques dont le choix est à faire par le prestataire ou éventuellement par le donneur d'ordre en regard de la schématisation :

- modèle 1 : approche numérique 1D avec tous les mécanismes possibles décrits dans l'étape 2 hormis la dissolution de NAPL ;
- modèle 2 : approche numérique 3D avec tous les mécanismes hormis la dissolution de NAPL ;
- modèle 3 : approche numérique 1D avec tous les mécanismes
- modèle 4 : approche numérique 3D avec tous les mécanismes.

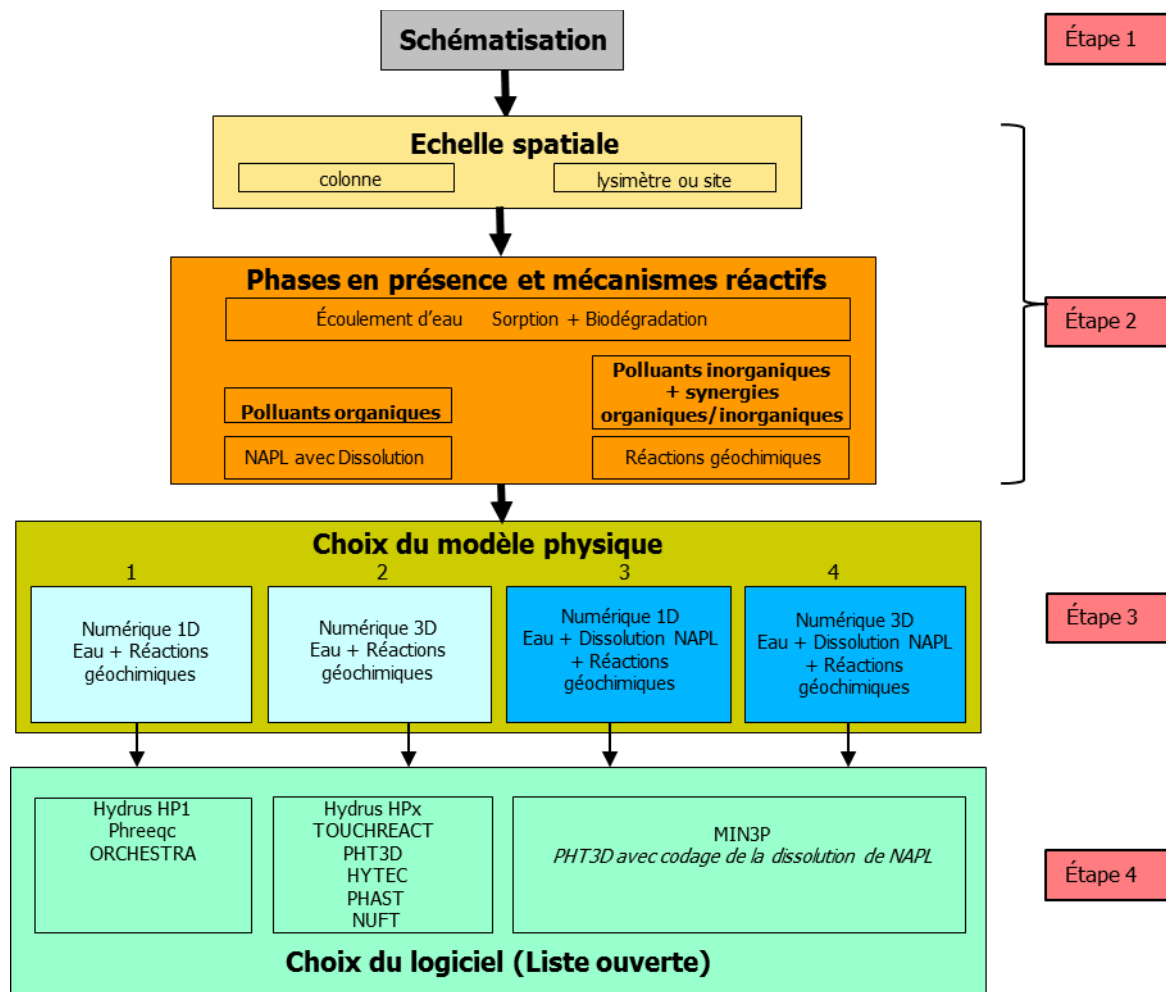


Figure 12 - Logigramme d'aide au choix d'un logiciel de modélisation d'une pollution mixte (organique/inorganique) dans le cadre d'un essai dynamique

Étape 4 - Choix du logiciel

Cette étape correspond au choix d'un logiciel déduit du modèle physique retenu à l'étape 3. Le logigramme propose ainsi une liste ouverte de logiciels dont le descriptif fonctionnel est présenté en Annexe.

Il est à noter qu'à notre connaissance, seul un logiciel (MIN3P) dispose de l'ensemble des fonctionnalités correspondant aux modèles physiques 3 et 4. Mentionnons néanmoins qu'il est possible de simuler l'ensemble de ces mécanismes en codant les formalismes manquants dans des logiciels au contenu fonctionnel proche de celui des modèles 3 et 4. C'est en particulier le cas de PHT3D qui couple le code de transport réactif MT3DMS et le code géochimique PHREEQC, PHREEQC permettant d'ajouter des réactions, en particulier la dissolution d'un NAPL multi-constituant.

Concernant la prise en compte de synergies organiques/inorganiques, mentionnons qu'à notre connaissance, les bases de données de spéciation associant les deux familles de composés ne sont actuellement pas disponibles dans les logiciels de spéciation. Rappelons par ailleurs que certains mécanismes ne font pas consensus dans la littérature de recherche (cf. rapport Tâche 1).

5 Considérations pratiques sur la mise en œuvre de logiciels

5.1 Méthodologie de mise en œuvre des outils de modélisation

A notre connaissance, la norme EN 12920 est la seule norme relative aux essais de mobilité qui inclut la mise en œuvre d'une étape de modélisation associée aux essais. Elle est également citée dans la norme ISO/FDIS 18772 (2008) (ISO/TC 190/SC7/WG 6). Cette norme européenne propose une méthodologie d'évaluation environnementale restreinte à la phase de mobilisation des éléments contenus dans un résidu minéral (« terme source ») entreposé dans un scénario donné de valorisation ou de stockage. Dans cette méthodologie, la nécessité de prédire un impact pour un scénario envisagé conduit à élaborer un système conceptuel par des expériences à l'échelle laboratoire. L'ensemble de connaissances sont alors regroupées dans un modèle représentatif de la mobilité des éléments étudiés. L'extrapolation spatiale et temporelle de ce modèle a vocation à fournir une prévision fiable.

Cette méthodologie comprend 7 étapes :

- Étape 1 : Définition du problème et solution recherchée
- Étape 2 : Description du scénario
- Étape 3 : Description de la source
- Étape 4 : Détermination de l'influence des paramètres sur le comportement de lixiviation
- Étape 5 : Modélisation du comportement à la lixiviation
- Étape 6 : Validation du modèle de la mobilité
- Étape 7 : Conclusions.

Étape 5 : construction d'un modèle la calibration à l'échelle de laboratoire

L'étape 5 consiste à développer un modèle de comportement de la mobilité des polluants en hiérarchisant d'abord l'influence des paramètres physiques, chimiques et biologiques pertinents identifiés dans l'étape 4. En d'autres termes, il convient de déterminer l'ensemble des relations décrivant le comportement du matériau pour le scénario considéré, même si le modèle final comprend toujours des simplifications (c'est-à-dire l'élimination de paramètres ou mécanismes considérés comme non pertinents). La complexité du modèle dépend donc du problème défini.

En pratique, la construction d'un modèle consiste à :

- identifier les espèces chimiques, la forme chimique des substances (inorganiques, organiques et radionucléides), les paramètres et les mécanismes contrôlant leur mobilité
- vérifier la pertinence du modèle en le comparant avec les résultats des essais de lixiviation, (étape 4)
- modéliser le lixivat/élut pour un temps au-delà de la durée de la procédure d'essai et dans les conditions d'exposition du scénario considéré en utilisant les résultats des tests paramétriques effectués au cours de l'étape 4.

Selon le scénario considéré et les paramètres pertinents identifiés, différents types de modélisation peuvent être appliqués :

- Géochimie. Un code géochimique de spéciation chimique peut être comparé avec les résultats d'essai ISO/DIS TS 21268-4. Dans ce cas, les éléments et paramètres suivants doivent être mesurés dans les éluats :
 - analyse complète des éléments inorganiques majeurs, mineurs, traces et de la matière organique, des polluants organiques et des radionucléides pertinents
 - pH, conductivité, Eh et COD dans les éluats
 - matière organique (par exemple, mesure du contenu organique total)
 - composition minéralogique, en particulier la quantité d'oxydes de fer et d'aluminium ainsi que la fraction d'argile
- Multiphasique (les substances dans leurs phases : solide / liquide / gaz)
- Transport. Cette modélisation comprend :
 - Le transport dans l'eau (selon le scénario considéré) caractérisé par des paramètres/mécanismes hydrodynamiques et l'interaction entre la phase liquide et la matrice du sol (échange eau mobile/eau non mobile) ;

- les réactions chimiques (par exemple la cinétique de sorption / désorption des composés organiques ou les échanges cationiques)
- le transport des particules solides et des colloïdes
- la dégradation de la matière organique naturelle et la séquestration
- la dégradation des polluants organiques.

Les différentes étapes ne peuvent pas être considérées comme des éléments indépendants distincts. Cela implique qu'un modèle approprié doit intégrer tous les mécanismes pertinents simultanément.

La modélisation est un outil qui peut fournir des informations ou des résultats appropriés et / ou utiles, pour une étude de cas mais aussi pour des études génériques. La modélisation est par ailleurs considérée comme un élément clé pour décrire un terme source dépendant du temps.

Etape 6 : vérification et validation du modèle

Les modèles de comportement à la lixiviation simulant la libération de polluants dans des scénarii spécifique permettent une prise de décision confiante basée sur ces modèles.

En revanche, on ne peut pas attendre une validation absolue pour les modèles de lixiviation à long terme, surtout lorsque des données sont extrapolées sur des périodes de plusieurs centaines ou milliers d'années. Cependant, les procédures de validation du modèle doivent fournir un niveau de confiance satisfaisant compte tenu de l'incertitude inhérente à toute prédiction.

Dans ce contexte, cette étape consiste à valider le modèle et à vérifier la cohérence de la prédiction du modèle avec l'une des procédures suivantes :

- vérifier la cohérence des résultats obtenus à partir des essais paramétriques et des essais de simulation
- vérifier la cohérence des simulations avec les mesures in situ (site ou lysimètre)
- comparer les résultats des simulations avec des analogues naturels ou géologiques.

Une étape utile consiste à comparer les résultats des tests dynamiques obtenus à différentes échelles (percolation à l'échelle de laboratoire, lysimètre, essai pilote sur site), en s'appuyant sur le rapport L/S. La comparaison des résultats aux différents échelles (pentes et formes de courbes) pour des espèces non réactives telles que le chlorure permet de fournir des informations sur les chemins préférentiels à grande échelle, d'extrapoler les résultats d'une échelle à l'autre et faire des prévisions dans le temps avec plus de confiance. A contrario, cette comparaison du rapport L/S pour des espèces réactives ne permet généralement pas une telle interprétation et extrapolation des données.

Evaluation de l'applicabilité de la norme

En 2005, l'ADEME a commandité deux projets de recherche afin d'évaluer l'applicabilité et la pertinence de cette norme :

- L'étude LIMULE (Lixiviation Multi-Echelles) (Guyonnet et al., 2006) a pour objectif d'examiner l'effet du changement d'échelle et de régime hydraulique sur la mobilisation des éléments à partir d'un déchet d'étude. L'objectif pratique du projet est de fournir des recommandations concernant l'utilisation des résultats des essais de percolation en laboratoire pour prévoir le comportement du terme source à d'autres échelles et pour d'autres scénarios ;
- L'étude BILENV (Brons-Laot et al., 2005) a comme objectif de dresser le bilan d'application de la norme NF EN 12920 en France et en Europe. Une analyse critique a permis d'évaluer entre autres aspects la cohérence entre les résultats expérimentaux et la conceptualisation du modèle comportemental, la validation conceptuelle du modèle et les techniques d'extrapolation spatio-temporelle aux conditions du scénario réel.

5.2 Occurrence d'utilisation des logiciels

5.2.1 Le projet OPUSS

Dans le cadre du projet OPUSS (Le Guern et al., 2012), l'ADEME a organisé une enquête auprès des utilisateurs français de logiciels de modélisation de transport dans les sols et sous-sols en milieu urbain. Le questionnaire d'enquête a été adressé à plus de 100 entités, comprenant des laboratoires de recherche, des organismes de R&D, des bureaux d'études, des collectivités et des agences d'objectifs. 35 réponses ont été obtenues, avec une représentation équitable des différentes structures ciblées. L'enquête montre que les modélisations concernent en majorité les composés organiques de type hydrocarbures pétroliers et les COHV Figure 13. Les produits phytosanitaires et les PCB sont modélisés de manière occasionnelle. Les polluants inorganiques les plus souvent modélisés sont les radionucléides, le nitrate, le plomb, l'arsenic et le chrome.

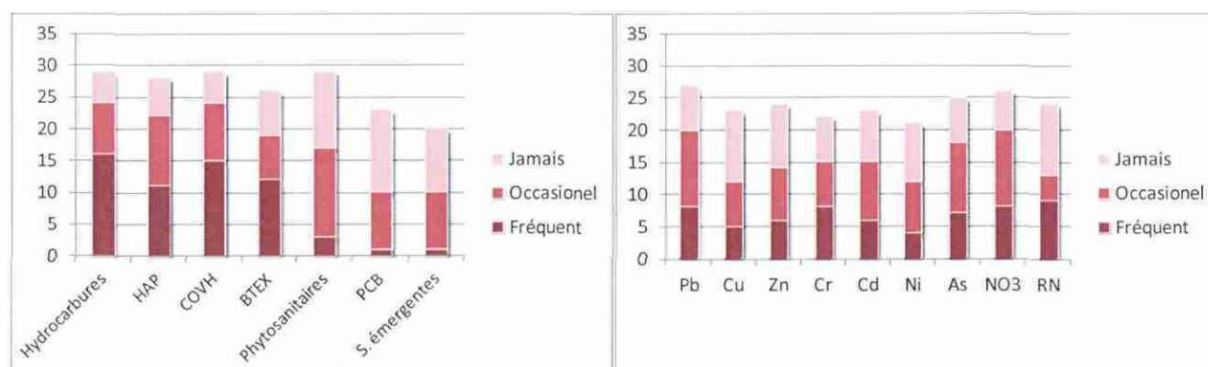


Figure 13 - Polluants considérés dans les pratiques de modélisation - Projet OPUSS (Le Guern et al., 2012)

La plupart des modélisations de transport prennent en compte la zone saturée et occasionnellement la zone non saturée et ce pour les milieux poreux et de manière occasionnelle pour le milieu fissuré. Concernant les processus pris en compte :

- transport non réactif (convection, dispersion, et dans une moindre mesure diffusion) : il est considéré systématiquement ;
- mécanismes réactifs : c'est essentiellement la sorption qui est prise en compte (généralement à l'aide d'un K_d , parfois des isothermes non linéaires (Langmuir et Freundlich), quelques rares applications de modèles cinétiques). La dégradation est intégrée dans de nombreux cas avec des modèles d'ordre 1, la croissance bactérienne est rarement considérée. La prise en compte des colloïdes et des particules est rare (essentiellement pour les éléments trace métalliques et les radionucléides).

Une analyse des logiciels de modélisation a été réalisée sur les modèles couplant la géochimie et le transport. Le nombre de logiciels disponibles apparaît très important par rapport au nombre de logiciels utilisés. La méconnaissance, le coût d'achat et le temps de prise en main font partie des facteurs expliquant ce constat.

Le type et le nombre d'utilisateurs des différents logiciels est présenté Figure 14. Pour les occurrences les plus fortes, on peut citer MODFLOW (en majorité par des bureaux d'études), FEFLOW (à part égale bureaux d'études et laboratoires de recherche) et PHREEQC1D (laboratoires de recherche uniquement).

Concernant la mise en œuvre des logiciels, des tests de sensibilité des paramètres d'entrée et de calage semblent généralement réalisés (deux réponses négatives seulement). Dans ce cadre, l'acquisition de données de terrain est importante en parallèle des études de sensibilité. Or le manque de données de terrain est souligné par de nombreux utilisateurs.

A titre d'illustration, pour les polluants organiques, l'approche K_d apparaît acceptable pour les utilisateurs et l'adsorption ne fait généralement pas l'objet de calage. Cette posture est cependant discutable car l'approche K_d n'est valable pour des faibles concentrations. Pour les polluants inorganiques, l'adsorption modélisée avec un K_d est soumise à une forte variabilité (par exemple, le K_d du zinc varie d'un facteur 1000 environ).

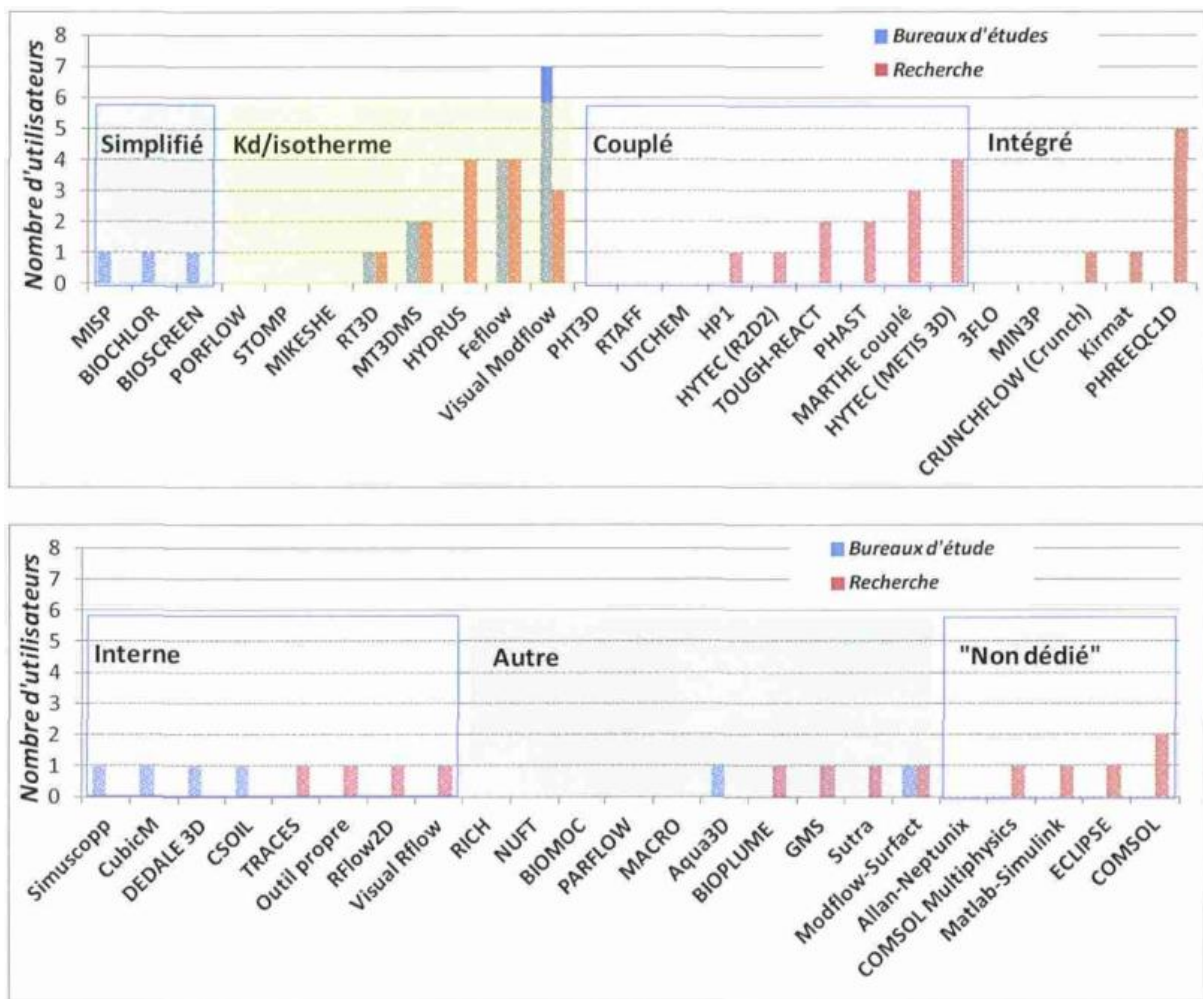


Figure 14 - Outils de modélisation utilisés en France pour simuler le transport de polluants dans le milieu souterrain - Enquête projet OPUSS (Le Guern et al., 2012)

5.2.2 Enquête menée dans le cadre de l'étude

Une enquête logiciels a été réalisée dans le cadre de l'étude, auprès des membres du Comité de suivi, des quelques experts sollicités dans le cadre de l'étude ainsi que des membres du consortium. Les résultats de l'enquête, présentés Tableau 5, montrent les éléments suivants :

- les trois logiciels les plus couramment utilisés sont MODFLOW (couplé aux modules de transport MT3D ou RT3D), FEFLOW et PHREEQC. Ce constat est identique à celui établi dans le cadre du projet OPUSS ;
- derrière ce trio de tête, on trouve en termes d'occurrence par nombre d'entités :
 - 3 entités : CHESS et MODFLOW-SURFACT
 - 2 entités :
 - niveau 1 : OREOS
 - niveau 2 : des solutions analytiques (BIOSCREEN et BIOCHLOR) et des codes numériques (HYDRUS, PHAST, UTCHEM).

Tableau 5 – Synthèse de l'enquête logiciels réalisée dans le cadre de l'étude

Nom logiciel	Entité							Nombre d'études
	INSA Lyon (DEEP)	GISFI	IMT - Lille - Douai	ENSEGID	BURGEAP	SOLVAY	GRS-VALTECH	
Niveau 1/ Modélisation des essais statiques								
CHESS 3.0		+++	3	5				++
MINEQL+ 5.0		++						+
ORCHESTRA		++	1					+
PHREEQC 1D	# 10	+++		# 50				+++
WHAM		+						+
OREOS					+++		2	++
NAPLANAL					+			+
NAPLATOR				2	+			+
Niveau 2/ Modélisation des essais dynamiques (colonne, lysimètre, site)								
BIOSCREEN				2	+			++
BIOCHLOR				5	++			++
RBCA Tier					+			+
Visual RFLOW, ORTI3D				10				+
BIOPLUME					+			
MODFLOW - MT3D/RT3D				# 50	+++	+++		+++
TOUGHREACT				1				+
FEFLOW				7	+++	++		++
UTCHEM				3	+			+
SIMUSCOPP					++			+
MODFLOW-SURFACT		+			++		1	++
PHREEQC 1D		++		10				++
HYTEC			1					+
HYDRUS HPx		++		3				++
COMSOL	1							+
NUFT DUMUX				3				+
PHAST				10	+			+
OPENGEOSYS				2				+
MIN3P				5 à 10				+
RISC4					+			+
MIN3P				10				+
KARTOTRAK							3	+
PHT3D/ IPHT3D					+			++

5.3 Benchmark entre logiciels

Parmi les projets visant à comparer des logiciels de modélisation dans ou proche du champ de cette étude, mentionnons ici les projets TRANSPOL et MACAOH qui ont tous deux traits aux polluants dans les sols.

5.3.1 Projet TRANSPOL

Le projet TRANSPOL (INERIS, 2001) comprend la mise en œuvre d'un programme d'inter-comparaison de modèles réalisé par différentes équipes de modélisation et plusieurs logiciels. L'analyse des résultats a conduit à la rédaction de guides pour les différents cas-types modélisés.

Cas-types

Les cas-types correspondent à 1 situation « théorique » et 3 situations « réelles » :

- HAP – cas n°1 réel
- métaux lourds et métalloïdes - Cas n°2 réel
- solvants chlorés – Cas n°3 réel
- hydrocarbures – Cas n°1 théorique.

Le tableau suivant résume les contextes de site, les participants, et les outils de calcul utilisés.

Tableau 6 – Présentation des cas-types du programme d'inter-comparaison du projet TRANSPOL

CAS	Polluants	Désignation (site)	Participants	Outils de modélisation
Cas n°1 Réel	HAP	Site pollué d'ancien cokerie en HAP	INERIS FSS-TAUW BRGM ANTEA CNRSSP	MT3D GMS 2.0 Visal Modflow 2.81 MISP MRTHE 5.4 Feflow 4.7
Cas n°2 Réel	ETM	Pollution en arsenic dans des bassins stériles (Site Chéni) Transport+ géochimie	BRGM ENSMP ENVIROS, INERIS ENVIROS	MARTHE/VS2D, MARTHE/SCS METIS, HYTEC FEMWATER, PHREEQC 1D PHAST
Cas n°3 Réel	COHV	Un site pollué en PCE Biodégradation séquentielle en chaine PCE-TCE- DCE, VC	ANTEA ENSMP ENVIROS INERIS	MARTHE 6.3 METIS 1, RT3D 4 TRANSIN 4, RT3D 5
Cas n°1 Théorique	Hydrocarbures (Benzène, Naphtalène, coupe NAPL)	Écoulement multiphasique +transport pour trois polluant-types 2 LNAPL et 1 DNAPL	FSS TAUW HYDROEXPERT INERIS LAEGO/INERIS/IFP	TOUGH/T2VOG MOFAT MOFAT, HSSM, UTCHEM SIMUSCOPP

Résultats

Ne sont décrits ici que les résultats relatifs aux cas-type n°1 et 2 correspondant au périmètre de l'étude.

• Cas-type n°1

○ Hypothèses simplificatrices

La source de pollution est simplifiée dans l'ensemble des modèles en remplaçant le naphtalène présent dans la source sous la forme de NAPL par une concentration constante du naphtalène dissous : hypothèse forte et simplificatrice, elle est néanmoins largement utilisée par l'ensemble des bureaux d'études. En effet, la mise en œuvre d'un modèle multiphasique est complexe et peu d'entités maîtrisent ce type de modélisation des transferts et les codes associés. De plus, ces codes nécessitent de nombreux paramètres dont l'estimation est délicate.

○ Enseignements tirés de la modélisation :

1. des incertitudes sur le couple perméabilité/recharge obtenu à l'issue du calage de l'écoulement. Cet incertitude est réduite en effectuant des essais de pompage dans deux piézomètres voisins avec mesure en continu des rabattements. La modélisation de cet essai a permis de réduire l'incertitude relative aux flux de la nappe ;
2. une incertitude élevée liée aux valeurs du coefficient de partage (Kd) du naphtalène dans les différentes formations géologiques. Les calages réalisés ont montré que les valeurs disponibles dans la littérature ne permettent le calage des concentrations dans les piézomètres. Pour réduire l'incertitude sur ce paramètre, l'INERIS a réalisé des mesures de Kd en batch pour les trois formations lithologiques ;
3. la dégradation du polluant dans le milieu souterrain n'a pas été prise en compte dans les calculs, faute de données disponibles. Cette dégradation joue directement sur le comportement à long terme de la pollution et en particulier sur les pics de concentration. Dans une première approche, une étude de sensibilité peut être réalisée en adoptant différentes valeurs de constante de dégradation ;
4. le contexte à simuler (front abrupt de pollution) introduit des phénomènes de diffusion numérique, importants dans le cas de la méthode des différences finies mais beaucoup plus limités dans le cas de la méthode des caractéristiques (MOC). L'analyse de sensibilité des résultats aux méthodes numériques et aux maillages adoptés est intéressante à étudier, notamment pour les faibles concentrations ;
5. Pour limiter les incertitudes relatives au terme source, l'INERIS recommande de réaliser les modélisations des transferts par un expert également impliqué dans le diagnostic du site (cas où le diagnostic et l'évaluation des risques sont réalisés par le même prestataire) ou délimiter clairement la source le cas échéant (dans le cas où deux organismes différents sont impliqués).

- **Cas-type n°2 :**

Le site simulé est recouvert de stériles issus des processus de traitement du minerai. Le polluant principal considéré est l'Arsenic issu de l'oxydation de l'Arsénopyrite, et plus précisément la forme réduite de l'Arsenic As(III) plus soluble et plus toxique que l'autre forme chimique (As(V)). L'intérêt de ce site tient à la présence d'une zone non saturée au sein des stériles et au couplage avec les réactions redox liées à l'Arsenic et au Fe. Ce cas réel a permis d'illustrer les possibilités et les limites des modèles pour ce qui concerne leur application à ce type de problème (pollutions métalliques dans un environnement complexe).

- Enseignements tirés de la modélisation :

1. la loi cinétique a une influence importante sur la mobilisation d'éléments métalliques à partir du terme source (dissolution de l'Arsénopyrite)
2. l'apport d'oxygène dans le milieu poreux : cette condition limite du modèle a une influence essentielle sur les conditions redox du milieu et donc sur la forme chimique de l'Arsenic présent sur le site (et donc sur la mobilisation et la mobilité de l'Arsenic). Elle souligne néanmoins la nécessité de contraindre ces paramètres par la détermination des lois cinétiques au laboratoire et par un calage par rapport à des observations de terrain
3. L'étude d'inter-comparaison a montré que les résultats des modèles sont comparables lorsque la cinétique et la condition limite pour l'oxygène choisies sont les mêmes, résultat important pour l'utilisation future des modèles couplés dans une évaluation des risques.

5.3.2 Projet MACAOH

Dans le cadre du projet MACAOH dédié au comportement des composés organo-aliphatiques dans le milieu souterrain, un programme d'inter-comparaison des modèles a été mené (Quintard et al., 2006). Outre les membres du groupement MACAOH (BURGEAP, IMFS/IFARE, IFP, IMFT), ce programme a mobilisé les organismes suivants : BONNARD & GARDEL, Cabinet Conseil BLONDEL, EGID-Université de Bordeaux, FSS International, EXCIPE France, HYDROEXPERT, SITA Remediation et TAUW ENVIRONNEMENT.

Methodologie

Un certain nombre de situations à modéliser (modèles physiques) ont été retenues sur la base des critères suivants :

- existence d'outils disponibles pour résoudre numériquement les cas tests définis à partir de ces situations types ;
- possibilité de mise en œuvre dans un programme limité en termes de temps, moyens et budget.

Cela a conduit à la préparation de 8 cas tests (Tableau 7). Ce tableau comporte également la liste des outils de calcul (13 codes numériques, solutions analytiques ou semi-analytiques) utilisés pour simuler les cas tests. Tous les cas-tests, sauf le test D3, sont des tests directifs, c'est-à-dire que la géométrie, les équations et paramètres physiques sont définis dans le descriptif du cas-test.

Résultats

L'exploitation des résultats du programme d'inter-comparaison a permis de dégager un certain nombre d'enseignements, à la fois sur les logiciels et sur leur mise en œuvre par les prestataires.

Logiciels testés

Compte tenu du nombre de prestataires, il n'a été possible de tester qu'un nombre limité de logiciels. D'autre part, l'interprétation du retour d'expérience doit tenir compte du savoir-faire des bureaux d'étude. Enfin, il est à mentionner qu'un certain nombre de codes font l'objet de développements très actifs. Dans ce contexte, les auteurs insistent sur le fait qu'il ne faudrait pas en déduire un tableau figé des codes recommandables dans telle ou telle situation, ce qui pourrait amener à rejeter dans le futur des codes dont les dernières versions apporteraient des performances nouvelles. En gardant à l'esprit ces préalables, les auteurs du rapport en déduisent, à la date de 2005, les conclusions suivantes pour les cas-test monophasiques, les autres cas-test n'entrant pas dans le champ de cette étude :

- Les simulations monophasiques, couplées avec des modèles plus ou moins complexes de biodégradation, sont accessibles en mettant en œuvre divers outils (MODFLOW, RT3D, FEFLOW, PHAST, Visual RFLOW, NEX, BIOCHLOR)
- Il n'a pas été constaté de divergence entre les fonctionnalités annoncées dans les notices des logiciels et celles pouvant être mises en pratique

- Des limitations apparaissent dans la mise en œuvre de schémas réactionnels complexes. Certains outils de calcul n'ont pas de possibilités d'adaptation. D'autres offrent par contre des possibilités d'adaptation, moyennant une programmation légère (en particulier RT3D, largement utilisé dans les bureaux d'étude). La mise en œuvre de développements légers avec ce code ne semble pas poser de grosses difficultés.

Tableau 7 – Présentation des cas test du programme d'inter-comparaison des modèles du projet MACAOH

N° de test	Désignation	Outils de calcul utilisés dans le programme d'intercomparaison
Test A0	écoulement diphasique 1D (1 dimension d'espace)	Tough 2/T2VOC, MUFTE_UG, UTCHEM, SIMUSCOPP,
Test A1	écoulement triphasique 3D en milieu poreux homogène	Tough 2/T2VOC, MUFTE_UG, UTCHEM, SIMUSCOPP,
Test A2	triphasique 3D hétérogène	Tough 2/T2VOC, MUFTE_UG, UTCHEM, SIMUSCOPP,
Test D1	biodégradation 1D	FEFLOW, PHAST, code propriétaire Visual RFLOW, RT3D, code propriétaire NEX, BIOCHLOR
Test D2	biodégradation 3D hétérogène	FEFLOW, PHAST, visualRFLOW, RT3D, code propriétaire NEX, BIOCHLOR
Test D3	biodégradation 1D, interprétation de données	BIOCHLOR, PHAST, RT3D, solutions analytiques (Maple), FEMLAB
Test C	cas 3D, écoulement triphasique, dissolution, transport, volatilisation	PolluSIM
Test E	cas test quasi-complet (écoulement d'eau avec présence d'une phase immobile huile et gaz, dissolution, transport, volatilisation, biodégradation)	SIMUSCOPP, UTCHEM, MODFLOW/ code propriétaire Visual RFLOW, PHAST, code propriétaire NEX

Mise en œuvre des codes

Les résultats obtenus par les divers prestataires montrent des écarts parfois très sensibles dus :

- à des erreurs d'interprétation. La complexité des manuels et leur imprécision peuvent être à l'origine d'erreurs difficilement repérables sur des cas complexes pour lesquels on ne dispose pas d'estimations a priori de la solution. L'énoncé des cas tests peut également générer des interprétations erronées par des différences de vocabulaire ou des imprécisions ;
- à l'absence (ou au déficit) de convergence numérique (pas ou peu de raffinement de maillage, pas de temps trop grands). C'est particulièrement vrai pour les cas 3D qui sont très exigeants en termes numériques. Des maillages grossiers ne peuvent rendre compte que de manière très qualitative des phénomènes se déroulant dans l'aquifère. Cette absence de recherche systématique de la convergence numérique pose le problème de la mise en place et de l'adoption d'une bonne pratique de modélisation ;
- à des différences intrinsèques aux codes (difficultés de reproduction de certaines corrélations par exemple).

Les auteurs mentionnent par ailleurs que l'utilisation du même code sur les mêmes données n'est pas une garantie suffisante pour obtenir des résultats identiques. Il subsiste des appréciations différentes quant aux choix numériques à mettre en œuvre (maillage, pas de temps, ...) qui peuvent avoir un impact significatif sur la solution obtenue.

6 Références

- Bellenfant, G. et Guyonnet, D. (2009). Modélisation des impacts liés à l'utilisation de matériaux alternatifs ou hors spécifications en technique routière (Guide Méthodologique). BRGM/RP-57322-FR.
- Blusseau, Boursiez, Cimolino, Croze, Hirrien, Kaskassian, Jannée. (2016). Pollution concentrée : définition, outils de caractérisation et intégration dans la méthodologie nationale de gestion des SSP. UPDS.
- Boissard, G., Decung, F., Béranger, S., Croizet, N., Parmentier, M., Lassin, A., Coulet, X. (2012). Guide Caphéine. Modélisation des écoulements et des transferts des éléments traces en zone non saturée. BRGM. Repéré à www.developpement-durable.gouv.fr/
- Brons-Laot G., Girod MC., Schioppa N., Crest M., Mehu J. (2005). Bilan de la mise en œuvre de la norme ENV 12920. Etude ADEME n°0372C01091. POLDEN INSAVALOR, 134 p.
- Burnol, A., Blanc, P. et Guyonnet, D. (2004). Recommandations pour la modélisation des transferts métalliques dans les eaux souterraines. BRGM/RP-52910-FR.
- Burnol, A. et Pianotone, P. (2006). Codes de géochimie et de transport: guide pour un bon usage appliqué aux déchets minéraux. BRGM/RP-55042-FR.
- Caille, N., Tiffreau, C., Leyval, C., Morel, J.L., 2003. Solubility of metals in an anoxic sediment during prolonged aeration. *Sci. Total Environ.* 301, 239–250. doi:10.1016/S0048-9697(02)00289-9
- Cappuyns, V. et Swennen, R. (2008). The application of pHstat leaching tests to assess the pH-dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials. *Journal of Hazardous Materials*, 158(1), 185-195. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.01.058
- Carrayrou, J., Mosé, R. et Behra, P. (2002). A new efficient algorithm for solving thermodynamic chemistry. *AIChE. J.*, 48, 894-904.
- Centioli, D., Comans, R. N. J., Gaudino, S., Galas, C. et Belli, M. (2008). Leaching tests: Useful tools for the risk assessment of contaminated sediments. *Annali dell'Istituto Superiore di Sanita*, 44(3), 252-257.
- Charrasse, B. (2013). Comportement à long terme, caractérisation opérationnelle et évaluation environnementale des contaminants organiques des sédiments de dragage. HAL. Université d'Aix-Marseille.
- Chastanet, J., Kaskassian, S., Côme, JM. (2012). Développement d'un outil de calcul de la répartition de la phase organique dans les sols. Programme ADEME/INNOV'R n°0941C1161.
- Comans, R. N. J. (2001). Development of standard leaching tests for organic pollutants in soils, sediments and granular waste materials. ECN-C--01-121.
- Côme JM., Quintard, M., Schäfer, G., Mosé, R., Delaplace, P., Haeseler, F. (2006). Modélisation du devenir des composés organo-chlorés aliphatiques dans les aquifères - Guide Méthodologique ADEME. Programme R&D MACAOH, 182 p. Repéré à www.ademe.fr/publication
- Côme, JM., Ropars, M., Kaskassian, S., Razakarisoa, O., Quintard, M., Schäfer, G., Haeseler, F. (2006). Caractérisation dans les aquifères d'une zone source constituée d'organo-chlorés aliphatiques. Guide Méthodologique ADEME. Programme R&D MACAOH. 137 p. Repéré à www.ademe.fr/publications
- Côme, JM., Burghoffer, P., Danquingy, C., Emonet-Gauthier, A., Getto, D., Haeseler, F., Razakarisoa O., Schäfer, G. (2005). CIDISIR - Quantification des cinétiques de dissolution sur sites réels - hydrocarbures pétroliers et dérivés halogénés. Guide méthodologique. Ministère de la Recherche-Programme RITEAU.
- Dijkstra, J.J., Meeussen, J.C.L., Comans, R.N.J., 2009. Evaluation of a generic multisurface sorption model for inorganic soil contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 43, 6196–6201. doi:10.1021/es900555g
- Dijkstra, J.J., Meeussen, J.C.L., Comans, R.N.J., 2004. Leaching of heavy metals from contaminated soils: An experimental and modeling study. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4390–4395
- Dijkstra, J.J., Meeussen, J.C.L., Comans, R.N.J., 2004. Leaching of heavy metals from contaminated soils: An experimental and modeling study. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4390–4395.

- Dupraz, S., Parmentier, M., Ménez, B., Guyot, F., Ménez, B., Guyot, F., 2009. Experimental and numerical modeling of bacterially induced pH increase and calcite precipitation in saline aquifers. *Chem. Geol.* 265, 44–53. doi:10.1016/j.chemgeo.2009.05.003
- Feenstra, S., Mackay, D. M. et Cherry, J. A. (1991). A Method for Assessing Residual NAPL Based on Organic Chemical Concentrations in Soil Samples. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 11(2), 128 -136.
- Geelhoed, J.S., Meeussen, J.C.L., Hillier, S., Lumsdon, D.G., Thomas, R.P., Farmer, J.G., Paterson, E., 2002. Identification and geochemical modeling of processes controlling leaching of Cr(VI) and other major elements from chromite ore processing residue. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 3927–3942. doi:10.1016/S0016-7037(02)00977-8
- Gujisaite V. (2008). Transport réactif en milieux poreux non saturés. Th. Doctorat, U Nancy/INPL, 232 p.
- Guyonnet D., Bodéan F., Brons-Laot G., Burnol A., Crest M., Méhu J., Moszkowicz P., Piantone P., Thomassin JF. (2006). Projet LIMULE - Comportement à la lixiviation de cendres d'UIOM étudié à plusieurs échelles. Rapport de synthèse. BRGM/RP 54440 - FR
- INERIS. (2001). Paramètres et paramétrage des Modèles en écoulement. INERIS. INERIS. Repéré à http://www.ineris.fr/transpol/themes/transpol/images/file/cr1/generalites_modelisation.pdf
- INERIS. (2008). Recommandations relatives au choix entre modèle analytique et numérique dans le cadre de l'étude du transfert de polluants dans les sols et les eaux souterraine. INERIS.
- Jauzein M., Andre C., Margrita R., Sardin. M., Schweich D. (1989). A flexible computer code for modelling transport in porous media : IMPACT. *Geoderma*, 44 (2-3), 95-113
- Jing, C., Meng, X. et Korfiatis, G. P. (2004). Lead leachability in stabilized/solidified soil samples evaluated with different leaching tests. *Journal of Hazardous Materials*, 114(1-3), 101-110. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.07.017
- Kaskasian, S., Gaudet, J. P., Chastanet, J., Decung, F., Angulo-Jaramillo, R., Szenknect, S., Krimissa, M. Côme JM. (2009). Evaluation des temps de Transfert, dans la zone Non Saturée des sols, de contaminants dissous ou particulaires. Projet ANR/TRANSAT.
- Kosson, D. S., Sloop, H. A. van der, Garrabrants, A. C. et Seignette, P. F. A. B. (2014). Leaching Test Relationships, Laboratory-to- Field Comparisons and Recommendations for Leaching Evaluation using the Leaching Environmental Assessment Framework. US.EPA.
- Kumpiene, J., Nordmark, D., Hamberg, R., Carabante, I., Simanavičienė, R., Aksamitauskas, V.Č., (2016). Leaching of arsenic, copper and chromium from thermally treated soil. *J. Environ. Manage.* 183, 460–466. doi:10.1016/j.jenvman.2016.08.080
- Lager, T., Hamer, K. et Schulz, H. D. (2005). Mobility of heavy metals in harbour sediments: An environmental aspect for the reuse of contaminated dredged sediments. *Environmental Geology*, 48(1), 92-100. doi:10.1007/s00254-005-1269-3
- Lassin, A., Bodéman, F. et Piantone, P. (2002). Essais de comportement des déchets à la lixiviation et modélisation des processus « hydro-physico-chimiques » associés. Etude bibliographique. BRGM/RP-51518-FR.
- Le Guern, C., Béchet, B., Gujisaite, V., Lotram, Y., Bouzit, M., Guérin, V., Guyonnet, D. (2012). OPUSS - Modélisation du transport de polluants dans les sols et sous-sol en milieu urbain - état de l'art et usages en France. BRGM/RP-60997-FR.
- Lions, J., van der Lee, J., Guerin, V., Bataillard, P. et Laboudigue, a. (2007). Zinc and cadmium mobility in a 5-year-old dredged sediment deposit: experiments and modelling. *Journal of Soils and Sediments*, 7(4), 207-215. doi:10.1065/jss2007.05.226
- Loustau Cazalet, M (2012). Caractérisation physico-chimique d'un sédiment marin traité aux liants hydrauliques : Évaluation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques. Thèse de l'INSA de Lyon. 218p.
- Mariner, P. E., Jin, M. et Jackson, R. E. (1997). An algorithm for the estimation of NAPL saturation and composition from typical soil chemical analyses. *GWMR*, Spring, 122-129.

- Prommer, H., Barry, D. A. et Davis, G. . (1999). A one-dimensional reactive multi-component transport model for biodegradation of petroleum hydrocarbons in groundwater. *Env. Model. Softw*, 14, 213-223.
- Quintard, M., Schäfer, G., Côme, J. M., Mosé, R., Kaskassian, S., Delaplace, P., Haeseler, F. (2006). Modélisation du devenir des composés organo-chlorés aliphatiques dans les aquifères : situations à modéliser, analyse critique des outils de calcul disponibles, programme d'inter-comparaison. Rapport final ADEME, Volume II,.
- Rollin, C. et Quiot, F. (2006). Eléments traces métalliques - guide méthodologique : recommandations pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines. INERIS. doi:10.1017/CBO9781107415324.004
- Rollin, C., Quiot, F., Hazebrouck, B. et Bureau, J. (2009). la base de données de paramètres de sorption et biodégradation de substances organiques BDP SORP-BIO. INERIS DRC-08-94669-14994A. Repéré à <http://www.ineris.fr/transpol/>
- Tiruta-Barna L. (2008). Using PHREEQC for modelling and simulation of dynamic leaching tests and scenarios. *J. Hazardous Materials*, 157, 525-533.
- Toride N., Leij F.J., van Genuchten MT. (1995). The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments, Version 2.0. Riverside, California, US Salinity Laboratory, USDA, ARS
- Sracek, O., Bhattacharya, P., Jacks, G., Gustafsson, J. P. et Von Brömssen, M. (2004). Behavior of arsenic and geochemical modeling of arsenic enrichment in aqueous environments. *Applied Geochemistry*, 19(2), 169-180. doi:10.1016/j.apgeochem.2003.09.005

7 Annexes

Tableau 8 - Codes numériques et solutions analytiques disponibles pour simuler la mobilité de polluants organiques dans le sols/sédiments

Outil de calcul	Fonctionnalités				Disponibilité
	écoulement	Hydrodynamique/ réaction	biodégradation	Dimension et remarques	
Solution analytique					
BIO1D	monophasique (eau)	convection, dispersion, sorption Linéaire/non linéaire (monocomposé) (homogène)	dégradation du 1er ordre, Monod + électrons	1D, analytique (simulation colonne 1D)	Srinivasan, Mercer 1988 http://www.scisoftware.com/environmental_software/product_info.php?products_id=88 Payant
BIOSCREEN 1.4	monophasique (eau)	convection, dispersion, sorption linéaire (homogène)	dégradation (1er ordre) (possible 2 zones redox)	2D, analytique (BTEX)	US.EPA 1996 feuille Excel https://www.epa.gov/water-research/bioscreen-natural-attenuation-decision-support-system gratuit
Phreeqc 1D V3	monophasique (eau)	convection, dispersion, sorption Linéaire/non linéaire (homogène)	Dégradation et dégradation séquentielle (1er ordre, Monod+ donateur électrons)	1D analytique (Simulation de réactivité (organique+in organique essai en colonne))	USGS https://www.brr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/ gratuit
Visual AEM 1.04	monophasique (eau)	convection, dispersion, sorption Linéaire (zone hétérogène)	Dégradation (1ordre) (zone hétérogène)	2D, analytique	Université of Waterloo-2009 http://www.civil.uwaterloo.ca/jrcraig/visualaem/Main.html gratuit
BIOCHLOR 2.2	monophasique (eau)	convection, dispersion, sorption linéaire (homogène)	dégradation séquentielle (1er ordre) (possible 2 zones redox)	2D, analytique	US.EPA 2002 feuille Excel https://www.epa.gov/water-research/biochlor-natural-attenuation-decision-support-system gratuit
RBCA Tier 2 Analyzer	monophasique (eau)	convection, dispersion, sorption linéaire	Dégradation et dégradation séquentielle (1er ordre, Monod, Mood + électrons)	2D, analytique Transport par MOC	http://www.groundwatersoftware.com/rbca_tier_2_analyzer.html payant
Seview-AR123D	monophasique (eau)	convection, dispersion, sorption Linéaire/non linéaire	Dégradation et dégradation séquentielle (1er ordre)	1D,2D, 3D analytique	Yeh 1981 http://www.groundwatersoftware.com/seview.htm payant
ART3D	monophasique (eau)	convection, dispersion, sorption Linéaire/non linéaire	Dégradation et dégradation séquentielle (1er ordre, Monod+ donateur électrons)	3D, analytique	Clement et Quezada 2001 Fortran http://www.et.byu.edu/~njon/share/art3d/ Gratitut
VISUAL RFLOW	monophasique (eau) NAPL immobile	convection, dispersion, sorption Linéaire/non Dissolution cinétique de NAPL (Zone hétérogène) multicomposés	Dégradation et dégradation séquentielle (1er ordre, Monod+ donateur électrons)	2D, semi analytique Ecoulement MODFLOW2000	Atteia 2011 https://www.lavoisier.fr/livre/environnement/modelisation-du-devenir-des-composes-organiques-dans-les-aquiferes/atteia/descriptif-9782743012748 Payant

Outil de calcul	Fonctionnalités				Disponibilité
	écoulement	Hydrodynamique/ réaction	biodégradation	Numeriques	
Code Numérique					
HYTEC	Monophasique (eau)	convection, dispersion, sorption linéaire	Code Chess(géochimique) Tout type	1D,2D,3D VF Transport R2D2	MINES ParisTech http://www.geosciences.mines-paristech.fr/fr/recherche/bibliotegue-de-logiciels/hytec Payant
MOC3D 3.5	monophasique (eau)	convection, dispersion, sorption linéaire	Dégradation 1ordre	3D, DF Transport MOC	USGS 2004 https://water.usgs.gov/nrp/gwsoftware/moc3d/moc3d.html gratuit
MT3D-USGS V1.0.0 (ancienne MT3DMS)	monophasique (eau-ZNS,ZS)	convection, dispersion, sorption linéaire, double-milieu	Dégradation 1 ordre	3D, DF, Couplé à MODFLOW	USGS 2016 https://water.usgs.gov/ogw/mt3d-usgs/ gratuit
BIOPLUME III 1.0	monophasique (eau)	convection, dispersion, sorption	Dégradation 0 ordre, 1ordre, Monod, Monod+ donateur électrons	2D, DF Transport MOC	US.EPA 1998 https://www.epa.gov/water-research/bioplume-iii gratuit
TOUGH-REACT V3.0	monophasique (eau-ZNS /ZS)	convection, dispersion, sorption, dissolution et volatilisation (équilibre local) transfert de chaleur, multicomposés	dégradation (1 ordre, Monod+ électron) (Organique+ Inorganique) zones d'oxydo-rédox réactions redox	3D, DF	Lawrence Berkeley National Laboratory http://esd1.lbl.gov/research/projects/tough/software/toughreact.html Payant
FEMWATER V 3.0	monophasique (eau,ZNS,ZS)	convection, dispersion, adsorption	Biodégradation 1ordre	2D,3D, EF	US. Army Corp of Engineers http://www.aquaveo.com/software/gms-femwater
HYDRUS xD HPx	monophasique (eau-ZNS /ZS)	convection, dispersion, sorption Linéaire/non (Zone hétérogène) multicomposés	Dégradation et dégradation séquentielle L'utilisateur rentrant son propre modèle, il définit sa propre séquence, simple ou complexe	1D,2D,3D FE Couplé à Phreeqc	PC-Progress https://www.pc-progress.com/en/Default.aspx 1D gratuit, 2D et 3D payant
BIOMOC 1.0	monophasique (eau)	convection, dispersion, sorption linéaire multicomposés	Dégradation et dégradation séquentielle Monod+ donateur électrons)	2D, DF	Essaid et Bekins 1997 USGS 1999 https://water.usgs.gov/software/BIOMOC/ gratuit
CHAIN_2D	monophasique (eau-ZNS,ZS)	convection, dispersion, sorption, transfert de chaleur, équilibre entre phases	dégradation et dégradation séquentielle du 1 ordre	2D, EF	Simunek et al., 1994 USDA https://www.ars.usda.gov/pacific-west-area/riverside-ca/us-salinity-laboratory/docs/chain-2d-model/
ISR-MT3DMS ou (BIOREDOX-MT3DMS)	monophasique (eau)	convection, dispersion, sorption, dissolution (équilibre et non-équilibre local)	dégradation et dégradation séquentielle (1 ordre, Monod+ accepteurs électrons) (Organique+ Inorganique) zones d'oxydo-rédox réactions redox	3D, DF Couplé à MODFLOW	Carey et al., 1998a Porewater solutions http://www.porewater.com/software_isr-mt3dms.html gratuit
FEFLOW	monophasique (eau-ZNS,ZS)	convection, dispersion, sorption linéaire transfert de chaleur, multicomposés	dégradation et dégradation séquentielle réaction ordre 1 et Monod	3D, EF	MIKE-DHI https://www.mikepoweredbydhi.com/products/feflow
PHAST 3.3	monophasique (eau)	convection, dispersion, sorption, multicomposés	dégradation et dégradation séquentielle L'utilisateur rentrant son propre modèle, il définit sa propre séquence, simple ou complexe	3D, DF couplé MT3DMS à PhreeqRM 2	USGS 2017 https://www.brr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phast/ gratuit

