
Mise en application des outils développés dans CAPHEINE : Site 3

CAPHEINE : CAractérisation des
PHÉnomènes de transfert en zone
INSaturée des Eléments traces

Mars 2012

Caphéine



Ce guide a été rédigé dans le cadre du projet CAPHEINE financé par l'Ademe et réalisé en partenariat par le BRGM, l'INERIS, EDF, le CEA et l'École des Mines de Douai.



Coordinateur du projet : Valérie Guérin (BRGM)

Rédacteur : Julien MICHEL (INERIS)

Personnes ayant participé à l'étude : Claire ROLLIN – Guillaume MASSELOT – Francis GUILLOT – Guillemette JANTOLEK – Fabrice RICHEZ



Résumé

Le projet CAPHEINE (CAractérisation des PHENomènes de transfert en zone INsaturée des Eléments traces) est un projet de recherche mené en partenariat avec le BRGM (coordonnateur du projet), EDF, le CEA et l'École des Mines de Douai et co-financé par l'ADEME. Il a pour objectif de mettre à disposition des acteurs des sites et sols pollués une méthodologie permettant de préciser les contextes dans lesquels il est utile de prendre en compte les transferts dans la zone non saturée du site (ZNS) dans l'évaluation du risque pour la ressource en eau. Pour mener cette étude, un site industriel en activité a été retenu par l'INERIS (site 3). Il s'agit d'un site de traitement de bois dont les sols sont pollués par du cuivre, du chrome, de l'arsenic et des HAP. Les concentrations de ces polluants dans les eaux souterraines font l'objet d'un suivi semestriel réglementaire depuis 1998 pour le Cu, le Cr et l'As et depuis 2003 pour les HAP. Les résultats montrent que la pollution n'a pas d'impact sur la qualité des eaux souterraines à l'extérieur du site. Par ailleurs, seul l'arsenic est détecté à des concentrations supérieures aux limites de qualité fixées pour les eaux de consommation (arrêté du 11 janvier 2007) au droit du site, c'est pourquoi les recherches se sont concentrées sur ce contaminant.

Les investigations sur site sur les sols et les eaux souterraines ont montré que la source de pollution en As était très localisée et située en amont immédiat du puits de l'usine. Du matériau contaminé en As a été prélevé entre 2,5 et 3 m de profondeur, niveau que la nappe n'atteint jamais. A cette profondeur, les sols sont limono-sablo-argileux. Le niveau statique à cet endroit est d'environ 6 m en hautes-eaux et 7 m en basses-eaux. Cependant, les prélèvements d'eaux souterraines réalisés au droit du puits de l'usine ont mis en évidence une corrélation entre le niveau de la nappe sur le site et les concentrations en arsenic dans les eaux souterraines : en période de hautes-eaux, la nappe serait en contact avec la pollution, permettant ainsi son passage en solution. Ceci a permis de proposer le schéma de fonctionnement du site suivant :

- relargage d'arsenic des couches supérieures limono-sablo-argileuses de la ZNS suite à une infiltration d'eau de pluie,
- fixation « transitoire » de l'arsenic sur les couches inférieures de la ZNS (alluvions sablo-graveleuses) avec lesquelles la nappe est en contact,
- relargage d'arsenic suite au contact entre la nappe et les alluvions sablo-graveleuses polluées en arsenic en période de hautes-eaux.

Afin de mettre en évidence les mécanismes physico-chimiques responsables de la mobilité de l'As sur le site, une caractérisation physico-chimique du matériau constitutif de la zone non saturée a été effectuée (partie supérieure : matériau limono-sablo-argileux contaminé en As et partie inférieure : alluvions sablo-graveleuses, constitutives de l'aquifère). Des extractions séquentielles ont notamment été réalisées sur le matériau contaminé en As. Par ailleurs, 2 types d'expériences ont été menées au laboratoire :

- des expériences de lixiviation en batch selon les normes européennes de qualité du sol ISO/TS 21268-1 et 2, sur du matériau contaminé en As et prélevé entre 2,5 et 3 m de profondeur,
- des expériences en colonne non normalisées. Elles ont été menées sur les deux matériaux constitutifs de la ZNS afin de simuler des infiltrations d'eau de pluie ainsi que des battements de nappe puisque ces deux phénomènes ont été identifiés comme responsables du relargage de l'As sur le terrain. Ces expériences en colonne plus complexes ont volontairement été conduites afin d'identifier leur valeur ajoutée par rapport à des expériences plus simples, normalisées, en batch.

