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

CaPhéInE : CAractérisation des PHEnomènes de transfert en zone INsaturée des Eléments traces

Mars 2012

Ce guide a été rédigé dans le cadre du projet CaPhéInE financé par l'Ademe et réalisé en partenariat par le BRGM, l'INERIS, EDF et le CEA :



Coordinateur du projet : Valérie Guérin (BRGM)

Rédacteurs :

- Philippe Bataillard (BRGM),
- Julien Michel (INERIS),
- Catherine Beaucaire (CEA).

Ont également collaboré à ce guide :

- Thomas Deschamps (ARMINES),
- Mohamed Krimissa (EDF).

Ce guide a bénéficié de la relecture critique d'un groupe d'utilisateurs constitué de :

- Sébastien Kaskassian (BURGEAP),
- Patrick Suire (ANTEA),
- Bruno Dubéarnès (EauGéo),
- Hélène Roussel (Ademe),
- Gaël Bellenfant (BRGM/DPSM).



Sommaire

1. Introduction	- 9 -
1.1 Problématique, contexte	- 9 -
1.2 Objectifs et livrables du programme CAPHEINE	- 10 -
1.3 Objectifs du présent guide et place dans la méthodologie	- 10 -
1.4 Limites du guide	- 11 -
2. Méthodologie proposée	- 13 -
2.1 Devenir des ETM en ZNS - rappels	- 13 -
2.2 Méthodologie proposée	- 14 -
3. Caractérisation du contexte du site	- 19 -
3.1 Niveau 1 : caractérisation du potentiel de transfert des contaminants en vue d'une interprétation semi-empirique	- 19 -
3.1.1 Paramètres indispensables et méthodes de mesure.....	- 19 -
3.1.2 Eléments d'appréciation des résultats.....	- 21 -
3.1.3 Le cas particulier du redox	- 23 -
3.2 Niveau 2 : caractérisation du potentiel de transfert des contaminants en vue d'une interprétation semi-mécaniste	- 25 -
3.2.1 Extraction (lixiviation) à l'eau légèrement saline.....	- 25 -
3.2.2 Extractions salines, mesure de CEC et cations échangeables.....	- 26 -
3.2.3 Extractions à base de solutions complexantes (non destructives)	- 27 -
3.3 Niveau 3 : caractérisation du potentiel de transfert des contaminants en vue d'une interprétation mécaniste	- 29 -
3.3.1 Détermination des compartiments porteurs des ETM dans les sols	- 29 -
4. Caractérisation de la mobilité des ETM dans les conditions actuelles du site	- 35 -
4.1 Niveau 1 : caractérisation du potentiel de transfert des contaminants en vue d'une interprétation semi-empirique	- 35 -
4.1.1 Rappel sur la théorie du K_D	- 35 -
4.1.2 Estimation d'un K_D sur base bibliographique : recommandations et limites	- 37 -



4.1.3	Test de lixiviation normalisé en batch : estimation d'un K_D sur la base de la désorption ..	38 -
4.2	Niveau 2 : caractérisation du potentiel de transfert des contaminants en vue d'une interprétation semi-mécaniste	42 -
4.2.1	Détermination d'une isotherme de sorption en batch	42 -
4.2.1	Détermination du K_D à l'aide d'une expérience en colonne normalisée	44 -
4.3	Niveau 3 : caractérisation du potentiel de transfert des contaminants en vue d'une interprétation mécaniste.....	50 -
4.3.1	Prérequis pour le choix du modèle	50 -
4.3.2	Expérimentation dédiée à la modélisation : expériences en batch ou en colonne avec contrainte imposée	51 -
4.3.3	Expériences non normalisées : colonnes de laboratoire et alternance humectation/dessiccation (vieillessement des échantillons).....	53 -
5.	<i>Caractérisation de la mobilité des ETM dans les conditions futures du site</i>	57 -
5.1	Niveau 1 : caractérisation du potentiel de transfert des contaminants en vue d'une interprétation semi-empirique.....	57 -
5.2	Niveau 2 : caractérisation du potentiel de transfert des contaminants en vue d'une interprétation semi-mécaniste	57 -
5.2.1	Modification du pH	58 -
5.2.2	Modification du potentiel redox	60 -
5.3	Niveau 3 : caractérisation du potentiel de transfert des contaminants en vue d'une interprétation mécaniste.....	63 -
5.3.1	Le modèle mécaniste : un outil prédictif ?.....	63 -
5.3.2	Le problème de la cinétique des transformations ou comment valider un modèle prédictif sur plusieurs décennies ou siècles ?	64 -
6.	<i>Conclusion.....</i>	67 -
7.	<i>Références.....</i>	69 -
A.	<i>Liste des normes citées et applicables.....</i>	73
B.	<i>L'échange d'ions</i>	77
C.	<i>La complexation de surface</i>	81
D.	<i>Fiches techniques.....</i>	85



Illustrations

Liste des figures

Figure 1 - Lien entre les différents guides CAPHEINE	- 11 -
Figure 2 - Schéma conceptuel du devenir des ETM dans un sol. En italique sont indiqués les mécanismes ou processus considérés comme rapides qui déplacent les éléments de la phase liquide vers les surfaces solides (à l'exception de l'absorption par les cellules vivantes). Les processus notés de (a) à (e) déplacent les éléments de la surface vers l'intérieur des phases solides du sol. Ils sont considérés plus lents et plus difficilement réversibles. Modifié de McLaughlin (2001).	- 14 -
Figure 3 - Schéma organisationnel de la méthodologie proposée	- 15 -
Figure 4 - Schéma de synthèse présentant les paramètres à acquérir ou les expériences à mener pour chaque niveau d'investigation (COT : carbone organique total, K_D : coefficient de distribution, CEC : capacité d'échange cationique, FI : force ionique, DRX : diffraction des rayons X).	- 16 -
Figure 5 : Exemple de dispositif pour la détermination de la granulométrie d'un sol par tamisage à sec	- 20 -
Figure 6 - Potentiel redox des principales réactions d'oxydo-réduction dans les eaux naturelles à pH 7 (flèches noires) et pH 8 (flèches blanches) d'après Sigg (2000).	- 24 -
Figure 7 – Exemple de résultats d'analyse par fluorescence X sur rayonnement synchrotron d'un sol contaminé par des particules de PbO (déplacement du faisceau le long de la ligne blanche). Les résultats montrent que Pb se fixe en bordure des agrégats et diffuse jusqu'à environ 150 μm de profondeur au sein de ces derniers après 3 mois d'incubation. (Bataillard et al., non publié).	- 32 -
Figure 8 – Procédure pour la mesure du K_D d'un échantillon solide (source US EPA, 1999a).....	- 43 -
Figure 9 : Exemple de système expérimental pour la détermination d'un K_D à l'aide d'une expérience en colonne	- 44 -
Figure 10 - Exemple de colonne pour simuler des infiltrations d'eau de pluie et des remontées de nappe.....	- 55 -
Figure 11 - Dispositif expérimental envisageable pour la caractérisation de l'influence d'une alternance humectation/dessiccation sur la mobilité des ETM	- 56 -
Figure 12 - Exemple de bioréacteur pour le contrôle du Eh (d'après Frohne et al., 2011)	- 62 -
Figure 13- Schéma de Soxhlet pour la mise en évidence de l'altération lente des minéraux.	- 65 -

Liste des tableaux

Tableau 1 - Tableau détaillé des paramètres à acquérir ou des expériences à mener par niveau	- 17 -
Tableau 2 - Coût approximatif pour la détermination des 4 paramètres indispensables en première approche dans un intérêt semi-prédictif du comportement des ETM (prestataire privé – prix HT en 2012)	- 21 -
Tableau 3 : Estimation du coût relatif à un test de lixiviation normalisé en batch (en 2012).....	- 40 -
Tableau 4 : Estimation du coût d'un essai de percolation normalisé	- 48 -
Tableau 5 - Estimation du coût de l'étude de l'influence du pH sur la lixiviation des ETM, en batch.....	- 60 -



Acronymes

CEC : Capacité d'Echange Cationique

CIFRE : Conventions Industrielles de Formation par la REcherche

CNAB: Capacité de Neutralisation Acido Basique CNAB

COD : Carbone Organique Dissous

COT : Carbone Organique Total

DREAL : Directions Régionales de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement

DRX : Diffractométrie des Rayons X

DTPA : Acide diéthylène Triamine PentaAcétique

EDTA : Acide éthylène Diamine TétraAcétique

ETM : Élément Traces Minéraux

ETP : EvapoTransPiration

EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Structure

FI : Force Ionique

HF : Hydrogen Fluoride (acide fluorhydrique)

IHSS : International Humic Substance Society

K_d : coefficient de partage solide-liquide

L : Liquide

M : Molaire

MEB-SED : Microscopie Electronique à Balayage – Spectroscopie à Energie Dispersive

Méq : milliéquivalent pour 100g

MO : Matière organique

NRA : Nuclear Reaction Analysis

PIXE : Particle Induced X-ray Emission

PVC : PolyVynilChloride

RAMAN : Du nom de l'un de ses découvreurs : Chandrashekhara Venkata Râman (notamment prix Nobel de physique de 1930)

S: solide

XANES : X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy

XRF : X-ray Fluorescence spectrometry

ZNS : Zone Non Saturée



1. Introduction

1.1 Problématique, contexte

En France, la décision d'intervenir sur un site pollué et le choix des moyens à mettre en œuvre sont fonction du contexte environnemental, de la nature de la pollution et des risques résultants pour l'Homme et les ressources en eau. Actuellement la majorité des études évaluant les risques de contamination des eaux souterraines ne prennent pas en compte la spécificité de la zone non saturée.

Dans le cas des éléments traces minéraux (ETM), les mécanismes qui contrôlent leur mobilité sont variables dans le temps et dans l'espace : ils sont fortement liés aux conditions physico-chimiques du milieu et donc à ses changements. Selon les conditions, le transfert des polluants vers les couches plus profondes et les nappes souterraines peut être facilité ou inhibé. De même, une éventuelle immobilisation des polluants dans les couches superficielles peut être réversible. Si ces mécanismes sont mal compris, le potentiel de risque d'un site peut être mésestimé.

Dans ces conditions, dans les études d'impact, on considère que la totalité des éléments lixiviables parvient à la nappe, ignorant alors le rôle potentiellement « protecteur » de la ZNS vis-à-vis des eaux souterraines, ce qui peut engendrer des travaux de réhabilitation coûteux et disproportionnés.

La compréhension des phénomènes chimiques et hydriques qui caractérisent la zone non saturée (ZNS) présente donc un grand intérêt pour appréhender plus finement le risque à plus ou moins long terme pour les eaux souterraines. L'incidence des usages actuels du site sur la capacité d'émission de contaminants de la source doit être caractérisée et complétée par une étude prenant en compte les possibles changements d'usage, et/ou les modifications physico-chimiques éventuelles ultérieures du site d'étude, qui peuvent influencer sur la mobilité des polluants. Cette anticipation requiert très généralement l'établissement de modèles de fonctionnement.

Cependant, les processus qui gouvernent le devenir des ETM en zone non saturée sont complexes et nombreux. Par conséquent, la modélisation de ces phénomènes qui permettrait d'anticiper les effets d'un changement d'usage sur la mobilité des ETM, demande l'acquisition d'un nombre suffisant de données hydriques et chimiques. Compte tenu des coûts financiers importants de leur acquisition et de leur exploitation, il convient d'être particulièrement pertinent lors de la définition des caractérisations à mettre en œuvre.

1.2 Objectifs et livrables du programme CAPHEINE

Le projet CAPHEINE vise à mettre à disposition une **méthodologie permettant de préciser les contextes (typologie des sites, polluants, géologie et hydrologie) dans lesquels il est utile de prendre en compte la zone non-saturée du site dans l'évaluation des risques pour la ressource en eau.**

Le projet a permis d'élaborer trois guides techniques qui proposent plusieurs méthodes permettant d'améliorer la connaissance du fonctionnement du système. Ainsi, les paramètres à acquérir du point de vue hydrologique et chimique et les méthodes disponibles pour acquérir ces paramètres sont détaillés dans deux guides :

- la caractérisation de la mobilité des ETM est abordée dans le guide « Caractérisation de la mobilité des ETM dans la zone non saturée du sol » (Bataillard *et al.*, 2012) ;
- pour les paramètres hydriques, on se reportera au guide « Caractérisation hydrique de la zone non saturée » (Guérin *et al.*, 2012).

L'intégration des données obtenues dans les modèles numériques et le choix du type de modèle à privilégier pour obtenir une modélisation réaliste du fonctionnement du site sont quant à eux détaillés dans un troisième guide :

- la modélisation du transfert d'ETM est abordée dans le guide « Modélisation des écoulements et du transport des éléments traces en zone non saturée » (Boissard *et al.*, 2012).

Le programme CAPHEINE s'est également appuyé sur l'étude de 5 sites. Les actions mises en œuvre sur chacun des sites en rapport avec les différents guides techniques développés dans le cadre de CAPHEINE sont appelés « guides sites ».

La méthodologie développée s'adresse aux principaux acteurs responsables du diagnostic et de la surveillance de sites et sols pollués.

1.3 Objectifs du présent guide et place dans la méthodologie

L'objectif de ce guide est de mettre à disposition des professionnels du secteur, une méthodologie permettant de préciser quand, comment et pourquoi acquérir tel ou tel paramètre dans un contexte de gestion d'un site contaminé (diagnostic, évaluation des risques, proposition de traitement).

Ce guide peut être utilisé seul pour répondre à certaines des questions posées par la gestion d'un site.

Sa mise en œuvre est aussi un préalable indispensable à la modélisation (Cf. guide « Modélisation des écoulements et du transport des éléments traces en zone non saturée », Boissard *et al.*).

Le lien entre ce guide avec les autres guides techniques et les guides « site » est explicité sur la Figure 1.

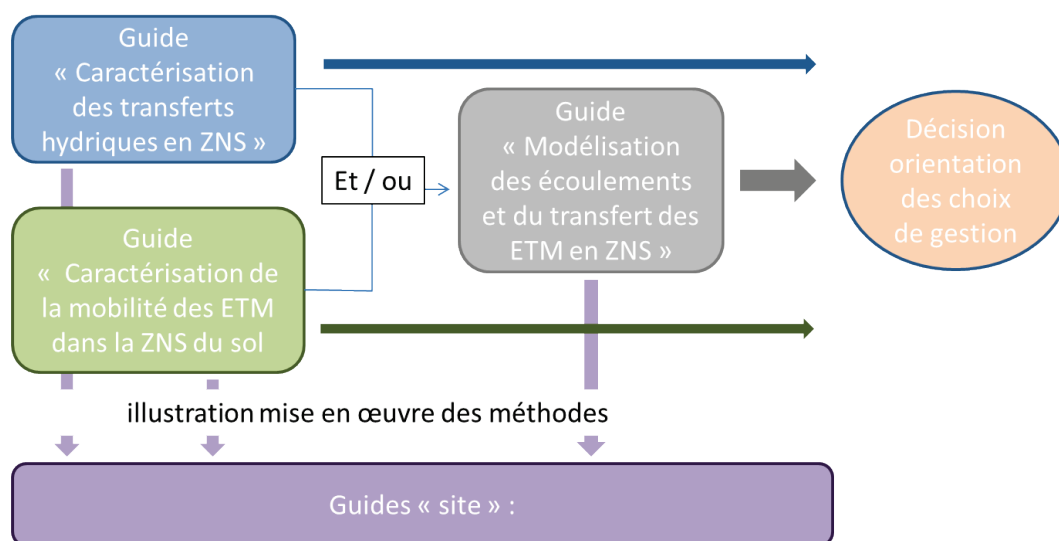


Figure 1 - Lien entre les différents guides CAPHEINE

1.4 Limites du guide

Ce travail est dédié à la caractérisation du comportement des éléments traces minéraux dans la ZNS. Certaines informations pourront s'avérer utiles dans le cas d'une contamination par des molécules organiques mais elles seront *a fortiori* incomplètes ; les aspects « biodégradation » et « volatilisation » n'étant effectivement pas abordés. Par ailleurs, le cas du mercure, dont certaines formes dans les sols sont volatiles, demandera également des compléments de caractérisation.

Ne sont pas non plus abordées :

- la quantification du risque sanitaire qui requiert l'utilisation de modèles spécifiques, ainsi que le caractère biodisponible des contaminants ;
- la caractérisation des enjeux sociétaux et économiques en lien avec les usages actuels et futurs du site ;
- la caractérisation des fonctions biologiques de la ZNS.

Notamment, les impacts de l'activité des animaux fousseurs et du développement racinaire qui peuvent s'avérer très significatifs sur la structure du sol à moyen terme, ne sont pas pris en compte de manière directe. Ils sont toutefois abordés de manière indirecte via l'impact qu'ils auront sur les paramètres physico-chimiques des sols, comme par exemple, une acidification dans la rhizosphère, ou une plus grande aération grâce au développement racinaire (augmentation du redox).

Caphéine



2. Méthodologie proposée

2.1 Devenir des ETM en ZNS - rappels

Le diagnostic est l'étape fondamentale de la caractérisation du site contaminé. Il doit permettre l'établissement d'un **schéma conceptuel** et d'un **scénario du fonctionnement du site**. Ces éléments constitueront le fil directeur de l'étude et seront à la base du **plan de gestion du site**. Leur établissement doit donc être sans faille ce qui mérite un investissement conséquent pour acquérir une bonne caractérisation du site.

Cette tâche est d'autant plus difficile que les matériaux concernés sont complexes. Les échantillons de la ZNS sont effectivement des mélanges de phases solides, d'une phase liquide et d'une phase gazeuse, soumises à une multiplicité de facteurs physiques, chimiques et biologiques susceptibles de modifier le devenir des ETM au cours du temps. La Figure 2 présente les principaux mécanismes ou processus qui contrôlent le devenir des ETM dans les sols. Le schéma distingue les processus considérés comme rapides qui déplacent les éléments de la phase liquide vers les surfaces solides (argiles, oxydes de fer, matière organique...) à l'exception de l'absorption par les organismes vivants qui correspond bien au passage des éléments au cœur des cellules. L'échelle de temps considérée ici est de quelques heures à quelques semaines. Il s'agit essentiellement de l'adsorption, de la complexation et de la précipitation. Les processus notés de (a) à (e) déplacent quant à eux les éléments de la surface vers l'intérieur des phases solides du sol. Ils sont considérés plus lents : plusieurs mois à plusieurs années seraient nécessaires pour constater leur impact sur le comportement des ETM. On les appelle les processus de « vieillissement » (ou murissement, « ageing » en anglais). Ils participent à la stabilisation des ETM dans les sols dans le sens où ils diminuent leur mobilité et leur biodisponibilité au cours du temps. Ces mécanismes sont :

- la diffusion dans les micropores de surface (a) ;
- la diffusion dans le réseau des solides (b) ;
- le piégeage des ETM par fermeture des pores suite à la précipitation d'une phase minérale (c) ;
- la co-précipitation, la substitution cationique voire la précipitation lente de certains composés (d) ;
- la formation de complexes organiques stables et l'occlusion dans les composés type humine (e).

Certains sont considérés difficilement réversibles mais cette dernière qualité est toute relative compte tenu des profondes modifications que peuvent connaître les matériaux traités issus de sites pollués.

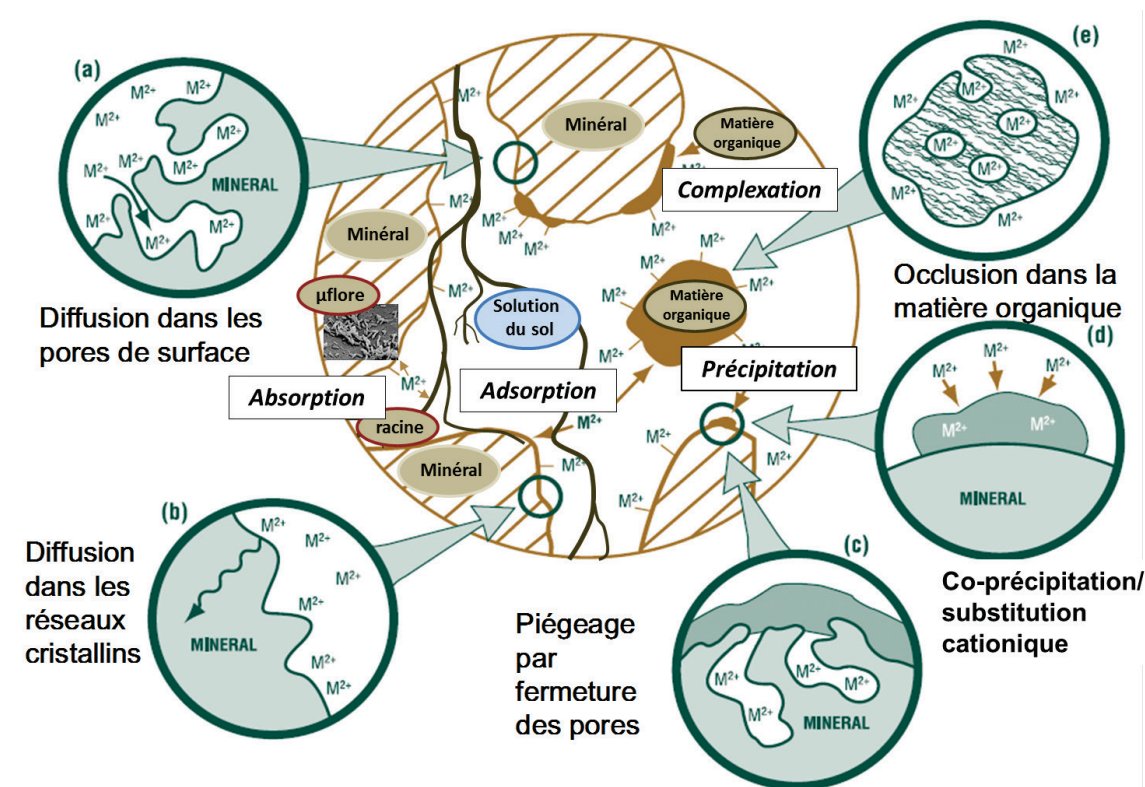


Figure 2 - Schéma conceptuel du devenir des ETM dans un sol. En italique sont indiqués les mécanismes ou processus considérés comme rapides qui déplacent les éléments de la phase liquide vers les surfaces solides (à l'exception de l'absorption par les cellules vivantes). Les processus notés de (a) à (e) déplacent les éléments de la surface vers l'intérieur des phases solides du sol. Ils sont considérés plus lents et plus difficilement réversibles. Modifié de McLaughlin (2001).

Cette distribution des ETM sur les différents compartiments du sol définit leur **spéciation**.

2.2 Méthodologie proposée

Décrire la spéciation des ETM le plus finement possible, comprendre, voire prédire son évolution avec le temps et sous différentes contraintes, est essentiel pour une gestion raisonnée du site. Mais une telle caractérisation dans des systèmes aussi complexes, peut rapidement s'avérer laborieuse et donc coûteuse. **La méthodologie proposée vise donc à fournir un effort de caractérisation proportionnel aux enjeux du site** (risque pressenti pour les ressources en eau, pression socio-économique) dans le cadre de la définition et de la mise en œuvre du plan de gestion de ce dernier.

Elle s'organise autour des 3 objectifs suivants :

- Caractériser les conditions géochimiques actuelles du site ;
- Comprendre la mobilité des ETM dans ces conditions ;
- Anticiper la mobilité des ETM dans les conditions futures du site.

Le principe de proportionnalité est atteint grâce à la déclinaison de chacun de ces objectifs selon 3 niveaux de précision. L'investissement humain et financier croît progressivement du niveau 1 au niveau 3. Ces derniers peuvent être sommairement présentés sur la base du degré d'interprétation des phénomènes qu'ils vont pouvoir fournir :

- Niveau 1 : propose une caractérisation du potentiel de transfert des contaminants en vue d'une **interprétation semi-empirique** ;
- Niveau 2 : propose une caractérisation du transfert des contaminants en vue d'une **interprétation semi-mécaniste** ;
- Niveau 3 : propose une caractérisation fine des processus en vue d'une **interprétation mécaniste**.

Cette organisation est schématisée Figure 3.

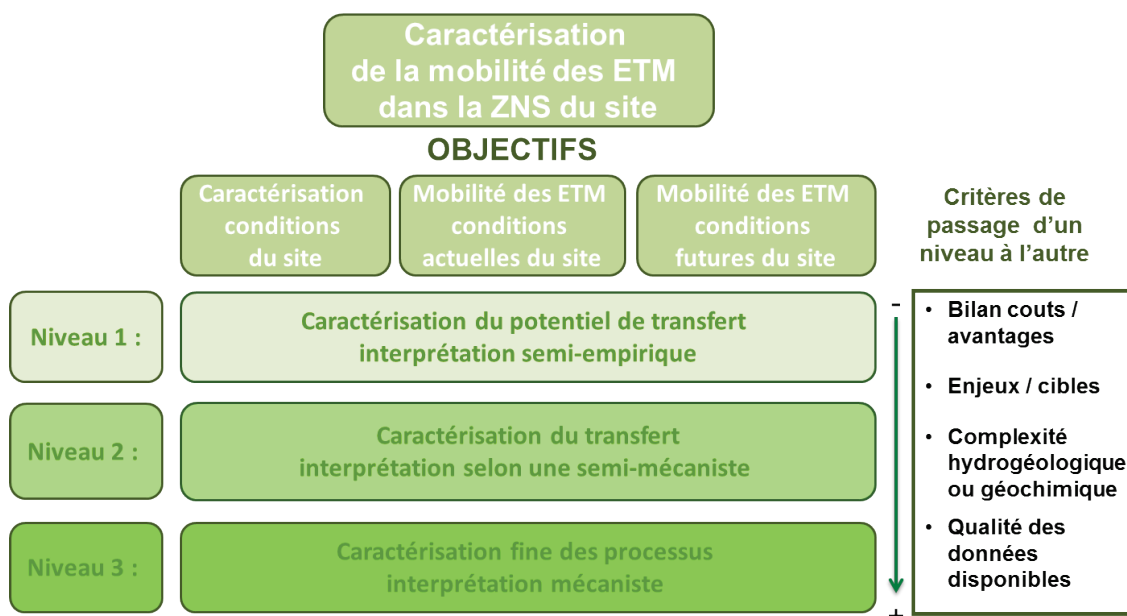


Figure 3 - Schéma organisationnel de la méthodologie proposée

Le guide chapeau (Guérin *et al.*, 2012a) a mis l'accent sur la nécessité de privilégier l'observation de terrain et la réalisation de mesures in situ en vue de limiter les modifications de la chimie des échantillons prélevés lors du transport au laboratoire (cas des espèces sensibles au redox et aux échanges gazeux). A présent, ce guide technique fournit des recommandations pour la caractérisation physico-chimique et la mise en œuvre d'essais de laboratoire ayant pour but de mieux caractériser le potentiel de mise en solution/rétention des sols vis à vis des ETM.

A l'heure actuelle, le diagnostic se limite trop souvent à une spatialisation 3D de la contamination du site et reste très lacunaire en ce qui concerne les paramètres majeurs des matériaux de la ZNS susceptibles de contrôler la mobilité des ETM (voir à ce sujet le rapport de phase 1 du projet – BRGM/RP-56024-FR). Ce guide propose de dépasser largement cet état des lieux.

Les paramètres à acquérir ou les expériences à mener par niveau sont résumés pour chaque étape de caractérisation dans le Tableau 1 et sur la Figure 4.

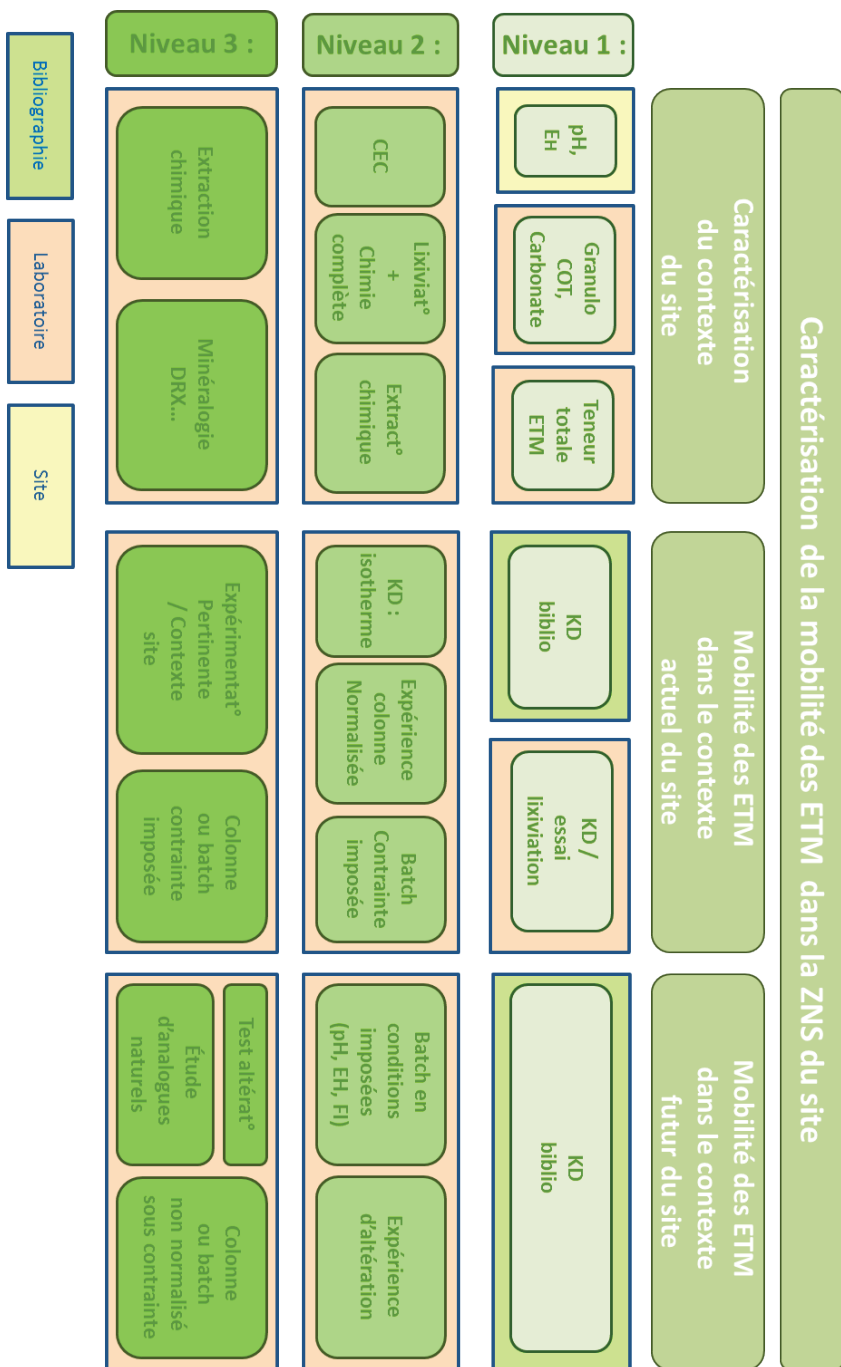


Figure 4 - Schéma de synthèse présentant les paramètres à acquérir ou les expériences à mener pour chaque niveau d'investigation (COT : carbone organique total, K_D : coefficient de distribution, CEC : capacité d'échange cationique, FI : force ionique, DRX : diffraction des rayons X).



Tableau 1 - Tableau détaillé des paramètres à acquérir ou des expériences à mener par niveau

Etape de la caractérisation	Paramètres à acquérir/expérience à mener	Informations fournies
Caractérisation du contexte du site	Niveau 1 <ul style="list-style-type: none"> - granulométrie - pH, Eh - carbone organique - calcaire total 	Potential de rétention des ETM
	Niveau 2 <ul style="list-style-type: none"> - CEC et cations échangeables - Extractions chimiques non destructives - Chimie exhaustive des lixiviats 	<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
	Niveau 3 <ul style="list-style-type: none"> - Extractions chimiques destructives, - Minéralogie (DRX, MEB-SED, EXAFS...). 	<ul style="list-style-type: none"> - Phases porteuses d'ETM pour modélisation géochimique - Vérification d'hypothèses de fonctionnement
Mobilité des ETM dans les conditions actuelles du site	Niveau 1 <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) 	Estimation chiffrée du potentiel de rétention/mobilisation des ETM
	Niveau 2 <ul style="list-style-type: none"> - Batch pour mesure isotherme du K_D, - Expériences en colonnes normalisées - Batches (normalisés dans la mesure du possible), avec contrainte imposée représentative du contexte du site. 	<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.
	Niveau 3 <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. 	Mise en évidence/discussion des hypothèses concernant les processus responsables de la mobilité des ETM
Mobilité des contaminants dans les conditions futures du site	Niveau 1 <ul style="list-style-type: none"> - K_D d'après la littérature, représentatif du futur contexte du site avec discussion, 	Estimation chiffrée du potentiel de rétention/mobilisation des ETM par calcul
	Niveau 2 <ul style="list-style-type: none"> - Batchs en conditions imposées (pH/Eh, force ionique), - Expérience de vieillissement accéléré au laboratoire 	<ul style="list-style-type: none"> - 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 <ul style="list-style-type: none"> - Colonnes et/ou batchs non normalisés avec contrainte imposée représentative du futur contexte du site, - Tests d'altération, - Etude d'analogues naturels ou anthropiques anciens. 	Proposition de scénario d'évolution à moyen et long terme sur la base des résultats de la modélisation des processus réactionnels.

La décision de passage d'un niveau à l'autre se base sur les 4 points suivants :

- Bilan coûts/avantages des caractérisations envisagées ;
- Enjeux/cibles dans le contexte du site ;
- Complexité hydrogéologique ou géochimique rencontrée ;
- Qualité des données disponibles.

L'approche de niveau 1 constitue le niveau minimum préconisé dans ce guide. Elle est attendue comme une réponse suffisante pour les sites d'enjeux moindre ou issus d'un contexte simple. Elle vise une caractérisation du potentiel de transfert des contaminants en vue d'une modélisation semi-empirique

Si les caractérisations de niveau 1 ne sont pas suffisantes pour écarter tout risque d'impact sur les eaux souterraines, des compléments de niveau 2 sont requis afin de préciser le fonctionnement du site. On se place alors dans un objectif de caractérisation du potentiel de transfert des contaminants en vue d'une modélisation semi-mécaniste. Cette approche de niveau 2 comprendra la chimie la plus complète possible des échantillons solides et liquides recueillis sur site ou obtenus après lixiviation imposée, ainsi que la nature et les propriétés de surface des matériaux solides. Ces déterminations sont guidées par les hypothèses de fonctionnement formulées au niveau 1.

La caractérisation de niveau 3 vise une connaissance et une description encore plus complète des réactions élémentaires responsables du devenir des ETM dans la ZNS. Elle invite à utiliser des modèles mécanistes c'est-à-dire capables de tenir compte de chacune de ces réactions pour reproduire la qualité des eaux en sortie du site voire prédire cette qualité en fonction de l'évolution d'un paramètre ou simplement du temps. La mise en œuvre du niveau 3 va demander l'acquisition de données complémentaires sur les constituants solides des échantillons.