PHT3D V2.10	monophasique (eau)	convection, dispersion, sorption, multicomposés	dégradation et dégradation séquentielle L'utilisateur rentrant son propre modèle, il définit sa propre séquence, simple ou complexe	3D, DF couplé MT3DMS à Phreeqc 2	Prommer et al. http://www.pht3d.org/ gratuit
RT3D 2.5	monophasique (eau)	convection, dispersion, adsorption	Biodégradation et dégradation séquentielle (6 modules de biodégradation)	3D, DF, schémas TVD	Clement, 1997 et Clement et al., 2000 http://bioprocess.pnnl.gov/ gratuit
Écoulement monophasique + NAPL immobile					
MODFLOW-SURFACT	monophasique eau (ZNS,ZS) + phase NAPL immobile,	convection, dispersion, sorption (linéaire + non linéaire), dissolution et volatilisation, double milieu, fractures, multicomposés	biodégradation avec biodégradation séquentielle du 1er ordre pour une famille de 5 composés au maximum	3D, DF, schémas TVD	Waterloo Hydrologic https://www.waterloohydrogeologic.com/modflow-surfact-flow/
SEAM3D	monophasique (eau) + NAPL immobile	convection, dispersion, sorption, dissolution de NAPL	dégradation et dégradation séquentielle d'ordre 0, ordre 1 et Monod + accepteurs d'électrons)	3D, DF	Waddill et Widdowson, 1997 Widdowson et Waddill, 1998 interface avec GMS
Écoulement multiphasique (NAPL mobile)					
MOFAT (2D)	Diphasique (eau et NAPL)	convection, dispersion, adsorption, équilibre local entre phase), multicomposés	Dégradation de 1 ordre	2D, EF	US.EPA 1991 https://www.epa.gov/water-research/mofat-two-dimensional-finite-element-program-multiphase-flow-and-multicomponent gratuit
PolluSIM	triphasique (eau, gaz, NAPL)	convection, dispersion, adsorption, équilibre local entre phase), double-milieu, multicomposés	Dégradation (type Monod, Monod+ accepteur d'électrons)	3D, VF	Contacteur Institut Français du Pétrole Propriété IFP code industriel à vocation commerciale
PORFLOW 5.5	triphasique (eau, gaz, NAPL)	convection, dispersion, sorption, transfert de chaleur,	dégradation de 0 ordre 1ordre et dégradation séquentielles de 1 ordre	3D, VF maillages non-structurés, adaptatifs	www.acricfd.com/software/
SIMUSCOPP 2.9 (SIMulation des Sites Contaminés par des Produits Pétroliers)	triphasique (eau, gaz, NAPL)	convection, dispersion, adsorption, échange (équilibre local entre phases), multicomposés	Dégradation (type Monod, Monod+ accepteur d'électrons)	3D, VF	Le Thiez et al., 1995 Co-développé par IFP, BURGÉAP et ENI. Exploitation commerciale exclusive par les co-propriétaires
STOMP (Subsurface Transport Over Multiple Phases)	triphasique (eau, gaz, NAPL)	convection, dispersion, sorption, dissolution cinétique volatilisation, transfert de chaleur, multicomposés	réaction du 1 ^{er} ordre	3D, DF schémas TVD	White et al,1992 http://stomp.pnnl.gov/ payant
UTCHEM 9.82	triphasique (eau, gaz, NAPL)	convection, dispersion, adsorption, dissolution cinétique, pas de volatilisation, transfert de chaleur, double milieu multicomposés,	Dégradation de 0 ordre, 1 ordre, Monod, et Monod +accepteurs d'électrons	3D, DF, divers schémas de transport	Pope et al., 1999 www.cpgc.utexas.edu/utchem/ gratuit Interface graphique propriétaire, ou via GMS

DF=différences finies ; EF=éléments finis ; VF=volumes finis

Tableau 9 - Codes numériques et solutions analytiques disponibles pour simuler la mobilité de polluants inorganiques dans le sols/sédiments

Logiciel	Développeur	Plateforme	Gratuit/payant (prix pour licence simple)	Différences finies (DF) Éléments finis (EF) Volumes finis (VF)	Module réactif	Module hydrodynamique / transport	Méthode de couplage	1D/2D/3D	Transport milieu saturé	Transport milieu non-saturé	Transport de gaz	Transport des colloïdes	Transport chaleur	Conditions limites dynamiques	Milieu fracturé	Variabilité spatiale des propriétés physiques	Influence réactions / porosité	Dégradation simple	Génétique microbienne (Monod)	Génétique de réaction	Complexation	Precipitation/dissolution	échange gazeux	réactions redox	échange ionique	Adsorption simple	complexation des surface (minéraux)	complexation de surface (matière organique)	Modèle activité de Davies	Modèle activité Debye-Huckel	Modèle activité Pitzer	Interface graphique	Exploitation résultats	
AIRFLOW/SVE			Payant	DF				1,2,3	X	X	X			?		X			X			X				X					X	X		
Aqua3D		Windows	Payant (895 US\$)					1,2,3	X					X	X			X								X						X	graphs	
BIOF&T 2D/3D		Windows / ?	Payant (prix ?)					1,2,3	X	X				X	X			X	X					partiel		X						X		
BIOMOC	USGS	Windows / Unix	Gratuit	DF		MOC		1,2	X									X	X				partiel		X									
CHEMFLO-2003	USEPA	all	Gratuit	DF				1	X	X				X		X	X	X							X						X	X		
CORE 2D V4				EF			SIA	1,2	X	X	X		X			X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X							
CRUNCHFLOW	Carl Steefel (Lawrenc Berkeley National Laborator	Windows /Mac	Payant	VF				1,2	X		X					X	X	X	X	X		X					DDL, NEM		X	X				
ECKEChem				DF	ECKEChem	SROMP	SNIA				X											X												
FEHM	Los Alamos National Laboratory (LANL)		Gratuit (exécutable)	EF				1,2,3	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		partiel		X								
HBGC123D	Oak Ridge National Laboratory	Windows /Linux/Unix	Gratuit	DF				1,2,3	X	X		X	X	X		X		X	X	X	X	X							X			Possible		
HP1-2		Windows	Gratuit (HYDRUS)	EF	PHREQC	HYDRUS		1,2	X	X	X		X	X	X		X	X	X	X	X	X				DDL, NEM		X	X	X		X		
HST3D	USGS		Gratuit	DF				1,2,3	X				X	X				X								X					possible	possible		
HYDROGEOCHEM 5			Payant (??)	EF			SIA	1,2,3	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X				DDL, NEM		X	X					

HYTEC			Payant	couplage	CHESS	RT1D, METIS, R2D2	SIA	1, 2	X	X		X			X	X	X	X	X	X	X	DDL, CCM		X	X		X	HYPE	
iCP			Payant	EF	PHRE EQC	COMSO L		1,2,3	X	?		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X							
LeachXS	ECN, Vanderbilt University, DHI		Payant		ORCH ESTA																								
MARS2D-3D		Windows	Payant (1596 US\$)					1,2,3	X	X			X	X	X	X	X	X	X	X	X	X					X	X	
MIN3P	U. British Columbia		Payant	VF ou EF ?			DSA		X	X	X				X	X	X	X	X	X	X	NEM		X	X	X			
MT3DMS	USEPA/ U Alabama	Windows	Gratuit	Plusieurs		MODFLOW		1,2,3	X			X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X					Interfaces externes		
NUFT				DF	TRANS	Plusieurs			X	X	X		X																
ORCHESTRA	ECN (actuellement)	Windows /Linux/OS X/Solaris	Payant						X		X	X			X	X	X	X	X	X	X	DDL		X			X		
PFLOTTRAN			Gratuit	EF ou VF					X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	NEM			X				
FLOTTRAN				Godonov-mixed methods				1,2,3	X	X	X	X	X	X	?	X		X	X	X	X	X							
PHAST	USGS		Gratuit	DF	PHRE EQC	HST3D	SNIA	1,2,3	X					?			X	X	X	X	X	X				X	X	possible	
PHT3D	CSIRO Land and Water Australia, University	Windows /Linux	Gratuit	VF	PHRE EQC	MODFLOW / MT3DMS	SNIA	1,2,3	X							X	X	X	X	X	X	DDL, NEM		X	X		possible	possible	
RT3D	PNL		Gratuit	DF		MT3DMS		1,2,3	X			X			X	X	X	X	X	X	X						possible	possible	
TOUGHREACT			Payant	DF ou VF ?		TOUGH 2	SIA		X	X	X	X		X		X	X	X	X	X	X	DDL, CCM			X				
UNSATCHEM-1,2D	University of California		Gratuit	EF		HYDRUS		1,2	X	X	X		X			X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X		
NIGHTHWAK	University of Buffalo	Windows /linux	Gratuit	DF	NIGHTHWAK			1	x							x	x	x	x										

**CARACTERISATION DU POTENTIEL DE MOBILITE
DES POLLUANTS ORGANIQUES ET INORGANIQUES
DANS LES SOLS ET SEDIMENTS**

**TACHE 3 - DEVELOPPEMENT D'UNE PROCEDURE D'EVALUATION,
ESSAIS DE MISE EN ŒUVRE**

RAPPORT FINAL

novembre 2018

J.-M. CÔME, D. ESRAEL - BURGEAP
L. GONZALEZ, S. BISONNE, J. MÉHU, E. VERNUS - PROVADEMSE



Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

Remerciements :

Le consortium en charge de l'étude remercie les experts suivants pour les échanges ayant nourri ce rapport : Claire Alary (IMT Lille-Douai), Denise Blanc (INSA Lyon / DEEP) et Jean-Louis Morel (GISFI).

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :

RECORD, Caractérisation du potentiel de mobilité des polluants organiques et inorganiques dans les sols et sédiments, 2018, 208 p, n°16-0158/1A

- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

Comité de suivi de l'étude :

Baptiste ANGER – EDF, Rémy BAYARD – INSA de LYON / RECORD, Bénédicte COUFFIGNAL – RECORD, Thierry DELLOYE – SOLVAY, Martin GABORIAU – SNCF, Fabien LAURENT – SOLVAY, Agathe LE BOCQ – EDF, Aurélie MARTIN – SNCF, Philippe MONIER – TOTAL, Hélène ROUSSEL – ADEME.

© RECORD, 2018

Résumé

L'objectif général de l'étude est la réalisation d'une mise à jour de l'état de l'art sur les différentes méthodologies d'évaluation de la mobilité des polluants organiques et inorganiques dans les sols et sédiments et les outils de modélisation associés. L'inventaire critique des méthodologies et outils disponibles a vocation à nourrir la constitution d'une « boîte à outils », laquelle s'appuie également sur des essais de mise en œuvre. L'étude s'articule autour de 4 tâches :

- Tâche 1 - Etat de l'art des procédures d'évaluation de la mobilité des polluants organiques et inorganiques dans les sols et sédiments pollués
- Tâche 2 - Identification des outils de modélisation pour interpréter des données de lixiviation
- Tâche 3 - Développement d'une procédure d'évaluation, essais de mise en œuvre
- Tâche 4 - Propositions méthodologiques

Ce document, qui constitue le rapport de Tâche 3 de l'étude, présente dans un premier temps la sélection d'outils retenus pour la « boîte à outils » : 6 essais de mobilité (lixiviation réglementaire, test de capacité de neutralisation acide, extraction séquentielle, contact eau/NAPL, percolations) et 4 outils de modélisation (PhreeqC, Loi de Raoult, OREOS, MODFLOW-SURFACT). Dans un second temps, 5 des 6 essais de mobilité (tous sauf le contact eau/NAPL) ont été mis en œuvre à titre illustratif sur deux sols, l'un pollué par des métaux et l'autre par des HAP. Enfin, 4 cas d'application des essais et outils de modélisation correspondants ou proches de ceux retenus pour la « boîte à outils » sont présentés.

Mots clés : procédures d'évaluation, essai de mobilité, mobilité de polluants, polluants organiques, polluants inorganiques, sols, sédiments, lixiviation, percolation, capacité de neutralisation acide, extraction séquentielle, contact eau/NAPL, outils de modélisation.

Summary

The main objective of this study is to conduct an updated review of the different methodologies commonly used to assess the organic and inorganic pollutants mobility in soils and sediments. Moreover, the predictive modeling tools used to simulate the experimental data are also described. The critical inventory of available methodologies and modeling tools aims to define a "toolbox", which also included application tests.

The study is based on four tasks:

- Task 1 - Review of methodologies to assess the mobility of organic and inorganic Pollutants in Polluted Soils and Sediments
- Task 2 - Modeling tools identification to understand the pollutants leaching behavior data
- Task 3 - Development of an assessment approach and tests application
- Task 4 - Methodological proposals

The Task 3 report presents in the first part the chosen tools for the "toolbox": six mobility tests (regulatory leaching tests, acid neutralization capacity test, sequential extraction, water/NAPL contact, percolation tests) and four modeling tools (PhreeqC, Raoult's Law, OREOS, MODFLOW-SURFACT). The second part presents the experimental results of five mobility tests (the water / NAPL contact was excluded) conducted on two soils, one polluted by metals and the other by PAHs. Finally, four case study which presents similar tests and modeling tools applications to those selected for the "toolbox" are presented.

Keywords: assessment methodologies, mobility test, pollutants mobility, organic pollutants, inorganic pollutants, soils, sediments, leaching, percolation, acid neutralization capability, sequential extraction, water / NAPL contact, modeling tools.

Glossaire

Les définitions des termes cités ici sont issues dans la mesure du possible de normes (lesquelles sont mentionnées en fin de définition) et le cas échéant de la littérature scientifique ou technique.

Comportement à la lixiviation : émission, à partir d'un sol ou d'un matériau de type sol, de constituants qui traversent la surface extérieure d'un sol ou d'un matériau de type sol, tel que spécifié dans le cadre du scénario considéré dans une période de temps spécifique (ISO 11074 :2006)

Echantillon pour essai : échantillon préparé à partir de l'échantillon pour laboratoire et duquel des prises d'essai sont prélevées pour essai ou analyse (EN 12457 :2002)

Echantillon pour laboratoire : échantillon ou sous-échantillon(s) envoyé(s) au laboratoire ou reçu(s) par celui-ci. (EN12457 :2002)

Eluat : solution récupérée après un essai de lixiviation d'un sol en contact avec une solution lixivante (ISO 11074 :2006)

Essai de lixiviation : essai au cours duquel un matériau est mis en contact avec un lixiviant dans des conditions strictement définies et durant lequel certains des constituants du matériau sont extraits

Essais de caractérisation : comprennent des essais paramétriques ou des essais multiparamétriques

Essai paramétrique : essai dont le but est de mesurer une propriété intrinsèque d'un sol ou d'un matériau de type sol, ou de mesurer l'influence d'un paramètre spécifique sur le relargage à partir d'un sol ou d'un matériau de type sol, dans le cadre du scénario considéré. (ISO 11074 :2006)

Essai multiparamétrique : essai dont le but est de mesurer l'influence de paramètres spécifiques interdépendants sur le relargage à partir d'un sol ou d'un matériau de type sol, dans le cadre du scénario considéré

Essai de simulation : essai visant à simuler l'effet combiné de différents paramètres sur le

Lixiviation : dissolution et mouvement de substances dissoutes causés par le mouvement et la qualité (pH et force ionique, par exemple) de l'eau ou d'autres liquides dans le sol ou le matériau de type sol. (ISO 11074 :2006)

Lixiviant : liquide utilisé lors d'un essai de lixiviation (ISO 11074 :2006)

Matériaux du sol : déblais, résidus de dragage, sols synthétiques, sols traités et matériaux de remblayage. (ISO/TS 21268-3)

NAPL : Non Aqueous Phase Liquid (phase organique)

Percolation : transport d'eau d'infiltration à travers une couche de sol ou de matériau de type sol (ISO 11074 :2006)

Rapport liquide/solide (rapport L/S) : rapport entre le volume total de liquide (L, en litres), qui est en contact avec le matériau du sol au cours de l'extraction, et la masse sèche de l'échantillon (S, en kg de matière sèche). Le rapport L/S est exprimé en L/kg (ISO 11074 :2006)

Relargage : émission, à partir d'un déchet, de constituants qui passent à travers la surface externe d'un volume de déchet, comme spécifié dans le scénario considéré (EN 12920 :2006)

Sommaire Tâche 3

Résumé	3
Glossaire	4
Sommaire	5
1 Contexte et objectifs de la Tâche 3.....	7
2 Sélection des outils et des conditions de mise en œuvre	7
2.1 Comparatif des guides techniques/réglementaires.....	8
2.2 Critères de sélection de la « boîte à outils »	11
2.3 Définition de la « boîte à outils » : essais expérimentaux et outils de modélisation	12
2.3.1 Choix des matrices et des polluants	12
2.3.2 Sol 1 contenant des métaux : choix des essais et des outils de modélisation	12
2.3.2.1 Description des essais retenus	12
2.3.2.2 Description des outils de calcul retenus	14
3 Application de la « boîte à outils »	17
3.1 Caractérisation de la mobilité de polluants inorganiques.....	17
3.1.1 Démarche et résultats expérimentaux	17
3.1.1.1 Origine et description du matériau	17
3.1.1.2 Conditionnement du sol pour les essais.....	17
3.1.1.3 Analyse du matériau brut.....	17
3.1.1.4 Test de lixiviation EN 12457-2	18
3.1.1.5 Test de percolation en colonne (EN 14405 et ISO/TS 21268-3)	18
3.1.1.6 Extraction séquentielle	20
3.1.1.7 Test ANC CEN/TS 14429.....	21
3.1.1.8 Complémentarité des différents essais	24
3.1.2 Mise en oeuvre de la modélisation	27
3.2 Caractérisation de la mobilité de polluants organiques	29
3.2.1 Démarche et résultats expérimentaux	29
3.2.1.1 Contexte de l'étude et caractéristiques du matériau	29
3.2.1.2 Conditionnement du sol pour les essais de mobilité	30
3.2.1.3 Essai de lixiviation réglementaire.....	30
3.2.1.4 Test de capacité de neutralisation acide	31
3.2.1.5 Essai de percolation.....	33
3.2.2 Mise en œuvre de la modélisation	35
3.2.2.1 Loi de Raoult.....	35
3.2.2.2 Logiciel OREOS.....	36
3.2.2.3 Code numérique MODFLOW-SURFACT.....	38
4 Retour d'expérience : cas de mise en œuvre d'outils de caractérisation de la mobilité de polluants dans les sols et les sédiments.....	42
4.1 Polluants inorganiques.....	42
4.1.1 1 ^{er} cas : Caractérisation géochimique et modélisation du comportement de l'arsenic dans un sol minier fortement pollué (Bisone et al., 2016).....	42
4.1.1.1 Contexte et objectifs de l'étude.....	42
4.1.1.2 Méthodes	42
4.1.1.3 Principaux résultats et conclusions	43
4.1.2 2 ^{ème} cas : Comportement et mobilisation potentielle de polluants inorganiques présents dans un sédiment marin traité à la chaux vive et aux liants hydrauliques (Cazalet, 2012).....	44
4.1.2.1 Contexte et objectifs de l'étude.....	44
4.1.2.2 Méthodes	44
4.1.2.3 Principaux résultats et conclusions	46

4.2	Polluants organiques.....	48
4.2.1	1 ^{er} cas : Essais de mobilité sur du kérosène avec des échantillons de sols reconstitués	48
4.2.1.1	Contexte et objectifs de l'étude.....	48
4.2.1.2	Méthodes.....	48
4.2.1.3	Résultats et discussion.....	49
4.2.1.4	Conclusions.....	55
4.2.2	2 ^{ème} cas : Essais de lixiviation et de percolation sur des sols réels pollués par des hydrocarbures pétroliers.....	56
4.2.2.1	Contexte de l'étude.....	56
4.2.2.2	Méthodes.....	57
4.2.2.3	Résultats.....	57
4.2.2.4	Conclusions.....	60
5	Conclusions.....	62
6	Références.....	63

1 Contexte et objectifs de la Tâche 3

Les résultats des tâches précédentes sur l'état de l'art des procédures d'évaluation de la mobilité des polluants organiques et inorganiques et de l'identification des outils de modélisation pour l'interprétation des procédures expérimentales ont permis de sélectionner des outils adaptés pour constituer une « boîte à outils » visant à évaluer la mobilité de ces polluants au-delà d'une simple vérification de la conformité réglementaire. La constitution et la mise en œuvre à titre illustratif de cette « boîte à outils » sont les objectifs principaux de la Tâche 3.

Dans ce rapport de Tâche 3 est présenté dans un premier temps la démarche suivie pour sélectionner les outils et les conditions de mise en œuvre qui répondent aux principaux critères recherchés. Les différents essais constituant la boîte à outils, les types de résultats attendus et les interprétations sont ensuite proposés. La mise en œuvre expérimentale de la « boîte à outils » sur deux matrices réelles test pour caractériser de façon distincte la mobilité de polluants inorganiques et organiques est ensuite décrite. Enfin, des cas d'application des outils et méthodologies correspondants ou proches de ceux retenus pour la boîte à outils sont présentés.

Les éléments d'aide à l'évaluation de la mobilité des polluants font l'objet du rapport de Tâche 4, qui vise à aider les maîtres d'ouvrage à construire des cahiers des charges d'études et les prestataires pour la construction de leurs offres et la réalisation des essais destinés à définir les modalités de gestion appropriées aux matrices considérées.

2 Sélection des outils et des conditions de mise en œuvre

Afin de définir la démarche à suivre pour sélectionner les outils (essais de laboratoire et outils de modélisation) adaptés, le Comité de suivi de l'étude a été interrogé sur ses objectifs prioritaires :

- Evaluer la mobilité des polluants dans une matrice de type sol et/ou sédiment avec recours systématique à la modélisation comme outil permettant de prédire le comportement de la matrice à long terme dans des conditions données d'exposition ?
- Evaluer la mobilité des polluants dans une matrice avec un usage marginal de la modélisation comme outil d'interprétation des essais (affiner la caractérisation minéralogique globale obtenue par les techniques classiques d'analyse, estimer les cinétiques de transfert à l'eau, etc.) ?

Dans le premier cas, l'objectif serait de choisir des essais permettant de fournir des données liées à des conditions expérimentales spécifiques pour alimenter un modèle de compréhension des mécanismes réactionnels impliqués dans la mobilité et prédire le comportement de la matrice à long terme dans les différentes configurations d'exposition du terrain.

Dans le deuxième cas, l'évaluation de la mobilité est faite principalement à l'aide d'essais « conventionnels » permettant d'appréhender quelques éléments sur le transfert potentiel des polluants dans l'environnement, sans application systématique des outils de modélisation (transport de masse, réactions chimiques entre composés, ...). Concernant les composés inorganiques, la modélisation géochimique peut en particulier être utilisée comme outil d'aide à l'identification des phases minérales réactives.

C'est ce deuxième cas qui a été retenu par le Comité de suivi comme objectif principal recherché par la procédure d'évaluation de la mobilité des polluants.

Un cadre méthodologique a été établi pour sélectionner les outils d'évaluation de la mobilité des polluants. La démarche s'articule en quatre étapes : (i) analyse comparative des guides techniques relatifs à la mobilité des polluants dans les sols et/ou les sédiments ; (ii) identification des critères de sélection de la « boîte à outils » ; (iii) évaluation des outils expérimentaux et de modélisation ; (iv) application de l'approche multi-analytique.

2.1 Comparatif des guides techniques/réglementaires

Cette première étape consiste à faire un comparatif des guides techniques et/ou réglementaires disponibles dans les domaines des sols, des sédiments et des déchets visant à évaluer les propriétés environnementales de ces matrices dans différents contextes d'utilisation. La matrice comparative présente pour chaque guide les types de tests de comportement à la lixiviation mis en œuvre pour effectuer cette caractérisation environnementale avec ou sans application de la modélisation en complément de l'approche expérimentale ainsi que le type de polluant étudié.

La matrice comparative de ces guides est présentée dans le Tableau 1. Il ressort de cette analyse que les essais de lixiviation normalisés (statiques ou dynamiques) sont les outils couramment utilisés pour l'évaluation du transfert de polluants d'une matrice solide dans l'eau dans un contexte de valorisation/réutilisation ou de gestion des risques liés au comportement des polluants présents dans la matrice en question.

Par rapport aux essais de conformité, les essais de caractérisation et les essais de simulation qui apportent des informations sur la mobilisation et le relargage à long terme des polluants mais également sur les interactions entre la phase liquide et la matrice solide, sont peu préconisés dans ces guides.

La modélisation comme outil de caractérisation du comportement à la lixiviation n'est pas appliquée ni recommandée de façon systématique dans les guides analysés. Dans certains cas, les logiciels de modélisation sont décrits et la modélisation est appliquée à titre d'exemple. Le couplage essais/modélisation n'est pas préconisé et fait partie d'études spécifiques ou complémentaires qui ne sont pas décrites dans les guides.

D'un point de vue critique, les essais de lixiviation normalisés présentés dans ces guides ne sont pas suffisants pour caractériser la mobilité des polluants, d'où l'intérêt d'appliquer plusieurs essais complémentaires en testant un ou plusieurs paramètres à la fois.

Tableau 1 - Matrice comparative des guides relatifs à la mobilité des polluants dans les sols et/ou les sédiments (partie 1 / 2)

Nom du Guide	Domaine d'application	Contexte d'utilisation	Type d'essais normalisés (statiques vs dynamiques)	Type d'essais non normalisés (statiques vs dynamiques)	Type de Polluants (organiques et/ou inorganiques)	Pollutions mixtes	Pollutions organiques de type NAPL	Modélisation d'essais statiques	Modélisation d'essais dynamiques	Lien essais / modélisation
BRGM "Guide sur le comportement des polluants dans le sol et les nappes"	sols en place	Gestion des risques affectant les ressources d'eau liés aux sites et sols pollués.	Essais de lixiviation: NF EN 12457 (1,2,3,4) NF CEN/TS 14405 XP X30-409, 410 XP X31-211 Essais de percolation en colonne "batch" et en présence de traceurs chimiques.	Extractions sélectives	Organiques et inorganiques	-	Polluants DNAPL et LNAPL	-	-	Ce guide ne décrit pas précisément la mise en œuvre de calculs ou de modèles de transfert de polluants et ne donne pas aucun élément d'interprétation. Plusieurs logiciels de modélisation sont décrit pour la modélisation des pollutions miscibles (modélisation monophasique) et non miscibles à l'eau (monophasique eau et transport, diphasiques eau/NAPL, triphasiques)
BRGM "Guide de réutilisation hors site des terres excavées en technique routière et dans de projets d'aménagement"	sols hors site (déchets) applicables aux sédiments ?	Le guide s'applique aux terres excavées relevant de la méthodologie de gestion sites et sols pollués et dans le cadre de projet de réhabilitation, dont la réutilisation est envisagée hors site	Essais de lixiviation : NF EN 12457-2	-	Organiques et inorganiques	-	-	X	-	Utilisation de l'outil Hydrotex pour évaluer si la réutilisation des terres excavées affecte ou n'affecte pas la qualité de la ressource en eau (Boissard G., 2012, rapport BRGM RP-60227-FR)

Tableau 2 - Matrice comparative des guides relatifs à la mobilité des polluants dans les sols et/ou les sédiments (partie 2 / 2)

Nom du Guide	Domaine d'application	Contexte d'utilisation	Type d'essais normalisés (statiques vs dynamiques)	Type d'essais non normalisés (statiques vs dynamiques)	Type de Polluants (organiques et/ou inorganiques)	Pollutions mixtes	Pollutions organiques de type NAPL	Modélisation d'essais statiques	Modélisation d'essais dynamiques	Lien essais / modélisation
GUIDE SETRA acceptation environnementale des matériaux alternatifs en technique routière	Déchets (donc applicables aux sédiments à terre et aux sols hors site)	Evaluation environnementale des matériaux alternatifs : Usage en sous-couche de chaussée Usage en remblai technique	Essais de lixiviation : NF EN 12457 (2,4) NF CEN/TS 14405	-	organiques et inorganiques	-	-	-	-	Ce guide ne préconise pas le couplage essais/ modélisation. Il laisse la possibilité de réaliser une étude spécifique où serait possible d'appliquer la modélisation du comportement des polluants. Des recommandations pour la conception et le suivi de lysimètres sont données dans le "Guide conception et suivi de plots expérimentaux et essais lysimétriques"
SEDIGEST , Guide méthodologique pour l'évaluation des risques écologiques liés à la restauration de carrières de la zone littorale à l'aide de sédiments de dragage portuaires prétraités	Sédiments à terre (déchets)	Mise en œuvre pour un scénario potentiellement polluant.	-	Lysimètres	organiques et inorganiques	-	-	-	X	Simulations réalisées à l'aide du logiciel PHREEQC, sur la base de la composition de la matrice ainsi que des résultats des tests paramétriques
SEDILAB , Guide sédimentaires valorisation des sédiments de dragage en technique routière	sédiments à terre (déchets)	Evaluation environnementale pour la valorisation de sédiments de dragage en technique routière	Essais de lixiviation : NF EN 12457 (2) NF CEN/TS 14405	Planche expérimentale	organiques et inorganiques	-	-	-	NR	

2.2 Critères de sélection de la « boîte à outils »

Après l'analyse comparative des guides relatifs à la mobilité des polluants et afin de sélectionner les outils (essais de laboratoire et outils de modélisation) les plus adaptés pour constituer la « boîte à outils », des critères de sélection ont été définis et présentés au Comité de suivi de l'étude. Les critères listés ci-dessous ont permis d'évaluer plusieurs essais de lixiviation (de conformité et de caractérisation), ainsi que des logiciels de modélisation permettant a priori de décrire le comportement à la lixiviation des matrices de l'étude pour les polluants inorganiques et organiques et traduire les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de certains de tests

Les critères de sélection sont les suivants :

- Niveau de reconnaissance et de visibilité par les donneurs d'ordres (essais normalisés ou recommandés dans des guides techniques/réglementaires)
- Retour d'expérience de la communauté scientifique et des opérateurs (notamment en France)
- Robustesse et polyvalence selon les matrices et les pollutions, mais aussi selon les objectifs poursuivis et les scénarios envisagés (gestion in situ ou gestion ex situ (statut de déchet))
- Simplicité et coût de mise en œuvre (dont la durée pour les essais en laboratoire et le niveau de qualification requis pour les logiciels de modélisation)
- Objectifs des essais : déterminer des paramètres de modélisation, qualifier la nature des polluants et de leur liaison avec la matrice, déterminer des concentrations à l'équilibre, quantifier la mobilité
- Type de polluants : organiques et inorganiques, mixte
- Type de matrice : sols ou sédiments
- Utilisation des essais : conformité, compréhension des mécanismes, aide au choix d'un scénario de gestion et/ou de valorisation.

Le Tableau 3 présente la matrice de sélection des outils. Une note sans unité comprise entre 0 et 3 est attribuée à chaque outil (essai en laboratoire et outil de modélisation). Un score de 3 signifie que l'outil permet de répondre à 100% au critère de sélection. L'attribution du score est faite sur la base de l'expérience des partenaires, le retour d'expériences scientifiques relatives à la caractérisation de la mobilité des polluants dans les sols et les sédiments et l'avis de maîtres d'ouvrage.

Il ressort de cette analyse que l'approche expérimentale multi-analytique permet d'obtenir des informations complémentaires sur le comportement de la fraction polluante, notamment sur la fraction minérale présente dans des matrices comme les sols et les sédiments. Cette approche montre aussi l'intérêt de l'association de plusieurs essais étant donné que chacun ne fournit que des informations partielles. La modélisation peut être un outil complémentaire permettant de vérifier le comportement des polluants observé au cours des essais.

Tableau 3 - Matrice de sélection des outils

Critères de sélection (de 0 à 3)	Essais en laboratoire						Outils de modélisation			
	Lixiviation EN12457-2	Capacité de neutralisation acide (ANC) - EN 14429	Extraction séquentielle (Tessier et al., 1979)	Percolation CEN/TS 14405	Percolation ISO/TS 21268-3	Contact eau/NAPL (CIDISIR, 2005)	PhreeqC	Loi de Raoult	OREOS (ou outil équivalent)	MODFLOW-SURFACT (ou code équivalent)
Critères généraux										
Niveau de reconnaissance et de visibilité par les donneurs d'ordre et les prestataires	3	1	0	3	3	1	1	1	1	1
Qualité du retour d'expérience de la communauté scientifique et des prestataires	1	3	3	3	3	3	2	2	2	2
Simplicité et coût de mise en œuvre (dont la durée pour les essais en laboratoire et le niveau de qualification pour les logiciels de modélisation)	3	1	1	2	2	3	2	3	3	2
Objectifs des essais ou de la modélisation										
Détermination de paramètres pour la modélisation	0	3	2	3	3	2	NC	NC	NC	NC
Qualification de la nature des polluants et de leur liaison avec la matrice	0	1	3	1	1	0	3	1	2	3
Détermination des concentrations à l'équilibre	0	3	0	3	3	3	3	2	3	3
Quantification de la dynamique de la mobilité	0	0	0	3	3	0	3	0	1	3
Polluants considérés										
Polluants inorganiques	3	3	3	3	3	0	3	0	0	1
Polluants organiques	3	2	0	2	3	3	0	3	3	3
Pollution mixte inorganique / organique	3	2	1	1	3	0	1	1	1	2
Matériaux considérés										
Sols	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Sédiments	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Valorisation des résultats										
Conformité	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Compréhension des mécanismes	1	3	3	3	3	1	3	1	2	3
Aide au choix d'un scénario de gestion ou de valorisation	1	2	2	2	2	1	2	0	1	2

2.3 Définition de la « boîte à outils » : essais expérimentaux et outils de modélisation

2.3.1 Choix des matrices et des polluants

Afin de choisir la(les) matrices sur lesquelles la « boîte à outils » devrait être testée à titre d'illustration, trois questions ont été abordées :

- Deux matrices (sol et sédiment) avec une sélection d'outils adaptés ?
- Une seule matrice avec une plus large palette d'outils et un plan d'expérience plus riche ?
- Pollution mixte : métaux (cations et oxyanions) + sels + HAP ?

Après concertation avec le Comité de suivi de l'étude, il a été décidé que la matrice choisie pour la mise en œuvre de la « boîte à outils » serait si possible un sol naturel avec une pollution mixte (métaux et HAP) sans dopage. Le Comité de suivi n'ayant pas été en mesure de fournir un sol correspondant à ces critères, le consortium s'est procuré deux sols issus de deux sites différents. En raison des faibles concentrations en HAP dans le sol contenant des métaux, des essais ont été réalisés de façon distincte sur deux matrices de type sols, un sol contenant des métaux et un sol plus riche en HAP.

2.3.2 Sol 1 contenant des métaux : choix des essais et des outils de modélisation

2.3.2.1 Description des essais retenus

Test de lixiviation réglementaire NF EN 12457-2

Les échantillons sont lixiviés par de l'eau déminéralisée selon un ratio liquide/solide de 10 L/Kg MS. Ce test en batch a été réalisé dans des flacons en polypropylène de 1 L, sous agitation sur éluteur rotatif au rythme de 10 rpm, pendant 24 heures.

Test de capacité de neutralisation acide (ANC) – EN 14429

Le test consiste à lixivier différentes prises d'essai d'un échantillon selon un L/S de 10 L/kg MS avec des lixiviants contenant des quantités prédéfinies d'acide (HNO_3) ou de base (NaOH) pour obtenir des valeurs stationnaires de pH au terme de la période d'extraction. Chaque solution a été ajoutée en trois étapes au début de l'essai. Au moins 8 valeurs de pH sont obtenues, couvrant au minimum la plage de pH de 4 à 12 (valeurs incluses), dont le pH naturel, de telle façon que la différence entre deux valeurs consécutives ne dépasse pas 1,5 unité pH.

Extraction séquentielle (procédure Tessier et al., 1979)

La procédure de Tessier et al. (1979) est l'une des procédures d'extractions séquentielles couramment utilisée pour l'analyse des éléments traces à comportement cationique présents dans les sols et sédiments. A partir de cinq extractions successives, cette procédure permet de distinguer quatre fractions (ou compartiments) plus une fraction résiduelle :

- **La fraction échangeable (F1)** par extraction dans une solution électrolyte fort à pH neutre (MgCl_2). Il s'agit ici de déterminer les espèces métalliques liées à la phase solide du sol par des liaisons de faible énergie (de type adsorption non spécifique par attraction électrostatique)
- **La fraction liée aux carbonates (F2)** par l'attaque d'acide faiblement complexant (acide acétique) permettant d'extraire les espèces métalliques précipitées avec les carbonates
- **La fraction liée aux oxydes de fer et de manganèse (F3)** par extraction dans une solution de réactifs réducteurs ou complexants (dithionite, hydroxylamine, acétate...)
- **La fraction liée à la matière organique et aux sulfures (F4)** par attaque avec des réactifs oxydants (H_2O_2), qui vont contribuer à dégrader et/ou solubiliser la matière organique du sol et les sulfures, les espèces métalliques associées étant ainsi libérées dans la phase liquide
- **La fraction résiduelle (F5)** qui n'est dissoute que par des acides forts et peut contenir des silicates, certains oxydes et la matière organique résistante. La fraction résiduelle peut être déduite par différence entre les quantités obtenues lors des quatre étapes précédentes ou bien par une mise en solution par fusion alcaline ou par attaques acides.

Test de lixiviation dynamique - NF CEN/TS 14405

Le test de percolation à écoulement ascendant a été réalisé dans une colonne en PVC de 30 cm de hauteur et 10 cm de diamètre. L'échantillon est introduit par couches successives compactées selon le protocole fixé par la norme. La colonne est remplie en injectant de l'eau déminéralisée de bas en haut. Après saturation de la colonne, le matériau est laissé 3 jours en attente afin que le système atteigne des conditions stationnaires qui sont contrôlées par des mesures de pH régulières durant les trois jours. L'écart de pH entre deux prélèvements doit être inférieur à 0,5 unité de pH.

Une fois ces conditions stationnaires atteintes, le débit de la pompe a été réglé à 15 ± 2 cm/j. L'éluat a été recueilli en plusieurs fractions en fonction du ratio liquide / solide (L/S). 7 fractions ont été collectées correspondant à un ratio L/S de 0,1 - 0,2 - 0,5-1- 3- 5 et 10.

Test de lixiviation dynamique - ISO/TS 21268-3

Le protocole utilisé pour ce test est le même que celui décrit par la norme **NF CEN/TS 14405**.

La seule différence par rapport à la norme **NF CEN/TS 14405** est le lixiviant utilisé qui dans ce cas est de l'eau déminéralisée avec 0,001 mol/l de CaCl_2 , comme pour les autres normes ISO/TS 21268. L'utilisation de CaCl_2 vise à minimiser l'influence de la force ionique très basse de l'eau déminéralisée qui se traduit par une déstructuration du sol avec libération de fines et de matières organiques associées. Cet ajout vise à mieux rendre compte de la mobilisation du Carbone organique dissous dans des conditions classiques de site.

Pour l'application sur le sol 2 pollué par des HAP, afin de produire des quantités suffisantes d'éluat pour les analyses de HAP, un essai spécifique a été mis en œuvre sur une colonne de 20 cm de diamètre et une masse de sol équivalente à 10,87 kg de MS. Le débit a été adapté pour garantir la même vitesse de circulation de 15 ± 2 cm/j et les percolats ont été recueillis aux mêmes ratios L/S.

Contact eau/NAPL

A notre connaissance, cet essai ne fait pas l'objet d'une procédure normalisée. Le protocole a été formalisé dans le cadre d'un projet de Recherche & Développement (guide CIDISIR, Côme et al., 2005). L'essai est réalisé dans un flacon sans ciel gazeux de 2,2 litres, avec de l'eau ultrapure. Le flacon est rempli d'eau, puis 100 mL de NAPL (phase organique) sont déposés lentement sur la phase aqueuse à l'aide d'une pipette, afin d'éviter la formation d'une émulsion. Une faible agitation, par barreau aimanté, est maintenue pendant toute la durée de l'expérience (120 heures) pour homogénéiser l'eau et éviter la formation d'un gradient de concentration. Les flacons sont placés sous une hotte ventilée à 20°C. Avant tout prélèvement, une purge de quelques mL d'eau est réalisée pour supprimer le volume mort du robinet. Des prélèvements réguliers sont réalisés, par exemple aux temps $t = 10 \text{ min}$, 1 h, 3 h, 6 h, 24 h, 48 h, 72 h, 1 semaine. Les échantillons sont prélevés avec une seringue de 50 mL et répartis dans un flacon en verre de 15 mL. Pour éviter tout risque de pertes de composés organiques, il ne doit y avoir aucune bulle d'air dans les flacons.

Le Tableau 4 récapitule les objectifs des essais retenus.

Tableau 4 - Principaux objectifs des essais retenus

	Essais statiques			Essais dynamiques
	Test de capacité de neutralisation acide (ANC) - EN 14429	Extraction séquentielle (Tessier et al., 1979)	Contact NAPL/eau (Guide CIDISIR, 2005)	Percolation en colonne -NF CEN/TS 14405 et ISO/TS 21268-3
Lixiviation réglementaire NF EN 12457-2				
Fournir des valeurs opposables à des seuils, conçue pour l'admission en stockage Robuste et Reproductible	<p>Evaluer le comportement de la matrice en fonction du pH</p> <p>Formuler des hypothèses quant à la présence des phases minérales auxquelles sont liés les polluants métalliques</p> <p>Base pour l'identification de l'assemblage minéral utilisé pour la modélisation</p>	<p>Appréhender la mobilité des polluants</p> <ul style="list-style-type: none"> - selon les phases associées - selon leur comportement aux conditions physico-chimiques 	<p>Estimer les concentrations d'équilibre dans l'eau pour une pollution multi-composés, en cas de présence de NAPL</p>	<p>Évaluer une concentration à l'équilibre acido-basique (stabilité du pH). A noter que l'équilibre thermodynamique de l'ensemble des polluants n'est pas vérifié. Les concentrations du premier percolats sont toutefois considérées comme représentatives d'une émission maximalisant en terme de concentrations (équivalent à l'eau interstitielle ou eau des pores) et utilisée comme telle dans la modélisation et dans la Directive décharge (valeur C0).</p> <p>Évaluer une fraction extractible en fonction d'un ratio L/S donné (associé à une échelle de temps). Pour mémoire ces essais ont été normalisés sur la base d'une longue expérience de mise en œuvre associée à l'interprétation de ces données à visée réglementaire en particulier aux Pays-Bas. Dans le cas de la percolation, le modèle utilisé est simplifié et intègre principalement le facteur L/S (quantité d'eau par unité de masse de sol pour un débit donné). C'est donc ce critère qui est utilisé en abscisse de la représentation des quantités relarguées.</p> <p>Dynamique du flux de polluant émis en fonction du L/S</p>

2.3.2.2 Description des outils de calcul retenus

PhreeqC

PhreeqC est un logiciel dédié aux calculs géochimiques en systèmes triphasiques (liquide, solide, gaz). Ces calculs chimiques (spéciations chimiques des différents éléments) peuvent être couplés avec un module de transfert de matière (convection, dispersion, diffusion) pour simuler un transport réactif 1D en milieu poreux, saturé ou non, soumis à un régime hydrique constant (donc avec une teneur en eau constante).

Le principal objectif est ici d'apporter une aide dans la compréhension et la prédiction du comportement de systèmes complexes au sein desquels un ensemble de réactions en solution, de dissolutions, de précipitations de minéraux et de phénomènes de sorption de surface ont lieu. Il est possible de calculer soit en considérant que l'équilibre thermodynamique est atteint, soit en introduisant des données cinétiques pour les différentes réactions.

Appelo et Postma (Appelo et Postma, 1993) proposent une description complète de l'ensemble des concepts physico-chimiques et des lois de thermodynamique chimique sur lesquels repose le code PhreeqC. Le lecteur pourra aussi se référer au manuel d'utilisation du logiciel (Parkhurst et Appelo, 1999).

Seul un concept clé est présenté ici : la dissolution et précipitation des métaux. Les réactions de dissolution et de précipitation des minéraux sont décrites par une loi d'action de masse (1) :

$$K_j = \prod_{i=1}^{N_{es}} a_i^{-\alpha_{ji}} \quad (1)$$

Où :

a_i représente l'activité de l'espèce i à l'équilibre thermodynamique,
 α_{ji} le coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans la réaction j (positif pour les réactifs et négatif pour les produits),
 N_{es} le nombre d'espèces mises en jeu dans la réaction,
 et K_j la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction j

Dans cette étude, seules des espèces minérales pures ont été considérées. L'activité de telles phases est 1 et il n'y a pas d'interactions entre les différentes phases solides d'un mélange. Dans le cas des solutions aqueuses, l'activité thermodynamique des espèces dissoutes peut être reliée à leur concentration via un coefficient d'activité :

$$a_i = \gamma_i C_i \quad (2)$$

Où :

a_i représente l'activité de l'espèce i ,
 γ_i le coefficient d'activité de l'espèce i ,
 et C_i la concentration molaire de l'espèce i dans la solution aqueuse

Le coefficient d'activité dépend fortement de la force ionique. Il varie de 0 à 1. Différents modèles d'activité existent. Les plus courants sont les modèles de Debye-Hückel, ou encore le modèle de Davis (Cazalet, 2012 ; Coussy, 2011 ; Peyronnard, 2008).

Loi de Raoult

La Loi de Raoult décrit le comportement des solutés dans un mélange diphasique à l'équilibre. Elle prédit que la concentration d'un soluté dans une des phases du mélange peut être obtenue à partir de la concentration du soluté dans la deuxième phase.

A l'équilibre, le potentiel chimique de chaque composé est identique pour toutes les phases. La loi de Raoult, pour laquelle la phase liquide pure est considérée comme l'état standard, montre que l'activité (a_i) de chaque soluté dans un mélange diphasique liquide-liquide à l'équilibre est uniforme dans les deux phases et peut être exprimée de la façon suivante :

$$a_i = x_{ia} \times \gamma_{ia} = x_{ih} \times \gamma_{ih}$$

avec :

x_{ia} et x_{ih} : les fractions molaires des solutés dans chaque phase

γ_{ia} et γ_{ih} : les coefficients d'activité du composé i respectivement dans la phase aqueuse (a) et dans la phase NAPL (h).

La solution exacte de cette équation nécessite l'utilisation de la fraction molaire et des coefficients d'activité à l'équilibre, c'est à dire lorsque les deux solvants sont saturés. En pratique, le coefficient d'activité, dans une phase non polaire, est généralement pris égal à 1. Ce coefficient d'activité, source majeure d'erreur, n'est pas un paramètre facilement accessible.

Les propriétés d'un mélange complexe de composés organiques sont déterminées par les propriétés de ses composants purs et de leurs concentrations dans le mélange. Cette affirmation est valable, à condition de supposer le comportement de chaque composé dans le mélange comme idéal.

Avec ces hypothèses, le comportement du NAPL en contact avec une phase aqueuse peut être prédit en utilisant l'expression simplifiée issue de la loi de Raoult :

$$C_{ia} = x_{ih} \times S_i$$

Avec :

C_{ia} : la concentration du composé en phase aqueuse à l'équilibre avec la phase NAPL (mg/L)

S_i : la solubilité aqueuse du composé pur (mg/L)

X_{in} : la fraction molaire du composé dans la phase NAPL

N'ayant pas accès aux coefficients d'activité, nous utiliserons la notion de facteur α^* , lequel intègre à la fois le coefficient d'activité et un biais éventuel induit par les conditions de l'expérience :

$$\alpha^* = \frac{C_{ia}'}{C_{ia}}$$

avec :

C_{ia}' : la concentration réelle du composé i mesurée dans la phase aqueuse

C_{ia} : la concentration théorique fournie par la loi de Raoult du composé en phase aqueuse à l'équilibre avec la phase NAPL.

OREOS

OREOS est un logiciel commercial (<http://www.oreos-software.com/>) qui permet de calculer à l'aide de relations d'équilibre thermodynamique la répartition des polluants dans les différentes matrices de l'échantillon à partir des mesures de concentrations en polluants organiques dans un échantillon de sols ou de sédiments : sol (sorbé), eau (dissous), éventuellement NAPL en considérant un échantillon dans la zone saturée (avec en plus la phase gazeuse en considérant un échantillon dans la zone non saturée). Les calculs fournissent ainsi une concentration en polluant dissous dans l'eau et adsorbé dans les sols ainsi que la présence/absence de NAPL et la saturation/composition de NAPL.

Les spécificités de ce logiciel analytique sont les suivantes :

- l'influence de la température est prise en compte via une base de données de corrélations des paramètres physico-chimiques avec la température ;
- la variation de la densité des phases aqueuse et gazeuse est prise en compte en fonction de la composition de la phase NAPL ;
- la base de données, modifiable, rassemble les paramètres physico-chimiques et leurs corrélations à la température pour environ 130 composés ;
- l'effet cinétique des transferts entre phases est considéré pour rendre compte de transferts plus lents que dans la situation d'équilibre thermodynamique. Ce qui se traduit par des concentrations dans les phases aqueuse ou gazeuse plus faibles que les concentrations d'équilibre ;
- un algorithme de calcul performant, permettant le traitement de plusieurs centaines d'échantillons dans un temps très court (généralement quelques secondes) ;
- une interface conviviale, une compatibilité complète des fichiers d'entrée et de sortie avec un tableur et des outils d'aide à l'interprétation (graphiques, tableaux et analyse statistique) permettent une utilisation simple du logiciel.

MODFLOW-SURFACT

Modflow-Surfact est un code de calcul numérique 3D qui comprend les fonctionnalités suivantes :

- écoulements d'eau et prise en compte des phases NAPL et gaz immobiles. Prise en compte de la diminution de la saturation en NAPL en fonction du temps
- prise en compte d'un double milieu (eau mobile / eau immobile) et de fractures
- source NAPL multi-constituant
- transferts entre les phases sols / eau / NAPL / gaz, à l'équilibre et avec des cinétiques
- réactions chimiques (cinétiques simples, décroissance radioactive et réactions séquentielles)
- biodégradation avec réaction séquentielle du premier ordre pour une famille de 5 composés au maximum
- schémas numériques Différences finies avec schémas TVD.

Il est basé sur le code MODFLOW de l'USGS pour l'écoulement (code en différences finies) et est développé par HydroGeoLogic, Inc.

(http://www.waterloohydrogeologic.com/software/modflow_surfact/modflow_surfact_ov.htm)

Les fonctionnalités utilisées dans cette étude sont un écoulement d'eau, une source NAPL multi-constituant, la dissolution et la sorption.

3 Application de la « boîte à outils »

3.1 Caractérisation de la mobilité de polluants inorganiques

3.1.1 Démarche et résultats expérimentaux

3.1.1.1 Origine et description du matériau

L'échantillon du sol utilisé est un sol de type limon (90% < 2 mm), issu du site Pierre-Fitte (ENPF, 2017) localisé dans la zone industrielle de Villeneuve-le-Roi (France), plus particulièrement dans les docks du port de Carelle sur la rive gauche de la Seine, 20 km en amont de Paris. L'échantillon a été prélevé dans une zone où de l'équipement électrique a été brûlé pour la récupération des métaux. Ce sol est principalement pollué sur les premiers 20 centimètres par des éléments traces métalliques (Cu, Pb, Zn).



Figure 1 - Echantillon du sol – Site Carelle

3.1.1.2 Conditionnement du sol pour les essais

Cinq échantillons correspondants à cinq couches du sol étudié ont été réceptionnés. Ces échantillons ont été conservés hors frigo dans de sacs de congélation.

Une fois réceptionnés, les cinq échantillons ont été mélangés et homogénéisés. L'échantillon final n'a pas été tamisé car il présentait une granulométrie inférieure à 2 mm. Deux prises d'essai d'environ 3 kg ont été utilisées pour la lixiviation dynamique (NF CEN/TS 14405 et ISO/TS 21268-3), une prise d'essai de 100 g MS a été utilisée pour la lixiviation statique EN 12457-2.

