

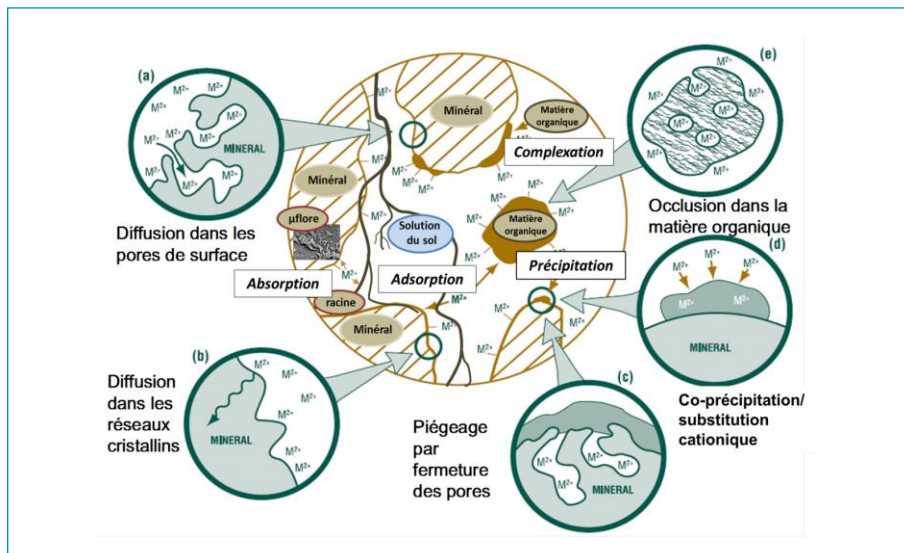
Caractérisation de la mobilité des ETM dans la zone non saturée du sol



Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

1

Une complexité qu'il faut appréhender



Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Du recul acquis sur site vers le guide

- Echantillonnage : pertinence, manipulation, évaluation et qualité données - Illustration sur site 1 (Philippe Bataillard, BRGM)
- Quels sont les apports des expériences en batch et en colonnes pour la mise en évidence et la modélisation des mécanismes de relargage des ETM ? Exemple du Site 3 (Julien Michel, INERIS)

Du recul acquis sur site vers le guide

- Facteurs de contrôle de la mobilité des ETM : Exemple du site 1 et du site 5 (Elicia Verardo, BRGM)
- Utilité des tests de vieillissement : Exemple du site 2 (Thomas Deschamps)
- Présentation du guide (Philippe Bataillard, BRGM)



Echantillonnage: pertinence, manipulation, évaluation et qualité des données

Illustration sur site 1

BRGM: Valérie Guérin, Philippe Bataillard, Elicia Vérardo

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012 5


L'échantillonnage - Rappel

On distinguera:

- **L'échantillonnage « préliminaire » ou non orienté** ou de exploratoire
- **l'échantillonnage orienté** qui vise à vérifier une hypothèse de fonctionnement.

La norme **NF ISO 10381-1** fait la distinction. L'intérêt du phasage dans le cas d'un site industriel est présenté dans la partie 5.

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012 6



Echantillonnage non orienté

« Echantillonnage dans le cadre d'une évaluation des dangers ou des risques »

- Détaillé dans la norme NF ISO 10381-1 qui est largement reprise dans le guide « diagnostic d'un site pollué » annexe de la méthodologie nationale de gestion des SSP
- Principe de base: préparer une **stratégie d'échantillonnage** cohérente avec les objectifs de l'investigation
- Cette stratégie dépend:
 - ✓ Des objectifs de l'étude,
 - ✓ Des informations préliminaires disponibles,
 - ✓ Des conditions présentes sur le site.

Norme NF ISO 10381 - Qualité du sol - Échantillonnage

L'ISO 10381 comprend 6 parties :

- ✓ Partie 1: Lignes directrices pour l'établissement des **programmes** d'échantillonnage
- ✓ Partie 2: Lignes directrices pour les **techniques** d'échantillonnage
- ✓ Partie 3: Lignes directrices concernant la **sécurité** de l'échantillonnage
- ✓ Partie 4: Lignes directrices pour les procédures d'investigation des **sites naturels, quasi naturels et cultivés**
- ✓ Partie 5: Lignes directrices concernant l'investigation relative à la contamination du **sol des sites urbains et industriels**
- ✓ Partie 6: Lignes directrices pour la collecte, la manipulation et la conservation de sols destinés à une étude en laboratoire des **processus microbiens aérobies**

Modèle d'échantillonnage normatif

- Le modèle d'échantillonnage repose sur :
 - ✓ la distribution probable des constituants du sol pour chaque zone du site,
 - ✓ la manière dont les substances chimiques ont été introduites dans le sol.



- **A ce stade de l'étude, il ne s'agit pas d'échantillonnage orienté.**

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

9

Problématique site 1

Objectif : Garantir sur le long terme le respect de l'autorisation de rejet d'As dans la rivière.



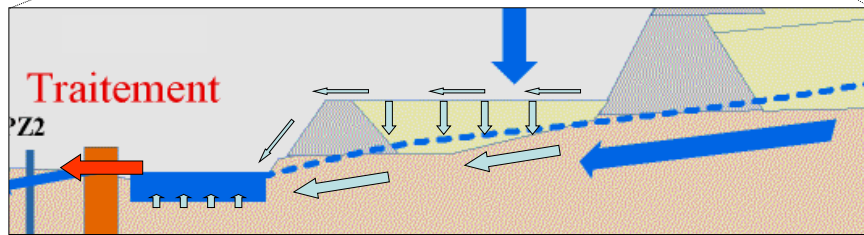
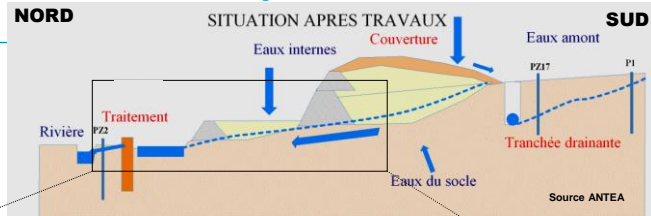
Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

10

Elaboration du schéma conceptuel

Le SC est établi sur la base des résultats de l'échantillonnage non orienté et l'étude de l'historique du site.



Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine



Les observations de terrain montrent l'engorgement en eau en surface et des signes d'oxydoréduction du fer.

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

12



Les fosses (4 au total) vont confirmer la présence d'un horizon imperméable au dessus de l'altérite très perméable.

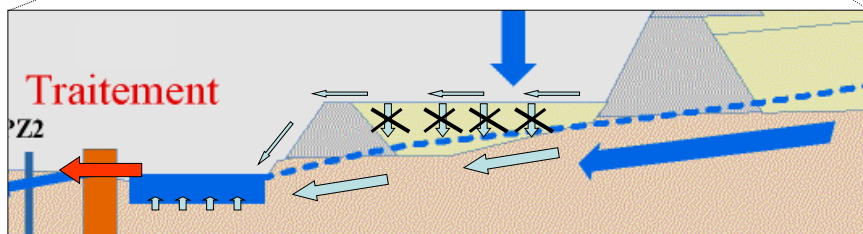
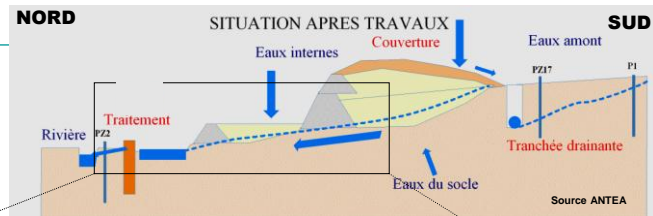
A noter: **norme NF EN ISO 25177** – Qualité du sol – Description du sol sur le terrain

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

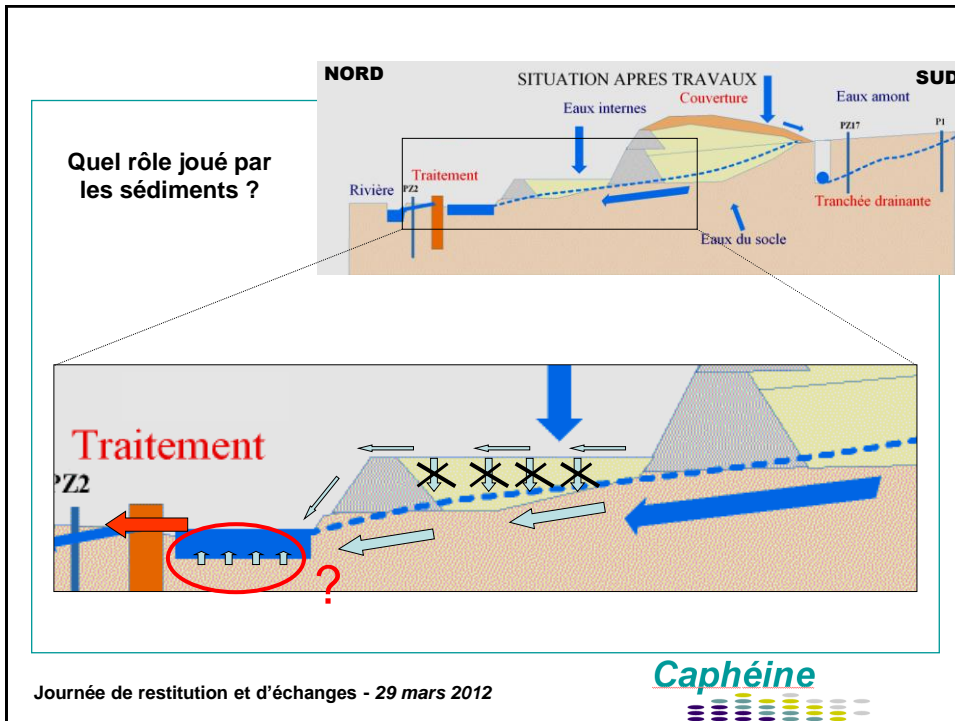
13

Par conséquent la voie de transfert vertical de As est éliminée.



Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine



Résultats de l'électrochimie

échantillons	Horizon	pH	T (°)	Eh (mV)
Fosse A	0-30 cm	4.94	16.8	155
Fosse A	30-80 cm	6.08	16.8	149
Fosse A	80-190 cm	5.94	15.8	274
Fosse B	0-30 cm	4.79	16.7	507
Fosse B	30-80 cm	6.07	16.7	289
Fosse B	80-190 cm	5.81	16.7	453
Fosse C	0-25 cm	4.45	16.8	540
Fosse C	25-135 cm	6.14	16.8	106
Fosse C	135-190 cm	5.45	16.8	333
Fosse D	0-25 cm	6.44	15.6	362
Fosse D	25-105 cm	6.64	15.6	194
Fosse D	105-190 cm	6.59	15	154

Tableau 3: pH, T° et EH des échantillons de sols prélevés dans les fosses.

échantillons	Profondeurs	pH	T (°)	Eh (mV)
A	0-5 cm	-	13.8	155
B	0-5 cm	6.63		220
B	10-15 cm			153
C	0-5 cm	6.5	13.9	171
C	10-15 cm	6.27		218
D	0-5 cm	6.33	13.7	224
D	10-15 cm	6.68	13.9	99

pH, T° et Eh des échantillons de sédiment

14/10/2010

Comité d'utilisateur

Caphéine

17



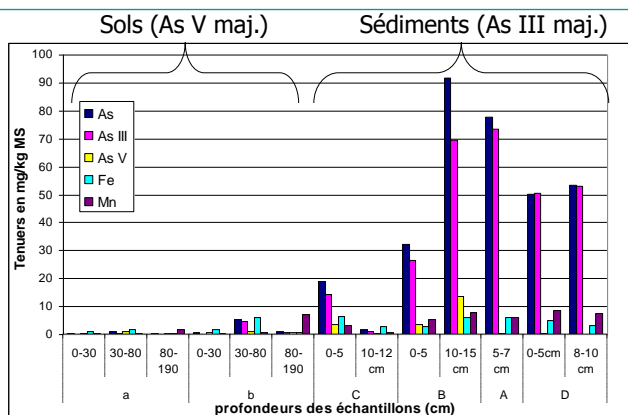
Lixiviation des échantillons sur site et séparation des solutions sur résine pour détermination de la spéciation de As

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

18

Caractérisation des sols et des sédiments



Lixiviation des sols et des sédiments à l'eau déminéralisée

L'As des sols de la ZNS n'est pas hydrosoluble à la différence de celui des sédiments.



Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

Conclusion

- La ZNS n'est pas une source d'As compte tenu de la configuration du site, au contraire elle présente les conditions favorables à sa fixation. As présent dans le bassin provient essentiellement des drains issus du confinement, des sédiments et des eaux souterraines.
- L'établissement du schéma conceptuel permet de justifier l'échantillonnage ainsi que les paramètres à mesurer.
- La ZNS peut être étudiée efficacement si les **mesures sur le terrain sont plus systématiques et complètes (manipulation limitée)**.
- **La qualité et la représentativité des données est appréciée sur la base des écarts entre les répliqués d'une même zone définie préalablement.**

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine









Mise en évidence et modélisation des mécanismes de relargage des ETM

Apports des expériences en batch et en colonnes pour le site 3




INERIS : Claire Rollin, Julien Michel

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012 21

Présentation du site 3

- Contexte
- Scénario de fonctionnement
- Expériences à réaliser pour la compréhension des mécanismes


22

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Présentation du site 3

- Usine de traitement de bois et de poteaux pour des lignes téléphoniques et électriques
- Démarrage des activités en 1929
- Succession de plusieurs procédés de traitement
 - mercure
 - créosote
 - cuivre, chrome, arsenic (CCA)
- As dans le cadre de CAPHEINE

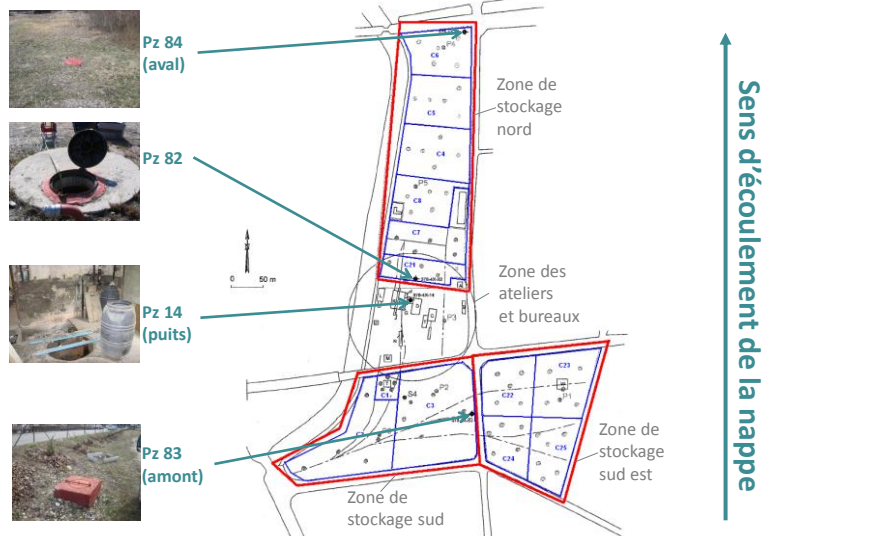


Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

23

Présentation du site 3 Superficie : 13 000 m²

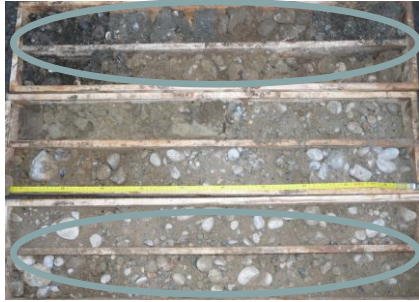


Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

24

Présentation du site 3

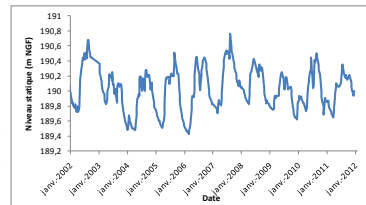


Lithologie

- 2 à 3 m de matériau limono-sablo-argileux
- Alluvions grossières

Toit de la nappe (sur site)

- 6 m en hautes-eaux
- 7 m en basses-eaux



Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

25

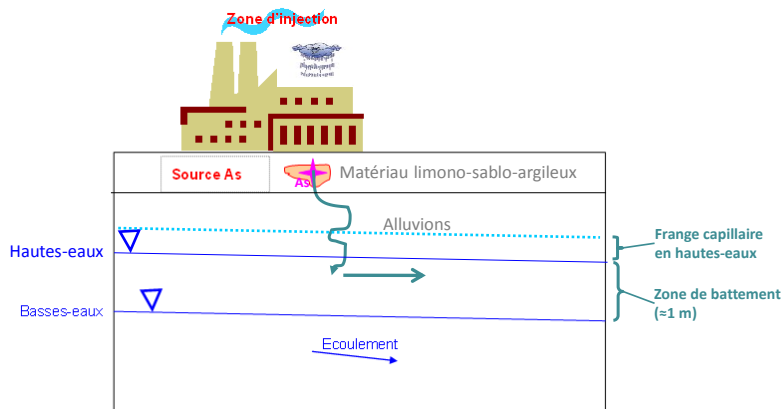
Scénario de fonctionnement

Source de pollution en As

à l'amont immédiat du puits de l'usine (Pz 14) entre 2,5 et 3 m de profondeur

Corrélation C_{As}

en Pz 14 et niveau statique



Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

26

Expériences réalisées

Quels objectifs ?