Le stade ultime de ces caractérisations sera le couplage du modèle réactif avec le modèle de transfert (Cf. guide « Modélisation des écoulements et du transport des éléments traces en zone non saturée », Boissard *et al.*, 2012 et guide « Transfert hydriques en ZNS », Guérin *et al.*, 2012b)).

La méthodologie suppose que les niveaux 1 et 2 aient été préalablement réalisés avant la mise en œuvre de l'approche de niveau 3.

3. Caractérisation du contexte du site

3.1 Niveau 1 : caractérisation du potentiel de transfert des contaminants en vue d'une interprétation semi-empirique

L'approche de niveau 1 constitue le niveau minimum préconisé dans ce guide. Elle est attendue comme une réponse suffisante pour les sites d'enjeux moindre ou issus d'un contexte simple.

3.1.1 Paramètres indispensables et méthodes de mesure

Un échantillon de sol est particulièrement complexe, toutefois, les 4 paramètres suivants renseignent immédiatement sur les principales propriétés physico-chimiques auxquelles il faut s'attendre dans le contexte du site : **pH, taux de matière organique, taux de carbonate et granulométrie** (voir la Figure 5 pour exemple de dispositif permettant la détermination de la granulométrie d'un sol par tamisage). **Leur détermination doit être systématique** en plus des concentrations en polluants habituellement mesurées¹.

Les valeurs obtenues permettent de juger des **propriétés de sorption** de l'échantillon et d'orienter les futures caractérisations de niveau 2 qui pourraient s'avérer nécessaires. Elles pourront également servir de données quantitatives pour les modèles réactifs de niveau 3.

A l'exception du pH mesurable sur site, ces paramètres sont acquis au laboratoire. Chacune de ces déterminations dispose de protocoles normalisés : NF ISO 10390 pour le pH au laboratoire², NF ISO 14235 pour le taux de carbone organique total (COT) ou NF ISO 10694 pour le COT et le carbone total (le taux de carbone inorganique est obtenu par différence) et NF X 31107 (sans décarbonatation)³ pour la granulométrie.

¹ La mesure de ces paramètres au laboratoire nécessite le prélèvement de matériau sur site. Il pourra être pertinent de prélever le matériau en large excès par souci de représentativité et afin d'avoir suffisamment de matrice solide pour mener les futures caractérisations et expérimentations qui pourraient être nécessaires à l'étude. Le coût d'une telle opération est estimé à 2 000 €.

² La mesure sur site du pH à l'aide d'électrodes spécifiques est recommandée bien que non normalisée parallèlement à une détermination classique selon la norme NF ISO 10390. Pour les échantillons solides et liquides, elle permet de s'affranchir de possibles interactions avec l'atmosphère pendant le transport jusqu'au laboratoire. Elle est bien sûr possible pour les échantillons solides suffisamment humides et malléables.

³ Le protocole proposé par la norme met en œuvre une décarbonatation des échantillons avant l'analyse. Cette décarbonatation se justifie pour les échantillons de sols agricoles car elle assure une meilleure désagrégation et permet



Figure 5 : Exemple de dispositif pour la détermination de la granulométrie d'un sol par tamisage à sec

Des laboratoires commerciaux proposent ces caractérisations en routine pour des coûts ne dépassant pas quelques dizaines d'euros par échantillon (voir Tableau 2). Certains prestataires proposent des packs analytiques comprenant par exemple : pH (eau et KCl), matière organique, calcaire total, P_2O_5 (Olsen), cations échangeables : K_2O , MgO , CaO et granulométrie pour environ 60 € HT par échantillon.

ensuite de mieux estimer la capacité d'échange cationique (CEC) due aux argiles minéralogiques. Elle est à éviter pour les échantillons de sols industriels car ces derniers peuvent contenir des carbonates en grande proportion qui participent à la structure du sol.

Prise en charge + préparation	Granulométrie	Carbone organique	Calcaire total	pH	Total
9 €	16 €	7 €	5 €	3 €	40 €

Tableau 2 - Coût approximatif pour la détermination des 4 paramètres indispensables en première approche dans un intérêt semi-prédictif du comportement des ETM (prestataire privé – prix HT en 2012)

Exemple du site 3 pour lequel ces paramètres ont été déterminés et ont permis d'avoir une première approche qualitative du potentiel de rétention des ETM sur ce site.

Ces déterminations viennent s'ajouter à celle des ETM qui fait elle aussi, l'objet de normes d'analyse notamment, NF X31-147 et NF ISO 11466 pour l'extraction acide par HF ou eau régale respectivement. Notons que le choix de l'une ou l'autre de ces méthodes d'attaque acide n'est pas anodin dans la mesure où il est reconnu que l'eau régale ne dissout pas les tectosilicates (quartz et feldspaths) et dissout de manière incomplète les silicates ferro-magnésiens (mica, amphiboles...) (plus de détails sur http://www.gissol.fr/programme/bdetm/_rapport_anademe/rapport/02.php). La méthode HF est à privilégier. Dans tous les cas, il est essentiel de ne pas changer de méthode de mesure au cours de l'étude.

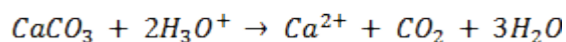
3.1.2 Eléments d'appréciation des résultats

A ce stade de l'étude, l'interprétation des mesures se veut essentiellement qualitative. Il s'agit de formuler des tendances qui justifieront d'éventuels compléments de niveau 2 et 3. Les principales clefs d'interprétation sont formulées ci-dessous mais le lecteur est encouragé à se reporter à l'abondante littérature existante sur le sujet.

pH et taux de carbonates

Les ETM sont particulièrement solubles aux pH extrêmes (Weng *et al.*, 2001). Les pH acides favorisent effectivement la dissolution de nombreux minéraux (carbonates, hydroxydes, phosphates, sulfures...). De plus, les cations hydroniums (H_3O^+ ou assimilés) neutralisent les sites de surface chargés négativement, voire leur confèrent une charge positive ce qui diminue la capacité de sorption des constituants du sol pour les cations métalliques comme Cd^{2+} ou Zn^{2+} . Au contraire, les pH très alcalins favorisent la mise en solution de certains ETM sous forme d'hydroxydes (comme $Zn(OH)_2$, $Zn(OH)_3^-$...) et accroissent la stabilité de complexes organo-métalliques solubles. Il est donc essentiel de s'assurer du maintien du pH des sols à des valeurs comprises entre 6,5 et 8,5. Mais de plus, il est possible d'anticiper les effets d'un éventuel processus d'acidification grâce à la

détermination du taux de carbonate⁴. Ces minéraux jouent effectivement le rôle de tampon pH et le maintiennent dans la gamme de valeur ci-dessus grâce à une réaction du type :



L'absence de carbonate peut justifier une priorisation des actions à entreprendre dans un secteur donné et dans tous les cas, doit alerter sur le potentiel de mobilité des ETM.

Matière organique

Le rôle de la **matière organique** est fondamental dans les sols. Elle participe à sa structure, à sa réactivité chimique et conditionne en grande partie l'activité biologique. Concernant sa réactivité vis-à-vis des ETM, elle jouera un rôle direct de piège si elle est insoluble, ou, au contraire, de vecteur pour leur transfert éventuel si une partie des complexes qu'elle est susceptible de faire avec ces derniers, est soluble. Cette tendance dépend du pH, du redox, de la teneur et du type de matière organique. De nouveau, dans un échantillon de sol dont le pH est compris entre 6,5 et 8,5 et dont le redox est élevé (de l'ordre de +400 mV), la matière organique peut être considérée comme stable en première approche. Le sol concerné sera donc plutôt enclin à retenir les ETM qu'il contient. De plus, en l'absence de toxicité aigüe en liaison avec le degré de contamination, cette gamme de pH et de redox est favorable à l'activité bactérienne qui minéralise et humifie la matière organique fraîche incorporée ou déposée à la surface des sols (dépôt de feuilles automnal par exemple). Les éventuels complexes organo-minéraux solubles ont donc des durées de vie limitées dans de tels sols, de l'ordre de quelques heures à quelques jours ce qui élimine le risque de migration par ce biais.

Une attention particulière doit être portée à l'état d'aération des sols qui peut limiter cette activité biologique. L'aération des sols peut être modifiée du fait d'un engorgement en eau plus ou moins temporaire ou suite à un tassement excessif du matériau si celui-ci est de granulométrie fine (type limono-argileux). Dans ces conditions, une teneur élevée en matière organique (de l'ordre de 8 à 10 %) peut induire indirectement une diminution du potentiel redox et modifier les propriétés de sorption vis-à-vis des ETM. Cet état n'implique pas forcément un potentiel de transfert plus important mais doit être diagnostiqué au plus tôt sur le site car il orientera fortement les futures caractérisations de niveau 2 et 3 (étude plus poussée de l'oxydation par exemple). Pour cette raison, il est également conseillé de pratiquer la mesure du potentiel redox sur les échantillons in situ (Cf. norme NF ISO 11271) à cette nuance prêt que son interprétation est plus délicate que celle du pH.

⁴La présence éventuelle de carbonates peut être rapidement mise en évidence sur le terrain à l'aide d'un test d'effervescence à l'acide chlorhydrique (1% V/V). Si positif, une mesure quantitative pourra être faite ultérieurement.

Les difficultés liées à cette détermination sont évoquées au paragraphe 3.1.3, ci-dessous. En outre, le potentiel redox peut influencer directement sur la mobilité et la toxicité d'ETM comme Cr et As dont la valence en dépend (présence d'As(III) ou (V), de Cr(III) ou (VI)).

Granulométrie

Enfin, la détermination de la texture de l'échantillon (granulométrie) viendra compléter ce panel de caractérisation de niveau 1. La taille des grains constitutifs des sols et leur organisation déterminent la vitesse de circulation des fluides (liquide et gaz). La corrélation satisfaisante entre les teneurs en argiles granulométriques (particules < 2 μm) et en argiles minéralogiques (aluminosilicates ayant une structure en feuillet) permet d'estimer la capacité d'adsorption des échantillons. On notera toutefois que la kaolinite est une argile peu réactive comparée aux argiles de la famille des smectites. Il conviendra donc d'être prudent à ce niveau d'investigation et de confirmer si nécessaire la nature de ces minéraux lors de l'approche de niveau 3. Un sol de texture fine sera donc plus enclin à retenir les ETM mais il pourra également limiter la percolation des eaux météoriques en fonction de sa structure.

3.1.3 Le cas particulier du redox

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction de transfert d'électrons. Elle est essentielle pour les systèmes biologiques qui l'utilisent pour tirer l'énergie nécessaire à leur développement. Elle concerne le cycle de nombreux éléments des sols : carbone, soufre, azote, phosphore, fer, manganèse... qui interviennent eux-mêmes dans des processus de contrôle des ETM (précipitation de phosphates, de sulfures, complexation organo-minérale, sorption par les hydroxydes de fer...).

Une bonne appréhension des phénomènes redox du sol est donc primordiale mais sa détermination est délicate car sujette à plusieurs artéfacts. Avant de les présenter, rappelons que l'équilibre redox fait intervenir deux couples chimiques, constitués d'une forme réduite et d'une forme oxydée conjuguée. Les principaux couples redox rencontrés dans les sols sont présentés en Figure 6. En conditions anaérobies, c'est-à-dire en absence de dioxygène dans le milieu, et en présence de carbone facilement assimilable, une succession d'équilibres s'établit en mettant en jeu une série d'accepteurs d'électrons autre que l'oxygène. On observe successivement la réduction du nitrate (NO_3^-) puis du manganèse (Mn(III et IV)), du fer (Fe(III)), des sulfates (SO_4^{2-}) et enfin celle du gaz carbonique (CO_2). Dans le détail, cette succession dépend en partie du pH et des cinétiques réactionnelles. De plus, il y a des recouvrements, c'est-à-dire des états physico-chimiques où plusieurs couples redox peuvent intervenir, mais cela permet généralement de conclure sur la stabilité de certaines phases dans les échantillons naturels.

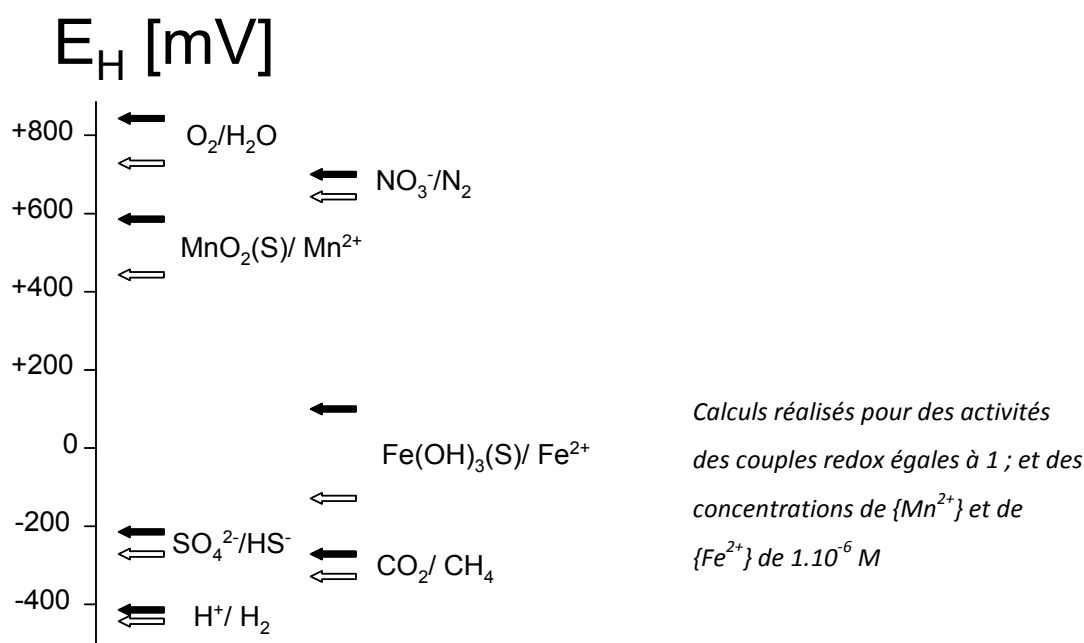


Figure 6 - Potentiel redox des principales réactions d'oxydo-réduction dans les eaux naturelles à pH 7 (flèches noires) et pH 8 (flèches blanches) d'après Sigg (2000).

La mesure électrochimique du Eh, telle que présentée dans la norme NF ISO 11271, est sujette à caution en raison d'artéfacts liés à la méthode de mesure. En outre, la présence de l' O_2 de l'air, le dégazage possible d' H_2S et de CH_4 de l'échantillon, la présence de plusieurs couples redox dans l'échantillon et la lenteur de certaines réactions en font une mesure indicative. Elle reste toutefois pertinente lorsqu'elle est déterminée *in situ*, car elle donne rapidement une idée des processus chimiques en jeu au sein du sol. Elle peut être utilement complétée par la recherche de certains produits d'oxydation (SO_4^{2-} en solution, précipitation d'oxyde de fer,...) ou de réduction (apparition de fer soluble, persistance de NH_4^+ en solution...).

En termes d'impact sur la mobilité des contaminants, un redox bas (< 0 mV) est plutôt favorable à une stabilisation des métaux, généralement par la formation de sulfures et de complexes organiques (Zn, Pb, Cd...), mais peut induire une déstabilisation des métalloïdes (As, Sb...), généralement du fait de la solubilisation de phases porteuses comme les hydroxydes de fer. Cette interprétation rapide doit toutefois être nuancée car de nombreux autres phénomènes dépendant du redox peuvent s'exprimer en faveur d'une libération ou au contraire, d'un piégeage des ETM. Il faut également garder à l'esprit que les échantillons prélevés peuvent ne pas être en équilibre avec les conditions de leur milieu en raison de cinétiques réactionnelles lentes. D'une manière générale, le déséquilibre chimique est la principale cause de mise en solution des ETM.

Exemple du site 1 pour lequel la spéciation d'As a été déterminée afin de comprendre sa dynamique au sein du site.

3.2 Niveau 2 : caractérisation du potentiel de transfert des contaminants en vue d'une interprétation semi-mécaniste

Si les caractérisations de niveau 1 ne sont pas suffisantes pour écarter tout risque d'impact sur les eaux souterraines, des compléments de niveau 2 sont requis afin de préciser le fonctionnement du site.

En seconde approche (niveau 2), la caractérisation du site devra fournir les paramètres pour quantifier la capacité de sorption des sols vis-à-vis des ETM. Elle comprendra la chimie la plus complète possible des échantillons solides et liquides recueillis sur site ou obtenus après lixiviation imposée, ainsi que la nature et les propriétés de surface des matériaux solides. Ces déterminations sont guidées par les hypothèses de fonctionnement formulées au niveau 1.

La capacité de sorption des sols vis-à-vis des ETM peut effectivement être quantifiée grâce à des essais simples de mise en équilibre des solides avec des solutions d'extractions. Ces dernières peuvent avoir des compositions chimiques variées qui dépendent du compartiment et/ou du mécanisme de piégeage que l'on souhaite caractériser.

3.2.1 Extraction (lixiviation) à l'eau légèrement saline

Le moyen le plus immédiat pour estimer la capacité de mise en solution des contaminants d'un échantillon de sol et commencer à en comprendre les raisons, est d'exploiter au mieux les résultats d'extraction à l'eau faiblement saline (10^{-3} M pour les normes citées). Les détails opérationnels de ces extractions réalisées selon les normes NF EN 12457-1 à 4 et ISO/TS 21268-1 ou 2 seront présentés ci-dessous (Cf. paragraphe 4.1.3) dans le cadre de la détermination du K_D par désorption (niveau 1 de la caractérisation de la mobilité des ETM dans les conditions actuelles du site).

Les résultats peuvent apporter des informations supplémentaires si une analyse plus complète des lixiviats est réalisée :

- Analyse exhaustive des éléments inorganiques majeurs, mineurs et à l'état de traces ;
- pH, conductivité, E_H et COD des lixiviats.

Ces données pourront effectivement alimenter un programme de spéciation chimique (Cf. « Guide modélisation des écoulements et du transport des éléments traces en zone non saturée » (Boissard *et al.*, 2012) - niveau 2). Une première donnée de sortie utile de ces calculs sera la valeur de

la balance ionique de la solution caractérisée qui permet de contrôler que la solution contient autant d'anions que de cations. **Un défaut d'équilibre doit alerter sur la qualité de l'analyse ou sur l'oubli éventuel de certains paramètres.** Le programme informera de la présence possible de complexes inorganiques et organiques et sur la possible saturation vis-à-vis d'un minéral connu⁵ (carbonate, phosphate,...).

3.2.2 Extractions salines, mesure de CEC et cations échangeables

L'utilisation de solutions salines (de l'ordre de 0,1 à 1 mol/L de sel dissous) permet d'estimer la fraction facilement soluble des ETM présents dans l'échantillon à un instant t. La norme NF ISO 19-730, propose une extraction au nitrate d'ammonium 1 molaire pour estimer cette quantité. Les valeurs obtenues peuvent être utilisées comme paramètres d'entrée du modèle décrivant la source. Il faut toutefois garder à l'esprit que ces valeurs peuvent être modifiées dans le temps en fonction des conditions physico-chimiques que rencontre le sol (modification du redox suite à un engorgement temporaire, modification de la force ionique suite au développement des plantes, acidification...).

Il sera avantageux de coupler cette détermination avec celle de la capacité d'échange cationique des sols (CEC) qui est également une donnée d'entrée des programmes de calcul de spéciation lorsque les mécanismes d'adsorption sont pris en compte (niveau 3). La CEC constitue effectivement la quantité totale de sites d'adsorption disponibles. Sa détermination fait également intervenir des solutions de salinité variable. Les cations apportés dans la solution d'extraction déplacent ceux adsorbés sur le complexe d'échange de l'échantillon. Si les premiers sont en grand excès, le déplacement peut être considéré comme total. Dans ce cas, l'écart de concentration du cation avant et après contact avec l'échantillon, correspond à la charge de surface du complexe d'échange (exprimée en cmol+/kg ou en meq/100g pour « milliéquivalent pour 100g »). Ce calcul requiert une faible représentation du cation dans le sol initial (cas de l'ammonium dans les sols oxydés, du baryum ou du complexe cobaltihexamine).

Trois méthodes sont normalisées :

- La norme NF EN ISO 23470, parue très récemment, propose l'utilisation du chlorure de cobaltihexamine. Cette méthode était déjà décrite dans la norme NF X 31-130. Son principal avantage est de permettre une mesure au pH du sol. Les cations

⁵ Ces résultats de calcul ne doivent pas être pris pour « argent comptant ». Il faut considérer les informations données par le modèle géochimique comme l'état vers lequel devrait tendre le système une fois à l'équilibre. Les résultats obtenus doivent être accompagnés d'une discussion et si possible d'une vérification des phases minéralogiques proposées.

échangeables sont mesurés dans les extraits. La liste des éléments mesurés, qui se limite aux majeurs dans la norme, peut être complétée par les ETM.

- La norme NF EN ISO 11260 permet une détermination de la CEC et de la teneur en sodium, potassium, calcium et magnésium échangeables au pH du sol. Elle nécessite une étape de saturation des sites au BaCl_2 (0,01 M) avant extraction de ce dernier au MgSO_4 (0,02 M). La méthode au chlorure de cobaltihexamine permet de s'affranchir de cette première étape ;
- La norme NF X 31-130, propose 2 autres méthodes de caractérisation de la CEC et des cations échangeables : i) méthode à l'acétate d'ammonium et ii) méthode à l'oxalate d'ammonium. La première nécessite une étape de saturation des sites d'échange avant extraction. Cette étape n'est pas nécessaire pour la seconde méthode mais Ca et Mg échangeables ne peuvent pas être mesurés dans les extraits en raison de possibles co-précipitations.

D'une manière générale, la méthode à la cobaltihexamine est la plus utilisée actuellement. Elle présente effectivement le double avantage : i) d'alléger le protocole de caractérisation (pas d'étape de saturation préalable et mesure colorimétrique directe par différence avant et après adsorption) et ii) de fournir une mesure au pH de l'échantillon. La CEC peut effectivement doubler entre pH 5 et pH 8 (Pernes-Debuyser et Tessier, 2002).

D'autres natures et molarités de sel, comme CaCl_2 (0,01 M) ou NaNO_3 (0,1 M), sont également proposées au catalogue de laboratoires spécialisés. Elles peuvent se justifier du fait de la présence d'un cation ou d'un ligand particulier (à éviter ou à privilégier), voire pour des raisons historiques (pour comparer des nouvelles données avec de plus anciennes par exemple). Dans la mesure du possible, il est conseillé d'utiliser les protocoles normalisés évoqués dans ce document.

3.2.3 Extractions à base de solutions complexantes (non destructives)

Outre les lixiviations à l'eau et avec des solutions salines, certaines méthodes font intervenir des complexants organiques comme l'EDTA⁶ (acide éthylène diamine tétraacétique) dont l'élaboration est due au besoin d'appréhender la phytodisponibilité d'oligo-éléments dans un but essentiellement agronomique. Leur application pour l'étude des sites et sols pollués nous paraît pertinente mais il conviendra d'être prudent sur l'interprétation des résultats. Notamment, des problèmes liés à la saturation éventuelle des solutions d'extraction et à la dissolution de phases qu'il

⁶ L'utilisation de l'EDTA est cependant peu recommandée aujourd'hui du fait de ses dangers.

est peu probable de rencontrer dans des sols agricoles (cas des scories métallurgiques ou de phases anhydres par exemple), peuvent se présenter.

Comme dans le cas des extractions précédentes, leur utilité est double : i) elles permettent de quantifier la fraction source des ETM pour des cibles données (généralement les plantes) même si de nombreux travaux critiquent la validité d'une telle approche⁷, et ii) elles peuvent constituer des données d'entrée des modèles mécanistes (niveau 3) ou au contraire, permettre de valider le modèle en comparant les résultats du calcul de ce dernier par rapport aux résultats de la mesure. Elles pourront être d'une grande utilité pour mettre en évidence une évolution le long d'un gradient par exemple (teneurs totales, pH, E_H ,...) ou pour juger de la pertinence d'un traitement (stabilisation chimique par exemple).

Deux méthodes normalisées faisant intervenir des complexants organiques sont disponibles :

- La norme NF 31-120 propose l'estimation de la phytodisponibilité du Cu, du Fe, du Mn et du Zn par une extraction à l'acétate d'ammonium (1 mol/L) en présence d'EDTA (0,01 mol/L) à pH 7. Le cation ammonium déplace les éléments sorbés. L'acétate tamponne le pH pendant l'extraction et peut jouer le rôle de complexant vis-à-vis des ETM libérés pour empêcher leur réadsorption. Mais ce rôle est surtout joué par l'EDTA qui peut également déplacer certains complexes de la phase solide comme le ferait une enzyme sécrétée par la plante ;
- La norme NF ISO 14870 propose également l'estimation de la phytodisponibilité des ETM par extraction au DTPA (acide diéthylènetriamine-pentaacétique) tamponnée à pH 7,3 en présence de chlorure de calcium (0,01 mol/L) et de triéthanolamine (0,1 mol/L) qui joue le rôle de tampon pH. Le DTPA (0,005 mol/L) déplace et complexe les ETM de la phase solide.

D'autres méthodes faisant intervenir des complexants inorganiques comme le pyrophosphate de sodium, ne font pas encore l'objet de normes. Elles sont toutefois anciennes et très souvent mises en œuvre pour caractériser la quantité de fer complexé à la matière organique ou sous forme d'hydroxydes très amorphes. Elles ne donnent pas forcément accès à une donnée directement utilisable pour une étude de risque comme le permettent les 2 méthodes précédemment citées, mais elles renseignent sur la spéciation des ETM. Elles devraient connaître un regain d'intérêt dans un futur proche dans la mesure où elles permettent de caractériser le

⁷ Les méthodes actuellement en développement pour estimer la phytodisponibilité des ETM font appel à des gels organiques à travers lesquels les éléments mobiles (ou mobilisables) diffusent. Cette approche n'a pas encore fait l'objet d'une normalisation. La norme NF EN ISO 17402 de 2008 donne toutefois un panorama exhaustif de la façon d'appréhender actuellement la biodisponibilité des contaminants dans les sols. Concernant l'exposition humaine par ingestion de sol, les méthodes d'évaluation existantes et leur application sont présentées dans la norme XP ISO/TS 17924 de 2008.

compartiment amorphe des sols. Ce dernier est considéré comme le plus réactif vis-à-vis des ETM dans les sols ; une réactivité élevée que les modèles géochimiques commencent à prendre en compte.

Pour de plus amples détails sur ces méthodes de caractérisation, le lecteur peut se reporter à l'ouvrage de Pansu et Gautheyrou (2006).

3.3 Niveau 3 : caractérisation du potentiel de transfert des contaminants en vue d'une interprétation mécaniste

La caractérisation de niveau 3 vise une connaissance et une description encore plus complète des réactions élémentaires responsables du devenir des ETM dans la ZNS. Elle invite à acquérir des données complémentaires nécessaires à l'utilisation de modèles mécanistes c'est-à-dire capables de tenir compte de chacune de ces réactions pour reproduire la qualité des eaux en sortie du site voire prédire cette qualité en fonction de l'évolution d'un paramètre ou simplement du temps. Le stade ultime sera le couplage du modèle réactif avec le modèle de transfert (Cf. guide « Modélisation des écoulements et du transport des éléments traces en zone non saturée », Boissard *et al.*, 2012 et guide « transfert hydriques en ZNS », Guérin *et al.*, 2012b)).

La plupart des résultats obtenus en approche de niveau 1 et 2 sont indispensables pour établir ces modèles mais, malheureusement, insuffisants : l'acquisition de données complémentaires sur les constituants solides des échantillons est requise.

3.3.1 Détermination des compartiments porteurs des ETM dans les sols

Extractions destructives : dissolution acido-basique et/ou oxydo-réductive

L'utilisation de solutions salines et complexantes, présentées au paragraphe 3.2.2, permet de quantifier directement les potentialités des mécanismes d'échange cationique et de complexation organique ou inorganique à mettre en solution une partie des éléments présents dans le sol. Dans ce sens, ces méthodes sont non destructives car, à l'exception de sels particulièrement solubles, elles ne visent pas la disparition d'un compartiment du sol.

Pour acquérir à présent des informations sur la quantité d'ETM piégés au sein des solides, des méthodes destructives qui visent la dissolution sélective à l'aide d'un réactif adapté à l'un des compartiments constitutifs des sols, sont proposées, avec le double objectif de : i) quantifier ce compartiment (proportion dans l'échantillon solide), et ii) caractériser sa capacité de piégeage des

ETM. Il est reconnu que l'association stricte d'un compartiment du sol avec un réactif donné n'existe pas mais il faut reconnaître à cette approche : i) une sélectivité malgré tout intéressante pour caractériser les grandes tendances concernant la spéciation des ETM, et ii) des méthodes opérationnelles relativement faciles à mettre en œuvre.

De nombreux réactifs sont utilisés pour ces caractérisations. Ne sont citées ici que les méthodes normalisées ou qui le seront prochainement.

On notera qu'il est souvent fait mention d'**extractions chimiques séquentielles** dans la littérature scientifique. Elles consistent à mettre en contact le même échantillon de sol avec différents réactifs de manière successive. Ces méthodes présentent une grande sensibilité (équivalente ou supérieure aux méthodes physiques) et sont encore très utilisées dans les programmes de recherche. Elles le sont toutefois en complément d'autres techniques de caractérisation de la spéciation des ETM (DRX, MEB-SED, μ XRF, EXAFS...) car les résultats obtenus sont particulièrement difficiles à interpréter. Pour cette raison, leur mise en œuvre n'est pas conseillée dans le cadre d'une étude contrainte sur les plans technique et économique. Elles ne sont donc pas détaillées dans ce document. Ces méthodes sont effectivement sujettes à de nombreux artefacts dont les plus importants sont : i) le manque de sélectivité des réactifs utilisés, ii) la transformation possible des phases labiles lors de la préparation des échantillons (séchage notamment) et iii) la redistribution des ETM sur les résidus d'extraction au cours du processus (Gomez-Ariza et al.; 2000b). Il n'existe pas à ce jour de procédure normalisée pour les extractions séquentielles mais un protocole en 3 étapes a été proposé en 1993 par le Bureau Communautaire de Référence (Quevauviller et al., 1997).

Au contraire, 5 projets de normes qui concernent des extractions « simples », *i.e.* en une seule étape, sont actuellement à l'étude et affichent clairement un objectif de modélisation géochimique du comportement des ETM. Ces projets sont disponibles sous la référence PR NF EN ISO 12782 (Qualité du sol - Paramètres pour la modélisation géochimique de la lixiviation et de la spéciation des constituants des sols et des matériaux), et se composent de :

- Partie 1 : extraction des (hydr)oxydes de fer amorphes à l'acide ascorbique
- Partie 2 : extraction des (hydr)oxydes de fer cristallins avec le dithionite
- Partie 3 : extraction des (hydr)oxydes d'aluminium à l'acide oxalique et à l'oxalate d'ammonium
- Partie 4 : extraction des substances humiques des échantillons de sol
- Partie 5 : extraction des substances humiques des échantillons aqueux.

Les 3 premiers visent à caractériser la quantité d'hydroxydes de fer et d'aluminium présents dans l'échantillon solide sous différentes formes (d'où les 3 protocoles différents). Ils sont dérivés de méthodes anciennes très utilisées par les pédologues pour caractériser les formes du fer dans les sols (voir par exemple les références Baize (2000) et Pansu et Gautheyrou (2006)). Les résultats obtenus sont des paramètres d'entrée des modèles géochimiques comme PHREEQC. Ils permettront de

prendre en compte le rôle de ce compartiment du sol sur la solubilité des ETM dans l'échantillon si la base de données dispose des constantes des réactions de chimisorption (ou complexation - Figure 2).

Les 2 derniers visent à caractériser la quantité et la nature de la matière organique de l'échantillon solide (partie 4) et liquide (partie 5). Ils sont dérivés du protocole de l'International Humic Substance Society (IHSS), qui elle-même s'est inspirée de méthodes anciennes utilisées par les pédologues pour caractériser les formes de la matière organique des sols.

Ces extractions permettent de quantifier ces compartiments dans l'échantillon. Pour modéliser le comportement des ETM, la surface spécifique, la densité de sites réactifs ainsi que l'affinité des ETM pour ces sites (constantes réactionnelles) devront également être disponibles. La surface spécifique peut être mesurée dans certains cas favorables (cf. norme NF ISO 9277) mais généralement ces informations seront issues de la littérature car leur détermination demande la mise en œuvre d'expérimentations très spécifiques.

Mesures non destructives : techniques spectroscopiques et diffractométrie

Au contraire des méthodes chimiques présentées ci-dessus, les caractérisations par diffractométrie (DRX⁸) et spectroscopie incluant MEB-SED⁹, μ PIXE¹⁰, XANES¹¹, EXAFS¹² et bien d'autres, permettent de s'affranchir des artéfacts des extractions chimiques. Elles apportent surtout des informations complémentaires sur la minéralogie des solides cristallisés (DRX, EXAFS), la répartition des éléments minéraux à l'échelle infra-millimétrique (étude de lames minces de sols par MEB-SED, μ fluorescence X, ou μ PIXE), et sur la composition chimique à l'échelle moléculaire (RAMAN¹³, NRA¹⁴, XANES, EXAFS...) (cf. exemple Figure 7). A l'exception de la DRX et de la spectroscopie RAMAN, ces techniques font toutes appel à l'excitation des éléments qui composent l'échantillon par un rayonnement incident (photon X, infra-rouge, électrons, particule α , deuton...). Après excitation, l'élément réémet un rayonnement d'une énergie caractéristique pour revenir à son état normal. C'est ce spectre d'énergie qui est détecté et analysé d'où le nom de « techniques spectroscopiques ».