Pour les essais de contenu total en éléments majeurs et en éléments traces, ANC et extraction séquentielle, la granulométrie de l'échantillon a été broyé à 1 mm.

Pour tous les essais, les normes et les protocoles présentés auparavant ont été appliqués.

3.1.1.3 Analyse du matériau brut

Les teneurs en éléments majeurs et en éléments traces métalliques sont présentés Tableau 4. La matrice est essentiellement composée de calcium, aluminium, fer, magnésium et potassium. Concernant les teneurs en ETM, le cuivre, le plomb et le zinc présentent les teneurs les plus élevées. Ces valeurs confirment celles obtenues par Seidl (Seidl et al., 2017).

Tableau 5 - Composition chimique de la matrice « Sol »

Eléments majeurs	Ca	Al	Fe	Mg	K	Si	P	S	Na
mg. kg ⁻¹	172000	15900	9780	2920	1480	358	537	558	117
ETM*	As	Ba	Cr	Cu	Ni	Pb	Sb	Zn	Cd
mg.kg ⁻¹	5,07	209	16,2	5390	12,5	2860	132	490	1,74

3.1.1.4 Test de lixiviation EN 12457-2

Le tableau 5 présente une comparaison des quantités des principaux ETM lixiviés avec leurs contenus totaux dans la matrice. De manière générale, à pH naturel, seule une faible proportion de chacun des ETM est lixiviée (part lixiviable < 0,1%). Les éléments avec un contenu total important (Cu, Pb, Zn) ne sont pas très disponibles à la lixiviation à pH naturel. Ce résultat s'explique par leur caractère amphotère. Ces éléments sont majoritairement lixiviés à pH alcalins > 10,5 et acides < 5. Rappelons également, qu'à la différence des déchets, les sols ont été exposés longtemps aux intempéries (pluie) et la fraction éventuellement fortement lixiviable a déjà été relarguée. La mobilité résiduelle à l'eau est donc naturellement faible.

Tableau 6 - Quantités d'éléments lixiviés lors du test EN 12457-2 – comparaison avec les contenus totaux dans la matrice « sol »

ETM		Cu	Pb	Zn	Ba	Sb	Cr	Cd	Ni
(mg.kg ⁻¹)	lixiviat	1,20	0,63	0,34	1,61	1,20	0,02	<0,002	<0,02
	sol	5390	2860	490	209	132	16,2	1,74	12,5
% Lixivié		0,02	0,02	0,07	0,77	0,9	0,11	-----	-----
pH lixiviation			7,95						

*les contenus totaux exprimés en mg.kg⁻¹ sont indiqués sur les fonds gris et les quantités lixiviées sur fonds blancs.

3.1.1.5 Test de percolation en colonne (EN 14405 et ISO/TS 21268-3)

Les résultats obtenus à partir du test de percolation en colonne sont représentés Figure 2. Les résultats détaillés sont présentés Tableau 7.

L'ensemble des résultats montre qu'il y a peu de différence entre les deux essais de percolation en colonne. Les valeurs de pH sont très proches et ne montrent pas d'évolution au cours du temps. Les quantités relarguées en ETM restent faibles tout en suivant une tendance d'augmentation jusqu'au ratio L/S de 10 L/kg. Le comportement à la lixiviation de ces éléments reste très proche pour les deux types d'essais en colonnes.

Seuls le cuivre, le zinc et le plomb diffèrent de cette règle. La lixiviation de ces trois éléments est plus importante dans la colonne EN 14405, ce qui semble cohérent avec les différences de protocole entre les deux essais (ajout de CaCl₂ qui vise à minimiser l'influence de la force ionique très basse de l'eau déminéralisée). Ce qui signifie que ces 3 métaux sont probablement liés à la matière organique.

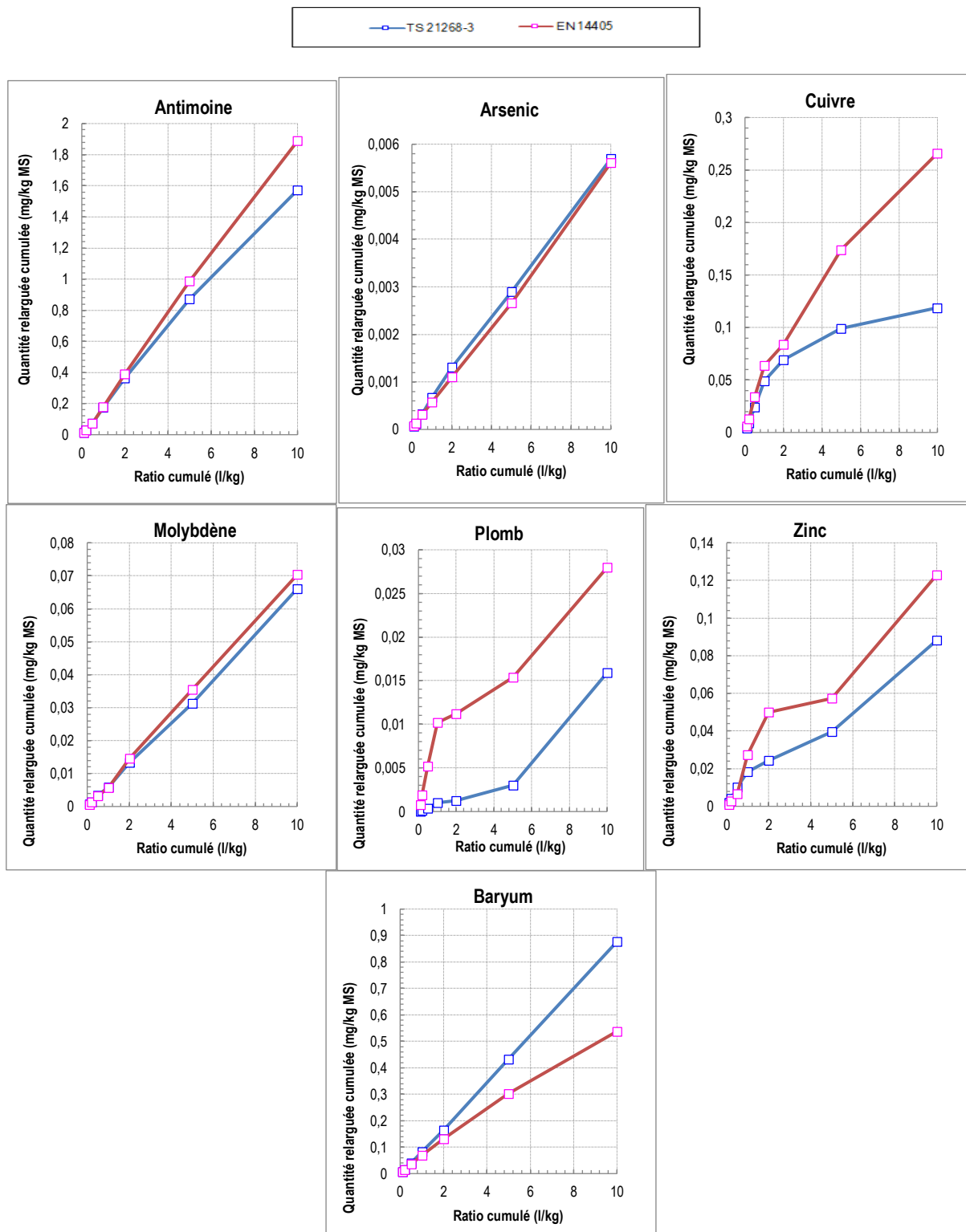


Figure 2 - Quantités relarguées cumulées (mg/kg) obtenues lors du test de percolation en colonne en fonction du ratio L/S

Tableau 7 – Quantités relarguées dans l'essai de percolation

Elément	Quantités relarguées cumulées en mg/kg MS													
	NF EN 14405							NF ISO TS 21268-3						
	Eluat 1	Eluat 2	Eluat 3	Eluat 4	Eluat 5	Eluat 6	Eluat 7	Eluat 1	Eluat 2	Eluat 3	Eluat 4	Eluat 5	Eluat 6	Eluat 7
pH	7,24	7,54	7,6	7,81	7,47	7,6	7,68	7,23	7,41	7,43	7,91	7,36	7,35	7,15
L/S (L/Kg)	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0
Antimoine (Sb)	0,0130	0,0280	0,0730	0,1780	0,3880	0,9880	1,8880	0,0130	0,0280	0,0730	0,1730	0,3630	0,8730	1,5730
Arsenic (As)	0,0001	0,0001	0,0003	0,0006	0,0011	0,0027	0,0056	0,0001	0,0001	0,0003	0,0007	0,0013	0,0029	0,0057
Baryum (Ba)	0,0072	0,0149	0,0362	0,0697	0,1317	0,3027	0,5377	0,0073	0,0156	0,0408	0,0828	0,1648	0,4318	0,8768
Cadmium (Cd)	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	0,0002	0,0005	0,0010	0,0000	0,0001	0,0001	0,0002	0,0003	0,0006	0,0011
Chrome (Cr)	0,0000	0,0001	0,0001	0,0003	0,0005	0,0013	0,0025	0,0000	0,0001	0,0001	0,0011	0,0013	0,0021	0,0033
Cuivre (Cu)	0,0060	0,0130	0,0340	0,0640	0,0840	0,1740	0,2660	0,0040	0,0090	0,0240	0,0490	0,0690	0,0990	0,1188
Mercure (Hg)	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	0,0002	0,0005	0,0010	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	0,0002	0,0005	0,0010
Molybdène (Mo)	0,0006	0,0013	0,0031	0,0056	0,0145	0,0355	0,0703	0,0007	0,0013	0,0034	0,0059	0,0133	0,0313	0,0661
Nickel (Ni)	0,0002	0,0003	0,0006	0,0011	0,0021	0,0051	0,0101	0,0001	0,0002	0,0005	0,0010	0,0020	0,0050	0,0100
Plomb (Pb)	0,0008	0,0019	0,0052	0,0102	0,0112	0,0154	0,0280	0,0000	0,0001	0,0003	0,0010	0,0012	0,0030	0,0159
Sélénium (Se)	0,0000	0,0001	0,0001	0,0003	0,0005	0,0013	0,0025	0,0000	0,0001	0,0001	0,0003	0,0005	0,0013	0,0025
Zinc (Zn)	0,001	0,003	0,006	0,027	0,050	0,057	0,123	0,002	0,004	0,010	0,018	0,024	0,040	0,088
Fluorures (F)	0,0250	0,0790	0,1540	0,2790	0,8490	3,2790	7,5290	0,0250	0,0500	0,1250	0,2500	1,2000	2,8500	5,9500
Chlorures (Cl)	11,1	23,9	53,2	74,2	90,9	108,5	124,4	17,1	35,4	88,8	144,8	230,1	459,3	819,3
Sulfates SO4	20,0	42,7	112,6	173,1	233,8	360,1	423,6	19,9	43,0	115,9	194,9	267,4	369,7	424,2

3.1.1.6 Extraction séquentielle

La Figure 3 représente les quantités en ETM extraites lors des extractions successives.

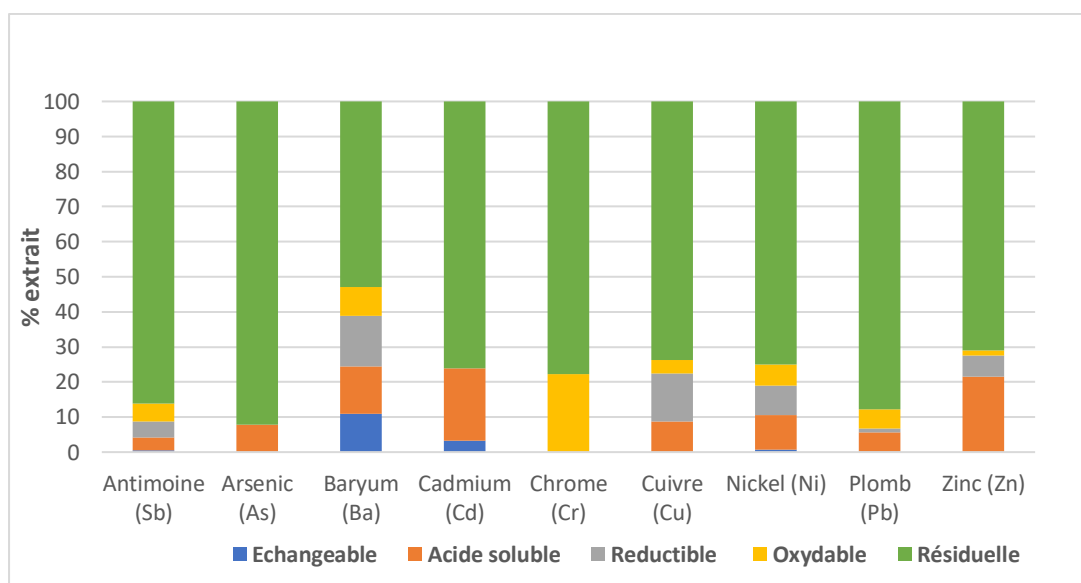


Figure 3 - Quantités des ETM (%) extraites lors de cinq extractions chimiques séquentielles

Le comportement géochimique des ETM a été classé par ordre croissant de mobilité (relargage des métaux dans différentes conditions) de la manière suivante : As ≤ Pb ≤ Sb ≤ Cr ≤ Cu ≤ Zn ≤ Ba.

L'antimoine n'est pas facilement extrait. C'est dans la fraction résiduelle que le pourcentage d'antimoine est le plus élevé (86,1 %). Cette importante fraction résiduelle peut être due à une limitation cinétique, à l'efficacité limitée des extractants choisis, ainsi qu'à la présence de « phases antimoniées résistances » à ces différentes attaques que sont potentiellement les antimoniates de fer ou les sulfures. Le reste (13,9 %) est extrait dans la fraction oxydable (5,1 %), la fraction réductible (4,5 %) et la fraction acido-soluble (3,6 %). Ces résultats montrent que cet élément peut être lié en moindre proportion aux sulfures, oxydes et carbonates.

L'arsenic est aussi majoritairement présent dans la fraction résiduelle (92,1 %). Comme pour l'antimoine, la présence de « phases arséniées résistantes » (arséniates de fer ou sulfures d'arsenic) aux différentes attaques peut être la raison principale de sa présence importante dans la fraction résiduelle. Les quantités solubilisées dans la fraction acido-soluble laissent supposer que ce métalloïde semble être lié en moindre proportion aux carbonates.

La répartition du **baryum** dans ce sol montre qu'il est présent à 53 % dans la fraction résiduelle. Le reste (47%) est réparti dans la fraction réductible (14,4 %), la fraction acido-soluble (13,5 %), la fraction échangeable (10,9 %) et en moindre proportion dans la fraction oxydable (8,3 %). Dans la fraction réductible, le baryum est probablement adsorbé sur les oxy-hydroxydes de fer. La proportion extraite sous les conditions acides suggère que le baryum est lié aux carbonates.

Le chrome est majoritairement présent dans la fraction résiduelle (78 %). Le chrome est donc étroitement lié à la matrice et ne serait pas facilement mobilisable dans des conditions naturelles. Le reste est dans la phase « oxydable » (22 %), c'est-à-dire qu'il serait lié la matière organique.

Le cuivre semble être majoritairement présent dans la fraction résiduelle (74 %). Le reste est répartie entre la fraction réductrice (14 %), la fraction acido-soluble (9 %) et en moindre proportion dans la fraction oxydable (3,8 %). Dans la fraction réductible, le cuivre est probablement adsorbé sur les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse. Dans la fraction acido-soluble, une quantité de cuivre serait liée aux carbonates. Dans la fraction oxydable, le cuivre extrait est très faible, ce qui suggère que seule une faible quantité de cuivre serait liée à la matière organique. L'affinité du cuivre pour la matière organique n'as pas été mis en évidence.

La répartition du **plomb** dans la matrice montre qu'il est majoritairement présent dans la fraction résiduelle (88 %) et le reste en moindre proportion dans la fraction acido-soluble (5,7 %) et dans la fraction oxydable (5,5 %). Dans la fraction oxydable, le plomb extrait est probablement lié à la matière organique et/ou à des sulfures instables dans des conditions oxydantes. Les concentrations extraites sous les conditions acides suggèrent qu'une proportion faible du plomb est liée aux carbonates.

Le zinc est reparti entre la phase résiduelle (71 %) et la phase acido-soluble (22 %), avec seulement (6 %) réductible et (1,5 %) oxydable. Ceci indique d'abord que le zinc est présent dans la fraction résiduelle attribuée aux aluminosilicates et peut être aussi associé aux carbonates.

D'après ces résultats, l'extraction séquentielle permet de formuler des hypothèses sur la spéciation, ou a minima la localisation des ETM, vis à vis des phases minérales auxquelles ils seraient liés. Le tableau 7 résume les principaux résultats.

Tableau 8 - Principaux résultats d'extraction séquentielle

ETM	Conditions d'extraction maximale	% extrait	Phases minérales
Antimoine	Oxydable	5,1	Sulfures
Arsenic	Acide-soluble	7,9	Carbonates
Baryum	Réductible	14,4	Oxy-hydroxydes de Fe
Chrome	Oxydable	22,2	Organique
Cuivre	Réductible	13,8	Oxy-hydroxydes de Fe
Plomb	Acide-soluble/ Oxydable	5,7/5,5	Carbonates / MO et sulfures
Zinc	Acide-soluble	21,5	Carbonates

3.1.1.7 Test ANC CEN/TS 14429

Le test ANC a été conduit avec deux objectifs. Il doit d'abord permettre de formuler des hypothèses sur la mobilité des ETM en fonction du pH en lien avec la présence des phases minérales dans la matrice. Il représente ensuite une sorte de signature physico-chimique de la matrice qui sert ensuite de base pour la modélisation.

La capacité du sol à neutraliser différentes quantités d'acide nitrique ou de soude est évaluée par la variation de pH en fonction du nombre de milli-mols H⁺ (ou d'OH⁻) ajoutés par gramme de sol sec. Le temps de contact du sol avec la solution aqueuse est de 48 heures.

Les milli-mols H⁺ ajoutés sont utilisés comme unité pour représenter sur une même échelle la quantité de base ou d'acide ajoutée. Ainsi, en partant du pH naturel de la matrice, les milli-mols positifs correspondent à l'ajout d'acide tandis que les milli-mols négatifs traduisent l'ajout de base. La Figure 4 présente l'évolution du pH de la matrice lors du test ANC.

Le pH naturel du sol est proche du 8. Ce sol a une capacité de neutralisation acide plutôt élevée : le pH baisse lentement de pH 8 à pH 4 avec un ajout de 7 milli-mols d'acide/g de matériau. En même temps, la capacité de neutralisation basique est plutôt faible puisqu'il faut rajouter 0.5 milli-mols de base/g de sol pour atteindre un pH de 12.

Au cours de l'ajout d'acide, on observe la résistance du matériau avec un changement lent dans le pH lié peut-être à la teneur du sol en carbonates qui neutralisent l'acidité ajoutée. La dissolution des carbonates progresse jusqu'à pH 5. Ensuite, la consommation d'acide observée correspond à l'augmentation de la concentration équivalente en ions majeurs Al et Fe principalement causée par la dissolution des phases contenant ces éléments.

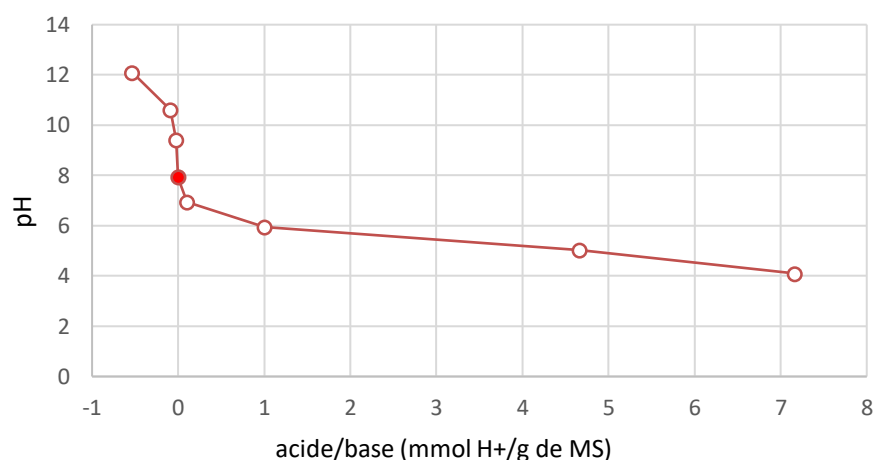


Figure 4 - Courbe de capacité de neutralisation acido-basique.

L'observation des résultats d'analyses chimiques des éluats qui constituent les différents points de la courbe de neutralisation permet de classer les éléments analysés en 2 familles (non disponibles et disponibles) selon les concentrations obtenues à chaque niveau de l'échelle du pH. Les résultats obtenus pour chaque élément sont comparés aux résultats de contenu total sur solide et représentés en échelle logarithmique (Figure 5).

Parmi les éléments avec une disponibilité à la lixiviation inférieure à 10% se trouvent **l'antimoine et le chrome** quel que soit le pH. Les quantités maximales relarguées correspondent à 0,8% pour le chrome et à 7,6% pour l'antimoine. Etant donné que ces éléments sont plutôt étroitement liés à des phases minérales « résistantes » comme l'indiquent les résultats de l'extraction séquentielle, leur lixiviation reste très faible et serait plutôt favorisée par des conditions oxydantes. Les quantités « maximales » relarguées de chrome sont atteintes à pH 5 et à pH 12. Entre pH 6 et 9 la quantité de chrome relarguée diminue. Dans le cas de l'antimoine la quantité « maximale » relarguée est observée à pH acide (4). Cette fraction d'antimoine lixiviée à pH acide peut être en partie celle liée aux carbonates déterminés par l'extraction séquentielle.

Les éléments qui présentent une disponibilité supérieure à 20% sont **l'arsenic, le cuivre, le baryum, le plomb, le cadmium et le zinc**.

L'arsenic est principalement lixivié en milieu acide (pH 4). La quantité « maximale » relarguée correspond à 20,3% du contenu total en arsenic de la matrice. Comme l'indiquent les résultats de l'extraction séquentielle, une fraction d'arsenic (7,9%) est solubilisée dans la fraction acide-soluble (pH 5), probablement liée aux carbonates. Cette différence dans les pourcentages extraits en conditions acides peut être expliquée par les conditions spécifiques de chaque essai (ratio L/S, temps de mise en équilibre, type d'acide ajouté...). Les autres éléments (Cu, Ba, Pb, Cd et Zn) sont plutôt solubilisés en milieu basique (pH 12). Les pourcentages en éléments relargués sont en ordre ascendant : **cuivre (21,1%), baryum (26,4%), plomb (32,5%), cadmium (40,2%) et zinc (50,8%)**.

La courbe de solubilité du **cuivre** en fonction du pH et les résultats de l'extraction séquentielle montrent que la mobilité de cet élément peut être contrôlée par (i) l'adsorption sur des oxy-hydroxydes de Fe/Al et/ou des complexes organiques (MO) (acides fulviques, acides humiques), (ii) la prédominance des oxydes du Cu et (iii) la prédominance des carbonates.

Les réactions d'adsorption dépendantes du pH des métaux cationiques sont en partie dues à la sorption préférentielle des espèces métalliques hydrolysées. La proportion d'espèces métalliques hydrolysées augmente avec l'augmentation du pH. De plus, les sites d'adsorption dans les sols et les sédiments sont dépendants du pH, le nombre de sites négatifs pour la sorption cationique diminue avec la décroissance du pH. Ces réactions pourraient être responsables de la faible lixiviation du Cu entre pH 7 et 8. A des valeurs de pH fortement alcalins, la solubilité des complexes Cu-MO contribue au relargage du cuivre. La solubilisation du Cu entre pH 7 et 4 peut être en grande partie induite par la dissolution progressive des carbonates de cuivre et en moindre proportion à la dissolution des complexes Cu-MO.

Le **baryum** présente un relargage plus important lorsque le pH est supérieur à 10. La dissolution des complexes Ba-Mo et $BaSO_4$ peut contrôler le relargage du Ba. Il est connu que l'ajout de NaOH peut conduire à la dissolution de la matière organique présente dans le sol et entraîner la libération du Ba lié aux ligands organiques. L'extraction séquentielle a montré que le baryum peut être aussi lié à des phases carbonatées et à des oxydes de Fer. La dissolution/précipitation de ces phases pourrait expliquer le comportement du Ba à pH inférieure à 8.

Le comportement du **plomb** en fonction du pH confirme son caractère amphotère. Le plomb est majoritairement lixivié à $pH > 8$ et < 7 . La lixiviation du plomb à pH naturel (8) est très faible. D'après ces résultats et en comparaison avec ceux obtenus par l'extraction séquentielle, les principales réactions contrôlant la lixiviation du Pb peuvent être la dissolution/précipitation des hydroxydes et des carbonates. Aux pH fortement basiques, la solubilité augmente en raison de la formation des complexes hydroxy-anioniques. On observe dans ce cas une mobilisation exceptionnelle du plomb en milieu alcalin (de l'ordre de 100 mg/L) avec plus de 30% du contenu total mobilisé.

Lorsque le pH est compris entre 7 et 8, le relargage du plomb peut être limité par la coexistence de plusieurs précipités (carbonates, oxydes, sulfates...). En milieu acide la dissolution de ces phases ainsi que le phénomène d'adsorption sur la MO peuvent expliquer l'augmentation du relargage du plomb.

Les extractions séquentielles ont montré aussi que cet élément était majoritairement présent dans la fraction résiduelle, il est donc possible que le plomb associé à cette fraction puisse être aussi mobilisée en conditions fortement acides et/ou basiques.

Le **zinc** présente également un comportement amphotère. Toutefois, le relargage du Zn est plus important à $pH > 8$. Le relargage du zinc peut être contrôlé par des réactions de dissolution/précipitation des phases carbonatées, alors que l'adsorption sur les oxydes de Fe et sur la matière organique a peu d'effet sur sa mobilité d'après les résultats de l'extraction séquentielle. A des valeurs de pH très basiques, la solubilité du Zn peut être expliquée par la dissolution des complexes Zn-MO et à la formation des complexes hydroxy très solubles.

Les quantités relarguées en **cadmium** (Cd) sont en majorité inférieures ou très proches des limites de détection dans les différents éluats, quel que soit le pH. La teneur en cadmium est très faible (1.74 mg/kg). Cet élément se dissout seulement lorsque le pH est supérieur à 8 ou inférieur à 6.

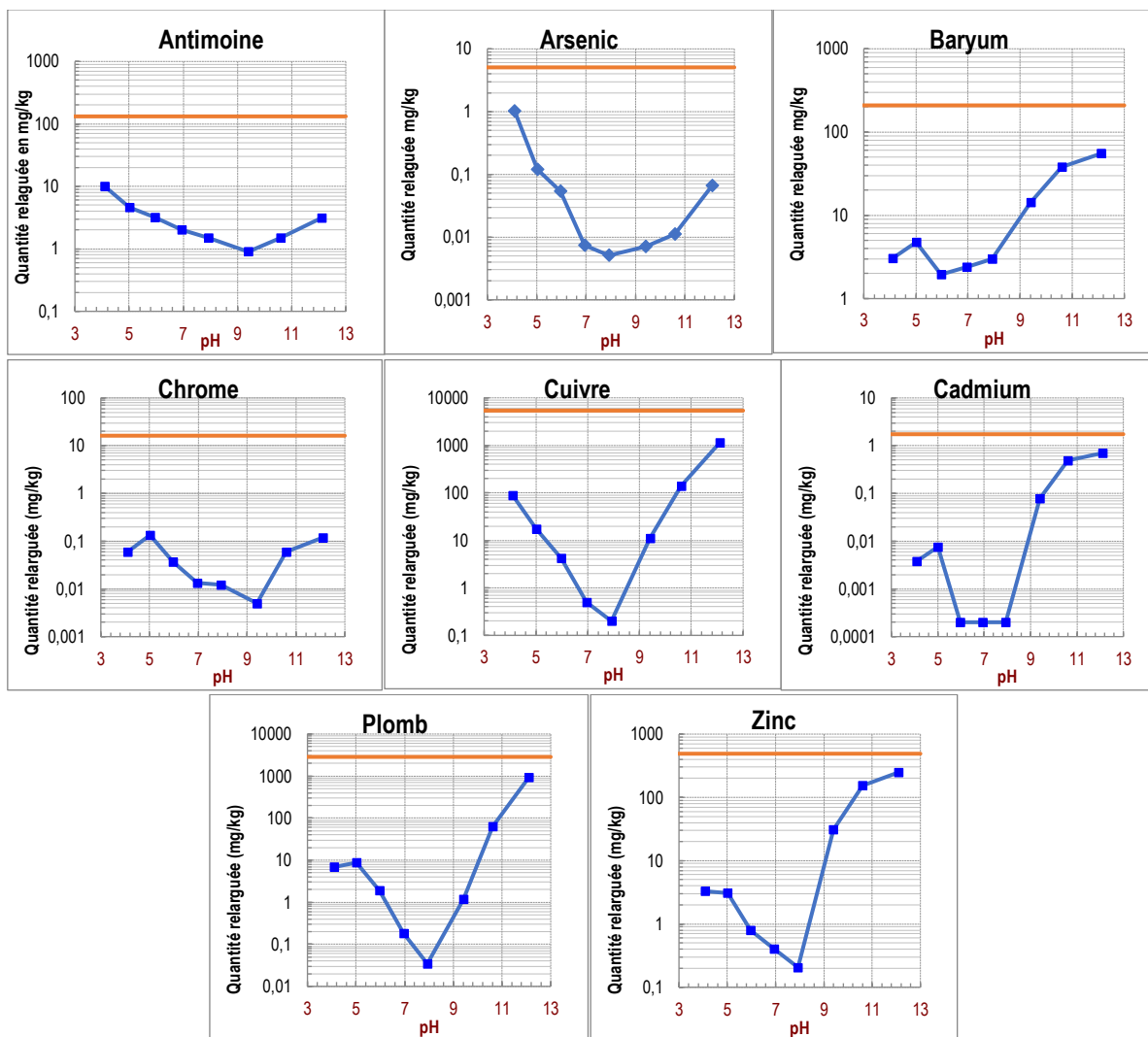


Figure 5 - Quantité relarguée en fonction du pH des éléments traces métalliques (le trait orange indiquant le contenu total dans le sol)

3.1.1.8 Complémentarité des différents essais

Fractions mobilisées en fonction des caractéristiques de l'essai

Le Tableau 9 et la Figure 6 présentent les pourcentages des ETM extraits par les essais de lixiviation statique, lixiviation dynamique au ratio L/S de 10, ANC et extraction séquentielle. Il ressort que les quantités extraites du Sb, As, Ba, et Zn restent du même ordre de grandeur pour les tests de lixiviation statique (EN 12457-2) et dynamique (percolations EN14405 et ISO/TS 21268-3). Pour le Cr, le Cu et le Pb, la lixiviation statique est environ 10 fois plus élevée par rapport à la percolation. Toutefois, les quantités extraites sont très faibles, ce qui montre que les éléments analysés sont très peu disponibles à la lixiviation à l'eau. Seul l'antimoine semble être légèrement plus disponible. Ce résultat pourrait être expliqué par la présence des formes chimiques d'antimoine plus mobiles entre pH 7-9.

Les résultats de l'ANC et de l'extraction séquentielle confirment que ces éléments sont très peu disponibles à la lixiviation, notamment à l'eau et à pH naturel (7.9). Les conditions acides ou fortement basiques favorisent le relargage maximal.

En ce qui concerne les éléments qui présentent un comportement amphotère et qui sont plus disponibles à la lixiviation (Ba, Cd, Zn, Ni, Pb, Cu), la solubilité maximale dans l'essai d'ANC est observée à des valeurs de pH très basiques. Toutefois, l'extraction séquentielle a mis en évidence un taux d'extraction non négligeable dans les conditions acides (pH # 5) de la fraction acide-soluble. Les

quantités extraites de ces éléments par l'extraction séquentielle sont plus élevées que celles obtenues par l'ANC.

Les éléments formant des oxyanions (As, Sb et Cr) présentent un taux d'extraction plus important dans des conditions acides, mis en évidence par l'essai d'ANC. Dans le cas de l'arsenic, ce résultat est cohérent avec celui obtenu dans l'essai d'extraction séquentielle qui a montré une extraction maximale dans la fraction acide-soluble. La quantité d'arsenic extraite par l'essai d'ANC est nettement supérieure à celle de l'extraction séquentielle. Les différences de taux d'extraction obtenues par ces deux essais dans les conditions acides (pH 5) peuvent être expliquées par les conditions d'essai et les mécanismes d'action des acides utilisés pour l'attaque de la matrice.

Dans le cas de l'antimoine, il a été observé que les conditions acides et oxydantes favorisent le taux d'extraction élevé en comparaison aux résultats obtenus par la lixiviation statique et dynamique à l'eau. Les résultats d'extraction en conditions acides sont équivalents pour l'essai d'ANC et l'extraction séquentielle à pH 5. Un taux de 3.5% a été obtenu dans les deux essais.

Le chrome est le seul élément qui présente des taux d'extraction très faibles pour les essais de lixiviation statique, dynamique et l'ANC. Le taux de chrome extrait par l'ANC à pH basique (12) et à pH acide (5) est identique (0.8%). Il s'avère que cet élément est sous une forme étroitement liée à des phases minérales « résistantes » comme l'a montré l'extraction séquentielle. Les conditions oxydantes sont plutôt celles qui favoriseraient le relargage de cet élément.

Tableau 9 - Taux d'extraction maximal des ETM dans les différents essais de mobilité

ETM	Extraction maximale						
	EN 12457-2	Percolation EN 14405	Percolation ISO/TS 21268-3	ANC CEN/TS14429		Extraction séquentielle	
	%	%	%	%	pH	%	Fraction
Antimoine (Sb)	0.91	1.19	1.43	7.6	4.1	5.1	Oxydable
Arsenic	0.16	0.11	0.11	20.3	4.1	7.9	Acide-soluble
Baryum (Ba)	0.77	0.42	0.26	26.4	12.1	14.4	Réductible
Cadmium (Cd)	-	0.06	0.06	40.2	12.1	20.7	Acide-soluble
Chrome (Cr)	0.11	0.02	0.02	0.8	5.0	22.2	Oxydable
Cuivre (Cu)	0.02	0.0022	0.0049	21.2	12.1	13.8	Réductible
Nickel (Ni)	-	-	-	22.6	12.1	9.9	Acide-soluble
Plomb (Pb)	0.02	0.001	0.001	32.5	12.1	5.7	Acide-soluble
Zinc (Zn)	0.07	0.02	0.03	50.8	12.1	21.5	Acide-soluble

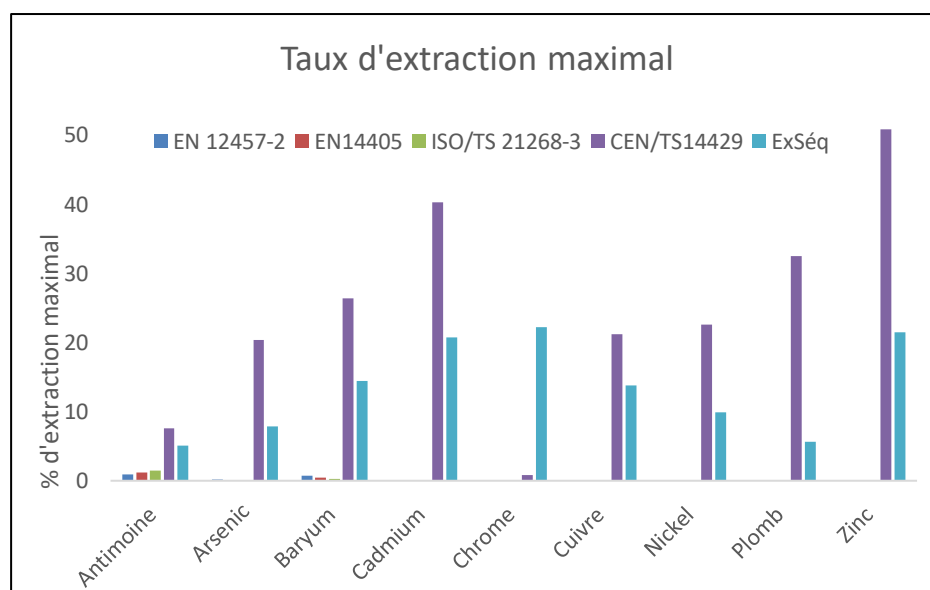


Figure 6 - Représentation du taux d'extraction maximal des ETM dans les différents essais de mobilité

Contrôle de la concentration par le pH

Une autre utilisation complémentaire des différents essais, consiste à reporter sur la courbe ANC les différentes valeurs obtenues dans les autres essais (Figure 7). En effet, l'essai ANC est censé représenter la « signature » acido-basique de la matrice, c'est-à-dire la base du comportement des composés inorganiques (essentiellement des métaux) en fonction du contexte chimique de la matrice quand elle est en conditions stationnaires à des valeurs données de pH.

Si l'on reporte sur cette courbe les valeurs obtenues avec le lixiviant acide de l'extraction séquentielle, on va pouvoir apprécier (théoriquement) l'effet de la nature spécifique de l'acide utilisé dans l'extraction séquentielle. En l'occurrence il s'agit d'acide acétique (censé être plus représentatif des conditions naturelles de biodégradation que l'acide nitrique supposé être neutre). L'effet est mis en évidence ci-dessous sur le zinc, dont on sait que les acétates de zinc sont particulièrement solubles.

Si l'on reporte les valeurs de concentration obtenues avec un essai dynamique (ou supposé être dynamique et qui sera potentiellement exploité comme tel) en fonction des valeurs de pH de chacun des extraits, on peut vérifier si les conditions de cet essai étaient vraiment dynamiques (fonction du temps ou du rapport L/S) ou si elles étaient plus ou moins contrôlées par le pH avec un relargage limité par l'atteinte des conditions d'équilibre.

On peut constater que le premier point de la courbe de percolation coïncide avec la courbe d'ANC, c'est à dire en conditions de saturation (ce qui est le but du premier percolat C0) et que seulement les autres points se détachent progressivement de la courbe ANC et correspondent vraiment à un relargage dynamique. Ce comportement très fréquent avec les déchets riches en éléments alcalins (de type cendres, scories, mâchefers,...) est toutefois plus rare avec les sols, car généralement l'essentiel de la fraction lixiviable a déjà été lessivée par les pluies. A contrario, ce comportement ne se vérifie pas pour l'antimoine qui de toute évidence est en conditions de saturation au cours de la percolation. On notera également que l'effet « acétates » ne joue bien sûr pas avec l'antimoine qui est dissous sous forme aoxyanionique d'antimonate.

Enfin, si l'on observe les points correspondants à l'EN12457, ils correspondent à la courbe ANC à pH naturel, c'est-à-dire à la zone de plus faible relargage. Cet essai ne constitue donc nullement une maximalisation du relargage. Une vision plus large du relargage nous semble donc tout à fait justifiée.

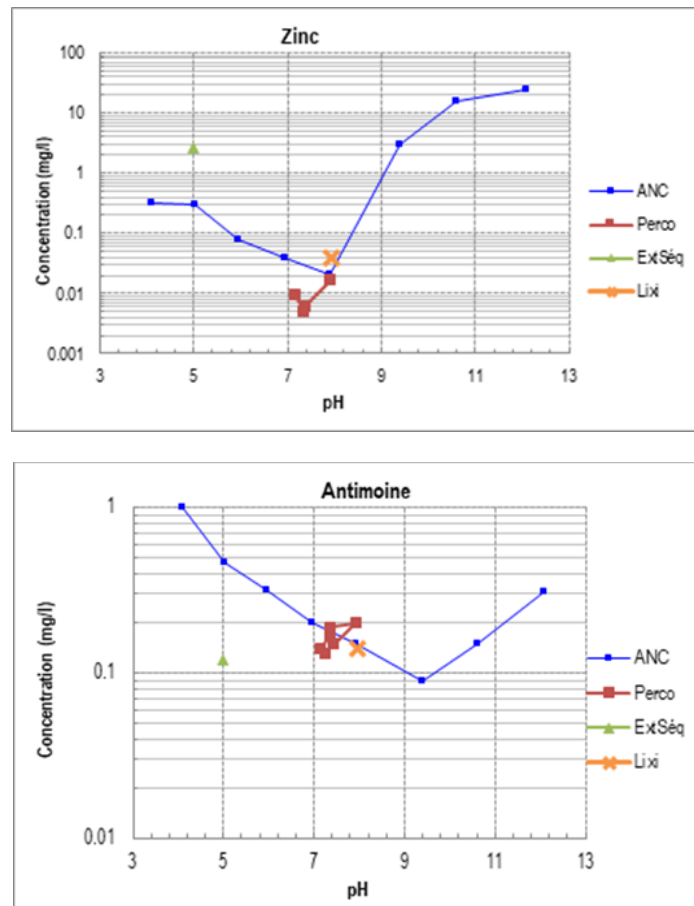


Figure 7 - Représentation de l'effet contrôle par le pH dans les 4 essais

3.1.2 Mise en oeuvre de la modélisation

Cette modélisation consiste à illustrer la détermination de la nature et de la teneur des phases réactives initialement présentes dans le sol étudié et susceptibles de précipiter aux cours de la lixiviation, ainsi que l'identification d'un assemblage minéral partiel de la matrice et de sa réponse à l'attaque acide (essai ANC).

Pour représenter le comportement à la lixiviation, seules des réactions de type précipitation/dissolution de minéraux sont prises en compte. Cette étape d'élaboration du modèle réactionnel consiste donc à tester la pertinence de ces hypothèses pour représenter le comportement du sol. Ce processus passe par une étape de calage des paramètres du modèle sur les résultats expérimentaux, à savoir la présence ou non de telle ou telle phase minérale, ainsi que la quantité présente.

Le comportement à l'attaque acide de la matrice a été simulé sous PhreeqC® en considérant une mise à l'équilibre des phases minérales avec une solution aqueuse. Les phases sont introduites dans l'assemblage minéral sous forme de phases pures. L'ajout d'acide nitrique (comme dans l'ANC) se fait en considérant une réaction avec la solution et les phases solides.

La base de données fournie par PhreeqC (Ilnl) a été utilisée. Dans cette base, il manque les informations relatives aux phases porteuses d'ETM dans les sols. Une caractérisation minéralogique des matrices est souvent recommandée avant la mise en oeuvre de la modélisation afin d'étayer (ou d'écarter) certaines hypothèses de présence de phase.

Les réactions de dissolution des phases contenant des éléments majeurs ont été identifiées comme présentes dans le sol, ainsi que les constantes d'équilibre associées à ces réactions de dissolution.

Le Tableau 10 présente les résultats de l'assemblage minéral partiel utilisé pour représenter en partie la matrice d'étude.

Tableau 10 - Assemblage minéral représentatif de la matrice initiale

Phases	Reaction	Log Ks	Masse (g)
Oxydes, Hydroxydes, Hydrates			
Fe(OH)3	$\text{Fe(OH)}_3 + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	5.6556	0.43
Gibbsite	$\text{Al(OH)}_3 + 3\text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$		0.78
Portlandite	$\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	22.5552	3.70
Lime	CaO		0.56
Brucite	Mg(OH)_2		0.99
Portlandite	Ca(OH)_2		0.74
Corundum	Al_2O_3		0.01
Magnetite	Fe_3O_4		0.00
Hematite	Fe_2O_3		0.00
Carbonates			
Calcite	$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	1.8487	10.00
Witherite	$\text{BaCO}_3 + \text{H}^+ = \text{Ba}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	-2.9965	0.18
Dolomite	$\text{CaMg(CO}_3)_2$	2.5135	0.0018
sulfates			
Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O}) = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-4.4823	1.72
Anhydrite	$\text{CaSO}_4 = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-4.3064	0.01
Phosphates			
Hydroxylapatite	$\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3 + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + 3\text{HPO}_4^{2-} + 5\text{Ca}^{++}$	-3.0746	2.51
Whitlockite	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0.03	9.30
Silicates			
Muscovite	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	1×10^{-3}	0.40
Chrysotile	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	1×10^{-4}	0.03
Andradite	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$	4×10^{-6}	0.0020
Phases porteuses d'elements trace metalliques			
Cu			
Malachite	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 + 3\text{H}^+ = \text{HCO}_3^- + 2\text{Cu}^{++} + 2\text{H}_2\text{O}$	5.9399	0.0005
Cuprite	Cu_2O	3×10^{-4}	0.0432
Pb			
Hydroxyde de plomb	Pb(OH)_2	8.15	0.00019
Hydrocerussite	$\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 + 4\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCO}_3^- + 3\text{Pb}^{2+}$	1.85	0.0047
Anglesite	$\text{PbSO}_4 = \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-7.8527	0.0004
		Masse Totale	31

Les quantités sont notées en grammes. On peut souligner que lors des calculs, le modèle prend en compte un litre de lixiviant. C'est pourquoi, l'assemblage minéral est censé représenter # 100 grammes de matériaux (ratio L/S = 10). Or, l'assemblage minéral identifié ne présente qu'une masse totale de 31 g, soit 31% de la matrice solide réelle. L'absence des espèces minérales non identifiées, notamment les phases porteuses d'ETM, et la possible sous-estimation des quantités des phases présentes dans l'assemblage expliquent le fait que la masse totale de l'assemblage soit très inférieure à 100 grammes. Il peut aussi s'agir de phases minérales non réactives, donc ne participant pas à l'équilibre acido-basique. Certaines phases sont introduites dans le modèle avec une quantité égale à 0. Ce choix permet

d'indiquer à PHREEQC, lors des calculs géochimiques, que ces espèces minérales ont la possibilité de précipiter au cours de la simulation du test ANC.

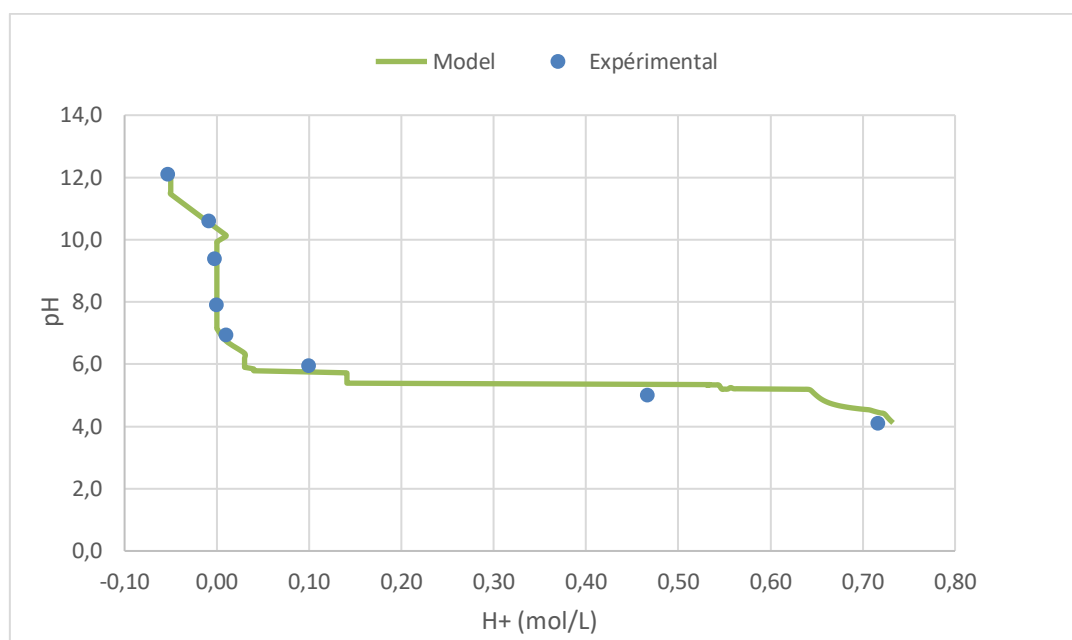


Figure 7 - Évolution du pH expérimental et simulé lors du test ANC

La Figure 7 présente l'évolution du pH expérimental et du pH simulé de la matrice initiale lors du test ANC. Le résultat issu de la simulation montre une représentation satisfaisante de l'évolution du pH pour les valeurs supérieures à 7. Pour les pH plus acides, les résultats simulés divergent légèrement des résultats expérimentaux. Cependant, cette simulation permet tout de même une représentation correcte des tendances du comportement du pH.

Concernant les ETM, la Figure 8 présente les quantités relarguées expérimentales et calculées d'ETM pour le Pb et le Cu en fonction du pH.

Le cuivre est introduit dans le modèle sous forme de carbonate et d'oxydes à partir des hypothèses formulées par des résultats de l'extraction séquentielle et de l'ANC. La solubilisation du cuivre entre pH 7 et 4 peut être induite par la dissolution progressive de la malachite. A pH supérieur à 8, les résultats ne sont pas entièrement satisfaisants. Différentes phases ont été également introduites dans l'assemblage, mais aucune n'a permis d'améliorer les résultats. Le comportement du cuivre n'est donc pas entièrement expliqué par les phases minérales disponibles dans la base de données de PhreeqC. L'ajout d'une substance adsorbante comme la matière organique au sein du modèle n'a pas été prise en compte et pourrait aider à avoir une meilleure représentation simulée de son comportement au pH. Le plomb a été introduit dans le modèle sous la forme de carbonate, sulfate et hydroxyde à partir des hypothèses formulées par les résultats de l'extraction séquentielle et de l'ANC. Le comportement du plomb pourrait peut-être s'expliquer par la dissolution / précipitation de l'hydrocerusite à des valeurs de pH inférieures à 8. A des valeurs de pH supérieures à 8, les quantités relarguées calculées sont, selon les valeurs de pH, assez éloignées des concentrations expérimentales.

La réponse simulée du comportement au pH du plomb est moins satisfaisante que celle obtenue pour le cuivre. Une phase chargée en plomb beaucoup plus disponible que celles disponibles dans la base de PhreeqC est donc présente dans le sol et des caractérisations complémentaires seraient donc nécessaire pour l'identifier.

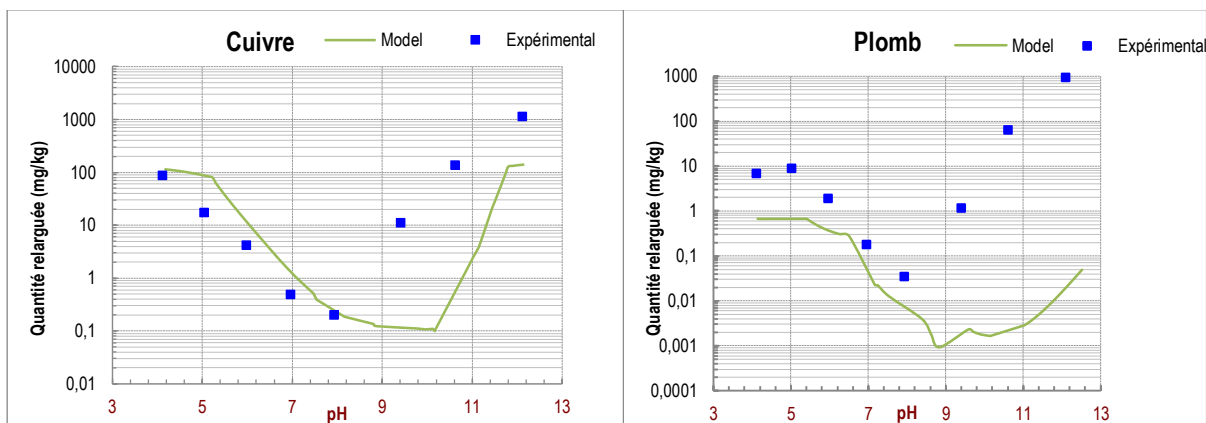


Figure 8 - Comportement en fonction du pH des ETM (Cu et Pb)

3.2 Caractérisation de la mobilité de polluants organiques

3.2.1 Démarche et résultats expérimentaux

3.2.1.1 Contexte de l'étude et caractéristiques du matériau

Le matériau utilisé pour les essais de mobilité sur des composés organiques est issu d'un site pollué par des activités industrielles sidérurgiques, localisé en Normandie. Le matériau a été prélevé à l'aide d'une pelle mécanique (Figure 9).



Figure 9 – Matériau utilisé pour les essais de mobilité des composés organiques

La caractérisation granulométrique du matériau montre une distribution très hétérogène : présence de blocs de taille supérieure à 125 mm, fraction 0-125 mm comprenant 12% de matériaux 50-125 mm, 75% de matériaux 2-50 mm et 13% de matériaux inférieurs à 2 mm.