- Mettre en évidence les mécanismes gouvernant le relargage de l'As
- Donner des pistes de gestion



Quels échantillons ?

- **Matériau limono-sablo-argileux contaminé en As** (200 – 250 mg/kg)
le prélèvement a été séparé en deux échantillons **M1 et M2**, qui subissent des essais différents
- **Alluvions** : échantillon **G**

Expériences réalisées

Quelles expériences pour quels échantillons ?

Batch	➡	Lixiviation normalisée	➡	M1, M2, G
	↗	Simulation d'infiltration (épisode pluvieux)	➡	M1
Colonnes	➡	Simulation de remontée de nappe	➡	M2
	↘	Infiltration (partie supérieure de la ZNS) Remontée de nappe	➡	G

Expériences en batch

Normes 21268-1 et 21268-2

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

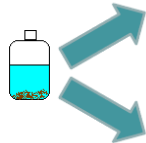
Caphéine

29

Mobilité de l'As dans le contexte actuel du site – Tests en batch

Test de lixiviation normalisé en batch - principe

détermination d'un K_D sur la base de la désorption (Normes 21268-1 et 21268-2, L/S = 2 et 10)



M1 : eau déminéralisée

M2 : $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $2,5 \cdot 10^{-3}$ M

▪ désorption de l'As à partir du matériau limono-sablo-argileux

G, As 62 mg/L, L/S = 10

▪ sorption de l'As sur alluvions

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

30

Mobilité de l'As dans le contexte actuel du site – Tests en batch

Test de lixiviation normalisé en batch - résultats

Solution lixiviante	M1		M2	
	Eau déminéralisée		Ca(NO ₃) ₂ 2,5 10 ⁻³ M	
L/S	L/S = 2	L/S = 10	L/S = 2	L/S = 10
pH	8,7	8,9	8,9	8,9
K _D (L/kg)	165	151	495	566

Pour M1 et M2, on constate que

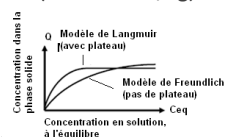
- le rapport L/S a peu d'influence sur la désorption de l'As
- le choix de la solution lixiviante a une influence sur la désorption de l'As

La littérature donne des valeurs de K_D de 1,9 à 1 500 L/kg

- on constate une capacité de rétention moyenne pour M1 et M2 (151 à 566 L/kg)
- on note une capacité de rétention faible pour G (2 L/kg)

L'utilisation du K_D présente

- des avantages : rapidité, facilité, bonne première approche
- des limites : dépendant des conditions dans lesquelles il a été



Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

31

Mobilité de l'As dans le contexte actuel du site – Tests en batch

Définition du modèle conceptuel

Composition minéralogique et élémentaire des échantillons

Revue bibliographique sur la rétention de l'As dans les sols

Résultats des expériences en batch

- adsorption de l'As(V) sur Fe(OH)₃ (amorphe) (ferrihydrite)
- relargage contrôlé par l'équilibre de sorption de l'As(V) sur Fe(OH)₃
- pH contrôlé par la calcite

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

32

Mobilité de l'As dans le contexte actuel du site – Tests en batch

Modèle numérique : modélisation géochimique

(mol/L)	L/S = 10 L/kg			L/S = 2 L/kg		
	M1	M2	Modélisé	M1	M2	Modélisé
pH	8,93	8,87	8,16	8,62	8,90	7,99
[C]	1,40×10 ⁻²	6,48×10 ⁻⁴	7,65×10 ⁻⁴	1,21×10 ⁻³	8,91×10 ⁻⁴	5,41×10 ⁻⁴
[Cl]	1,13×10 ⁻⁴	8,18×10 ⁻³	1,00×10 ⁻³	6,21×10 ⁻⁴	8,20×10 ⁻³	1,00×10 ⁻³
[Na]	2,09×10 ⁻⁴	2,17×10 ⁻⁴	1,19×10 ⁻³	3,26×10 ⁻⁴	3,78×10 ⁻⁴	2,64×10 ⁻³
[Fe]	<3,5×10 ⁻⁷	<3,5×10 ⁻⁷	2,57×10 ⁻⁸	<3,5×10 ⁻⁷	<3,5×10 ⁻⁷	2,53×10 ⁻⁸
[Ca]	5,24×10 ⁻⁴	2,40×10 ⁻³	9,19×10 ⁻⁴	1,15×10 ⁻³	2,99×10 ⁻³	2,15×10 ⁻³
[As]	1,67×10 ⁻³	5,86×10 ⁻⁴	7,14×10 ⁻⁴	1,62×10 ⁻³	6,74×10 ⁻⁴	2,63×10 ⁻³
[Sj]	--	--	1,07×10 ⁻⁴	--	--	1,06×10 ⁻⁴
[As sorbed]	3,09×10 ⁻⁴	3,20×10 ⁻⁴	3,44×10 ⁻⁴	1,61×10 ⁻³	1,62×10 ⁻³	1,73×10 ⁻³
Total [As]	3,26×10 ⁻⁴	3,26×10 ⁻⁴	3,51×10 ⁻⁴	1,63×10 ⁻³	1,63×10 ⁻³	1,76×10 ⁻³

- Code utilisé : PHREEQC
- Modèle conceptuel précédemment défini

Modèle en bon accord avec les résultats expérimentaux

- Prise en compte des principaux mécanismes par le modèle conceptuel

Différences mesures/modélisation

- Les minéraux identifiés en DRX n'ont pas tous été pris en compte. Ils ne jouent pas un rôle sur la rétention de l'As mais ont une influence sur la géochimie de la solution du sol

Expériences en colonne

Non normalisées

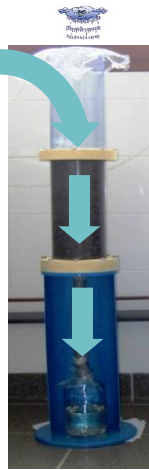
- infiltration
- remontée de nappe

Mobilité de l'As dans le contexte actuel du site – Tests en colonnes

Infiltrations sur M1 – dispositif expérimental

h = 30 cm
D.I. = 12 cm

Alimentation en eau déminéralisée
Écoulement gravitaire
Mesure de pH, Eh, conductivité
Dosage de As, cations/anions majeurs



Pluie
(site 3)

Simulation de cycles d'écoulement / arrêt

Etude de l'influence de

- durée d'alimentation
- débit d'alimentation
- durée d'arrêt entre 2 écoulements

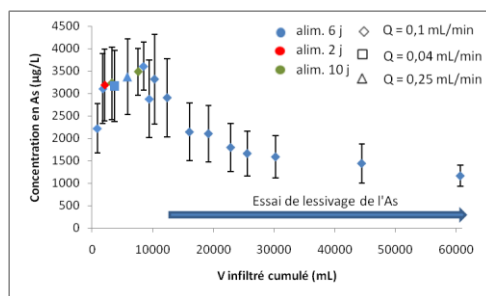
Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

35

Mobilité de l'As dans le contexte actuel du site – Tests en colonnes

Infiltrations – résultats



Pas d'influence de

- durée d'alimentation
- débit d'alimentation
- durée d'arrêt

- même gamme de concentrations
- cohérent avec le modèle conceptuel

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

36

Mobilité de l'As dans le contexte actuel du site – Tests en colonnes

Remontée de nappe sur M2 – dispositif expérimental



A saturation

- arrêt de l'alimentation
- écoulement gravitaire

Saturation de la colonne

Alimentation en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Vitesse de remontée de nappe (site 3)

Simulation de cycles remontée / arrêt

- Etude de l'influence de
- taux de saturation
 - vitesse de remontée

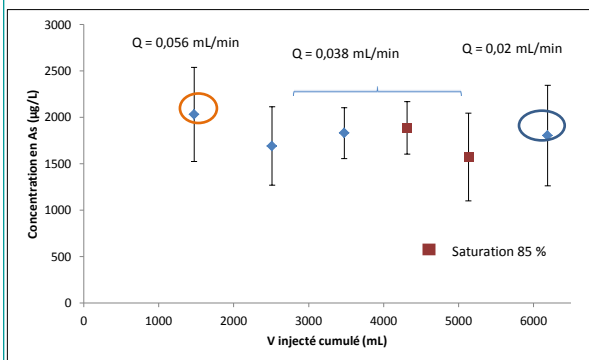
Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