⁸ Diffractométrie des Rayons X

⁹ Microscopie Electronique à Balayage – Spectroscopie à Energie Dispersive

¹⁰ Particle Induced X-ray Emission

¹¹ X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy

¹² Extended X-ray Absorption Fine Structure

¹³ Du nom de l'un de ses découvreurs : Chandrashekhara Venkata Râman (notamment prix Nobel de physique de 1930)

¹⁴ Nuclear Reaction Analysis

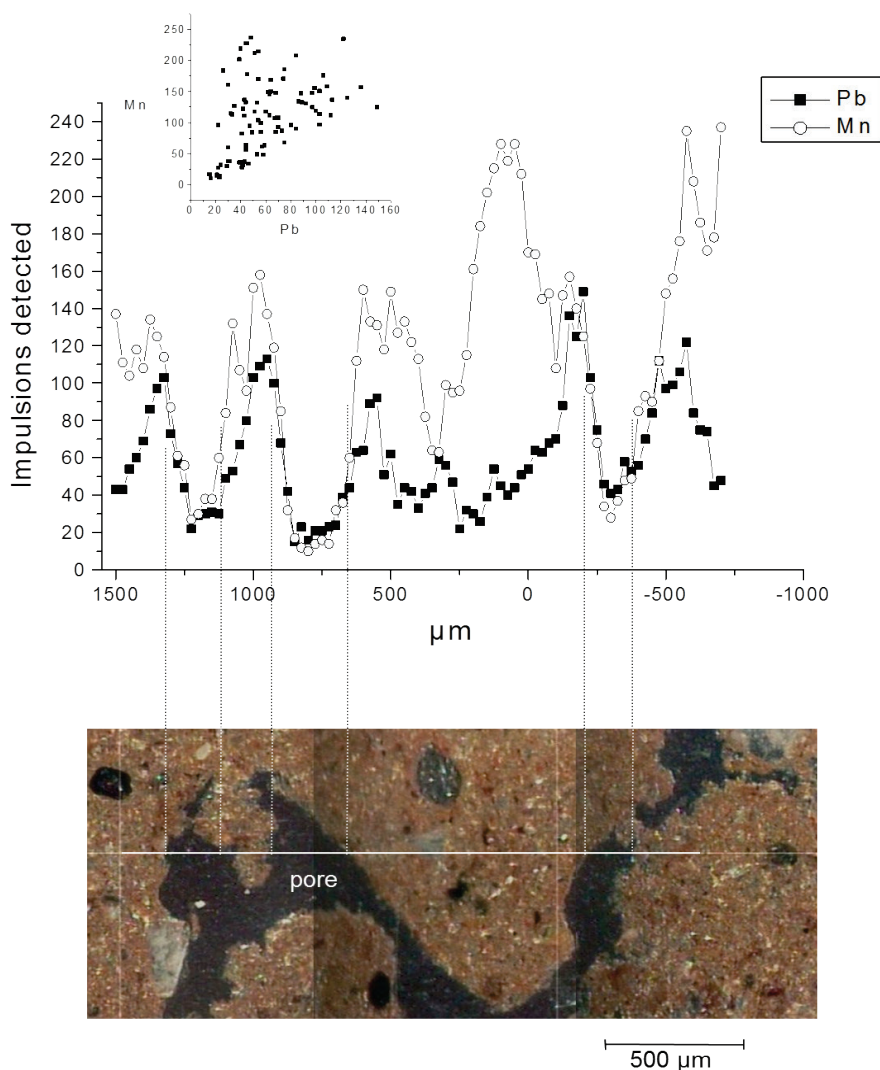


Figure 7 – Exemple de résultats d’analyse par fluorescence X sur rayonnement synchrotron d’un sol contaminé par des particules de PbO (déplacement du faisceau le long de la ligne blanche). Les résultats montrent que Pb se fixe en bordure des agrégats et diffuse jusqu’à environ 150 μm de profondeur au sein de ces derniers après 3 mois d’incubation. (Bataillard et al., non publié).

Le choix de l’une ou l’autre dépendra de l’objectif fixé, de la sensibilité (teneur en ETM de l’échantillon) et de la résolution souhaitées (taille des particules porteuses des ETM), ainsi que du type d’échantillon (poudre, lame mince...). Aucune ne se suffit à elle-même et c’est généralement leur utilisation conjointe qui permettra la réponse la plus exhaustive à la question posée¹⁵.

¹⁵ Pour un aperçu de la complémentarité de certaines de ces techniques appliquées au sol voir, par exemple, la référence Bataillard et al., 2010



Cependant, leur coût peut dépasser la centaine d'euros par heure d'utilisation et l'interprétation des spectres peut s'avérer laborieuse. La plupart ne sont donc envisageables que dans le cadre de projets de recherche et développement. **Elles pourront notamment être mises en œuvre pour vérifier des hypothèses avancées lors des calculs géochimiques de niveau 2 (Cf. paragraphe 3.2.1).**

Malgré tout, DRX et MEB-SED font exception. Les informations fournies par la DRX sont primordiales pour une modélisation mécaniste. La technique est fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés). Les diffractogrammes obtenus permettent d'identifier les cristaux en présence. Les données acquises notamment sur la nature des minéraux argileux fourniront des arguments pour le choix des phases solides réactives à modéliser. Il faut toutefois noter que la méthode n'est que semi-quantitative et qu'elle doit donc être complétée par une analyse totale des solides. De plus, le seuil de détection est élevé : de l'ordre de 5% en masse, si bien que les minéraux peu représentés et mal cristallisés, comme certains hydroxydes, ne sont pas caractérisés.

Pour ces raisons, des compléments d'observation par MEB-SED peuvent également s'avérer très pertinents. La mesure peut se faire sur un dépôt de grains sur une lame de verre, sur une section polie après imprégnation par une résine ou encore, sur une lame mince issue d'un bloc de sol, également imprégné de résine, et dans lequel on aura pris soin de préserver la structure. Cette dernière forme d'échantillon permet souvent de mieux comprendre le rôle de la structure du sol sur la répartition des ETM (localisation des ETM par rapport à la porosité, enrobage de grain par des précipités de surface...) et donc de mieux comprendre les transformations minéralogiques successives des matériaux. La technique est très bien résolue : elle peut permettre l'identification de grains de quelques μm de diamètre. Sa sensibilité est fonction de la répartition des ETM dans l'échantillon et de la nature de la matrice qui peut réabsorber certains photons émis.

DRX et MEB sont des techniques très essentiellement disponibles dans les laboratoires universitaires et autres organismes de recherche. Leur accès reste toutefois possible sur demande.

Caphéine



4. Caractérisation de la mobilité des ETM dans les conditions actuelles du site

4.1 Niveau 1 : caractérisation du potentiel de transfert des contaminants en vue d'une interprétation semi-empirique

L'approche de niveau 1 propose d'exprimer le potentiel de mobilité/rétention des ETM pour chaque cas d'étude par un coefficient de partage solide-liquide, généralement noté K_D pour coefficient de « distribution ».

4.1.1 Rappel sur la théorie du K_D

L'étude de la sorption (ou de la désorption) des éléments traces est souvent réalisée au moyen d'isothermes de sorption (ou de désorption) qui relie la concentration en polluant fixé sur la matrice solide à la concentration en solution à l'équilibre, à une température donnée. Ainsi, la rétention et le relargage de nombreux éléments traces en conditions statiques sont largement documentés dans la littérature au moyen d'un coefficient de partage du soluté entre les phases solide et liquide : le K_D . La concentration en polluant en solution à l'équilibre et la quantité de polluant fixée sur la matrice solide sont ainsi reliées par :

$$Q = K_D C_{eq}$$

K_D : étant le coefficient de partage solide-liquide (L/kg)

C_{eq} : concentration en polluant en solution à l'équilibre (mg/L)

Q : quantité de polluant fixée sur la matrice solide (mg/kg)

Ainsi, une valeur de K_D correspond à une mesure de chaque point à l'équilibre et suppose une sorption linéaire, réversible, ainsi qu'un nombre total de sites d'adsorption en large excès par rapport au nombre de moles de l'espèce aqueuse sorbée.

En fait, de nombreux auteurs observent la sorption des ETM dans les sols selon un processus non linéaire (Streck et Richter, 1997 ; Zhang *et al.*, 2005 ; Vega *et al.*, 2006). La non linéarité est expliquée par une capacité de sorption limitée de la matrice solide soit du fait de la saturation des sites de surface, soit par une affinité décroissante des éléments pour certains sites. Les formalismes de Langmuir et de Freundlich permettent de décrire ces isothermes non linéaires.

Isotherme non linéaire décrite par le modèle de Langmuir

Souvent les courbes expérimentales s'éloignent du domaine de linéarité lorsque les concentrations en élément initiales mises en contact avec le sol augmentent.

Pour modéliser certaines de ces courbes, le modèle de Langmuir introduit un terme représentant une quantité maximale de l'élément étudié qui peut être adsorbée, C_{solide}^{max} . L'équation reliant la concentration dans le solide avec la concentration dans la solution s'écrit, alors :

$$C_{s o} = \bar{C}_{ds} \frac{K_L C_{l i q u}}{1 + K_L C_{l i q u}}$$

K_L est le coefficient de Langmuir qui exprime la capacité d'adsorption. Le modèle suppose donc un nombre fini de sites à la surface de la phase solide.

Isotherme non linéaire décrite par le modèle de Freundlich

Une autre façon de modéliser les résultats expérimentaux consiste à utiliser le modèle de Freundlich. Ce modèle ne considère pas un nombre fini de sites à la surface du solide, mais qu'il existe des interactions entre les ions s'adsorbant. Le modèle considère le solide comme une surface hétérogène ayant une surface « multi-site » définie par un continuum d'énergie d'adsorption décrite par une distribution exponentielle. Cette hypothèse se traduit dans l'équation par l'ajout d'un facteur empirique, n , calculé par le modèle, et dont la valeur est inférieure à 1. Sur le plan phénoménologique, cela signifie qu'à forte concentration, un même cation a plus de mal à s'adsorber car les sites à forte affinité sont d'ores et déjà occupés par un de ses congénères.

L'équation reliant la concentration dans le solide avec la concentration dans la solution s'écrit, alors :

$$C_{s o} = \bar{C}_{ds} K_F C_{l i q u}^n$$

K_F est le coefficient de Freundlich qui exprime la capacité d'adsorption. Si $n=1$, l'isotherme est linéaire et on retrouve le formalisme du K_D .

Rappelons enfin que cette proportionnalité plus ou moins directe entre concentrations adsorbées et en solution se vérifie généralement en présence de faibles teneurs (de l'ordre de quelques mg/l mais qui dépend fortement de l'élément).



4.1.2 Estimation d'un K_D sur base bibliographique : recommandations et limites

En première approche, les valeurs de K_D peuvent être tirées de la littérature (US EPA, 1999b et US EPA, 2004) une fois vérifiés les deux points suivants :

- l'élément sorbé d'intérêt doit être dans des concentrations similaires à celles de l'étude ;
- les conditions physico-chimiques de l'étude impliquant la solution (pH, potentiel redox, nature de l'électrolyte, force ionique) et le solide (présence ou non d'oxydes ou de matière organique, capacité d'échange cationique) doivent être les plus proches possible de celles où les K_D de la littérature ont été obtenus.

Dans sa forme la plus simple, une valeur de K_D ne préjuge donc pas *a priori* des mécanismes impliqués dans le processus de rétention : échanges d'ions, complexes de surface, précipitation de surface... Sorti de son contexte, il perd donc rapidement une grande partie de sa signification : il faut garder en tête que pour un même absorbant, les processus de rétention vis-à-vis des ETM seront fonction des conditions physico-chimiques du milieu (pH, E_H , présence de ligands ou d'ions compétiteurs vis-à-vis de la sorption) et de la teneur de l'ETM en question.

Rappelons également que les isothermes sont déterminées dans des conditions simples dans lesquelles les effets de compétition ou les différentes cinétiques ne sont pas pris en compte. Elles dépendent du pH, de la force ionique, et de la température.

Ces formalismes ne permettent donc pas de simuler des scénarios dans lesquels les conditions du milieu varient au cours du temps. Cette approche ne saurait donc être suffisante pour décrire le comportement des ETM dans la ZNS. Elle est utilisée pour prendre en compte un effet retard des contaminants du fait de la réactivité des milieux traversés. Mais il ne s'agit que d'un effet retard. C'est-à-dire que le polluant continue à migrer avec une concentration maximale constante qui est celle de la source (si celle-ci est infinie).

Le grand avantage du K_D réside dans sa facilité et sa rapidité d'utilisation, puisque la constante peut être mesurée simplement de manière expérimentale. De plus, il permet d'obtenir facilement une idée de la capacité de rétention/relargage d'une matrice pour éventuellement dimensionner des expériences plus complexes afin de caractériser le milieu. Ainsi, l'utilisation de paramètres issus de la littérature peut s'avérer être une bonne première approche afin d'estimer le relargage/la rétention des contaminants à étudier (en s'assurant que les expériences aient été effectuées dans des conditions proches de celles de l'étude à réaliser), mais il est relativement peu fiable de se baser uniquement sur de tels paramètres lors de l'étude du comportement des éléments traces minéraux dans les sols.

4.1.3 Test de lixiviation normalisé en batch : estimation d'un K_D sur la base de la désorption

Les outils normatifs de caractérisation des matrices solides contaminées ont été développés en premier lieu pour permettre une gestion adaptée des déchets. Ainsi, le relargage de polluants à partir d'une source peut être déterminé par l'essai de lixiviation statique, selon les normes NF EN 12457-1 à 4 en ce qui concerne les déchets, ou encore selon les normes ISO/TS 21268-1 ou 2 développées plus spécifiquement pour les sols et les matériaux du sol. Ces expériences consistent à mettre en contact une certaine quantité de matériau avec un certain volume de solution. Après un temps de contact suffisant pour permettre l'équilibre, la solution et le matériau sont séparés et les contaminants d'intérêt dosés dans la solution. Le terme « statique » utilisé pour caractériser ces tests se réfère au caractère non renouvelé de l'eau qui est mise en contact instantanément avec le matériau contaminé.

Ces tests de lixiviation en batch permettent de calculer un K_D . Ainsi, l'expérimentateur s'affranchit ici des problèmes de représentativité de la matrice solide par rapport à un K_D extrait de la littérature (cf. paragraphe 4.1.2). Les essais sont à réaliser sur un matériau de granularité inférieure ou égale à 4 mm.

Dans les normes citées ci-dessus, certains choix sont à faire concernant les conditions expérimentales. Les principaux points sont présentés dans les paragraphes suivants. Pour des informations plus détaillées sur les paramètres influençant le relargage des contaminants et le choix des méthodes de lixiviation, le lecteur pourra se reporter à la norme NF ISO 18772 et aux normes ISO/TS 21268-1 et 2 pour le mode opératoire détaillé de ces essais.

Choix du rapport liquide/solide

Les 2 normes ISO/TS 21268-1 et 2 ne diffèrent que par les rapports liquide/solide (L/S) spécifiés, à savoir 2 et 10 respectivement. Les essais avec ces deux rapports L/S peuvent ne pas donner les mêmes résultats selon les mécanismes responsables du relargage des contaminants. En général, un rapport L/S faible permettra d'éviter une trop forte dilution des contaminants qui pourraient se trouver dans l'éluat à des concentrations inférieures à la limite de quantification de la méthode analytique utilisée pour leur dosage. A contrario, dans le cas d'un échantillon très contaminé par des éléments solubles, les capacités d'extraction de la solution seront limitées. Un faible L/S permet en outre de se rapprocher de la concentration en eau interstitielle observée sur site (en général L/S d'environ 0,3). Cependant, avec certains types de sols (notamment argileux), il pourrait s'avérer difficile de récupérer suffisamment d'éluat pour les analyses ultérieures. Cette récupération peut, de plus, être difficile et nécessiter l'emploi de méthodes par centrifugation. Pour les sols très contaminés, une faible valeur de L/S pourra assurer la prise en compte d'effets complexants qui se produiraient en situation réelle. Le rapport L/S sera donc à adapter en fonction du type de sol et du résultat attendu.

Choix de la solution lixiviante

Il est recommandé d'utiliser une solution faiblement concentrée de CaCl_2 dans l'eau déminéralisée afin de se placer à une force ionique plus proche de celle mesurée *in situ* et d'éviter le relargage de colloïdes. D'autres sels peuvent être utilisés pour prendre en compte la présence d'un cation ou d'un anion présent *in situ*.

Choix de la technique de séparation

Le choix de la technique de séparation de l'éluat de l'échantillon de sol dépendra également des objectifs de l'étude. Pour mesurer la concentration des éléments dissous, une filtration à $0,45 \mu\text{m}$ est employée en général. En revanche, si le but est de déterminer les concentrations des éléments dissous et associés aux particules fines, il est possible de mettre en œuvre une décantation, une filtration ou une centrifugation, à condition de pouvoir estimer la taille maximale des particules en suspension.

Paramètres à contrôler

Les paramètres suivants seront mesurés dans les lixiviats :

- pH, conductivité et potentiel redox ;
- concentrations en éléments traces d'intérêt pour le site ;
- concentrations en cations et anions majeurs, en Fe, en hydrogénocarbonates et en carbone organique dissous si une modélisation géochimique est prévue à partir de ces résultats.

Investissement humain et matériel

Le coût lié à la réalisation de cette expérience est évalué de 700 € à 1 800 € environ (selon l'option retenue), dans le cas où l'essai est réalisé en duplicat avec un blanc (Tableau 3). Les tarifs des analyses sont présentés à titre indicatif et peuvent varier d'un laboratoire à l'autre. La norme préconisant de se procurer une quantité de 2 kg de matériau, on estime que le prélèvement aura pu être effectué dans le cadre des investigations sur les sols prévues pour caractériser le contexte du site sans en augmenter considérablement leur coût. Ce montant comprend les prestations extérieures et notamment le dosage des ETM dans les lixiviats, ainsi que la réalisation technique de l'essai et son interprétation pour lesquelles le temps nécessaire est précisé dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Estimation du coût relatif à un test de lixiviation normalisé en batch (en 2012)

Prestation extérieure	Prix unitaire	Quantité	Coût total (€) ¹⁶
Transport des échantillons pour analyse	60 €	1	60 €
Dosage des ETM (y compris Fe)	40 - 50 €	3	150 €
TOTAL prestation extérieure			210 €
Préparation et réalisation de l'essai	Prix unitaire	Quantité	Coût total (€)
Préparation des échantillons	50 € /h (1 technicien)	4	200 €
Réalisation de l'essai	50 € /h (1 technicien)	4	200 €
Interprétation de l'essai	100 € / h (1 ingénieur)	1	100 €
TOTAL préparation et réalisation de l'essai		8 h - technicien 1 h - ingénieur	500 €
TOTAL général			710 €
Option pour modélisation géochimique	Prix unitaire	Quantité	Coût total (€)
Dosage des cations/anions majeurs	100 - 130 €	3	390 €
Dosage des hydrogénocarbonates	15 €	3	45 €
Dosage du carbone organique dissous	10 €	3	30 €
Interprétation des résultats	100 € / h (1 ingénieur)	6	600 €
TOTAL optionnel			1 065 €
TOTAL général (y.c. optionnel)			1 775 €

Pour l'option simplifiée à 700 €, la préparation et la réalisation technique de l'expérience seront effectuées par un technicien formé à la réalisation d'expériences en batch, pour lequel un coût moyen de 50 € / h a été appliqué et l'interprétation des résultats sera réalisée par un ingénieur possédant des connaissances en chimie/géochimie, pour lequel un coût moyen de 100 € / h a été appliqué. Ces différentes étapes se répartissent comme suit :

¹⁶ Lorsqu'une fourchette de prix est donnée pour le coût unitaire, le coût total est calculé avec le tarif le plus élevé.

- préparation de l'échantillon (détermination de son taux d'humidité, tamisage) : 4 h de technicien ;
- réalisation de l'essai (préparation des batch, filtration des solutions et mesure du pH, de la conductivité et du potentiel redox des lixiviats) : 4 h de technicien ;
- interprétation des données (mise en forme des résultats de l'expérience et calcul du K_D) : 1 h d'ingénieur.

S'il est prévu une modélisation géochimique à partir de ces résultats, il est recommandé d'avoir une bonne connaissance de la chimie des solutions par le dosage des cations et anions majeurs, des hydrogénocarbonates ainsi que du carbone organique dissous. Dans ce cas, le coût total de l'essai est de 1 800 € environ. Ce montant comprend en plus les prestations extérieures pour les analyses complémentaires ainsi que l'interprétation des résultats par un ingénieur ayant des connaissances en chimie et géochimie. Les temps d'interprétation sont donnés ici à titre indicatif pour les différentes étapes qu'elle pourrait comporter :

- collecte d'éléments à partir de la littérature (constituants du sol responsables de la fixation de l'élément trace considéré...) : 4 h ;
- croisement des données (littérature/expérience) et formulation d'hypothèses concernant les mécanismes responsables du relargage de l'élément trace considéré : 2 h.

Avantages et limites de cette approche

Facile à mettre en œuvre, répétable, reproductible et robuste, cet essai est toutefois réalisé dans des conditions très éloignées de celles que subit le matériau dans la nature. Cependant, ce test reste un moyen facile d'obtenir une eau à l'équilibre (si tant est qu'on s'en est assuré par une étude cinétique) avec l'échantillon solide. Ce peut être une première étape dans la caractérisation chimique des solides permettant d'avoir une idée de la capacité de mise en solution de la matrice solide et éventuellement de dimensionner des expériences plus complexes afin de caractériser plus finement le milieu, notamment pour la mise en évidence des mécanismes.

En tout état de cause, cette méthode de détermination d'un K_D reste valable uniquement dans les conditions dans lesquelles la constante a été déterminée, à savoir à un pH, une force ionique et à un potentiel redox donnés puisque la spéciation des ETM dépend fortement des conditions physico-chimiques du milieu. Ainsi, une constante ne sera pas valable pour d'autres conditions physico-chimiques ou si les paramètres physico-chimiques du milieu évoluent. Dans ces tests, le pH est imposé par le sol lui-même. Le potentiel redox peut ne pas être le même que sur le terrain ce qui peut modifier le comportement de certains ETM très sensibles au changement de conditions redox comme l'As par exemple. Par ailleurs, cette approche s'applique essentiellement à la rétention d'éléments chimiques faiblement concentrés. En effet, elle ne tient pas compte de la capacité limitée d'adsorption de la matrice, menant à une relation non linéaire entre la quantité fixée sur la matrice

solide et la concentration en solution à l'équilibre puisque l'utilisation d'un K_D repose sur l'hypothèse d'une sorption linéaire.

Exemple du site 3 pour lequel des tests en batch ont été réalisés en première approche pour évaluer la capacité de rétention de la matrice solide. L'analyse de la chimie complète des solutions couplée à la caractérisation minéralogique du matériau et aux données disponibles dans la littérature a permis de définir un premier schéma conceptuel relatif au relargage de l'As sur le site.

4.2 Niveau 2 : caractérisation du potentiel de transfert des contaminants en vue d'une interprétation semi-mécaniste

L'approche de niveau 2 propose d'exprimer le potentiel de mobilité/rétention des ETM pour chaque cas d'étude par un coefficient de partage solide-liquide, obtenu à partir d'expériences en batch dédiés ou en colonne de laboratoire. Cette dernière façon de détermination est jugée plus réaliste que l'essai en batch notamment en raison de la prise en compte des phénomènes diffusifs et compte tenu du fait que les produits de réaction sont constamment enlevés du système. Elle demande toutefois des investissements financier et technique plus importants, et des délais de réalisation et d'interprétation plus longs.

4.2.1 Détermination d'une isotherme de sorption en batch

La détermination du K_D grâce à la mesure d'une isotherme de sorption en batch au laboratoire ne fait pas l'objet de norme. Le principe de la mesure est décrit dans le rapport de l'US EPA (1999a). Dans l'ensemble, l'opérateur dispose d'une grande marge de liberté pour la réalisation de cette mesure qui se justifie par la prise en compte de conditions spécifiques au site d'étude (pH, force ionique de la solution, domaine de concentration étudié ...).

Le principe vise à mettre en contact une masse connue de l'échantillon solide avec des solutions contenant le contaminant selon des concentrations croissantes (Figure 8). L'ensemble de l'expérience se déroule à température constante.

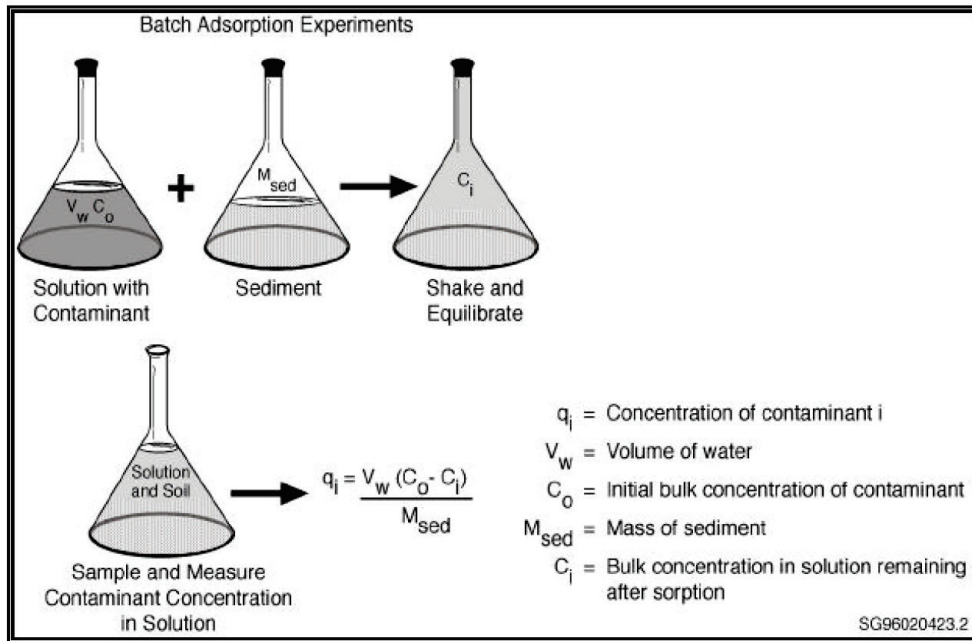


Figure 8 – Procédure pour la mesure du K_D d'un échantillon solide (source US EPA, 1999a)

Il convient de préciser pour chaque expérience :

- le rapport liquide/solide retenu ;
- l'électrolyte représentatif du milieu : par exemple, NaCl (0,01 mmol.L⁻¹) ou CaSO₄ (0,01 mmol.L⁻¹) ; pH 7.0-8.0 ;
- la gamme de concentration des solutions initiales qui doit être comprise entre 10⁻⁹ et environ 10⁻⁵ mol.L⁻¹, selon le métal contaminant étudié, afin d'éviter toute précipitation de phase secondaire du métal ;
- le mode de récupération du surnageant (vitesse de centrifugation, filtration...) et la technique d'analyse du surnageant.

La mise en œuvre des batch en dupliquats, voire triplicats, par point expérimental (entre 8 et 10) est requise.

Le traitement des données conduit au calcul du coefficient de partage (K_D en L/kg) pour chacun des points expérimentaux selon la formule suivante :

$$K_D = \frac{(C_i - C_f) \cdot V / m}{C_f}$$

Où C_i : concentration initiale du métal en solution,

C_f : concentration finale du métal en solution,

V (L) le volume de la solution dans le batch ,

m (kg) la masse d'adsorbant en contact dans le batch.

4.2.1 Détermination du K_D à l'aide d'une expérience en colonne normalisée

La norme ISO/TS 21268-3 propose un essai qui consiste à placer une quantité de matériau dans une colonne et à le soumettre à une solution lixiviante par percolation ascendante. Il s'agit d'un essai « dynamique », dans le sens où les éléments dissouts quittent le système de manière continue. Les essais sont à réaliser sur un matériau de granularité inférieure ou égale à 4 mm¹⁷.

La colonne est tout d'abord saturée avec la solution qui sera utilisée pour l'essai à l'aide d'une pompe péristaltique ou en appliquant une pression hydrostatique. Lorsque le matériau est totalement saturé, il est laissé au repos pendant au moins 2 jours afin d'équilibrer le système. La pompe est ensuite remise en marche et les solutions collectées puis analysées. Les conditions expérimentales telles que le débit à appliquer, la méthode de remplissage de la colonne et son matériau constitutif ou encore la stratégie de collecte sont précisées dans la norme. Un exemple de dispositif expérimental est présenté Figure 9.

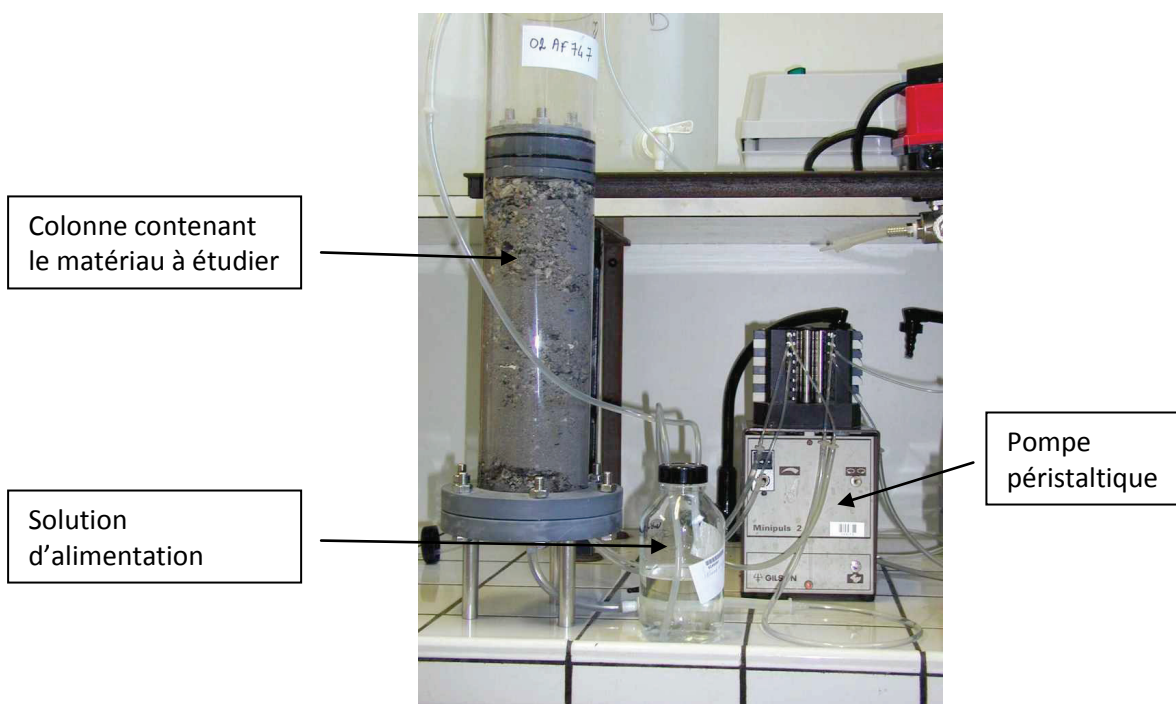


Figure 9 : Exemple de système expérimental pour la détermination d'un K_D à l'aide d'une expérience en colonne

¹⁷ La norme préconise de se procurer une quantité de 10 kg de matériau en cas d'utilisation d'une colonne de 10 cm de diamètre.

Les essais en colonne peuvent être réalisés avec pour objectifs de :

- comparer la qualité des éluats produits à un éluat type qui présente un impact sur les écosystèmes acceptable dans un contexte donné. L'essai est donc un outil d'aide à la gestion du matériau contaminé ;
- recueillir un éluat dont la composition chimique exhaustive va permettre de comprendre en partie son fonctionnement géochimique. Les données acquises peuvent alors permettre de construire des modèles numériques et/ou de les valider afin de mieux appréhender la mobilité et le devenir des contaminants et contribuer ainsi à affiner l'évaluation prospective des impacts environnementaux et sanitaires.

Dans la norme citée ci-dessus, certains choix sont à faire concernant les conditions expérimentales. Les principaux points sont présentés dans les paragraphes suivants. Pour des informations plus détaillées sur les paramètres influençant le relargage des contaminants et le choix des méthodes de lixiviation, le lecteur pourra se reporter à la norme NF ISO 18772 et à la norme ISO/TS 21268-3 pour le mode opératoire détaillé de ces essais.

Choix du rapport liquide/solide (L/S)

La norme précise les fractions à collecter en les reliant à un rapport L/S (volume de liquide traversant 1 kg de sol). Il peut alors se poser la question de savoir à quelle valeur de ce rapport L/S il convient d'arrêter l'expérience. En général, sur le terrain, le rapport L/S met plusieurs années pour arriver à une valeur de 1 ou 2 L/kg. En effet, cela dépendra en ZNS de nombreux paramètres, comme la perméabilité, le taux de ruissellement, l'ETP (évapotranspiration). La recharge de la nappe représente souvent 1/5 des précipitations soit en France métropolitaine 100 à 200 mm/an qui transitent à travers la ZNS. Ainsi, pour caractériser la mobilité des ETM dans les conditions actuelles du site, il ne sera pas nécessaire d'atteindre des valeurs de L/S élevées.

Choix de la solution lixiviante

Les mêmes recommandations que celles présentées au paragraphe 4.1.3 s'appliquent.

Choix de la taille de la colonne

Il est conseillé de choisir un diamètre de colonne au moins 10 fois supérieur à la taille des plus grosses particules. La hauteur de la colonne doit être au moins 3 à 4 fois supérieure à son diamètre. Dans la norme, le choix est laissé à l'expérimentateur d'utiliser une colonne de diamètre 5 ou 10 cm et d'une hauteur d'environ 30 cm. En tout état de cause, une grande colonne sera préférable du point de vue de la représentativité de l'éluat obtenu et permettra de collecter des fractions plus importantes en volume, ce qui facilitera le dosage des contaminants d'intérêt par la

suite. Cependant, la durée de l'expérimentation sera plus grande pour arriver à un rapport L/S donné.

Choix de la technique de séparation

Les mêmes recommandations que celles présentées au paragraphe 4.1.3 s'appliquent.

Paramètres à contrôler

Les paramètres suivants seront mesurés dans les éluats :

- pH, conductivité et potentiel redox ;
- concentrations en éléments traces d'intérêt pour le site ;
- concentrations en cations et anions majeurs, en Fe, en hydrogénocarbonates et en carbone organique dissous si une modélisation géochimique est prévue à partir de ces résultats.

Investissement humain et matériel

Le coût lié à la réalisation de cette expérience est évalué à 2 400 € environ (Tableau 4). Les tarifs des analyses sont présentés à titre indicatif et peuvent varier d'un laboratoire à l'autre. Il faut noter que l'investissement correspond à 70 % du coût total. Cependant la colonne peut être utilisée pour plusieurs séries d'expériences, avec une durée de vie estimée à plusieurs années. Ce prix correspond au choix d'une colonne en plexiglas, il peut être diminué en utilisant des matériaux moins onéreux comme le PVC translucide tout à fait adapté à l'étude de la mobilité des ETM. Hors investissement, le coût de cette expérience est évalué à 700 € environ.

Ce montant comprend les prestations extérieures et notamment le dosage des ETM dans les éluats, ainsi que la réalisation technique de l'essai et son interprétation pour lesquelles le temps nécessaire est précisé dans le Tableau 4. La préparation et la réalisation technique de l'expérience seront effectuées par un technicien formé à la réalisation d'expériences en colonne, pour lequel un coût moyen de 50 € / h a été appliqué et l'interprétation des résultats sera réalisée par un ingénieur possédant des connaissances en chimie/géochimie, pour lequel un coût moyen de 100 € / h a été appliqué. Ces différentes étapes se répartissent comme suit :

- préparation de l'échantillon solide (détermination de son taux de matière sèche, tamisage) : 4 h de technicien ;
- réalisation de l'essai (préparation de la colonne, filtration des solutions et mesure du pH, de la conductivité et du potentiel redox des éluats) : 4 h de technicien ;
- interprétation des données (mise en forme des résultats de l'expérience et calcul d'un coefficient de partage solide/liquide) : 1 h d'ingénieur.

Cette estimation est faite sur la base de la collecte de trois fractions ce qui peut être considéré comme suffisant au regard du rapport L/S atteint (0,5). Cependant, si une estimation à plus long terme est nécessaire, des échantillons supplémentaires devront être collectés.