La caractérisation de la pollution (Tableau 11), réalisée sur la fraction inférieure à 2 mm, montre des concentrations en HAP (16 composés de la liste EPA) comprises entre 190 et 410 mg/kg selon le sous-échantillonnage considéré (3 prélèvements distants de 10 cm).

La répartition des HAP montre une proportion prédominante de HAP 4 et 5 cycles :

- Somme HAP 2 cycles : 1%
- Somme HAP 3 cycles : 13%
- Somme HAP 4 cycles : 47%
- Somme HAP 5 cycles : 26%
- Somme HAP 6 cycles : 11%

La comparaison des concentrations en HAP avec celles des HCT/C10-C40 montre une proportion importante de HAP dans le mélange d'hydrocarbures (51%).

Mentionnons enfin la concentration élevée en COT (62100 mg/kg), indiquant par ailleurs que les HAP représentent une proportion très faible du Carbone organique total du matériau (0,6%).

Tableau 11 – Caractéristiques du sol brut utilisé pour les essais de mobilité des composés organiques

Paramètres d'analyse						Propriétés physico-chimiques				Concentrations mesurées dans la matrice sol				
Paramètres	Unités	N° CAS	LQ sols	Incertitude à la LQ	Méthode d'analyse	nbr de cycles	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Solubilité à 25°C (mg/L)	S117-1	S117-2	S117-3	moyenne	écart-type
Matières sèches	% poids brut			5%						86	84,9	84,4	85,10	0,82
Carbone Organique Total par combustion sèche	mg/kg MS		1000	40%	NF ISO 10694					62100				
Indice hydrocarbures (C10-C40) 4 tranches	mg/kg MS		15	20%	NF EN ISO 9377-2					787				
HCT (>nC10 - nC16) (Calcul)	mg/kg MS				NF EN ISO 9377-2					28,9				
HCT (>nC16 - nC22) (Calcul)	mg/kg MS				NF EN ISO 9377-2					235				
HCT (>nC22 - nC30) (Calcul)	mg/kg MS				NF EN ISO 9377-2					367				
HCT (>nC30 - nC40) (Calcul)	mg/kg MS				NF EN ISO 9377-2					157				
Naphtalène	mg/kg MS	91-20-3	0,05	32%	NF EN ISO 28540	2	C10H8	128,16	32	2,7	1,7	4,1	2,8	1,2
Acénaphthylène	mg/kg MS	208-96-8	0,05	30%	NF EN ISO 28540	3	C12H8	152,2	16,1	29	5,8	31	21,9	14,0
Acénaphthène	mg/kg MS	83-32-9	0,05	25%	NF EN ISO 28540	3	C12H10	154,21	3,89	1,6	0,74	1,6	1,3	0,5
Fluorène	mg/kg MS	86-73-7	0,05	32%	NF EN ISO 28540	3	C13H10	166,2	1,89	3,3	2,1	4,4	3,3	1,2
Anthracène	mg/kg MS	120-12-7	0,05	28%	NF EN ISO 28540	3	C14H10	178,23	5,35E-02	27	9,9	18	18,3	8,6
Phénanthrène	mg/kg MS	85-01-8	0,05	31%	NF EN ISO 28540	3	C14H10	178,23	1,18	24	14	20	19,3	5,0
Fluoranthène	mg/kg MS	206-44-0	0,05	34%	NF EN ISO 28540	4	C16H10	202,22	0,241	69	24	<0.26	46,5	31,8
Pyrène	mg/kg MS	129-00-0	0,05	34%	NF EN ISO 28540	4	C16H10	202,26	1,30E-01	0,35	21	0,28	7,2	11,9
Benzo-(a)-anthracène	mg/kg MS	56-55-3	0,05	29%	NF EN ISO 28540	4	C18H12	228	9,40E-03	49	16	74	46,3	29,1
Chrysène	mg/kg MS	218-01-9	0,05	33%	NF EN ISO 28540	4	C18H12	228,26	1,7E-02	62	17	89	56,0	36,4
Benzo(a)pyrène	mg/kg MS	50-32-8	0,05	37%	NF EN ISO 28540	5	C20H12	252,3	1,6E-03	22	18	24	21,3	3,1
Benzo(b)fluoranthène	mg/kg MS	205-99-2	0,05	41%	NF EN ISO 28540	5	C20H12	252,27	1,2E-03	41	21	69	43,7	24,1
Dibenzo(a,h)anthracène	mg/kg MS	53-70-3	0,05	43%	NF EN ISO 28540	5	C22H14	278,35	5,99E-04	9,8	5,6	11	8,8	2,8
Benzo(k)fluoranthène	mg/kg MS	207-08-9	0,05	41%	NF EN ISO 28540	5	C20H12	252,27	8,00E-04	15	12	16	14,3	2,1
Benzo(ghi)Pérylène	mg/kg MS	191-24-2	0,05	43%	NF EN ISO 28540	6	C22H12	276	2,60E-04	18	9,6	20	15,9	5,5
Indeno (1,2,3-cd) Pyrène	mg/kg MS	193-39-5	0,05	43%	NF EN ISO 28540	6	C22H12	276,29	6,20E-02	23	14	25	20,7	5,9
Somme des HAP										400	190	410	333,3	124,2

3 essais de mobilité ont été menés, dont le descriptif est très proche de celui des essais pour les composés inorganiques :

- essai de lixiviation réglementaire - NF EN 12457-2
- test de capacité de neutralisation acide (ANC) - EN 14429. Comme ce test n'est généralement pas utilisé pour les composés organiques, il a été mis en œuvre de façon exploratoire pour 3 valeurs de pH : pH=4, pH naturel et pH=12 ;
- essai de percolation - NF CENTS/TS 14405.

Le programme analytique comprend le COD, les HCT/C10-C40 et les HAP(16) sur les éluats non filtrés. Les HAP ont été mesurés également sur les éluats filtrés (filtration 0,45 µm).

3.2.1.2 Conditionnement du sol pour les essais de mobilité

Un seau de 25 litres contenant une masse de 22 kg de sol a été réceptionné. Le sol n'a pas été séché pour éviter la volatilisation des HAP.

Il a été tamisé à 2 cm pour l'essai de percolation en colonne de façon à obtenir au moins 12 kg de masse humide. Un refus de 6.5 kg supérieur à 2 cm a été obtenu. Le remplissage de la colonne a été réalisé en chambre froide et, comme est indiqué dans la norme, en 5 couches et un compactage avec une masse de 500 g entre les différentes couches. Dans la partie inférieure et supérieure de la colonne, une couche de sable de 2 cm a été introduite afin d'éviter le bouchage de l'entrée et la sortie de la colonne ainsi que l'entraînement de particules fines.

Concernant la prise d'essai pour la lixiviation réglementaire et l'ANC, un tamisage à 2 mm a été effectué et par la suite un broyage à 1 mm d'un sous échantillon a été réalisé pour l'ANC.

Pour tous les essais, les normes correspondantes ont été appliquées.

3.2.1.3 Essai de lixiviation réglementaire

Les résultats de cet essai, présentés Tableau 12, montrent les éléments suivants :

- les concentrations des différents HAP dans les éluats sont relativement homogènes (comme c'était également le cas pour le matériau brut) en dépit de solubilités qui varient de 5 ordres de grandeur entre le naphtalène et le Benzo(ghi)Pérylène ;
- les concentrations des éluats filtrés sont supérieures à celles des éluats non filtrés d'un facteur moyen proche de 10, ce qui pourrait dû à la présence de colloïdes organiques dans les éluats,

avec une affinité des HAP pour le COD (Carbone organique dissous), dont les teneurs sont relativement élevées (3,2 mg/L) ;

- les ratios massiques éluats / sols sont très faibles, 0,02% pour la somme des 16 HAP pour l'éluat non filtré, 0,002% pour l'éluat filtré. Ce qui signifie que la quasi-totalité des HAP sont restés piégés dans la matrice solide.

Mentionnons que le pH de l'éluat est de 7,9 et que la conductivité est de 237 µS/cm.

Tableau 12 – Résultats de l'essai de lixiviation réglementaire pour les composés organiques

Paramètres	Unités pour éluat	Incertitude à la LQ	Méthode d'analyse	Solubilité à 25°C (mg/L)	Concentration moyenne dans le sol brut (mg/kg)	Concentration éluat non filtré	Ratio éluat non filtré / sols (%)	Concentration éluat filtré	Ratio éluat filtré / sols (%)	Ratio éluat non filtré / éluat filtré	
Carbone Organique par oxydation	mg C/l	50%	NF EN 1484			3,2					
Indice Hydrocarbures (C10-C40)	mg/l	20%	NF EN ISO 9377-2		787	<0.03					
HCT (nC10 - nC16) (Calcul)	mg/l		NF EN ISO 9377-2		28,9	<0.008					
HCT (>nC16 - nC22) (Calcul)	mg/l		NF EN ISO 9377-2		235	<0.008					
HCT (>nC22 - nC30) (Calcul)	mg/l		NF EN ISO 9377-2		367	<0.008					
HCT (>nC30 - nC40) (Calcul)	mg/l		NF EN ISO 9377-2		157	<0.008					
Naphtalène	µg/l	36%	NF EN ISO 28540	32	2,83	0,04	0,014	<0.01	NC	NC	
Acénaphthylène	µg/l	33%	NF EN ISO 28540	16,1	21,93	0,17	0,008	0,02	0,001	8,50	
Acénaphthène	µg/l	38%	NF EN ISO 28540	3,89	1,31	0,03	0,023	0,01	0,008	3,00	
Fluorène	µg/l	41%	NF EN ISO 28540	1,89	3,27	0,06	0,018	<0.01	NC	NC	
Anthracène	µg/l	44%	NF EN ISO 28540	5,35E-02	18,30	0,08	0,004	0,02	0,001	4,00	
Phénanthrène	µg/l	36%	NF EN ISO 28540	1,18	19,33	0,18	0,009	0,02	0,001	9,00	
Fluoranthène	µg/l	42%	NF EN ISO 28540	0,241	46,50	0,73	0,016	0,06	0,001	12,17	
Pyrène	µg/l	41%	NF EN ISO 28540	1,30E-01	7,21	0,57	0,079	0,04	0,006	14,25	
Benzo-(a)-anthracène	µg/l	33%	NF EN ISO 28540	9,40E-03	46,33	0,52	0,011	0,06	0,001	8,67	
Chrysène	µg/l	33%	NF EN ISO 28540	1,7E-02	56,00	0,55	0,010	0,06	0,001	9,17	
Benzo(a)pyrène	µg/l	50%	NF EN ISO 28540	1,6E-03	21,33	0,653	0,031	0,0734	0,003	8,90	
Benzo(b)fluoranthène	µg/l	34%	NF EN ISO 28540	1,2E-03	43,67	0,66	0,015	0,11	0,003	6,00	
Dibenzo(a,h)anthracène	µg/l	34%	NF EN ISO 28540	5,99E-04	8,80	0,38	0,043	0,03	0,003	12,67	
Benzo(k)fluoranthène	µg/l	28%	NF EN ISO 28540	8,00E-04	14,33	0,26	0,018	0,05	0,003	5,20	
Benzo(ghi)Pérylène	µg/l	33%	NF EN ISO 28540	2,60E-04	15,87	0,73	0,046	0,06	0,004	12,17	
Indeno (1,2,3-cd) Pyrène	µg/l	33%	NF EN ISO 28540	6,20E-02	20,67	0,91	0,044	0,07	0,003	13,00	
Somme des HAP	µg/l				333,33	6,5	0,020	0,683	<0.703	0,002	9,38

3.2.1.4 Test de capacité de neutralisation acide

Les résultats de cet essai, présentés Tableau 13, Figure 10 et Figure 11, montrent les éléments suivants :

- une forte dépendance des concentrations en éluat au pH, avec un facteur 13 entre les concentrations des 16 HAP à pH=12 vis-à-vis des concentrations à pH=4 pour les éluats non filtrés, ce facteur étant de 25 pour les éluats filtrés. Mentionnons qu'à la différence des composés inorganiques, le pH naturel ne semble pas constituer le point bas des concentrations en éluat : on observe une relation à peu près linéaire entre la concentration en éluat et le pH pour la somme des HAP et la plupart des HAP ;
- comme pour la lixiviation réglementaire, les concentrations des éluats non filtrés sont plus fortes que celles des éluats filtrés, avec un ratio proche de 2 pour la somme des 16 HAP alors que ce ratio était proche de 10 pour la lixiviation réglementaire. Ce constat est interprété par la présence de colloïdes (HAP fixés sur du COD) dans les éluats non filtrés. Mentionnons que le moteur principal de la présence de HAP dans les éluats non filtrés semble être le pH et non la concentration en COD, car cette dernière est plus élevée à pH=4 qu'à pH naturel ;
- les concentrations des éluats à pH=12 sont significativement supérieures à celles des éluats issus de la lixiviation réglementaire, d'un facteur proche de 2 pour les éluats non filtrés et proche de 13 pour les éluats filtrés (somme des 16 HAP). Ce qui indique que l'essai de lixiviation réglementaire ne génère pas la concentration maximale dans l'eau ;
- les concentrations individuelles en HAP sont relativement homogènes, les concentrations les plus élevées ne correspondant pas aux HAP ayant les plus fortes solubilités (Chrysène, Fluoranthène, Benzo-(a)-anthracène, Benzo(b)fluoranthène, Benzo(a)pyrène). Une interprétation plus approfondie de ce constat contre-intuitif sera proposée dans le cadre de la mise en œuvre des outils de modélisation ;
- les ratios massiques éluats / sols sont très faibles, 0,05% pour la somme des 16 HAP pour l'éluat non filtré, 0,03% pour l'éluat filtré à pH=12. Ce qui signifie que la quasi-totalité des HAP sont restés piégés dans la matrice solide.

Tableau 13 - Résultats du test de capacité de neutralisation acide pour les composés organiques

Paramètres	Unités	Sol brut	Eluat non filtré			Eluat filtré			Ratios calculés				
		Concentration moyenne dans le sol brut (mg/kg)	Concentration éluat à pH naturel	Concentration éluat à pH=4	Concentration éluat à pH=12	Concentration éluat à pH naturel	Concentration éluat à pH=4	Concentration éluat à pH=12	Ratio massique éluat non filtré pH=12 / sols (%)	Ratio massique éluat non filtré pH=12 / sols (%)	Ratio éluat non filtré / éluat filtré à pH naturel	Ratio éluat non filtré / éluat filtré à pH = 4	Ratio éluat non filtré / éluat filtré à pH = 12
Carbone Organique par oxydation	mg C/l		2,9	8,5	46								
Indice Hydrocarbures (C10-C40)	mg/l	787	0,043	<0,03	0,078				0,0001				
HCT (nC10 - nC16) (Calcul)	mg/l	28,9	<0,008	<0,008	0,011				0,0004				
HCT (>nC16 - nC22) (Calcul)	mg/l	235	0,017	<0,008	0,032				0,0001				
HCT (>nC22 - nC30) (Calcul)	mg/l	367	0,013	<0,008	0,024				0,0001				
HCT (>nC30 - nC40) (Calcul)	mg/l	157	<0,008	<0,008	0,01				0,0001				
Naphtalène	µg/l	2,83	0,04	0,21	0,32	<0,01	0,09	0,14	0,113	NC	NC	2,33	2,29
Acénaphthylène	µg/l	21,93	0,22	0,02	0,4	0,06	0,04	0,11	0,018	0,005	3,67	0,50	3,64
Acénaphthène	µg/l	1,31	0,12	0,02	0,13	0,09	0,04	0,06	0,099	0,046	1,33	0,50	2,17
Fluorène	µg/l	3,27	0,14	0,1	0,28	0,03	0,03	0,08	0,086	0,024	4,67	3,33	3,50
Anthracène	µg/l	18,30	0,41	0,01	0,4	0,07	0,03	0,24	0,022	0,013	5,86	0,33	1,67
Phénanthrène	µg/l	19,33	0,32	0,23	0,98	0,06	0,09	0,51	0,051	0,026	5,33	2,56	1,92
Fluoranthène	µg/l	46,50	0,98	0,22	2,3	0,28	<0,01	1,3	0,049	0,028	3,50	NC	1,77
Pyrène	µg/l	7,21	0,74	0,06	1,6	0,2	<0,01	0,8	0,222	0,111	3,70	NC	2,00
Benzo(a)-anthracène	µg/l	46,33	0,6	0,05	1,3	0,37	<0,01	1,3	0,028	0,028	1,62	NC	1,00
Chrysène	µg/l	56,00	0,92	0,05	1,8	0,4	<0,01	1,4	0,032	0,025	2,30	NC	1,29
Benzo(a)pyrène	µg/l	21,33	0,672	0,043	1,14	0,361	<0,0075	0,647	0,053	0,030	1,86	NC	1,76
Benzo(b)fluoranthène	µg/l	43,67	0,73	0,06	1,5	0,55	<0,01	1,2	0,034	0,027	1,33	NC	1,25
Dibenzo(a,h)anthracène	µg/l	8,80	0,46	0,02	0,64	0,1	<0,01	0,08	0,073	0,009	4,60	NC	8,00
Benzo(k)fluoranthène	µg/l	14,33	0,31	0,02	0,57	0,25	<0,01	0,52	0,040	0,036	1,24	NC	1,10
Benzo(ghi)Pérylène	µg/l	15,87	0,88	0,05	1,3	0,28	<0,01	0,23	0,082	0,014	3,14	NC	5,65
Indeno (1,2,3-cd) Pyrène	µg/l	20,67	1,1	0,05	1,5	0,38	<0,01	0,29	0,073	0,014	2,89	NC	5,17
Somme des HAP	µg/l	333,33	8,6	1,2	16	3,481<x<3,491	0,32<x<0,418	8,9	0,048	0,027	2,47	NC	1,80

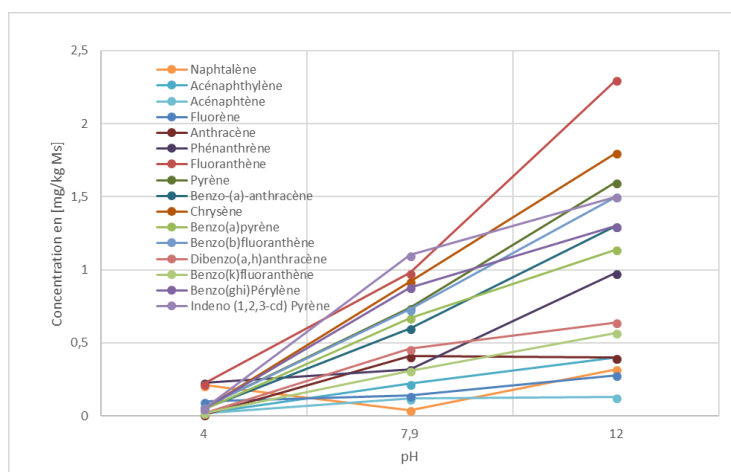


Figure 10 – Evolution des concentrations en HAP en fonction du pH (éluats non filtrés)

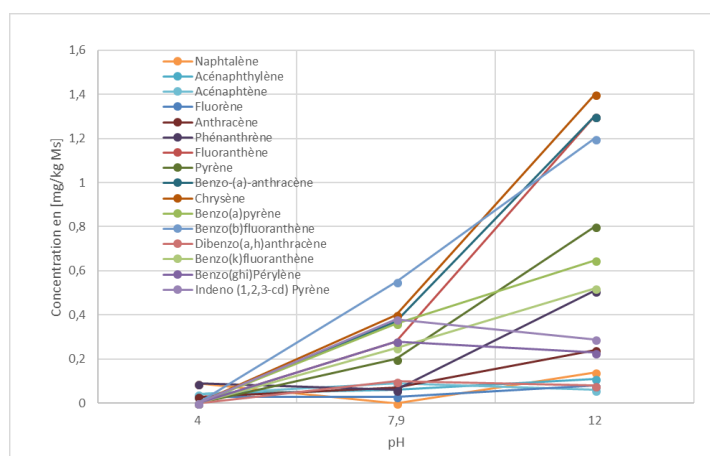
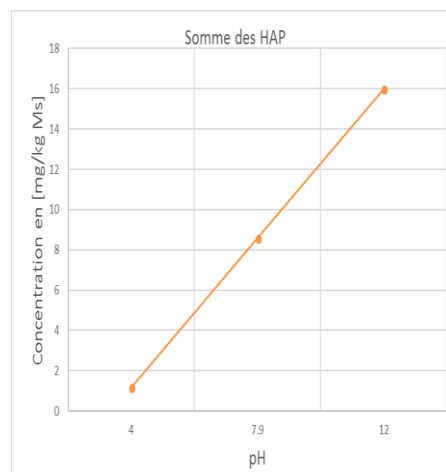
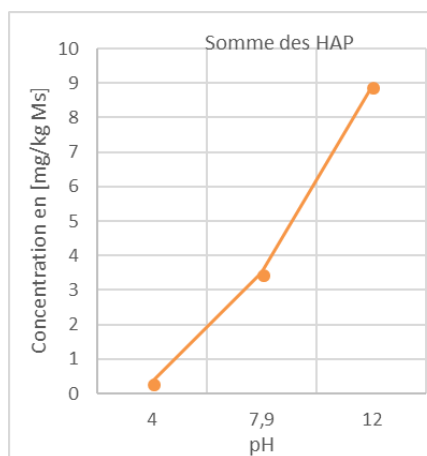


Figure 11 - Evolution des concentrations en HAP en fonction du pH (éluats filtrés)



Mentionnons que ces résultats exploratoires, qui ne bénéficient pas de retour d'expérience dans la littérature, ne sont pas généralisables et devraient être confirmés par des travaux complémentaires.

3.2.1.5 Essai de percolation

Les résultats de cet essai, présentés Figure 12, Figure 13 et Tableau 14, montrent les éléments suivants :

- l'évolution des concentrations au cours de la percolation montre une augmentation des teneurs, alors que l'on s'attend à des concentrations stables puis qui diminuent dans un essai de percolation avec des composés organiques sous forme de NAPL où le moteur principal est la dissolution du NAPL. Cette augmentation des concentrations est peut-être induite par la désorption des HAP. Cette hypothèse sera discutée à l'aide des résultats de la modélisation ;
- les concentrations en HAP des éluats sont sensiblement inférieures à celles des essais de lixiviation réglementaire (facteur 15 pour la somme des HAP non filtrés) et d'ANC (facteur 40), ce qui est cohérent avec les mécanismes en jeu et la littérature (contact sol/éluat moins favorable dans l'essai de percolation) ;
- comme pour les deux essais précédents, les concentrations des éluats non filtrés sont plus fortes que celles des éluats filtrés surtout pour les composés les plus lourds (plus de 3 cycles), avec un ratio proche de 3 pour la somme des 16 HAP. Ce constat est interprété par la présence de colloïdes (HAP fixés sur du COD) dans les éluats non filtrés ;
- les ratios massiques éluats / sols sont extrêmement faibles : 1.10^{-5} pour la somme des 16 HAP pour l'éluat non filtré, 4.10^{-6} pour l'éluat filtré. Ce qui signifie que la quasi-totalité des HAP sont restés piégés dans la matrice solide ou sous forme de NAPL.

Le pH varie entre 7,27 et 7,81 durant l'essai, et la conductivité entre 354 et 1183 $\mu\text{g/L}$ (avec une diminution progressive au cours de l'essai).

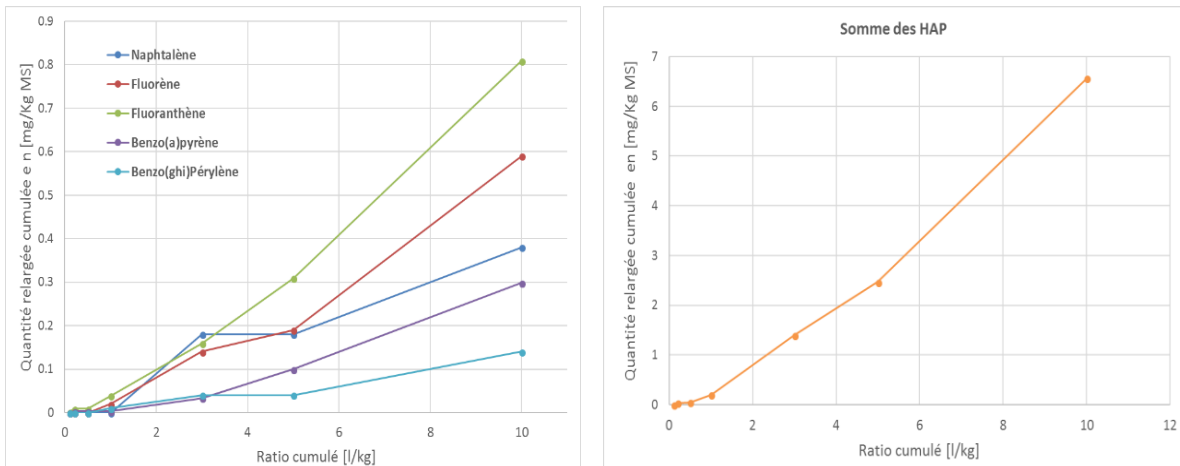


Figure 12 – Quantités cumulées en HAP dans les éluats non filtrés de l'essai de percolation

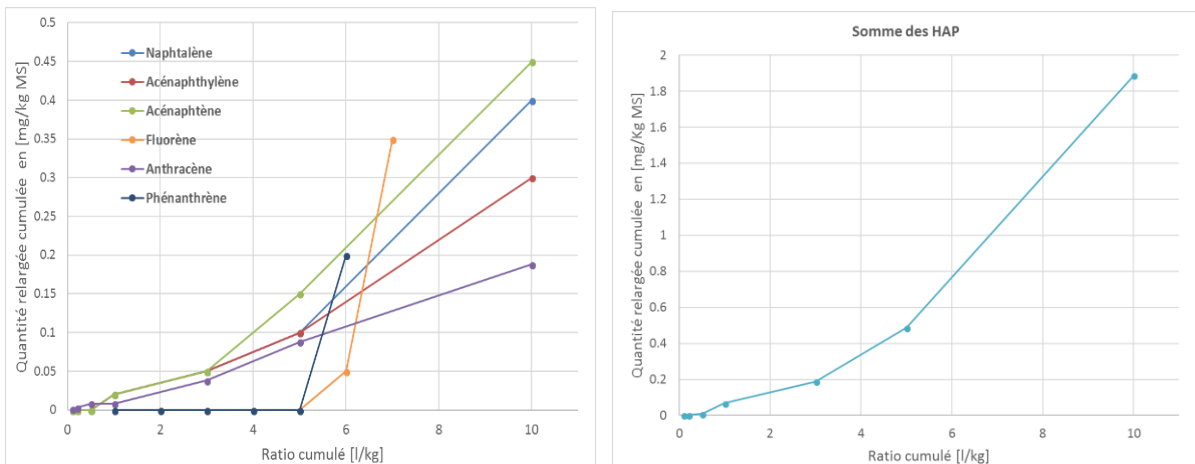


Figure 13 - Evolution des concentrations en HAP dans les éluats filtrés de l'essai de percolation

Tableau 14 - Résultats de l'essai de percolation pour les composés organiques

Paramètres	Unités	Sol brut Concentration moyenne dans le sol brut (mg/kg)	Concentrations éluat non filtré							Concentrations éluat filtré							Ratios calculés		
			L/S=0,1	L/S=0,2	L/S=0,5	L/S=1	L/S=3	L/S=5	L/S=10	L/S=0,1	L/S=0,2	L/S=0,5	L/S=1	L/S=3	L/S=5	L/S=10	Ratio massique éluat non filtré L/S=10 / sols (%)	Ratio massique éluat non filtré L/S=10 / sols (%)	Ratio éluat non filtré / éluat filtré à L/S=10
Carbone Organique par oxydation	mg C/l	62100	9.3	9.2	6.8	5	4.5	3.5	3.1						3.2	2.6	5.0E-05	4.2E-05	1.2
Indice Hydrocarbures (C10-C40)	mg/l	787	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03										
HCT (nC10 - nC16) (Calcul)	mg/l	28.9	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008										
HCT (>nC16 - nC22) (Calcul)	mg/l	235	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008										
HCT (>nC22 - nC30) (Calcul)	mg/l	367	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008										
HCT (>nC30 - nC40) (Calcul)	mg/l	157	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008										
Naphtalène	µg/l	2.83	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.06	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.01	0.01	0.03	7.1E-03	1.1E-02	0.7
Acénaphthylène	µg/l	21.93	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.04	0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	9.1E-04	9.1E-04	1
Acénaphthène	µg/l	1.31	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.02	0.01	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.01	0.02	0.03	2.3E-02	2.3E-02	1
Fluorène	µg/l	3.27	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.04	0.01	0.04	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.03	1.2E-02	9.2E-03	1.3
Anthracène	µg/l	18.30	<0.01	0.02	0.02	0.01	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	<0.01	0.01	0.01	0.01	1.1E-03	5.5E-04	2
Phénanthrène	µg/l	19.33	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.05	<0.01	0.04	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	2.1E-03	1.0E-03	2
Fluoranthène	µg/l	46.50	0.01	0.04	<0.01	0.03	0.04	0.03	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	1.1E-03	NC	NC
Pyrène	µg/l	7.21	<0.01	0.02	<0.01	0.01	0.03	0.02	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	4.2E-03	NC	NC
Benzo-(a)-anthracène	µg/l	46.33	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	0.01	0.02	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	6.5E-04	NC	NC
Chrysène	µg/l	56.00	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	0.01	0.02	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	5.4E-04	NC	NC
Benzo(a)pyrène	µg/l	21.33	<0.0075	0.0159	<0.0075	<0.0075	0.0101	0.0132	0.0199	<0.0075	<0.0075	<0.0075	<0.0075	<0.0075	<0.0075	<0.0075	9.3E-04	NC	NC
Benzo(b)fluoranthène	µg/l	43.67	<0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.03	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	6.9E-04	NC	NC
Dibenzo(a,h)anthracène	µg/l	8.80	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	NC	NC	NC
Benzo(k)fluoranthène	µg/l	14.33	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.02	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	2.1E-03	NC	NC
Benzo(ghi)Pérylène	µg/l	15.87	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	6.3E-04	NC	NC
Indeno (1,2,3-cd) Pyrène	µg/l	20.67	<0.01	0.01	<0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	4.8E-04	NC	NC
Somme des HAP	µg/l	333.33	0.01<x<0.157	0.166<x<0.246	0.03<x<0.168	0.15<x<0.218	0.4<x<0.41	0.213<x<0.253	0.41<x<0.42	0.01<x<0.157	0.01<x<0.157	0.01<x<0.157	0.06<x<0.187	0.04<x<0.157	0.06<x<0.167	0.14<x<0.237	1.2E-03	4.2E-04	2.9

3.2.2 Mise en œuvre de la modélisation

3 outils de modélisation ont été mis en œuvre :

- La loi de Raoult, qui permet de calculer les concentrations d'équilibre en composés dissous ;
- OREOS, qui permet de calculer la répartition des polluants dans les différents compartiments du matériau (sorbé sur le sol, dissous dans l'eau, présent dans la phase gazeuse, éventuellement sous forme de NAPL) ;
- Le code numérique MODFLOW-SURFACT, afin de simuler l'essai de percolation.

3.2.2.1 Loi de Raoult

La loi de Raoult simplifiée permet de calculer les concentrations à l'équilibre (i.e. les concentrations maximales théoriques des composés dissous dans l'eau) à partir de la solubilité des composés d'intérêt (en l'occurrence les 16 HAP) et la fraction molaire de ces composés dans la phase NAPL (phase organique). Cette loi de Raoult simplifiée considère que les coefficients d'activité sont tous égaux à 1. Dans le cas présent, les fractions molaires sont calculées à partir des fractions massiques en faisant l'hypothèse que la concentration totale en polluants constituant le NAPL correspond à la concentration en HCT C10-C40. Les concentrations d'équilibre calculées sont présentées dans le Tableau 15.

Tableau 15 – Concentrations d'équilibre et ratios avec les éluats de l'essai de lixiviation réglementaire

Paramètres	Unités pour éluat	Solubilité à 25°C (mg/L)	Sol brut		NAPL		Lixiviation - non filtré		Lixiviation - filtré	
			Concentration moyenne dans le sol brut (mg/kg)	Fraction molaire %	Concentration d'équilibre Ceq (µg/L)	Concentration éluat	Ratio Ceq / Eluat	Concentration éluat	Ratio Ceq / Eluat	
Carbone Organique par oxydation	mg C/l		62100				3,2			
Indice Hydrocarbures (C10-C40)	mg/l		787				<0.03			
HCT (>nC10 - nC16) (Calcul)	mg/l		28,9				<0.008			
HCT (>nC16 - nC22) (Calcul)	mg/l		235				<0.008			
HCT (>nC22 - nC30) (Calcul)	mg/l		367				<0.008			
HCT (>nC30 - nC40) (Calcul)	mg/l		157				<0.008			
Naphtalène	µg/l	32	2,83	0,94	300,79	0,04	7519,84	<0.01		NC
Acénaphthylène	µg/l	16,1	21,93	6,13	986,48	0,17	5802,84	0,02		49324,10
Acénaphthène	µg/l	3,89	1,31	0,36	14,09	0,03	469,53	0,01		1408,59
Fluorène	µg/l	1,89	3,27	0,84	15,79	0,06	263,24	<0.01		NC
Anthracène	µg/l	5,35E-02	18,30	4,37	2,34	0,08	29,19	0,02		116,78
Phénanthrène	µg/l	1,18	19,33	4,61	54,42	0,18	302,35	0,02		2721,14
Fluoranthène	µg/l	0,241	46,50	9,78	23,56	0,73	32,28	0,06		392,71
Pyrène	µg/l	1,30E-01	7,21	1,52	1,97	0,57	3,46	0,04		49,26
Benzo-(a)-anthracène	µg/l	9,40E-03	46,33	8,64	0,81	0,52	1,56	0,06		13,54
Chrysène	µg/l	1,7E-02	56,00	10,43	1,78	0,55	3,24	0,06		29,73
Benzo(a)pyrène	µg/l	1,6E-03	21,33	3,60	0,06	0,653	0,09	0,0734		0,78
Benzo(b)fluoranthène	µg/l	1,2E-03	43,67	7,36	0,09	0,66	0,13	0,11		0,80
Dibenzo(a,h)anthracène	µg/l	5,99E-04	8,80	1,34	0,01	0,38	0,02	0,03		0,27
Benzo(k)fluoranthène	µg/l	8,00E-04	14,33	2,42	0,02	0,26	0,07	0,05		0,39
Benzo(ghi)Pérylène	µg/l	2,60E-04	15,87	2,44	0,01	0,73	0,01	0,06		0,11
Indeno (1,2,3-cd) Pyrène	µg/l	6,20E-02	20,67	3,18	1,97	0,91	2,17	0,07		28,17
Somme des HAP	µg/l		333,33			6,5		0.683<x<0.703		

Dans l'essai de lixiviation réglementaire, les échanges sol/eau étant réputés maximales, les concentrations mesurées devraient être proches des concentrations d'équilibre dans l'hypothèse où le moteur principal de ces échanges est la dissolution.

La comparaison des concentrations d'équilibre avec celles mesurées dans les éluats de l'essai de lixiviation montre que ce ratio est à la fois très différent de 1 et très variable selon les composés (entre 0,01 pour le Benzo(ghi)Pérylène et 7520 pour le Naphtalène, pour les éluats non filtrés). Ces résultats montrent ainsi le non-respect de la Loi de Raoult simplifiée utilisée, ce que l'on peut interpréter par (i) la nécessité de prendre en compte les coefficients d'activité dans une loi de Raoult plus complète et/ou (ii) que le moteur principal des échanges n'est pas la dissolution mais la désorption (celle-ci pouvant par ailleurs être un mécanisme complexe comprenant plusieurs cinétiques) ou éventuellement d'autres mécanismes (biodégradation, ...).

Par ailleurs, des ratios concentrations d'équilibre / concentrations des éluats inférieures à 1 sont théoriquement impossibles pour des mélanges parfaits avec des composés strictement dissous dans la phase aqueuse, ce qui revient à faire l'hypothèse de la présence de colloïdes ou d'émulsions NAPL/eau induites par les conditions de l'essai et/ou la présence de fortes concentrations en COT/COD comme mentionné précédemment. La présence de ratios inférieurs à 1 (mais néanmoins plus proches de 1) pour les éluats filtrés incitent à penser que l'éluat non filtré comprend (i) des HAP dissous, (ii) des HAP

liés à des colloïdes induits par le COD (qui serait stoppé par la filtration 0,45 µm) et de l'émulsion eau/NAPL (non stoppé par la filtration 0,45 µm).

Dans un essai ANC, les échanges sol/eau pour la branche acide et dans une certaine mesure pour la branche alcaline sont réputés fournir, pour les composés inorganiques, le maximum raisonnablement lixiviable. Dans le cas des composés organiques, nous ne disposons pas de retour d'expérience (pas ou très peu de littérature disponible). Dans ce contexte, il peut être instructif de comparer les concentrations mesurées aux concentrations d'équilibre dans l'hypothèse où le moteur principal de ces échanges est la dissolution.

La comparaison des concentrations d'équilibre avec celles mesurées dans les éluats de l'essai ANC à pH naturel montre, Tableau 16Tableau 16Tableau 15, des résultats très proches de ceux de l'essai de lixiviation. Dans ce contexte, les mêmes conclusions que précédemment sont proposées. Ces ratios pourraient également être calculés pour les éluats à pH=4 et pH=12 (avec des résultats similaires vu les concentrations mesurées), mais en toute rigueur la dépendance des concentrations en HAP au pH n'étant pas modélisé dans la loi de Raoult, il convient d'éviter de faire ces calculs.

Tableau 16 - Concentrations d'équilibre et ratios avec les éluats de l'essai ANC

Paramètres	Unités pour éluat	Solubilité à 25°C (mg/L)	Sol brut	NAPL		ANC pH naturel - non filtré		ANC pH naturel - filtré	
			Concentration moyenne dans le sol brut (mg/kg)	Fraction molaire %	Concentration d'équilibre Ceq (µg/L)	Concentration éluat	Ratio Ceq / Eluat	Concentration éluat	Ratio Ceq / Eluat
Carbone Organique par oxydation	mg C/l		62100			2,9			
Indice Hydrocarbures (C10-C40)	mg/l		787			0,043			
HCT (nC10 - nC16) (Calcul)	mg/l		28,9			<0.008			
HCT (>nC16 - nC22) (Calcul)	mg/l		235			0,017			
HCT (>nC22 - nC30) (Calcul)	mg/l		367			0,013			
HCT (>nC30 - nC40) (Calcul)	mg/l		157			<0.008			
Naphtalène	µg/l	32	2,83	0,94	300,79	0,04	7519,84	<0.01	NC
Acénaphthylène	µg/l	16,1	21,93	6,13	986,48	0,22	4484,01	0,06	16441,37
Acénaphthène	µg/l	3,89	1,31	0,36	14,09	0,12	117,38	0,09	156,51
Fluorène	µg/l	1,89	3,27	0,84	15,79	0,14	112,82	0,03	NC
Anthracène	µg/l	5,35E-02	18,30	4,37	2,34	0,41	5,70	0,07	33,37
Phénanthrène	µg/l	1,18	19,33	4,61	54,42	0,32	170,07	0,06	907,05
Fluoranthène	µg/l	0,241	46,50	9,78	23,56	0,98	24,04	0,28	84,15
Pyrène	µg/l	1,30E-01	7,21	1,52	1,97	0,74	2,66	0,2	9,85
Benzo-(a)-anthracène	µg/l	9,40E-03	46,33	8,64	0,81	0,6	1,35	0,37	2,20
Chrysène	µg/l	1,7E-02	56,00	10,43	1,78	0,92	1,94	0,4	4,46
Benzo(a)pyrène	µg/l	1,6E-03	21,33	3,60	0,06	0,672	0,09	0,361	0,16
Benzo(b)fluoranthène	µg/l	1,2E-03	43,67	7,36	0,09	0,73	0,12	0,55	0,16
Dibenzo(a,h)anthracène	µg/l	5,99E-04	8,80	1,34	0,01	0,46	0,02	0,1	0,08
Benzo(k)fluoranthène	µg/l	8,00E-04	14,33	2,42	0,02	0,31	0,06	0,25	0,08
Benzo(ghi)Pérylène	µg/l	2,60E-04	15,87	2,44	0,01	0,88	0,01	0,28	0,02
Indeno (1,2,3-cd) Pyrène	µg/l	6,20E-02	20,67	3,18	1,97	1,1	1,79	0,38	5,19
Somme des HAP	µg/l		333,33			8,6		3.481	<x<3.491

3.2.2.2 Logiciel OREOS

Le logiciel OREOS permet, à partir des analyses de concentrations en polluants dans le sol, de calculer à partir des relations d'équilibre entre phases (en prenant en compte la loi de Raoult, la loi de Henry et la loi de sorption linéaire) les concentrations pour chaque composé dans le sol (sorbé), le gaz, l'eau, éventuellement le NAPL. En cas de présence de NAPL, le logiciel calcule la saturation en NAPL, mais également les fractions molaires des polluants dans le NAPL.

A partir des concentrations mesurées en HAP et HCT C10-C40, nous considérons que le NAPL comprend des HAP (de C10 à C22, somme correspondant aux fractions de HCT de C10 à C22) et des fractions de HCT C22-C40.

Le calcul réalisé avec OREOS donne une saturation en NAPL de 0,37% pour une masse volumique de 1,27 kg/l.

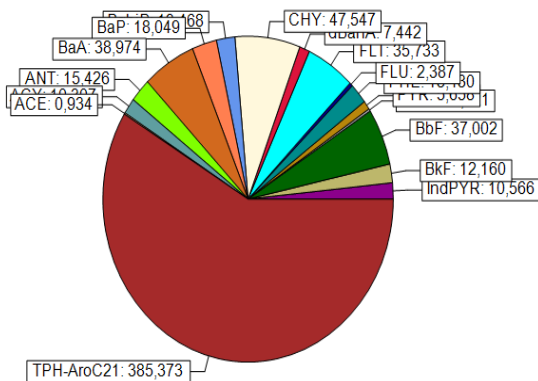
La simulation montre que le NAPL comprend 57% de HCT C22-C40, composés lourds de très faible solubilité et d'une forte capacité d'adsorption (Tableau 17 et Figure 14). Les trois HAP principaux dans le NAPL sont le Fluoranthène, le Benzo(a)anthracène et le Benzo(b)fluoranthène qui représentent chacun 6% de fraction molaire.

Concernant la phase eau, malgré la faible fraction de naphtalène dans le NAPL, ce composé est fortement présent en raison de sa forte solubilité (23%). L'Acénaphthylène, moins soluble que le Naphtalène mais davantage présent dans le NAPL, représente cependant 65% des composés dissous. Comparées aux concentrations mesurées dans l'essai de lixiviation réglementaire et dans l'essai ANC, les concentrations dans l'eau calculées à l'aide du logiciel OREOS montrent également que certains HAP ont des concentrations supérieures aux concentrations d'équilibre, attestant de la présence probable d'émulsion ou de colloïdes dans les éluats non filtrés.

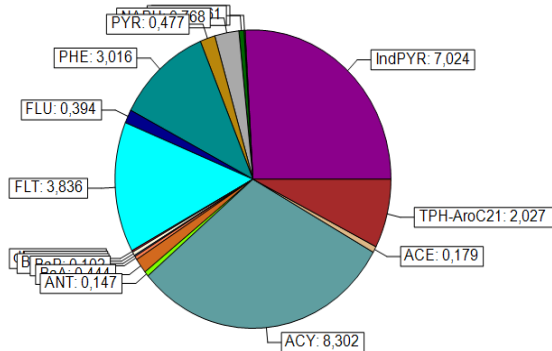
Tableau 17 – Composition du NAPL et concentrations à l'équilibre dans le sol et l'eau (Simulation OREOS)

Composition	Masse totale (mg/kg WS)	Concentration dans le NAPL (mg/l)	Concentration dans l'eau (mg/l)	Concentration dans le sol (mg/kg DS)	Fraction molaire dans le NAPL (-)
HCT nC22-nC40	387,401	0,747	3,741E-03	2,355	0,567
Acenaphthene	1,115	1,811E-03	8,320E-03	0,208	2,139E-03
Acenaphthylene	18,662	0,020	0,385	9,646	0,024
Anthracene	15,573	0,030	1,326E-03	0,170	0,031
Benzo(a)anthracene	39,418	0,076	5,673E-04	0,516	0,060
Benzo(a)pyrene	18,152	0,035	4,041E-05	0,119	0,025
Benzo(g,h,i)perylene	13,505	0,026	4,479E-06	0,044	0,017
Chrysene	47,656	0,092	1,397E-04	0,127	0,074
Dibenzo(a,h)anthracene	7,489	0,014	5,654E-06	0,054	9,439E-03
Fluoranthene	39,572	0,069	0,016	4,457	0,062
Fluorene	2,783	4,627E-03	0,010	0,458	5,071E-03
Phenanthrene	16,450	0,026	0,031	3,504	0,027
Pyrene	6,136	0,011	1,333E-03	0,555	9,876E-03
Naphthalene	2,408	3,143E-03	0,138	0,892	4,467E-03
Benzo(b)fluoranthene	37,163	0,072	6,214E-05	0,187	0,052
Benzo(k)fluoranthene	12,195	0,024	1,361E-05	0,040	0,017
Indeno(1,2,3-CD)pyrene	17,590	0,020	8,371E-04	8,161	0,014
Somme	683,268	1,272	0,597	31,493	1

Averaged Mass in NAPL (mg/kg WS)



Averaged Mass on Soil (mg/kg WS)



Averaged Mass in Water (mg/kg WS)

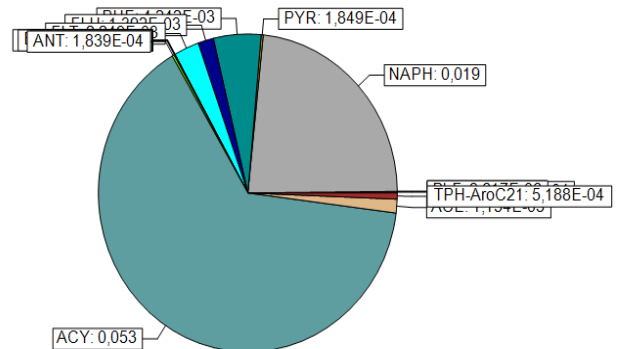


Figure 14 – Composition du NAPL et concentrations dans le sol et l'eau (Simulation OREOS)

3.2.2.3 Code numérique MODFLOW-SURFACT

La mise en œuvre du code MODFLOW-SURFACT vise à simuler les concentrations des éluats de l'essai de percolation réalisé sur le sol pollué par des HAP. La confrontation des données mesurées avec les concentrations simulées a pour objectif d'approfondir l'interprétation faite à l'issue de l'essai de percolation, en particulier tester différentes hypothèses concernant les mécanismes en jeu et estimer les cinétiques d'échange.

Schématisation

La schématisation du modèle est la suivante :

- Géométrie : longueur 30 cm, largeur 20 cm, épaisseur 15,7 cm
- Maillage 2D, 30 x 20 x 1 mailles rectangulaires de 1 x 1 x 15,7 cm
- Phases fluides : eau mobile, NAPL immobile
- Débit d'eau imposé constant correspondant à une vitesse de Darcy de 15 cm/jour
- Porosité totale : 30%
- Mécanismes réactionnels : dissolution et sorption avec cinétique
- Source de pollution : 6 constituants représentant les différentes classes de HAP (nombre de cycles) : 5 HAP, le 6^{ème} constituant représentant la somme des autres hydrocarbures :
 1. Naphtalène (2,83 mg/kg)
 2. Fluorène (3,3 mg/kg)
 3. Fluoranthène (46,5 mg/kg)
 4. Benzo(a)pyrène (21,3 mg/kg)
 5. Benzo(ghi)Pérylène (15,9 mg/kg)
 6. Autres composés (constituant qui a les propriétés physico-chimiques des aromatiques C22-C35) : (516,5 mg/Kg)

Le maillage et les conditions initiales et aux limites du modèle sont présentés Figure 15.

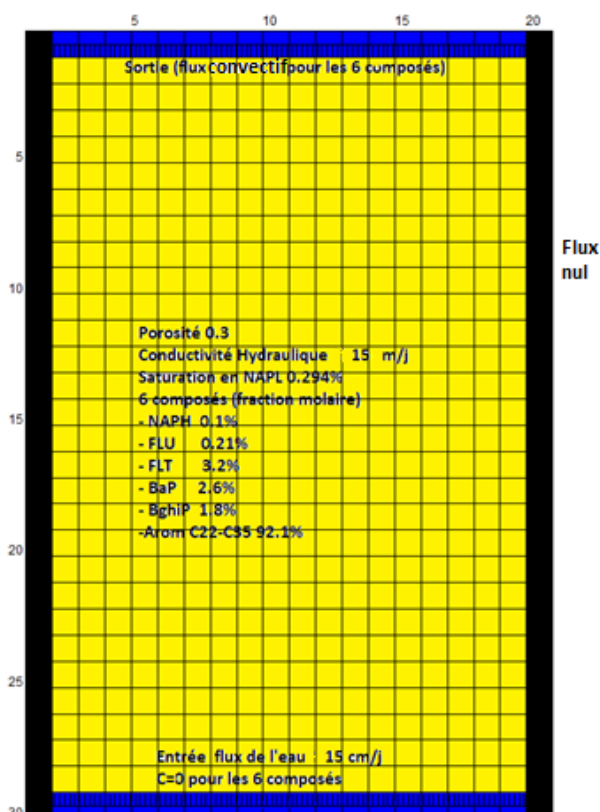


Figure 15 – Géométrie du maillage et conditions initiales et aux limites du modèle

Une seconde simulation OREOS a été réalisée pour représenter la schématisation du modèle MODFLOW-SURFACT (5 HAP et 1 constituant synthétique), générant une saturation en NAPL de 0,29% (au lieu de 0,37% précédemment) et une masse volumique 1,28 kg/l. Le tableau ci-dessous montre la nouvelle composition de NAPL ainsi que les fractions molaires et les concentrations à l'équilibre dans l'eau et adsorbées sur le sol.

Tableau 18 – Composition du NAPL équivalent à 6 composés utilisée dans la simulation MODFLOW-SURFACT (Simulation OREOS)

Composition	Masse totale	Masse dans le NAPL	Concentration dans le NAPL	Concentration dans l'eau	Concentration dans le sol	Fraction molaire dans le NAPL
	(mg/kg WS)	(mg/kg WS)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/kg WS)	(-)
Naphtalene	2,049	0,287	7,02E-04	0.032	2.042	0,001023
Fluorene	2,368	0,755	1,85E-03	4,11E-03	1,874	0,002076
Fluoranthene	33,676	14,093	0,034	8,28E-03	22,751	0,032
Benzo(a)pyrene	15,447	14,391	0,035	4,17E-05	1,228	0,026
Benzo(g,h,i)perylene	11,493	11,092	0,027	4,78E-06	0,466	0,018
Autres composés	516,428	483,508	1,183	6,08E-03	38,247	0,921
Somme	581,461	524,125	1,282	0,05	66,608	1

Calibration du modèle

La calibration du modèle a été effectuée sur les concentrations mesurées dans les éluats non filtrés. Pour la calibration du modèle de transport qui concerne les deux mécanismes réactionnels que sont la dissolution et l'adsorption, nous avons considéré dans un premier temps ces mécanismes à l'équilibre (équilibre local). Dans ces conditions, la concentration simulée dans l'eau issue de la dissolution est calculée à partir de la solubilité du composé et de sa fraction molaire dans le NAPL. La concentration simulée issue de la désorption est calculée à partir du Koc (coefficient de partage carbone organique/eau) des composés et d'hypothèses sur la foc (fraction de carbone organique), en l'occurrence 0,01 et 0,05. En considérant à l'état initial que l'équilibre est établi dans la colonne, des concentrations initiales dans l'eau et dans le sol correspondant à la concentration d'équilibre et à l'adsorption sont imposées pour chaque composé dans le modèle (cf. Tableau 20).