37

Mobilité de l'As dans le contexte actuel du site – Tests en colonnes

Remontée de nappe – résultats



Pas d'influence de

- taux de saturation
- débit d'alimentation

- même gamme de concentrations
- cohérent avec le modèle conceptuel

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

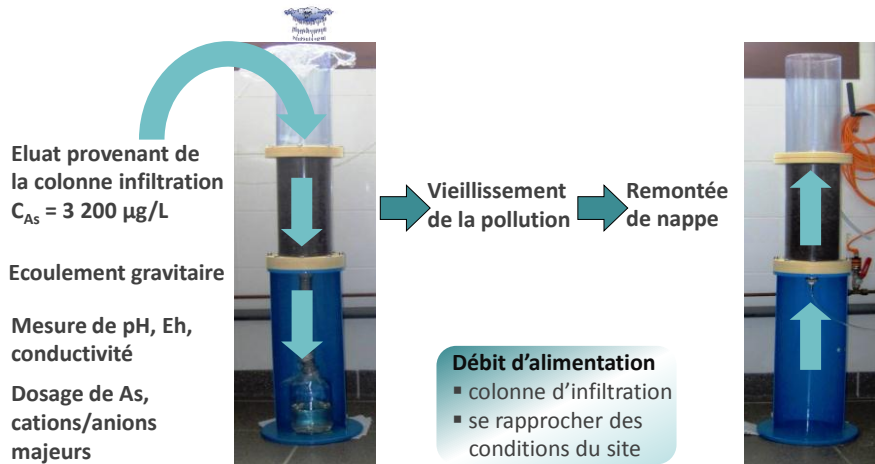
Caphéine

38

Mobilité de l'As dans le contexte actuel du site – Tests en colonnes

Infiltration + remontée de nappe sur G – dispositif expérimental

La colonne contient des alluvions, prélevées à 6 m



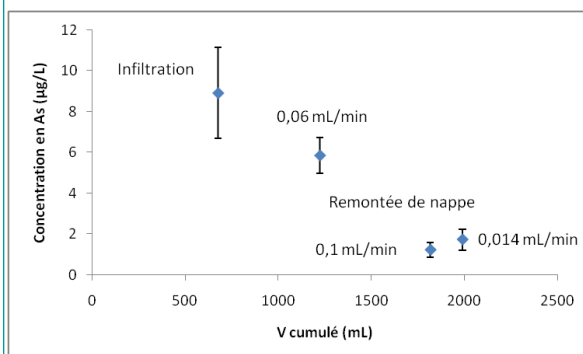
Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

39

Mobilité de l'As dans le contexte actuel du site – Tests en colonnes

Infiltration + remontée de nappe – résultats



Forte rétention de l'As sur les alluvions

- différent de l'expérience en batch
- cohérent avec les observations sur site

Peu de relargage suite à la remontée de nappe

- pas cohérent avec ce qui est observé sur le site
- hypothèse : la désorption est limitée cinétiquement

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

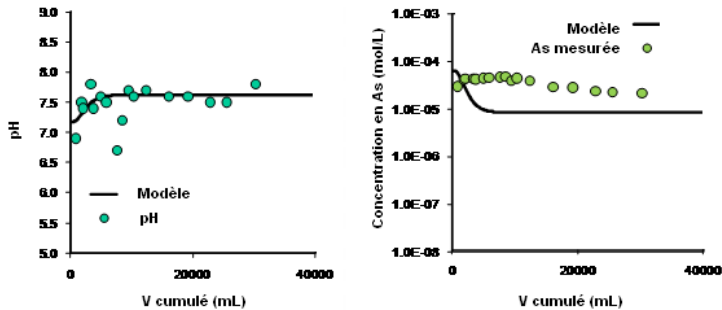
40

Mobilité de l'As dans le contexte actuel du site – Tests en colonnes

Discussion des résultats et apports de la modélisation

Pour M1 et M2

- bonne corrélation modèle / mesure
- explication des mécanismes principaux par le modèle conceptuel défini



Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

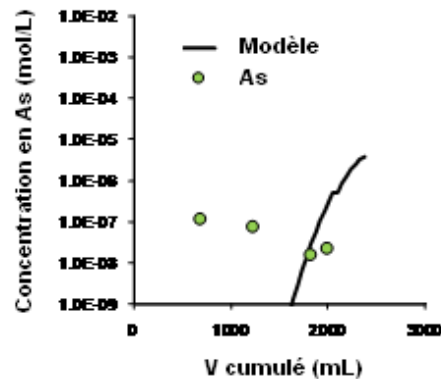
41

Mobilité de l'As dans le contexte actuel du site – Tests en colonnes

Discussion des résultats et apports de la modélisation

Pour G : différences mesures / modèle qui peuvent s'expliquer par

- des incertitudes sur les propriétés hydrodynamiques du sol
- des réactions considérées à tort à l'équilibre



Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

42

Conclusion sur l'apport des expériences en batch et en colonne

Expériences batch + Caractérisation physico-chimique du matériau étudié + Recherche bibliographique



Définition d'un modèle conceptuel

- Mécanismes responsables du relargage de l'As
- Equilibre de sorption sur la ferrihydrite



Confirmation du modèle conceptuel

- Modélisation géochimique

En terme de gestion

- Pas d'augmentation des concentrations en As si conditions naturelles et physico-chimiques n'évoluent pas (diminution sur le très long terme)

Conclusion sur l'apport des expériences en batch et en colonne

Pour CAPHEINE : aller plus loin dans la caractérisation de la mobilité de l'As

- Valeur ajoutée des expériences en colonne ?
- Jugées plus représentatives des conditions sur site (aspects cinétiques, hétérogénéité de structure, présence d'effets hydrodynamiques, phénomènes chimiques, transport colloïdal)

Expériences en colonne dans le cas du site 3

- Confirmation du modèle conceptuel (modélisation couplée géochimie-transport)
- Pas d'informations supplémentaires apportées par les colonnes
- Caractérisation physico-chimique du matériau + lixiviation en batch + modélisation géochimique : informations suffisantes pour détermination des mécanismes responsables de la rétention de l'As

Dans d'autres cas

- Les expériences en colonne pourraient être utiles : irréversibilité, limitation cinétique, transport colloïdal/particulaire
- Mais : approche de complexité croissante

Caphéine

INERIS
EDF
CHANGER L'ÉNERGIE ENSEMBLE

Mines de Douai
UNIVERSITÉ

cea

brgm
Recherche pour une Terre durable

ADENE

Facteur de contrôle de la mobilité des ETM : Exemple du site 1 et du site 5

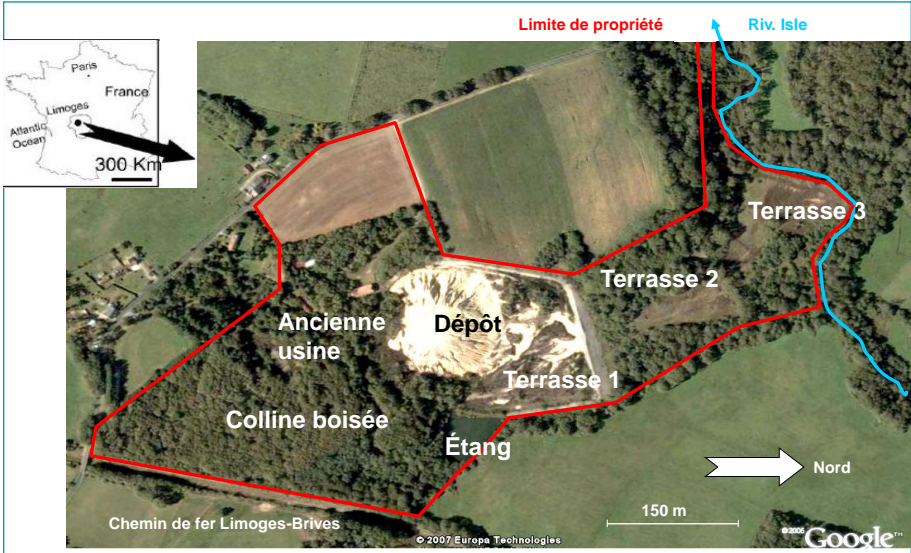


Brgm : Valérie Guérin, Philippe Bataillard, Geoffrey Boissard, Elicia Verardo

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

45

Présentation du site 1



Limite de propriété

Riv. Isle

Terrasse 3

Terrasse 2

Terrasse 1

Ancienne usine

Dépôt

Colline boisée

Étang

Nord

150 m

Chemin de fer Limoges-Brives

© 2007, Europa Technologies

Google

Caphéine

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

46

Site après remediation

Zone d'étude

Isle

Bassin d'aération

Fossé Est

Drain central

Fossé Ouest

Confinement

SITUATION APRES TRAVAUX

NORD SUD

Rivière FZ2

Traitement ?

Eaux internes

Couverture

Eaux du socle

Eaux amont FZ17

Tranchée drainante

P1

Source ANTEA

Schéma synthétique du site après travaux en 2009.

Vue depuis le haut du confinement.