S'il est prévu une modélisation géochimique à partir de ces résultats, il est recommandé d'avoir une bonne connaissance de la chimie des solutions par le dosage des cations et anions majeurs, des hydrogénocarbonates, ainsi que du carbone organique dissous. Dans ce cas, le coût total de l'essai est d'environ 4 000 €. Ce montant comprend les prestations extérieures supplémentaires ainsi que l'interprétation des résultats par un ingénieur ayant des connaissances en chimie et géochimie. Les temps d'interprétation sont donnés ici à titre indicatif pour les différentes étapes qu'elle pourrait comporter :

- collecte d'éléments à partir de la littérature (constituants du sol responsables de la fixation de l'élément trace considéré...) : 8 h ;
- croisement des données (littérature/expérience) et formulation d'hypothèses concernant les mécanismes responsables du relargage de l'élément trace considéré : 4 h.



Tableau 4 : Estimation du coût d'un essai de percolation normalisé

Matériel de laboratoire (investissement)	Prix unitaire	Quantité	Coût total (€) ¹⁸
Colonne	1 700 €	1	1 700 €
TOTAL Investissement			1 700 €
Prestation extérieure	Prix unitaire	Quantité	Coût total (€)
Transport des échantillons pour analyse	60 €	1	60 €
Dosage des ETM (y compris Fe)	40 - 50 €	3	150 €
TOTAL prestation extérieure			210 €
Préparation et réalisation de l'essai	Prix unitaire	Quantité	Coût total (€)
Préparation de l'échantillon	50 € / h (1 technicien)	4	200 €
Réalisation de l'essai	50 € / h (1 technicien)	4	200 €
Interprétation de l'essai	100 € / h (1 ingénieur)	1	100 €
TOTAL préparation et réalisation de l'essai			500 €
TOTAL GENERAL			2 410 €
Option pour modélisation géochimique			
Dosage des cations/anions majeurs	100 - 130 €	3	390 €
Dosage des hydrogénocarbonates	15 €	3	45 €
Dosage du carbone organique dissous	10€	3	30 €
Interprétation de l'essai	100 € / h (1 ingénieur)	12	1 200 €
TOTAL optionnel			1 665 €
TOTAL général (y. c. optionnel)			4 075 €

¹⁸ Lorsqu'une fourchette de prix est donnée pour le coût unitaire, le coût total est calculé avec le tarif le plus élevé.

Avantages et limites des essais colonnes normalisés

Ce mode de contact est en général plus représentatif des conditions naturelles régnant dans l'environnement que les expériences en batch. En effet, les tests de percolation en colonne présentent l'avantage de mieux prendre en compte les aspects cinétiques et l'hétérogénéité de structure des matériaux réactifs.

A première vue, les tests en colonne pourraient être recommandés pour la détermination de coefficient de distribution et de retard puisqu'ils permettent de caractériser le transfert des contaminants en présence d'effets hydrodynamiques (dispersion notamment) et de phénomènes chimiques (présence d'espèces multiples, réversibilités...) à la différence de la méthode en batch. Ces tests permettent également de prendre en compte le transport colloïdal ou particulaire de certains ETM. Cependant, les résultats obtenus lors de CAPHEINE_1 (Bataillard et Guérin, 2008) ont montré que globalement, il n'était pas nécessaire de mettre en œuvre une expérience complexe en colonne pour déterminer un coefficient de retard. L'expérience en batch apporterait effectivement des résultats satisfaisants. On notera toutefois qu'il est essentiel de réaliser ces batchs avec une solution de contact ayant une chimie proche de celle de la solution rencontrée sur le terrain, surtout pour des éléments qui seraient sensibles au cortège cationique qui les accompagne, comme le Cd par exemple (variation du coefficient de retard d'un facteur 2 à 6). Il est probable que cette variation soit due à la compétition des cations majeurs pour les sites d'adsorption voire peut-être lors de certaines réactions de précipitation de carbonates. Néanmoins, ce coefficient de retard ne donne que peu d'informations sur la concentration du polluant en sortie du système conceptualisé. Si le temps de séjour moyen du soluté est uniquement contrôlé par de l'adsorption, alors, dans le cas d'une source infinie, la concentration en sortie du système sera égale à celle en entrée une fois que tous les sites d'adsorption seront saturés. Mais l'utilisation de ce coefficient de retard ne prévoit pas cette éventualité. Ce sont finalement les expériences en colonne et les bilans de masse calculés entre le créneau d'entrée et le créneau de sortie qui donnent accès à l'information du caractère irréversible de certaines interactions entre le soluté et le solide.

De plus, même si les tests en colonne paraissent plus réalistes que les expérimentations en batch, ceux-ci sont réalisés en conditions saturées, alors que sur un site industriel, la pollution entre dans le sol par la zone non saturée, soumise aux conditions climatiques d'une part (cycles d'infiltration d'eau de pluie et de séchage) et à d'éventuelles remontées de nappe d'autre part. Le régime hydrodynamique est donc très différent de celui imposé lors de ces tests. De plus, la méthode en colonne est plus longue, plus coûteuse, plus complexe à mettre en œuvre et donne des résultats plus difficiles à interpréter que les expérimentations en batch. Enfin, au vu de la méthode de remplissage de la colonne détaillée dans la norme, ces expériences ne permettent pas de reconstituer le sol tel qu'il est sur le site en termes de compaction, ce qui peut avoir des effets sur le temps de séjour de la solution dans la colonne, donc dans certains cas sur le relargage des ETM.

Ainsi, les expériences en colonne sont à mettre en œuvre lorsque des expériences en batch n'ont pas suffi à produire les données nécessaires à la compréhension du relargage ou de la rétention des ETM sur le site. En tout état de cause, pour progresser sur la prévision de l'impact

environnemental des sites contaminés par des éléments traces (notamment pour déterminer la concentration en sortie du système), la caractérisation en colonne apparaît être une bonne approche. Cette expérience donne accès aux fractions de contaminants fixées de manière irréversible dans le système. Elle offre la possibilité d'une approche plus mécaniste en proposant notamment la prise en compte d'équilibre de solubilité.

4.3 Niveau 3 : caractérisation du potentiel de transfert des contaminants en vue d'une interprétation mécaniste

Parmi les caractérisations proposées dans ce guide, certaines serviront à élaborer et à caler le modèle réactif choisi et d'autres pourront être utilisées pour le valider (cas des mesures de capacité de Neutralisation Acido-Basique de niveau 2 par exemple). Différents modèles mécanistes existent permettant de décrire la sorption de métaux et métalloïdes sur des surfaces minérales. Ils sont plus ou moins faciles à mettre en œuvre suivant la nature ou la complexité des situations environnementales à étudier.

Les modèles géochimiques actuellement disponibles permettent de prendre facilement en compte les phénomènes de **complexation aqueuse minérale et les précipitations de composés purs**. **La rétention des ETM sur des surfaces minérales et organiques ou des sols, demande par contre des formalismes spécifiques et des constantes réactionnelles qui ne sont pas toutes disponibles**. Dans la logique de ce guide, il est proposé une approche itérative en vue d'obtenir un modèle de plus en plus complexe si la situation le justifie. Une première étape pourra être un simple calcul d'équilibre en solution pour l'identification des complexes en présence et d'éventuelles sursaturations vis-à-vis de minéraux purs (niveau 2 – déjà évoqué au paragraphe 3.2.1). Puis dans un deuxième temps, la prise en compte des phénomènes de surface peut s'envisager (niveau 3). Les formalismes pour prendre en compte l'échange d'ions et la complexation de surface sont présentés en Annexe B et C respectivement.

4.3.1 Prérequis pour le choix du modèle

Afin de reproduire de façon satisfaisante la rétention des ETM sur des surfaces minérales ou des sols, les modèles doivent en particulier être à même de prendre en compte l'influence du pH, la concentration du métal contaminant et, si possible, la compétition des autres cations majeurs présents dans le milieu.

- **Influence du pH** : Contrairement aux modèles d'échange d'ions « classiques » (Gaines Thomas, Gapon, Vanselow) développé pour les minéraux argileux, le formalisme des échangeurs d'ions s'applique à tous les minéraux, argileux ou non (oxydes, carbonates). Le rôle des protons n'est pas pris en compte dans les modèles d'échange d'ions « classiques » (Gaines Thomas, Gapon, Vanselow). Le modèle de complexation de surface a été construit initialement pour rendre compte du comportement amphotère des sites OH des oxydes. Il a été étendu au

comportement des minéraux argileux (sans prise en compte du terme électrostatique) et aux carbonates. Dans ce dernier cas, l'analogie avec le comportement des oxydes est plus critiquable car la charge de surface des carbonates est davantage influencée par la concentration du cation constitutif que du proton ;

- **Influence de la concentration du contaminant** : elle peut être prise en compte dans chacun des modèles de rétention (échangeur d'ions ou complexation de surface), dans la mesure où sont pris en compte plusieurs sites d'adsorption, dont les sites de faible capacité et de forte affinité ;
- **Influence des cations compétiteurs** : la prise en compte de l'influence d'un cation compétiteur peut être explicitée dans les modèles d'échange d'ions en général. Dans les modèles de complexation de surface, l'influence de l'électrolyte sur les données de sorption est le plus souvent non prise en compte de façon explicite, ce qui pose un problème pour l'application de ces données dans des contextes variés.

Les propriétés de **sorption sur la matière organique et l'influence du redox** seront à prendre en compte si le contexte du site le demande. Elles pourront nécessiter des développements compte tenu du caractère souvent incomplet du modèle disponible et de la base de données.

Certains modèles considéreront les sols comme un mélange de phases pures dont les propriétés de rétention auront été établies auparavant, ou issues de la littérature. D'autres considéreront le sol comme un « complexe d'échange » aux propriétés moyennes.

4.3.2 Expérimentation dédiée à la modélisation : expériences en batch ou en colonne avec contrainte imposée

Dans la mesure du possible, l'élaboration du modèle devra se faire sur la base des caractérisations déjà effectuées au cours du programme (niveaux 1 et 2). Ces dernières ont été proposées car elles offrent généralement le double avantage de fournir : i) une mesure informative de la capacité de mise en solution ou de rétention des ETM par le sol, et ce même en l'absence de modélisation ; et ii) une mesure utile pour l'établissement du modèle. Dans ce dernier cas, il peut s'avérer nécessaire de compléter l'analyse des solutions issues d'expériences en batch par exemple en ne se limitant pas aux seuls contaminants mais en déterminant l'ensemble du cortège ionique (cas des mesures de K_D présentées au paragraphe 4.2.1). Pour un travail efficace, le choix d'une modélisation mécaniste doit donc être préparé et décidé dès la première étape du diagnostic.

Malgré tout, l'élaboration du modèle peut demander la réalisation d'expérimentations dédiées afin de reproduire au mieux la variabilité attendue des conditions physico-chimiques du milieu ou de tester la sensibilité du modèle à la variation d'un des paramètres non explicités auparavant. Les conditions expérimentales choisies pour mener ces expériences en batch ou en colonnes doivent d'une part être à même de reproduire au mieux les conditions de site (pH, redox,

ligands majeurs, CO₂, ...) et d'autre part permettre d'évaluer l'influence sur la sorption du contaminant des modifications de force ionique de la solution d'étude ainsi que des domaines de concentrations du contaminant étudié.

Parmi les paramètres à contrôler, peuvent figurer :

- **Le rapport solide/solution.** L'optimisation du rapport solide/solution (S/L) utilisé dans les isothermes de rétention, dépend de la nature du matériau d'étude (et principalement de sa CEC), de l'affinité du contaminant pour le matériau sorbant et des techniques analytiques utilisées ensuite pour l'analyse du contaminant. Pour des CEC de l'ordre de 10 meq/100 g, et pour des éléments faiblement à moyennement retenus (Ex : cas d'un contaminant avec des K_D de l'ordre de 20 L/kg) des rapports de 0,02 g/mL sont suffisants. Pour des éléments de plus grande affinité pour le sorbant il faudra réduire le rapport S/L afin de conserver en solution des concentrations du contaminant facilement mesurables. Pour des matériaux de plus faible CEC tels les milieux carbonatés, les rapports S/L doivent être multipliés par 10 ou 100.
- **La force ionique et le type d'électrolyte.** L'électrolyte d'étude doit être représentatif du milieu. Il doit être de pH proche des conditions de site et mettre en présence les principaux ligands (OH⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻) et cations présents dans les eaux naturelles du site étudié, afin de prendre en compte implicitement (en l'absence d'études dédiées) la spéciation du contaminant et l'effet des principaux ions compétiteurs présents dans le système naturel. Dans le cas où les conditions de site sont variables dans l'espace ou dans le temps (intrusion de fluides plus concentrés, ..), il est souhaitable de réaliser une isotherme de rétention pour deux forces ioniques différentes afin d'évaluer l'impact d'un gradient de concentration sur la sorption du contaminant.
- **La concentration du métal contaminant.** La sorption d'un contaminant est variable selon sa concentration initiale en solution. Il peut donc être pertinent de mettre en œuvre des expérimentations dédiées pour explorer ce phénomène. Les conditions expérimentales devront reproduire une gamme de concentrations du contaminant au moins sur 3 ordres de grandeur tout en vérifiant que l'élément reste soluble dans le domaine d'étude.

Pour ces expérimentations, chaque point est dupliqué. Une dizaine de points est généralement nécessaire pour établir une isotherme. Généralement les isothermes sont obtenues sur une fraction granulométrique du solide relativement serrée (80-150 µm) afin de garantir l'homogénéité des résultats. Afin de tester la réversibilité des processus de sorption, après extraction du surnageant, une deuxième expérience visant à quantifier la désorption du métal peut être initiée, en maintenant les mêmes conditions physico-chimiques et le même rapport S/L mais en l'absence de métal contaminant dans la solution. Les surnageants sont obtenus après ultra-centrifugation et filtration à 0,45 µm, puis analysés pour déterminer les concentrations de métal en solution.

La fiche technique n°7 en annexe D de ce document décrit cette méthode. Dans le cadre de CAPHEINE, elle a été mise en application sur le site 2.

4.3.3 Expériences non normalisées : colonnes de laboratoire et alternance humectation/dessiccation (vieillessement des échantillons)

Des expériences de laboratoire peuvent finalement être conçues afin de simuler les phénomènes que connaissent les sols dans des conditions encore plus réalistes que celles présentées jusqu'à présent. Sont évoquées ci-dessous des expériences en colonne et en batch au cours desquelles les conditions d'humidité et d'écoulement sont modifiées à l'image de ce que connaît le matériau dans le contexte du site. Influence du battement de nappe, vitesse d'infiltration de pluie, alternance humidité/sécheresse..., les facteurs qui peuvent être étudiés sont nombreux. Toutefois, l'extrapolation des résultats aux conditions réelles du site n'est pas établie de manière systématique. Il conviendra donc d'être prudent sur leur utilisation. Elles peuvent toutefois s'avérer pertinentes si elles sont menées parallèlement à un suivi sur site.

Cependant, la mise en œuvre de telles expériences spécifiques à chaque contexte et objectif est relativement lourde et coûteuse, et devra être dûment justifiée. Dans tous les cas, il faudra commencer par les caractérisations les plus simples et les moins coûteuses et augmenter le degré de complexité des expériences si des informations manquent pour caractériser correctement la mobilité des ETM dans le contexte de chaque étude et suivant les objectifs définis. Par ailleurs, il faudra envisager la modélisation dès les premières étapes de caractérisation de la mobilité des ETM dans les conditions actuelles du site présentées dans ce guide : si toutes les informations nécessaires à la compréhension du fonctionnement du site peuvent être acquises avec les expériences décrites dans les paragraphes précédents, il ne sera pas nécessaire d'avoir recours à des expériences plus complexes. Dans la plupart des cas, celles-ci suffisent. En revanche, si l'application des niveaux 1 et 2 montre qu'il y a des enjeux en termes de risques pour la ressource en eau et que les tests réalisés ne permettent pas de comprendre le fonctionnement du site, alors des expériences non normalisées plus représentatives du terrain peuvent être envisagées, mais **elles ne prendront pas forcément la forme qui est décrite ici.**

On pourra trouver différents niveaux de complexité dans ce niveau 3 de caractérisation de la mobilité des ETM dans les conditions actuelles du site. En effet, puisque ce type d'expériences n'est pas normalisé, elles peuvent prendre différentes formes pour s'adapter à l'objectif et au contexte de l'étude : il peut s'agir d'expériences en colonnes de petites dimensions, en conditions saturées, afin de mettre en évidence la percée des contaminants en conditions contrôlées pour une étude fine des mécanismes, ou encore d'expériences plus complexes dans des conditions beaucoup plus proches de celles du terrain.

Les démarches expérimentales suivantes n'ont pas vocation à être reproduites à la lettre. **Ces expériences sont uniquement présentées à titre d'exemples afin de donner des pistes**

supplémentaires d'investigation qui peuvent ne pas être pertinentes dans certains cas. Elles sont à adapter au cas par cas.

Exemple du site 3 pour lequel la caractérisation de la mobilité des ETM dans les conditions actuelles du site a été poussée jusqu'au niveau 3. Des expériences d'infiltration d'eau de pluie et de remontée de nappe ont été réalisées puisqu'il a été identifié sur site que ces deux phénomènes étaient a priori responsables du relargage de l'arsenic. Les concentrations en As dans les éluats en sortie de colonne étaient du même ordre de grandeur que celles mesurées dans les batchs. Par ailleurs, les données acquises ont permis de modéliser ces expériences en colonne et les résultats ont confirmé le modèle conceptuel défini grâce aux expériences en batch. Ceci montre qu'une caractérisation complète du matériau solide couplée à une lixiviation en batch apportait dans ce cas suffisamment d'éléments pour la mise en évidence des mécanismes responsables du relargage de l'As.

Exemple d'expériences en colonne pour la simulation du battement de nappe et de l'infiltration d'eau de pluie

La Figure 10 présente une colonne en PVC spécialement conçue de façon à maîtriser l'infiltration d'eau (Michel, 2009). Celle-ci peut se faire à son sommet comme à sa base à l'aide d'une pompe péristaltique ce qui permet de simuler aussi bien l'infiltration d'eau de pluie que le battement d'une nappe. Le PVC est un matériau adapté pour l'étude du transfert d'éléments traces métalliques et présente l'avantage d'être bon marché. Ces expériences sont donc une adaptation des tests de percolation présentés au paragraphe 4.2.1 afin de se rapprocher des problématiques observées sur le terrain. Le **mode opératoire détaillé** est présenté dans **des fiches techniques en Annexe D** pour l'étude de **l'infiltration d'eau de pluie (fiche n°1)** et **du battement de nappe (fiche n°2)** respectivement.

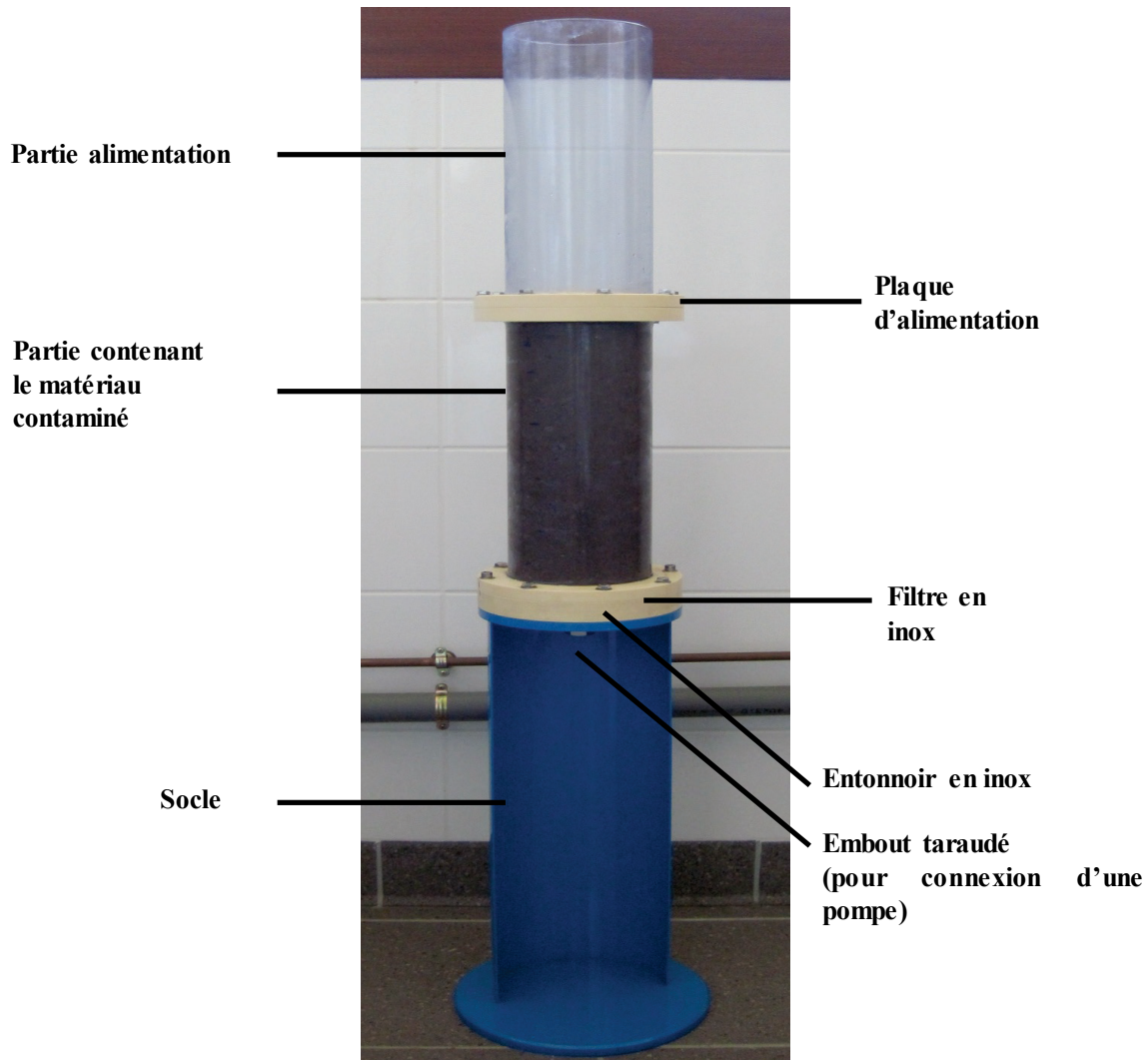


Figure 10 - Exemple de colonne pour simuler des infiltrations d'eau de pluie et des remontées de nappe

Une telle expérience permet de mettre en évidence la mobilité des contaminants considérés dans la zone non saturée (qui est saturée temporairement au cours de l'expérience de remontée de nappe) dans les conditions actuelles du site et de déterminer les mécanismes qui y sont associés en vue d'une modélisation géochimique si cela n'a pas pu être fait grâce aux expériences présentées dans les paragraphes précédents.

Exemple d'expériences pour la caractérisation de l'influence d'une alternance humectation/dessiccation

Dans certains cas, il peut s'avérer pertinent d'alterner des périodes de saturation et de séchage intense des échantillons (quelques pourcents d'humidité résiduelle) afin de provoquer le déséquilibre chimique et favoriser l'expression d'une microflore oxydante, par exemple. Ce genre de

5. Caractérisation de la mobilité des ETM dans les conditions futures du site

5.1 Niveau 1 : caractérisation du potentiel de transfert des contaminants en vue d'une interprétation semi-empirique

En première approche, les effets d'une modification des conditions physico-chimiques des sols après réhabilitation, sur la mobilité/rétention des contaminants peuvent être estimées en modifiant la valeur du K_D sur base bibliographique.

A ce stade de l'étude, sur la base d'un scénario de gestion, l'intervenant doit être en mesure de justifier :

- Le choix des valeurs de pH et redox des futures conditions physico-chimiques des échantillons ;
- La nouvelle valeur de K_D retenue compte tenu de ces paramètres.

Les résultats des calculs devront faire l'objet d'une analyse permettant d'apprécier les incertitudes en lien avec les choix réalisés.

5.2 Niveau 2 : caractérisation du potentiel de transfert des contaminants en vue d'une interprétation semi-mécaniste

Une manière d'anticiper le comportement des ETM dans les sols compte tenu des modifications envisagées (traitement, refonctionnalisation, confinement...), est d'imposer les conditions physico-chimiques auxquelles il faut s'attendre après modification. Dans un premier temps, il est donc nécessaire de savoir quels paramètres seront modifiés et dans quelles proportions, en fonction du contexte du site (Cf. démarches et autres informations utiles présentées dans les normes méthodologiques NF EN 12920 et NF ISO 15175).

Sont présentées ci-dessous des références normatives permettant de mesurer les effets d'une **modification de pH**, ainsi que des travaux issus de la littérature scientifique permettant de mesurer les effets d'une **modification de E_H** (compte tenu de l'absence de norme). Ces deux paramètres sont effectivement les paramètres majeurs de contrôle de la solubilité des ETM à court terme. Toutefois, d'autres facteurs comme une modification de la force ionique de la solution de percolation, ou la présence de colloïdes organiques dans cette phase aqueuse, pourraient être testés et leur incidence sur la mobilité des ETM évaluée.

Ces expérimentations seront effectuées préférentiellement dans des batch statiques relativement simples et non en colonne. La raison principale est le souhait d'obtenir des résultats maximisant et dans un délai court. Mais des essais en colonnes pourraient tout à fait se justifier pour explorer l'incidence à court terme d'une modification de la force ionique, par exemple.

5.2.1 Modification du pH

Plusieurs normes fournissent des protocoles adéquats pour évaluer l'effet d'une modification du pH sur la solubilité des ETM. Elles ont été élaborées pour la caractérisation de déchets ou de sols. Le choix de la méthode dépendra de l'objectif à atteindre.

Pour caractériser l'effet d'une modification de pH sur la capacité de libération des ETM par le sol étudié, les normes suivantes peuvent être mises en œuvre :

- XP CEN/TS 14997 - Caractérisation des déchets : essais de comportement à la lixiviation - Influence du pH sur la lixiviation avec contrôle continu du pH ;
- XP CEN/TS 14429 - Caractérisation des déchets : essais de comportement à la lixiviation - Influence du pH sur la lixiviation avec ajout initial d'acide/base ;
- XP CEN ISO/TS 21268-4 - Qualité du sol : modes opératoires de lixiviation en vue d'essais chimiques et écotoxicologiques ultérieurs des sols et matériaux du sol - Partie 4 : Essai de dépendance au pH avec ajout initial d'acide/base ;
- XP CEN/TS 15364 - Caractérisation des déchets : essais de comportement à la lixiviation - Essai de capacité de neutralisation acide et basique.

Les normes XP CEN/TS 14429 et XP CEN/TS 15364 sont très similaires et permettent de déterminer la Capacité de Neutralisation Acido Basique (CNAB) d'un échantillon par ajout d'acide ou de base de normalité croissante. Il s'agit d'une information particulièrement utile en termes de prédiction car elle renseigne sur la capacité du sol à tamponner d'éventuelles solutions acides ou alcalines susceptibles de le traverser moyennant une connaissance suffisante des phénomènes de transfert (Cf. « caractérisation des transferts hydriques en ZNS », Guérin *et al.*, 2012b). L'analyse des ETM dans les solutions de lixiviation (voir par exemple la norme EN 12506) permettra d'atteindre l'objectif initial de quantifier la capacité de libération des ETM suite à une modification de pH. L'essai complet permet d'obtenir 8 valeurs de pH entre 4 et 12, mais il peut être adapté avec un nombre plus réduit de valeurs proches de celles attendues dans le contexte d'étude (par exemple, pH 7, 6 et/ou 5). Il permet d'avoir facilement accès à un K_D afin d'avoir une idée du potentiel de mobilité des ETM en fonction du pH.

Pour aller plus loin dans la compréhension des réactions en jeu, l'analyse des éléments majeurs (Ca, Mg, Na, K) dans les éluats, voire la connaissance des minéraux restant après attaque acide (mesures par diffraction des rayons X sur les résidus par exemple), sont également recommandées. Ces informations seront utilisées en niveau 3 de ce guide pour l'établissement et le calage du modèle mécaniste.

La fiche technique n°3 en annexe D revient en détail sur ce type d'expérimentation.

Investissement humain et matériel

Le coût lié à la réalisation d'un essai de lixiviation normalisé (XP CEN ISO/TS 21268-4) est évalué à 1 400 € environ (Tableau 5), dans le cas où la totalité de l'essai est réalisé (8 valeurs de pH, y compris au pH « naturel » du matériau). Il faut noter que le choix du nombre de valeurs de pH est laissé libre à l'expérimentateur. Les tarifs des analyses sont présentés à titre indicatif et peuvent varier d'un laboratoire à l'autre. La norme préconisant de se procurer une quantité d'au moins 1 kg de matériau, on estime que le prélèvement aura pu être effectué dans le cadre des investigations sur les sols sans en augmenter considérablement leur coût.

Ce montant comprend les prestations extérieures et notamment le dosage des ETM dans les lixiviats, ainsi que la réalisation technique de l'essai et son interprétation pour lesquelles le temps nécessaire est précisé dans le Tableau 5. La préparation et la réalisation technique de l'expérience seront effectuées par un technicien formé à la réalisation d'expériences en batch, pour lequel un coût moyen de 50 € / h a été appliqué et l'interprétation des résultats sera réalisée par un ingénieur possédant des connaissances en chimie/géochimie, pour lequel un coût moyen de 100 € / h a été appliqué. Ces différentes étapes se répartissent comme suit :

- préparation des échantillons (détermination de leur taux d'humidité, tamisage) : 4 h de technicien ;
- réalisation de l'essai (préparation des batch, filtration des solutions et mesure du pH, de la conductivité et du potentiel redox des lixiviats) : 4 h de technicien ;
- interprétation des données (mise en forme des résultats de l'expérience et calcul des K_D aux différents pH) : 2 h d'ingénieur.

S'il est prévu une modélisation géochimique à partir de ces résultats, il est recommandé d'avoir une bonne connaissance de la chimie des solutions par le dosage des cations et anions majeurs, des hydrogénocarbonates ainsi que du carbone organique dissous. Dans ce cas, le coût total de l'essai est de 3 400 € environ. Ce montant comprend les prestations extérieures ainsi que l'interprétation des résultats par un ingénieur ayant des connaissances en chimie et géochimie. Les temps d'interprétation sont donnés ici à titre indicatif pour les différentes étapes qu'elle pourrait comporter :

- collecte d'éléments à partir de la littérature (constituants du sol responsables de la fixation de l'élément trace considéré...) : 4 h ;
- croisement des données (littérature/expérience) et formulation d'hypothèses concernant les mécanismes responsables du relargage de l'élément trace considéré : 4 h.

Les coûts pour une telle expérience sont résumés dans le Tableau 5.

Tableau 5 - Estimation du coût de l'étude de l'influence du pH sur la lixiviation des ETM, en batch

Prestation extérieure	Prix unitaire	Quantité	Coût total (€)
Transport des échantillons pour analyse	60 €	1	60 €
Dosage des ETM (Zn, Pb, Cd, As, Cu, ...) pour 5 éléments	40-50 €	8	400 €
TOTAL prestation extérieure			510 €
Préparation de l'essai et réalisation			
	Coût horaire	Temps (h)	Personnel
Préparation du matériel et du matériel et mise en place (tamisage concassage et quartage, rinçage des bouteilles)	50 €/h (technicien)	4	200 €
Suivi de l'essai (mesure pH)	50 €/h (technicien)	9	450 €
Interprétation des résultats (mise en œuvre du modèle d'infiltration, comparaison aux informations a priori)	100 €/h (ingénieur)	2	200 €
TOTAL personnel			850 €
Total général			1 310 €
En option en cas de modélisation géochimique			
Prestation extérieure	Prix unitaire	Quantité	Coût total (€)
Dosage des cations/anions majeurs	100 - 130 €	8	1 040 €
Dosage du carbone organique dissous	10 €	8	80 €
Dosage des hydrogénocarbonates	15 €	8	120 €
Interprétation des résultats	100 €/h (ingénieur)	8	800 €
TOTAL optionnel			2 040 €
Total général en vue d'une modélisation			3 350 €

5.2.2 Modification du potentiel redox

L'étude d'une modification du E_H d'échantillons de sols ou de déchets ne fait l'objet d'aucun protocole normatif. Contrairement aux protons présents sous formes hydratées dans les échantillons, les électrons libres, eux, n'existent pas en solution. En conséquence, chaque réaction d'oxydation est accompagnée d'une réaction de réduction, et vice versa. Les protocoles présentés ci-dessous exploitent la médiation du redox par la microflore des sols avec, soit l'apport d'une espèce chimique ayant une forte tendance à accepter des électrons (oxydation) : l' O_2 , soit une forte tendance à en donner (réduction) : généralement un sucre organique sous atmosphère N_2 . L'objectif de l'approche de niveau 2 étant une description réaliste du comportement des ETM, sont effectivement exclus ici les protocoles d'extraction utilisant des réactifs oxydants ou réducteurs à

fortes concentrations comme l'eau oxygénée ou le permanganate de potassium pour les premiers, et le dithionite de sodium ou l'hydroxylamine pour les seconds.

Passage en milieu réducteur

Dans la littérature scientifique, le passage en milieu réducteur du sol dans un délai court (de 2 à 6 jours) est généralement obtenu par ajout de glucose en milieu fermé et saturé en eau, dans une atmosphère d'azote (voir par exemple Dassonville *et al.*, 2004). Cet apport de sucre particulièrement facile à dégrader entraîne une consommation rapide de l'O₂ du batch par respiration bactérienne et permet l'expression progressive de la microflore anaérobie. Le suivi du redox pose de nombreuses difficultés en raison des artéfacts déjà évoqués au paragraphe 3.1.3. En outre, les réactions redox sont généralement très lentes ce qui justifie la recherche de la catalyse microbienne lors de ces essais.

Pour limiter le problème de diffusion d'O₂ atmosphérique, il est recommandé de sacrifier les échantillons à chaque prélèvement (au nombre de 3 pour le témoin et entre 6 et 7 pour chaque échantillon testé). Les réactions redox qui s'expriment doivent également être caractérisées au minimum par électrochimie (électrode spécifique) ou mieux grâce au suivi des produits de réaction (H₂, N₂, CO₂, CH₄, H₂S pour les gaz, et essentiellement NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺, Fe²⁺, SO₄²⁻ et S²⁻ pour les ions solubles). Ces analyses, auxquelles il faut ajouter celles des ETM d'intérêts pour le site, doivent également faire l'objet de précautions en raison de l'instabilité de la plupart de ces composés en présence de l'O₂ de l'air.

Certaines équipes utilisent des réacteurs plus complexes à l'image de celui présenté Figure 12 (d'après Frohne *et al.*, 2011). Le principe est identique : du glucose est ajouté au sol pour stimuler la microflore et installer des conditions réductrices qui sont maintenues par l'apport de N₂. Ce gaz joue surtout le rôle de gaz inerte qui se substitue à O₂. L'avantage du dispositif est de permettre une injection contrôlée d'O₂ afin de fixer le redox à des valeurs intermédiaires. Dans l'exemple de Frohne *et al.* (2011), les auteurs simulent ainsi l'apport d'une eau oxygénée sur le sol d'une plaine d'inondation et cherchent à comprendre l'incidence de cet apport sur la mobilité des ETM.