Tableau 19 – Paramètres des composés utilisés dans le modèle Modflow-Surfact

Composé	formule	N° des cycles	Masse molaire	Masse volumique	Solubilité	log(Koc)	Coef. d'adsorption Kd (foc=0,01)
			g/mol	kg/l	mg/l	log(l/kg)	(l/kg)
Naphtalène (NAPH)	C10H8	2	128,16	1,162	31	3,11	12,9
Fluorène (FLU)	C13H10	3	166,2	1,203	1,98	3,96	91,2
Fluoranthène (FLT)	C16H10	4	202,26	1,252	0,26	4,74	549,5
Benzo(a)pyrène (BaP)	C20H12	5	252,3	1,351	0,0016	5,77	5888,4
Benzo(ghi)Pérylène (BghiP)	C22H12	6	276	1,329	0,00026	6,29	19498,4
Autres composés			276,29	1,28	0,0066	5,10	1258,9

Les concentrations mesurées sur les trois premiers éluats non filtrés, récupérés dans les 24 premières heures de l'essai, sont inférieures aux seuils de quantification et inférieures aux concentrations mesurées dans les éluats suivants. Ce qui met en cause l'atteinte de l'équilibre dans la colonne à l'état initial. En conséquence, la calibration du modèle a été effectuée sur les éluats 4 à 7.

Les simulations réalisées, en considérant une hypothèse d'équilibre local, soit pour la dissolution seule, soit pour l'adsorption seule, soit pour les deux mécanismes, montrent des concentrations nettement supérieures à celles mesurées pour 4 HAP (NAPH, FLU, FLT, BaP). Ce qui suggère l'utilisation de cinétiques d'échange pour calibrer le modèle.

Par ailleurs, les concentrations simulées à l'équilibre local pour le BghiP sont inférieures à celles mesurées sur les éluats 4, 5 et 7. Ce qui suggère un transport colloïdal pour ce composé. L'hypothèse d'un transport colloïdal a été aussi proposée pour la comparaison entre les analyses non filtrées et celles filtrées. Cette hypothèse est également cohérente avec les travaux de Charasse (2013) qui

montrent que l'affinité d'adsorption des HAP sur les particules organiques augmente avec la polarité des HAP, ou en d'autres termes avec le nombre de cycles des HAP (6 cycles pour le BghiP).

La comparaison des concentrations simulées pour les 4 scénarios modélisés (dissolution, adsorption avec $F_{oc}=0,01$, dissolution + adsorption avec $F_{oc}=0,01$, dissolution + adsorption avec $F_{oc}=0,05$) montre des concentrations très proches, ce qui indique que ce modèle à l'équilibre local ne permet pas de mettre en évidence quel est le mécanisme prépondérant. L'évolution temporelle des concentrations simulées montre des concentrations identiques pour tous les pas de temps, hormis à 23 j où l'on observe une légère diminution des concentrations en naphthalène pour les deux scénarios mono-réactionnels (dissolution, adsorption) qui est la conséquence de la diminution du stock de naphthalène, respectivement dans le NAPL et le sol. En revanche, pour les 2 scénarios bi-réactionnels (dissolution + adsorption), les échanges à l'équilibre entre NAPL, sol et eau génèrent des concentrations dans l'eau qui n'évoluent pas. Il conviendrait de réaliser une simulation sur au moins plusieurs centaines de jours pour observer une diminution significative des concentrations des différents HAP. En d'autres termes, comme ce matériau contient du NAPL, le moteur principal de la dynamique de mobilité à long terme est la dissolution.

Compte tenu de ces résultats, des simulations prenant en compte des cinétiques d'échange ont été réalisées. Les coefficients cinétiques retenus pour la calibration du modèle prennent en compte le transport colloïdal (qui augmente avec le nombre de cycles), même si celui-ci n'est pas formellement modélisé. Le naphthalène (2 cycles) montre la cinétique la plus faible (environ 10^{-3}), alors que le fluorène et fluoranthène (3 et 4 cycles) montrent une cinétique un peu plus élevée (environ 10^{-2}). Le BaP (5 cycles) a une cinétique de 0,3, alors que le Benzo(ghi)Pérylène (6 cycles) a une cinétique qui dépasse le 1 (proche de 2), ce qui indique que la concentration mesurée est supérieure à la concentration d'équilibre. Ou en d'autres termes, ce qui met en évidence la présence de HAP particulaires en plus des HAP dissous. Le tableau suivant synthétise les résultats des différentes simulations.

L'évolution temporelle des concentrations simulées montre des concentrations identiques pour tous les pas de temps, cohérentes avec une évolution non significative du stock de NAPL sur 23 j. Il conviendrait ici de réaliser une simulation sur au moins plusieurs années pour observer une diminution significative des concentrations des différents HAP.

Conclusion

La calibration du modèle de transport réactif (dissolution et adsorption) sur les concentrations mesurées dans les éluats non filtrés a montré que les conditions d'échange sol/eau sont très éloignées des conditions d'équilibre et permis d'estimer les coefficients d'échange dans des conditions dynamiques d'écoulement plus proches des conditions de site que les essais statiques. Par ailleurs, les simulations ont permis de conforter l'hypothèse d'un transport colloïdal des HAP, lequel est d'autant plus important que le nombre de cycles de HAP est élevé. Ces résultats pourraient ensuite être utilisés pour contribuer à simuler l'évolution à plus long terme du matériau ou son devenir dans des conditions imposées et aux limites différentes de celles utilisées pour la calibration du modèle.

Tableau 20 – Résultats des simulations MODFLOW-SURFACT

Composé	Nbr de cycles	Concentration mesurées			Simulation à l'équilibre local - Concentrations simulées				Simulation avec cinétique		
		Analyse non filtrée	Incertitude absolue sur analyse non filtrée	Analyse filtrée	dissolution	adsorption Foc 0,01	adsorption Foc 0,01 + dissolution	adsorption Foc 0,05 + dissolution	Concentration simulée - Foc 0,01 + dissolution	Coefficient Cinétique (-)	ratio Csimulée/ Cmesurée
Éluat 1 (0,1) correspond à 5,5 h											
Naphtalène (NAPH)	2	<0,01		<0,01	16,4	16,5	16,4	16,5	0,0132	0,0008	-
Fluorène (FLU)	3	<0,01		<0,01	2,67	2,68	2,67	2,67	0,04	0,015	-
Fluoranthène (FLT)	4	0,01	0,003	<0,01	6,31	6,33	6,32	6,32	0,0504	0,008	5
Benzo(a)pyrène (BaP)	5	<0,0075		<0,0075	0,037	0,037	0,037	0,037	0,0128	0,35	
Benzo(ghi)Pérylène (BghiP)	6	<0,01		<0,01	0,0046	0,0046	0,0046	0,0046	0,00957	2,1	-
éluat 2 (0,1) correspond à 11 h											
Naphtalène (NAPH)	2	<0,01		<0,01	16,4	16,5	16,4	16,5	0,0132	0,0008	-
Fluorène (FLU)	3	<0,01		<0,01	2,67	2,68	2,67	2,67	0,04	0,015	-
Fluoranthène (FLT)	4	0,04	0,012	<0,01	6,31	6,33	6,32	6,32	0,0504	0,008	1,26
Benzo(a)pyrène (BaP)	5	0,0159	0,00468	<0,0075	0,037	0,037	0,037	0,037	0,0128	0,35	0,8
Benzo(ghi)Pérylène (BghiP)	6	<0,01		<0,01	0,0046	0,0046	0,0046	0,0046	0,00957	2,1	-
éluat 3 (0,3) correspond à 27 h											
Naphtalène (NAPH)	2	<0,01		<0,01	16,4	16,5	16,4	16,5	0,0132	0,0008	-
Fluorène (FLU)	3	<0,01		<0,01	2,67	2,68	2,67	2,67	0,04	0,015	-
Fluoranthène (FLT)	4	<0,01		<0,01	6,31	6,33	6,32	6,32	0,0504	0,008	-
Benzo(a)pyrène (BaP)	5	<0,0075		<0,0075	0,037	0,037	0,037	0,037	0,0128	0,35	-
Benzo(ghi)Pérylène (BghiP)	6	<0,01		<0,01	0,0046	0,0046	0,0046	0,0046	0,00957	2,1	-
éluat 4 (0,5) correspond à 2,3 J											
Naphtalène (NAPH)	2	<0,01		0,02	16,4	16,5	16,4	16,5	0,0132	0,0008	-
Fluorène (FLU)	3	0,02	0,006	<0,01	2,67	2,68	2,67	2,67	0,04	0,015	2
Fluoranthène (FLT)	4	0,03	0,009	<0,01	6,31	6,33	6,32	6,32	0,0504	0,008	1,68
Benzo(a)pyrène (BaP)	5	<0,0075		<0,0075	0,037	0,037	0,037	0,037	0,0128	0,35	-
Benzo(ghi)Pérylène (BghiP)	6	0,01	0,003	<0,01	0,0046	0,0046	0,0046	0,0046	0,00957	2,1	0,96
éluat 5 (1) correspond à 4,6 J											
Naphtalène (NAPH)	2	0,06	0,018	0,01	16,4	16,5	16,4	16,5	0,0132	0,0008	0,22
Fluorène (FLU)	3	0,04	0,011	<0,01	2,67	2,68	2,67	2,67	0,04	0,015	1
Fluoranthène (FLT)	4	0,04	0,012	<0,01	6,31	6,33	6,32	6,32	0,0504	0,008	1,26
Benzo(a)pyrène (BaP)	5	0,0101	0,00399	<0,0075	0,037	0,037	0,037	0,037	0,0128	0,35	1,27
Benzo(ghi)Pérylène (BghiP)	6	0,01	0,003	<0,01	0,0046	0,0046	0,0046	0,0046	0,00957	2,1	0,96
éluat 6 (3) correspond à 11,5 J											
Naphtalène (NAPH)	2	<0,01		0,01	16,4	16,4	16,4	16,5	0,0132	0,0008	-
Fluorène (FLU)	3	0,01	0,004	0,01	2,67	2,68	2,67	2,67	0,04	0,015	4
Fluoranthène (FLT)	4	0,03	0,009	<0,01	6,31	6,33	6,32	6,32	0,0504	0,008	1,68
Benzo(a)pyrène (BaP)	5	0,0132	0,00433	<0,0075	0,037	0,037	0,037	0,037	0,0128	0,35	0,97
Benzo(ghi)Pérylène (BghiP)	6	<0,01		<0,01	0,0046	0,0046	0,0046	0,0046	0,00957	2,1	-
éluat 7 (5) correspond à 23 J											
Naphtalène (NAPH)	2	0,02	0,006	0,01	16	15	16,4	16,5	0,0132	0,0008	0,66
Fluorène (FLU)	3	0,04	0,011	0,03	2,67	2,68	2,67	2,67	0,04	0,015	1
Fluoranthène (FLT)	4	0,05	0,015	<0,01	6,31	6,33	6,32	6,32	0,0504	0,008	1
Benzo(a)pyrène (BaP)	5	0,0199	0,00526	<0,0075	0,037	0,037	0,037	0,037	0,0128	0,35	0,64
Benzo(ghi)Pérylène (BghiP)	6	0,01	0,003	<0,01	0,0046	0,0046	0,0046	0,0046	0,00957	2,1	0,96

4 Retour d'expérience : cas de mise en œuvre d'outils de caractérisation de la mobilité de polluants dans les sols et les sédiments

Ce chapitre décrit la mise en œuvre de quelques essais de mobilité et de modélisations associées réalisés dans le cadre d'autres études ou projets de recherche et ayant impliqué PROVADEMSE, DEEP ou BURGEAP.

4.1 Polluants inorganiques

4.1.1 1^{er} cas : Caractérisation géochimique et modélisation du comportement de l'arsenic dans un sol minier fortement pollué (Bisone et al., 2016)

4.1.1.1 Contexte et objectifs de l'étude

Parmi les éléments traces métalliques présents dans les sols miniers, l'arsenic est un métalloïde toxique ayant une teneur élevée et une grande capacité de mobilité dans l'environnement. L'objectif de ce travail de recherche était d'étudier la mobilité et le fractionnement de l'arsenic (As) dans un sol hautement contaminé. Une approche multi-analytique a été mise en œuvre pour déterminer la nature de la distribution de l'arsenic, son association avec les constituants du sol et l'impact de ses caractéristiques sur le comportement à la lixiviation.

Les essais et modélisations associées sont issues d'une étude R&D.

4.1.1.2 Méthodes

La corrélation entre la minéralogie, le relargage et la modélisation de l'arsenic a été étudiée dans un sol contaminé provenant d'un site minier français. Les analyses minéralogiques ont été effectuées après des tests de lixiviation pour caractériser la matrice étudiée. La simulation numérique des expériences de lixiviation en batch a été réalisée en utilisant PHREEQC.

L'approche multi-analytique appliquée combine :

- des données expérimentales obtenues à partir de procédures séquentielles d'extraction chimique (tests de lixiviation) : extraction séquentielle, qui permet de vérifier l'adsorption d'As sur les Fe Oxyhydroxydes (Matera et al., 2003), extraction simple NaOH et K₂HPO₄ (Kosson et al., 2002) ;
- les caractéristiques minéralogiques déterminées avec divers outils : DRX et microscopie électronique couplée avec un spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X (EDS).
- la modélisation géochimique : le modèle géochimique a été développé pour évaluer le rôle de l'adsorption dans la solubilisation de l'As. L'assemblage qui correspond le mieux à la capacité de neutralisation et à la concentration de la solution a été utilisé pour comparer deux modèles, avec et sans considération d'adsorption. Les phénomènes d'adsorption sont modélisés avec un modèle de complexation de surface : le DDL (double couche diffuse) (Dzombak et Morel 1990), déjà intégré dans PHREEQC.

La base thermodynamique (Ilnl) fournie avec PHREEQC a été utilisée pour les produits de solubilité et les réactions de dissolution des phases minérales. La base de données a été modifiée en ajoutant des constantes de complexation de surface pour l'arséniate et l'arsénite sur HFO de la base de données minteq.v4. Le tableau ci-dessous présente les réactions d'adsorption et les constantes d'équilibre des surfaces de complexation As- oxy-hydroxydes de Fer utilisées pour la modélisation.

Tableau 21 - Réactions d'adsorption et constantes d'équilibre

Adsorption reaction	log K
$\equiv\text{FeOH} + \text{H}_3\text{AsO}_4 \leftrightarrow \equiv\text{FeH}_2\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	8.67
$\equiv\text{FeOH} + \text{H}_3\text{AsO}_4 \leftrightarrow \equiv\text{FeHASO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	2.99
$\equiv\text{FeOH} + \text{H}_3\text{AsO}_4 \leftrightarrow \equiv\text{FeOHAsO}_4^{3-} + 3\text{H}^+$	-10.15
$\equiv\text{FeOH} + \text{H}_3\text{AsO}_3 \leftrightarrow \equiv\text{FeH}_2\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	5.41
$\equiv\text{FeOH} + \text{H}_3\text{AsO}_4 \leftrightarrow \equiv\text{FeAsO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	-4.70

4.1.1.3 Principaux résultats et conclusions

Les résultats de la caractérisation minéralogique combinés avec ceux obtenus par les extractions chimiques simples et séquentielles ont permis de confirmer que l'arsenic est principalement lié aux oxyhydroxydes amorphes du Fer (HFO). L'assemblage minéralogique obtenu représente la fraction réactive du sol. Le Tableau 22 présente les réactions, les constantes d'équilibre et la masse initiale des phases minérales utilisées pour représenter le comportement à la lixiviation du sol.

Tableau 22 – Réactions, constantes d'équilibre et masse initiale des phases minérales

Mineral	Dissolution reaction	log Ksp	Initial mass (g)
Quartz	$\text{SiO}_2 = \text{SiO}_2$	-3.9993	12.0168
Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 6 \text{H}^+ = 2 \text{Al}^{3+} + 2 \text{SiO}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$	6.8101	0.2582
K-Feldspar	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 4 \text{H}^+ = +\text{Al}^{3+} + \text{K}^+ + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{SiO}_2$	-0.2753	4.1745
Muscovite	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 10 \text{H}^+ = \text{K}^+ + 3 \text{Al}^{3+} + 3 \text{SiO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	13.5858	0.0398
Chamosite-7A	$\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4 + 10 \text{H}^+ = \text{SiO}_2 + 2 \text{Al}^{3+} + 2 \text{Fe}^{2+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	32.8416	0.0342
Clinochlore-7A	$\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 16 \text{H}^+ = 2 \text{Al}^{3+} + 3 \text{SiO}_2 + 5 \text{Mg}^{2+} + 12 \text{H}_2\text{O}$	70.6124	0.2779
Cronstedtite-7A	$\text{Fe}_2\text{Fe}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4 + 10 \text{H}^+ = \text{SiO}_2 + 2 \text{Fe}^{2+} + 2 \text{Fe}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	16.2603	0.0400
Ripidolite-14A	$\text{Mg}_3\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 16 \text{H}^+ = 2 \text{Al}^{3+} + 2 \text{Fe}^{2+} + 3 \text{Mg}^{2+} + 3 \text{SiO}_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$	60.9638	0.0619
Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-4.4823	10.3320
Jarosite	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6 \text{H}^+ = \text{K}^+ + 2 \text{SO}_4^{2-} + 3 \text{Fe}^{3+} + 6 \text{H}_2\text{O}$	-9.3706	0.0501
Calcite	$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	1.8487	1.0009
Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2 \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^-$	2.5135	0.9220
Tenorite	$\text{CuO} + 2 \text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	7.6560	0.0716
Hematite	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ = 2 \text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	0.1086	3.1940
Fe(OH) ₃ (amorphous)	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	5.0000	6.4128
Pyrite	$\text{FeS}_2 + \text{H}_2\text{O} = +0.25 \text{H}^+ + 0.25 \text{SO}_4^{2-} + \text{Fe}^{2+} + 1.75 \text{HS}^-$	-24.6534	0.0120
Chalcopyrite	$\text{CuFeS}_2 + 2 \text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 2 \text{HS}^-$	-32.5638	0.0220
Arsenopyrite	$\text{FeAsS} + 1.5 \text{H}_2\text{O} + 0.5 \text{H}^+ = 0.5 \text{AsH}_3 + 0.5 \text{H}_2\text{AsO}_3^- + \text{Fe}^{2+} + \text{HS}^-$	-14.4453	0.0163
Scorodite	$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{3+} + \text{AsO}_4^{3-} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-20.249	2.3078

Deux modèles ont été utilisés pour estimer la solubilité du soufre, du fer et de l'arsenic en fonction du pH : modèle 1 (sans adsorption) et modèle 2 (avec adsorption). Les figures suivantes présentent une comparaison entre les résultats expérimentaux de solubilité en fonction du pH et ceux obtenus par modélisation.

Ces résultats de modélisation confirment que le relargage de l'arsenic est principalement contrôlé par l'adsorption sur l'hydroxyde Ferrique. Les concentrations élevées d'arsenic ont été attribuées à la dissolution des oxyhydroxydes de fer, provoquant la libération d'arsenic associé à cette phase. En l'absence de complexation de surface (modèle 1), les concentrations d'arsenic en solution à pH neutre seraient trois ordres de grandeur plus élevées. La modélisation a également révélé la contribution de scorodite pour expliquer le comportement de l'arsenic à faible pH (< 3).

L'approche multi-analytique (lixiviation et minéralogie) développée dans ce travail fournit des informations sur la nature des processus de fixation de l'arsenic qui peuvent contrôler le relargage de cet élément dans l'environnement souterrain. La modélisation géochimique a contribué à expliquer le potentiel de mobilisation de l'arsenic dans des conditions de lixiviation spécifiques.

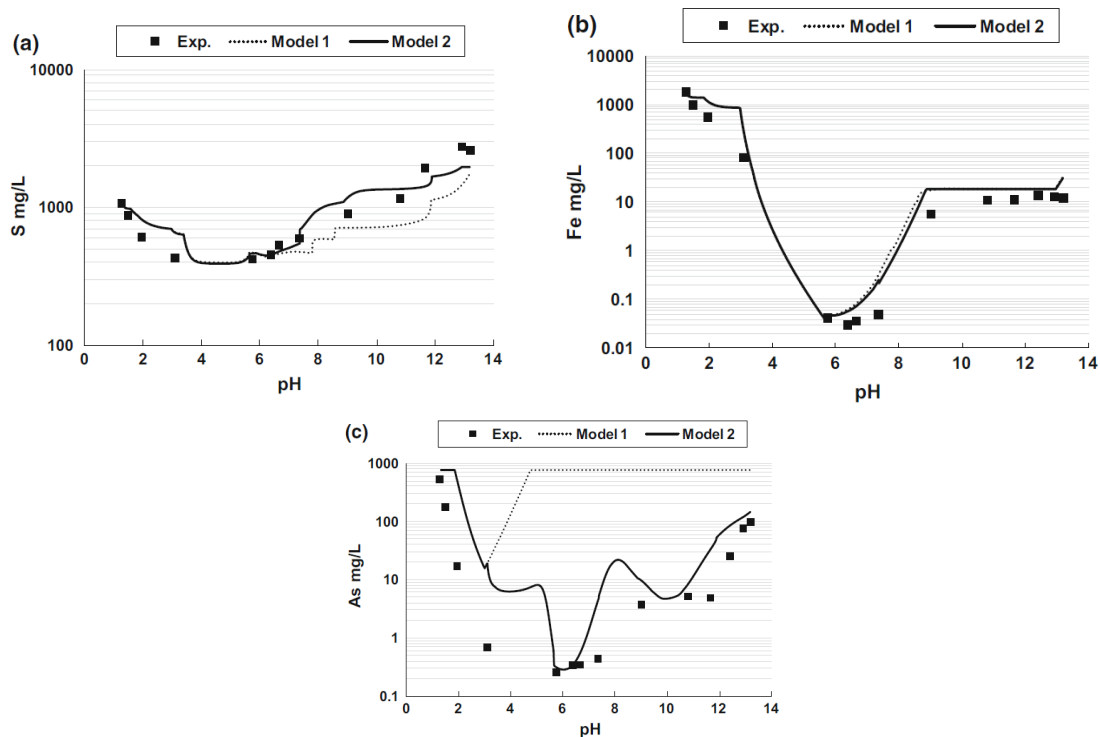


Figure 16 – Comparaison des données simulées et mesurées – Cas d'étude sol minier pollué par de l'arsenic

4.1.2 2^{ème} cas : Comportement et mobilisation potentielle de polluants inorganiques présents dans un sédiment marin traité à la chaux vive et aux liants hydrauliques (Cazalet, 2012)

4.1.2.1 Contexte et objectifs de l'étude

Le principal objectif de l'étude est d'évaluer les conditions environnementales physico-chimiques susceptibles de provoquer une mobilisation des polluants inorganiques présents dans un sédiment marin traité à la chaux vive et aux liants hydrauliques. Dans ce but, une méthodologie, basée sur l'utilisation de tests de lixiviation complétée par des analyses minéralogiques a été développée et appliquée à la matrice sédimentaire.

La modélisation a été employée comme un outil de conceptualisation du comportement à la lixiviation du sédiment traité afin d'enrichir la caractérisation physico-chimique. Ainsi, la modélisation a permis de représenter les émissions potentielles des polluants inorganiques suivis, au travers de l'élaboration d'un assemblage minéralogique « cohérent » et d'un modèle réactionnel en accord avec les conditions opératoires du test ANC.

Les essais et modélisations associées sont issues d'une étude R&D associée au programme SEDIMAR.

4.1.2.2 Méthodes

L'approche multi-analytique utilisée pour mieux comprendre la mobilisation des trois polluants traces métalliques (cuivre, plomb et zinc) dans un sédiment dragué traité à la chaux vive, puis au ciment, est composée de trois étapes.

Caractérisation sur solide (minéralogie)

Les caractéristiques minéralogiques ont été déterminées à l'aide de divers outils : DRX, microfluorescence X, microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse EDS (Energy dispersive spectrometry).

Caractérisation de la mobilité

Dans le but de déterminer quantitativement les fractions solubles et mobilisables, deux extractions simples en batch ont été réalisées : respectivement à l'eau déminéralisée et à l'acide éthylène-diamine-tétra-acétique (EDTA). Ce type d'extraction convient aux cations tels que le cuivre (Cu), le plomb (Pb), et le zinc (Zn).

Un fractionnement opérationnel des constituants inorganiques a également été réalisé en triplicats selon une procédure d'extraction séquentielle adaptée des travaux de Tessier et al. (1979) et de Quevauvillier et al. (1997).

Un test de capacité de neutralisation acido-basique « ANC », adapté de Kosson et al. (2002) et Chatain (2004), a été mis en œuvre afin d'évaluer la capacité du sédiment à neutraliser une certaine quantité d'acide ou de base, et de déterminer l'influence du pH sur la solubilisation des espèces chimiques étudiées présentes dans le sédiment. Expérimentalement, des extractions simples en batch ont été réalisées sur des échantillons maintenus en suspension dans des solutions d'acide nitrique (HNO₃) de concentrations croissantes.

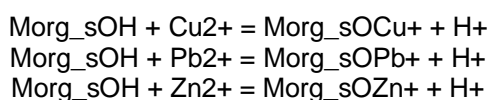
Enfin, une analyse différentielle de neutralisation acide adaptée aux matériaux cimentaires a (Fried, 2006 ; Peyronnard et al., 2009 a ; Coussy, 2011), développée par Glass et Buenfeld (Glass et Buenfeld, 1999) été réalisée. Cette analyse se restreint généralement à un domaine de pH compris entre 13 et 9. Ce domaine permet dans un premier temps d'étudier le comportement des phases cimentaires en fonction du pH et dans un second temps de les identifier (Peyronnard, 2008 ; Coussy, 2011).

Ce test a été employé comme un test de caractérisation minéralogique. Cependant, il peut également remplacer le test de capacité de neutralisation acide dans le but d'étudier l'influence du pH sur la solubilité des espèces chimiques entrant dans la composition des phases cimentaires.

Modélisation géochimique

Dans cette étude, la modélisation géochimique a été employée comme un outil d'aide à l'identification des phases minérales réactives. Cette approche consiste à simuler les réactions intervenant lors du test de capacité de neutralisation acide de la matrice d'étude. Une comparaison des résultats issus de la simulation avec les résultats expérimentaux a permis d'élaborer un assemblage minéral caractéristique de la matrice d'étude.

Comme dans le cas précédent deux modèles ont été testés à l'aide du logiciel PHREEQC : un modèle précipitation/dissolution des espèces constituant l'assemblage minéral et un modèle un modèle d'adsorption du cuivre, du plomb et du zinc sur une surface adsorbante. Dans ce cas d'étude, cette surface adsorbante était la matière organique, appelée Morg_s. Les réactions d'adsorption du cuivre, du plomb et du zinc avec la substance adsorbante ont été définies dans le modèle selon les équations suivantes :



Plusieurs paramètres concernant la surface adsorbante Morg_s sont attachés à ces réactions : la surface spécifique, le nombre de sites disponibles et sa teneur ainsi que les constantes d'équilibres propres à chacun des polluants inorganiques. Ces paramètres sont présentés Tableau 23.

Tableau 23 – Paramètres de modélisation

Paramètres définissant la substance adsorbante Morg_s	
Surface spécifique	150 m ² .g ⁻¹
Nombre de sites	0,03 moles
Masse	0,003 grammes
Constantes d'équilibre entre les polluants inorganiques et la substance adsorbante Morg_s	
K _{Cu}	4,2 kJ.mol ⁻¹
K _{Pb}	4,8 kJ.mol ⁻¹
K _{Zn}	3,5 kJ.mol ⁻¹

4.1.2.3 Principaux résultats et conclusions

Les analyses de caractérisation minéralogique ont permis d'identifier les principales phases minéralogiques présentes dans de la matrice d'étude. La plupart de ces espèces minérales sont susceptibles de se dissoudre plus ou moins rapidement dans un contexte d'altération induisant un contrôle du pH mais également un contrôle de la solubilité des polluants inorganiques. L'usage des autres techniques d'analyses a permis de confirmer la présence de certaines espèces minéralogiques détectées lors de la DRX mais également d'en mettre d'autres en évidence. Cependant, aucune d'entre elles ne permet d'identifier les phases porteuses des polluants inorganiques au sein de la matrice.

Concernant la mobilité potentielle des polluants (Cu, Pb et Zn), l'association de ces différents tests permet d'établir des liens entre la caractérisation sur solide et le comportement des espèces chimiques constitutives des minéraux présents dans le sédiment traité.

Les tests d'influence au pH ont notamment mis en évidence, pour cette matrice à fort pouvoir tampon (du fait de la présence de chaux et de carbonates), la possibilité d'un relargage accru des polluants étudiés lors de l'acidification du milieu. Les essais avec une solution d'EDTA ont par ailleurs montré une extractibilité des polluants cibles, confirmant un risque de mobilisation à plus ou moins long terme. Enfin, les résultats des extractions séquentielles soulignent la forte affinité du Cu pour la fraction dite « oxydable » du matériau étudié (70% du Contenu total, y compris le solde non mobilisable) et dans une moindre mesure du Pb et du Zn (jusqu'à 30% du Contenu total). Un risque de mobilisation pourra donc être envisagé si les conditions oxydo-réductrices du milieu sont amenées à changer (en particulier dans le cas d'action microbienne).

L'assemblage minéral identifié pour le sédiment traité est présenté dans le Tableau 24. Dans cet assemblage, sont représentées des espèces minérales endogènes et des espèces minérales liées aux procédés de stabilisation/solidification par ajout de ciment et de chaux.

Tableau 24 – Assemblage minéral identifié à l'issue de la modélisation

Nom	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Nombre de mole (mol)	Masse (g)
<i>Carbonates</i>				
Aragonite	CaCO ₃	100,09	0,02	2,00
Calcite	CaCO ₃	100,09	0,107	10,71
Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	184,40	0,015	2,77
<i>Évaporites</i>				
Gypse	CaSO ₄ .2H ₂ O	172,17	0,01	1,72
<i>Silicates</i>				
Clinocllore_14A	Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈	555,80	0,001	0,56
Microcline,max	KAlSi ₃ O ₈	278,33	0,004	1,11
<i>Produits d'hydratation du ciment</i>				
Al-tricarbonat	Ca ₆ Al ₂ (CO ₃) ₃ (OH) ₁₂	1146,93	0,001	1,15
C4FH13	Ca ₄ Fe ₂ O ₇ .13H ₂ O	618,19	0	0
CSH_0,8	(CaO)0,8SiO ₂ .0,3H ₂ O	110,36	0	0
CSH_1,1	(CaO)1,1SiO ₂ .0,6H ₂ O	132,59	0	0
CSH_1,4	(CaO)1,4SiO ₂ .0,9H ₂ O	155,63	0	0
CSH_1,8	(CaO)1,8SiO ₂ .1,3H ₂ O	184,46	0,024	4,43
Ettringite	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ .26H ₂ O	1255,11	0,0016	2,01
Monocarbo-aluminat	(CaO) ₃ Al ₂ O ₃ CaCO ₃	568,44	0,01	5,68
Portlandite	Ca(OH) ₂	74,09	0,14	10,37
<i>Autres espèces minérales</i>				
Hydroxyde de fer	Fe(OH) ₃	106,87	0	0
Pyrite	FeS ₂	119,98	0,0086	1,03
<i>Espèces minérales porteuse de cuivre</i>				
Atacamite	Cu ₄ (OH) ₆ Cl ₂	213,57	0,000175	0,04
Malachite	Cu ₂ (OH) ₂ (CO ₃)	221,11	0,00035	0,08
<i>Espèces minérales porteuses de plomb</i>				
Hinsdalite	PbAl ₃ (PO ₄)(SO ₄)(OH) ₆	581,22	0,00012	0,07
Hydroxyde de plomb	Pb(OH) ₂	225,20	0	0
<i>Espèce minérale porteuses de zinc</i>				
Hydroxyde de zinc	Zn(OH) ₂	99,40	0,001	0,10
Masse totale				43,8

Cet assemblage présente une masse totale de 43,8 g, soit au mieux 43 % de la matrice solide réelle.

Les résultats de modélisation sont représentés Figure 17. Les concentrations expérimentales et simulées des éléments polluants cibles dans la phase liquide, à savoir le cuivre, le plomb et le zinc sont comparées. Afin de mieux appréhender l'impact de l'adsorption de ces polluants sur une matière adsorbante (M_org), qui peut être la matière organique, les hydroxydes et/ou les CSH (silico-calciques hydratés), les résultats des calculs obtenus sans adsorption (C) et avec adsorption (D) sont présentés.

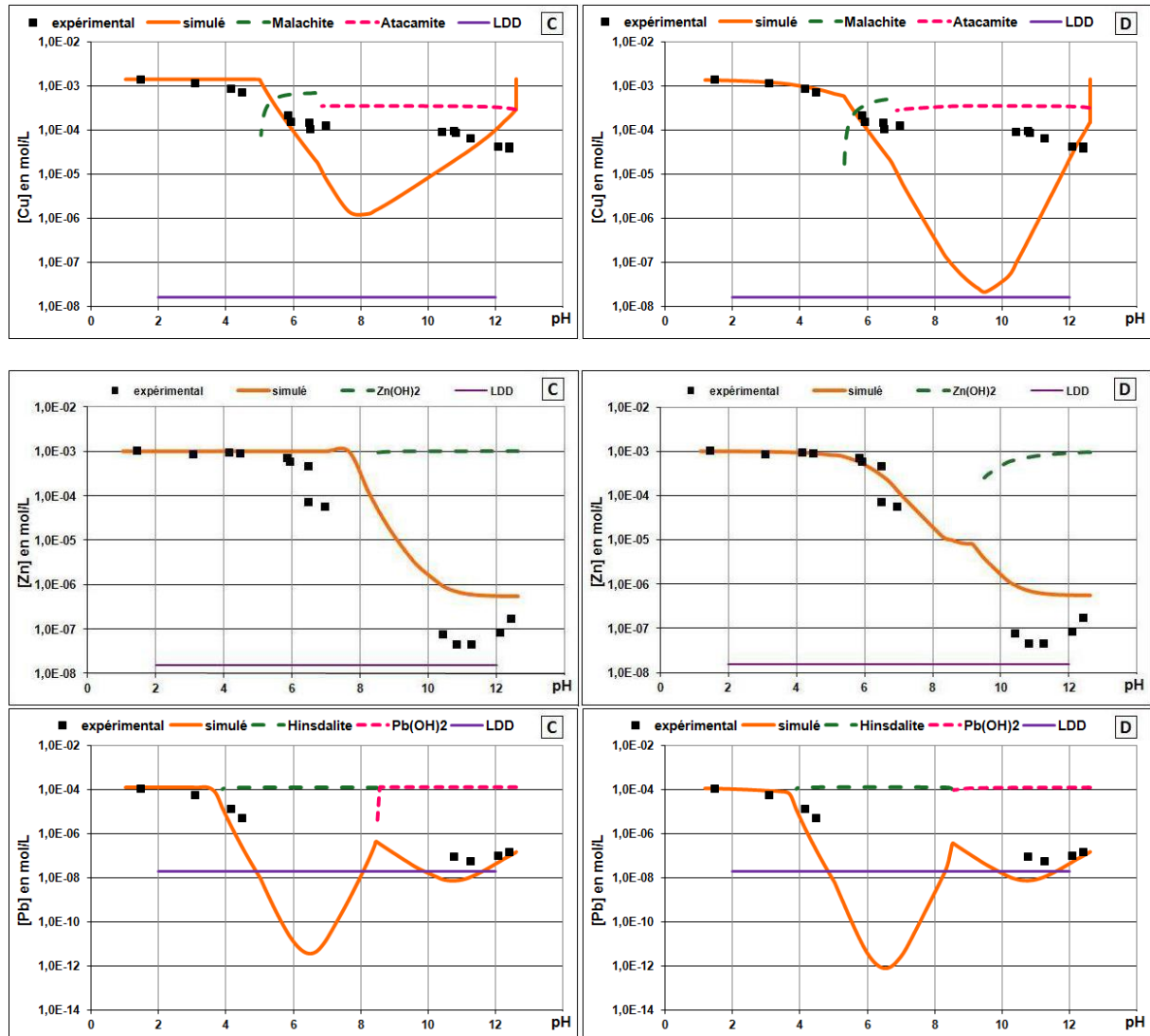


Figure 17 – Concentrations simulées et mesurées pour différents ETM

D'après les calculs géochimiques de Phreeqc, le cuivre se solubilise sous la forme de cuivre (I) libre ou alors complexé à des ions chlorures ou à des ions hydroxydes. Du fait, du caractère amphotère du cuivre, des points expérimentaux en milieu extrêmement basique (pH > 12,4) auraient peut-être montré la même tendance, ce qui corroborerait les résultats simulés. L'introduction du phénomène d'adsorption du cuivre sur la substance Morg_s permet d'obtenir une bonne représentation du comportement du cuivre en milieu acide. Cependant, il peut être observé que le modèle tend à mobiliser la totalité du cuivre en milieu extrêmement basique que l'adsorption soit présente ou non d'ailleurs.

Dans le cas du zinc, le phénomène d'adsorption sur la substance Morg_s permet d'obtenir une bonne représentation du comportement du zinc sur toute la gamme de pH.

La réponse simulée du comportement au pH du plomb est moins satisfaisante que celle obtenue pour le cuivre et pour le zinc. Il se peut que les données d'entrée concernant l'adsorption du plomb sur une substance adsorbante ne soient pas suffisamment abouties.

L'ensemble des résultats de cette étude ont permis de mieux appréhender l'influence des phases constitutives (minérales ou organiques) de la matrice d'étude sur la rétention et/ou la mobilisation des polluants cibles.

Le couplage d'approches comportementales avec des caractérisations chimiques et minéralogiques des phases solides paraît être une méthode intéressante pour décrire, modéliser et comprendre les risques de mobilisation des contaminants piégés dans des sédiments marins et identifier les phases solides impliquées dans les mécanismes de rétention/mobilisation.

4.2 Polluants organiques

4.2.1 1^{er} cas : Essais de mobilité sur du kérosène avec des échantillons de sols reconstitués

4.2.1.1 Contexte et objectifs de l'étude

Les essais et modélisations présentées ici sont issus du projet de recherche CIDISIR¹ (Côme et al., 2005) relatif à l'évaluation des cinétiques de dissolution de composés organiques dans un milieu poreux. Dans ce contexte, différents types d'essais en laboratoire ont été confrontés pour en tirer des enseignements scientifiques sur la compréhension des transferts NAPL/eau et pour préciser, sur un plan méthodologique, l'intérêt et les limites de chaque type d'essais en vue d'une évaluation des transferts NAPL/eau sur un site d'étude. Les essais concernés, sur des échantillons reconstitués et une pollution de type kérosène (mélange d'hydrocarbures pétroliers), comprennent un contact NAPL/eau, une lixiviation statique et une percolation. La modélisation est limitée à un calcul théorique de la concentration dans l'eau à partir d'une analyse de la composition de la phase NAPL et l'application de la loi de Raoult.

4.2.1.2 Méthodes

Contacts diphasiques eau/kérosène

A notre connaissance, cet essai ne fait l'objet d'une procédure normalisée.

Trois contacts diphasiques eau/kérosène ont été réalisés dans des flacons sans ciel gazeux de 2,2 litres. Les essais de transfert à l'eau sont pratiqués avec une eau ultra-pure.

Le flacon est rempli d'eau, puis 20 mL de kérosène sont déposés lentement sur la phase aqueuse à l'aide d'une pipette, afin d'éviter la formation d'une émulsion. Une faible agitation, par barreau aimanté, est maintenue pendant toute la durée de l'expérience (120 heures) pour homogénéiser l'eau et éviter la formation d'un gradient de concentration. Les flacons sont placés sous une hotte ventilée à 20°C. La réalisation de trois essais (réalisés selon le même protocole) permet de préciser la répétabilité de la cinétique de transfert à l'eau. Les flacons sont conçus de façon à ne pas présenter de ciel gazeux, ce qui risquerait d'induire des pertes par volatilisation.

Avant tout prélèvement, une purge de quelques mL d'eau est réalisée pour supprimer le volume mort du robinet. Des prélèvements réguliers sont réalisés dans les trois flacons, aux temps $t = 10 \text{ min}$, 1 h, 3 h, 6 h, 24 h, 48 h, 72 h, 1 semaine. Les échantillons sont prélevés avec une seringue de 50 mL et répartis dans des flacons de 15 mL (3 flacons sont prélevés pour chaque prélèvement). Pour éviter tout risque de pertes d'hydrocarbures, il ne doit y avoir aucune bulle d'air dans les flacons échantillonneurs.

Essais de lixiviation

Le protocole d'essai utilisé provient des normes AFNOR X 31-210 (1998) et DIN 38 414 partie 4 (1984), normes actuellement remplacées par la norme européenne EN 12457.

L'essai est pratiqué sur 10 g de sol (sable de Loire, $d < 2 \text{ mm}$, perméabilité $2 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$, porosité 43%) et 100 mL d'eau permutée) dans un flacon de 100 mL rempli à ras bord (pas de phase gazeuse). La contamination du sable se fait à froid (kérosène à une concentration de 20 g/kg). La lixiviation est

¹ RITEAU/CIDISIR. Quantification des Cinétiques de Dissolution sur Sites Réels. BURGEAP, CEA, IFP, IMFS, IMFT. 2002-2005. Guide méthodologique, Programme RITEAU/Ministère de la Recherche, 72 p.

pratiquée dans une pièce climatisée à 20°C, avec une agitation rotative autour d'un axe horizontal pendant 24 heures. Les éluats sont mis en œuvre en présence de chlorure de mercure (HgCl₂) à la concentration de 1 g/L afin d'empêcher toute biodégradation éventuelle des hydrocarbures. Un flacon est sacrifié pour chaque point de la cinétique. L'éluat est filtré sur une membrane en cellulose régénérée après sédimentation afin d'éliminer les particules en suspension.

Percolations

Les essais en colonnes de percolations sont réalisés en conditions abiotiques (l'eau contient 1 g/L de HgCl₂), dans des perméamètres de Proctor constitués par des tubes cylindriques en acier inoxydable (hauteur : 0.116 m, diamètre : 0.101 m, section : 0.00801 m²) ayant une embase et une hausse métallique amovibles et munies de vannes quart de tour. Le volume de cette cellule de percolation est donc de 929.2 mL.

Des couches de sable de 240 g chacune sont déposées successivement et tassées en tapotant la cellule de percolation sur une surface dure et en lui faisant subir un mouvement rotatif dans le plan horizontal. Ensuite une couche de sable (240 g) est contaminée par 6 mL de kérosène de sorte à obtenir une concentration de 20 g/kg. Ce sable contaminé est préparé extemporanément, puis déposée sur les couches propres dans la cellule Proctor, en tassant de la même façon que précédemment. Ensuite des couches de sable propre sont ajoutées avant de fermer la cellule de percolation.

Le remplissage est effectué en chambre froide à 4°C pour limiter les pertes de composés volatils contenus dans le kérosène. Les cellules sont mises à 20°C pendant 24 heures avant le début de la manipulation. Des pompes, dont le débit est fixé à 100 mL/heure, sont reliées aux cellules de Proctor, elles injectent la solution aqueuse de chlorure de mercure (1 g/L) dans les cellules. Les cellules sont pesées à vide, après avoir été remplies de sable, puis d'eau (respectivement 1500 et 400 g environ). Les dimensions et les différents poids permettent de calculer le volume poreux des colonnes. Du sable de Loire (d<2mm, porosité 43%), lavé à l'eau puis séché à 50°C, est utilisé comme milieu poreux. Deux percolations sont réalisées en parallèle.

Une fois l'eau arrivée au niveau du tuyau de sortie, plusieurs prélèvements sont réalisés. Les temps de prélèvement sont les suivants : 5 min, 20 min, 35 min, 1 h, 2 h, 12 h, 18 h, 24 h, 48 h, 7 j. Les prélèvements sont réalisés dans des flacons de 7 mL, complètement remplis et fermés par un bouchon téflonné pour éviter toute bulle d'air. Ils sont ensuite conservés à 4°C avant analyse. Les premières gouttes d'effluent sont recueillies après 4 heures de pompage soit un volume de 400 mL d'eau. Ce volume d'eau sert à saturer le volume poreux du sol qui est donc de 43 %.

Modélisation

La modélisation utilisée ici s'appuie sur la Loi de Raoult, décrite précédemment.

4.2.1.3 Résultats et discussion

Contact diphasiques eau/kérosène

Les trois essais diphasiques réalisés en parallèle visent à déterminer (i) les concentrations en hydrocarbures à l'équilibre, (ii) les cinétiques de transfert de phase et (iii) la répétabilité des essais.

La Figure ci-dessous montre l'évolution des concentrations en hydrocarbures totaux dans les trois contacts diphasiques réalisés. Les résultats sont globalement homogènes, les quelques points discordants (6 h sur le contact A, 48 h sur le contact B) pouvant être attribués à des problèmes de conservation des échantillons liés à des fuites au niveau des bouchons.

L'équilibre entre la phase NAPL et la phase eau est atteint après 48 heures de contact. Les concentrations en hydrocarbures totaux sont alors de l'ordre de 16 +/- 1 mg/L. L'analyse des concentrations en hydrocarbures dans un prélèvement d'eau à l'équilibre analysé par CPG montre que les composés aromatiques sont majoritaires dans le transfert à l'eau des hydrocarbures contenus dans le kérosène (

Tableau 25). Environ 50 % des hydrocarbures aromatiques sont constitués par les BTEX.

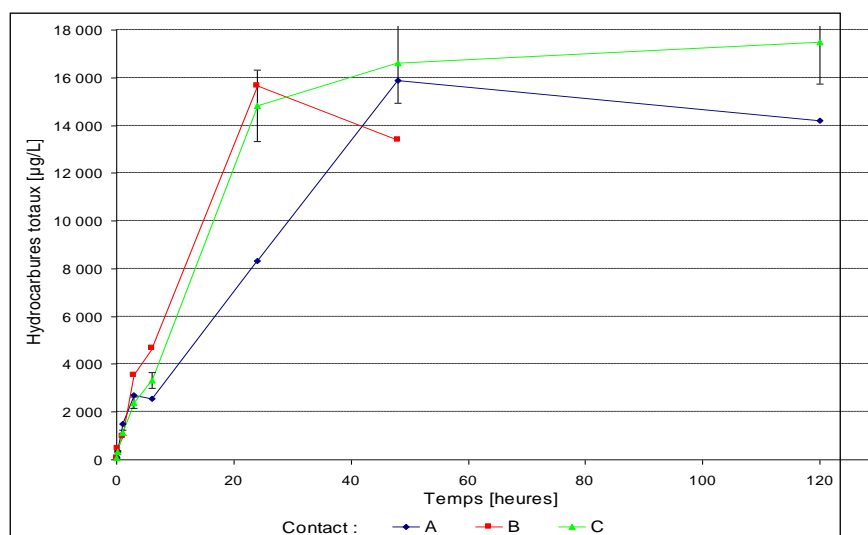


Figure 18 - Cinétique de transfert à l'eau des hydrocarbures dissous issus du contact eau/kérosène

Tableau 25 - Concentrations en hydrocarbures à l'équilibre après un contact diphasique eau / kérosène

FAMILLE	Concentration [µg/L]
n paraffines	2.9
iso-paraffines	428
naphthènes	351
aromatiques	16 573
oléfines	92
inconnus	36
Somme	17 483

Comparaison des données mesurées avec la modélisation

Les concentrations observées à l'équilibre sont supérieures à celles calculées à partir de l'analyse de composition du kérosène et de la loi de Raoult comme le montre le Tableau ci-dessous. Les incertitudes sur les analyses de kérosène sont de l'ordre de 1% et celles sur les concentrations analysées dans l'eau de l'ordre de quelques µg/L. Le facteur correctif α^* est ici compris entre 0,5 et 2.

Tableau 26 - Concentrations calculées et mesurées de certains hydrocarbures dissous dans l'eau après contact diphasique eau/kérosène

	concentration [µg/L]			
	calculée	A	B	C
Benzène	411	379	386	407
Toluène	2 010	3 175	2 476	2 439
Ethylbenzène	533	822	822	894
meta-Xylène	1 498	2 176	1 823	2 400
para-Xylène	537	647	538	707
ortho-Xylène	1 602	1 703	1 507	1 884
isopropylbenzène	85	154		171
normalpropylbenzène	285	271		294
1,methyl 3,éthylbenzène	970	683		749
1,methyl 4,éthylbenzène	601	295		321
1,3,5-trimethylbenzène	281	362		401

Suivi des hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP

Les HAP (16 composés de la liste USEPA) ont également fait l'objet d'une détermination des concentrations dans l'eau au cours des essais. Les résultats montrent que les HAP sont principalement représentés par le naphthalène (500 µg/L). Des traces d'acénaphène (0.9 µg/L), de phénanthrène (0.1 µg/L) et un peu de fluorène (20 à 30 µg/L) sont également dosées à l'équilibre. Les concentrations de tous les autres HAP sont en dessous de leurs seuils de détection (0.02 µg/L).

Le suivi dans le temps de concentrations aqueuses en HAP montre que les cinétiques et les concentrations à l'équilibre sont comparables pour ces trois mises en œuvre (à 160 h). Ces résultats confirment les conclusions sur la reproductibilité des transferts à l'eau dans des contacts diphasiques précédemment proposées.

Estimation de la vitesse de transfert

L'approche cinétique mise en œuvre pour ces contacts diphasiques eau/kérosène permet d'évaluer des vitesses de transfert en phase stationnaire durant la très courte période transitoire entre l'eau claire et l'équilibre. Ces évaluations de vitesses de transfert à l'eau sont un modèle théorique car elles ne tiennent pas compte de la complexité de la composition et de la structure des sols. Les vitesses calculées sont représentées Figure 19.

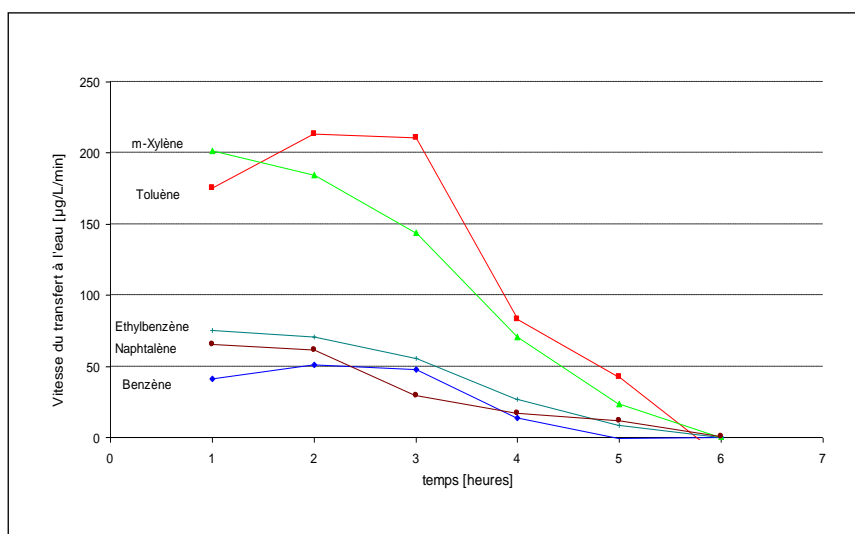


Figure 19 - Vitesse de transfert à l'eau, lors de contacts, de différents composés du kérosène

Pour tous les composés, la vitesse de transfert est maximale au début du contact, puis elle diminue jusqu'à devenir nulle quand l'équilibre est atteint. Il existe de grandes différences de vitesse de transfert selon le composé choisi, mais l'allure générale des courbes est la même. Les vitesses sont plus élevées (entre 175 et 200 µg/L/min pour les vitesses maximales), pour le toluène et le méta-xylène que pour le benzène, le naphthalène et l'éthylbenzène. Ces trois derniers composés présentent des vitesses maximales de transfert plus faibles, comprises entre 45 et 75 µg/L/min. La vitesse de transfert pourrait être liée en partie à la concentration du produit dans la phase NAPL. Pendant les premières heures des expérimentations, la vitesse de transfert est plus élevée puisque l'eau ne contient pas d'hydrocarbures, ainsi les composés peuvent changer de phase, se solubiliser plus facilement.

Conclusions

Les résultats de ces essais sont très homogènes et répétables. Cependant, les concentrations observées sont supérieures aux concentrations théoriques. La loi de Raoult ne s'applique donc avec précision qu'en tenant compte des facteurs correctifs spécifiques à chaque composé pour les conditions de l'essai : phase aqueuse stationnaire, phase organique en excès, contact direct eau/kérosène, absence de matrice organique et minérale.

Lixiviations

La cinétique de lixiviation obtenue est représentée sur la Figure ci-dessous.