Caphéine

47

Problématique

Les rejets du bassin d'

Date	Amont exutoire (mg/l)	Aval exutoire (mg/l)	Exutoire (mg/l)	Norme Mn (mg/l)
janv-05	348			
juil-05				
févr-06	617			
août-06	357			
mars-07	464			
sept-07	226			
juil-07			9120	
févr-08			5680	
avr-08			5601	
août-08			5364	
nov-08			7017	
sept-09			5367	
sept-09			3594	
sept-09			283	
sept-09			952	
avr-10			2450	
avr-10			913	
avr-10			312	
nov-10			1490	
nov-10			1704	
mai-11			806	
mai-11			1122	
déc-11			397	

Evolution des concentrations de Mn dans les eaux superficielles depuis 2005

Caphéine

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

48


Essais en Laboratoire

Pourquoi Mn ne précipite pas dans le bassin ?

- Rôle de la catalyse microbienne
- Rôle du Fe II en solution
- Rôle de la sorption de Mn II sur les hydroxydes de Fer

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine



49

Essais en Laboratoire

Batch eau du bassin : 4 conditions opératoires

- Système fermé et inoculé
- Système fermé et stérile
- Système ouvert et inoculé
- Système ouvert et stérile




Système ouvert : filtration à 0,2µm des hydroxydes de fer précipité



Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine



50

Précipitation du Mn : dans le contexte actuel du site – Essais en batch

Durée de l'expérience : 84 jours → 2 étapes

Des conditions initiales différents :

0 - 44 jours

[Mn]_i = 1500 µg/l
[Fe]_i = 100 µg/l

44 - 84 jours

[Mn]_i = 1500 µg/l
[Fe]_i = 500 µg/l

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

51

Précipitation du Mn : dans le contexte actuel du site – Essais en batch

➤ **Modèle géochimique :**

Spéciation des eaux du bassin

pH	6.96	
pe	14.7	
Molalités (mol/l)		
Mn	2.73E-05	
Fe	1.79E-06	
m_Fe+2	7.07E-17	
m_Fe+3	1.79E-06	
m_Mn+2	2.28E-05	
m_Mn+3	8.80E-17	
Indice de saturation		
si_Goethite	FeOOH	4.7019
si_Ferrihydrite	Fe(OH) ₃	1.8839
si_Maghemite	Fe ₂ O ₃	5.1165
si_Magnetite	Fe ₃ O ₄	3.6948
si_Lepidocrocite	FeOOH	4.3802
si_Hematite	Fe ₂ O ₃	11.7318
si_Birnessite	MnO ₂	7.9111
si_Bixbyite	Mn ₂ O ₃	8.1816
si_Hausmannite	Mn ₃ O ₄	5.4871
si_Pyrolusite	Mn(OH) ₂	8.4589
si_Nsutite	MnO ₂	8.4981
si_Manganite	MnOOH	5.3456

Oxyhydroxyde de Mn et de Fe sursaturé
Précipitation de Mn thermodynamiquement possible

+ Sorption sur hydroxyde de fer

Adsorption Mn / Fe(OH) ₃		
pH	6.96	6.95535
pe	14.7	14.7787
Fe	1.79E-06	2.37E-08
Mn	2.7324E-05	2.7320E-05
si_Goethite	4.7019	2.8179
si_Ferrihydrite	1.8839	0
si_Maghemite	5.1165	1.3486
si_Magnetite	3.6948	-2.0311
si_Lepidocrocite	4.3802	2.4963
si_Hematite	11.7318	7.9639
si_Birnessite	7.9111	8.0499
si_Bixbyite	8.1816	8.311
si_Hausmannite	5.4871	5.6072
si_Pyrolusite	8.4589	8.5977
si_Nsutite	8.4981	8.6369
si_Manganite	5.3456	5.4103

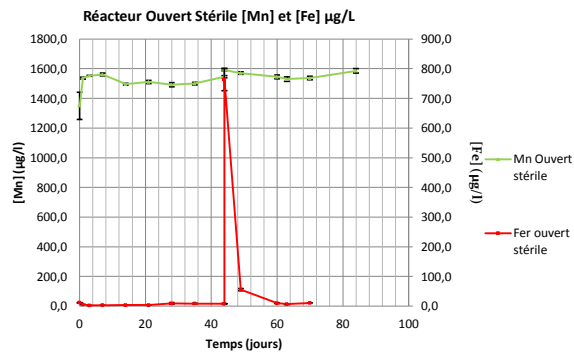
0,004 µmol/l de Mn sorbé sur
Fe(OH)₃

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

52

Précipitation du Mn : dans le contexte actuel du site – Essais en batch



Pas de précipitation du manganèse :

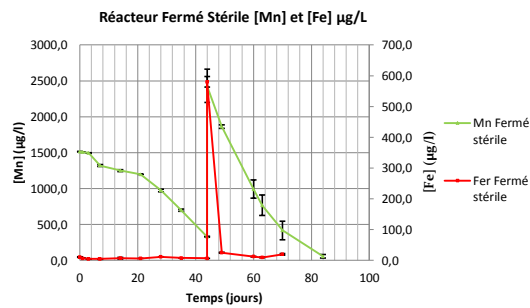
- Sans catalyse microbienne
- Sans présence d'hydroxyde de fer = sans catalyse hétérogène

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

53

Précipitation du Mn : dans le contexte actuel du site – Essais en batch



Précipitation du manganèse

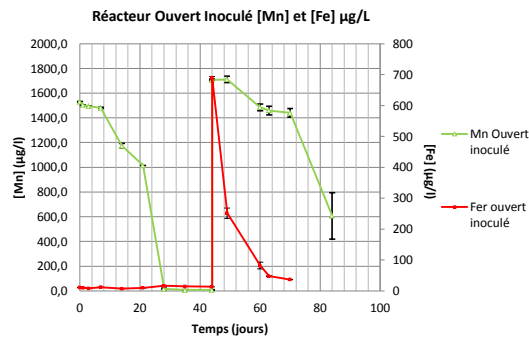
- Pas de catalyse microbienne
- Présence d'hydroxyde de fer = catalyse hétérogène

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

54

Précipitation du Mn : dans le contexte actuel du site – Essais en batch



Précipitation du manganèse

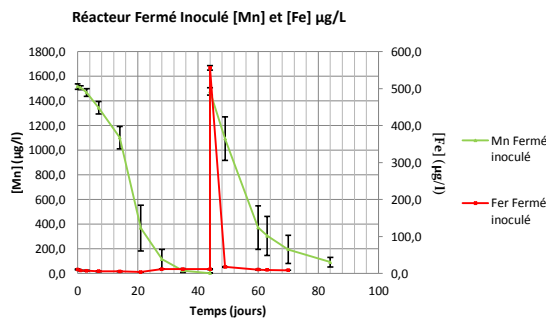
- Pas d'hydroxyde de fer
- Catalyse microbienne : Temps de latence dû à la présence de fer II en solution

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

55

Précipitation du Mn : dans le contexte actuel du site – Essais en batch



Précipitation du manganèse

- Catalyse hétérogène sur les hydroxydes de fer + Catalyse microbienne
- Meilleure cinétique de précipitation

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

56

Précipitation du Mn : dans le contexte actuel du site – Essais en batch

En résumé dans les eaux du bassin:

- Précipitation du manganèse thermodynamiquement possible
- Concentration en fer trop faible pour la sorption du Mn sur les hydroxydes de fer
- Précipitation du manganèse catalysée par :
 - Catalyse hétérogène
 - Catalyse microbienne : temps de latence dû à la présence de Fe II en solution

Précipitation du Mn : dans le contexte actuel du site – Essais en batch

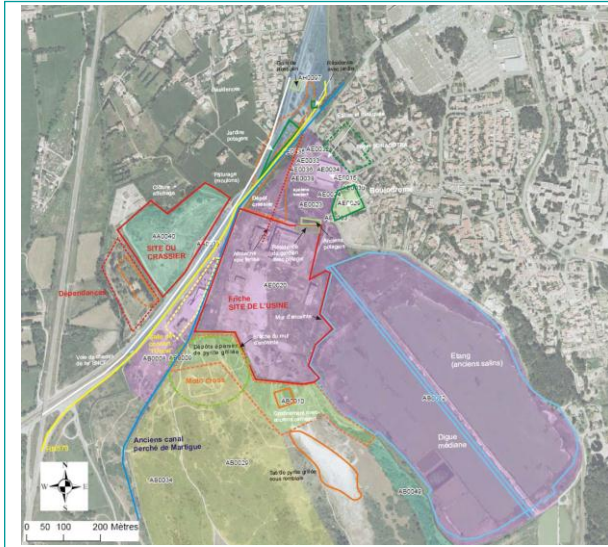
Favoriser la catalyse microbienne

- Inhibée par la présence de Fe II en solution
 - ➡ Augmenter le temps de séjour des eaux dans le bassin

Favoriser la catalyse hétérogène

- Présence de surface minérale réactive mais déficit d'O₂ en profondeur
 - ➡ Oxygéner le bassin

Présentation du site 5



Usine de fabrication
d'engrais minéraux

Rejet atmosphérique des
gaz de grillage de la pyrite
par cheminée

Production de déchet :
Résidus de grillage de la
pyrite riches en métaux
(Pb, Zn, As, Cu ...)