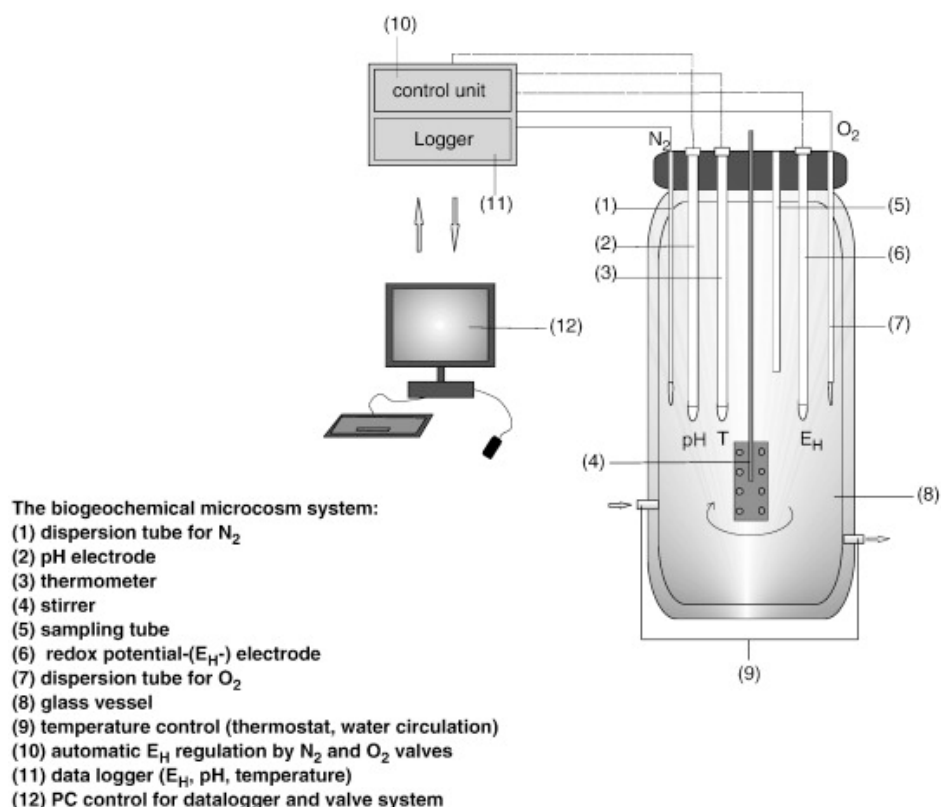


Figure 12 - Exemple de bioréacteur pour le contrôle du Eh (d'après Frohne et al., 2011)

Une fiche technique (Fiche n°4) est proposée en annexe D pour la mise en œuvre d'un essai à E_H imposé.

Passage en milieu oxydant

Le passage en milieu oxydant d'un échantillon initialement réduit est a fortiori beaucoup plus simple. Un apport d'O₂ à la base de l'échantillon ou par simple retournement effectué périodiquement, peut effectivement suffire à installer des conditions de forte oxydation. Dans ce cas également, il s'agit bien de stimuler la respiration aérobie des souches bactériennes en présence qui ne s'exprimaient pas dans les conditions initiales de l'échantillon.

Toutefois, l'oxydation peut s'avérer lente surtout en présence de matériaux bien cristallisés comme la pyrite (sulfure de fer), la sphalérite (sulfure de zinc) ou la galène (sulfure de plomb). L'expérience peut donc demander plusieurs semaines voire plusieurs mois de suivi pour obtenir une chimie de l'eau de percolation à l'équilibre avec les nouvelles conditions redox.

Limites de l'approche

Dans les 2 cas (passage en réduction ou en oxydation), une bonne compréhension des transformations qui ont lieu dans l'échantillon et leurs conséquences sur la mobilité des ETM

nécessitent la caractérisation des produits d'oxydo-réduction. Les réactions redox étant relativement lentes, il est nécessaire notamment de se poser la question de leur avancement et de l'atteinte de l'équilibre géochimique. Les essais doivent donc être suffisamment longs et la caractérisation de la physico-chimie des solides, décrite en partie au paragraphe 3.2.1 et en partie en niveau 3 (paragraphe 3.3.1), avant et après expérience, est vivement conseillée.

Cette caractérisation est donc relativement laborieuse et coûteuse. Sa mise en œuvre doit donc être réfléchie et justifiée. Elle prendra notamment tout son sens pour anticiper un éventuel départ d'élément de matériaux excavés mis en confinement qui peut induire un nouvel état redox par manque d'oxygène.

Exemples du site 1 qui permet d'apprécier l'impact d'une modification du redox sur la mobilité de As et Mn (mesures in situ), et du site 5, sur l'anticipation de la mobilité des ETM lors de passage en anaérobiose d'échantillons de sols contaminés susceptibles d'être confinés sur site (expérience de laboratoire).

5.3 Niveau 3 : caractérisation du potentiel de transfert des contaminants en vue d'une interprétation mécaniste

L'établissement d'un modèle mécaniste facilite grandement la discussion des hypothèses d'évolution de la mobilité des ETM dans le contexte du site après réaménagement. Puisque les réactions de contrôle de la solubilité des ETM dans la solution du sol sont décrites, le modèle peut simuler toute modification d'une donnée d'entrée. Il peut s'agir d'une acidification, d'une réduction, de la disparition, ou au contraire de l'ajout, d'un minéral fixateur des ETM, voire de l'apport de complexes organiques. Il s'agit donc avant tout d'un outil de réflexion pour comprendre le comportement des ETM.

5.3.1 Le modèle mécaniste : un outil prédictif ?

Pour devenir prédictif, le modèle doit fournir des valeurs calculées égales ou très proches de celles mesurées sur site, et ce, en toute situation et de manière pérenne. La validation du modèle se fait à partir d'un jeu de données indépendant de celui utilisé pour son calage. Ce jeu de données peut être issu des expériences proposées en niveau 2 comme la mesure de la CNAB par exemple.

Dans des situations relativement simples, qui concernent surtout la zone saturée, comme le passage d'une eau contaminée au sein d'une barrière réactive très bien caractérisée, le modèle peut s'avérer rapidement prédictif si toutes les réactions sont bien décrites et si la base de données des constantes réactionnelles, y compris cinétiques, est complète. La confiance apportée au modèle n'affranchira pas l'exploitant de procéder régulièrement à des contrôles de la qualité des eaux en sortie du système.

Dans la zone non saturée des sites, il n'y a pas, à notre connaissance, de cas d'étude où un modèle suffisamment robuste a été élaboré et est utilisé pour prédire la qualité des eaux en sortie de la ZNS. Les modélisations n'ont pas dépassé le stade d'outil de compréhension des processus responsables de la mobilité des ETM. Mais même à ce stade, cette pratique est à encourager fortement. Elle est un prérequis à une prédiction de la qualité des eaux qui demande encore des développements et une meilleure validation des modèles.

Les développements encore nécessaires ont été rappelés dans le rapport bibliographique de phase 1 du projet **CAPHEINE** (Bataillard et Guérin, 2008). En résumé, manquent encore des données thermodynamiques et cinétiques, notamment pour les minéraux mal cristallisés, de petites tailles et contenant de nombreuses impuretés, ainsi que pour les molécules organiques. La validation, voire l'adaptation, de ces constantes acquises au laboratoire aux systèmes naturels complexes est également nécessaire. La méthodologie proposée dans ce guide, grâce à une meilleure connaissance des processus et une meilleure organisation de l'étude, doit permettre quant à elle, de lever une partie des freins liés aux problèmes de temps d'acquisition des nombreux paramètres d'entrée de ces modèles, de disponibilité d'échantillons et de coût financier.

5.3.2 Le problème de la cinétique des transformations ou comment valider un modèle prédictif sur plusieurs décennies ou siècles ?

A l'exception de certains processus généralement catalysés par la biosphère, la plupart des réactions de transformation de la ZNS sont lentes. L'échelle de temps qui permettrait de constater leurs effets dépasse plusieurs générations humaines. L'ordre de grandeur de la formation des sols en climat tempéré est effectivement le millénaire (Gobat et al., 2003). Il faut beaucoup de temps pour décarbonater un loess, dissoudre la plupart des minéraux, former des argiles, incorporer la matière organique en profondeur, réduire des oxydes de fer ou au contraire oxyder des sulfures bien cristallisés. La plupart des expériences de laboratoire ne donnent accès qu'à des phénomènes de surface et fournissent peu d'information sur ces mécanismes d'évolution à moyen terme. De nouveau, seule la modélisation permet de formuler des hypothèses sur ces derniers. Mais dans ce cas comment valider ce mécanisme et juger de son importance réelle sur le devenir des ETM à moyen et long terme ?

Test d'altération

Pour répondre à ce genre de question, il est possible de chercher à accélérer l'altération des échantillons grâce à des dispositifs de type soxhlet qui, sans être totalement réalistes, permettent d'éviter des réactifs agressifs (type acide ou oxydant) en compensant la lenteur des réactions par l'augmentation de leur fréquence et le déplacement d'équilibre chimique (évacuation des produits réactionnels).

Le dispositif est présenté Figure 13. L'extracteur du Soxhlet se compose d'un corps en verre dans lequel est placée une cartouche en papier-filtre épais qui contient l'échantillon, d'un tube siphon et d'un tube d'adduction. L'extracteur est placé sur un ballon contenant le solvant (une eau de pluie, par exemple).

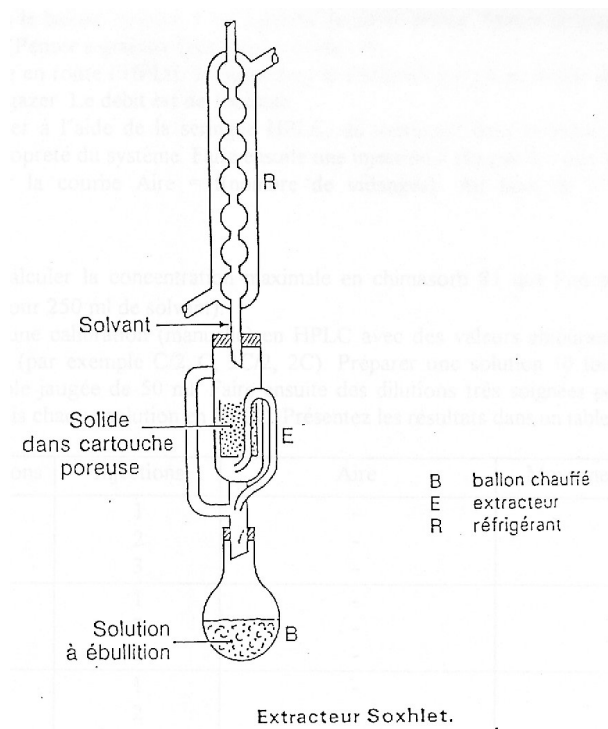


Figure 13- Schéma de Soxhlet pour la mise en évidence de l'altération lente des minéraux.

Quand le ballon est chauffé, la vapeur passe par le tube adducteur, se condense dans le réfrigérant et retombe dans le corps de l'extracteur, faisant ainsi macérer le solide. L'eau condensée s'accumule dans l'extracteur jusqu'à atteindre le sommet du tube-siphon, qui provoque alors le retour du liquide dans le ballon, accompagné des substances extraites, et le solvant contenu dans le ballon s'enrichit donc progressivement en composés solubles.

Ce genre de dispositif a beaucoup contribué à la compréhension de la néogenèse des argiles dans les sols. Son utilisation dans le cadre d'étude du devenir à long terme de sols pollués mériterait d'être développée notamment pour le calage de modèle minéralogique.

Analogues naturels et anthropiques

Pour une meilleure appréhension des cinétiques des transformations, l'étude de chronoséquences de sols et **d'analogues naturels ou anthropiques très anciens** seraient également à développer. Pour ces derniers, il est fait, ici, allusion à certaines études archéologiques qui pourraient renseigner par exemple sur la vitesse de migration d'éléments constitutifs d'objets anciens en bronze ou en fer, enfouis depuis plusieurs siècles ou millénaires. En ce qui concerne les sites pollués, les

premières études de cas remontent aux années 90, ce qui est trop jeune pour espérer une validation du modèle. De plus, généralement, les sites les plus contaminés ont fait l'objet de remédiation ce qui exclut la mise en évidence de la progression éventuelle des contaminants en profondeur.

Les chronoséquences sont utilisées pour l'étude de la pédogenèse. Il peut s'agir de terrasses alluviales dont les dépôts s'étalent sur des périodes bien définies, en fonction de la divagation du lit de la rivière. Les terrasses les plus anciennes sont rencontrées en altitudes sur les flancs de la vallée compte tenu de l'enfoncement progressif de la rivière. Plus récemment, des études sur les anthroposols développés sur des friches industrielles centenaires, mettent également en évidence la présence de ces chronoséquences. Il s'agit de cas d'étude pertinents mais qui n'ont pas encore fait l'objet de modélisation. Parmi les analogues naturels, outre les sols mentionnés ci-dessus, les études sur les altérations supergènes des gisements métallifères pourraient également s'avérer particulièrement utiles pour la validation des modèles mécanistes établis pour les sites pollués.

L'apport de ces analogues pour la gestion des sites pollués a, semble-t-il, été peu exploré pour le moment, et mériterait une étude bibliographique approfondie.

6. Conclusion

Actuellement, la réactivité du compartiment sol, milieu multiphasique à forte hétérogénéité spatiale et temporelle, reste difficile à appréhender surtout à grande échelle. Les travaux scientifiques dans ce domaine sont très nombreux mais il existe un fort décalage entre ces derniers et la mise à disposition de méthodes de caractérisation opérationnelles des sites pollués, que des travaux récents visent à réduire.

L'enquête menée en 2007 (Bataillard et Guérin, 2008) avait montré que la principale prise en compte de la mobilité des ETM se faisait en première approche par l'utilisation de données de K_D ou par la mise en œuvre d'essais de lixiviation.

Le projet **CAPHÉINE** propose des méthodes permettant d'améliorer la prévision des flux d'ETM dans la zone non saturée, dans la situation actuelle du site mais aussi en prévision d'évolutions de celui-ci. L'approche est graduelle : les investigations à mener sont de complexité croissante en vue de répondre aux enjeux du site (risque pressenti, pression socio-économique) et selon que l'on vise à prendre en compte son contexte actuel ou futur.

La méthodologie proposée dans le cadre de ce guide a ainsi été élaborée en considérant l'existence d'un « principe de proportionnalité » entre les enjeux du site et le programme de caractérisation de la ZNS. Ce principe explique le choix d'une méthodologie par niveau qui permet d'adapter l'effort de caractérisation à chaque contexte d'étude. Les investigations sont optimisées et la pertinence des données qu'elles permettent d'acquérir, c'est-à-dire leur utilité et la façon de les exploiter, sont présentées.

Afin de caractériser la mobilité des éléments traces minéraux dans la zone non saturée du sol, le guide propose trois niveaux d'étude de complexité croissante pour caractériser la mobilité des ETM pour trois grands objectifs :

- le contexte du site. Les paramètres à acquérir sur le matériau constitutif de la ZNS sont décrits dans cette partie ainsi que leur apport à la caractérisation de la mobilité des ETM,
- la mobilité des ETM dans les conditions actuelles du site. Cette partie revient sur l'utilisation du coefficient de partage entre le contaminant et la phase solide (K_D) ou coefficient de distribution, et présente ses limites. Il rappelle que cette approche est à réserver à des situations correspondant aux conditions dans lesquelles le K_D a été déterminé, puisque la spéciation des ETM dépend fortement des conditions physico-chimiques du milieu. Le guide propose donc des protocoles pour évaluer ce paramètre en tenant compte des conditions physico-chimiques du site étudié, mais aussi d'autres investigations qui permettent d'avoir une approche plus mécanistique des interactions entre les polluants et les solides constitutifs de la ZNS.
- la mobilité des ETM dans les conditions futures. Des tests pouvant mimer des conditions futures du site y sont présentés.

Le projet CAPHEINE a permis de mettre en évidence les limites et contraintes relatives à ces différentes expériences. En effet, si les investigations de niveau 1 et 2 peuvent être mises en œuvre assez facilement et font appel à des modes opératoires normalisés, les investigations de niveau 3 nécessitent la mise en œuvre de méthodes plus longues et plus coûteuses. Elles ne pourront donc pas être mises en œuvre dans des études contraintes sur le plan financier et temporel mais seront en général conduites pour des situations non urgentes, pouvant faire par exemple appel à une étape de R&D.

Sur le plan normatif, l'ISO 15175 de 2011 propose une méthodologie d'évaluation de la vulnérabilité des nappes qui tient compte des propriétés des sols sus-jacents. Pour cela, elle établit une liste de paramètres physiques et chimiques à caractériser comme les pourcentages d'argile et de matière organique (MO). Les résultats sont utilisés pour définir des facteurs de pondération permettant d'établir la vulnérabilité de la nappe au droit des sites. On retrouve dans cette norme certaines des préconisations du programme **CAPHEINE** notamment sur la nécessité de mesurer un certain nombre de paramètres en parallèle des ETM.

7. Références

Baize, D. (2000) - Guide des analyses en pédologie – 2ème édition, INRA Edition, 257 p.

Bataillard P. et Guérin V. (2008) - CAPHEINE : CARactérisation des PHENomènes de transfert en zone INSaturée des Eléments traces : bibliographie, BRGM/RP-56024-FR, 202 p.

Bataillard P., Guérin V., Lions J., Girondelot B., Laboudigue A., van der Lee J., Raepsaet C. et Gallien J.P. (2010) - Mobilité des éléments traces dans un anthroposol développé sur des sédiments de curage fortement contaminés. II. Mise en évidence des associations d'éléments par des techniques spectroscopiques sur lames minces, *Etude et Gestion des Sols*, 17, 3-4, pp. 239-254.

Boissard G., Decung F. avec la collaboration de Béranger S., Croizet N., Parmentier M., Lassin A., Tiffreau C., Pointeau I., Coulet X et Michel J. (2012) - Guide « Modélisation des écoulements et du transport des éléments traces en zone non saturée », *CaPhéInE : CARactérisation des PHENomènes de transfert en zone INSaturée des Eléments traces*.

Dassonville F., Godon J.J., Renault P., Richaume A. and Cambier P. (2004). Microbial dynamics in an anaerobic soil slurry amended with glucose, and their dependence on geochemical processes. *Soil Biology & Biochemistry* 36, pp. 1417-1430.

Frohne T., Rinklebe J., Diaz-Bone R.A. and Du Laing G. (2011) - Controlled variation of redox conditions in a floodplain soil: impact on metal mobilization and biomethylation of arsenic and antimony, *Geoderma* 160, pp. 414-424.

Gobat J.-M., Agagno M. et Matthey W. (2003) - *Le sol vivant – Bases de pédologie, biologie des sols*. Deuxième édition. Collection Gérer l'Environnement. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 568 p.

Gomez-Ariza, J.L., Giraldez, I., Sanchez-Rodas, D., Morales, E. (2000). Metal sequential extraction procedure optimized for heavily polluted and iron oxide rich sediments. *Analytica Chimica Acta* 414, pp. 151-164.

Guérin V., Bataillard P., Michel J., Roussel H., Boissard G., Verardo E., Pointeau I., Decung F. (2012a) - Guide « Chapeau », *CaPhéInE : CARactérisation des PHENomènes de transfert en zone INSaturée des Eléments traces*.

Guérin V., Decung F. et Chevrier B. (2012b) - Guide « Caractérisation hydrique de la zone non saturée », *CaPhéInE : CARactérisation des PHENomènes de transfert en zone INSaturée des Eléments traces*.

Michel J. (2009) - Transport d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de métaux dans les sols non saturés. Thèse de doctorat. INPL, 253 p.

Pansu M. et Gautheyrou J. (2006) - *Handbook of soil analysis: mineralogical, organic and inorganic methods*, Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K., 1016 p.

Pernes-Debuyser, A. et Tessier, D. (2002) - Influence du pH sur les propriétés des sols : l'essai de longue durée des 42 parcelles à Versailles. *Revue des sciences de l'eau*, 15, N°spécial, pp. 27-39.

Piou S. (2005)- Caractérisation des processus de vieillissement des matrices polluées : Etude couplée des réponses de la toxicité et de la migration des polluants métalliques associés. Thèse de doctorat. Université Paul Verlaine – Metz.

Quevauviller P., Rauret G., López-Sánchez J.-F., Rubio R., Ure A. et Muntau H. (1997) - Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. *Science of the Total Environment*, 205 (2–3), pp. 223–234.

Streck, T. et J. Richter (1997) - "Heavy metal displacement in a sandy soil at the field scale: I. Measurements and parameterization of sorption." *Journal of Environmental Quality* 26(1), pp. 49-56.

US EPA (1999a) - Understanding variation in partition coefficient, K_d, values – Volume I : The K_d model, methods of measurement, and application of chemical reaction codes (disponible sur www.epa.gov/radiation/docs/kdreport/vol1/402-r-99-004a.pdf)

US EPA (1999b) - Understanding variation in partition coefficient, K_d, values – Volume II: Review of Geochemistry and Available K_d Values for Cadmium, Cesium, Chromium, Lead, Plutonium, Radon, Strontium, Thorium, Tritium (3H), and Uranium (disponible sur http://www.earthwardconsulting.com/library/epa_kdvol2.pdf)

US EPA (2004) - Understanding variation in partition coefficient, K_d, values – Volume III : Review of Geochemistry and Available K_d Values for Americium, Arsenic, Curium, Iodine, Neptunium, Radium, and Technetium (disponible sur <http://www.epa.gov/radiation/docs/kdreport/vol3/402-r-04-002c.pdf>)

Vega, F. A., E. F. Covelo et M. L. Andrade (2006) - "Competitive sorption and desorption of heavy metals in mine soils: Influence of mine soil characteristics." *Journal of Colloid and Interface Science* 298(2), pp. 582-592.

Weng, L., E. J. M. Temminghoff et W. H. Van Riemsdijk (2001) - "Contribution of individual sorbents to the control of heavy metal activity in sandy soil." *Environmental Science and Technology* 35(22), pp. 4436-4443.

Zhang, M., W. Li, Y. Yang, B. Chen et F. Song (2005) - "Effects of readily dispersible colloid on adsorption and transport of Zn, Cu, and Pb in soils." *Environment International* 31(6): pp. 840-844.

ANNEXES

- A- Liste des normes citées et applicables
- B- L'échange d'ions
- C- La complexation de surface
- D- Fiches techniques

Caphéine



A. Liste des normes citées et applicables

NF EN 12457-1 (2002) - Caractérisation des déchets - Lixiviation - Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues - Partie 1 : essai en bâchée unique avec un rapport liquide-solide de 2 l/kg et une granularité inférieure à 4 mm (sans ou avec réduction de la granularité).

NF EN 12457-2 (2002) - Caractérisation des déchets - Lixiviation - Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues - Partie 2 : essai en bâchée unique avec un rapport liquide-solide de 10 l/kg et une granularité inférieure à 4 mm (sans ou avec réduction de la granularité).

NF EN 12457-3 (2002) - Caractérisation des déchets - Lixiviation - Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues - Partie 3 : essai en bâchée 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).

NF EN 12457-4 (2002) - Caractérisation des déchets - Lixiviation - Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues - Partie 4 : essai en bâchée unique avec un rapport liquide/solide de 10 l/kg et une granularité inférieure à 10 mm (sans ou avec réduction de la granularité).

NF EN 12506 (2004) - Caractérisation des déchets : Analyse des éluats - Détermination du pH et dosage de As, Ba, Cd, Cl⁻, Co, Cr, Cr(VI), Cu, Mo, Ni, NO₂⁻, Pb, S total, SO₄²⁻, V et Zn.

NF EN 12920+A1 (2008) - Caractérisation des déchets : méthodologie pour la détermination du comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées.

NF EN ISO 11260 (2011) Qualité du sol - Détermination de la capacité d'échange cationique effective et du taux de saturation en bases échangeables à l'aide d'une solution de chlorure de baryum.

NF EN ISO 14254 (2011) - Qualité du sol - Détermination de l'acidité échangeable dans un extrait au chlorure de baryum.

NF EN ISO 15175 (2011) - Qualité du sol : caractérisation des sols en relation avec la nappe phréatique

NF EN ISO 17402 (2011) - Qualité du sol - Lignes directrices pour la sélection et l'application des méthodes d'évaluation de la biodisponibilité des contaminants dans le sol et les matériaux du sol.

Guide technique caractérisation de la mobilité des ETM dans la ZNS du sol

NF EN ISO 23470 (2007) Qualité du sol - Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) effective et des cations échangeables à l'aide d'une solution de trichlorure de cobaltihexammine.

NF EN ISO 23470 (2011) - Qualité du sol - Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) effective et des cations échangeables à l'aide d'une solution de trichlorure de cobaltihexammine

NF ISO 10390 (2005) - Qualité du sol - Détermination du pH.

NF ISO 11271 (2003) Qualité du sol - Détermination du potentiel d'oxydoréduction - Méthode de terrain.

NF ISO 11466 (1995) Qualité du sol – Extraction des éléments en traces solubles dans l'eau régale.

NF ISO 14870 (2002) - Qualité du sol - Extraction des éléments en traces par une solution tamponnée de DTPA.

NF ISO 18772 (2008) - 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.

NF ISO 19730 (2009) - Qualité du sol - Extraction des éléments traces à l'aide d'une solution de nitrate d'ammonium.

NF ISO 9277 (2010) - Détermination de l'aire massique (surface spécifique) des solides par adsorption de gaz - Méthode BET.

NF X 31-130 (1999) -Qualité des sols - Méthodes chimiques - Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) et des cations extractibles.

NF X31-120 (2003) - Qualité des sols - Détermination du cuivre, du fer, du manganèse et du zinc - Extraction par l'acétate d'ammonium en présence d'EDTA.

NF X31-147 (1996) - Qualité des sols - Sols, sédiments - Mise en solution totale par attaque acide.

PR NF EN ISO 12782-1 Qualité du sol - Paramètres pour la modélisation géochimique de la lixiviation et de la spéciation des constituants des sols et des matériaux - Partie 1: extraction des (hydr)oxydes de fer amorphe à l'acide ascorbique

PR NF EN ISO 12782-2 Qualité du sol - Paramètres pour la modélisation géochimique de la lixiviation et de la spéciation des constituants des sols et des matériaux - Partie 2 : extraction des (hydr)oxydes de fer cristallin avec le dithionite

PR NF EN ISO 12782-3 Qualité du sol - Paramètres pour la modélisation géochimique de la lixiviation et de la spéciation des constituants des sols et des matériaux - Partie 3 : extraction des (hydr)oxydes d'aluminium à l'acide oxalique et à l'oxalate d'ammonium

PR NF EN ISO 12782-4 Qualité du sol - Paramètres pour la modélisation géochimique de la lixiviation et de la spéciation des constituants des sols et des matériaux - Partie 4 : extraction des substances humiques des échantillons de sol

PR NF EN ISO 12782-5 Qualité du sol - Paramètres pour la modélisation géochimique de la lixiviation et de la spéciation des constituants des sols et des matériaux - Partie 5 : extraction des substances humiques des échantillons aqueux.

PR NF ISO 13196 - Qualité du sol - Analyse rapide de certains éléments dans les sols à l'aide d'un spectromètre portable ou portatif de fluorescence X à dispersion d'énergie

XP CEN ISO/TS 21268-1 (2009) - 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 bûchée avec un rapport liquide/solide de 2 l/kg de matière sèche.

XP CEN ISO/TS 21268-2 (2009) - 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 bûchée avec un rapport liquide/solide de 10 l/kg de matière sèche.

XP CEN ISO/TS 21268-3 (2009) - Qualité du sol - 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.

XP CEN ISO/TS 21268-4 (2009) - Qualité du sol : modes opératoires de lixiviation en vue d'essais chimiques et écotoxicologiques ultérieurs des sols et matériaux du sol - Partie 4 : Essai de dépendance au pH avec ajout initial d'acide/base.

XP CEN/TS 14429 (2006) - Caractérisation des déchets : essais de comportement à la lixiviation - Influence du pH sur la lixiviation avec ajout initial d'acide/base.

XP CEN/TS 14997 (2006) - Caractérisation des déchets : essais de comportement à la lixiviation - Influence du pH sur la lixiviation avec contrôle continu du pH.

XP CEN/TS 15364 (2006) - Caractérisation des déchets : essais de comportement à la lixiviation - Essai de capacité de neutralisation acide et basique.

XP ISO/TS 17924 - Qualité du sol - Évaluation de l'exposition humaine par ingestion de sol et de matériaux du sol - Lignes directrices pour l'application et la sélection de méthodes d'extraction fondées sur le point de vue physiologique pour l'estimation de la bioaccessibilité/biodisponibilité pour l'être humain de métaux dans le sol.

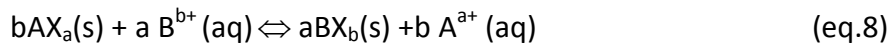
Caphéine



B.L'échange d'ions

Modèles d'Echange d'ions

Les réactions d'échange d'ions peuvent être exprimées par des équations chimiques de ce type :



où a, b représentent les coefficients stoechiométriques relatifs aux cations A^{a+} et B^{b+} et X représente 1 mole de charge négative par échangeur solide.

La réaction d'échange d'ions est une représentation purement macroscopique pouvant représenter différents types de mécanismes d'interaction à l'échelle moléculaire. Les données peuvent donc être acquises indépendamment d'hypothèses faites sur les mécanismes réactionnels mis en jeu.

Les données expérimentales acquises sont souvent représentées sous forme d'isothermes de rétention qui représentent pour une température donnée, la fraction de charge d'un ion sur un échangeur solide en fonction de la fraction de charge de cet ion dans la solution aqueuse.

Ces isothermes peuvent être utilisés pour calculer un coefficient de sélectivité tel que :

$$K_{exc} = \frac{x_B^a \cdot (A^{a+})^b}{x_A^b \cdot (B^{b+})^a} \quad (\text{eq.1})$$

Où x_A , x_B et (A) et (B) représentent les activités des espèces A et B sur le solide et en solution.

De façon simplifiée, pour un échange homo - valent entre deux cations mono - chargés A et B, la précédente loi d'action de masse est dérivée de la façon suivante en assimilant les activités des cations fixés au produit des fractions équivalentes (Gaines et Thomas, 1953) ou fractions molaires (Vanselow, 1932) N_A , N_B et de leur coefficient d'activité dans le solide. Expérimentalement, on accède à des constantes apparentes définies tel que :

$$K_c^{A/B} = \frac{N_A \cdot [B^+]}{N_B \cdot [A^+]} \quad (\text{eq.2})$$

$$\text{Avec } N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \text{et} \quad N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

Où n_A et n_B représentent les concentrations molaires des cations fixés et [], les concentrations des espèces en solution, considérant que le rapport des coefficients d'activité des espèces en solution est égale à 1,0 pour des cations de même charge.

Lorsque le cation A est à l'état de trace, on peut dériver de cette équation une relation entre la constante de sélectivité K_c et le coefficient de partage précédemment défini K_d :

$$K_c = \frac{K_d \cdot [B^+]}{Q} \quad (\text{eq.3})$$

Q étant la concentration totale de site en équivalent kg⁻¹.

A ce jour, il existe une importante base de données permettant de décrire les propriétés de rétention des différents minéraux argileux vis-à-vis de cations tels que Na, K, Ca, Mg, NH₄⁺, Rb, Sr, Cs (Bolt, 1982 ; Sposito, 1984).

Cependant, ce formalisme n'est pas sans poser de problèmes, on observe couramment que ces constantes varient de façon importante avec la composition ionique de surface (Sposito, 1989). On peut s'interroger sur les causes de cette variabilité qui n'est peut être imputable qu'en partie, au fait de ne pas prendre en compte des coefficients d'activité des espèces fixées à la surface. En particulier, l'attribution des phénomènes de rétention à un site unique est peut être aussi une des raisons. D'autre part, dans ces modèles, les protons ne sont pas pris en compte.

Modèle des échangeurs d'ions

Le modèle d'échange d'ions présenté ci-dessous est issu de la théorie des échangeurs d'ions développée initialement à partir des études sur les résines échangeuses d'ions mais qui a fourni depuis une base conceptuelle susceptible d'être appliquée à d'autres domaines (Tremillon, 1965). Dans cette approche, on peut considérer les milieux naturels (roche, minéraux argileux, oxydes et oxy - hydroxydes) comme des échangeurs multi - sites (Ly et al., 1991).

Pour un type de site donné X_i de charge négative, saturé avec un cation monovalent M^+ et en équilibre avec une solution contenant uniquement H^+ et M^+ , l'équilibre d'échange d'ions est décrit par la relation suivante :



A cet équilibre, est associée une constante d'équilibre :

$$K_{M/H}^{\circ i} = \frac{[X_i^- H^+] [M^+] f_{X^- H^+} \cdot y_M}{[X_i^- M^+] [H^+] f_{X^- M^+} \cdot y_H} \quad (\text{eq.5})$$

pour chaque site indicé i , $[]$ indique la concentration de l'espèce considérée soit en solution soit sorbée sur le solide (respectivement en mol.l-1 et mol.kg-1 de solide sec), y est le coefficient d'activité pour chaque espèce en solution et f le coefficient d'activité pour chaque espèces sorbée.

En l'absence de détermination des coefficients d'activité sur la phase solide, ils sont considérés comme égaux à 1. Dans ce cas, on définit des coefficients de sélectivité corrigés $K_{M/H}^{*i}$ tels que :

$$K_{M/H}^{*i} = \frac{[X_i^- H^+] [M^+] \cdot y_M}{[X_i^- M^+] [H^+] \cdot y_H} \quad (\text{eq.6})$$

La concentration CE $_i$ de chacun des sites X_i (en mmol.g-1 de solide sec) s'écrit alors :

$$CE_i = [X_i^- M^+] + [X_i^- H^+] \quad (\text{eq.7})$$

M^+ peut être sorbé sur plusieurs sites. Dans ce cas la concentration totale d'ions M^+ sorbés est définie de la façon suivante :

$$[\overline{M}] = \sum_{i=1}^n [X_i^- M^+] = \sum_{i=1}^n \frac{CE_i}{1 + \frac{K_{M/H}^{*i} \cdot [H^+] y_H}{[M^+] y_M}} \quad (\text{eq.8})$$

On peut retrouver l'application de ce modèle dans Motellier et al., 2003 ; Jacquier et al., 2004 ; Tertre et al., 2009.

Bibliographie

Bolt, G.H. (1982) Thermodynamics of cation exchange. In: Bolt, G.H. (Ed.), Soil Chemistry B, Physico-Chemical Models, Developments in Soil Science 5B, Elsevier, Amsterdam.

Gaines, G.L., and Thomas H.C. (1953) Adsorption studies on clay minerals. II A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. J. Chem. Phys. 21, 714-718.

Jacquier, P., Ly, J., et Beaucaire, C. (2004) The ion-exchange properties of the Tournemire argilite I. Study of the H, Na, K, Cs, Ca and Mg behaviour. Applied Clay Science 26, 163-170.

Ly, J., Pitsch, H., and Stammose, D. (1991) Description of actinide sorption onto clays by ion-exchange mechanism. Migration 1991. Jerez de La Frontera, Espagne.

Motellier, S., Ly, J., Gorgeon, L., Charles, Y., Hainos, D., Meier, P., and Page, J. (2003) Modelling of the ion-exchange properties and indirect determination of the interstitial water composition of an argillaceous rock. Application to the Callovo-Oxfordian low-water-content formation. Applied Geochemistry 18, 1517-1530.