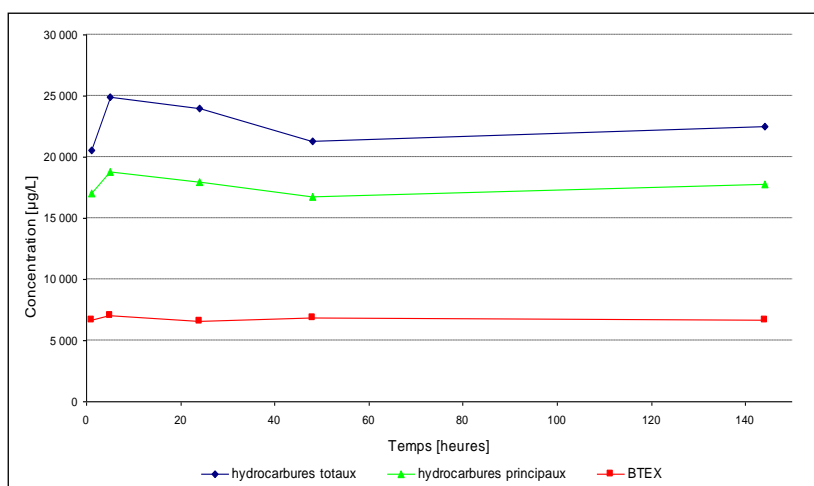


Figure 20 - Cinétique de lixiviation du sol contaminé artificiellement par du kérosène (hydrocarbures totaux, hydrocarbures principaux et BTEX)

L'équilibre est atteint très rapidement, la concentration augmente jusqu'au temps 5 h pour finalement atteindre un plateau. Cet équilibre rapide s'explique par l'importante agitation des flacons, lors de l'essai, qui augmente le contact entre le sols et l'eau.

Les concentrations atteintes en hydrocarbures totaux dans l'eau sont comprises entre 20 et 25 mg/L. Elles sont plus élevées que lors des contacts diphasiques mais restent cependant du même ordre de grandeur (15 à 17 mg/L pour les contacts). La raison de ces différences est probablement la surface d'échange eau/NAPL plus importante dans la lixiviation que dans le contact.

Comparaison des données mesurées avec la modélisation

Les concentrations en benzène et en toluène mesurées dans les lixiviats et calculées par la loi de Raoult sont présentés sur la Figure ci-dessous. Il apparaît que les valeurs calculées pour le benzène sont très proches de celles mesurées et que les valeurs calculées pour le toluène sont inférieures d'un facteur deux par rapport aux valeurs analytiques. La loi de Raoult permet de déterminer l'ordre de grandeur des concentrations à l'équilibre.

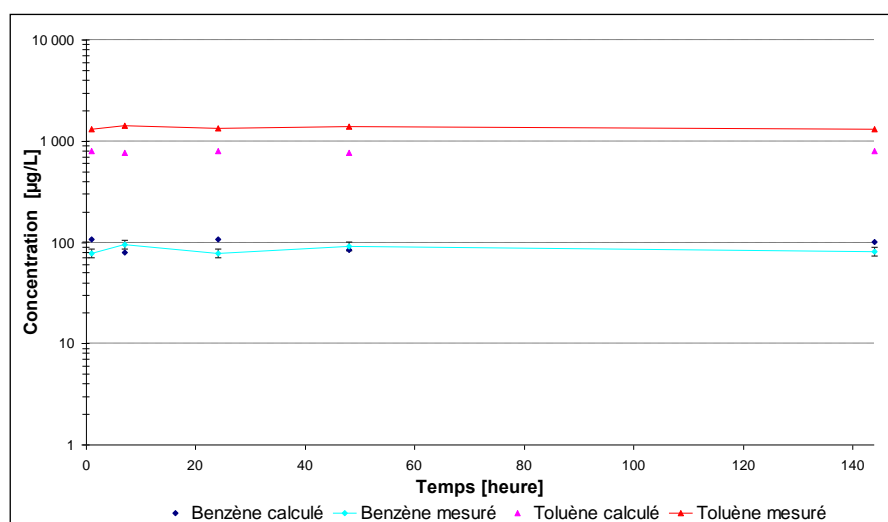


Figure 21 - Lixiviation du sol contaminé artificiellement par du kérosène. Concentrations en benzène et en toluène mesurées dans l'eau et calculées à partir de la loi de Raoult

Il apparaît que les conditions de transfert sont maximisées dans les lixiviations par rapport aux contacts diphasiques, ce qui se traduit par une cinétique de transfert plus rapide et par une concentration à l'équilibre plus importante.

Le bilan de masse sur l'essai de lixiviation montrant que seul 1% de la masse de kérosène a été dissoute. Il convient d'insister sur le fait que les résultats sont représentatifs des cinétiques et concentrations au début de la dissolution (saturation en huile de l'ordre de 10%), et que l'on ne peut préjuger ici du comportement à la fin du processus de dissolution.

Percolations

Les résultats obtenus pour les deux percolations, après analyse des hydrocarbures dans les effluents aqueux, sont synthétisés sur la Figure ci-dessous. Les résultats apparaissent comme étant reproductibles.

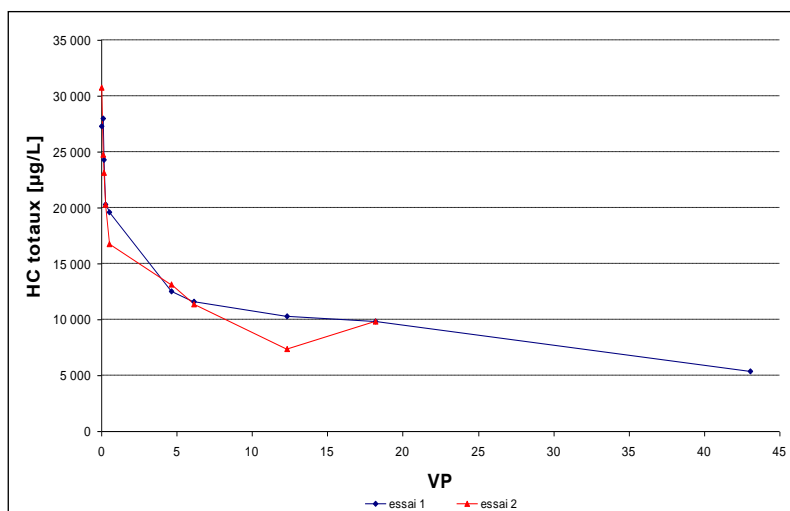


Figure 22 - Transfert à l'eau d'hydrocarbures dans les percolations (Vp : volume de pore)

La concentration maximale est atteinte au premier prélèvement. Pour les hydrocarbures totaux elle est de 29 +/- 1 mg/L. Cette valeur est à comparer avec celle de l'équilibre diphasique des essais de lixiviation qui est d'environ 25 mg/L. L'équilibre est donc immédiatement atteint, ce qui est interprété comme suit : dans la colonne de percolation, la surface de contact kérosène/eau est très importante. Le passage de l'eau à travers les pores optimise le contact entre l'eau et le kérosène : le transfert à l'eau est quasi instantané.

On constate par ailleurs que la concentration en hydrocarbures diminue fortement au cours du premier volume de pore, pour diminuer ensuite nettement plus lentement. Cela peut s'expliquer par un lessivage des hydrocarbures les plus solubles, qui laisse place à des hydrocarbures moins solubles. La figure suivante montre en effet que les concentrations de certains composés présents à de très faibles concentrations dans la phase organique initiale (comme le toluène ou l'éthylbenzène) diminuent alors que la concentration d'autres composés, moins solubles dans l'eau et présents à des concentrations plus importantes dans la phase organique, augmente (par exemple : le naphthalène ou le 1-méthyl, 3-normalpropylbenzène).

Dans un système ouvert comme l'est la percolation, l'équilibre est modifié à chaque instant. Les composés solubles finissent par être lessivés et sont remplacés par des hydrocarbures plus lourds.

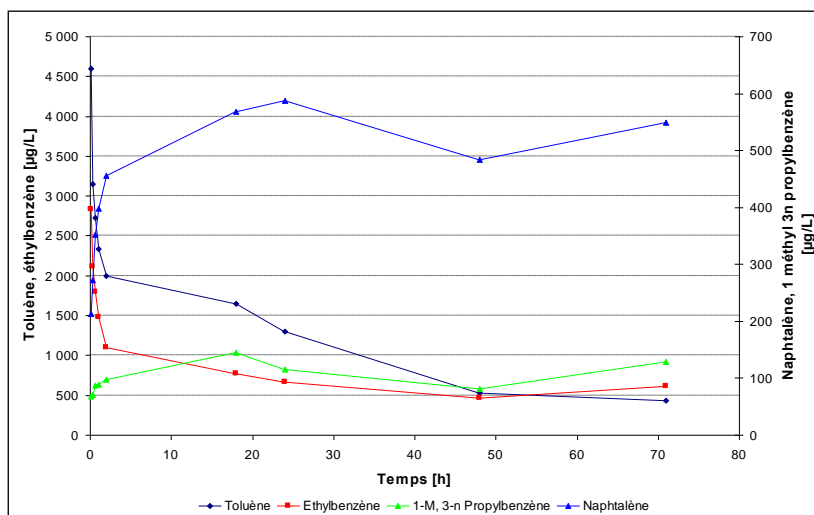


Figure 23 - Évolution de la concentration de certains composés aromatiques dans l'eau de percolation

Comparaison des données mesurées avec la modélisation

Connaissant le débit de la pompe et le temps de prélèvement des échantillons d'effluent, il est possible d'associer à chaque prélèvement un volume d'eau passé dans la colonne de percolation. Il est alors possible de calculer à partir de la concentration des hydrocarbures dans l'eau de percolation, la quantité lessivée et donc d'en déduire la quantité résiduelle d'hydrocarbures.

Ainsi, connaissant précisément la composition du kérosène, on peut déterminer à chaque instant la composition de la phase organique résiduelle. Il devient alors possible de déterminer, grâce à la loi de Raoult, les concentrations théoriques des différents composés dans l'eau à l'équilibre. Les figures ci-dessous montrent la comparaison des concentrations théoriques obtenues de cette façon avec celles mesurées dans les percolats pour le benzène et le naphtalène.

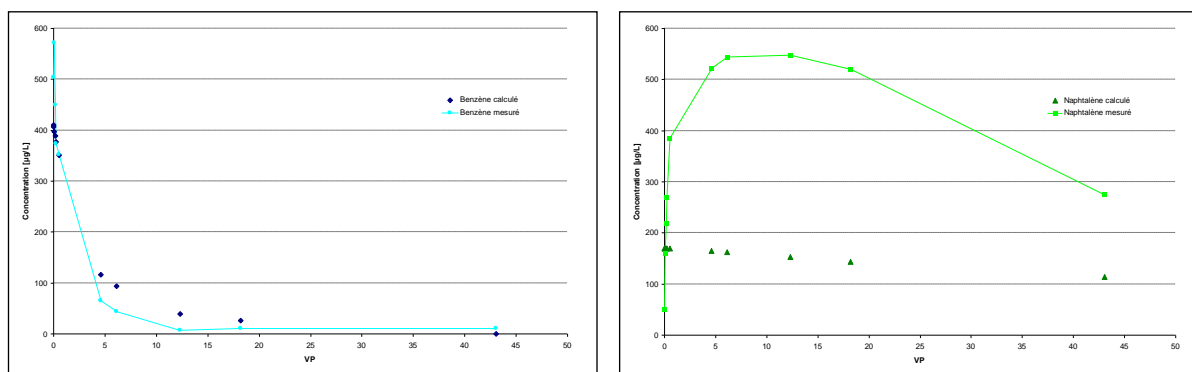


Figure 24 - Concentrations en benzène (à gauche) et en naphtalène (à droite) calculées à partir de la loi de Raoult et mesurées dans les percolats (Vp : volume de pore)

Les résultats montrent pour le benzène (et également pour les autres hydrocarbures mono-aromatiques), que lors de la première phase des essais de percolation (de 1 à 5 volumes de pore), la loi de Raoult sous-estime les concentrations par rapport aux résultats expérimentaux. Les résultats de la loi de Raoult deviennent bien plus proches des résultats expérimentaux après le passage de 5 volumes de pore dans la colonne.

La situation est assez différente pour le naphtalène. En effet, la concentration mesurée augmente dans un premier temps pour atteindre un plateau vers 5 volumes de pore, avant de diminuer vers 15 à 20 volumes de pore. Pendant tout ce temps, la concentration mesurée est sensiblement plus importante (facteur 3 à 4) que celle calculée.

La diminution de la concentration en hydrocarbures dissous au cours du temps est liée au mécanisme de dissolution sélectif induit par la loi de Raoult (composés les plus solubles lessivés en priorité). Par contre, le bilan de masse montrant que l'on a très peu épuisé le stock de phase organique (3% à 43 volumes de pore, avec une saturation initiale en phase organique d'environ 10%), on ne peut invoquer ici l'influence de la saturation en phase organique sur l'évolution des concentrations. Comme pour les lixiviations, on ne peut cependant préjuger ici du comportement à la fin de la percolation.

La comparaison des concentrations mesurées et calculées montre un facteur correctif α^* variant entre 0,6 et 4,7 (tableau ci-dessous). Il est possible, qu'en plus des coefficients d'activité, d'autres phénomènes tels que la volatilisation interviennent : en effet, si le sable et le kérosène sont à 4°C lors du remplissage de la colonne, avant de débiter la percolation à 20°C, les colonnes sont mises à température ambiante (20°C) pendant 24 h après leur remplissage. Ainsi, lorsque l'eau arrive dans les pores, elle se charge préférentiellement en hydrocarbures contenus dans la phase gaz, ce qui pourrait expliquer des concentrations supérieures à celles prédites par la loi de Raoult lors des premiers prélèvements.

Tableau 27 - Facteurs correctifs de différents composés du kérosène dans les percolations

	Facteur correctif
Benzène	1.00
Toluène	2.03
Ethylbenzène	4.24
m Xylène	4.03
p Xylène	3.33
o Xylène	2.73
iso-Propylbenzène	4.74
n-Propylbenzène	2.08
1-Méthyl, 3-Ethylbenzène	1.30
1-Méthyl, 4-Ethylbenzène	0.92
1,3,5-Triméthylbenzène	1.91
1-Méthyl, 2-Ethylbenzène	0.60

4.2.1.4 Conclusions

La confrontation, sur des échantillons reconstitués pollués par du kérosène, d'un contact eau/NAPL, d'une lixiviation et d'une percolation, montre globalement une bonne cohérence des résultats, avec cependant des concentrations 30% supérieures pour la percolation vis-à-vis de la lixiviation et 80% vis-à-vis du contact NAPL/eau.

Les calculs théoriques de concentration à partir de l'analyse de la phase organique et de la loi de Raoult montrent des différences relativement importantes, avec des facteurs C mesurée / C théorique variant entre 0,1 et 4,7 selon les composés et le type d'essai (Tableau 28).

En conséquence, les enseignements méthodologiques issus de ces travaux sont les suivants :

- un contact eau/NAPL pourrait être recommandé si de la phase organique est disponible. Le protocole est simple et reproductible, peu soumis à l'aléa de l'opérateur. On veillera à prendre une quantité suffisante de phase organique pour atteindre plus rapidement la concentration d'équilibre (# 50 ml pour 1 l d'eau) ;
- dans le cas où de la phase organique n'est pas disponible, il pourrait être recommandé un essai de percolation, plus instructif que l'essai de lixiviation pour comprendre le comportement du système.

Insistons sur le fait que ces essais sont menés dans des conditions idéales (saturation élevée en NAPL avec épuisement marginal du stock, milieu homogène), et que l'on ne peut extrapoler a priori ces résultats sur le comportement à la fin du processus de dissolution ou sur des matériaux hétérogènes provenant d'un site pollué.

Tableau 28 - Facteurs correctifs de différents composés du kérosène pour différents types d'essais

Composé	Contact		Lixiviation	Percolation	
	Moyenne	Écart à la moyenne		Moyenne	Écart à la moyenne
Benzène	0,95	(0,03)	0,73	1,00	(0,16)
Toluène	1,42	(0,17)	1,66	2,03	(0,34)
Ethylbenzène	1,28	(0,12)	2,35	4,24	(0,60)
m Xylène	1,14	(0,11)	2,44	4,03	(0,59)
p Xylène	1,01	(0,10)	2,07	3,33	(0,49)
o Xylène	0,94	(0,07)	1,76	2,73	(0,40)
iso-Propylbenzène	1,15	(0,39)	2,92	4,74	(0,62)
n-Propylbenzène	0,48	(0,24)	1,97	2,08	(0,39)
1-Méthyl, 3-Ethylbenzène	0,42	(0,17)	1,11	1,30	(0,22)
1-Méthyl, 4-Ethylbenzène	0,28	(0,12)	0,94	0,92	(0,17)
1,3,5-Triméthylbenzène	0,83	(0,36)	1,60	1,91	(0,35)
1-Méthyl, 2-Ethylbenzène	0,21	(0,07)	0,59	0,60	(0,09)
Naphtalène	4,53	(0,83)	3,57	0,79	(0,33)
1-Méthylnaphtalène	0,12	(0,06)	0,66	0,02	(0,02)

4.2.2 2^{ème} cas : Essais de lixiviation et de percolation sur des sols réels pollués par des hydrocarbures pétroliers

4.2.2.1 Contexte de l'étude

Les essais et modélisations associées sont issues d'une étude commerciale sur un site pollué par des hydrocarbures pétroliers localisé dans la plaine alluviale de la Saône.

Le contexte géologique et hydrogéologique peut se résumer comme suit :

- un horizon superficiel peu perméable d'épaisseur comprise entre 2 et 4 m de type limon-sableux à limon-argileux ;
- l'épaisseur de l'aquifère alluvionnaire (sablo-graveleux) sous-jacent est comprise entre 6 et 10 m, reposant sur un substratum Pliocène ;
- le niveau de la nappe alluviale est compris entre 2 et 6 m. La transmissivité est comprise entre $6 \cdot 10^{-2}$ et $4 \cdot 10^{-3}$ m²/s.

Les différents diagnostics de pollution ont montré la présence dans les sols d'une pollution pétrolière hétérogène (essence, gazole, huiles, lubrifiants). La qualité des eaux souterraines a été caractérisée à l'aide d'un réseau de piézomètres et de deux campagnes de prélèvement/analyses (nappe basse et nappe haute). Les hydrocarbures pétroliers ont été analysés par PT/GC/FID pour la fraction C6-C12 et par la méthode T90-115 pour les HAP (16, liste EPA). Les résultats indiquent des concentrations en BTEX très marginales, généralement inférieures à 1 µg/L.

L'estimation des cinétiques de dissolution de la phase NAPL a été réalisée de 4 manières :

- essais de lixiviation sur 4 échantillons de sols, qui correspondent théoriquement au potentiel maximal de solubilisation du polluant ;
- essais de percolation en colonne sur 4 échantillons de sols, lesquels fournissent des résultats plus proches des conditions du site, sans toutefois en être pleinement représentatifs (circulations forcées en colonne, conditions de biodégradation différentes, ...) ;
- calcul des équilibres thermodynamiques à partir des concentrations dans les sols et de la loi de Raoult ;
- calage d'un modèle numérique de transport.

En l'absence de phase NAPL dans les piézomètres (phase organique flottant au toit de la nappe), il n'a pas été possible de mettre en oeuvre des contacts eau/NAPL. Le suivi analytique des lixiviats et percolats été effectué sur les hydrocarbures légers (BTEX et dérivés), famille de composés identifiée comme la plus représentative de la pollution du site.

4.2.2.2 Méthodes

Essais de lixiviation

La lixiviation est pratiquée sur 25 g de sol et 250 mL d'eau permutée dans un flacon ambré de 250 mL. L'essai est réalisé dans une pièce climatisée à 20°C, avec une agitation rotative autour d'un axe horizontal (10 tours par minutes) pendant 24 heures. Les éluats sont mis en présence de chlorure de mercure (HgCl₂) à une concentration de 1 g/L afin d'empêcher toute biodégradation éventuelle des hydrocarbures au cours de l'essai.

Essais de percolation

La colonne (longueur 11,6 cm, diamètre 10,1 cm) est remplie avec 1,7 kg de sol tassé manuellement tous les 2 cm à l'aide d'un barreau métallique chutant d'une hauteur constante : on tente ainsi de reproduire la compaction du sol. Une pompe, dont le débit est fixé à 100 mL/h, est reliée à la colonne. Elle injecte la solution (eau, HgCl₂ à 1 g/L) par le haut pour permettre une répartition homogène de la solution dans le sol.

4 essais de percolation ont été effectués, avec analyse de la concentration en hydrocarbures par PT/GC/FID dans le percolat à t=10 mn, t=1 h et t=5 h. La porosité totale varie entre 20 et 21% sauf pour un échantillon (31%). La perméabilité varie entre 5 10⁻⁷ et 2 10⁻⁶ à m/s, sauf pour un échantillon où elle est très faible (7 10⁻¹⁰ m/s).

Modélisation

Deux types de modélisation sont mises en œuvre : le calcul des concentrations d'équilibre à l'aide de la loi de Raoult (décrite précédemment) et l'estimation des cinétiques de dissolution à l'aide d'un code numérique.

Le code numérique mis en œuvre (SIMUSCOPP) est un code 3D triphasique (NAPL, eau, gaz) simulant l'écoulement des 3 phases et le transport de masse multiconstituant (convection, dispersion hydrodynamique, échange entre phases (notamment la dissolution), la biodégradation non séquentielle pour la phase NAPL et la phase dissoute). Pour cette étude, le modèle comprend une phase NAPL immobile multiconstituant, une phase eau mobile, et le transport de masse couplé à la dissolution. Après calage du modèle d'écoulement sur la piézométrie de la nappe, la calibration du modèle de transport a consisté à estimer les coefficients cinétiques de dissolution permettant de reproduire les concentrations mesurées dans les eaux souterraines.

4.2.2.3 Résultats

Essais de lixiviation

Les résultats des 4 essais, présentés dans le tableau ci-dessous, indiquent les éléments suivants :

- des concentrations en hydrocarbures volatils (C6-C12) dans les lixiviats relativement homogènes pour les 4 essais (facteur 3 entre la valeur minimale et maximale) alors que les concentrations dans les sols varient d'un facteur proche de 500 ;
- des rapports HC sols / HC eau (HC totaux, HC identifiés ou BTEX) très hétérogènes selon le type de rapport et l'échantillon ;
- des concentrations en BTEX dans les lixiviats très variables selon les échantillons (facteur 300) et bien corrélées avec les concentrations en hydrocarbures totaux dans les sols.

Tableau 29 - Concentrations en hydrocarbures dans les lixiviats (en µg/L) – Résultats partiels des 39 composés identifiés

Substance	T10	P20-3	P43-3	P49-2
Benzène	37.877	249.821	3.378	0.117
Toluène	7.466	146.217	9.693	0.323
éthyl benzène	98.425	76.889	2.065	0.572
méta xylène	68.172	44.069	3.433	0.166
para xylène	28.193	19.210	1.837	0.118
méthyl octane	0.084	0.373	0.438	0.123
ortho xylène	70.318	47.093	3.462	0.614
1, 3, 5, triméthyl benzène	8.272	5.798	3.170	2.325
1, 2, 4, triméthyl benzène	29.211	21.479	2.663	0.945
1, 2, 3, triméthyl benzène	14.912	18.826	2.132	1.021
Naphtalène	18.259	59.095	3.084	2.503
Hydrocarbures volatils	602.5	879.8	402.8	290.5
Hydrocarbures identifiés	564.4	813.3	125.0	51.2
BTEX	310.5	583.3	23.9	1.9
HC dans les sols (mg/kg MS)	9 300	139 000	700	300

HC sols / HC volatils eau	15.4	158	1.7	1.03
HC sols / HC identifiés eau	16.5	171	5.6	5.86
HC sols / BTEX eau	30.0	238	29.3	158

Essais de percolation

Les résultats, présentés dans le Tableau 30, indiquent :

- des concentrations en hydrocarbures volatils dans les percolats relativement hétérogènes pour les 4 essais (facteur 40 à t=5h), comme c'est le cas dans les sols ;
- des concentrations relativement faibles en BTEX, variant entre 0.5 et 5 µg/l (hormis 1 échantillon à 50 µg/l), et présentant une variabilité relativement faible selon l'échantillon et le temps
- des concentrations très faibles en naphtalène, variant entre inférieures à la limite de quantification (0,02 µg/L) et 0,6 µg/L, et présentant une variabilité relativement faible selon l'échantillon mais relativement forte et hétérogène selon le temps.

Tableau 30 - Concentrations en hydrocarbures dans les percolats (en µg/l) – Résultats partiels des 39 composés identifiés

Substance	T4			T5			T10			P49		
	10min.	1h	5h	10min.	1h	5h	10min.	1h	5h	10min.	1h	5h
benzène	0.411	0.469	0.089	0.041	0.118	0.135	0.138	0.139	1.946	1.642	1.525	1.115
toluène	0.127	0.135	0.168	<0.02	0.202	0.152	0.035	0.023	4.021	0.693	0.589	0.400
éthyl benzène	0.011	0.012	0.021	0.224	0.320	0.126	0.018	0.026	5.235	0.171	0.126	0.147
méta xylène	0.048	0.048	0.065	0.221	0.282	0.161	<0.02	<0.02	7.249	0.162	0.099	0.077
para xylène	0.017	0.021	0.032	0.285	0.355	0.184	0.089	0.091	6.911	0.095	0.060	0.047
méthyl octane	0.012	<0.02	<0.02	0.013	0.006	<0.02	0.075	0.082	0.071	0.110	0.124	0.086
ortho xylène	0.065	0.074	0.133	1.702	2.034	1.082	0.377	5.021	24.783	0.368	0.248	0.158
1, 3, 5, triméthyl benzène	<0.02	<0.02	<0.02	0.731	0.722	0.404	0.088	0.076	1.814	0.321	0.390	0.288
1, 2, 4, triméthyl benzène	0.011	0.012	0.038	0.238	0.284	0.148	0.235	0.295	0.429	0.277	0.370	0.255
1, 2, 3, triméthyl benzène	<0.02	<0.02	<0.02	0.683	0.728	0.395	0.105	0.231	2.762	0.339	0.359	0.250
naphtalène	0.054	<0.02	0.055	0.491	0.406	0.104	0.468	0.594	0.502	0.544	0.644	0.179
hydrocarbures totaux	5.3	6.0	5.7	58.0	55.3	26.6	104.9	90.8	220.5	44.6	46.2	35.6
hydrocarbures identifiés	0.9	1.6	0.8	16.5	18.8	10.2	26.2	32.2	101.3	13.2	13.4	9.9
BTEX	0.7	0.8	0.5	2.5	3.3	1.8	0.7	5.3	50.1	3.1	2.6	1.9
Csol (µg/kg)	218 000	218 000	218 000	496 000	496 000	496 000	5 227 000	5 227 000	5227000			
Benzène/Csols	1.9E-06	2.1E-06	4.1E-07	8.3E-08	2.4E-07	2.7E-07	2.6E-08	2.7E-08	3.7E-07			
BTEX/Csol	3.1E-06	3.5E-06	2.3E-06	5.0E-06	6.7E-06	3.7E-06	1.3E-07	1.0E-06	9.6E-06			
HC identifiés/Csols	4.1E-06	7.3E-06	3.6E-06	3.3E-05	3.8E-05	2.1E-05	5.0E-06	6.2E-06	1.9E-05			
Benzène/BTEX	60.5%	61.7%	17.5%	1.7%	3.6%	7.3%	21.0%	2.6%	3.9%	52.4%	57.6%	57.4%
Benzène/HC identifiés	46.3%	29.4%	11.2%	0.2%	0.6%	1.3%	0.5%	0.4%	1.9%	12.4%	11.4%	11.2%
BTEX/HC identifiés	76.5%	47.7%	63.9%	15.0%	17.6%	18.0%	2.5%	16.4%	49.5%	23.7%	19.7%	19.6%
BTEX/HC totaux	12.8%	12.7%	8.9%	4.3%	6.0%	6.9%	0.6%	5.8%	22.7%	7.0%	5.7%	5.5%
HC identifiés/HC totaux	16.7%	26.6%	14.0%	28.5%	34.0%	38.3%	25.0%	35.5%	45.9%	29.7%	29.0%	27.8%

* : substance présente à une concentration inférieure au seuil de quantification (0.02 µg/L), mais supérieure au seuil de détection (0.001 µg/L).

Par ailleurs, la comparaison des résultats des essais de lixiviation et de percolation sur le même échantillon de sol T10 (tableau ci-dessous) indique :

- des concentrations plus fortes en hydrocarbures volatils sur le lixiviat d'un facteur proche de 3 (à t=5h), ce qui n'est pas conforme aux essais sur échantillons homogènes reconstitués contaminés par du kérosène. Une hypothèse est une accumulation de NAPL dans une fraction de la matrice sols très peu perméable, donc peu en contact avec l'eau, ce qui générerait un flux dilué et moins chargé en hydrocarbures dissous. Mentionnons par ailleurs la grande variabilité des concentrations en BTEX selon la durée de l'essai de percolation (facteur # 100 entre 10 mn et 5 h, facteur proche de 10 entre 1 et 5 h) ;
- le ratio des concentrations lixiviat/percolat à t=5h composé par composé est extrêmement hétérogène (de 0,3 pour le 1méthyl-4normalpropyl-benzène à 528 pour le 1méthyl-2éthyl-indène), sans cohérence avec la température d'ébullition du composé (par exemple, le ratio est proche de 20 pour le benzène et l'éthylbenzène alors qu'il est proche de 2 pour le toluène). Mentionnons que ce ratio est élevé pour le naphtalène (36), et sensiblement plus que les composés ayant une température d'ébullition proche (ratios compris entre 0,4 et 4).

Tableau 31 - Concentrations en hydrocarbures dans les lixiviats et percolats de l'échantillon de sols T10 (en µg/L) – Résultats partiels des 39 composés identifiés

	lixiviation 24 h	percolation 10 min	percolation 1 h	percolation 5 h	ratio lixiviation/ percolation à t=5h
Benzène	37.877	0.138	0.139	1.946	19.46
Toluène	7.466	0.035	0.023	4.021	1.86
éthyl benzène	98.425	0.018	0.026	5.235	18.80
méta xylène	68.172	<0.02	<0.02	7.249	9.40
para xylène	28.193	0.089	0.091	6.911	4.08
méthyl octane	0.084	0.075	0.082	0.071	1.18
ortho xylène	70.318	0.377	5.021	24.783	2.84
Isopropyl benzène	5.080	0.132	0.121	1.372	3.70
normal propyl benzène	2.882	0.073	0.064	0.111	25.96
1, 3, 5, triméthyl benzène	8.272	0.088	0.076	1.814	4.56
1, 2, 4, triméthyl benzène	29.211	0.235	0.295	0.429	68.09
aro en C10	2.801	0.109	0.060	0.088	31.83
1, 2, 3, triméthyl benzène	14.912	0.105	0.231	2.762	5.40
para isopropyl toluène	1.557	0.452	0.901	0.908	1.71
Indane	69.321	9.811	9.939	11.585	5.98
1méthyl 2éthyl indène	35.400	0.333	<0.02	0.067	528.36
1, 3, diéthyl benzène	0.361	<0.02	0.174	0.595	0.61
1méthyl 3normalpropyl benzène	0.076	0.158	0.186	0.143	0.53
1méthyl 4normalpropyl benzène	0.172	0.064	0.106	0.511	0.34
5, méthyl indane	0.994	1.286	1.470	1.057	0.94
4, méthyl indane	1.273	0.697	0.687	0.405	3.14
1, 2, 3, 4 tetraméthyl benzène	2.838	0.074	0.172	0.664	4.27
Aromatique en C11	1.043	0.166	0.136	0.673	1.55
Naphtalène	18.259	0.468	0.594	0.502	36.37
2 méthyl naphtalène	0.131	0.056	0.106	0.363	0.36
1 méthyl naphtalène	0.068	0.145	0.188	0.025	2.72
Hydrocarbures volatils	602.53	104.858	90.805	220.501	2.73
Hydrocarbures identifiés	564.35	26.176	32.230	101.272	5.57
BTEX	310.45	0.657	5.300	50.145	6.19

Calcul des concentrations à l'équilibre dans l'eau à partir des analyses de sols

Les concentrations théoriques à l'équilibre sont calculées à partir des fractions molaires des composés dans la phase NAPL (ici la matrice sol, en faisant l'hypothèse que l'essentiel des hydrocarbures sont sous forme de NAPL) et la loi de Raoult. Les composés retenus pour cette approche sont le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et le naphtalène. Les résultats, présentés dans le tableau ci-dessous et comparés aux valeurs mesurées dans les percolats et lixiviats, incitent aux commentaires suivants :

- les concentrations théoriques calculées sont supérieures aux valeurs mesurées dans le percolat d'un facteur variant entre 10 et 3500 environ, avec une médiane de 150. Le facteur α^* médian, qui pourrait représenter ici un coefficient cinétique de dissolution est donc de 1/150 ;
- vis-à-vis des valeurs de lixiviats, les concentrations théoriques calculées varient d'un facteur 10^{-4} à 10^3 , ce qui met en évidence l'impossibilité d'extrapoler les résultats des tests de lixiviation en termes de cinétiques de dissolution.

Tableau 32 - Comparaison des concentrations calculés à l'équilibre avec les concentrations mesurées dans les lixiviats et percolats

Composé	Eau à l'équilibre – calcul théorique (µg/l)	Essai de lixiviation (µg/l)	Essai de percolation à 5h (µg/l)	Eau à l'équilibre thermodynamique /lixiviation	Eau à l'équilibre thermodynamique /percolation
Benzène	T4 33.81		T4 0.089		T4 380
	T5 352.47		T5 0.135		T5 2611
	T10 1193	T10 37.88	T10 1.95	T10 31.5	T10 612
	P20-3 0.26	P20-3 249.82		P20-3 1E-03	
	P36-1 132.03				
	P43-3 50.14	P43-3 3.37		P43-3 14.9	
P49-2 118.67	P49-2 0.12	P49-2 1.12	P49-2 988.9	P49-2 106	
Toluène	T4 22.64		T4 0.168		T4 134.8
	T5 66		T5 0.152		T5 434.2
	T10 53.09	T10 7.47	T10 4.02	T10 7.1	T10 13.2
	P20-3 0.07	P20-3 146.22		P20-3 4.8E-04	
	P36-1 61.21				
	P43-3 14.08	P43-3 9.69		P43-3 1.45	
P49-2 33.33	P49-2 0.33	P49-2 0.4	P49-2 100	P49-2 83.3	
Ethylbenzène	T4 74.64		T4 0.021		T4 3554
	T5 59.4		T5 0.126		T5 471.5
	T10 245.01	T10 98.43	T10 5.24	T10 2.5	T10 46.7
	P20-3 0.02	P20-3 76.89		P20-3 2.6E-04	
	P36-1 8.51				
	P43-3 23.24	P43-3 2.06		P43-3 11.3	
P49-2 10	P49-2 0.57	P49-2 0.147	P49-2 17.5	P49-2 68	
Naphtalène	T4 8.68		T4 0.055		T4 157.8
	T5 31.68		T5 0.104		T5 304.6
	T10 14.22	T10 18.26	T10 0.5	T10 0.78	T10 28.4
	P20-3 0.06	P20-3 59.09		P20-3 1E-03	
	P36-1 6.24				
	P43-3 67.18	P43-3 3.08		P43-3 21.8	
P49-2 2	P49-2 2.50	P49-2 0.179	P49-2 0.8	P49-2 11.2	

Calage du coefficient cinétique de dissolution par modélisation numérique

La composition de la phase NAPL est déduite des analyses des sols pour 4 composés : benzène, toluène, naphtalène et benzo[a]pyrène. La fraction molaire de chacun des composés est estimée en faisant le rapport concentration en composé / concentration en hydrocarbures totaux. L'information est ensuite moyennée pour chacune des mailles du code de calcul (taille 12,5 x 12,5 m).

Un premier calage du modèle de transport avec le benzène, en considérant la moyenne des fractions molaires ainsi obtenues ($5 \cdot 10^{-5}$) et un coefficient cinétique de 1/150 de l'équilibre, a montré que les concentrations simulées étaient inférieures aux concentrations mesurées. La concentration simulée étant une fonction linéaire de la fraction molaire et du coefficient cinétique de dissolution, la valeur de la fraction molaire a été augmentée en postulant qu'une fraction des composés volatils (benzène, toluène et dans une moindre mesure le naphtalène) s'était volatilisée lors du prélèvement sur site et/ou des manipulations au laboratoire. Après un nouveau calage, la fraction massique retenue est de $2 \cdot 10^{-4}$, soit un facteur 4 supérieur à la valeur moyenne mesurée.

Les fractions massiques du toluène, du naphtalène et du benzo[a]pyrène ont été estimées de manière analogue. Les fractions molaires moyennes retenues sont les suivantes :

- benzène : 0,02 %
- toluène : 0,03 %
- naphtalène : 0,02 %
- benzo[a]pyrène : 0,004 %

Les résultats des simulations montrent à la fois une bonne cohérence entre données simulées et mesurées au moment de l'étude, et une évolution à long terme cohérente avec la mise en place de la pollution qui date de 1960 environ.

4.2.2.4 Conclusions

Les principaux enseignements de cette étude sont les suivants :

- Que ce soit pour le test lixiviation ou celui de percolation, les résultats sont d'abord caractérisés par une forte variabilité (concentration, cinétique de dissolution, corrélation entre lixiviat, percolat et concentration dans les sols). Néanmoins, les tendances lourdes sont respectées (les lixiviats et percolats les plus concentrés correspondent aux sols les plus pollués, les lixiviats montrent des concentrations supérieures aux percolats, ...)

- Malgré des échantillons de sols contaminés à des degrés très divers, l'estimation des cinétiques de transfert à partir des percolations et d'un calcul théorique des concentrations à l'équilibre fournit une valeur médiane de 1/150 de l'équilibre, cohérente avec les résultats des simulations numériques ;
- Les essais de percolation indiquent des concentrations en hydrocarbures dans l'eau très variables en fonction de la durée du test, ce qui impose d'adapter le pas d'échantillonnage des percolats à analyser aux propriétés de la matrice sol. Dans le cas présent, il aurait été formellement souhaitable que le test soit poursuivi pendant plusieurs jours pour mieux comprendre le comportement des différents échantillons ;
- Les protocoles de mise en œuvre des percolats et dans une moindre mesure des lixiviats (préparation à T=20°C, conditions non abiotiques) ont probablement induit des pertes par volatilisation et peut-être par biodégradation. Il en est peut-être de même pour les échantillons de sols analysés en laboratoire.

5 Conclusions

A la suite de l'état de l'art des procédures d'évaluation de la mobilité des polluants et des outils de modélisation pour l'interprétation des essais, ce rapport présente dans un premier temps la sélection d'outils (essais de mobilité et outils de modélisation) retenus pour la « boîte à outils » de l'étude. Cette « boîte à outils » comprend 6 essais de mobilité et 4 outils de modélisation :

- Essais de mobilité :
 - 4 essais statiques : lixiviation réglementaire (EN 12457-2), test de capacité de neutralisation acide (EN14429), extraction séquentielle (Tessier et al., 1979), contact eau/NAPL (CIDISIR, 2005)
 - 2 essais dynamiques : percolation (CEN/TS 144405 et ISO/TS 21269-3)
- Outils de modélisation :
 - Essais statiques : PhreeqC (composés inorganiques), Loi de Raoult et OREOS ou un logiciel équivalent (composés organiques)
 - Essais dynamiques : MODFLOW-SURFACT ou un logiciel équivalent (composés organiques).

Dans un second temps, 5 des 6 essais de mobilité (tous sauf le contact eau/NAPL) ont été mis en œuvre à titre illustratif sur deux sols, l'un pollué par des métaux et l'autre par des HAP. Les résultats des essais montrent d'une part l'intérêt de chacun des essais ainsi que leur complémentarité. Cette complémentarité s'illustre d'une part en termes de fractions mobilisées selon les caractéristiques des essais (rapports L/S, conditions chimiques représentatives de contraintes d'exposition ou de principes de traitement, ...) et d'autre part en termes de contrôle des concentrations par le pH. On note en particulier l'importance de se reporter à la courbe d'ANC pour vérifier si le relargage est contrôlé par la solubilité des espèces ou si on est vraiment en conditions dynamiques (ce qui peut conditionner l'exploitation des résultats de percolation par exemple).

Les résultats montrent en particulier que la lixiviation réglementaire conduit dans la plupart des cas à des valeurs qui correspondent à la courbe ANC à pH naturel, c'est à dire à la zone de plus faible relargage. Cet essai ne constitue donc nullement une maximalisation du relargage. Une vision plus large du relargage nous semble donc tout à fait justifié.

Par ailleurs, l'application à titre exploratoire du test ANC sur le sol pollué par des HAP montre l'influence significative du pH sur les concentrations en éluats. Ce résultat original mériterait d'être approfondi dans un cadre autre que celui de cette étude.

L'essai ANC sur les métaux a ensuite été confronté aux résultats de simulations réalisées à l'aide de PhreeqC. Les essais sur les HAP ont de leur côté été confrontés aux trois outils de calcul (Loi de Raoult et OREOS, MODFLOW-SURFACT) permettant de montrer l'intérêt et les limites de ces modélisations pour contribuer à enrichir les interprétations des essais.

Enfin, 4 cas d'application des essais et outils de modélisation correspondants ou proches de ceux retenus pour la « boîte à outils » sont présentés. Ils contribuent à enrichir la palette des résultats et interprétations issus des essais de mobilité proposés.

6 Références

- Bisone, S., Chatin, V., Bland, D., Gautier, M., Bayard, R., Sanschez, F., Gourdon, R. (2016). Geochemical characterization and modeling of arsenic behavior in a highly contaminated mining soil. *Environmental Earth Sciences*. 75: 306. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-5203-z>
- Boissard, G., Bellenfant, G., Blanc, C., Guyonnet, D. et Merly, C. (2012). Guide d'utilisation de l'outil HYDROTEX. Réutilisation hors site des terres excavées en technique routière et dans des projets d'aménagement. BRGM/RP-60227-FR. 76 p.
- Cazalet, M. L. (2012) Caractérisation physico-chimique d'un sédiment marin traité aux liants hydrauliques – Évaluation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques . HAL. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 239 p.
- Coussy, S., M. Benzaazoua, D. Blanc, P. Moszkowicz and B. Bussière (2011). Assessment of arsenic immobilization in synthetically prepared cemented paste backfill specimens. *Journal of Environmental Management*.
- Charrasse, B. (2013) Comportement à long terme, caractérisation opérationnelle et évaluation environnementale des contaminants organiques des sédiments de dragage. HAL. Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille, 413 p.
- Chatain, V. (2004). Caractérisation de la mobilisation potentielle de l'arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère. Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- Côme, J. M., Burghoffer, P., Danquigny, C., Emonet-Gauthier, A., Getto, D., Haeseler, F., Kaskassian, S., Le Roux, F., Quintard, M., Razakarisoa, O., Schäfer, G. (2005) CIDISIR - Quantification des cinétiques de dissolution sur sites réels - Hydrocarbures pétroliers et dérivés halogénés - Guide méthodologique. Ministère de la Recherche / Programme RITEAU, 72 p.
- Fried, É. (2006). Étude du phénomène d'hydratation et du comportement à la lixiviation des remblais miniers en pâte cimentés. Mémoire de maîtrise de l'université de Montréal. Québec, Canada.
- Glass, G. K. and N. R. Buenfeld (1999). Differential acid neutralisation analysis. *Cement and Concrete Research* 29 (10), 1681-1684.
- Kosson, D.S., van der sloot, H.A., Sanchez, F., and Garrabrants, A.C. (2002). An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials. *Environ. Eng. Sci.* 19(3), 159–204.
- Matera V, Le Hecho I, Laboudigue A, Thomas P, Tellier S, Astruc M (2003) A methodological approach for the identification of arsenic bearing phases in polluted soils. *Environ Pollut* 126(1):51–64. doi:10.1016/S0269-7491(03)00146-5
- Parkhurst, D. L. et Appelo, C. A. J. (1999) User's guide to PHREEQC (Version 2) : A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations.
- Peyronnard, O. (2008). *Apports méthodologiques pour la modélisation du comportement à la lixiviation de résidus minéraux. Applications aux solidifiés de boues d'hydroxydes métalliques*. Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- Peyronnard, O., M. Benzaazoua, D. Blanc and P. Moszkowicz (2009 a). Study of mineralogy and leaching behavior of stabilized/solidified sludge using differential acid neutralization analysis. Part I : Experimental study. *Cement and Concrete Research* 39(7), 600-609.
- Peyronnard, O., D. Blanc, M. Benzaazoua and P. Moszkowicz (2009 b). Study of mineralogy and leaching behavior of stabilized/solidified sludge using differential acid neutralization analysis. Part II : Use of numerical simulation as an aid tool for cementitious hydrates identification. *Cement and Concrete Research* 39 (6), 501-509.
- Peyronnard, O., D. Blanc and P. Moszkowicz (2009 c). Modéliser pour comprendre, modéliser pour prévoir : apports de la modélisation pour l'évaluation environnementale des filières de gestion de déchets. *Déchets - Sciences et Techniques* 55, 3-7.
- Quevauviller, P. (1998). Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis Standardization. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 17 (5), 289-298.

Seidl, M., Le Roux, J., Mazerolles, R. et Fouché, O. (2017). Impact of hydraulic conditions on the mobility of trace metals, HAP and PCB in the Carelle brown field (France). AquaConSoil2017 : Sustainable Use and Management of Soil, Sediment and Water Resources 14th International Conference. Lyon.

Tessier, A, Campbell, P. G. C. et Bisson, M. (1979). Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. Analytical Chemistry, vol. 51, n°7, p. 844-851.

**CARACTERISATION DU POTENTIEL DE MOBILITE
DES POLLUANTS ORGANIQUES ET INORGANIQUES
DANS LES SOLS ET SEDIMENTS**

TACHE 4 - PROPOSITIONS METHODOLOGIQUES

RAPPORT FINAL

novembre 2018

J.-M. CÔME, D. ESRAEL - BURGEAP
L. GONZALEZ, S. BISONNE, J. MÉHU, E. VERNUS - PROVADEMSE



Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

Remerciements :

Le consortium en charge de l'étude remercie les experts suivants pour les échanges ayant nourri ce rapport : Claire Alary (IMT Lille-Douai), Denise Blanc (INSA Lyon / DEEP) et Jean-Louis Morel (GISFI).

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :

RECORD, Caractérisation du potentiel de mobilité des polluants organiques et inorganiques dans les sols et sédiments, 2018, 208 p, n°16-0158/1A

- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

Comité de suivi de l'étude :

Baptiste ANGER – EDF, Rémy BAYARD – INSA de LYON / RECORD, Bénédicte COUFFIGNAL – RECORD, Thierry DELLOYE – SOLVAY, Martin GABORIAU – SNCF, Fabien LAURENT – SOLVAY, Agathe LE BOCQ – EDF, Aurélie MARTIN – SNCF, Philippe MONIER – TOTAL, Hélène ROUSSEL – ADEME.

© RECORD, 2018

Résumé

L'objectif général de l'étude est la réalisation d'une mise à jour de l'état de l'art sur les différentes méthodologies d'évaluation de la mobilité des polluants organiques et inorganiques dans les sols et sédiments et les outils de modélisation associés. L'inventaire critique des méthodologies et outils disponibles a vocation à nourrir la constitution d'une « boîte à outils », laquelle s'appuie également sur des essais de mise en œuvre. L'étude s'articule autour de 4 tâches :

- Tâche 1 - Etat de l'art des procédures d'évaluation de la mobilité des polluants organiques et inorganiques dans les sols et sédiments pollués
- Tâche 2 - Identification des outils de modélisation pour interpréter des données de lixiviation
- Tâche 3 - Développement d'une procédure d'évaluation, essais de mise en œuvre
- Tâche 4 - Propositions méthodologiques

Ce document, qui constitue le rapport de Tâche 4 de l'étude, présente la sélection d'outils retenus pour la « boîte à outils », laquelle comprend 6 essais de mobilité et 4 outils de modélisation :

- Essais de mobilité : 4 essais statiques (lixiviation réglementaire, test de capacité de neutralisation acide, extraction séquentielle, contact eau/NAPL) et 2 essais dynamiques (percolations)
- Outils de modélisation : PhreeqC, Loi de Raoult, OREOS ou un logiciel équivalent pour les essais statiques, MODFLOW-SURFACT ou un logiciel équivalent pour les essais dynamiques.

Mots clés : procédures d'évaluation, essai de mobilité, mobilité de polluants, polluants organiques, polluants inorganiques, sols, sédiments, lixiviation, percolation, capacité de neutralisation acide, extraction séquentielle, contact eau/NAPL, outils de modélisation.

Summary

The main objective of this study is to conduct an updated review of the different methodologies commonly used to assess the organic and inorganic pollutants mobility in soils and sediments. Moreover, the predictive modeling tools used to simulate the experimental data are also described. The critical inventory of available methodologies and modeling tools aims to define a "toolbox", which also included application tests.

The study is based on four tasks:

- Task 1 – Review of methodologies to assess the mobility of organic and inorganic Pollutants in Polluted Soils and Sediments
- Task 2 - Modeling tools identification to understand the pollutants leaching behavior data
- Task 3 – Development of an assessment approach and tests application
- Task 4 - Methodological proposals

The Task 4 report presents the "toolbox", which includes six mobility tests and four modeling tools:

- Mobility tests: fours static tests (regulatory leaching, acid neutralization capacity test, sequential extraction, water / NAPL contact) and two dynamic tests (percolation tests)
- Modeling tools: PhreeqC, Raoult's Law, OREOS or equivalent software for static tests, MODFLOW-SURFACT or equivalent software for dynamic tests.

The methodological approach of the "toolbox" application is also described.

Keywords: assessment methodology, mobility test, pollutants mobility, organic pollutants, inorganic pollutants, soils, sediments, leaching, percolation, acid neutralization capability, sequential extraction, water / NAPL contact, modeling tools

Glossaire

Les définitions des termes cités ici sont issues dans la mesure du possible de normes (lesquelles sont alors mentionnées en fin de définition) et le cas échéant de la littérature scientifique ou technique.

Comportement à la lixiviation : émission, à partir d'un sol ou d'un matériau de type sol, de constituants qui traversent la surface extérieure d'un sol ou d'un matériau de type sol, tel que spécifié dans le cadre du scénario considéré dans une période de temps spécifique (ISO 11074 :2006)

Echantillon pour essai : échantillon préparé à partir de l'échantillon pour laboratoire et duquel des prises d'essai sont prélevées pour essai ou analyse (EN 12457 :2002)

Echantillon pour laboratoire : échantillon ou sous-échantillon(s) envoyé(s) au laboratoire ou reçu(s) par celui-ci (EN12457 :2002)

Eluat : solution récupérée après un essai de lixiviation d'un sol en contact avec une solution lixivante (ISO 11074 :2006)

Essai de lixiviation : essai au cours duquel un matériau est mis en contact avec un lixiviant dans des conditions strictement définies et durant lequel certains des constituants du matériau sont extraits

Essais de caractérisation : comprennent des essais paramétriques ou des essais multiparamétriques

Essai paramétrique : essai dont le but est de mesurer une propriété intrinsèque d'un sol ou d'un matériau de type sol, ou de mesurer l'influence d'un paramètre spécifique sur le relargage à partir d'un sol ou d'un matériau de type sol, dans le cadre du scénario considéré (ISO 11074 :2006)

Essai multiparamétrique : essai dont le but est de mesurer l'influence de paramètres spécifiques interdépendants sur le relargage à partir d'un sol ou d'un matériau de type sol, dans le cadre du scénario considéré

Essai de simulation : essai visant à simuler l'effet combiné de différents paramètres sur le relargage, dans le cadre du scénario considéré (ISO 11074 : 2006)

Lixiviation : dissolution et mouvement de substances dissoutes causés par le mouvement et la qualité (pH et force ionique, par exemple) de l'eau ou d'autres liquides dans le sol ou le matériau de type sol (ISO 11074 :2006)

Lixiviant : liquide utilisé lors d'un essai de lixiviation (ISO 11074 :2006)

Matériaux du sol : déblais, résidus de dragage, sols synthétiques, sols traités et matériaux de remblayage (ISO/TS 21268-3)

NAPL : Non Aqueous Phase Liquid (phase organique)

Percolation : transport d'eau d'infiltration à travers une couche de sol ou de matériau de type sol (ISO 11074 :2006)

Rapport liquide/solide (rapport L/S) : rapport entre le volume total de liquide (L, en litres), qui est en contact avec le matériau du sol au cours de l'extraction, et la masse sèche de l'échantillon (S, en kg de matière sèche). Le rapport L/S est exprimé en L/kg (ISO 11074 :2006)

Relargage : émission, à partir d'un déchet, de constituants qui passent à travers la surface externe d'un volume de déchet, comme spécifié dans le scénario considéré (EN 12920 :2006).