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

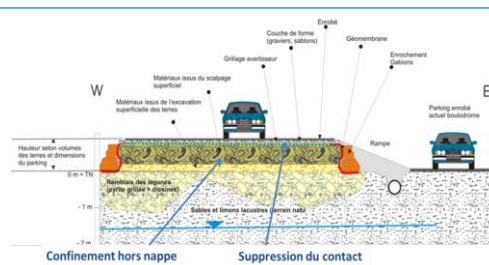
Caphéine

59

Problématique

Evaluation du potentiel de
relargage des ETM en fonction
des mesures de gestion
envisagée

- Recouvrir les sols
- Utiliser les sols en sous
couche routière
- Confiner les sols



Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

60

Essais en laboratoire

2 sols :

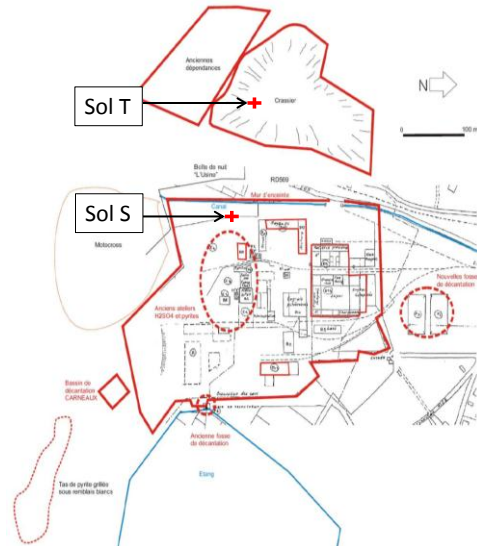
- Sol T : Au niveau du crassier
- Sol S : Au niveau de la friche industrielle

➔ Dépôt plurimétrique et hétérogène de résidus de pyrite grillé

Mode de gestion envisagé :

Sol T : Confinement

Sol S : Confinement, recouvrement, sous couche routière



Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

61

Essais en laboratoire

Sol S : Test de Capacité de Neutralisation Acide et Basique CNAB

- Influence du pH sur la lixiviation des ETM

Sol T et S : Test de diminution du potentiel redox des sols

- Influence du E_H sur la lixiviation des ETM

Comparaison des résultats à un essai de lixiviation selon la norme XP CEN ISO/TS 21268-2

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

62

Essais en laboratoire

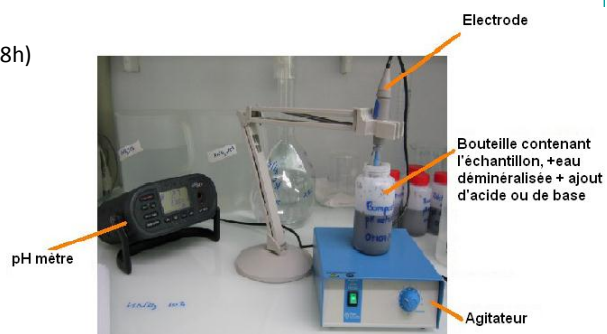
CNAB :

Rapport L/S = 10

Temps de contact sol / lixiviant : 48h ou 72h

pH stable :

pH (après 44h) = pH (après 48h)



Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

63

Essais en laboratoires

Réduction des sols :

Rapport L/S = 10

Ajout de 10mM de lactate

Triplet + témoins

Suivi de la diminution du potentiel redox :

Mesure du E_H et du pH

Analyses au spectromètre

FeII, FeIII, SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^-

Stabilité des paramètres = arrêt de l'expérience

Prélèvement anaérobie sous boîte à gants



Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

64

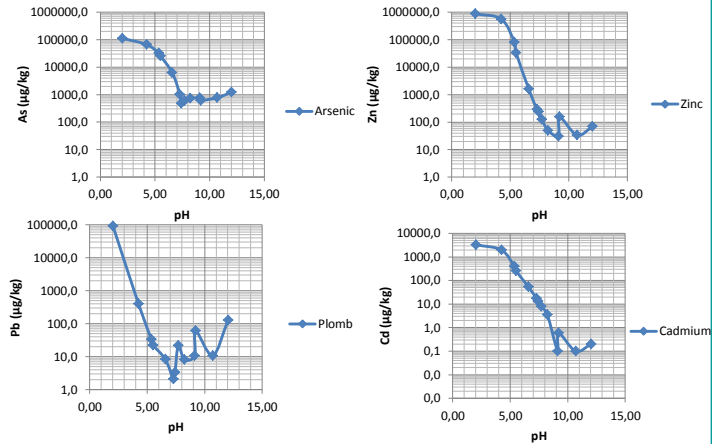
Mobilité des ETM : dans le contexte futur du site - CNAB

Influence du pH sur la lixiviation des ETM : sol S

pH < 8
Cd fortement lixivié

pH < 6
As et Zn fortement lixiviés

pH < 5
Pb fortement lixivié



Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012



65

Mobilité des ETM : dans le contexte futur du site – Réduction des sols

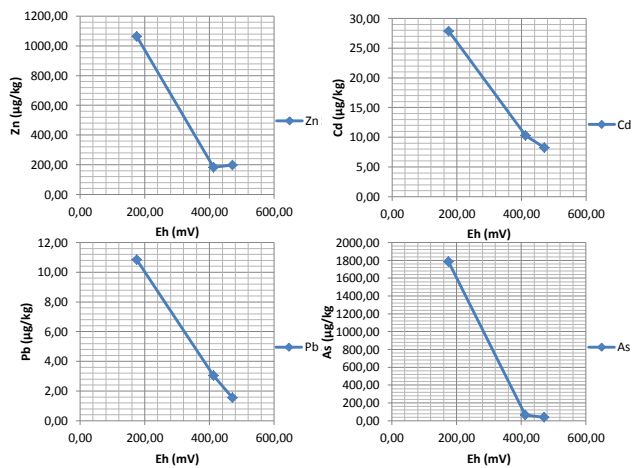
Influence du potentiel redox sur la lixiviation des ETM : sol S

Réduction des sols
EH = 175 mV

Témoins
EH = 413 mV

Lixiviation
EH = 471 mV

Diminution du pe



➔ Augmentation de la part lixiviable de l'ensemble des ETM

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012



66

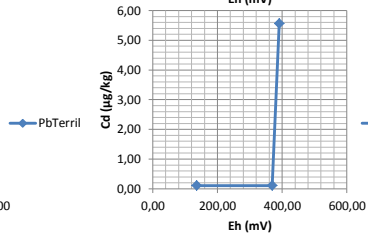
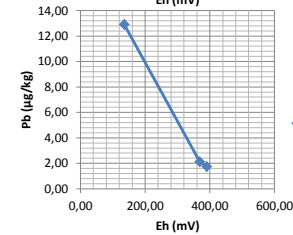
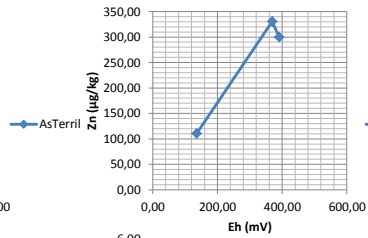
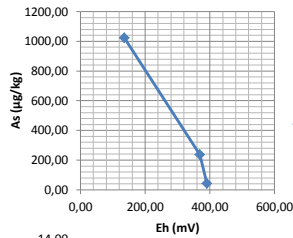
Mobilité des ETM : dans le contexte futur du site – Réduction des sols

Influence du potentiel redox sur la lixiviation des ETM : sol T

Diminution du pe =

Augmentation de la part lixiviable de As et Pb

Fixation de Zn et Cd



Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

67

Mobilité des ETM : dans le contexte futur du site

En résumé :

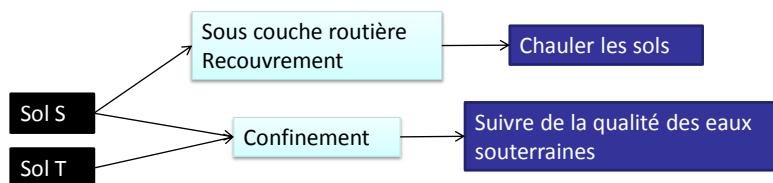
Sol S :

Diminution du pH et du pe = augmentation de la part lixiviable des ETM

Sol T :

Diminution du pe = augmentation de la part lixiviable de As et Pb
fixation de Zn et Cd

Mesures de gestion :



Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

68

Caphéine

INERIS
CHANGER L'ÉNERGIE ENSEMBLE

EDF

Mines de Douai
UNIVERSITÉ

cea

brgm
Recherche pour une Terre durable

ADENE

Utilité des tests de vieillissement



Thomas Deschamps
Ecole des Mines de Douai

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

69

Sommaire

- **Quand faire des tests de vieillissement ?**
- **Expérimentation**
 - *Le site d'Auby*
 - *Utilité des tests de vieillissement*
 - *Méthodologie*
 - *Résultats*
- **Conclusion**

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

70

Quand faire des tests de vieillissement ?