Sposito, G. (1984) The surface chemistry of soils. Oxford University Press, New York.

Sposito, G. (1989) The chemistry of soils. Oxford University Press, New York.

Tertre, E., Beaucaire, C., Coreau, N. and Juery, A. (2009) Modelling Zn(II) sorption onto clayey sediments using a multi-site ion-exchange model. Applied Geochemistry, 24, 1852-1861.

Trémillon, B. (1965) Les séparations par les résines échangeuses d'ions. Ed. Gauthier-Villar, Paris.

Vanselow, A.P. (1932) Equilibria of the base-exchange reactions of bentonites, permutites, soil colloids and zeolites. Soil Sci. 33, 95-113.

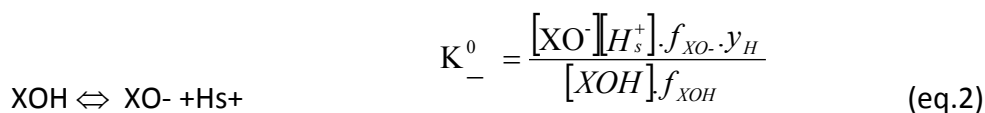
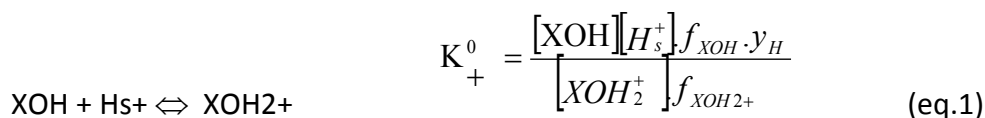
C. La complexation de surface

Les modèles de complexation de surface associent une description explicite de la distribution des charges à l'interface des phases à une réactivité chimique de la surface du solide.

La distribution des charges est idéalement décrite comme une double couche électrique, avec une charge fixe attribuée à la surface minérale et une couche diffuse où les charges sont distribuées de façon diffuse dans la solution. L'interface dans sa globalité est électriquement neutre.

Plusieurs modèles sont sensés décrire la distribution de ces charges à l'interface, (on pourra se référer à quelques ouvrages de référence tels que Stumm et Morgan (1981)). Tous reposent sur les lois décrivant l'état d'équilibre thermodynamique de l'interface solide - solution qui permettent d'explicitier la concentration d'une espèce fixée en fonction de sa concentration en solution.

Si l'on applique cette approche à la description des réactions d'acido - basicité à la surface des oxydes, présentant des groupements hydroxydes amphotères au contact de la solution, on pourra écrire les réactions suivantes :



Les constantes K_+^0 et K_-^0 font apparaître la concentration locale H_s des protons qui sont en équilibre avec les sites de surface et soumis au champ électrique de la surface.

Conformément aux lois thermodynamiques des états d'équilibres, il est possible de relier la concentration locale de protons à celle qui existe dans la solution, dans la zone non perturbée électriquement :

$$[\text{H}_s^+] = [\text{H}^+] \exp(-e\Psi_0/kT) \quad (\text{eq.3})$$

avec Ψ_0 représentant le potentiel électrique à la surface des particules, k , la constante de Boltzmann et T la température en degré Kelvin.

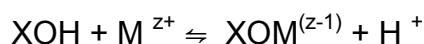
Les constantes K_+^0 et K_-^0 sont appelées constantes intrinsèques, où f et y sont respectivement les coefficients d'activité des espèces de surface et en solution, et $\{ \}$, $[\]$ respectivement les concentrations des espèces de surface et en solution.

On peut dériver des équations 1, 2 et 3 des constantes apparentes K_- et K_+ :

$$K_- = \frac{[XO^-][H^+]}{[XOH]} \cdot \exp(-e\Psi_0/kT) = K_-^0 \cdot f_{XOH}/(y_{H^+} \cdot f_{XO^-}) \quad (\text{eq.4})$$

$$K_+ = \frac{[XOH][H^+]}{[XOH_2^+]} \cdot \exp(-e\Psi_0/kT) = K_+^0 \cdot f_{XOH_2^+}/(y_{H^+} \cdot f_{XOH}) \quad (\text{eq.5})$$

On peut écrire le même type d'équations pour représenter les équilibres de complexation de sphère interne ou de sphère externe. Dans le cas d'un métal Mz^+ , qui se comporte comme un acide de Lewis, celui-ci peut entrer en compétition avec les protons dans un équilibre avec les sites hydroxylés de surface tel que :



avec la constante de formation du complexe de surface K_s , tel que :

$$K_s = \frac{[XOM^{(z-1)}][H^+]}{[XOH][M^{z+}]}$$

Selon le modèle choisi, le nombre de paramètres caractéristiques de ces équations peut être important, même pour des systèmes simples et ne sont pas toujours facilement déterminés à partir des données expérimentales. Ceci conduit souvent les auteurs à faire des hypothèses simplificatrices, ou à ne pas considérer le terme électrostatique.

Il existe à ce jour une importante base de données concernant la rétention de cations sur les oxydes, silicates et aluminosilicates (Dzombak et Morel, 1990 ; Wanner et al., 1993 ; Brendler et al., 2003).

Bibliographie

Brendler V., Vahle A., Arnold T., Bernhard G., and Fanghänel T. (2003) RES³T-Rosendorf expert system for surface and sorption thermodynamics. Journal of Contaminant Hydrology, 61, 281-291.

Dzombak, D.A., and Morel, F.M.M. (1990) Surface complexation Modelling. Hydrous ferric oxide. J. Wiley & Sons, New York.

Stumm, W., and Morgan, J.J. (1981) Aquatic Chemistry. John Wiley and Sons Ed.

Wanner, H., Albinsson, Y., Karnland, O., Wieland, E., Wersin, P., and Charlet, L. (1993) The surface characteristics of montmorillonite. Migration' 93, Charleston, South Carolina.



D. Fiches techniques

Plusieurs fiches techniques pour la mise en œuvre des méthodes utilisées dans le cadre du projet **CAPHÉINE** ont été rédigées. Elles doivent permettre l'appropriation de ces méthodes par le plus grand nombre.

Ont ainsi été rédigées :

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

Fiche technique n°1 : Simulation d'infiltration d'eau de pluie en colonne de laboratoire pour évaluer la mobilisation des ETM

Principe

Le but de cette expérience de laboratoire est d'évaluer la capacité de relargage de la source de pollution suite à une infiltration d'eau de pluie sur le site ou à un endroit représentatif de la situation sur site. Afin de rompre avec la pratique qui consiste à utiliser des tests génériques dont les conditions ne reflètent pas les conditions mesurées in situ, cette expérience de laboratoire est conçue de manière à être la plus proche des phénomènes ayant lieu sur le terrain. L'objectif est de mettre en évidence la mobilité des contaminants considérés dans la zone non saturée dans le contexte actuel du site et de déterminer les mécanismes qui y sont associés. En outre, cette expérience permet d'acquérir des données afin de pouvoir modéliser les phénomènes observés pour une prévision du transfert des contaminants dans le sol et les eaux souterraines à long terme, permettant ainsi d'aller plus loin dans la compréhension du fonctionnement du site. Au cours de cet essai, une colonne remplie du matériau à étudier est soumise à des cycles d'infiltration/séchage. La colonne est alimentée par le haut avec de l'eau déminéralisée à l'aide d'une pompe péristaltique. L'écoulement se fait de manière gravitaire et les éluats sont récupérés en pied de colonne. Les paramètres physico-chimiques tels que le pH, le potentiel rédox et la conductivité y sont mesurés et les contaminants d'intérêt dosés. Cette expérience est une adaptation des tests de percolation issus de la norme ISO/TS 21268-3 afin de se rapprocher des problématiques observées sur le terrain.

La réalisation de cette expérience se décompose en 4 étapes, décrites dans cette fiche (Figure 1) :

- mesures préliminaires ;
- choix du débit d'alimentation de la colonne ;
- choix de la durée d'alimentation de la colonne ;
- conduite de l'expérience.

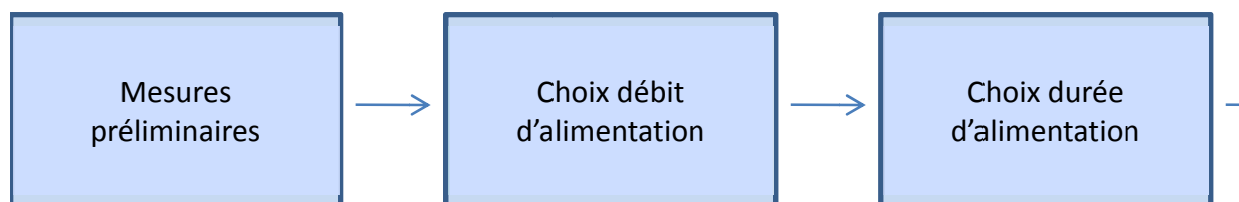


Figure 1 - Etapes nécessaires à la réalisation de l'expérience d'infiltration

Ces expériences peuvent ne pas être adaptées dans certains contextes et pour certains objectifs. De ce fait, la démarche expérimentale suivante n'a pas vocation à être reproduite à la lettre. Ces expériences sont présentées afin de donner des pistes supplémentaires d'investigation qui peuvent ne pas être pertinentes dans certains cas.

Matériel nécessaire

Le matériel nécessaire à la conduite de cette expérience est le suivant :

- une colonne dont la conception est décrite ci-dessous ;
- une quantité suffisante du matériau à étudier pour remplir la colonne. Dans le cas où plusieurs prélèvements sont réalisés, ils seront tous mélangés manuellement afin d'obtenir un échantillon homogène. Cette étape de mélange manuel des différents échantillons et l'oxygénation qui en résulte semble inévitable pour obtenir un échantillon homogène. Afin de quantifier l'éventuelle influence d'une telle étape sur la spéciation des éléments traces métalliques étudiés, celle-ci pourra être mesurée ;
- une pompe péristaltique.

Le PVC est un matériau adapté pour l'étude du transfert d'éléments traces métalliques et présente l'avantage d'être bon marché. La colonne pourrait se composer comme suit (Figure 2, d'après [1]) :

- une partie alimentation qui n'est pas remplie de matériau. Elle est suffisamment haute pour permettre le développement d'une lame d'eau en cas d'écoulement difficile. A sa base, elle comporte une plaque d'alimentation. Celle-ci est composée de trous de diamètre 0,6 cm, espacés de 1,5 cm, et surmontés de tubes PVC de 1 cm de hauteur. Ainsi, l'alimentation en eau de la colonne s'effectue par trop plein et de manière homogène sur toute la surface supérieure ;
- une partie centrale est remplie avec le matériau à étudier. A la base de cette partie, un filtre en inox¹ de porosité 180 µm est fixé, surmontant un entonnoir en inox dans lequel l'écoulement aura lieu. Son embout est taraudé et permet le raccordement d'une pompe péristaltique. Cette pièce n'est pas indispensable dans le cas où seule une simulation d'infiltration d'eau de pluie est réalisée. Cependant, il est utile de concevoir dès le départ la colonne en vue de futures études à mener et dans lesquelles une simulation de battement de nappe pourra être à réaliser (voir la « Fiche technique pour la simulation de remontée de nappe en colonne de laboratoire »), afin d'éviter le montage de pièces supplémentaires *a posteriori* qui pourraient être source de fuites ;
- une partie inférieure correspondant au socle de la colonne.

Des joints toriques assureront l'étanchéité entre ces trois parties.

Les dimensions de la colonne sont à retenir par rapport à la quantité de matériau disponible (exemple : diamètre de la colonne de 12 cm pour une hauteur de 30 cm). D'autres dimensions de colonnes peuvent être utilisées, tant que le diamètre de celle-ci est 10 fois supérieur au moins à la taille des plus grosses particules. Une hauteur de colonne entre 2,5 et 3 fois le diamètre est par ailleurs suffisante. Il faudra éviter d'utiliser des colonnes de trop grand volume pour éviter les temps d'expérience trop longs.

¹ Il est possible que l'inox relargue du Ni ou du Cr. On pourra le vérifier par exemple en faisant passer la solution retenue pour l'essai dans une colonne vide.

La colonne est construite de façon à pouvoir simuler une infiltration d'eau de pluie mais également une remontée de nappe (voir la « Fiche technique n°2 : Simulation de remontée de nappe en colonne de laboratoire pour évaluer la remobilisation des ETM »). En effet, pour ces deux expériences, la conception des colonnes est très proche (seule la partie alimentation et la plaque d'alimentation sont inutiles dans le cas d'une simulation de remontée de nappe). De ce fait, cette colonne peut être réutilisée d'un projet à l'autre, même si les phénomènes à simuler ne sont pas les mêmes.



Figure 2 - Colonne utilisée pour les expériences d'infiltration d'eau de pluie

Le matériau ne sera pas tamisé avant son introduction dans la colonne. Par ailleurs, le remplissage de la colonne doit être reproductible. Elle pourra par exemple être remplie par couches de 5 cm et chaque couche pourra être damée afin d'obtenir une masse volumique apparente similaire à celle observée sur le site. Dans le cas où le tassement sur site serait trop important, il est possible de moins damer la terre dans la colonne, tant que le remplissage reste reproductible. Il faut en effet que l'écoulement se fasse facilement dans la colonne pour éviter les temps d'expérience trop longs.

Mise en œuvre

Paramètres à mesurer avant l'essai :

Les données nécessaires pour cette expérience sont des données horaires de précipitation sur une année représentative de la pluviométrie dans la région. Ces données peuvent être obtenues auprès de Météo France pour environ 400 €.

Choix du débit à appliquer :

Le débit à appliquer à la colonne sera déterminé en se basant sur la pluviométrie (intensité des épisodes pluvieux, données horaires de précipitation sur une année) sur le site ou à un endroit représentatif de la pluviométrie sur site. La méthode proposée est la suivante :

- recenser l'intensité de tous les épisodes pluvieux, sans prendre en compte les épisodes pluvieux d'intensité inférieure à 5 mm (préconisation Météo France) ;
- faire la moyenne de ces intensités ;
- ramener le problème aux dimensions de la colonne. Le calcul du débit à appliquer à la colonne se fera selon la formule suivante :

$$Q = 1000 \times I \times S_{\text{colonne}} \quad \text{Équation 1}$$

Avec Q le débit à appliquer en mL/min
I la moyenne des intensités des épisodes pluvieux en mm/min
 S_{colonne} la surface de la colonne en m²

De l'eau déminéralisée sera utilisée pour alimenter la colonne, puisque sa minéralisation est proche de celle de l'eau de pluie.

Choix de la durée d'alimentation :

L'alimentation sera réalisée sur une durée suffisante pour récupérer environ 800 mL de solution afin de pouvoir réaliser toutes les analyses.

Cycles à réaliser :

Une première expérience (en dupliqué) sera réalisée au débit déterminé précédemment. Afin d'avoir plus d'informations sur les mécanismes responsables du relargage des éléments traces, on pourra déterminer si celui-ci est limité cinétiquement de la façon suivante :

- calculer les quantiles d'ordre 5 % et 95 % de la distribution des intensités des épisodes pluvieux considérés ;
- ramener le problème aux dimensions de la colonne en calculant le débit correspondant selon l'Equation 1 ;
- faire une expérience d'infiltration avec un débit d'alimentation correspondant au quantile d'ordre 5 % et au quantile d'ordre 95 %.

L'influence de la durée de l'épisode pluvieux, donc de la durée d'alimentation de la colonne pourra également être étudiée. Pour des raisons pratiques (notamment obtention d'un volume de solution minimum pour analyses), en utilisant le débit calculé précédemment, on pourra travailler avec deux autres durées d'alimentation :

- une durée d'alimentation inférieure à celle déterminée précédemment, afin d'obtenir un volume de solution minimum pour l'analyse de l'élément trace considéré seul (150 à 200 mL peuvent suffire) ;
- une durée d'alimentation supérieure à celle déterminée précédemment. On pourra par exemple utiliser une durée d'alimentation 2 à 3 fois supérieure à celle-ci.

En première approche, la durée d'arrêt entre chaque cycle pourra être fixée à 5 jours. L'étude de l'influence de cette durée d'arrêt pourra également être menée. Dans la mesure du possible, la teneur en eau de la colonne sera suivie en continu, en plaçant celle-ci sur peson par exemple.

Au total, pour réaliser chaque cycle en dupliqué, il faudra analyser 10 échantillons d'eau pour cette expérience. L'ordre d'étude des paramètres (débit d'alimentation, durée d'alimentation et durée d'arrêt) n'a pas d'importance tant qu'un seul paramètre est modifié pour chaque cycle.

Paramètres à contrôler :

Les paramètres suivants seront mesurés dans les lixiviats :

- pH, conductivité et potentiel redox ;
- concentrations en éléments traces d'intérêt pour le site ;
- concentrations en cations et anions majeurs, en Fe, en hydrogénocarbonates ;
- carbone organique dissous.

Interprétation de l'essai

Si les concentrations en sortie de colonne sont du même ordre de grandeur quel que soit le débit d'alimentation utilisé, cela montre que le relargage n'est pas limité cinétiquement. En revanche, si les concentrations en sortie de colonne diminuent lorsque le débit augmente, le relargage est limité par la diffusion des contaminants au sein des particules du matériau étudié. Il va donc être dépendant du temps de contact entre le matériau pollué et l'eau de pluie, donc des vitesses d'infiltration et de ce fait de la perméabilité du matériau sur site.

Plusieurs mécanismes peuvent être responsables du relargage de l'élément trace considéré. Il peut par exemple correspondre à la dissolution de précipités dont la concentration en solution est limitée par leur solubilité ou encore à un relargage selon un équilibre de désorption à partir d'oxydes ou hydroxydes... Ces hypothèses sont à avancer d'après l'analyse de la chimie des solutions collectées, de la caractérisation physico-chimique du matériau étudié, des données issues de la littérature et de la modélisation géochimique des expériences.

Avantages, inconvénients et limites d'application de la technique

Il est important de noter que ce type d'expériences n'est pas normalisé. Elles peuvent prendre différentes formes pour s'adapter à l'objectif et au contexte de l'étude : il peut s'agir d'expériences en colonnes de petites dimensions, en conditions saturées, afin de mettre en évidence la percée des contaminants, en conditions contrôlées pour une étude fine des mécanismes, ou encore d'expériences plus complexes dans des conditions beaucoup plus proches de celles du terrain. Dans cette fiche technique, seul un exemple est présenté. Il a été mis en œuvre dans le cadre du projet CAPHEINE où nous avons voulu pousser la caractérisation de la mobilité des ETM dans le contexte actuel du site, en mettant en œuvre des expériences non normalisées afin d'examiner quelle pourrait être leur valeur ajoutée par rapport aux expériences normalisées, avec l'aide de la modélisation géochimique. De ce fait, **la démarche expérimentale décrite dans cette fiche n'a pas vocation à être reproduite à la lettre. Ces expériences sont uniquement présentées afin de donner des pistes supplémentaires d'investigation qui peuvent ne pas être pertinentes dans certains cas.** Ces expériences non normalisées sont à adapter au cas par cas.

Par ailleurs, la mise en œuvre de telles expériences spécifiques à chaque contexte et objectif est relativement lourde et coûteuse, et devra être dûment justifiée. Dans tous les cas, il faudra commencer par les caractérisations les plus simples et les moins coûteuses et augmenter le degré de complexité des expériences si des informations manquent pour caractériser correctement la mobilité des ETM dans le contexte de chaque étude et suivant les objectifs définis. Par ailleurs, il faudra envisager la modélisation dès les premières étapes de caractérisation de la mobilité des ETM dans le contexte actuel du site présentées dans ce guide : si toutes les informations nécessaires à la compréhension du fonctionnement du site peuvent être acquises avec des expériences plus simples, il ne sera pas nécessaire d'avoir recours à des expériences plus complexes. Dans la plupart des cas, celles-ci suffisent. En revanche, s'il y a des enjeux en termes de risques et que les tests réalisés ne permettent pas de comprendre le fonctionnement du site, alors des expériences non normalisées plus représentatives du terrain peuvent être envisagées. Le plus souvent, de telles expériences sont réalisées dans un but de recherche.

Il faut enfin remarquer que bien que ce mode de contact soit en général plus représentatif des conditions naturelles régnant dans l'environnement, cette méthode en colonne est plus longue, plus coûteuse, plus complexe à mettre en œuvre et donne des résultats plus difficiles à interpréter que des expérimentations en batch par exemple.

Coûts

Le coût lié à la réalisation de ces expériences d'infiltration est évalué à 9 500 € environ (Tableau 1). La totalité de l'expérience nécessite l'analyse de 10 échantillons. Il faut noter que l'investissement correspond à 31 % du coût total puisque la colonne peut être utilisée pour plusieurs séries d'expériences, indifféremment pour une remontée de nappe ou une infiltration, avec une durée de vie de plusieurs années.

Tableau 1 - Estimation du coût d'une expérience d'infiltration d'eau de pluie en 2012²

Matériel de laboratoire (investissement)	Prix unitaire	Quantité	Coût total (€)
Colonne	3 000 €	1	3 000 €
TOTAL investissement			3 000 €

Prestation extérieure	Prix unitaire	Quantité	Coût total (€) ³
Données de pluviométrie sur site			400 €
Transport des échantillons pour analyse ⁴	60 €	5	300 €
Dosage des ETM (y compris Fe)	40 - 50 €	10	500 €
Dosage des cations/anions majeurs	100 - 130 €	10	1 300 €
Dosage des hydrogénocarbonates	15 €	10	150 €
Dosage du carbone organique dissous	10 €	10	100 €
TOTAL prestation extérieure			2 750 €

Préparation de l'essai et réalisation	Temps (h)	Personnel
Préparation de l'échantillon solide	1	Technicien de laboratoire
Remplissage de la colonne	1	Technicien de laboratoire
Acquisition des échantillons	10	Technicien de laboratoire
Interprétation de l'essai	31	Ingénieur géochimiste
TOTAL préparation et réalisation de l'essai	12 31	Technicien de laboratoire Ingénieur géochimiste

² Les tarifs des analyses sont présentés à titre indicatif et peuvent varier d'un laboratoire à l'autre.

³ Lorsqu'une fourchette de prix est donnée pour le coût unitaire, le coût total est calculé avec le tarif le plus élevé.

⁴ On considère que les échantillons sont envoyés deux par deux au laboratoire d'analyses.

Ce montant comprend les prestations extérieures et notamment le dosage des ETM dans les éluats, ainsi que la réalisation technique de l'essai et son interprétation pour lesquelles le temps nécessaire est précisé dans le Tableau 1. La préparation et la réalisation technique de l'expérience seront effectuées par un technicien formé à la réalisation d'expériences en colonne et l'interprétation des résultats sera réalisée par un ingénieur possédant des connaissances en chimie/géochimie. Dans le Tableau 1, l'acquisition d'un échantillon comprend la surveillance de la colonne pendant la durée de l'expérience pour cet échantillon, la préparation des solutions ainsi que la mesure du pH, du potentiel rédox et de la conductivité. Le temps correspondant est évalué à 1 h par échantillon donc à 10 h pour les 10 échantillons au total.

Les temps d'interprétation, donnés à titre indicatif, se répartissent comme suit pour les différentes étapes qu'elle pourrait comporter :

- mise en forme des résultats des expériences (tracé des graphiques, mise en évidence des tendances) : 3 h ;
- collecte d'éléments à partir de la littérature (constituants du sol responsables de la fixation de l'élément trace considéré...) : 20 h ;
- croisement des données (littérature/expérience) et formulation d'hypothèses concernant les mécanismes responsables du relargage de l'élément trace considéré : 8 h.

Au total, 31 h seraient nécessaires à l'interprétation d'une telle expérience soit environ 4 jours de travail. Afin de valider les hypothèses émises suite à ces expériences, une modélisation géochimique peut être envisagée.

Bibliographie

[1] Michel, J., 2009. Transport d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de métaux dans les sols non saturés. Thèse de doctorat. INPL, 253 p.

Rédacteur

J. MICHEL (INERIS)

Fiche technique n°2 : Simulation de remontée de nappe en colonne de laboratoire pour évaluer la remobilisation des ETM

Principe

Le but de cette expérience de laboratoire est d'évaluer la capacité de relargage de la source de pollution suite à une remontée de nappe sur le site. Afin de rompre avec la pratique qui consiste à utiliser des tests génériques dont les conditions ne reflètent pas les conditions mesurées in situ, cette expérience de laboratoire est conçue de manière à être la plus proche des phénomènes ayant lieu sur le terrain. L'objectif est de mettre en évidence la mobilité des contaminants considérés dans la zone non saturée dans le contexte actuel du site et de déterminer les mécanismes qui y sont associés. En outre, cette expérience permet d'acquérir des données afin de pouvoir modéliser les phénomènes observés pour une prévision du transfert des contaminants dans le sol et les eaux souterraines à long terme, permettant ainsi d'aller plus loin dans la compréhension du fonctionnement du site. Au cours de cet essai, une colonne remplie du matériau à étudier est soumise à des cycles de battement de nappe. La colonne est tout d'abord saturée de bas en haut à l'aide d'une pompe péristaltique, avec une solution mimant la composition des eaux souterraines sur le site. A saturation, la pompe est déconnectée et l'écoulement se fait de manière gravitaire. Les éluats sont récupérés en pied de colonne. Les paramètres physico-chimiques tels que le pH, le potentiel rédox et la conductivité y sont mesurés et les contaminants d'intérêt dosés. Cette expérience est une adaptation des tests de percolation issus de la norme ISO/TS 21268-3 afin de se rapprocher des problématiques observées sur le terrain.

La réalisation de cette expérience se décompose en 4 étapes, décrites dans cette fiche (

Figure 1) :

- mesures préliminaires ;
- choix de la solution d'alimentation de la colonne ;
- choix de la durée d'alimentation de la colonne ;
- conduite de l'expérience.

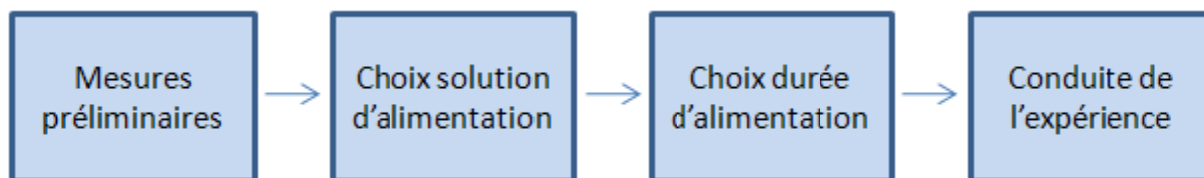


Figure 1 - Etapes nécessaires à la réalisation de l'expérience de remontée de nappe

Ces expériences peuvent ne pas être adaptées dans certains contextes et pour certains objectifs. De ce fait, la démarche expérimentale suivante n'a pas vocation à être reproduite à la lettre. Ces expériences sont présentées afin de donner des pistes supplémentaires d'investigation qui peuvent ne pas être pertinentes dans certains cas.

Matériel nécessaire

Le matériel nécessaire à la conduite de cette expérience est le suivant :

- une colonne dont la conception est décrite ci-dessous ;
- une quantité suffisante du matériau à étudier pour remplir la colonne. Dans le cas où plusieurs prélèvements sont réalisés, ils seront tous mélangés manuellement afin d'obtenir un échantillon homogène. Cette étape de mélange manuel des différents échantillons et l'oxygénation qui en résulte semble inévitable pour obtenir un échantillon homogène. Afin de quantifier l'éventuelle influence d'une telle étape sur la spéciation des éléments traces métalliques étudiés, celle-ci pourra être mesurée ;
- une pompe péristaltique.

Le PVC est un matériau adapté pour l'étude du transfert d'éléments traces métalliques et présente l'avantage d'être bon marché. La colonne pourrait se composer comme suit (Figure 2, d'après [1]) :

- une partie alimentation qui n'est pas remplie de matériau. A sa base, elle comporte une plaque d'alimentation. Ces deux éléments ne sont pas indispensables dans le cas où seule une simulation de remontée de nappe est réalisée. Cependant, il est utile de concevoir dès le départ la colonne en vue de futures études à mener et dans lesquelles une simulation d'infiltration d'eau de pluie pourra être à réaliser (voir la « Fiche technique n°2 : Simulation d'infiltration d'eau de pluie en colonne de laboratoire pour évaluer la mobilisation des ETM » pour leur dimensionnement), afin d'éviter le montage de pièces supplémentaires *a posteriori* qui pourraient être source de fuites ;
- une partie centrale est remplie avec le matériau à étudier. A la base de cette partie, un filtre en inox¹ de porosité 180 µm est fixé, surmontant un entonnoir en inox dans lequel l'écoulement aura lieu. Son embout est taraudé et permet le raccordement d'une pompe péristaltique ;
- une partie inférieure correspondant au socle de la colonne.

Des joints toriques assureront l'étanchéité entre ces trois parties.

Les dimensions de la colonne sont à retenir par rapport à la quantité de matériau disponible (exemple : diamètre de la colonne de 12 cm pour une hauteur de 30 cm). D'autres dimensions de colonnes peuvent être utilisées, tant que le diamètre de celle-ci est 10 fois supérieur au moins à la taille des plus grosses particules. Une hauteur de colonne entre 2,5 et 3 fois le diamètre est par ailleurs suffisante. Il faudra éviter d'utiliser des colonnes de trop grand volume pour éviter les temps d'expérience trop longs. Cependant, les dimensions de la colonne ne devront pas être trop réduites ; il faudra s'assurer pour les expériences de remontée de nappe que le volume poreux de la colonne permet la récupération d'un volume de solution suffisant pour les analyses nécessaires, à savoir 800 mL environ.

La colonne est construite de façon à pouvoir simuler une remontée de nappe mais également une infiltration d'eau de pluie (voir la « Fiche technique n°1 : Simulation d'infiltration d'eau de pluie en

¹ Il est possible que l'inox relargue du Ni ou du Cr. On pourra le vérifier par exemple en faisant passer la solution retenue pour l'essai dans une colonne vide.

Mise en œuvre

Paramètres à mesurer avant l'essai :

1) Volume poreux de la colonne

Le calcul du volume poreux de la colonne s'effectuera ainsi :

- saturer totalement la colonne de bas en haut à un faible débit (entre 0,05 et 0,1 mL/min), de préférence avec la solution choisie pour réaliser les simulations de remontée de nappe (voir le paragraphe « Choix de la solution d'alimentation »). Le volume de la solution d'alimentation avant le démarrage de l'expérience doit être connu. Pour la colonne utilisée dans le cadre du projet CAPHEINE, le volume poreux était de 1 150 mL environ, nécessitant donc 8 jours à 0,1 mL/min pour sa saturation totale ;
- peser la solution d'alimentation à la fin de l'expérience et déterminer ainsi le volume de solution nécessaire à la saturation totale de la colonne. Celui-ci correspond au volume poreux de la colonne.

2) Chroniques piézométriques sur 10 cycles hautes-eaux/basses-eaux au moins, au droit du site ou à un endroit représentatif de la situation sur site

Ces données peuvent être obtenues gratuitement via le site internet ADES (Accès aux Données sur les Eaux Souterraines, www.ades.eaufrance.fr).

Choix du débit à appliquer en pied de colonne :

Le débit à appliquer en pied de colonne sera calculé de manière à ce qu'il soit représentatif des vitesses de remontée de nappe observées sur site. Pour le calcul des vitesses de remontée de nappe, seules les phases de montée correspondant à une transition entre basses-eaux et hautes-eaux seront considérées (voir pour exemple la zone encadrée en vert Figure 3). Ainsi, les petites périodes de remontées de nappe observées pendant les phases de descente (transition entre hautes-eaux et basses-eaux) seront plutôt considérées comme des « accidents » et ne seront pas prises en compte pour le calcul (voir pour exemple la zone encadrée en rouge Figure 3).

Afin d'obtenir une vitesse de remontée de nappe représentative de la situation sur site, les vitesses de remontée de nappe seront moyennées sur une période correspondant à une dizaine de cycles hautes-eaux/basses-eaux. Le problème sera ensuite ramené aux dimensions de la colonne selon la formule suivante :

$$Q = V_p \times \frac{v_{\text{nappe}}}{h_{\text{colonne}} \times 1440} \quad \text{Équation 1}$$

Avec Q le débit d'alimentation de la colonne en mL/min
 V_p le volume poreux de la colonne en mL
 v_{nappe} la vitesse de remontée de la nappe observée sur le site en m/j
 h_{colonne} la hauteur de colonne en m

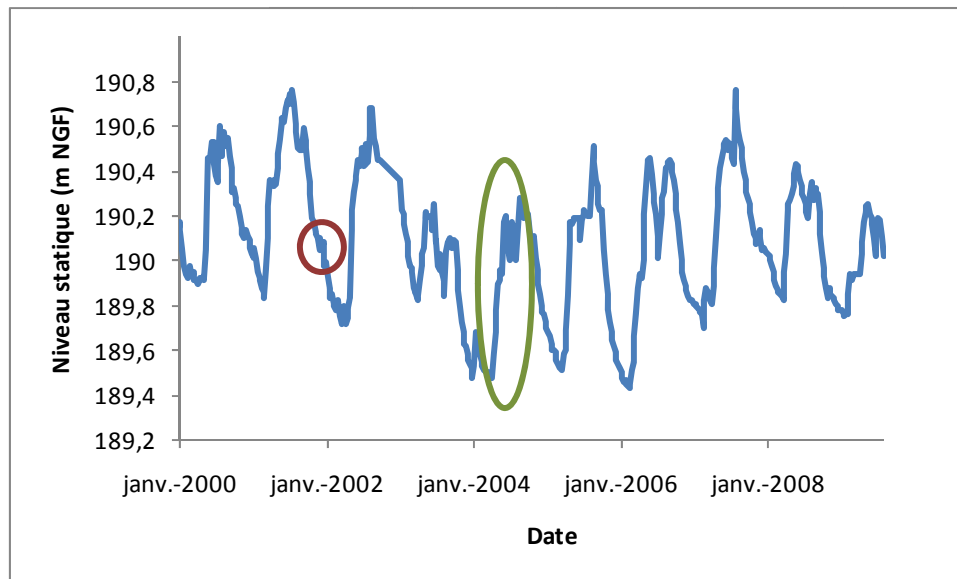


Figure 3 - Exemple de chroniques piézométriques

Choix de la solution d'alimentation :

Puisque cette expérience se veut la plus proche possible de ce qui se passe sur site, il convient d'utiliser une solution permettant d'obtenir une force ionique proche de celle de la nappe. Les sels utilisés dans ce type d'expériences sont en général CaCl_2 ou $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ mais le cation ou l'anion peuvent être remplacés pour mimer la concentration d'un élément qui serait largement majoritaire dans la nappe au droit du site.

Cycles à réaliser :

Chaque cycle de simulation de remontée de nappe se composera de deux étapes :

- saturer la colonne de bas en haut à l'aide d'une pompe péristaltique, avec une solution mimant la composition des eaux souterraines ;
- à saturation, déconnecter la pompe et laisser couler la solution de manière gravitaire².