La caractérisation physico-chimique des matériaux constitutifs de la ZNS couplée à ces expériences de laboratoire a permis de définir le modèle conceptuel du relargage de l'As dans ce sol. Ainsi, la sorption de l'As(V) sur la ferrihydrite ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ (am)) a été identifiée comme le mécanisme le plus probable le gouvernant dans ce cas. Le relargage de l'As est contrôlé par un équilibre de sorption entre l'As(V) et la ferrihydrite. Afin de valider ce modèle conceptuel, une modélisation géochimique simple et une modélisation couplant géochimie et transport ont été réalisées respectivement pour les expériences en batch et en colonne. Les résultats ont montré que dans le cas du site 3, des expériences en batch couplées à une caractérisation physico-chimique du matériau constitutif de la ZNS et à des extractions séquentielles étaient suffisantes pour mettre en évidence les mécanismes physico-chimiques principaux responsables du relargage de l'arsenic sur le site. Cependant, dans d'autres cas, des expériences en colonne pourraient s'avérer utiles si toutes les informations nécessaires à la compréhension des mécanismes n'ont pas été obtenues grâce à des expériences plus simples.

Sommaire

1. Introduction.....	11
1.1 Problématique, contexte.....	11
1.2 Objectifs et livrables du projet CAPHEINE	12
1.3 Objectifs du présent guide et place dans la méthodologie.....	12
1.4 Limites du guide.....	13
2. Présentation du site 3	15
2.1 Description.....	15
2.2 Historique du site et composés utilisés.....	17
2.3 Contexte géologique et hydrogéologique	18
3. Investigations sur site.....	21
3.1 Investigations sur les sols	21
3.1.1 Rappel des principales conclusions des études réalisées avant le démarrage du projet CAPHEINE.....	21
3.1.2 Investigations complémentaires réalisées dans le cadre du projet CAPHEINE	21
3.1.2.1 Prélèvement de matériau contaminé.....	21
3.1.2.2 Caractérisation du contexte du site.....	23
3.2 Investigations sur les eaux souterraines.....	27
3.3 Conclusion des investigations sur site et schéma conceptuel de fonctionnement.....	29
4. Caractérisation de la mobilité de l'As dans le contexte actuel du site	31
4.1 Test de lixiviation normalisé en batch : estimation d'un K_D sur la base de la désorption et définition du modèle conceptuel.....	32
4.1.1 Partie expérimentale	32
4.1.2 Discussion des résultats des expériences en batch et apport de la modélisation	34
4.1.2.1 Définition du modèle conceptuel	34
4.1.2.2 Modèle numérique.....	36
4.2 Expériences non normalisées : colonnes de laboratoire et confirmation du modèle conceptuel.....	38

4.2.1	Matériel utilisé.....	39
4.2.1.1	Matrices étudiées.....	39
4.2.1.2	Colonne.....	39
4.2.2	Stratégie expérimentale.....	41
4.2.2.1	Expériences d'infiltration (matériau M1).....	41
4.2.2.2	Expériences de battement de nappe (matériau M2).....	43
4.2.2.3	Expérience d'infiltration et de remontée de nappe sur le matériau G.....	45
4.2.2.4	Analyses des éluats.....	46
4.2.3	Résultats.....	46
4.2.3.1	Expériences d'infiltration (matériau M1).....	46
4.2.3.2	Expériences de remontée de nappe (matériau M2).....	47
4.2.3.3	Expériences sur le matériau G.....	48
4.2.4	Discussion des résultats et apport de la modélisation.....	49
4.2.4.1	Confirmation du modèle conceptuel défini suite aux expériences en batch.....	49
4.2.4.2	Modèle numérique.....	50
4.3	Conclusion de la caractérisation de la mobilité des ETM dans le contexte actuel du site couplée à la modélisation : apport des expériences en colonne par rapport aux expériences en batch 52	
5.	Conclusion.....	55
6.	Références.....	57
A.	Schéma du procédé de traitement de bois et composés chimiques utilisés.....	61
B.	Description des sols prélevés lors de l'ESR de SOGREAH.....	63
C.	Vue détaillée de la partie centrale du site.....	65
D.	Mode opératoire des extractions séquentielles réalisées et résultats.....	67
E.	Résultats expérimentaux et modélisés des expériences en batch.....	71