Sommaire Tâche 4

Résumé	3
Glossaire	4
Sommaire	5
1 Introduction.....	6
2 Pourquoi caractériser la mobilité des polluants ?	10
2.1 Contexte réglementaire et normatif français	10
2.2 Typologie de situations	11
3 Quels essais de mobilité pour quels objectifs ?.....	14
3.1 Critères de sélection des essais.....	14
3.2 Présentation de la sélection d'essais retenus	16
3.2.1 Motivations du choix proposé.....	16
3.2.2 Lixiviation réglementaire NF EN 12457-2	18
3.2.2.1 Matériel et méthodes.....	18
3.2.2.2 Discussion	18
3.2.3 Capacité de neutralisation acide (ANC) – EN 14429.....	18
3.2.3.1 Matériel et méthodes.....	18
3.2.3.2 Résultats attendus	18
3.2.3.3 Discussion	18
3.2.4 Percolation en colonne - NF CEN/TS 14405 et ISO/TS 21268-3.....	19
3.2.4.1 Les normes CEN/TS 14405 et ISO/TS 21268-3.....	19
3.2.4.2 Matériels et méthodes	19
3.2.4.3 Résultats attendus	19
3.2.4.4 Discussion	20
3.2.5 Contact NAPL/eau (Guide CIDISIR, 2005)	21
3.2.5.1 Matériel et méthodes.....	21
3.2.5.2 Résultats attendus	21
3.2.5.3 Discussion	21
3.2.6 Extraction séquentielle (procédure Tessier et al. , 1979).....	22
3.2.6.1 Matériel et méthodes.....	22
3.2.6.2 Résultats attendus	22
3.2.6.3 Discussion	22
3.2.7 Discussion et recommandations supplémentaires	23
3.2.7.1 Rapport d'essai	23
3.2.7.2 Mécanismes mis en œuvre dans les essais par rapport aux conditions de terrain ...	23
3.2.7.3 Réalisation d'essais de simulation	24
4 Quel usage des outils de modélisation ?	25
4.1 Motivations	25
4.2 Présentation de la sélection d'outils de calcul retenus	25
4.2.1 Modélisation d'essais statiques	26
4.2.1.1 Composés organiques	26
4.2.1.2 Composés inorganiques.....	27
4.2.2 Modélisation d'essais dynamiques	28
4.2.2.1 Composés organiques	28
4.2.2.2 Composés inorganiques.....	31
5 Références	32

1 Introduction

Contexte et objectifs de l'étude

L'évaluation de la mobilité (à l'eau) des polluants organiques et inorganiques dans les sols et les sédiments est un enjeu majeur, à la fois pour la surveillance de sites (risques pour l'homme et les ressources en eau), l'estimation de filières de traitement et l'étude du potentiel de valorisation de ces matériaux.

Sur un plan réglementaire, les problématiques nécessitant une évaluation de la mobilité des polluants dans les sols et sédiments concernent la réglementation sites et sols pollués d'une part, et la réglementation déchets d'autre part. La typologie de problématiques peut être définie comme suit :

- les sols pollués. La méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués est définie par la Note Ministérielle du 19/04/2017 et son annexe « Méthodologie nationale de gestion des sites pollués » (DGPR, 2017) ;
- les sédiments, quand la question de leur gestion environnementale se pose, font en général l'objet d'une extraction et d'une gestion à terre et deviennent donc de facto des déchets (recensés dans le Catalogue Européen des Déchets sous les rubriques 17 05 05* et 17 05 06) ;
- les terres excavées (polluées ou non polluées), lorsqu'elles sortent du site dont elles sont extraites, relèvent de la législation sur les déchets (note nomenclature sur les déchets du 25 avril 2017). Le guide DGPR « Guide de valorisation hors site des terres excavées issues de sites et sols potentiellement pollués dans des projets d'aménagement » (DGPR, 2017) décrit, sous forme de démarche volontaire, les modalités avec lesquelles les terres excavées issues de sites et sols potentiellement pollués peuvent être valorisées hors site dans une optique de développement durable, de protection des populations et de l'environnement.

Sur un plan technique, différentes situations nécessitent l'évaluation de la mobilité des polluants dans les sols et sédiments :

- les sols en place dans le milieu souterrain, considérés comme des « sources sols » : en conditions naturelles ou dans le cadre d'une technique de traitement ;
- les terres excavées : diagnostic initial préalable à l'excavation, évaluation de la compatibilité avec telle ou telle filière (admission en installation de stockage de déchets, admission en installation de traitement de déchets, réutilisation hors site dans des projets d'aménagement) ;
- les sédiments lacustres et des cours d'eau dragués et gérés à terre : diagnostic approfondi comprenant une analyse du comportement des polluants et des risques de transfert.

Dans ce contexte, de nombreux essais de mobilité sols/eau ou sédiments/eau ont été développés en laboratoire. Les essais les plus courants sont des essais de lixiviation, mis en œuvre sur les matrices soumises à différentes conditions physico-chimiques (pH, potentiel redox, présence d'agents complexants, ...). Toutefois, la grande diversité des essais et des conditions physico-chimiques proposée dans les procédures (normalisées ou non) nécessite de sélectionner les essais les plus adaptés aux caractéristiques des matériaux et conditions du site d'étude. Par ailleurs, la diversité des mécanismes susceptibles d'être mis en jeu durant les essais de mobilité conduit dans certains cas à une grande complexité d'interprétation des résultats des essais, nécessitant l'usage d'outils de modélisation pour préciser les hypothèses sur les principaux mécanismes réactionnels impliqués dans la mobilité des polluants. Là aussi, se pose la question du choix des outils de calcul pertinents pour un essai de mobilité donné.

Ces difficultés, tout particulièrement pour les maîtres d'ouvrage gestionnaires de sites, de choix des essais de mobilité et si besoin d'outils de calcul associés pour un problème d'étude donnée, sont à l'origine de la présente étude.

L'objectif de l'étude est la réalisation d'un état de l'art des essais de mobilité et des outils de calcul associés, puis la constitution d'une « boîte à outils » s'appuyant sur la mise en œuvre d'essais en laboratoire et d'outils de modélisation associés. Le livrable principal de l'étude est un rapport de recommandations méthodologiques pour le choix, la mise en œuvre et l'interprétation d'essais de mobilité.

Positionnement de l'étude

Matrices considérées

Les matrices considérées sont les sols et les sédiments continentaux (lacs, cours d'eau, canaux, ...). Concernant les sédiments marins, hors du champ de cette étude, mentionnons que leur évaluation in situ ne prend pas en compte la mobilité des polluants mais uniquement leur contenu total vis-à-vis du référentiel GEODE. Mentionnons que le choix entre sols et sédiments n'est pas un critère clivant pour le choix des essais de mobilité.

Polluants considérés

Les polluants pris en compte sont les suivants :

- composés inorganiques : deux groupes de composés métalliques présentant un comportement de mobilisation différent : les cations (Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, ...) et les oxyanions (MoO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , $\text{Sb}(\text{OH})_6...$) ;
- composés organiques : les Hydrocarbures Aliphatiques (HC-ali), les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et les Polychlorobiphényles (PCB). Dans les situations où ces composés sont associés à d'autres composés dans la matrice, ces derniers sont pris en compte (par exemple, des goudrons de houille ou une coupe pétrolière de type gazole).

Essais de mobilité

La norme ISO/FDIS 18772:2007E, considérée comme une norme « chapeau » structurante pour les essais en laboratoire concernant la mobilité des polluants dans les sols et matériaux du sol, définit trois types d'essais en laboratoire :

- des essais de conformité aux valeurs réglementaires, s'appuyant typiquement sur des essais simples en batch décrits dans les normes ISO/TS 21268-1 et ISO/TS 21268-2 selon le rapport Liquide/Solide (essais équivalents aux protocoles EN 12457-1 et EN 12457-2 sur les déchets) ;
- des essais de caractérisation, fournissant des éléments de compréhension des échanges matériau/eau, en distinguant :
 - des tests paramétriques, visant à mesurer l'impact d'un paramètre sur la qualité de l'éluat (pH, potentiel redox, ...) et pour un scénario donné (incluant une valorisation ou un traitement du sol/sédiment) ;
 - des tests multiparamétriques visant à mesurer l'effet combiné de plusieurs paramètres sur la qualité de l'effluent pour un scénario donné. La percolation est considérée comme un essai multiparamétrique car l'écoulement continu crée des conditions dynamiques de changement de contexte chimique (par épuisement des composés alcalins par exemple) ;
- des essais de simulation, visant à reproduire aussi bien que possible les conditions du site réel et/ou le devenir à long terme de la pollution. Sont recommandés ici en priorité des essais en lysimètre ou en colonne de grande taille.

Mentionnons que tous les essais décrits sont des essais en conditions saturées en eau, en dépit de conditions de site souvent non saturées (terres excavées, sédiments gérés à terre). Ce choix est fondé sur la quasi-absence d'essais de mobilité en conditions non saturées et par la grande complexité de leur mise en œuvre. Concernant les polluants organiques, leur présence éventuelle sous forme de phase organique (NAPL) est prise en compte et pourra conduire aux choix d'essais spécifiques (mentionnons ici l'absence de procédures normalisées). En cas de matrice comprenant des polluants organiques ou inorganiques, les éventuels effets de synergie ne sont pas considérés.

L'état de l'art réalisé dans le cadre de l'étude a trait aux trois types d'essais. Les essais proposés pour la « boîte à outils » sont des essais de conformité et de caractérisation paramétriques et multiparamétriques.

Les résultats d'application de ces essais (voir rapport de Tâche 3) ont montré l'intérêt de chacun des essais ainsi que leur complémentarité. Cette complémentarité s'illustre d'une part en termes de fractions mobilisées selon des caractéristiques des essais (rapports L/S, conditions chimiques représentatives de contraintes d'exposition ou de principes de traitement, ...) et d'autre part en termes de contrôle des concentrations par le pH. On note en particulier l'importance de se reporter à la courbe d'ANC pour vérifier si le relargage est contrôlé par la solubilité des espèces ou si on est vraiment en conditions dynamiques (ce qui peut conditionner l'exploitation des résultats de percolation par exemple).

Les résultats montrent en particulier que la lixiviation réglementaire conduit dans la plupart des cas à des valeurs qui correspondent à la courbe ANC à pH naturel, c'est à dire à la zone de plus faible relargage. Cet essai ne constitue donc nullement une maximalisation du relargage. Une vision plus large du relargage nous semble donc tout à fait justifiée.

Outils de modélisation

L'état de l'art relatif aux outils de modélisation distingue trois niveaux :

- Niveau 0 : interprétation de résultats d'essais sans usage de modélisation mathématique. Les logiciels associés à ce niveau servent à la communication des résultats, la gestion des données ou l'évaluation des impacts environnementaux pour les scénarii étudiés par les essais ;
- Niveau 1 : modélisation d'essais statiques, pour évaluer, sans transport de masse, les mécanismes réactifs des polluants (dissolution, désorption, ...) en fonction des paramètres testés (pH, Redox, ...). On distingue ici les composés organiques des composés inorganiques ;
- Niveau 2 : modélisation d'essais dynamiques, pour évaluer le transfert des polluants dans l'eau en tenant compte à la fois du transport de masse et des mécanismes réactifs. On distingue également ici les composés organiques des composés inorganiques.

Pour la « boîte à outils » de l'étude, seuls des outils de niveau 1 et un outil de niveau 2 dédié aux composés organiques sont retenus.

Contenu de l'étude

L'étude s'articule autour de 4 tâches, chacune d'entre elles faisant l'objet d'un rapport :

- **Tâche 1 - Etat de l'art des procédures d'évaluation de la mobilité des polluants organiques et inorganiques dans les sols et sédiments.** Cette tâche consiste en une analyse critique de la littérature disponible relative aux procédures d'évaluation de la mobilité. Cette littérature comprend des normes, des guides techniques, des travaux de recherche en France et à l'international ainsi que des études menées dans un cadre commercial. Le consortium en charge de l'étude a sollicité plusieurs experts ayant mené des travaux de recherche sur la thématique de l'étude. Le rapport est organisé comme suit :
 - un état des lieux des contextes d'évaluation de la mobilité des polluants, en France pour l'essentiel, complété par la situation dans d'autres européens ;
 - une approche conceptuelle de la mobilité des polluants dans les sols et sédiments, comprenant d'une part une typologie des matrices et des polluants, et d'autre part une description des mécanismes en jeu dans la mobilité entre la matrice sols/sédiments et l'eau) ;
 - une typologie des procédures d'évaluation de la mobilité des polluants
- **Tâche 2 - Identification des outils de modélisation pour l'interprétation des données de lixiviation et description de leur intégration dans les procédures d'évaluation de la mobilité des polluants organiques et inorganiques.** Cette tâche consiste à identifier dans la littérature des logiciels d'aide à l'interprétation des essais de mobilité et à fournir des éléments d'aide à la décision concernant le choix et la mise en œuvre des logiciels. La littérature consultée comprend des guides de modélisation, des travaux de recherche en France et à l'international, des descriptifs de logiciels ainsi que études menées dans un cadre commercial. Le consortium en charge de l'étude a sollicité plusieurs experts. Le rapport est organisé comme suit :
 - L'interprétation de résultats d'essais sans usage de modélisation mathématique
 - La modélisation d'essais statiques
 - La modélisation d'essais dynamiques
 - Des considérations pratiques sur la mise en œuvre des logiciels, comprenant en particulier des éléments bibliographiques et une enquête sur l'occurrence d'utilisation de logiciels ;
- **Tâche 3 - Développement d'une procédure d'évaluation (« boîte à outils »), essais de mise en œuvre.** Fondée sur les résultats des tâches 1 et 2, cette tâche comprend (i) la démarche suivie pour sélectionner les outils et leurs conditions de mise en œuvre, (ii) l'application de la « boîte à outils » sur deux sols pollués (l'un par des ETM, l'autre par des hydrocarbures et des HAP), (iii) la présentation de cas d'application des outils et méthodologies correspondants ou proches de ceux retenus pour la « boîte à outils » ;
- **Tâche 4 – Propositions méthodologiques** pour le choix, la mise en œuvre et l'interprétation de procédures d'évaluation de la mobilité des polluants organiques et inorganiques.

En termes méthodologiques, les travaux menés se sont appuyés sur l'identification de problématiques considérées comme prioritaires par les membres du comité de suivi RECORD.

Objectifs et organisation du rapport

L'objectif de ce rapport vise à aider les maîtres d'ouvrage à construire des cahiers des charges d'études et les prestataires pour la construction de leurs offres et la réalisation des essais destinés à définir les modalités de gestion appropriées aux matrices considérées (sols et sédiments continentaux). Pour cela, il est proposé une « boîte à outils » comprenant différents essais complémentaires visant à évaluer la mobilité de polluants organiques ou inorganiques au-delà d'une simple vérification de la conformité réglementaire, ainsi que des propositions d'outils de modélisation pour l'interprétation des procédures expérimentales. Dans les propositions méthodologiques formulées, mentionnons cependant que l'utilisation d'outils de modélisation n'est pas systématique, le choix de leur mobilisation dépendant fortement du type d'essais et de l'objectif de l'étude. Précisons à cet égard qu'aucun outil de modélisation n'est proposé pour interpréter les essais dynamiques sur les polluants inorganiques.

Le positionnement de la « boîte à outils », reposant essentiellement sur des essais relativement simples, rapides et robustes, réalisables de fait dans un budget et un délai relativement limités, a vocation à répondre plus particulièrement aux problématiques suivantes, dans le contexte technique et réglementaire décrit précédemment :

- La compréhension des mécanismes d'échange à l'eau sur des matériaux bruts : au-delà de l'essai de conformité réglementaire (lixiviation statique NF EN 12457-2), les essais proposés permettent d'estimer différents mécanismes d'échange sans (percolation, contact NAPL/eau) ou avec modification des conditions physico-chimiques (test de capacité de neutralisation acide, extraction séquentielle) ;
- Les études visant à orienter le choix de scénarios de gestion de terres excavées ou des sédiments gérés à terre. Dans ces situations, le changement de localisation des matrices entraîne un changement important des conditions environnementales qui peut favoriser des modifications des propriétés pétrophysiques (porosité, perméabilité, teneur en eau, ...) mais également chimiques et/ou biologiques (redox, ...), se traduisant par un changement potentiellement important de la mobilité de certains polluants et en particulier les métaux ;
- Les études de pré-faisabilité ou d'orientation d'un traitement des sols ou sédiments : sont concernés ici d'une part des traitements en vue de la valorisation des matériaux (en génie civil en particulier), l'évaluation de la mobilité étant requise et très dépendante des conditions de traitement (pH en particulier). Par ailleurs, les essais de caractérisation proposés dans la « boîte à outils » pourraient s'inscrire dans le cadre des « essais de faisabilité et de traitabilité » demandés dans la nouvelle méthodologie de gestion des sites et sols pollués (DGPR, 2017), qui comprend la réalisation de ces essais en vue de la sélection et le dimensionnement d'une technique de traitement.

L'organisation du rapport est la suivante :

- les motivations pour caractériser la mobilité des polluants, à la fois sur un plan réglementaire et sur un plan technique ;
- les critères de sélection des essais de mobilité puis la description des essais retenus dans la « boîte à outils » (matériels et méthodes, résultats attendus, discussion), ainsi que des recommandations supplémentaires (contenu du rapport d'essai, changement d'échelle essai en laboratoire / site d'étude, réalisation d'essais de simulation) ;
- les motivations pour la mise en œuvre d'outils de simulation ainsi que la présentation des outils retenus pour la « boîte à outils ».

2 Pourquoi caractériser la mobilité des polluants ?

2.1 Contexte réglementaire et normatif français

Sur un plan réglementaire, les problématiques nécessitant une caractérisation de la mobilité des polluants dans les sols et sédiments sont relatives à la réglementation sites et sols pollués d'une part, et à la réglementation déchets d'autre part.

La typologie de problématique peut être définie comme suit :

- **Les sols pollués.** La méthodologie nationale des sites et sols pollués est définie par la Note Ministérielle du 19/04/2017 et son annexe « Méthodologie nationale de gestion des sites pollués » (DGPR, 04/2017). En appui à cette méthodologie, la typologie de prestations de service relatives aux sites et sols pollués est structurée par la norme de services NFX31-620 qui définit des prestations élémentaires (code 1 lettre + 3 chiffres) et des offres globales autour des trois domaines suivants :
 - Domaine A : Etudes, assistance et contrôle
 - Domaine B : Ingénierie des travaux de réhabilitation
 - Domaine C : Exécution des travaux de réhabilitation

Les principales prestations concernées par la caractérisation de la mobilité des polluants sont les suivantes :

- Impact d'une pollution (offres globales CPIS (Conception de Programme d'Investigations et de Surveillance) et IEM (Interprétation de l'Etat des Milieux)) :
 - A120 : étude de vulnérabilité des milieux
 - A300 : analyse des enjeux sur les ressources en eau
 - A310 : analyse des enjeux sur les ressources environnementales
 - A320 : analyse des enjeux sanitaires
- Travaux de réhabilitation (après/avant/sans PG (Plan de Gestion)) :
 - A330 : identification des différentes options de gestion et réalisation d'un bilan coûts/avantages
 - B111 : faisabilité technique et financière d'une solution de gestion – Essais en laboratoire
 - B112 : faisabilité technique et financière d'une solution de gestion – Pilotes de terrain
 - B130 : dimensionnement de la solution de gestion.
- **Les sédiments**, quand la question de leur gestion environnementale se pose, font en général l'objet d'une extraction et d'une gestion à terre et deviennent donc de facto des déchets (recensés dans le Catalogue Européen des Déchets sous les rubriques 17 05 05* et 17 05 06¹). Les procédures d'évaluation relèvent des travaux du TC 292 (WG2 pour les essais de conformité de type EN 12457 et WG6 pour les essais de comportement (ANC, percolation, etc.)) et qui a abouti en particulier à la norme cadre EN12920. Celle-ci a également servi de base à la norme « chapeau » sur les sols (ISO/FDIS 18772:2008). Les sédiments sont d'ailleurs aussi mentionnés dans cette norme décrite ci-dessus.
- **Les terres excavées** (polluées ou non polluées), lorsqu'elles sortent du site dont elles sont extraites, relèvent de la législation sur les déchets (note nomenclature sur les déchets du 25 avril 2017). Le guide DGPR « Guide de valorisation hors site des terres excavées issues de sites et sols potentiellement pollués dans des projets d'aménagement » (DGPR, 11/2017) décrit, sous forme de démarche volontaire, les modalités avec lesquelles les terres excavées issues de sites et sols potentiellement pollués peuvent être valorisées hors site dans une optique de développement durable, de protection des populations et de l'environnement. Les usages concernés sont les suivants : sous des bâtiments sans sous-sol, sous des bâtiments ou en contre-voile pour des bâtiments avec sous-sol, dans un espace vert pour lequel les terres excavées valorisées sont recouvertes par des terres végétales d'une épaisseur minimale de 30 cm, dans un aménagement routier revêtu. Ce guide concerne les terres excavées qui relèvent de la méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués. Pour déterminer si les terres excavées relèvent du champ d'application du guide, il convient de réaliser la prestation LEVE (levée de doute) définie dans la norme NFX31-620. Dans l'attente de la parution d'un guide spécifique traitant de la valorisation des terres excavées ne provenant pas de sites et sols

¹ En effet les sédiments comme environ 300 autres types de déchets sont ce que l'on appelle des entrées miroirs, c'est à dire qu'ils peuvent être considérés comme dangereux (17 05 05*) ou non dangereux (17 05 06) selon leur teneur en substances dangereuses et leurs propriétés au regard des 15 critères de danger de la Directive Cadre des Déchets (2008/98/EC).

potentiellement pollués dans des projets d'aménagement, l'utilisation des principes de ce guide est aussi recommandée pour les terres ne relevant pas de la méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués.

Les terres excavées peuvent être valorisées si elles respectent trois conditions : A - la qualité des sols du site receveur est maintenue ; B - la qualité de la ressource en eau est maintenue et les écosystèmes sont préservés ; C - les caractéristiques chimiques des terres excavées sont compatibles sur le plan sanitaire avec l'usage futur du site receveur. Pour répondre à ces objectifs, une démarche à trois niveaux est proposée (1- Approche nationale ; 2- Approche locale/urbaine ; 3- Approche spécifique au site). Pour la vérification de l'absence d'impact sur les eaux (conditions B), la conformité du contenu total des terres aux seuils de niveau 1 (seuils nationaux) garantit le respect de la condition B. En cas de dépassement, il convient de considérer une approche selon le niveau 2 pour la ou les substances en dépassement. Dans ce cas, la conformité des terres aux critères d'acceptabilité définis dans l'arrêté du 12 décembre 2014 (relatif au stockage de déchets inertes) est libératoire pour toutes les substances à analyser sur éluat (essai de lixiviation NF EN 12457-2). Lorsqu'une substance dépasse ces critères d'acceptabilité, une étape d'évaluation de la maîtrise des impacts potentiels (pour la substance concernée par le dépassement) de la valorisation des terres excavées sur les masses d'eaux souterraines est nécessaire, dont la réalisation se fait à l'aide de l'outil HYDROTEX (Blanc *et al.*, 2012) .

Si la méthodologie de valorisation des terres excavées proposée dans le guide DGPR est une démarche volontaire, l'article L.541-1 du code de l'environnement impose cependant aux maîtres d'ouvrage que toutes les voies de valorisation soient examinées avant d'envisager l'envoi en installation autorisée de traitement ou d'élimination de déchets.

2.2 Typologie de situations

Sur un plan technique, trois types de situations nécessitent la caractérisation de la mobilité des polluants : les sols en place dans le milieu souterrain, considérés comme des « sources sols », les terres excavées et les sédiments lacustres et des cours d'eau dragués et gérés à terre, considérés comme des déchets.

Les sols en place dans le milieu souterrain, considérées comme des « sources sols »

- **En conditions naturelles :**
 - situations fonction de la localisation spatiale de la source sols :
 - Le milieu concerné est la zone saturée (ie sous le niveau de la nappe), avec un transfert des polluants dans les eaux souterraines. Cette configuration correspond au périmètre de l'Etude, qui est limité au transfert sols/eau
 - Le milieu concerné est la zone non saturée. Dans cette configuration, les transferts concernent les matrices sols et eau, mais également le gaz. L'évaluation de la seule mobilité sols/eau comporte donc un biais vis-à-vis de la situation réelle ;
 - Le milieu concerné est la zone de battement de nappe, avec potentiellement les matrices sols, eau mais aussi gaz et NAPL (phase organique), et des effets transitoires (battement de nappe) susceptibles de générer de fortes variations temporelles des transferts dans les eaux souterraines. Comme précédemment, l'évaluation de la seule mobilité sols/eau comporte donc un biais vis-à-vis de la situation réelle ;
 - situations fonction de la variabilité temporelle des transferts sols/eau
 - Transferts considérés comme constants dans le temps
 - Transferts variables dans le temps et dont la variabilité est induite par des paramètres physiques (direction d'écoulement, gradient piézométrique, ...), chimiques (modification des conditions redox, ...) ou biologiques (activité bactérienne naturelle plus forte, ...) ;
- **Dans le cadre d'une technique de traitement :** la typologie de situations de localisation spatiale de la source sols décrite précédemment s'applique ici. En termes de variabilité temporelle, l'évaluation de la mobilité devrait prendre en compte ici la situation avant, pendant et après le traitement.

Les terres excavées

Les situations dans lesquelles des terres excavées pourraient être soumises à des procédures d'évaluation de la mobilité des polluants sont les suivantes :

- **Le diagnostic initial préalable à l'excavation** : les études de sols menées dans le cadre de l'application de la méthodologie nationale sur les sites et sols pollués conformément aux indications de la norme NF X 31620-2 et en particulier de la prestation élémentaire « A200 Prélèvements, mesures, observations et/ou analyses sur les sols » doivent permettre de définir les modalités à mettre en place lors du chantier d'excavation des terres afin de procéder à un tri efficace des terres en fonction de leur degré de pollution. Cette caractérisation est généralement basée uniquement sur l'analyse du contenu en substances polluantes telles qu'elles ont été identifiées lors de l'étude historique et documentaire. Néanmoins, le « Guide de valorisation hors site des terres excavées issues de sites et sols potentiellement pollués dans des projets d'aménagement » (DGPR, 11/2017) mentionne qu'en cas de mise en œuvre des niveaux 2 et 3, il est nécessaire de vérifier l'absence d'impact sur les eaux selon les méthodes décrites § 2.1 ;
- **L'évaluation de la compatibilité avec telle ou telle filière** (de valorisation, de traitement ou de mise en décharge) : la prestation élémentaire « A260 Prélèvements, mesures, observations et/ou analyses sur les terres excavées » doit permettre de définir, dans le cadre d'un Plan de Gestion, les modalités de gestion envisageables pour les terres excavées parmi :
 - **L'admission en installation de stockage de déchets** : dans ce cas, la caractérisation des terres doit permettre de vérifier leur compatibilité avec les conditions d'admission telles que définies par l'Arrêté Préfectoral de l'installation de stockage. Ces conditions d'admission sont encadrées par l'arrêté du 12 décembre 2014 relatif aux installations de stockage de déchets inertes, l'arrêté du 15 février 2016 relatif aux installations de stockage de déchets non dangereux, et l'arrêté du 30 décembre 2002 relatif au stockage de déchets dangereux. La procédure d'admission relève a minima du contrôle de conformité au moyen de l'essai NF EN 12457-2 et de l'analyse du contenu total en composés organiques vis-à-vis des seuils définis au niveau européen (Décision du Conseil 2003/33/CE du 19 décembre 2002) ;
 - **L'admission en installation de traitement de déchets** : de la même manière, dans le cas de l'orientation vers une installation de traitement de terres polluées, la caractérisation des terres doit permettre de vérifier leur compatibilité avec les conditions d'admission telles que définies par l'Arrêté Préfectoral de l'installation de traitement. Ces conditions d'admission sont généralement spécifiques de l'installation et basées essentiellement sur l'analyse du contenu total ;
 - **La réutilisation hors site dans des projets d'aménagement** : dans ce cas, la caractérisation des terres doit permettre de vérifier leur compatibilité avec les conditions définies par le guide DGPR « Guide de valorisation hors site des terres excavées issues de sites et sols potentiellement pollués dans des projets d'aménagement » (DGPR, 11/2017). Cette caractérisation porte essentiellement sur le contenu total des terres, en lien avec le maintien de la qualité du sol du site receveur et la compatibilité des terres avec les usages envisagés, mais aussi sur la mobilité à l'eau des polluants en lien avec la vérification de l'impact potentiel des terres excavées sur la qualité des eaux souterraines en aval du site receveur.

Ce dernier volet de caractérisation consiste, en premier lieu, pour les substances inorganiques dont le contenu total est supérieur aux seuils de niveau 1, à vérifier au moyen de l'essai EN 12457-2 la conformité des terres (vis-à-vis de la (des) substance(s) en dépassement) aux conditions d'admission en ISDI (Arrêté du 12/12/2014) exprimées en fraction massique (mg/kg). En cas de dépassement du niveau 2, la procédure consiste à comparer la concentration (mg/l) résultant de la mise en œuvre de l'essai de lixiviation avec un ratio L/S = 10 (NF EN 12457-2, Décembre 2002) avec la concentration cible fixée pour la qualité des eaux souterraines (définie en fonction de leur usage). Ce mode de caractérisation et son interprétation appellent plusieurs commentaires qui ont été systématiquement portés à la connaissance du Groupe de Travail du Ministère par POLDEN et PROVADEMSE (en tant que membres de l'UCIE) à chaque séance de travail sur cet outil :

 - La norme NF EN 12457-2, citée dans le guide HYDROTEX ((Boissard *et al.*, 2012, p25) mentionne explicitement que le résultat final est une fraction massique (mg/kg MS) et non pas une concentration (mg/l) ;
 - L'essai de lixiviation correspondant à cette norme relève de la classe des essais « de conformité » (cf. chapitre introductif) c'est à dire destiné à vérifier si la

matrice est conforme à des valeurs spécifiques de référence (établies en termes de fraction massique) ; en aucun cas cet essai ne peut être employé, comme c'est le cas ici, en tant qu'essai de simulation, compte tenu du ratio L/S déconnecté de scénarios réalistes de mise en œuvre en technique routière ou en aménagement. Les valeurs en mg/L sont censées correspondre à des niveaux de solubilité elles-mêmes dépendantes des conditions physico-chimiques (pH, redox). Celles-ci ne sont absolument pas contrôlées dans un tel essai et l'extrapolation du résultat à d'autres conditions n'est pas possible ;

- Le caractère conservatoire du résultat de cet essai serait potentiellement recevable s'il s'agissait d'exploiter la fraction massique lixiviable (s'agissant de conditions expérimentales diluées permettant de s'affranchir des limites de solubilisation liées à la solubilité des substances présentes en mélange) mais il ne peut pas être retenu en terme de concentration à un tel ratio L/S contrairement à ce que pourrait fournir le premier éluat (à l'équilibre) de l'essai de percolation en colonne (XP CEN ISO/TS 21268-3 pour les sols ou CEN TS 14405 pour les déchets), plus proche d'une simulation de l'éluat produit, en scénario, dans le sol.

Les sédiments lacustres et des cours d'eau dragués et gérés à terre

Concernant les sédiments fluviaux, on se réfère au Guide sédiments de VNF de 2008. Les analyses chimiques utilisées sont :

- carbone organique total
- polluants métalliques : As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg
- polluants organiques: HAP totaux (16) et PCB congénères (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180)

En cas de dépassement des seuils, un diagnostic approfondi est conduit avec :

- Une évaluation de l'écotoxicité des polluants des sédiments :
 - Tests écotoxicologiques (à minima le test de toxicité chronique des lixiviats)
 - *Brachionus calyciflorus* sur 48h – Détermination du Ci20 (Norme AFNOR 90-377)
 - Si nécessaire, tests de bioaccumulation (notamment en cas de présence de PCB)
- Une analyse du comportement des polluants et des risques de transfert :
 - Tests de lixiviation (avec comparaison aux seuils ISDI et ISDND)
 - Si besoin, tests de spéciation (Chrome)
 - Analyse des risques de transferts sur l'éventuel site de dépôt
 - Identification des cibles du transfert.

Dans le cas d'un dragage destiné à une gestion à terre lors de la sortie des sédiments hors de l'eau, un changement important des conditions environnementales peut favoriser des modifications des propriétés pétrophysiques (porosité, perméabilité, teneur en eau, ...) mais également chimiques et/ou biologiques (redox, ...), se traduisant par un changement potentiellement important de la mobilité de certains polluants et en particulier les métaux. Les sédiments « aérés et séchés » et « aérés et mélangés » semblent être ceux qui subissent les changements les plus importants, particulièrement en termes de solubilisation des cations métalliques, comparativement à des sédiments « inondés » et « aérés et inondés ».

Lors des traitements en vue de leur valorisation (en génie civil en particulier), l'évaluation de la mobilité est également requise et très dépendante des conditions de traitement (pH en particulier).

3 Quels essais de mobilité pour quels objectifs ?

3.1 Critères de sélection des essais

La revue de la littérature fait état de plusieurs dizaines d'essais, que l'on peut ranger comme suit :

- Essais de conformité (vis à vis de seuils réglementaires la plupart du temps), qui sont des procédures normalisées :
 - Essais concernant les sols
 - Essais concernant les déchets
- Essais de caractérisation (permettant d'alimenter des outils de modélisation ou de fournir des éléments d'interprétation)
 - Essais paramétriques (généralement des essais normalisés)
 - Essais d'extraction chimique
 - Extractions chimiques uniques
 - Extraction séquentielle (dont certains essais sont normalisés)
 - Test Soxhlet
 - Essais spécifiques pour des polluants organiques sous forme NAPL (contact NAPL/eau)
 - Essais multi-paramétriques
- Essais de simulation, qui sont des procédures non normalisées (permettant de valider des résultats de modélisation ou d'évaluer une réponse globale d'une matrice à une situation d'exposition reconstituée) :
 - Essais en colonne de grande taille
 - Essais en lysimètres
 - Essais sur site.

Les critères de sélection des essais pour la boîte à outils de l'étude sont les suivants :

- Les essais retenus sont des essais en laboratoire de mobilité sols/eau ou sédiments/eau : la zone non saturée est hors du périmètre de l'étude. Par ailleurs, les essais disponibles dans la littérature concernent essentiellement des essais en conditions saturées en eau ;
- L'objectif de l'essai, en réponse à des problématiques très diverses où l'on peut distinguer des essais de conformité réglementaire, des essais de caractérisation (visant à comprendre le comportement d'un polluant) et des essais de simulation (visant à simuler des scénarios de traitement/valorisation ou le devenir à long terme des polluants). Compte tenu de la complexité de l'essai, du budget temps et du coût, les essais de simulation ne sont pas retenus ;
- Le type de polluants : les essais proposés sont dédiés à l'une des deux classes de polluants (organiques ou inorganiques). Concernant les polluants organiques, leur présence éventuelle sous forme de phase organique (NAPL) est prise en compte et pourra conduire aux choix d'essais spécifiques. En cas de matrice comprenant des polluants organiques ou inorganiques, les éventuels effets de synergie ne sont pas considérés dans le critère de choix des essais. Mentionnons que le type de matrice (sol ou sédiment) est considéré comme non clivant, car c'est davantage le type de lithologie que le type de matrice qui impacte sur les résultats de l'essai ;
- La complémentarité des essais qui va conduire au choix d'un ou plusieurs essais, la comparaison des résultats de différents essais permettant par ailleurs de tirer des enseignements supplémentaires à ceux fournis par chacun des essais ;
- La robustesse de l'essai : pour un même type d'essai, les essais réputés fournir des résultats davantage reproductibles seront privilégiés (i.e un essai de conformité ou de caractérisation fournit généralement des résultats plus homogènes qu'un essai de simulation) ;
- La complexité de l'essai, le budget temps et le coût : les essais retenus ont vocation à être réalisés dans le cadre d'études commerciales, avec des budget temps limités (quelques jours à quelques semaines). A ce titre, on évitera les essais de type Recherche & Développement ;
- Les procédures normalisées sont privilégiées vis-à-vis des procédures non normalisées, à contenu technique équivalent ;
- La disponibilité des prestataires : on privilégiera des essais bénéficiant de prestataires réalisant des prestations commerciales en France ;
- La place des essais de mobilité vis-à-vis de la modélisation (au sens de l'utilisation d'outils de calcul) : il s'agit en priorité d'évaluer la mobilité des polluants dans le cadre d'un essai en laboratoire, la modélisation ayant un usage optionnel comme outil d'interprétation des essais.

Prise en compte des facteurs de sensibilité aux résultats des essais

Le prestataire en charge de la réalisation et de l'interprétation des essais tout comme le maître d'ouvrage en charge de la valorisation du rapport d'essais devra prendre en compte les nombreux facteurs de sensibilité impactant potentiellement les résultats des essais :

- Le choix de l'échantillon de sol ou de sédiment pour les essais de mobilité : en quoi celui-ci est-il représentatif des hétérogénéités spatiales et temporelles de la pollution du site étudié ?
- Les conditions de prélèvement, de transport, de sous-échantillonnage et de conservation des échantillons pour l'essai, celles-ci pouvant impacter très sensiblement les résultats analytiques : pertes de matériaux solide et/ou de fluide (lors des opérations de forage, ...), pertes de polluants volatils, éventuelle biodégradation, modification des degrés d'oxydation pour les métaux, etc. Mentionnons que ces aspects sont généralement peu évoqués dans les normes relatives aux essais de mobilité ;
- Les conditions de préparation de l'échantillon pour l'essai : quartage, exclusion de la fraction granulométrique supérieure (par exemple perco 10 mm), broyage, mise en place des matériaux par couche successives pour un essai de percolation, ...
- La représentativité des conditions de l'essai vis-à-vis des conditions réelles sur le site d'étude : conditions d'essais souvent statiques, non prise en compte des aspects temporaires telles que par exemple l'infiltration d'eau météorique ou le battement de la nappe, les alternances humidification/ressuyage pour les gestions de matériaux à terre, qui peuvent considérablement augmenter le total mobilisé, etc.
- Les analyses en laboratoire sur la matrice sol/sédiment, dont les résultats sont impactés par le choix de l'aliquote prélevé (choix généralement effectué par le laboratoire) pour l'analyse des concentrations en polluants, et dont les résultats sont par ailleurs entachés d'une incertitude intrinsèque à la méthode d'analyse (souvent supérieure à 10%, voire quelques dizaines de % pour les organiques) et dépendant par ailleurs de la méthode d'analyse (c'est le cas en particulier pour les nombreuses méthodes d'analyse des hydrocarbures pétroliers). Pour les composés organiques, le choix de filtrer ou non les éluats vont également impacter sensiblement le résultat analytique.

La discussion des conditions de prélèvement et d'échantillonnage de sols n'entre pas dans le périmètre de ce rapport. Nous renvoyons pour cela le lecteur aux normes disponibles (notamment la norme NFX 31-620). Cependant, comme ces normes abordent rarement les précautions particulières à prendre pour des matrices contenant potentiellement des composés organiques sous forme de NAPL (qui représentent une bonne part des situations de sols par les composés organiques ciblés par ce rapport), rappelons ici les recommandations généralement en usage pour ces matériaux : ne pas homogénéiser l'échantillon en raison des risques de pertes de fluides (ie éviter le cartage), privilégier les méthodes de forage par sondage carotté sous gaine vis-à-vis de la tarière mécanique.

Pour les sédiments, les conditions de prélèvement et d'échantillonnage semblent moins critiques, étant a priori prélevés après leur dragage, ils sont donc forcément remaniés.

3.2 Présentation de la sélection d'essais retenus

3.2.1 Motivations du choix proposé

Les essais proposés pour la « boîte à outils » sont des essais de conformité ou de caractérisation de type paramétrique. Les essais de simulation, en particulier ceux visant à l'évaluations de la mobilité à long terme ou la faisabilité de traitement, ne sont pas couverts par le présent rapport de recommandations méthodologiques.

Conformément aux critères de choix présentés § 3.1, les essais statiques, généralement plus simples, plus reproductibles et plus rapides à mettre en œuvre sont privilégiés, tout comme les essais faisant l'objet d'une norme ou a minima d'une procédure standardisée et largement répandue (cas de l'extraction séquentielle). Néanmoins, il est retenu un essai dynamique, la percolation.

insi, pour les composés organiques, 4 essais sont proposés (Tableau 1). Pour les composés inorganiques, 5 essais sont proposés (Tableau 2) dont 3 sont communs aux composés organiques et inorganiques. Précisons qu'il ne semble pas exister de procédures spécifiques pour les pollutions mixtes organiques/inorganiques. Parmi les 5 essais, 2 sont non normalisés (contact eau/NAPL, extraction séquentielle). Ils sont présentés de façon synthétique dans les tableaux suivants. Le tableau mentionne également les durées des essais, la durée de la prestation globale (de la fourniture de l'échantillon de sol/sédiment au prestataire jusqu'à la fourniture du rapport d'essai), ainsi que le type de prestataire réalisant les différents essais. Mentionnons que généralement, seuls des prestataires spécialisés (incluant des prestations d'ingénierie) proposent une interprétation des essais.

Rappelons que ces essais sont applicables indifféremment pour les sols et les sédiments hormis la percolation où deux normes distinctes (très légèrement différentes) sont disponibles et retenues ici.

Tableau 1 – Caractéristiques des essais retenus pour les composés organiques

Nom de l'essai	Essais statiques			Essais dynamiques
	Lixiviation réglementaire NF EN 12457-2	Test de capacité de neutralisation acide (ANC) - EN 14429	Contact NAPL/eau (Guide CIDSIR, 2005)	Percolation en colonne – NF CEN/TS 14405 et ISO/TS 21268-3
Objectifs principaux	Fournir des valeurs opposables à des seuils, conçue pour l'admission en centre de stockage	Evaluer le comportement acido-basique de la matrice et l'effet éventuel du pH sur la mobilité des polluants (même si cet essai a été strictement développé pour les polluants inorganiques)	Estimer les concentrations d'équilibre dans l'eau pour une pollution multi-composés, en cas de présence de NAPL	Evaluer l'évolution dans le temps du transfert matrice/eau Evaluer les cinétiques de dissolution en cas de présence de NAPL
Durée de l'essai	24 h	48 h	# 7 j	# 25 j (L/S=10, 7 fractions) dont durée dépendante de la masse de matrice dans la colonne
Durée totale (essai et rapport d'essai)	# 7 j	# 15 j	# 15 j	# 35 j
Prestataire	Laboratoire commercial	Prestataire spécialisé	Certains laboratoires commerciaux	Théoriquement laboratoire commercial, mais la plupart sous-traite aux Pays-Bas qui utilise une petite colonne de 5 cm de diamètre que nous déconseillons. Prestataire spécialisé de préférence
Interprétation des essais	Non fournie (si ce n'est la confrontation aux seuils)	Doit être fournie	Généralement non fournie	Non fournie par les labos commerciaux mais doit être fournie par les prestataires spécialisés

Tableau 2 - Caractéristiques des essais retenus pour les composés inorganiques

Nom de l'essai	Essais statiques			Essais dynamiques
	Lixiviation réglementaire NF EN 12457-2	Test de capacité de neutralisation acide (ANC) - EN 14429	Extraction séquentielle (Tessier et al., 1979)	Percolation en colonne - NF CEN/TS 14405 et ISO/TS 21268-3
Objectifs principaux	Fournir des valeurs opposables à des seuils, conçue pour l'admission en centre de stockage	Évaluer le comportement acido-basique de la matrice et les effets du pH sur la mobilité des polluants Formuler des hypothèses quant à la présence des phases minérales auxquelles sont liés les polluants Base pour l'identification de l'assemblage minéral utilisé pour la modélisation	Comprendre la mobilité des polluants (i) selon les phases associées et (ii) selon leur comportement aux conditions physico-chimiques	Évaluer les concentrations à l'équilibre (eau interstitielle) Évaluer une fraction extractible en fonction d'un L/S donné (associé à une échelle de temps) Estimer la dynamique du flux de polluant émis en fonction du L/S
Durée de l'essai	24 h	48 h	# 7 j	# 25 j (L/S=10, 7 fractions) dont durée dépendante de la masse de matrice dans la colonne
Durée totale (essai et rapport d'essai)	# 7 j	# 15 j	# 15 j	# 35 j
Prestataire	Laboratoire commercial	Prestataire spécialisé	Certains laboratoires commerciaux	Théoriquement laboratoire commercial, mais la plupart soustraite aux Pays-Bas qui utilise une petite colonne de 5 cm de diamètre que nous déconseillons. Prestataire spécialisé de préférence
Interprétation des essais	Non fournie (si ce n'est la confrontation aux seuils)	Doit être fournie	Généralement non fournie	Non fournie par les labos commerciaux mais doit être fournie par les prestataires spécialisés

Complémentarité entre les essais

Les résultats des essais menés dans le cadre de la Tâche 3 ont montré d'une part l'intérêt de chacun des essais ainsi que leur complémentarité. Cette complémentarité s'illustre d'une part en termes de fractions mobilisées selon les caractéristiques des essais (rapports L/S, conditions chimiques représentatives de contraintes d'exposition ou de principes de traitement, ...) et d'autre part en termes de contrôle des concentrations par le pH. On note en particulier l'importance de se reporter à la courbe d'ANC pour vérifier si le relargage est contrôlé par la solubilité des espèces ou si on est vraiment en conditions dynamiques (ce qui peut conditionner l'exploitation des résultats de percolation par exemple). Les résultats montrent en particulier que la lixiviation réglementaire conduit dans la plupart des cas à des valeurs qui correspondent à la courbe ANC à pH naturel, c'est à dire à la zone de plus faible relargage. Cet essai ne constitue donc nullement une maximalisation du relargage. Une vision plus large du relargage nous semble donc tout à fait justifié.

Par ailleurs, l'application à titre exploratoire du test ANC sur le sol pollué par des HAP montre l'influence significative du pH sur les concentrations en éluats. Ce résultat original mériterait d'être approfondi dans un cadre autre que celui de cette étude.

3.2.2 Lixiviation réglementaire NF EN 12457-2

Cet essai est l'application de la norme EN 12457-2 « Caractérisation des déchets - Lixiviation - Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues - Partie 2 : Essai en bûchée unique avec un rapport liquide-solide de 10 l/kg et une granularité inférieure à 4 mm (sans ou avec réduction de la granularité) », développé pour l'admission des déchets en site de stockage par le CEN TC292.

3.2.2.1 Matériel et méthodes

Les échantillons sont lixiviés par de l'eau déminéralisée selon un ratio liquide/solide de 10 L/kg MS. Ce test en batch est réalisé dans des flacons en polypropylène de 1 L, sous agitation sur éluteur rotatif au rythme de 10 rpm, pendant 24 heures. Il peut être utile dans certaines situations de le mettre en œuvre sur trois replicats.

3.2.2.2 Discussion

Dans le cas d'une pollution par des composés organiques comprenant une phase NAPL, les conditions de l'essai peuvent générer une émulsion eau/NAPL qui peut biaiser les résultats des analyses d'éluat. Pour ce faire, on veillera à une agitation lente et à une observation visuelle de l'éluat du flacon échantillonné.

3.2.3 Capacité de neutralisation acide (ANC) – EN 14429

3.2.3.1 Matériel et méthodes

Le test consiste à mettre en contact différentes prises d'essai d'un échantillon selon un rapport L/S de 10 L/kg MS avec des lixiviants contenant des quantités prédéfinies d'acide (HNO_3) ou de base (NaOH) pour obtenir des valeurs stationnaires de pH au terme de la période d'extraction. Chaque solution est ajoutée en trois étapes au début de l'essai. Au moins 8 valeurs de pH sont obtenues, couvrant au minimum la plage de pH de 4 à 12 (valeurs incluses), dont le pH naturel, de telle façon que la différence entre deux valeurs consécutives ne dépasse pas 1,5 unité pH.

3.2.3.2 Résultats attendus

Cet essai permet par l'analyse des éluats à différentes valeurs de pH d'évaluer la capacité d'un matériau à neutraliser une certaine quantité d'acide ou de base, et de déterminer l'influence du pH sur la solubilisation des espèces chimiques inorganiques. Le résultat principal de cet essai est l'évaluation de la stabilité chimique du matériaux (influence du pH sur la lixiviation) et la détermination de la fraction mobilisable d'une espèce chimique en fonction d'un pH donné et à un temps de contact optimal permettant d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Les mécanismes réactionnels mis en jeu lors du test ANC peuvent être traduits par un modèle géochimique.

3.2.3.3 Discussion

Cet essai a été développé initialement pour évaluer la capacité de neutralisation acido-basique des matériaux cimentaires. Il est très riche d'information pour les matrices minérales polluées par des polluants inorganiques sensibles au pH (métaux amphotères en particulier). Pour chaque composé analysé dans les éluats, il permet de connaître les zones de maximum de mobilité (zones acides en général pour les cations mais basiques pour les amphotères) et la zone de plus faible solubilité, donc de plus faible impact environnemental (aux environs de $\text{pH} = 9$ pour le plomb par exemple).

Il permet de plus d'apprécier la capacité tampon de la matrice et, en utilisant les courbes de solubilité à l'équilibre des composés, d'émettre des hypothèses quant aux phases minéralogiques majeures (contrôlant le pH) et mineures (contrôlant la mobilité des éléments métalliques traces) à l'aide d'un logiciel de géochimie (de type PhreeqC).

Cet essai, développé pour les composés inorganiques, peut aussi se révéler intéressant pour les composés organiques, le retour d'expérience de la tâche 3 de l'étude montrant des concentrations en HAP dans les éluats variant d'un facteur supérieur à 10 entre $\text{pH} = 4$ et $\text{pH} = 12$.

3.2.4 Percolation en colonne - NF CEN/TS 14405 et ISO/TS 21268-3

3.2.4.1 Les normes CEN/TS 14405 et ISO/TS 21268-3

La norme européenne CEN/TS 14405 (Leaching behaviour tests-Up-flow percolation test (under specified conditions) - Essai de comportement à la lixiviation-Essai de percolation à écoulement ascendant (dans des conditions spécifiées)) est préconisée pour la caractérisation de la lixiviation des composants inorganiques des déchets granulaires par un essai de percolation d'eau à écoulement ascendant.

La norme ISO/TS 21268-3 (2007) a été adaptée à partir de la CEN/TS14405, afin d'être appliquée aux sols et sédiments dans plusieurs situations :

- Matériaux non traités dans des scénarii de percolation (mise en décharge, matériau excavé, etc.)
- Matériaux traités mais qui conservent une forme granulaire
- Dans le cadre de la caractérisation du comportement géochimique du matériau et l'étude des mécanismes de relargage.

Ces deux normes étant identiques hormis le lixiviant utilisé, elles sont décrites et discutées ici de façon conjointe. Dans la norme CEN/TS 14405, le lixiviant est de l'eau déminéralisée. Dans la norme ISO/TS 21268-3, le lixiviant normalement utilisé est l'eau déminéralisée avec 0,001 mol/l de CaCl_2 . Cependant, l'utilisation d'autres lixiviats est envisageable pour simuler des conditions particulières. L'utilisation de CaCl_2 vise à minimiser l'influence de la force ionique très basse de l'eau déminéralisée qui sinon se traduirait par une déstructuration du sol avec libération de fines et de matières organiques associées. L'utilisation de la norme ISO/TS 21268-3 est plus particulièrement recommandée pour les essais sur des composés organiques.

3.2.4.2 Matériels et méthodes

L'essai est prévu pour des matériaux ayant une granularité inférieure ou égale à 4 mm pour au moins 95 % de la masse totale. Un concassage peut être effectué si la fraction granulométrique supérieure à 4 mm dépasse 5%. Des colonnes en verre ou en plastique ayant une hauteur de remplissage d'environ 30 ± 5 cm et un diamètre interne de 5 cm (ancienne norme néerlandaise) ou 10 cm (pratique générale) sont théoriquement possibles mais nous préconisons les colonnes de 10 cm de diamètre, plus représentatives, surtout dans le cas de matrices hétérogènes, et avec moins d'effets de bord. Le compactage à appliquer sur le matériau est également standardisé (échantillon introduit par couches successives), cela permet d'avoir une conductivité hydraulique au débit imposé et également une meilleure comparaison entre matrices.