- Peu de normes pour les tests de vieillissement et d'altération
- Souvent difficile à mettre en place et peu utilisé
- Doit être adapté au cas étudié

- Besoin de mieux prévoir le comportement de matériaux évolutifs à long terme.
- Changement attendu des conditions géochimiques (changement de teneurs en eau, oxydation, etc...)
- Acquérir des données pour la modélisation

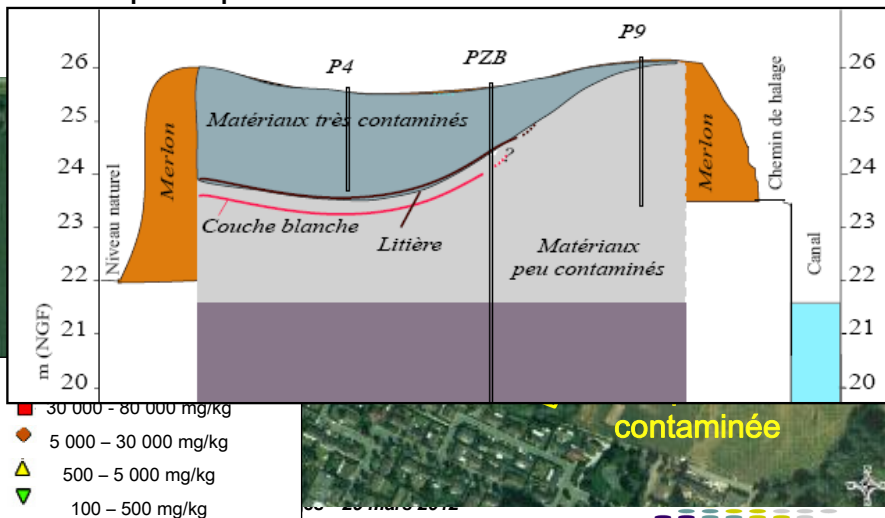
Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

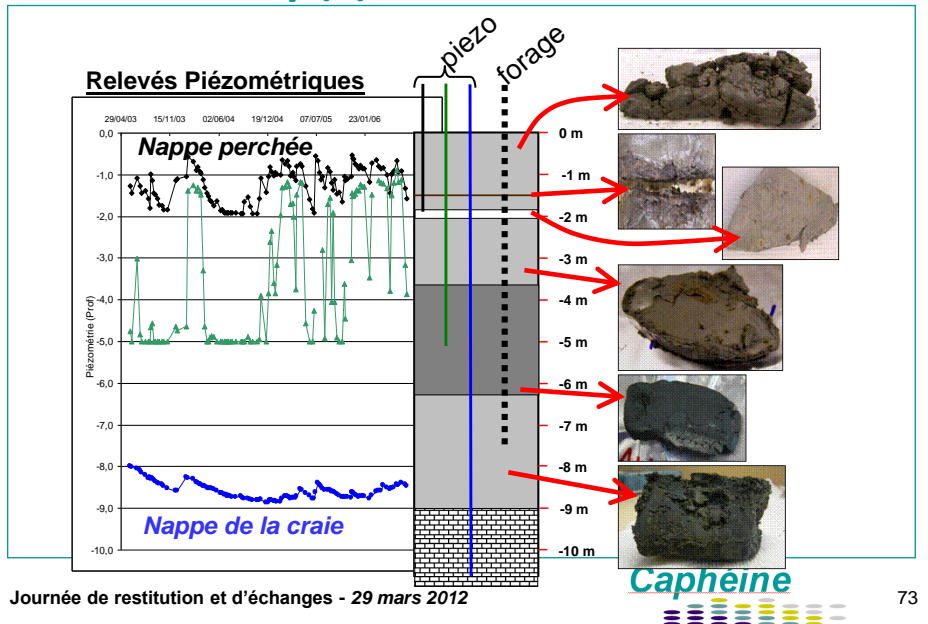
71

Site d'Auby (1)

- Site de dépôt de sédiments de dragage
- Une partie du site est en cours de restauration
- Historique complexe et mal connu → différentes couches



Le site d'Auby (2)

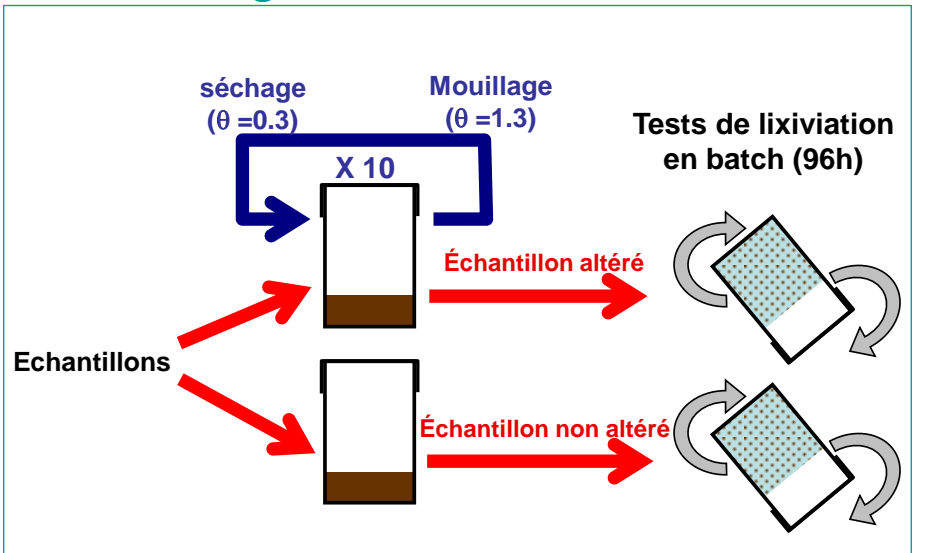


Le site d'Auby (3)

Objectif du test de vieillissement :

On cherche à évaluer l'effet du battage de la nappe superficielle (cycles mouillage/séchage), sur le relargage des contaminants de la couche supérieure.

Méthodologie

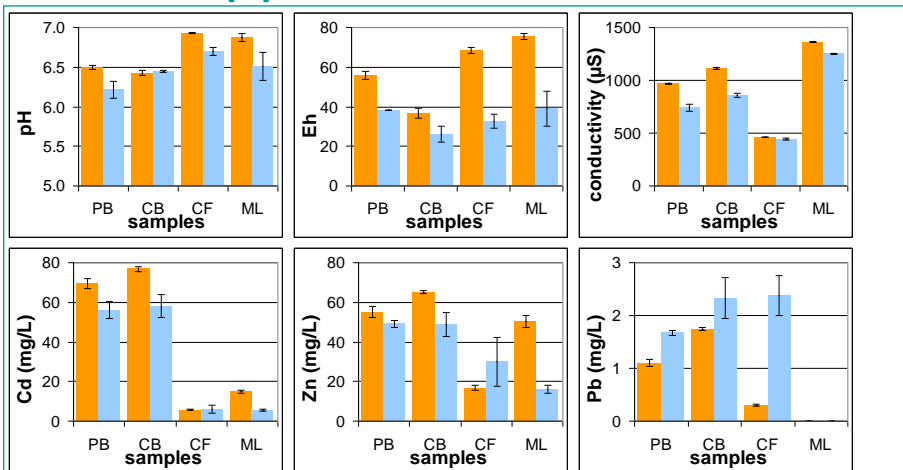


Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

75

Résultats (1)



Echantillons non altérés

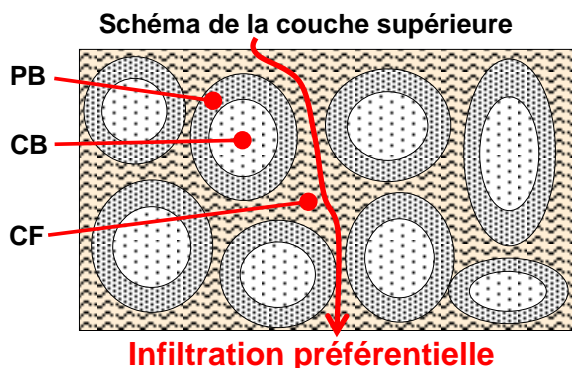
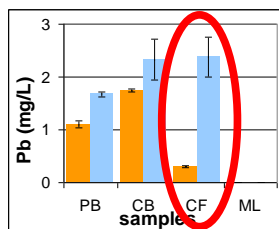
Echantillons Altérés

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine

76

Résultats (2)



L'eau s'infiltré préférentiellement par le Matériel CF, Plus meuble.

Conclusion

- Tests « relativement » simples à mettre en œuvre (en comparaison à d'autre test de vieillissement/altération).
- Dans le Cas d'Auby, on a pu mettre en évidence un risque d'augmentation de la mobilité du plomb.