Une première expérience (en dupliqué) sera réalisée au débit déterminé précédemment. Afin d'avoir plus d'informations sur les mécanismes responsables du relargage des éléments traces, on pourra déterminer si celui-ci est limité cinétiquement de la façon suivante :

- calculer les quantiles d'ordre 5 % et 95 % de la distribution des vitesses de remontée de nappe observées sur site ou à un endroit représentatif de la situation sur site ;
- ramener le problème aux dimensions de la colonne en calculant le débit correspondant selon l'Equation 1 ;
- faire une expérience de remontée de nappe avec un débit d'alimentation correspondant aux quantiles d'ordre 5 % et 95 % (chacun en dupliqué).

² Dans le cas du projet CAPHEINE, nous avons montré que les réactions mises en jeu avaient lieu à l'équilibre. Par ailleurs, lorsque la pompe est déconnectée après la simulation de remontée de nappe, l'écoulement de l'eau présente dans la colonne a lieu très rapidement : 85 à 90 % de la solution injectée est récupérée « instantanément » et les 10 à 15 % restant au bout de 24 h au maximum. Le fait d'avoir un écoulement gravitaire après la remontée de nappe n'aura donc dans ce cas aucune influence sur les résultats.

En première approche, la durée d'arrêt entre chaque cycle pourra être fixée à 5 jours. L'étude de l'influence de cette durée d'arrêt pourra également être menée. Dans la mesure du possible, la teneur en eau de la colonne sera suivie en continu, en plaçant celle-ci sur peson par exemple.

Au total, il faudra donc analyser 6 échantillons d'eau pour cette expérience.

Paramètres à contrôler :

Les paramètres suivants seront mesurés dans les lixiviats :

- pH, conductivité et potentiel redox ;
- concentrations en éléments traces d'intérêt pour le site ;
- concentrations en cations et anions majeurs, en Fe, en hydrogénocarbonates ;
- carbone organique dissous.

Interprétation de l'essai

Si les concentrations en sortie de colonne sont du même ordre de grandeur quel que soit le débit d'alimentation utilisé, cela montre que le relargage n'est pas limité cinétiquement. En revanche, si les concentrations en sortie de colonne diminuent lorsque le débit augmente, le relargage est limité par la diffusion des contaminants au sein des particules du matériau étudié. Il va donc être dépendant du temps de contact entre le matériau pollué et l'eau de la nappe.

Plusieurs mécanismes peuvent être responsables du relargage de l'élément trace considéré. Il peut par exemple correspondre à la dissolution de précipités dont la concentration en solution est limitée par leur solubilité ou encore à un relargage selon un équilibre de désorption à partir d'oxydes ou hydroxydes... Ces hypothèses sont à avancer d'après l'analyse de la chimie des solutions collectées, de la caractérisation physico-chimique du matériau étudié ainsi que des données issues de la littérature et à confirmer par une modélisation géochimique des expériences.

Avantages, inconvénients et limites d'application de la technique

Il est important de noter que ce type d'expériences n'est pas normalisé. Elles peuvent prendre différentes formes pour s'adapter à l'objectif et au contexte de l'étude : il peut s'agir d'expériences en colonnes de petites dimensions, en conditions saturées, afin de mettre en évidence la percée des contaminants, en conditions contrôlées pour une étude fine des mécanismes ou encore d'expériences plus complexes, dans des conditions beaucoup plus proches de celles du terrain. Dans cette fiche technique, seul un exemple est présenté. Il a été mis en œuvre dans le cadre du projet CAPHEINE où nous avons voulu pousser la caractérisation de la mobilité des ETM dans le contexte actuel du site, en mettant en œuvre des expériences non normalisées afin d'examiner quelle pourrait être leur valeur ajoutée par rapport aux expériences normalisées, avec l'aide de la modélisation géochimique. De ce fait, **la démarche expérimentale décrite dans cette fiche n'a pas vocation à être reproduite à la lettre. Ces expériences sont uniquement présentées afin de donner des pistes supplémentaires d'investigation qui peuvent ne pas être pertinentes dans certains cas.** Ces expériences non normalisées sont à adapter au cas par cas.

Par ailleurs, la mise en œuvre de telles expériences spécifiques à chaque contexte et objectif est relativement lourde et coûteuse, et devra être dûment justifiée. Dans tous les cas, il faudra commencer par les caractérisations les plus simples et les moins coûteuses et augmenter le degré de complexité des expériences si des informations manquent pour caractériser correctement la mobilité des ETM dans le contexte de chaque étude et suivant les objectifs définis. Par ailleurs, il faudra envisager la modélisation dès les premières étapes de caractérisation de la mobilité des ETM dans le contexte actuel du site présentées dans ce guide : si toutes les informations nécessaires à la compréhension du fonctionnement du site peuvent être acquises avec des expériences plus simples, il ne sera pas nécessaire d'avoir recours à des expériences plus complexes. Dans la plupart des cas, celles-ci suffisent. En revanche, s'il y a des enjeux en termes de risques et que les tests réalisés ne permettent pas de comprendre le fonctionnement du site, alors des expériences non normalisées plus représentatives du terrain peuvent être envisagées. Le plus souvent, de telles expériences sont réalisées dans un but de recherche.

Il faut enfin remarquer que bien que ce mode de contact soit en général plus représentatif des conditions naturelles régnant dans l'environnement, cette méthode en colonne est plus longue, plus coûteuse, plus complexe à mettre en œuvre et donne des résultats plus difficiles à interpréter que des expérimentations en batch par exemple.

Coûts

Le coût lié à la réalisation de cette expérience de remontée de nappe est évalué à 7 900 € environ (Tableau 1). La totalité de l'expérience nécessite l'analyse de 6 échantillons. Il faut noter que l'investissement correspond à 38 % du coût total puisque la colonne peut être utilisée pour plusieurs séries d'expériences, et indifféremment pour une remontée de nappe ou une infiltration, avec une durée de vie estimée à plusieurs années.

Ce montant comprend les prestations extérieures et notamment le dosage des ETM dans les éluats, ainsi que la réalisation technique de l'essai et son interprétation pour lesquelles le temps nécessaire est précisé dans le Tableau 1. La préparation et la réalisation technique de l'expérience seront effectuées par un technicien formé à la réalisation d'expériences en colonne et l'interprétation des résultats sera réalisée par un ingénieur possédant des connaissances en chimie/géochimie. Dans le Tableau 1, l'acquisition d'un échantillon comprend la surveillance de la colonne pendant la durée de l'expérience pour cet échantillon, la préparation des solutions ainsi que la mesure du pH, du potentiel rédox et de la conductivité. Le temps correspondant est évalué à 1 h par échantillon donc à 6 h pour les 6 échantillons au total.

Les temps d'interprétation, donnés à titre indicatif, se répartissent comme suit pour les différentes étapes qu'elle pourrait comporter :

- mise en forme des résultats des expériences (tracé des graphiques, mise en évidence des tendances) : 3 h ;
- collecte d'éléments à partir de la littérature (constituants du sol responsables de la fixation de l'élément trace considéré...) : 20 h ;
- croisement des données (littérature/expérience) et formulation d'hypothèses concernant les mécanismes responsables du relargage de l'élément trace considéré : 8 h.

Au total, 31 h seraient nécessaires à l'interprétation d'une telle expérience soit environ 4 jours de travail. Afin de valider les hypothèses émises suite à ces expériences, une modélisation géochimique peut être envisagée.

Tableau 1 - Estimation du coût d'une expérience de remontée de nappe en 2012³

Matériel de laboratoire (investissement)	Prix unitaire	Quantité	Coût total (€)
Colonne	3 000 €	1	3 000 €
TOTAL investissement			3 000 €
Prestation extérieure	Prix unitaire	Quantité	Coût total (€) ⁴
Transport des percolats pour analyse ⁵	60 €	3	180 €
Dosage des ETM (y compris Fe)	40 - 50 €	6	300 €
Dosage des cations/anions majeurs	100 - 130 €	6	780 €
Dosage des hydrogénocarbonates	15 €	6	90 €
Dosage du carbone organique dissous	10 €	6	60 €
TOTAL prestation extérieure			1 410 €
Préparation et réalisation de l'essai	Temps (h)	Personnel	
Préparation de l'échantillon solide	1		50 €
Remplissage de la colonne	1		50 €
Acquisition d'un échantillon	6		300 €
Interprétation de l'essai	31		3 100 €
TOTAL préparation et réalisation de l'essai		8 h (1 technicien) 31 h (1 ingénieur)	3 500 €
TOTAL général			7 910 €

Bibliographie

[1] Michel, J., 2009. Transport d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de métaux dans les sols non saturés. Thèse de doctorat. INPL, 253 p.

Rédacteur

J. MICHEL (INERIS)

³ Les tarifs des analyses sont présentés à titre indicatif et peuvent varier d'un laboratoire à l'autre.

⁴ Lorsqu'une fourchette de prix est donnée pour le coût unitaire, le coût total est calculé avec le tarif le plus élevé.

⁵ On considère que les échantillons sont envoyés deux par deux au laboratoire d'analyses.

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 la norme XP CEN/TS 15364 de septembre 2006 [1]. Cette norme fait partie d'une famille de documents dédiée à la caractérisation des déchets et plus particulièrement à la caractérisation de leur comportement à la lixiviation. Sa mise en œuvre s'entend notamment dans le cadre d'une étude globale de gestion du site ou de la voie de valorisation du déchet (voir par exemple, la norme méthodologique NF EN 12920 [2]).

Son objectif est de disposer de paramètres permettant de prédire le comportement du matériau dans des conditions spécifiées (ici, le pH). Les résultats obtenus doivent notamment permettre de garantir la stabilité du matériau dans son contexte de mise en place, en apportant des résultats rigoureux de caractérisation. La CNAB permet d'apprécier le pouvoir tampon du matériau vis-à-vis du pH.

Cet essai associé à la mesure conjointe des ETM donne une idée de la stabilité du sol étudié (sol naturel ou sol traité) en quantifiant la libération d'ETM en fonction du pH. Cela permet d'envisager la mobilité des ETM en cas d'évolution de l'environnement physico-chimique du sol et d'identifier les phases porteuses 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 1mol/L ;
- un tamis de 1 mm ;
- une étuve à 105°C ;
- un quarteur d'échantillon ;
- eau déminéralisé de conductivité <5 mS/cm ;
- acide nitrique 0,1 M ; 1M ; 5M ;
- hydroxyde de sodium 0,1M ; 1M ; 5M ;
- filtres millipores à 0,45 µm ;
- un agitateur ;
- un titrateur ;
- un pH-mètre d'une précision d'au moins $\pm 0,05$ unité de pH ;
- un EH-mètre d'une précision d'au moins $\pm 0,05$ unité de pH ;
- un thermomètre d'une précision de 1°C.

Mise en œuvre

La détermination de la CNAB se fait en 3 étapes :

- 1- Préparation visant à définir la gamme de molarité des solutions avant attaques ;
- 2- Mesure à proprement parlé (8 points au minimum sont requis pour élaborer la courbe de CNAB, espacés de manière homogène au moins entre pH 4 et 12) ;
- 3- Complément de mesure en cas de points manquants sur la courbe.

Le principe de cette mesure est particulièrement simple puisqu'il s'agit de mettre en contact quelques g de l'échantillon avec une solution contenant des protons ou des hydroxydes à des molarités connues. Toutefois, la méthode s'avère laborieuse en raison des essais à réaliser pour définir la gamme de molarité des solutions d'attaques. L'état d'équilibre est vérifié à la fin de la période d'extraction, la période totale de contact étant de 48h. Le pH est déterminé par électrochimie (Figure 1).

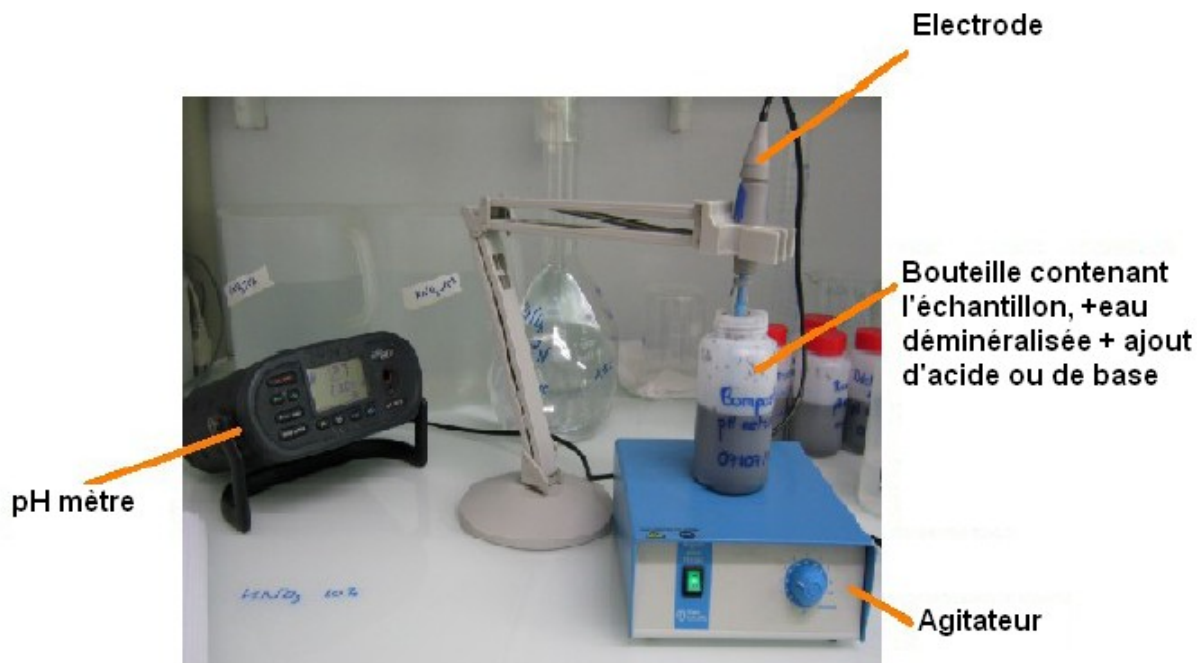


Figure 1 – Vérification de l'atteinte de la stabilité du pH après 44 et 48h

L'ensemble des flacons utilisés est préalablement lavé à l'acide nitrique 10% puis rincé à l'eau déminéralisée. Les essais sont effectués avec un rapport L/S de 10 avec une prise minimum de 15 g d'échantillon équivalent sec et 150 mL de solution d'attaque. Cette dernière est ajoutée en 3 fois, précautionneusement, afin d'éviter une éventuelle réaction violente. Les flacons sont placés sous agitation constante pendant toute la durée de l'essai. L'équilibre est jugé atteint si le pH déterminé après 48h de contact n'a pas varié de plus de 0,3 unité pH par rapport à celui mesuré après 44h de contact. Dans le cas contraire, le contact est maintenu pour 24h supplémentaires.

Interprétation de l'essai

Pour chaque valeur finale de pH, la quantité d'acide ajoutée est exprimée en moles de H⁺/kg MS et la quantité de base ajoutée est exprimée en moles négatives de H⁺/kg MS (-mol H⁺/kg MS) (Figure 2).

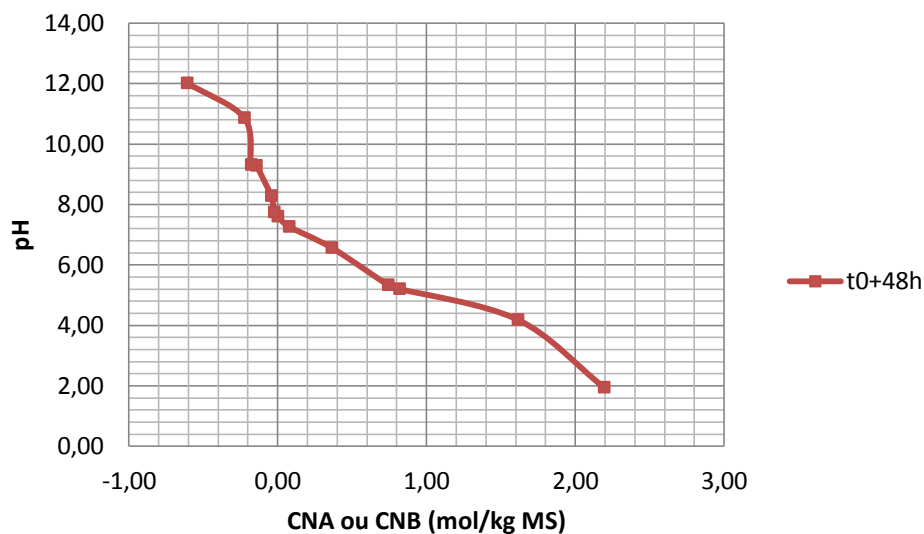


Figure 2 - Capacité de neutralisation acide et basique d'un sol

L'analyse des éléments traces minéraux (ETM) visés dans le sol étudié, doit être réalisée sur le lixiviant. Dans le cas d'une étude sur l'arsenic, il est pertinent de suivre la spéciation du composé.

Ainsi, la libération des ETM suite aux modifications de pH pourra être estimée (cf. figure 3 et 4). Cela permet d'estimer la sensibilité des contaminants à une acidification du milieu.

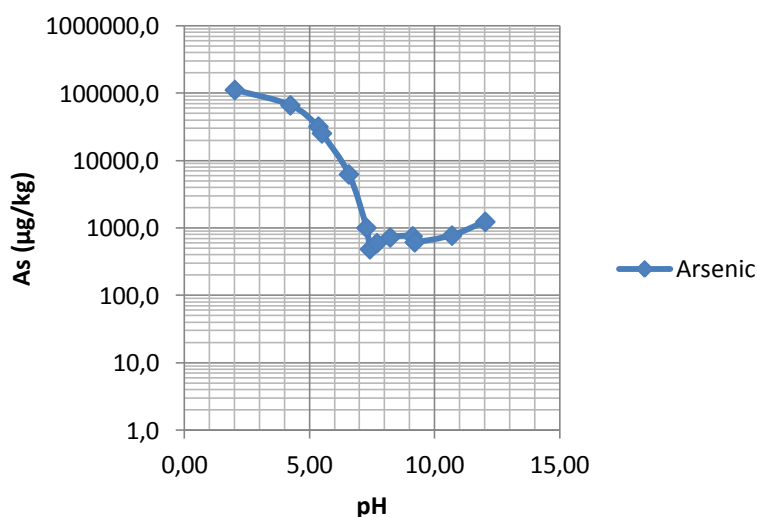


Figure 3 - Fraction massique d'arsenic lixivié en fonction du pH

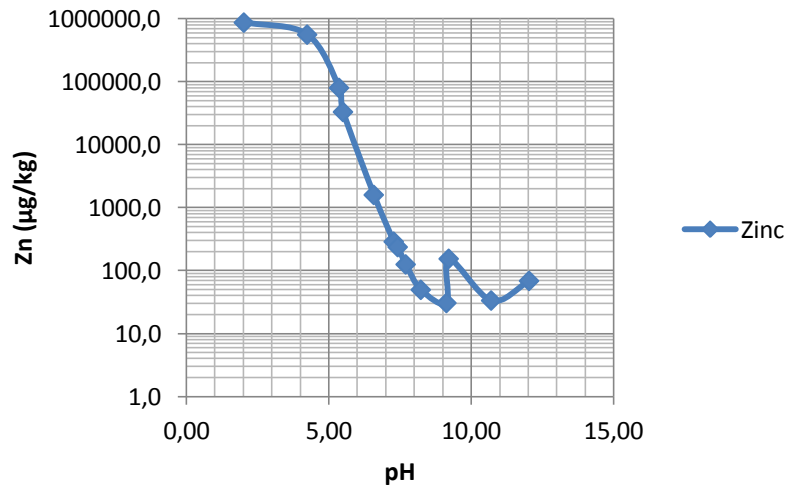


Figure 4 - Fraction massique de zinc lixivié en fonction du pH

Avantages, inconvénients et limites d'application de la technique

La mise en œuvre de cette expérience est à envisager dans le cas d'une étude du comportement des ETM dans le cadre d'un changement des conditions environnementales du sol étudié, notamment pour aider à la décision dans le choix d'une technique de remédiation, en ciblant plus précisément sur les axes d'actions permettant d'éliminer le transfert des ETM.

La difficulté de cette expérience réside dans l'estimation des quantités requises et des concentrations d'acide ou de base nécessaires pour réaliser correctement l'essai.

La norme propose deux méthodes possibles :

- Titrage pour évaluer la CNA et CNB ;
- Division arbitraire de la consommation d'acide/base pour les valeurs de pH extrême.

Le titrage peut être effectué avec un titrateur automatique ou une burette graduée. L'utilisation d'un titrateur permet de mieux gérer les ajouts d'acides et de bases et évite ainsi la reprise d'essais complémentaires en cas de points mal répartis sur la gamme de pH 4 à 12.

Si les informations obtenues sur la composition en ETM du lixiviat ne permettent pas de statuer sur un mode de gestion permettant de limiter le transfert des contaminants, des modélisations géochimiques pourront être réalisés. Des analyses complémentaires devront alors être menées pour caractériser les sols et le lixiviat et ainsi mettre en évidence à l'aide de la modélisation les mécanismes responsables du transfert des ETM. Des actions pourront ainsi être menées directement sur ces mécanismes. La réalisation d'analyses complémentaires et d'une modélisation géochimique est relativement lourde et coûteuse, et devra être dûment justifiée.

Coûts

Les couts pour une telle expérience sont résumés dans le Tableau 1.

Tableau 1 - Estimation du coût d'un suivi de la mobilité des ETM pendant une expérience de CNAB

Matériel de laboratoire	Prix unitaire	Quantité	Coût total (€)
Titrateur ou Burette graduée	3 500 € ou 100 €	1	3 500 € ou 100 €
Agitateur rotatif	1 600 €	2	3 200 €
TOTAL investissement			3 300 € ou 6 700 €

Consommable de laboratoire	Prix unitaire	Quantité	Coût total (€)
Bouteille PP 500 ml x20	25 € (lot de 10)	2	50 €
Acide nitrique (70% pur)	30 €	1	30 €
Hydroxyde de sodium (5M)	23 €	1	23 €
Filtres millipores 45µm x50	100 €	1	100 €
TOTAL consommable			203 €

Prestation extérieur ² e	Prix unitaire	Quantité	Coût total (€)
ETM (Zn, Pb, Cd, As, Cu, ...) pour 5 éléments	50 €	9	450 €
Eléments majeurs (Ca, Na, K, Mg, Fe, Mn, Al, Si)	60 €	9	540 €
Anions (Cl-, SO42-, NO3-, NO2-, ...)	60 €	9	540 €
Dosage du carbone organique dissous	15 €	9	135 €
TOTAL sous-traitance			1 665 €

Préparation de l'essai et réalisation	Temps (h)	Personnel
Préparation du matériau et du matériel et mise en place (tamisage concassage et quartage, rinçage des bouteilles)	6	Technicien, formé à la réalisation d'expériences en laboratoire
Suivi de l'essai (mesure pH)	7	Technicien, formé à la réalisation d'expériences en laboratoire
Interprétation des résultats (mise en œuvre du modèle d'infiltration, comparaison aux informations a priori)	24	Ingénieur, connaissances en chimie/géochimie
TOTAL personnel	36	Technicien, formé à la réalisation d'expériences en colonne
	24	Ingénieur, connaissances en chimie/géochimie

Bibliographie

[1] XP CEN/TS 15364 (2006) - Caractérisation des déchets : essais de comportement à la lixiviation - Essai de capacité de neutralisation acide et basique.

[2] NF EN 12920+A1 (2008) - Caractérisation des déchets : méthodologie pour la détermination du comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées.

Rédacteur

Philippe Bataillard, Elicia Verardo (BRGM)

Fiche technique n°4 : Réduction du potentiel redox des sols en vue d'estimer la modification de mobilité des ETM induite

Principe

Identifier le rôle du potentiel redox dans le relargage des éléments traces minéraux peut être pertinent pour simuler les conséquences d'une encapsulation des sols, notamment en présence d'éléments particulièrement sensibles au redox.

Cette méthode se propose de provoquer le passage en milieu réducteur d'un sol par ajout de matière organique en milieu fermé. Cet apport, particulièrement facile à dégrader, va entraîner une consommation du dioxygène dans le réacteur par respiration bactérienne et progressivement permettre l'expression de la microflore anaérobie.

Pour se faire, une lixiviation des sols en batch anaérobie est réalisée. Le lixiviant est amendé d'une solution de lactate et des prélèvements réguliers sont réalisés pour suivre l'évolution du potentiel redox du milieu. Lorsqu'un état réducteur stable est atteint, des analyses du lixiviant sont réalisées pour permettre d'identifier les conséquences d'une modification du potentiel redox sur le comportement des éléments traces minéraux (ETM).

Matériel nécessaire

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

- bouteilles verres, PP ou PE de 1000 ml avec bouchons équipés de septum ;
- acide nitrique à 1 mol/L ;
- un tamis de 1 mm ;
- une étuve à 105°C ;
- un quarteur d'échantillon ;
- eau déminéralisée de conductivité <5 mS/cm ;
- une solution de lactate ;
- un appareil de mise sous vide ;
- une source d'azote gazeux ;
- un agitateur rotatif ;
- une boîte à gant pour travailler en anaérobie ;
- seringues 20 mL ;
- aiguilles d'environ 0,9 mm de diamètre ;
- filtres millipores à 0,45 µm ;
- un pH-mètre d'une précision d'au moins ±0,05 unité de pH ;
- un E_H-mètre d'une précision d'au moins ±0,05 unité de pH ;
- un thermomètre d'une précision de 1°C ;
- un spectromètre UV ;
- kits pour analyses spectrométriques du FeII, FeIII, sulfate, nitrate et nitrite.

L'ensemble du dispositif expérimental est présenté Figure 1.



Figure 1 - Dispositif expérimental pour essai à E_H imposé

Mise en œuvre

Les sols ramenés du terrain sont préalablement séchés à l'étuve à 40°C et tamisés à 1 mm. Si les matériaux surdimensionnés dépassent 5% en masse, la totalité de la fraction surdimensionnée doit être concassée. Les matériaux concassés et non concassés doivent être mélangés pour former l'échantillon.

Le résidu sec (T_s) de l'échantillon doit être déterminé sur une prise d'essai séparée à 105°C.

Le pH initial du sol doit être déterminé selon la norme NF ISO 10390 [1].

Préparer au moins trois prises d'essai de masse sèche $M_s=80g$ par échantillon à l'aide d'un quarteur pour réaliser l'expérience en triplicat. Calculer la masse non séchée de la prise d'essai, M_h , soumise à l'essai d'après l'équation suivante :

$$M_h = \frac{M_s}{T_s} \times 100$$

Le lixiviant doit être préparé à partir d'eau déminéralisée de conductivité <5 mS/cm contenant 10 mM de lactate. Si la solution est préparée avec de l'acide lactique, tamponner la solution avec une solution de NaOH concentrée pour atteindre un pH équivalent au pH initial du sol.

Calculer le volume V de liquide nécessaire pour établir un rapport $L/S = 10 \text{ L/kg} \pm 0.2 \text{ L/kg}$. Calculer le volume de lixiviant à ajouter à la taille réelle de la prise d'essai et compenser la teneur en humidité de la prise d'essai comme suit :

$$V_l = V - \left(\frac{100}{T_s} - 1 \right) \times M_s$$

Les bouteilles de 1000 mL doivent être lavées à l'acide nitrique à 1 mol/L en laissant reposer 24 h puis être rincées à l'eau déminéralisée.

Les échantillons de sols sont placés dans les bouteilles, le lixiviant est désaéré avant d'être ajouté.

Caphéine



Par la suite les bouteilles sont fermées à l'aide de bouchons percés équipés de septum et la suspension est agitée.

Un premier prélèvement de la solution à t0 doit être réalisé. Prélever 10 mL de solution à l'aide d'une seringue et d'une aiguille propre. Mesurer le E_H et le pH puis filtrer la solution pour réaliser les analyses suivantes au spectromètre : FeII, FeIII, sulfate, nitrate et nitrite.

Ensuite une purge par mise sous vide (10 min) suivi d'un remplissage à l'azote (20 min) est à répéter trois fois. Les bouteilles sont ensuite mises à agiter.

Tous les deux jours 10 mL de solution contenue dans les bouteilles doivent être prélevés, sous boîte à gant azotée (Figure 2), pour maintenir des conditions anaérobies. Le E_H et le pH de la solution sont mesurés dans la boîte à gant puis les échantillons sont sortis de l'atmosphère anaérobie pour être filtrés afin de réaliser les analyses au spectromètre (FeII, FeIII, sulfate, nitrate et nitrite). Cet ensemble de mesures et d'analyses réalisé régulièrement permet de suivre l'évolution des conditions réductrices du système.



Figure 2 - Prélèvement de la solution sous boîte à gants

Des échantillons témoins en triplicat sont à réaliser selon les mêmes conditions hormis le lixiviant qui sera préparé sans lactate et non désaéré.

En parallèle, une lixiviation classique du sol doit être réalisée selon la norme XP CEN ISO/TS 21268-2 [2].

L'expérience s'arrête dès lors que la réduction est atteinte et est stabilisée. Si suite à un premier ajout de lactate on n'atteint pas de conditions réductrices, une deuxième injection peut-être réalisée.

Une fois l'équilibre atteint, les essais en réduction ainsi que les témoins sont arrêtés et on réalise les filtrations pour analyse de la solution.

On peut se contenter de réaliser une analyse exhaustive des lixiviats (tableau 1).

Cependant en cas de modélisation de l'essai des analyses complémentaires seront nécessaires (Tableau 1) :

- Sur le sol initial (bulk) ;
- sur les lixiviats ;
- sur les culots (étude des phases déstabilisées et ou néoformée / sol initial).

Tableau 1 : Analyses conseillées pour l'interprétation mécaniste de l'expérience

Nature	Analyses
Bulk	DRX
	Granulométrie
	Teneurs totales (Si, Al, Fe, Mn, Ca, Na, K, Mg, Cd, Zn, As, Pb)
	CEC
	Cations échangeables (Al, Fe, Mn, Ca, Na, K, Mg, Cd, Zn, As, Pb)
	Extrait CBD (Al, Fe, Mn, Ca, Na, K, Mg, Cd, Zn, As, Pb)
	Extrait pyrophosphate Na (Al, Fe, Mn, Cd, Zn, As, Pb)
	Carbonate
Lixiviats	ETM : Zn, Pb, Cd, As, Cu, ... (selon la problématique étudiée)
	Éléments majeurs : (Ca, Na, K, Mg, Fe, Mn, Al, Si)
	Anions : (SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , orthophosphate)
	Phosphore
	Dosage du carbone organique dissous
Culots	Teneurs totales (Si, Al, Fe, Mn, Ca, Na, K, Mg, Cd, Zn, As, Pb)
	CEC
	Cations échangeables (Al, Fe, Mn, Ca, Na, K, Mg, Cd, Zn, As, Pb)
	Extrait CBD (Al, Fe, Mn, Ca, Na, K, Mg, Cd, Zn, As, Pb)
	Extrait pyrophosphate Na (Al, Fe, Mn, Cd, Zn, As, Pb)

Interprétation de l'essai

La réduction du potentiel redox peut être considérée comme acquise lorsqu'un palier est obtenu (Figure 3). Les paramètres analysés (fer II, fer III, nitrate, nitrite et sulfate) ne doivent plus évoluer en fin d'expérience.

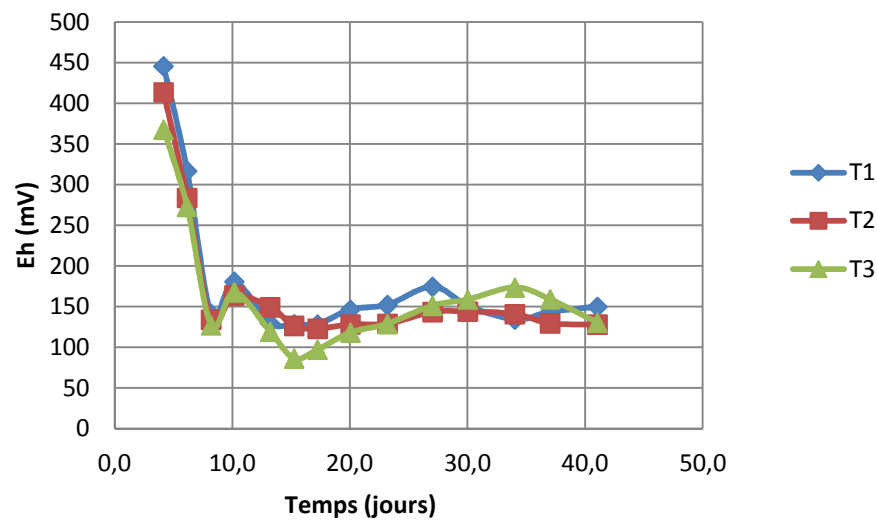


Figure 3 - Variation du potentiel redox du sol en fonction du temps

L'analyse des éléments traces minéraux (ETM) visés dans le sol étudié, doit être réalisée sur le lixiviant. Dans le cas d'une étude sur l'arsenic, il est pertinent de suivre la spéciation du composé. Ainsi, la mobilité des ETM suite à d'éventuels changements des conditions physico-chimiques signifiées ici en terme de potentiel redox pourra être estimée (Figure 4 et 5).

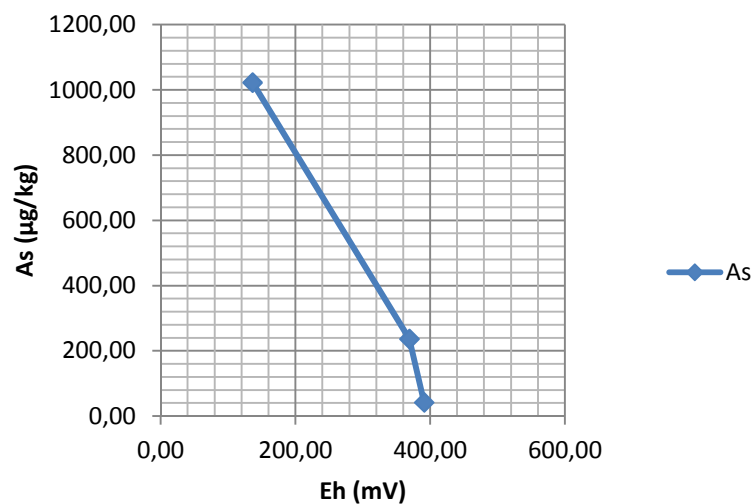


Figure 4 - Fraction massique d'arsenic lixivié en fonction du potentiel redox



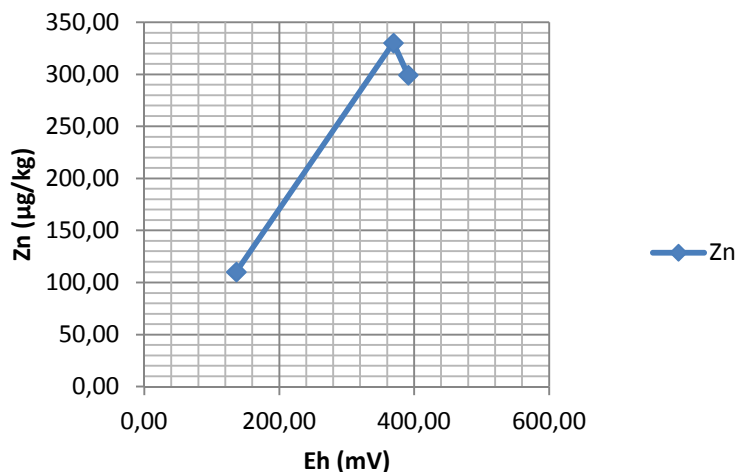


Figure 5 - Fraction massique de zinc lixivié en fonction du potentiel redox

Avantages, inconvénients et limites d'application de la technique

La mise en œuvre de cette expérience est à envisager dans le cas d'une étude du comportement des ETM dans le cadre d'un changement des conditions environnementales du sol étudié, notamment pour aider à la décision dans le choix d'une technique de remédiation, en ciblant plus précisément sur les axes d'actions permettant d'éliminer le transfert des ETM.