Le système est initialement équilibré. Après saturation en eau de la colonne, l'eau est laissée en contact (sans renouvellement) avec le sol sur une durée d'au moins deux jours (3 jours est préconisé). La recirculation de cette eau en boucle fermée est recommandée pour garantir une bonne homogénéité et l'atteinte de l'équilibre. L'atteinte des conditions stationnaires est contrôlée par des mesures régulières de pH. L'écart de pH entre deux prélèvements doit être inférieur à 0,5 unité.

Une fois les conditions stationnaires atteintes, le débit de la pompe est réglé à un débit constant (de l'ordre de 50 ml/h pour une colonne de 10 cm). L'éluat est recueilli en plusieurs fractions en fonction du ratio liquide/solide (L/S), en vue des analyses. 7 fractions sont collectées correspondant à un ratio L/S de 0,1 - 0,2 - 0,5-1- 3- 5 et 10. En plus du dosage des composés ciblés par l'essai, d'autres paramètres tels que le pH, la conductivité électrique, le COD et le potentiel redox peuvent être mesurés.

La durée de l'essai correspondant à l'atteinte du ratio L/S = 10, est généralement proche de 20 à 25 jours et dépend de la masse de la matrice dans la colonne. La norme permet des écarts en matière de taille d'échantillon, de volume d'éluat ou d'ajustement de débit pour des matériaux à faible conductivité.

3.2.4.3 Résultats attendus

Cet essai permet par l'analyse du premier percolat (L/S = 0,1) d'évaluer les concentrations à l'équilibre (eau interstitielle), ce qui correspond au terme source initial qui sera injecté dans le milieu naturel. C'est cette valeur qui correspond au C_0 de la Directive Décharge.

Le résultat principal reste toutefois l'évaluation de la fraction extractible en fonction d'un L/S donné en cumulé. Le rapport L/S de 10 est souvent assimilé par simplification à une échelle de temps qui pourrait correspondre à 100 ans d'exposition dans un scénario où le rapport L/S serait de 0,1 (100 L d'eau par tonne de matrice). Il faut utiliser ces extrapolations avec la plus grande prudence car l'exposition dans

le milieu naturel a généralement un caractère fortement transitoire, en particulier pour les matériaux gérés à terre ou des sols en place localisés dans la zone non saturée. Il se produit donc en réalité des phénomènes de relaxation pendant les périodes d'alternance entre deux épisodes pluvieux, au cours desquels le milieu poreux se recharge, conduisant à des relargages plus importants que dans un régime permanent comme dans la colonne. Par ailleurs, les effets des gaz ne sont pas pris en compte (oxydation, carbonatation), ni les phénomènes biologiques.

L'essai permet de plus d'estimer la dynamique du flux instantané de polluant émis en fonction du L/S.

3.2.4.4 Discussion

Dans les deux normes, il est précisé que le premier percolat correspond à l'état d'équilibre local pour la plupart des composés. Une attention particulière sera portée ici sur les matrices comprenant une phase NAPL pour lesquels l'état d'équilibre n'est généralement pas atteint dans les essais de percolation. Les conditions d'écoulement dans l'essai en colonne ne reproduisent généralement pas la réalité des écoulements sur le site étudié. Dans les essais de percolation, un flux ascendant est utilisé et l'essai est effectué en conditions de saturation constante en eau. Ces simplifications sont nécessaires pour rendre les essais répétables et les utiliser à des fins de comparaison, mais elles peuvent générer des résultats différents de la réalité.

Tamissage et concassage

Les deux normes mentionnent que l'essai est prévu pour des matériaux ayant une granularité inférieure ou égale à 4 mm pour au moins 95 % de la masse totale et qu'un concassage peut être effectué si la fraction granulométrique supérieure à 4 mm dépasse 5%. Dans ce contexte, il est recommandé a minima que les informations suivantes soient décrites dans le rapport d'essai :

- opération éventuelle de tamissage avec le diamètre correspondant et le pourcentage de refus pondéral. Point d'attention supplémentaire : préciser si un éventuel pré-tamissage a été réalisé sur le site (enlèvement des blocs, ...), ce qui peut également impacter la concentration en polluants dans la matrice et les échanges matrice/eau ;
- opération éventuelle de concassage, et si oui, à quel diamètre.

L'interprétation des essais devra prendre en compte ces pré-traitements éventuels, tout comme l'impact de l'homogénéisation des matériaux (compactage). Il pourra être utile d'estimer la perméabilité à l'eau de la colonne et de la comparer avec la perméabilité de la matrice sur site.

Dans certaines situations, il pourra être utile de fournir au laboratoire d'essai des échantillons de sols/sédiments non remaniés prélevés dans des conditions les plus représentatives des conditions du site (carottage sous gaine, ...), ce qui nécessite un dialogue préalable entre le prestataire en charge des prélèvements d'échantillons sur le site et le laboratoire d'essai afin d'adapter éventuellement les embouts de colonne au diamètre des gaines. Dans une telle situation, l'essai est réalisé directement sur la gaine fournie au laboratoire. Une adaptation du protocole est nécessaire (pas de compactage ni de saturation du milieu, ...). Ce choix peut impacter de façon significative les résultats de l'essai.

Composés volatils

Les deux normes mentionnent que cet essai n'est pas adapté aux composés qui sont volatils dans les conditions ambiantes. Ce qui peut générer des pertes par volatilisation, en priorité au début de l'essai (avant saturation en eau de la colonne), notamment pour les HAP les plus volatils (en priorité le naphthalène).

Spécificités de l'essai pour des composés organiques

Pour les essais avec des composés organiques, il est par ailleurs recommandé d'évaluer l'opportunité d'ajouter une substance chimique permettant de bloquer les éventuelles réactions de biodégradation, la littérature montrant que ce mécanisme peut impacter significativement les résultats des essais pour des composés organiques biodégradables sous des conditions aérobies (en particulier les hydrocarbures pétroliers).

3.2.5 Contact NAPL/eau (Guide CIDISIR, 2005)

Cet essai a été formalisé, mis en œuvre et comparé à d'autres essais de mobilité dans le cadre du projet de recherche CIDISIR² (Côme et al., 2005) relatif à l'évaluation des cinétiques de dissolution de composés organiques dans un milieu poreux. Il concerne des sites d'étude pour lesquels de la phase organique (NAPL) est disponible (typiquement de la phase organique flottant au toit de la nappe, récupérable dans un puits). Le protocole est décrit dans le guide issu du projet CIDISIR.

3.2.5.1 Matériel et méthodes

Un flacon de 2.2 L est rempli d'eau ultra-pure, puis 100 mL de NAPL sont déposés lentement sur la phase aqueuse à l'aide d'une pipette, afin d'éviter la formation d'une émulsion. Une faible agitation, par barreau aimanté, est maintenue à 100 tours/min pendant toute la durée de l'essai (7 j) pour homogénéiser l'eau et éviter la formation d'un gradient de concentration. Les flacons sont placés sous une hotte ventilée à 20°C. La réalisation de trois essais (réalisés selon le même protocole) permet d'étudier la répétabilité du transfert à l'eau, mais n'est pas indispensable dans la mesure où ces essais sont généralement bien reproductibles. Les flacons sont conçus de façon à ne pas présenter de ciel gazeux, ce qui risquerait d'induire des pertes par volatilisation. L'essai est mené à l'abri de la lumière pour éviter toute photooxydation des composés aromatiques, qu'ils soient dissous dans l'eau ou présents dans la phase NAPL.

Avant tout prélèvement, une purge de quelques mL d'eau est réalisée pour supprimer le volume mort du robinet. Des prélèvements sont réalisés à différents temps, par exemple à $t = 10 \text{ min}$, 1 h, 3 h, 6 h, 24 h, 48 h, 72 h, 7 j. Les échantillons sont prélevés avec une seringue de 50 mL et répartis dans des flacons de 15 mL (3 flacons sont prélevés pour chaque prélèvement). Pour éviter tout risque de pertes de composés organiques, il ne doit y avoir aucune bulle d'air dans les flacons échantillonneurs. Ceux-ci sont fermés par un bouchon en silicone téflonné et conservés au réfrigérateur à 4°C pour éviter toute volatilisation, avant d'être analysés.

3.2.5.2 Résultats attendus

Les résultats fournis par l'essai sont les concentrations dans l'eau en composés organiques à l'équilibre avec la phase NAPL.

La comparaison de ces concentrations mesurées avec les concentrations théoriques calculées à l'aide de la loi de Raoult et des fractions molaires des composés dans la phase NAPL permet d'estimer les biais éventuels induits par les conditions de l'essai. La comparaison de ces concentrations d'équilibre avec les concentrations mesurées sur le site d'étude peut ensuite permettre d'estimer les cinétiques d'échange sur le site.

3.2.5.3 Discussion

Le retour d'expérience acquis sur ces essais montre que les résultats sont bien reproductibles et que la réalisation de l'essai ne pose pas de difficulté technique particulière.

Une attention particulière doit cependant être portée à la conservation des échantillons d'éluat avant analyse (risque de fuites gazeuses dans le cas de composés volatils). En revanche, les risques de pertes par volatilisation durant l'essai sont considérés comme marginaux du fait de l'importance de la quantité de polluant mobilisé (100 mL de NAPL) et de la courte durée de l'essai. Il en est de même concernant les risques de pertes par biodégradation.

Mentionnons également que le ratio NAPL/eau impacte la cinétique de dissolution et donc le temps pour atteindre la concentration d'équilibre. Le protocole proposé avec 100 mL de NAPL pour 2.2 L d'eau est fondé sur différents essais avec des ratios NAPL/eau différents.

² RITEAU/CIDISIR. Quantification des Cinétiques de Dissolution sur Sites Réels. BURGEAP (coordonnateur), CEA, IFP, IMFS, IMFT. 2002-2005.

3.2.6 Extraction séquentielle (procédure Tessier et al. , 1979)

L'objectif principal des extractions séquentielles est l'évaluation de la géochimie des polluants inorganiques dans une matrice solide, sur la base de l'étude de leur comportement dans des conditions spécifiques. Il s'agit d'extractions successives avec des réactifs et conditions d'extraction (temps de contact, pH, pE, etc.) différents. A chaque étape, les éluats sont analysés. La répartition relative des métaux dans les différents éluats renseigne sur le type d'extractant qui a mobilisé le métal, et permet de déduire le type de phase porteuse. Ces extractions ont été développées pour des sédiments et ont été reprises ensuite par de nombreux auteurs pour d'autres matrices dont les sols.

3.2.6.1 Matériel et méthodes

La procédure de Tessier et al., (1979) est l'une des procédures d'extractions séquentielles couramment utilisée pour l'analyse des éléments traces à comportement cationique présents dans les sols et sédiments. A partir de cinq extractions successives, cette procédure permet de distinguer quatre fractions (ou compartiments) plus une résiduelle :

- La fraction échangeable (F1) par extraction dans une solution électrolyte fort à pH neutre ($MgCl_2$). Il s'agit ici de déterminer les espèces métalliques liées à la phase solide du sol par des liaisons de faible énergie (de type adsorption non spécifique par attraction électrostatique)
- La fraction liée aux carbonates (F2) par l'attaque d'acide faiblement complexant (acide acétique) permettant d'extraire les espèces métalliques précipitées avec les carbonates
- La fraction liée aux oxydes de fer et de manganèse (F3) par extraction dans une solution de réactifs réducteurs ou complexants (dithionite, hydroxylamine, acétate...)
- La fraction liée à la matière organique et aux sulfures (F4) par attaque avec des réactifs oxydants (H_2O_2), qui vont contribuer à dégrader et/ou solubiliser la matière organique du sol et les sulfures, les espèces métalliques associées étant ainsi libérées dans la phase liquide
- La fraction résiduelle (F5) qui n'est dissoute que par des acides forts et peut contenir des silicates, certains oxydes et la matière organique résistante. La fraction résiduelle peut être déduite par différence entre les quantités obtenues lors des quatre étapes précédentes ou bien par une mise en solution par fusion alcaline ou par attaques acides.

3.2.6.2 Résultats attendus

Cet essai permet d'obtenir les quantités des espèces chimiques inorganiques extraites à partir de la dissolution sélective des différentes phases constitutives d'un matériau. En mesurant ces quantités, il est possible de mettre en évidence le rôle des phases minéralogiques dans la mobilité et/ou la rétention d'un élément. Les résultats sont exprimés sous forme de concentrations absolues (mg/L) et relatives.

3.2.6.3 Discussion

Si les résultats des extractions séquentielles sont souvent présentés comme un fractionnement des éléments traces métalliques par rapport aux phases minérales, les études référencées concluent que les types d'extraction ne sont pas sélectives d'une phase minérale spécifique et que cette répartition entre phases est plus ou moins juste selon le type d'élément étudié. L'interprétation devrait donc être d'avantage orienté sur le type d'extractant utilisé. Cependant, ces techniques, utilisées en parallèle d'autres méthodes de caractérisation des solides ou essais de lixiviation, apportent des informations utiles.

Les exactions séquentielles effectuées généralement pour caractériser une matrice apportent des informations sur la mobilité des polluants mais peuvent également renseigner sur la faisabilité d'un type de traitement. En effet, identifier le type de solution qui extrait d'avantage un polluant peut donner des indications sur la pertinence d'une extraction chimique.

Concernant la modélisation, la simulation des essais seuls est peu pratiquée mais au niveau de la spéciation l'analyse des solutions d'extraction est utile pour interpréter les résultats. Les informations obtenues par les essais sont souvent prises en compte dans les modèles géochimiques. Les extractions séquentielles sont donc un support valide pour orienter le choix de l'assemblage minéral d'un modèle géochimique.

3.2.7 Discussion et recommandations supplémentaires

3.2.7.1 Rapport d'essai

Le contenu minimal recommandé pour le rapport d'essai est le suivant :

- Les conditions de préparation des échantillons pour l'essai (tamisage, concassage, ...) et de conservation des échantillons et des éluats avant envoi pour analyse ;
- La description détaillée du protocole d'essai mis en œuvre : géométrie/volumes des équipements (en particulier pour les essais en colonne le diamètre, souvent 5 ou 10 cm, voire s'il l'on sort de la norme pour produire de plus grands volumes de percolats pour l'analyse), les pré-traitements éventuels, les volumes/masses des matrices, la durée de l'essai, les normes analytiques pour l'estimation des concentrations dans les lixiviats, les paramètres de suivi de l'essai (contrôle des débits, du pH, de la température, ...), des photos du montage expérimental et des matériaux ;
- Les résultats d'analyse des éluats : dates et références des échantillons, concentrations en polluants avec leur incertitude et leur limite de quantification. Les résultats sont transmis sous format excel en vue de leur exploitation. Le rapport devra également préciser si les éluats ont été filtrés ou non, la présence de colloïdes en absence de filtration pouvant générer des résultats sensiblement différents ;
- Le suivi des paramètres durant l'essai (pH, redox, débit, ...).

Rappelons par ailleurs que les normes contiennent déjà des exigences très précises en matière de rapport d'essais (même si toutes les informations ne sont pas toujours fournies par le laboratoire dans le rapport d'essai).

3.2.7.2 Mécanismes mis en œuvre dans les essais par rapport aux conditions de terrain

Vis-à-vis des conditions de mobilité des polluants sur un site, les mécanismes pris en compte ou non dans les essais de la « boîte à outils » (qui rappelons-le, ne comprennent pas d'essais de simulation) sont les suivants :

- La convection (de l'eau) : seul l'essai de percolation permet de prendre en compte ce mécanisme, mais généralement de façon peu représentative vis-à-vis des conditions de site (matériau reconstitué, compacté et tamisé, écoulements d'eau 1D forcés, milieu saturé) ;
- La dispersion hydrodynamique : aucun essai de la « boîte à outils » ne permet de caractériser ce mécanisme ;
- La désorption : ce mécanisme est pris en compte dans tous les essais hormis le contact NAPL/eau, mais dans des conditions plus ou moins éloignées des conditions de site. Mentionnons par ailleurs que pour les matériaux comprenant une phase NAPL, les éluats analysés rendent compte de la somme des mécanismes de dissolution et de désorption (souvent minoritaires vis-à-vis de la dissolution) ;
- La dissolution des composés organiques (transfert NAPL/eau) : ce mécanisme est considéré spécifiquement dans le contact NAPL/eau, mais impacte également les concentrations des éluats des essais de lixiviation réglementaire, d'essai ANC et de percolation avec des biais potentiels (émulsion NAPL/eau, ...) ;
- La dissolution des composés inorganiques (dissolution des phases minérales) est considérée dans l'ANC, l'extraction séquentielle et la percolation ;
- La biodégradation : ce phénomène n'est évalué dans aucun essai de la « boîte à outils ». La biodégradation, dont les cinétiques sont généralement nettement plus lentes que les transferts sols-sédiments/eau, est peu susceptible d'impacter significativement les concentrations des éluats, sauf éventuellement pour les essais de percolation (durée plus longue, conditions d'échange matrice solide / eau plus favorables). En conséquence, pour les essais de percolation sur des polluants organiques, selon les composés étudiés et les concentrations, il est préconisé l'ajout d'un composé chimique pour bloquer tout processus éventuel de biodégradation. La mise en œuvre d'essais spécifiques de sensibilité des matrices à l'activité biologique aérobie ou anaérobie peut aussi être proposée par certains prestataires spécialisés ;
- La volatilisation : ce phénomène n'est évalué dans aucun essai de la « boîte à outils », mais il peut impacter tous les essais concernant des matériaux comprenant des polluants volatils (en particulier le naphthalène dans cette étude). Des recommandations sont formulées dans les protocoles d'essai afin de limiter au mieux les pertes par volatilisation ;

- les réactions géochimiques : ces réactions sont prises en compte dans certains essais pour les composés inorganiques (ANC, extraction séquentielle), mais leur étude détaillée nécessite des essais complémentaires à ceux proposés dans la « boîte à outils ».

3.2.7.3 Réalisation d'essais de simulation

Les essais retenus pour la « boîte à outils » permettent de caractériser la mobilité à un temps T dans des conditions spécifiques. Pour étudier l'impact à moyen/long terme de la pollution in situ ou évaluer la faisabilité d'un traitement de sols ou de sédiments, il est nécessaire de mettre en œuvre des essais de simulation.

Evaluation à long terme

Bien que l'essai de percolation ne permette pas de simuler tous types de scénarios, il est cependant souvent utilisé par commodité pour l'évaluation des quantités mobilisées ou des dynamiques d'échange à long terme de certains scénarios (mise en décharge, valorisation en Travaux Publics, lessivage par les eaux souterraines, etc.). Un essai en colonne peut en effet permettre d'estimer la mobilité à moyen/long terme en adaptant le débit de l'essai voire la nature du lixiviant pour simuler au mieux les conditions du site étudié. De façon générale, il conviendra de retenir un compromis acceptable entre le débit souhaitable et la durée de l'essai.

Un essai de percolation de longue durée peut également permettre, sous certaines conditions (contrôle des bilans de masse, suivi d'indicateurs spécifiques, ...) d'évaluer le mécanisme de biodégradation.

En revanche, cet essai ne permet pas d'estimer d'autres mécanismes tels que la dispersion hydrodynamique ou les hétérogénéités des propriétés des matériaux, pour lesquels des essais dans une géométrie 3D (lysimètres ou site) de taille métrique à décamétrique sont généralement nécessaires.

Essais de traitement des sols ou sédiments

Bien que l'ANC et l'extraction séquentielle permettent d'intuire la réactivité des matrices et de certains polluants à des conditions physico-chimiques imposées (acido-basiques, oxydo-réductrices), l'étude de la faisabilité de traitement, qui n'entre pas dans le périmètre de cette étude, nécessite généralement des essais spécifiques en laboratoire (statiques ou dynamiques) ou sur site.

Ces essais font l'objet de guides et de normes. Mentionnons en particulier :

- Pour les essais de traitabilité des sols pollués : l'outil SELECDEPOL et le projet ESTRAPOL³ qui décrivent des essais en laboratoire et sur site pour plusieurs dizaines de techniques de dépollution in situ et sur site ;
- Pour des essais concernant les matériaux de construction : dans l'hypothèse où le résultat du traitement vise la production de produits de construction, on pourra vérifier leur qualité environnementale en se référant à la norme CEN/TS 16637-1:2014 qui encadre le choix d'essais orientés vers l'étude du relargage dans le sol et/ou les eaux des substances dangereuses ;
- En ce qui concerne la traitabilité des sédiments, de nombreux travaux sont disponibles dans la littérature, en particulier sur le site Cap sédiments (<http://cap-sediments.fr>). La plupart des filières visées appartiennent au domaine du BTP. Les essais de faisabilité sont de deux ordres : géotechniques et mécaniques pour qualifier les propriétés d'usage des matériaux obtenus (résistance mécanique à la compression, traction, érosion, gel/dégel, conditions agressives, ...) d'une part et environnementales d'autre part, en référence également ici à la norme CEN/TS 16637-1:2014 pour la sélection de l'essai de lixiviation approprié.

³ ESTRAPOL : projet co-financé par l'ADEME, et conduit par le consortium PROVADEMSE/BURGEAP/ENOVEO/SUEZ relatif aux essais de traitabilité des sols (fin 2017-début 2019)

4 Quel usage des outils de modélisation ?

4.1 Motivations

Les outils de modélisation proposés pour la « boîte à outils » sont conçus comme des outils d'aide à l'interprétation des essais en laboratoire décrits dans le §3. Par interprétation, on entend la compréhension des processus physiques et/ou chimiques en jeu, avec une confrontation des données mesurées avec les résultats de simulation.

Pour les essais statiques, il est proposé au mieux un seul outil de modélisation par type d'essai. En revanche, pour les essais dynamiques avec des composés organiques, il est proposé des éléments méthodologiques pour aider au choix d'un outil de calcul et à sa mise en œuvre en fonction d'une schématisation donnée et d'un objectif d'étude. La déclinaison de la schématisation selon le type de polluants et de fonctionnalités à prendre en compte se traduit par la construction d'un logigramme comprenant des modèles physiques auxquels sont associés une liste ouverte de logiciels. Pour un même modèle physique, le choix d'un logiciel dépend alors souvent de contingences non techniques, en particulier la disponibilité et la maîtrise du logiciel par le prestataire en charge de l'étude.

4.2 Présentation de la sélection d'outils de calcul retenus

Les polluants pris en compte, dont le choix est structurant pour la construction des modèles physiques et l'identification d'outils de calcul, sont d'une part différentes familles de composés organiques (Hydrocarbures Aliphatiques (HC-ali), Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et Polychlorobiphényles (PCB), et d'autre part des composés inorganiques (cations et oxyanions).

Rappelons également que la mobilité des sols et sédiments concernent ici uniquement les transferts dans l'eau. La phase gazeuse est donc exclue. En revanche, compte tenu des propriétés des polluants organiques, la phase NAPL (phase organique) est prise en compte, ainsi que le transfert NAPL/eau (dissolution).

La présentation des outils de calcul est structurée comme suit :

- **La modélisation d'essais statiques**, pour évaluer, sans transport de masse, les mécanismes réactifs des polluants (dissolution, désorption, ...) en fonction des paramètres testés (température, pH, Redox, ...). Ces outils de calcul, utiles pour comprendre les mécanismes réactifs, peuvent également être utilisés pour construire des bases de données de paramètres thermodynamiques valorisés pour les outils de calcul dédiés aux essais dynamiques. On distingue ici :
 - les composés organiques : les approches calculatoires proposées ont trait d'une part aux essais de lixiviation statiques mais également à l'interprétation d'essais d'équilibre NAPL/eau et de concentrations dans les sols ;
 - les composés inorganiques : les réactions entre espèces chimiques sont abordées par les lois de spéciation chimique. Les processus chimiques pris en compte sont la spéciation, l'adsorption/désorption, les échanges d'ions, l'oxydation/réduction, la précipitation/dissolution.
- **La modélisation d'essais dynamiques**, pour évaluer le transfert des polluants dans l'eau en tenant compte à la fois du transport de masse et des mécanismes réactifs. Cette approche permet généralement de simuler des conditions de mobilité plus proches des conditions réelles de transfert. C'est également à ce niveau que peuvent être réalisées des simulations prospectives, permettant à partir d'une calibration du modèle, d'extrapoler les résultats des essais à différents termes temporels à une autre échelle spatiale (typiquement celle du site d'étude) et/ou dans différentes conditions aux limites ou imposées. Les essais de mobilité concernés ici sont les essais de percolation avec des composés organiques.

4.2.1 Modélisation d'essais statiques

4.2.1.1 Composés organiques

Les outils de calcul proposés sont d'une part la Loi de Raoult et d'autre part le logiciel OREOS

Loi de Raoult

La Loi de Raoult décrit le comportement des solutés dans un mélange diphasique NAPL/eau à l'équilibre. Elle prédit que la concentration d'un soluté dans une des phases du mélange peut être obtenue à partir de la concentration du soluté dans la deuxième phase.

A l'équilibre, le potentiel chimique de chaque composé est identique pour toutes les phases. La loi de Raoult, pour laquelle la phase liquide pure est considérée comme l'état standard, montre que l'activité (a_i) de chaque soluté dans un mélange diphasique liquide-liquide à l'équilibre est uniforme dans les deux phases et peut être exprimée de la façon suivante :

$$a_i = x_{ia} \times \gamma_{ia} = x_{ih} \times \gamma_{ih}$$

Avec :

x_{ia} et x_{ih} : les fractions molaires des solutés dans chaque phase

γ_{ia} et γ_{ih} : les coefficients d'activité du composé i respectivement dans la phase aqueuse (a) et dans la phase NAPL (h).

La solution exacte de cette équation nécessite l'utilisation de la fraction molaire et des coefficients d'activité à l'équilibre, c'est-à-dire lorsque les deux solvants sont saturés. En pratique, le coefficient d'activité, dans une phase non-polaire, est généralement pris égal à 1. Ce coefficient d'activité, source majeure d'erreur, n'est pas un paramètre facilement accessible.

Les propriétés d'un mélange complexe de composés organiques sont déterminées par les propriétés de ses composants purs et de leurs concentrations dans le mélange. Cette affirmation est valable, à condition de supposer le comportement de chaque composé dans le mélange comme idéal.

Avec ces hypothèses, le comportement du NAPL, en contact avec une phase aqueuse, peut être prédit en utilisant l'expression simplifiée issue de la loi de Raoult :

$$C_{ia} = x_{ih} \times S_i$$

Avec :

C_{ia} : la concentration du composé en phase aqueuse à l'équilibre avec la phase NAPL (mg/L)

S_i : la solubilité aqueuse du composé pur (mg/L)

x_{ih} : la fraction molaire du composé dans la phase NAPL

N'ayant pas accès aux coefficients d'activité, nous utiliserons la notion de facteur α^* , lequel intègre à la fois le coefficient d'activité et un biais éventuel induit par les conditions de l'essai :

$$\alpha^* = \frac{C_{ia}'}{C_{ia}}$$

Avec :

C_{ia}' : la concentration réelle du composé i mesurée dans la phase aqueuse

C_{ia} : la concentration théorique fournie par la loi de Raoult du composé en phase aqueuse à l'équilibre avec la phase NAPL

OREOS

OREOS est un logiciel commercial (<http://www.oreos-software.com/>) qui permet de calculer à l'aide de relations d'équilibre thermodynamique la répartition des polluants dans les différentes matrices de l'échantillon à partir des mesures de concentrations en polluants organiques dans un échantillon de sols ou de sédiments : sol (sorbé), eau (dissous), éventuellement NAPL en considérant un échantillon dans la zone saturée (avec en plus la phase gazeuse en considérant un échantillon dans la zone non saturée). Les calculs fournissent ainsi une concentration en polluant dissous dans l'eau et adsorbé dans les sols/sédiments ainsi que la présence/absence de NAPL et la saturation/composition de NAPL.

Les spécificités de ce logiciel analytique sont les suivantes :

- l'influence de la température est prise en compte via une base de données de corrélations des paramètres physico-chimiques avec la température ;
- la variation de la densité des phases aqueuse et gazeuse est prise en compte en fonction de la composition de la phase NAPL ;
- la base de données, modifiable, rassemble les paramètres physico-chimiques et leurs corrélations à la température pour environ 130 composés ;
- l'effet cinétique des transferts entre phases est considéré pour rendre compte de transferts plus lents que dans la situation d'équilibre thermodynamique. Ce qui se traduit par des concentrations dans les phases aqueuse ou gazeuse plus faibles que les concentrations d'équilibre ;
- un algorithme de calcul performant, permettant le traitement de plusieurs centaines d'échantillons dans un temps très court (généralement quelques secondes) ;
- une interface conviviale, une compatibilité complète des fichiers d'entrée et de sortie avec un tableur et des outils d'aide à l'interprétation (graphiques, tableaux et analyse statistique) permettent une utilisation simple du logiciel.

Mentionnons qu'un logiciel au contenu fonctionnel proche de OREOS est disponible (NAPLator, développé sous Excel et distribué depuis 2003). La comparaison des deux logiciels sur différents cas-test a cependant montré des résultats sensiblement différents qui s'expliquent par la méthode de calcul des fractions molaires des composés dans le NAPL pour NAPLator, laquelle présente une erreur dans l'expression de la densité du NAPL générant une estimation erronée de la saturation en NAPL. Par ailleurs, la composition molaire du NAPL est déterminée à partir des concentrations totales en polluants dans les sols, ce qui génère des erreurs importantes en cas de faibles concentrations (Chastanet *et al.*, 2012)). Pour ces raisons, ce logiciel n'est pas recommandé ici.

4.2.1.2 Composés inorganiques

La conceptualisation du comportement à la lixiviation d'une matrice minérale comporte la détermination de l'assemblage minéral (ensemble des phases minérales représentative d'un matériau) et le modèle réactionnel permettant la description de leur comportement à la lixiviation. L'objectif de la modélisation est de prédire la réponse des matériaux étudiés à différents processus de lixiviation. L'assemblage minéral comporte uniquement les phases susceptibles de réagir au contact de l'eau.

La formalisation mathématique du modèle comportemental est établie à l'aide d'un logiciel de calcul. Avant tout choix du type de logiciel, il convient de définir l'objectif de la modélisation et de développer un modèle conceptuel. Les différents logiciels commerciaux disponibles peuvent avoir des méthodes numériques différentes mais sont tous basés sur les mêmes modèles chimiques et de transport. En principe, les résultats de simulation ne devraient donc pas être grandement influencés par le choix du logiciel utilisé.

Les essais de lixiviation fournissent des informations liées à des conditions expérimentales spécifiques, fixées par les procédures ou les normes. Les calculs thermodynamiques et cinétiques, sur la base d'une connaissance théorique de la composition minéralogique d'une matrice ou d'un assemblage, permettent d'étudier les phases solides contrôlant le relargage des ETM. Toutefois, la modélisation nécessite une phase de calage (calibration) sur les données de l'essai, puis une phase de validation sur les données expérimentales.

L'essai considéré ici est principalement l'ANC dont l'analyse des éluats renseigne sur les concentrations dans des solutions considérées à l'équilibre (à minima en termes de pH) en fonction d'une gamme de pH obtenue par ajouts de différentes quantités de NaOH ou de HNO₃ pour des pH respectivement au-dessus et en dessous du pH naturel. La modélisation de l'ANC est une étape importante pour définir un assemblage minéral qui représente au mieux la matrice d'étude. L'assemblage identifié, une fois validé, pourra être utilisé dans la modélisation de tests dynamiques (voir conditions et réserves plus bas).

La modélisation des résultats de l'extraction séquentielle est peu pratiquée. Toutefois, les modèles d'adsorption de surface développés pour décrire la répartition des métaux entre les différentes phases réactives du sol ou de la solution du sol peuvent être utilisés pour simuler les résultats des différentes fractions de l'essai. Ces modèles décrivent les interactions/complexations des métaux avec une des surfaces réactives du sol ou de sa solution (matière organique, argiles, oxydes de fer, oxydes de manganèse, etc.)

Les interactions des métaux avec les oxydes de fer amorphes (HFO), les oxydes de manganèse amorphes (HMO) et la matière organique sont généralement décrites grâce au modèle « two site » surface complexation Diffuse Double Layer » (DDL ; Dzombak et Morel, 1990) et aux paramètres génériques publiés pour une large gamme de conditions expérimentales par Dzombak et Morel (1990) pour HFO et par Tonkin et al. (2004) pour HMO. Le modèle de la double couche diffuse comprend une couche de surface où les ions sont liés de manière spécifique et l'existence d'une couche diffuse de contre-ions permettant de compenser la charge de surface.

Les réactions chimiques généralement incluses dans les logiciels sont les échanges ioniques, les réactions d'oxydoréduction, l'adsorption/désorption et la complexation de surface. La plupart des logiciels permettent aussi la prise en compte de la précipitation et la dissolution de phases minérales et du gaz, ainsi que la possibilité de fixer certains paramètres (pH, pe) ou l'activité d'un élément.

Pour que les équilibres puissent être calculés, les données thermodynamiques doivent être connues. La plupart des logiciels contiennent des bases de données des principales espèces aqueuses, gazeuses et minérales. Ces bases de données peuvent normalement être modifiées et complétées selon les exigences.

Pour la modélisation du transfert des éléments inorganiques dans les sols et/ou les sédiments, les paramètres suivants doivent être considérés :

- Les conditions géochimiques du milieu (pH, Eh, force ionique, ...)
- Les phases minérales pouvant contrôler la solubilité des polluants
- La compétition avec les autres polluants et les ions majeurs en solution pour les sites de sorption
- La formation des solutions solides contenant des éléments traces
- Le choix d'un modèle physique (ie somme de fonctionnalités physico-chimiques et d'une géométrie) et d'un logiciel associé, en fonction des principaux mécanismes réactifs et du type de milieu considérés, mais également en fonction des connaissances et de la disponibilité d'un logiciel. Le choix de la base de données thermodynamiques est également déterminant. Bien que pour la plupart des logiciels, les bases de données sont modifiables, il est recommandé de choisir dès le départ la base de données correspondant au mieux au cas d'étude, afin d'assurer une meilleure cohérence des constantes réactionnelles.

Les critères de sélection pour le logiciel recommandé ici sont la (relative) simplicité d'application, la gratuité (disponibilité en ligne) et l'importance du retour d'expérience de la communauté scientifique et de prestataires appliqué au domaine de l'étude. Ainsi, le choix s'est porté sur le logiciel PhreeqC (Parkhurst et Appelo, 1999).

PhreeqC est un logiciel dédié aux calculs géochimiques en systèmes triphasiques (liquide, solide, gaz). Ces calculs chimiques (spéciations chimiques des différents éléments) peuvent être couplés avec un module de transfert de matière (convection, dispersion, diffusion) pour simuler un transport réactif 1D en milieu poreux, saturé ou non, soumis à un régime hydrique constant. Le principal objectif est d'apporter une aide dans la compréhension et la prédiction du comportement de systèmes complexes au sein desquels un ensemble de réactions en solution, de dissolutions, de précipitations de minéraux et de phénomènes de sorption de surface ont lieu. Deux types d'approches sont proposés : soit en considérant que l'équilibre thermodynamique est atteint, soit en introduisant des cinétiques pour les différentes réactions de dissolution/précipitation et d'oxydoréduction.

4.2.2 Modélisation d'essais dynamiques

4.2.2.1 Composés organiques

Sont décrits ici des logiciels permettant de simuler des essais dynamiques, en priorité des essais de percolation et éventuellement d'essais 3D (lysimètres, site) dans le cadre de la discussion d'un changement d'échelle essai de percolation / site d'étude. En termes de fonctionnalités mathématiques, les logiciels comprennent tous un tronc commun de transport de masse (convection, dispersion hydrodynamique) et des termes réactionnels variables selon les polluants et la schématisation retenue. Au regard des objectifs de ce rapport, le transport de masse ne concerne que la phase eau, la phase gazeuse étant négligée et la phase NAPL, si elle est présente, est considérée immobile.

En termes logiciels, on distingue les solutions analytiques (1D, paramètres homogènes) des codes numériques (1D à 3D, paramètres hétérogènes), ainsi qu'un entre-deux, les solutions semi-analytiques.

L'objectif principal ici est de fournir des éléments d'aide à la décision pour le choix et la mise en œuvre d'un logiciel compte tenu des polluants à prendre en compte, de la schématisation considérée et des objectifs de la modélisation. La démarche méthodologique proposée, formalisée sous forme de logigramme, comprend 4 étapes successives :

- **étape 1 : schématisation**, correspondant à une réduction de la situation réelle, par essence complexe (en l'occurrence l'essai de mobilité) en termes de choix de polluants, de mécanismes, de géométrie, de conditions aux limites, ... Cette étape n'est pas développée ici ;
- **étape 2 : analyse des fonctionnalités** nécessaires au modèle physique au regard de la schématisation. Les fonctionnalités considérées ici comprennent des mécanismes physiques si mais également des aspects liés à la géométrie du domaine ou aux logiciels (analytiques vs numériques) ;
- **étape 3 : choix du modèle physique** correspondant à la combinaison de différentes fonctionnalités ;
- **étape 4 : choix du logiciel** en fonction du modèle physique sélectionné, à partir d'une liste minimale proposée d'outils de modélisation (solutions analytiques ou codes numériques).

Le logigramme d'aide au choix d'un outil de calcul pour les polluants organiques, présenté Figure 1, comprend 4 étapes successives.

Etape 1 – Schématisation

La schématisation est l'étape préalable à tout travail de modélisation. Cette étape initiale est conduite généralement par le prestataire ou éventuellement par le donneur d'ordre ou son AMO, à partir des données disponibles et/ou à acquérir dans le cadre de l'étude et des objectifs de l'étude.

Etape 2 - Analyse des fonctionnalités

Les fonctionnalités comprennent ici 4 item :

- L'échelle spatiale, avec un choix possible entre :
 - une colonne de percolation, schématisée généralement avec une géométrie 1D, mais éventuellement en 3D
 - un lysimètre ou le site d'étude, schématisé généralement avec une géométrie 3D pour des besoins de calibration du modèle et/ou de prise en compte d'hétérogénéités spatiales de paramètres ou du transport de masse
- les mécanismes liés au transport de masse :
 - phases en présence : le système comprend a minima deux phases, le solide et l'eau, et éventuellement une troisième phase, le NAPL. La seule phase fluide en mouvement est l'eau, modélisée par la loi de Darcy. Le NAPL, s'il est présent, est considéré comme une phase immobile
 - la dispersion hydrodynamique, comprenant d'une part la dispersion mécanique et d'autre part la diffusion moléculaire. Ce mécanisme, qui est inclus dans la plupart des logiciels, n'est pas considéré comme discriminant dans le choix d'un modèle physique
- les mécanismes réactifs :
 - la sorption est considérée comme un mécanisme non discriminant, même si des formalismes mathématiques variables sont proposés selon les logiciels (Frendulich, Langmuir, modèles cinétiques, ...)
 - la dissolution est un mécanisme discriminant, lié à la présence ou pas de NAPL;
 - la biodégradation : ce mécanisme intervient généralement marginalement pour un essai de durée inférieure à quelques jours. En revanche, il peut impacter fortement les transferts matrice solide / eau pour des essais de longue durée
- l'approche calculatoire et la dimension du maillage :
 - on distingue d'une part les solutions analytiques des codes numériques ;
 - concernant les codes numériques, on distingue d'une part les codes 1D (une dimension) généralement bien adaptés à l'interprétation d'essais de percolation, des codes 2D ou 3D plus adaptés à la simulation d'essais en lysimètre ou sur site.

Les critères de choix sont ici à la fois les données disponibles, mais également le budget temps mobilisable pour l'étude de modélisation, celui-ci étant formellement lié aux enjeux et objectifs de l'étude.

Etape 3 - Choix du modèle physique

Le logigramme propose 10 modèles physiques, correspondent chacun à un ensemble de fonctionnalités choisis dans les 4 item de l'étape 2. Le choix de l'un de ces modèles physiques est à faire par le

prestataire ou éventuellement par le donneur d'ordre en regard de la schématisation. On peut distinguer 3 grands types de modèles :

- modèles 1 : approche de type solutions analytiques avec un critère discriminant de choix limité à la biodégradation (1a séquentielle, 1b non séquentielle) ;
- modèles 2 : approche numérique 1D. 4 modèles sont proposés sur la base de deux critères : le type de biodégradation (séquentielle vs non séquentielle), et la prise en compte ou non de la dissolution ;
- modèles 3 : approche numérique 3D (ces modèles peuvent donc également simuler en 2D ou en 1D si besoin).

Étape 4 - Choix du logiciel

Cette étape correspond au choix d'un logiciel capable de simuler les mécanismes correspondant au modèle physique retenu à l'étape 3. Le logigramme propose ainsi une liste ouverte de logiciels. Compte tenu des composés organiques considérés ici, la présence de NAPL, et donc du mécanisme de dissolution, peut être suspectée dans bon nombre de matériaux utilisés pour les essais. En conséquence, le choix d'un logiciel sera limité au modèle 3c et 3d. Parmi les logiciels mentionnés Figure 1, le choix s'est porté sur MODFLOW-SURFACT, basé sur le code populaire MODFLOW de l'USGS pour l'écoulement. Le logiciel non interfacé est gratuit, mais sa version interfacée est payante.

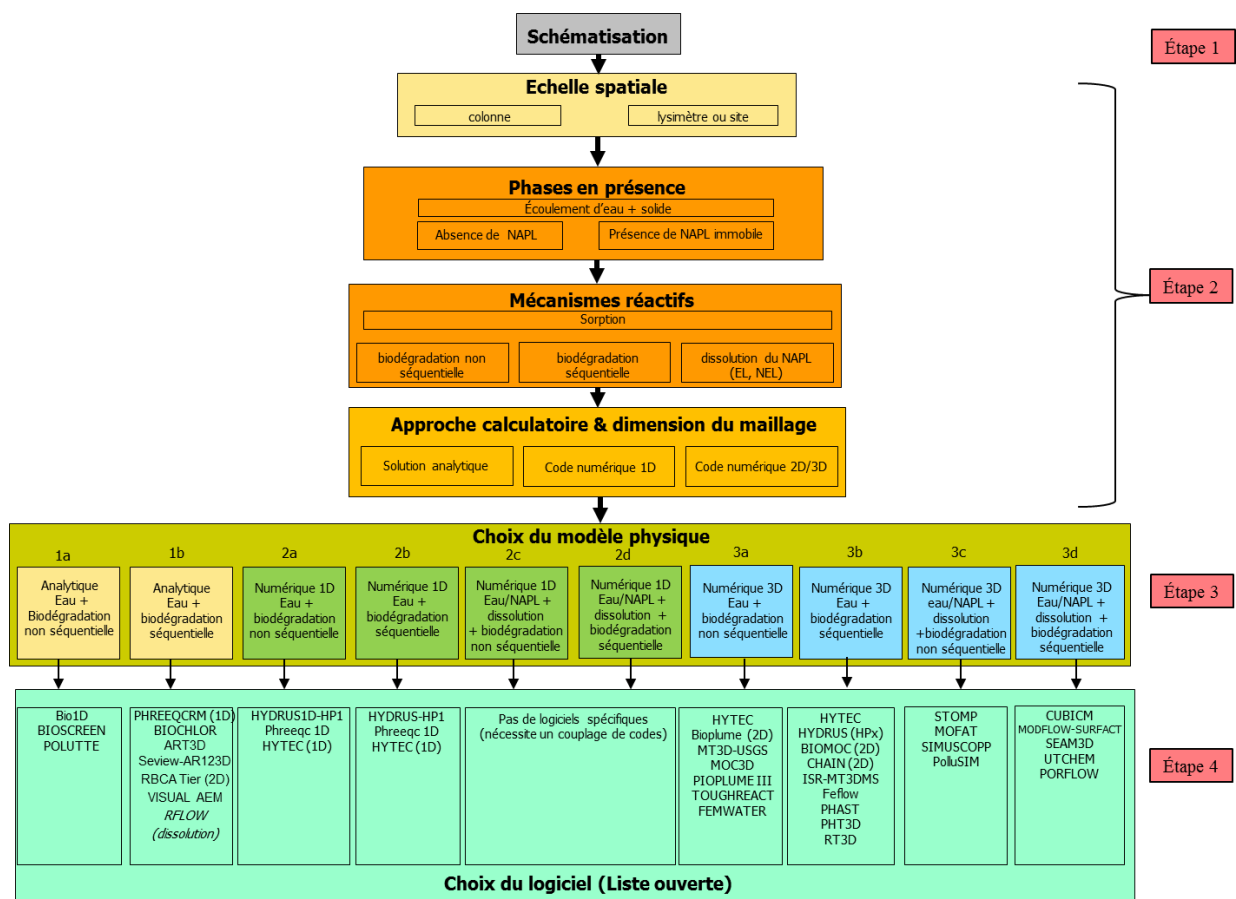


Figure 1 - Logigramme d'aide au choix d'un logiciel de modélisation des polluants organiques dans le cadre d'un essai dynamique

MODFLOW-SURFACT

Modflow-Surfact (HydroGeoLogic Inc, s.d.) est un code de calcul numérique 3D qui comprend les fonctionnalités suivantes :

- écoulements d'eau et prise en compte des phases NAPL et gaz immobiles. Prise en compte de la diminution de la saturation en NAPL en fonction du temps
- prise en compte d'un double milieu (eau mobile / eau immobile) et de fractures

- source NAPL multi-constituant
- transferts entre les phases sols / eau / NAPL / gaz, à l'équilibre et avec des cinétiques
- réactions chimiques (cinétiques simples, décroissance radioactive et réactions séquentielles)
- biodégradation avec réaction séquentielle du premier ordre pour une famille de 5 composés au maximum
- schémas numériques Différences finies avec schémas TVD.

Il est développé par HydroGeoLogic, Inc.

(http://www.waterloohydrogeologic.com/software/modflow_surfact/modflow_surfact_ov.htm)

4.2.2.2 Composés inorganiques

La mobilité des polluants inorganiques depuis une matrice de type sol ou sédiment dans l'environnement est la résultante d'un grand nombre de mécanismes.

Le premier de ces mécanismes est la dissolution des phases minérales porteuses des éléments considérés comme importants, soit parce que leur dissolution va contrôler le contexte physico-chimique de la solution lixivante, donc contrôler la dissolution des éléments sensibles à ce contexte (en particulier les métaux lourds) tels les carbonates ou les composés alcalins, soit parce qu'ils sont considérés comme polluants, même si leur présence n'est la plupart du temps connue que sur la base du contenu total élémentaire (c'est-à-dire non significatif de la fraction mobilisable). Il est à noter que cette dissolution suppose le contact avec le lixiviant, ce qui n'est pas toujours le cas même en milieu « saturé » (en eau) puisqu'il suppose que toutes les phases soient accessibles et que l'eau ait eu le temps de se mettre à l'équilibre avec ces phases, y compris dans la microporosité du matériau. Ceci explique les raisons pour lesquels les experts français ayant contribué aux travaux du TC292 ont insisté pour obtenir une première phase de mise à l'équilibre des colonnes de percolation (avec recirculation du lixiviant recommandée et contrôle de l'atteinte des conditions stationnaires).

Certains polluants vont également être adsorbés sur d'autres phases, et la matière organique de la matrice va jouer aussi un rôle important pour certaines phases.

Puis interviennent les phénomènes de transport dans le milieu poreux dont la prise en compte suppose qu'on puisse le caractériser (par des études de traçage notamment). La complexité du système va croître, puisque qu'au fur et à mesure que des composés vont être mis en solution et se déplacer, le contexte physico-chimique va évoluer (a minima en termes de pH et de potentiel d'oxydo-réduction, mais aussi de force ionique), influant sur la solubilisation des phases minérales sensibles (la plupart) et déplaçant les équilibres.

Au-delà de la matrice, quand le terme source sort de la zone d'émission pour entrer dans la zone de transport et d'impact (pour reprendre les 3 termes de la définition de l'écocompatibilité de l'ADEME), la mobilité sera dépendante d'autres paramètres comme la perméabilité du milieu, la géochimie (qui peut conduire à des re-précipitations par exemple), la dilution avec les eaux naturelles (de nappe en particulier, avec ses propres propriétés hydrodynamiques et de chimie).

Cette grande complexité explique pourquoi très peu de travaux mettent en œuvre une modélisation complète de cette problématique qui reste très largement du domaine de la recherche sur des cas d'études particuliers par des équipes très spécialisées et non pas du domaine d'études « clés en main » comme le sont les objectifs de ce rapport.

Signalons tout de même que le logiciel préconisé pour la modélisation des essais statiques, PhreeqC (Parkhurst et Appelo, 1999) dispose d'un module de transport rudimentaire 1D (ce qui peut être suffisant si l'on se limite au transport dans une colonne de percolation). La principale limite de PhreeqC pour ce couplage chimie/transport réside dans le fait que dès que le système est en mouvement, les cinétiques de dissolution de chacune des phases vont intervenir. Or même dans le cas où l'on a correctement identifié ces phases (ce qui est loin d'être toujours le cas), on ne connaît pas ces cinétiques.

Certains logiciels plus ambitieux et aussi plus complexes à mettre en œuvre ont été développés dans ce but, tel que HYTEC (Steeffel *et al.*, 2015; van der Lee *et al.*, 2003). On peut citer aussi les possibilités de couplage entre PhreeqC et des logiciels de transport tel que PHAST ou HYDRUS ((Parkhurst *et al.*, s.d.; Šimůnek *et al.*, 2018).

5 Références

- Blanc, C., Lefevre, F., Boissard, G., Scamps, M. et Hazebrouck, B. (2012). Guide de réutilisation hors site des terres excavées en technique routière et dans des projets d'aménagement. BRGM/RP-60013-FR. 53 p.
- Boissard, G., Bellenfant, G., Blanc, C., Guyonnet, D. et Merly, C. (2012). Guide d'utilisation de l'outil HYDROTEX. Réutilisation hors site des terres excavées en technique routière et dans des projets d'aménagement. BRGM/RP-60227-FR. 76 p.
- Chastanet, J., Kaskassian, S., Côme, JM. (2012). Développement d'un outil de calcul de la répartition de la phase organique dans les sols. Programme ADEME/INNOV'R n°0941C1161. 66 p.
- Côme, J. M., Burghoffer, P., Danquigny, C., Emonet-Gauthier, A., Getto, D., Haeseler, F., Kaskassian, S., Le Roux, F., Quintard, M., Razakarisoa, O., Schäfer, G. (2005). CIDISR - Quantification des cinétiques de dissolution sur sites réels (hydrocarbures pétroliers et dérivés halogénés). Guide méthodologique. Ministère de la Recherche. 72 p.
- DGPR (2017) Guide de valorisation hors site des terres excavées issues de sites et sols potentiellement pollués dans des projets d'aménagement (11/2017).
- DGPR (2017). Note Ministérielle du 19/04/2017 et son annexe Méthodologie nationale de gestion des sites pollués.
- Dzombak DA and Morel FMM (1990). Surface complexation modelling hydrous ferric oxide. John Wiley & sons, New York.
- HydroGeoLogic Inc (s.d.) MODFLOW-SURFACT. Reston. <https://www.hgl.com/softwareproducts-old/modflow-surfact/>
- Parkhurst, D., Kipp, K., Engesgaard, P. et Charlton, S. (s.d.) PHAST - A Program for Simulating Ground-Water Flow, Solute Transport, and Multicomponent Geochemical Reactions, U.S. Geological Survey. ed, Techniques and Methods 6–A8. U.S. Geological Survey-Techniques and Methods 6–A8.
- Parkhurst, D. L., et Appelo, C. A. J. 1999. *User's guide to Phreeqc (version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. Water-Resources Investigations Report 99-4259, Denver, Colorado, USA.
- Šimůnek, J., Šejna, M. et Genuchten, M. T. van (2018). New Features of the Version 3 of the HYDRUS (2D/3D) Computer Software Package. *Journal of Hydrology and Hydromechanics*, vol. 66, n°2, p. 133-142.
- Steeffel, C. I., Appelo, 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., Šimůnek, J., Spycher, N., Yabusaki, S. B. et Yeh, G. T. (2015). Reactive transport codes for subsurface environmental simulation. *Computational Geosciences*, vol. 19, p. 445-478.
- Tessier, A, Campbell, P. G. C. et Bisson, M. (1979) Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, vol. 51, n°7, p. 844-851.
- van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V. et Goblet, P. (2003) Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. *Computers and Geosciences*, vol. 29, p. 265-275.