Présentation du « Guide technique »

Brgm : Valérie Guérin, Philippe Bataillard, Geoffrey Boissard
 INERIS : Claire Rollin, Julien Michel
 CEA : Catherine Beaucaire, Ingmar Pointeau
 EDF : Fabien Decung, Cécile Doukouré, Mohammed Krimissa
 Armines : Agnès Laboudigue, Thomas Deschamps
 Ademe : Hélène Roussel

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012 79

« Guide mobilité »


- **Méthode graduée pour un investissement proportionnel aux enjeux du site**
- **Méthode opérationnelle établie dans un cadre normatif**


Guide technique « Caractérisation de la mobilité des ETU dans la ZNS du sol »

Guide « Caractérisation de la mobilité des éléments traces minéraux dans la zone non saturée du sol : diagnostic du site »

CaPhéine : Caractérisation des Phiénomènes de transfert en zone Insaturée des Eléments traces

Mars 2012

 ..

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012  80

Contexte

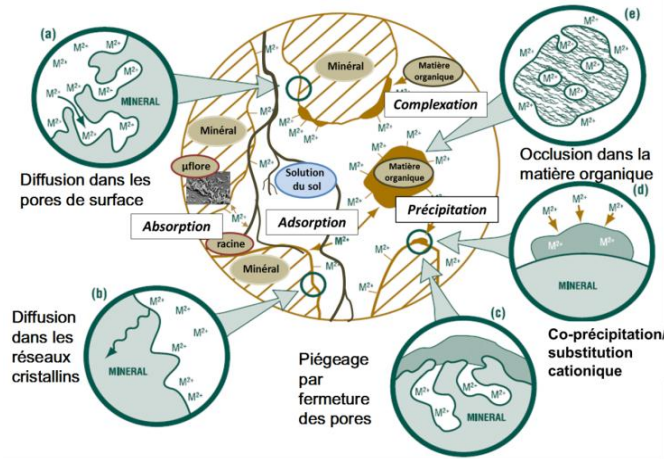


Schéma conceptuel du devenir des ETM dans un sol.
Modifié de McLaughlin (2001).

Méthodologie

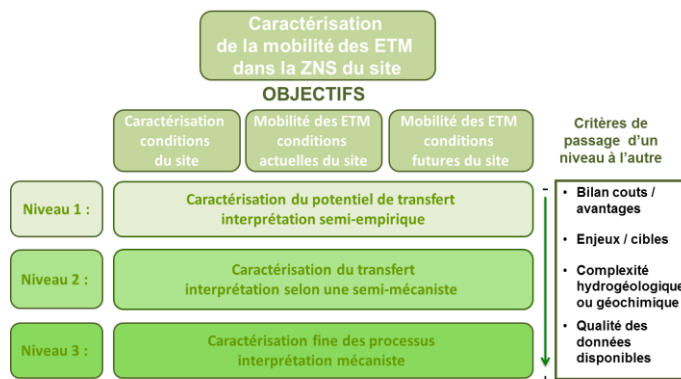


Schéma conceptuel du devenir des ETM dans un sol.
Modifié de McLaughlin (2001).

Méthodologie

Etape de la caractérisation	Paramètres à acquérir/expérience à mener	Informations fournies
Caractérisation du contexte du site	<u>Niveau 1</u>	Potentiel de rétention des ETM
	<ul style="list-style-type: none"> - granulométrie - pH, Eh - carbone organique - calcaire total 	
	<u>Niveau 2</u>	<ul style="list-style-type: none"> - Compléments spécifiques au site - Caractérisation des réactions de surface, - Calcul d'indices de saturation - Préparation à la modélisation géochimique - Phases porteuses d'ETM pour modélisation géochimique
	<u>Niveau 3</u>	<ul style="list-style-type: none"> - Extractions chimiques destructives, - Minéralogie (DRX, MEB-SED, EXAFS...). - Vérification d'hypothèses de fonctionnement

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine


83

Méthodologie

Etape de la caractérisation	Paramètres à acquérir/expérience à mener	Informations fournies
Mobilité des ETM dans les conditions actuelles du site	<u>Niveau 1</u>	Estimation chiffrée du potentiel de rétention/mobilisation des ETM
	<ul style="list-style-type: none"> - K_D d'après la littérature, adapté au contexte du site avec discussion, - Ou estimation d'un K_D sur base de désorption (essai de lixiviation normalisé) 	
	<u>Niveau 2</u>	<ul style="list-style-type: none"> - Calcul d'un K_D propre au matériau étudié - Caractérisations du devenir des ETM avec prise en compte d'effets hydrodynamiques et de phénomènes cinétiques - Formulation d'hypothèses de fonctionnement.
	<u>Niveau 3</u>	<ul style="list-style-type: none"> - Colonnes et/ou batchs non normalisés avec contrainte imposée représentative du contexte du site, - Toute expérience de laboratoire visant à vérifier les hypothèses du niveau 2.

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012

Caphéine


84

Méthodologie

Etape de la caractérisation	Paramètres à acquérir/expérience à mener	Informations fournies
Mobilité des contaminants dans les conditions futures du site	Niveau 1	Estimation chiffrée du potentiel de rétention/mobilisation des ETM par calcul
	Niveau 2	- Caractérisation simple de la mobilité des ETM sous l'effet d'une contrainte potentielle - Validation/calage du modèle de simulation des processus réactionnels
	Niveau 3	Proposition de scénario d'évolution à moyen et long terme sur la base des résultats de la modélisation des processus réactionnels.

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012



85

Fiche technique

Guide technique Caractérisation de la mobilité des ETM dans le D10 du sol
Annexe 3 - Fiche technique

Fiche technique n°3 : Mesure de la Capacité de la Neutralisation Acido-Basique (CNAB) et de la mobilité associée des ETM

Principe

La CNAB est déterminée d'après le norme NF C91/76 12384 de septembre 2008 [1]. Cette norme fait partie d'une famille de documents dédiés à la caractérisation des échantillons de plus particulièrement à la caractérisation de leur comportement à la lixiviation. Seules les mesures sont réalisées dans le cadre d'une étude globale de gestion du site ou de la mise en surveillance du site (voir par exemple, la norme méthodologique NF EN 12320 [2]).

Son objectif est de disposer de paramètres permettant de prédire le comportement du matériau dans des conditions subsolides (ou, le pH) car les résultats obtenus doivent notamment permettre de garantir la stabilité du matériau, dans son contexte de mise en place, en apportant des résultats objectifs de caractérisation. La CNAB permet d'estimer le pouvoir tampon du matériau, exprimé en pH.

Cet essai permet de mesurer la capacité des ETM dans une série de la stabilité du sol étudié (selon le pH) en quantifiant la libération d'ETM en fonction du pH. Cela permet d'évaluer la mobilité des ETM en vue d'estimer la modification de l'environnement physico-chimique du sol et d'identifier les phases sensibles des ETM.

Matériel nécessaire

Pour la réalisation de cette expérience le matériel nécessaire se compose de :

- Bouteilles PP ou PE de 250, 500 ou 1000 mL ;
- acide nitrique à 1 mol/l ;
- un tamis de 2 mm ;
- une éponge à 100°C ;
- un eau distillée ;
- une solution de nitrate d'argent 0,1 mol/l ;
- acide nitrique 0,1 M ; 1M ; 5M ;
- hydroxyde de sodium 0,1 mol/l ; 1M ; 5M ;
- filtres millimètres à 0,45 µm ;
- un réacteur ;
- un pH-mètre ;
- un pH-mètre d'une précision d'au moins 0,05 unité de pH ;
- un réacteur d'une précision d'au moins 0,05 unité de pH ;
- un thermomètre d'une précision de 1°C.



- n°1 : Simulation d'infiltration d'eau de pluie en colonne de laboratoire pour évaluer la mobilisation des ETM ;
- n°2 : Simulation de remontée de nappe en colonne de laboratoire pour évaluer la remobilisation des ETM ;
- n°3 : Mesure de la Capacité de la Neutralisation Acido-Basique (CNAB) et de la mobilité associée des ETM ;
- n°4 : Réduction du potentiel redox des sols en vue d'estimer la modification de mobilité des ETM induite ;
- n°5 : Mesure de la susceptibilité magnétique par la méthode EM38 en vue d'évaluer la répartition de la contamination ;
- n°6 : Essai de vieillissement en vue d'estimer la modification de mobilité des ETM ;
- n°7 : Détermination expérimentale et modélisation d'isothermes de rétention.

Journée de restitution et d'échanges - 29 mars 2012



86

Conclusion

- Les investigations de niveau 1 et 2 font quasiment toutes appel à des modes opératoires normalisés,
- Les investigations de niveau 3 nécessitent la mise en œuvre de méthodes plus longues et plus coûteuses.
- Elles seront difficilement applicables au cours d'études contraintes sur le plan financier et temporel mais pourront être appliquées à des situations non urgentes, pouvant faire par exemple appel à une étape de R&D.