Cette expérience n'est pas normalisée et la démarche expérimentale écrite peut être adaptée en fonction du sol étudié. La taille des prises d'essais peut être déterminée en fonction de la quantité de sol disponible. La quantité de matière organique (lactate) ajoutée peut varier en fonction de la quantité de lixiviant en prenant garde que la quantité de lactate ne soit pas un facteur limitant dans le déroulement de l'expérience. Le temps de suivi de l'essai doit être ajusté en fonction de l'évolution des paramètres suivis, notamment de l'état redox et de la concentration en Fer II. Lorsque ces paramètres semblent stabilisés la fréquence des prélèvements peut être diminuée et lorsqu'un palier est atteint l'expérience peut être stoppée.

Si les informations obtenues sur la composition en ETM du lixiviat ne permettent pas de statuer sur un mode de gestion permettant de limiter le transfert des contaminants, des modélisations géochimiques pourront être réalisés. Des analyses complémentaires devront être menées pour caractériser les sols et le lixiviat et ainsi mettre en évidence à l'aide de la modélisation les mécanismes responsables du transfert des ETM. Des actions pourront ainsi être menées directement sur ces mécanismes. La réalisation d'analyses complémentaires et d'une modélisation géochimique est relativement lourde et coûteuse, et devra être dûment justifiée.

Coûts

Une approximation des coûts pour une telle expérience (analyse exhaustive des solutions de lixiviations uniquement) est proposée dans le tableau 1.

Tableau 2 - Estimation du coût d'une expérience de modification du potentiel redox

Matériel de laboratoire	Prix unitaire	Quantité	Coût total (€)
Spectromètre	3 500 €	1	3 500 €
Etuve	1 500 €	1	1 500 €
Balance de précision	2 000 €	1	2 000 €
Boite à gants	12 000 €	1	12 000 €
Tamis	200 €	1	200 €
Quarteur	200 €	1	200 €
Agitateur rotatif	1 600€	1	1 600 €
TOTAL investissement			20 500 €

Consommable de laboratoire	Prix unitaire	Quantité	Coût total (€)
Kit Merck (en tube : Fer, nitrite et sulfate), (en boîte : nitrate)	Autour de 150	10	1 500 €
Acide lactique 250 ml	19	1	19 €
Seringues 20 ml x100	30	1	30 €
Aiguilles	6.5	1	6.5 €
Filtres millipores 0.45µm	200	1	200 €
TOTAL consommable			1 755.5 €

Prestation extérieure	Prix unitaire	Quantité	Coût total (€)
ETM (Zn, Pb, Cd, As, Cu, ...) pour 5 éléments	50 €	9	450 €
Eléments majeurs (Ca, Na, K, Mg, Fe, Mn, Al, Si)	60 €	9	540 €
Anions (Cl-, SO42-, NO3-, NO2-, ...)	60 €	9	540 €
Dosage du carbone organique dissous	15 €	9	135 €
TOTAL sous-traitance			1 665€

Préparation de l'essai et réalisation	Temps (h)	Personnel
Préparation du matériau et du matériel et mise en place (tamisage concassage et quartage, rinçage des bouteilles)	6	Technicien, formé à la réalisation d'expériences en laboratoire
Suivi de l'essai (prélèvements de la solution, mesure Eh et pH, analyses spectromètre)	30 (15*2h)	Technicien, formé à la réalisation d'expériences en laboratoire
Interprétation des résultats (mise en œuvre du modèle d'infiltration, comparaison aux informations a priori)	24	Ingénieur, connaissances en chimie/géochimie
TOTAL personnel	36 24	Technicien - expérience en colonne Ingénieur - chimie/géochimie

Bibliographie

[1] NF ISO 10390 (2005) - Qualité du sol - Détermination du pH.

[2] XP CEN ISO/TS 21268-2 (2009) - 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 bûchée avec un rapport liquide/solide de 10 l/kg de matière sèche.

Rédacteur

E. Verardo et P. Bataillard (BRGM)

Fiche technique n°5 : Mesure de la susceptibilité magnétique par la méthode EM38 en vue d'évaluer la répartition de la contamination

Propriétés magnétique des sols

La méthode électromagnétique de mesure de la conductivité et de la susceptibilité magnétique semble a priori pertinente pour cartographier un site et localiser des zones fortement concentrées.

La susceptibilité magnétique permet de quantifier la teneur en minéraux magnétiques. Il y a une relation directe de type loi de puissance entre susceptibilité et teneur en magnétite (Figure 1).

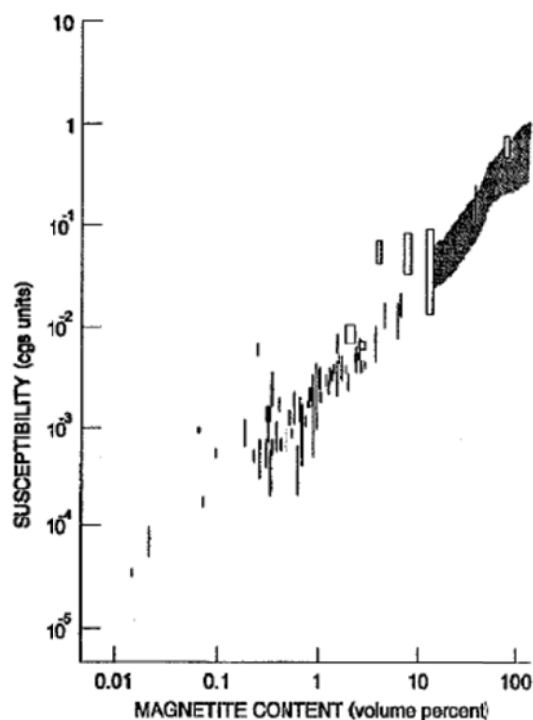


Figure 1 - Relation entre la susceptibilité magnétique et teneur en magnétite pour une large variété de roches et de minerais (d'après [1]).

La susceptibilité magnétique permet de relier l'induction magnétique B au champ magnétique H par l'intermédiaire de la perméabilité magnétique du vide μ_0 , qui est une constante universelle :

$$B = \mu_0(1+k)H \quad (1)$$

Avec $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$

On parle également de perméabilité magnétique μ d'un matériau. La relation entre perméabilité et susceptibilité est la suivante :

$$\mu=(1+k)\mu_0 \quad (2)$$

La susceptibilité magnétique n'a pas d'unité physique. On l'exprime en SI. On peut trouver encore des publications en unités cgs. La relation entre unités SI et cgs est la suivante :

$$k(SI)=4\pi k(CGS) \quad (3)$$

Les valeurs de susceptibilité de la plupart des roches naturelles sont listées dans le Tableau 1.

Tableau 1 - Susceptibilité typique des roches (d'après [2])

Types de roche	Susceptibilité magnétique (en unités SI)
Roches ultrabasiques altérées	10^{-3} à 10^{-1}
Basalte	10^{-3} à 10^{-2}
Gabbro	10^{-3}
Granite	10^{-4} à 10^{-2}
Andésite	10^{-3}
Rhyolite	10^{-4} à 10^{-3}
Marne	10^{-4} à 10^{-3}
Schiste et autre roche métamorphique	10^{-3} à 10^{-2}
La plupart des roches sédimentaires	10^{-5} à 10^{-4}
Calcaire	10^{-5}

Des minéraux magnétiques peuvent également être produits par des actions anthropiques en brûlant des combustibles fossiles (charbon et pétrole) et par des retombées atmosphériques d'industries métallurgiques ([3], [4]). Les oxydes de fer magnétiques sont produits au moment du chauffage du combustible (présence de sulfures de fer dans le charbon par exemple) ou dans la phase de production des aciers.

Principe

Si l'on crée un champ magnétique artificiel H_p , dit primaire, variable dans le temps (par exemple sinusoïdal) de fréquence f , on génère un champ magnétique d'induction H_s , dit secondaire, proportionnel à la conductivité électrique σ et la perméabilité magnétique μ du milieu. En général, la plupart des publications sur l'électromagnétisme fixe comme hypothèse de base que la perméabilité magnétique est une constante et est égal à la perméabilité du vide.

Comme on maîtrise la fréquence d'émission du champ magnétique primaire, on ne mesure que l'induction liée à ce champ artificiel, et non les variations du champ magnétique terrestre.

Par ailleurs, la fréquence du signal et l'écartement entre émetteur et récepteur fixent la profondeur d'investigation des mesures. Il est donc aisé de contrôler cette profondeur d'investigation.

Matériel nécessaire

L'EM 38 de Geonics est un appareil de mesure de la conductivité du sol basé sur le principe de l'induction électromagnétique à basse induction. L'appareil est composé d'un dipôle constitué d'une bobine émettrice et d'une bobine réceptrice coplanaires, et produit un champ magnétique primaire généré par un courant alternatif envoyé par la bobine émettrice. Ce champ magnétique primaire pénètre le sol et y induit de faibles courants (dits courants de Foucault) qui, à leur tour, créent un champ secondaire capté par la bobine réceptrice. La conductivité du sol se déduit du déphasage entre les champs magnétiques primaires et secondaires (Figure 5).



Figure 2 - Electromagnétomètre Geonics EM38

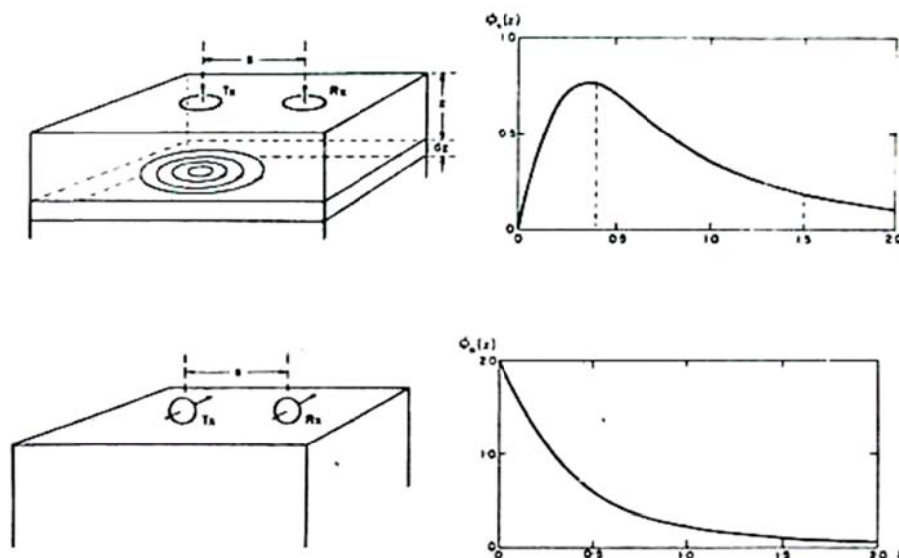


Figure 3 - Contribution maximale en dipôle vertical (en haut) et horizontal (en bas)

Deux configurations de mesure sont possibles : dipôle vertical (les bobines sont parallèles au sol) et dipôle horizontal (les bobines sont disposées debout sur leur tranche). Ces deux configurations sont obtenues en positionnant l'appareil verticalement ou horizontalement sur le sol. Ces deux configurations se distinguent par leur profondeur d'investigation et leur zone de réponse maximum respectives (Figure 3).

Mise en œuvre

Deux configurations de mesure sont possibles : dipôle vertical (les bobines sont parallèles au sol) et dipôle horizontal (les bobines sont disposées debout sur leur tranche). Ces deux configurations sont obtenues en positionnant l'appareil verticalement ou horizontalement sur le sol. Ces deux configurations se distinguent par leur profondeur d'investigation et leur zone de réponse maximum respectives.

Le manuel de l'EM38 de Geonics Ltd décrit de manière succincte comment utiliser cet appareil pour la mesure de la susceptibilité (Figure 4) :

- installer l'instrument à 1.5 m de hauteur et régler l'inphase à 0 ppt ;
- mesurer en point par point ou en continu le champ Inphase au niveau du sol ;
- mesurer en point par point ou en continu le champ Inphase à 1.5 m du sol ;
- faire la différence ou ΔIn ou $\Delta \sigma_a$ entre ces deux mesures.

La susceptibilité magnétique (en SI) s'écrit :

$$k=2\Delta In \text{ (ppt) ou } k=58.10^{-3} \Delta \sigma_a \text{ (mS/m) (4)}$$

Le manuel n'est pas plus explicite sur la théorie, ni sur les modalités d'utilisation d'une telle formule et aucune recommandation de mesure n'est exprimée, si ce n'est qu'il faut éviter de porter des objets métalliques, à la manière de la magnétométrie.

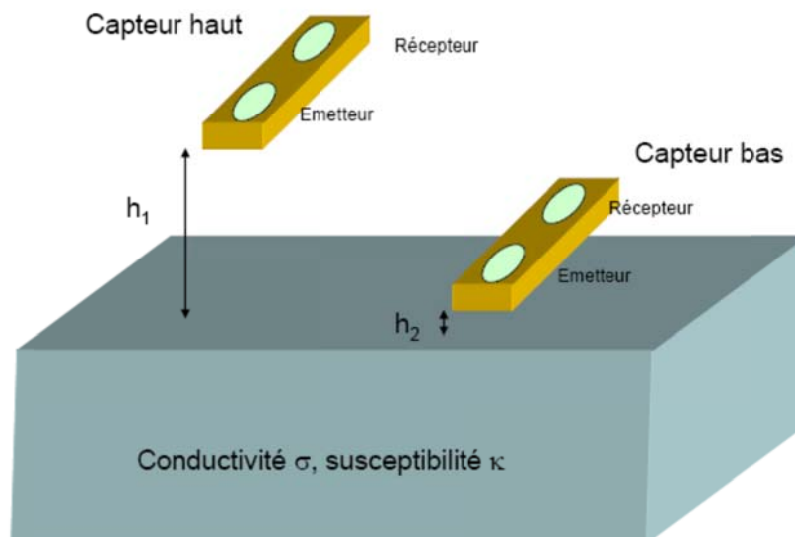


Figure 4 - Modèle de base de la mesure de la susceptibilité magnétique avec 1 conductimètre haut et un conductimètre bas.

L'EM38 n'est pas le seul équipement capable de mesurer champ électromagnétique en phase et en quadrature pour le calcul de la susceptibilité magnétique, mais tous respectent une condition essentielle : la basse induction (ou nombre d'induction faible). Tous les équipements connus (EM31, EM38 de Geonics Ltd, GEM2 et GEM3 de Geophex) ont un nombre d'induction inférieur à 0.1

Coûts

Pour cette mesure de la susceptibilité magnétique, le coût est détaillé (Tableau 2).

Tableau 2 - Estimation du coût d'une mesure de la susceptibilité magnétique

Matériel	Prix unitaire	Quantité	Coût total (€)
EM38	3 000 €	1	3 000 €
TOTAL investissement			3 000 €

Réalisation et interprétation	Temps (h)	Personnel
Réalisation des mesures pour 1 ha	8	Technicien géophysicien
Interprétation des mesures	8	Ingénieur géophysicien
TOTAL personnel	8	Technicien géophysicien Ingénieur géophysicien

L'interprétation de l'expérience devra être faite par un ingénieur géophysicien.

Les temps d'interprétation sont donnés ici à titre indicatif.

Afin de valider les hypothèses émises suite à ces mesures, une comparaison en un certain nombre de points avec la concentration en contaminant est à prévoir.

Bibliographie

[1] Lindsley D.H., Andreasen, G.D and Balsley J.R. (1966) Magnetic properties of rocks and minerals: in Handbook of Physical Constants, S.P. Clark, editor, Geological Society of America, Memoir 97, Section 25, 543-542.

[2] Breiner S. (1973) Applications manual for portable magnetometers: Geometrics, Sunnyvale, CA, 58pp.

[3] Kapicka A., Jordanova N., Petrovsky E. and Ustjak S. (2001) Effect of different soil conditions on magnetic parameters of power-plant fly ashes. J. Appl. Geophys. 48, 93-102.

[4] Lecoanet H., Lévêque F. and Segura S. (1999) Magnetic susceptibility in environmental applications: comparison of field probes. Phys. Earth Planet. Inter. 115, 191-204.

Rédacteur

B. Chevrier et V. Guérin (BRGM)

Fiche technique n°6 : Essai de vieillissement en vue d'estimer la modification de mobilité des ETM

Principe

Dans certains cas, il est important d'être en mesure de prévoir le comportement géochimique d'un matériau contaminé à long terme. Dans ce cas les tests de lixiviation standard ne sont pas suffisants.

Il peut être important d'identifier le rôle des cycles de mouillage séchage dans le relargage des éléments traces minéraux quand le sol est soumis, par exemple, au battement d'une nappe superficielle.

Le but de cet essai est de reproduire, en laboratoire, l'altération ou le changement de conditions géochimiques que les matériaux contaminés sont susceptibles de subir en conditions réelles.

Dans cette expérimentation, un échantillon est soumis à une série de cycles mouillage/séchage puis à un test de lixiviation classique ; les résultats obtenus sont comparés avec ceux obtenus en lixiviant le matériau non altéré.

Matériel nécessaire

2 protocoles sont proposés ici selon le niveau d'enseignement attendu.

Pour l'expérience la plus simple (caractérisation de l'état initial et final), le matériel suivant est utilisé :

- flacons de 250 ml en PEHD ;
- cristallisoirs en pyrex ;
- acide nitrique à 1 mol/L ;
- tamis de 2 mm ;
- tamis de 250 μm
- étuve allant jusqu'à 105 °C ;
- eau déminéralisée de conductivité <5 mS/cm ;
- agitateur rotatif ;
- filtres millipores à 0,45 μm et seringues ;
- pH-mètre d'une précision d'au moins $\pm 0,05$ unité de pH ;
- E_H-mètre d'une précision d'au moins $\pm 0,05$ unité de pH ;
- conductimètre ;
- centrifugeuse ;
- balance de précision.

Pour l'expérience plus élaborée (suivi régulier des transformations), le matériel suivant est utilisé :

- flacons de 125 ml en PEHD ;
- tamis de 2 mm ;
- tamis de 250 µm
- étuve ;
- eau déminéralisée de conductivité <5 mS/cm ;
- agitateur rotatif ;
- filtres millipores à 0,45 µm et seringues ;
- pH-mètre d'une précision d'au moins ±0,05 unité de pH ;
- E_H-mètre d'une précision d'au moins ±0,05 unité de pH ;
- conductimètre ;
- centrifugeuse ;
- balance de précision.

Mise en œuvre

Protocole simplifié

La teneur en eau massique de l'échantillon doit être réalisée en triplicat par séchage à l'étuve à 105°C pendant 24h :

$$w = \frac{m_h - m_s}{m_s}$$

Ou w est la teneur en eau massique,

m_h la masse de l'échantillon avant le passage à l'étuve, et

m_s est la masse de l'échantillon après le passage à l'étuve.

Les échantillons de sols ramenés du terrain sont préalablement séchés à l'air libre, émottés, tamisés à 2 mm et enfin puis homogénéisés.

Essai d'altération

Le protocole d'altération suit les étapes suivantes :

- 30¹ g (équivalent masse sèche) de l'échantillon étudié est prélevé et placé dans un cristalliseur (cellule d'altération) ;
- de l'eau déminéralisée est ajoutée jusqu'à obtenir un rapport L/S de 1,3 ;
- l'échantillon est ensuite séché à l'étuve à 25°C jusqu'à une teneur en eau de 0,3². Durant cette étape, il est important de contrôler régulièrement la teneur en eau en pesant l'échantillon ;
- le cristalliseur est ensuite fermé pour éviter une perte d'eau par évaporation puis laissé au repos pendant 2 semaines.

¹ Cette masse est à adapter à chaque cas d'étude

² La teneur en eau résiduelle à atteindre sera fonction des caractéristiques du sol : porosité et capacité au champ

Ce cycle de mouillage / séchage est répété 10 fois.

Essai de lixiviation

Le protocole de lixiviation retenu suit les étapes suivantes :

- 9 g (en équivalent masse sèche) de l'échantillon, préalablement broyé à 250 μ m, sont placés dans un flacon de 250 ml en HDPE ;
- une solution de CaCl₂ à 0,001M est ajoutée pour atteindre un rapport L/S de 10 ;
- les flacons sont mis dans un agitateur rotatif réglé à 10 tours/minutes (voir Figure 1).

Un temps d'agitation de 24h convient pour la plupart des types de sol : il s'agit du temps nécessaire pour atteindre un plateau de concentration des éléments lixiviés, signe de l'atteinte d'un certain équilibre. Cependant ce temps s'avère insuffisant comme ce fût le cas lors de l'étude du comportement d'un sédiment mis en dépôt (plateau atteint après 96 h). Des tests préliminaires sur le matériau étudié peuvent donc être nécessaires.

Le test de lixiviation est à réaliser :

- sur l'échantillon non altéré ;
- sur l'échantillon ayant subi les cycles de mouillage séchage.



Figure 1 – Echantillon dans l'agitateur rotatif

On mesure ensuite le pH, l' E_H et la conductivité du lixiviat. Après cela, les flacons sont centrifugés pendant 5 h à 2200 g, puis la solution surnageante est filtrée à 0,45 μ m. Les échantillons sont acidifiés (par ajout de 2% d'acide nitrique) pour être analysés à l'ICP-AES. Les teneurs en contaminant ainsi mesurées sont converties en mg (relargués)/kg de sédiment sec ou en mg/L.

A chaque pas de temps (généralement 10 cycles d'alternance), 3 tubes sont sacrifiés et caractérisés. Les analyses portent sur les solides pour la mise en évidence de l'évolution de la CEC et de la spéciation des ETM (Cf. caractérisations de niveau 2 et 3) et sur les lixiviats (pH, cations majeurs dont NH_4^+ , cations traces (dont Fe et Mn) et anions (dont PO_4^{3-})) obtenus selon le protocole évoqué ci-dessus.

Pour ce genre d'expérience, il est essentiel de disposer d'un matériau homogène avant répartition dans les tubes. La miniaturisation du dispositif est également requise afin d'éviter l'inertie d'un système de grande dimension.

Interprétation de l'essai

Les différents paramètres obtenus sur la composition des lixiviats (compositions en éléments traces minéraux, pH, E_H et conductivité, cations, anions, ...) et de la matrice solide de l'échantillon avant et après l'altération sont ensuite analysés.

La *Figure 3* montre le type de résultats que l'on peut obtenir pour le protocole simplifié. Dans le cas étudié, l'altération des échantillons étudiés se traduit par une mobilisation accrue du plomb. Cette mobilisation accrue est plus ou moins importante selon l'échantillon considéré.

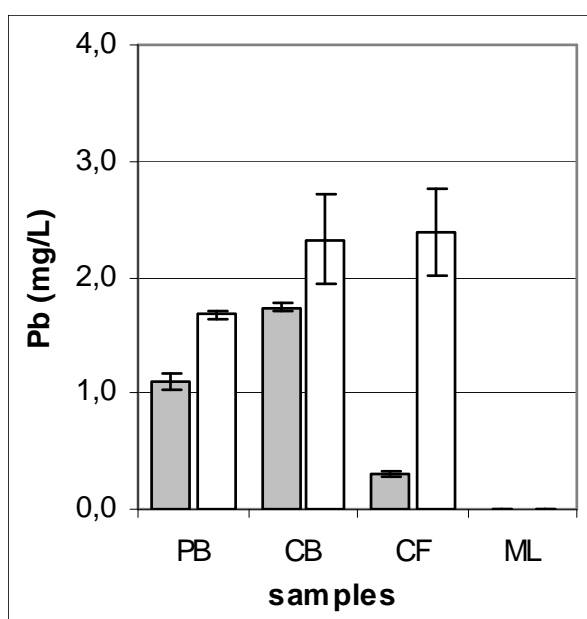


Figure 3. Quantité de plomb lixiviable avant (en foncé) et après (en clair) 10 cycles de mouillage/séchage pour 4 échantillons (la quantité de plomb mobilisable pour l'échantillon ML est sous les limites de détection de l'appareil).

Des résultats probants ont été obtenus avec le protocole élaboré sur des sédiments de curage montrant l'apparition d'un caractère écotoxique des matériaux après leur mise en dépôt [1].

Avantages, inconvénients et limites d'application de la technique

La mise en œuvre de cette expérience est à envisager dans le cas d'une étude du comportement des ETM dans le cadre d'un sol soumis à des variations de teneur en eau. Les résultats ainsi obtenus peuvent permettre de mieux prévoir, le comportement à long terme du matériau étudié.

Cette expérience n'est pas normalisée et les démarches expérimentales décrites ici seront à adapter en fonction du sol étudié (modification du temps de lixiviation, nombre de cycles de mouillage/séchage, teneur en eau résiduelle atteint lors des cycles de mouillage/séchage, etc...). Le programme de caractérisation de la matrice solide avant et après séchage peut également être complété en fonction de la question posée et/ou le type d'échantillon.

Selon que l'on souhaite juste une information sur le potentiel d'évolution de la mobilité avec le vieillissement de la matrice ou que l'on souhaite une approche des mécanismes, on se rapprochera du protocole simplifié ou du protocole élaboré détaillé ci-dessus.

Le protocole simplifié nécessite peu d'analyses car l'échantillon de sol est analysé avant et après une série d'altérations et non tout au long de l'altération.

Le protocole élaboré outre le nombre d'analyse plus conséquent est aussi plus exigeant en termes de temps de réalisation et d'interprétation.

La pertinence d'une telle expérience sur des matériaux déjà oxydés est actuellement à l'étude.

Coûts

Une approximation des coûts pour l'expérience simplifiée est proposée dans le Tableau 1 (pour 1 matériau, en triplicata et 10 cycles de mouillage/séchage).

Tableau 1 – Estimation du coût de l'expérience – option simplifiée

Matériel nécessaire	Prix unitaire	Quantité	Coût total (€)
Tamis	200 €	2	200 €
Etuve	1 500 €	1	1 500 €
Cristalliseur	200 €	3	600 €
Agitateur rotatif	1500 €	1	1500 €
TOTAL investissement			3 800 €
Consommable de laboratoire	Prix unitaire	Quantité	Coût total (€)
Petit matériel (Seringue, filtre, flacon, ...)	150 €	1	150 €
TOTAL consommable			150 €
Prestation extérieure	Prix unitaire	Quantité	Coût total (€)
Dosage d'un ETM	10 €	2*3 ³	60 €
TOTAL sous-traitance			60 €
Préparation de l'essai et réalisation			
Préparation des cellules d'altération	1	Technicien, formé à la réalisation d'expériences en laboratoire	
Arrosage / séchage et suivi des cellules d'altération	10	Technicien, formé à la réalisation d'expériences en laboratoire	
Interprétation des résultats	3	Ingénieur, connaissances en chimie/géochimie	
TOTAL personnel	11	Technicien, formé à la réalisation d'expériences en colonne	
	3	Ingénieur, connaissances en chimie/géochimie	

Une approximation des coûts pour l'expérience élaborée est proposée dans le Tableau 2 (pour 1 matériau, en triplicata et 10 cycles de mouillage/séchage).

Tableau 2 – Estimation du coût de l'expérience – option élaborée

Matériel nécessaire	Prix unitaire	Quantité	Coût total (€)
Tamis	200 €	2	200 €
Etuve	1 500 €	1	1 500 €
Agitateur rotatif	1 500 €	1	1 500 €
TOTAL investissement			3200 €
Consommable de laboratoire	Prix unitaire	Quantité	Coût total (€)
Petit matériel (Seringue, filtre, flacon, ...)	250 €	1	250 €
TOTAL consommable			250 €
Prestation extérieure	Prix unitaire	Quantité	Coût total (€)
Dosage des éléments après lixiviation (ETM, anions, cations, ...)	90 €	3*3*10	8100 €
Dosage des ETM sur les solides après extraction chimiques	60 €	3*3*10	3600 €
CEC	20 €	10	200 €
TOTAL sous-traitance			11 900 €
Préparation de l'essai et réalisation			
Préparation des cellules d'altération	2	Technicien, formé à la réalisation d'expériences en laboratoire	
Arrosage / séchage et suivi des cellules d'altération / lixiviation et extraction des solides	25	Technicien, formé à la réalisation d'expériences en laboratoire	
Interprétation des résultats	15	Ingénieur, connaissances en chimie/géochimie	
TOTAL personnel	27	Technicien, formé à la réalisation d'expériences en colonne	
	15	Ingénieur, connaissances en chimie/géochimie	

Bibliographie

[1] Piou S. (2005) - Caractérisation des processus de vieillissement des matrices polluées : Etude couplée des réponses de la toxicité et de la migration des polluants métalliques associés. Thèse de doctorat. Université Paul Verlaine – Metz.

Rédacteur

T. Deschamps (ARMINES), Philippe Bataillard (BRGM)

Fiche technique n° 7 : Détermination expérimentale et modélisation d'isothermes de rétention

Principe

La réalisation d'isothermes de rétention d'un soluté sur un matériau adsorbant consiste pour des conditions de température stables, à mesurer la quantité de soluté fixé sur l'adsorbant en fonction de la concentration du soluté en solution, dans les conditions d'équilibre.

La comparaison de la courbe de rétention simulée à l'aide du modèle des échangeurs d'ions [1] avec une courbe expérimentale décrivant l'adsorption permet de valider le modèle.

Données de base nécessaires

Les données nécessaires à la simulation de la courbe de rétention rassemblent les propriétés physico-chimiques du matériau adsorbant ainsi que celles de la solution dans laquelle sont transportés les métaux étudiés (Tableau 1).

L'identification des phases minérales et leur quantification dans le sol ou le sédiment étudié nécessiteront l'obtention de diffractogrammes de rayons X, une analyse totale élémentaire, une calcimétrie Bernard.

A minima, on peut se satisfaire d'une simple identification des phases minérales couplée à une mesure de CEC du solide.

La mesure de CEC sera réalisée sur la même fraction granulométrique que celle utilisée pour la réalisation des batchs de rétention. Généralement, on choisira une fraction de tailles de grains relativement serrée (80-150 μm) afin de diminuer l'hétérogénéité de la phase adsorbante.

Tableau 1 - Données initiales dans le cas d'un ancien site de dépôt de sédiment [2]

Minéralogie	30% Minéraux argileux, 30% quartz, 20% carbonates
Mesure de CEC	0.19 mol.kg ⁻¹
Nature des fluides	NaCl ou CaSO ₄ : résultant de l'oxydation des pyrites) ; d'où importance de décrire la compétition avec Na/Ca/H

D'autre part, une fois déterminées les phases minérales en présence, il nous faut rassembler les données intrinsèques permettant de décrire les propriétés de rétention des phases en présence vis-à-vis des métaux étudiés et des principaux cations compétiteurs (par exemple H⁺, Na⁺ et Ca⁺⁺). Ce sont les concentrations de sites d'échange associés aux phases minérales, et les coefficients de sélectivité. Ces données sont généralement issues de la littérature [3, 4].

Mise en œuvre

L'acquisition des courbes de rétention de solutés sur un matériau adsorbant se fait généralement en « batchs ». Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Rapport S/L : 24g/L;
- Electrolyte représentatif du milieu (en nature et en concentration) ; pH représentatif du milieu naturel (prendre en compte le pouvoir tampon du milieu étudié) ;
- Faire varier la concentration en métal entre 10^{-9} et environ 10^{-5} mol.L⁻¹, selon le métal contaminant étudié, afin d'éviter toute précipitation de phase secondaire du métal ;
- Les expériences sont réalisées en sorption et désorption afin de tester la réversibilité des processus ;
- 2 duplicats par point expérimental ;
- Récupération du surnageant après centrifugation et analyse du surnageant ;
- Analyses des ETM suivi (pour les concentrations les plus faibles on peut avoir recourt à des : Zn et Cd sont analysés en ICP-MS ; les points expérimentaux obtenus pour des traceurs radioactif).

Le traitement des données conduit au calcul du coefficient de partage (K_d en L/kg) pour chacun des points expérimentaux selon la formule suivante :

$$K_d = \frac{(C_i - C_f) \cdot V / m}{C_f}$$

Où C_i et C_f correspondent aux concentrations initiales et finales du métal en solution,

V (L) le volume de la solution dans le batch

m (kg) la masse d'adsorbant en contact dans le batch.

Les valeurs de K_d sont reportées dans la Figure 1 en fonction des concentrations finales de métal en solution.

Interprétation et modélisation

La modélisation est réalisée à l'aide du code géochimique PHREEQC, dans lequel ont été implantées les différentes réactions d'échange traitant de l'adsorption des ETM et des cations en présence sur les phases minérales en présence. Les réactions d'échange sont écrites en fonction des protons. Les équilibres de spéciation et de précipitation de phases sont pris en compte. Les courbes de rétention modélisées sont ensuite comparées avec les courbes de rétention expérimentales.

Coûts

L'estimation des coûts est présentée dans le Tableau 2.

Tableau 2 - Estimation du coût pour la réalisation et modélisation

Matériel pour la réalisation des isothermes expérimentales			
	Prix unitaire	Quantité	Coût total (€)
Balance de précision	3 000 €	1	3 000 €
Centrifugeuse ou système de filtration	5 000 €	1	5 000 €
TOTAL investissement			8 000 €
Consommable pour la réalisation des isothermes expérimentales			
	Prix unitaire	Quantité	Coût total (€)
Petit matériel : tubes à centrifugation ; pipettes ; filtre	200 €	1	200 €
Réactifs chimiques ; eau ultra pure	200 €	1	200 €
TOTAL consommable			400 €
Réalisation de l'essai pour une isotherme de 10 points			
	Temps (h)	Personnel	
Préparation du matériau (broyage, tamisage)	2	Technicien	
Mise en place de l'expérience	4	Technicien	
Sorption + désorption : récupération des surnageants	16 ¹	Technicien	
Analyse en ICP-MS	8	Ingénieur	
Exploitation des résultats	8	Ingénieur	
TOTAL personnel	22	Technicien, formé à la réalisation d'expériences en laboratoire	
	16	Ingénieur, connaissances en chimie/géochimie	

Bibliographie

- [1] Bataillard et al., 2012, Guide « Caractérisation de la mobilité des éléments traces minéraux dans la zone non saturée du sol : diagnostic du site », Annexe B et C
- [2] Lions J., 2004. Etude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt: expérimentations, mesures in situ et modélisations. Ph.D. Thesis, ENSCP.
- [3] Tertre E., Beaucaire C., Coreau N., and Juery A. (2009) Modelling Zn(II) sorption onto clayey sediments using a multi-site ion-exchange model. Applied Geochemistry 24, 1852–1861.
- [4] Baeyens B., Bradbury M.H. (1997) A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite. Part I: titration and sorption measurements. J. Contam. Hydrol. 27, 199–222.

Rédacteur

C. Beaucaire (CEA)