Illustration

Liste des figures

<i>Figure 1 - Lien entre les différents guides CAPHEINE</i>	13
<i>Figure 2 : Vue schématique du site 3</i>	16
<i>Figure 3 : Sondage carotté jusqu'à 6 m de profondeur (de haut en bas)</i>	18
<i>Figure 4 : Variation du niveau statique de la nappe à un endroit représentatif de la situation sur site</i>	19
<i>Figure 5 : Identification des périodes de basses-eaux et de hautes-eaux (échelle régionale)</i>	19
<i>Figure 6 : Zone des prélèvements de matériau contaminé en As</i>	22
<i>Figure 7 : Granulométrie des alluvions sablo-graveleuses</i>	25
<i>Figure 8 : Suivi semestriel des concentrations en As dans les eaux souterraines au droit du site 3</i>	28
<i>Figure 9 : Schéma conceptuel de fonctionnement du site 3</i>	29
<i>Figure 10 : Diagramme potentiel-pH du fer, avec $[Fe]_{tot} = 3 \cdot 10^{-7} M$ (en rouge les conditions expérimentales)</i>	35
<i>Figure 11 : Colonne utilisée pour les expériences de remontée de nappe et d'infiltration d'eau de pluie</i>	40
<i>Figure 12 : Intensité des épisodes pluvieux pour l'année 2009</i>	41
<i>Figure 13 : Concentration en As dans les solutions en sortie de colonne (expérience d'infiltration)</i>	47
<i>Figure 14 : Concentration en As dans les solutions en sortie de colonne (expérience de remontée de nappe)</i>	48
<i>Figure 15 : Concentration en As en sortie de colonne (matériau G)</i>	49
<i>Figure 16 : Comparaison des pH et des concentrations en As mesurées et modélisées pour l'expérience d'infiltration</i>	51
<i>Figure 17 : Comparaison des concentrations en As mesurées et modélisées pour l'expérience sur le matériau G</i>	52

Liste des tableaux

Tableau 1 : Correspondance entre les expériences réalisées sur le matériau constitutif de la ZNS du site 3 et le guide « Caractérisation de la mobilité des éléments traces minéraux dans la zone non saturée du sol : diagnostic du site »	23
Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques des matrices solides étudiées	24
Tableau 3 : Quantité de minéraux identifiés en DRX (en % en poids)	27
Tableau 4 : Correspondance entre les expériences réalisées sur le matériau du site 3 et les guides « Caractérisation de la mobilité des éléments traces minéraux dans la zone non saturée du sol : diagnostic du site » et « Modélisation des écoulements et du transport des éléments traces en zone non saturée »	32
Tableau 5 : KD calculés pour les échantillons M1 et M2	33
Tableau 6 : Résumé des expériences d'infiltration (matériau M1)	43
Tableau 7 : Résumé des expériences de remontée de nappe (matériau M2)	44
Tableau 8 : résumé des expériences sur le matériau G	46

Acronymes

ADEME : Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
ADES : Accès aux Données sur les Eaux Souterraines
BRGM : Bureau de Recherches Géologiques et Minières
CAPHEINE : CAractérisation des PHEnomènes de transfert en zone INsaturée des Eléments traces
CCA : Cuivre, Chrome, Arsenic
CEA : Commissariat à l'Energie Atomique
CEC : Capacité d'Echange Cationique
COT : Carbone Organique Total
DRX : Diffractométrie de Rayons X
EDF : Electricité de France
EDR : Evaluation Détaillée des Risques
ESR : Evaluation Simplifiée des Risques
ETM : Eléments Traces Minéraux
HAP : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
ICPE : Installation Classée pour la Protection de l'Environnement
INERIS : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
 K_D : coefficient de partage du soluté entre les phases solides et liquides
Pz : piézomètre
ZNS : Zone Non Saturée



VERSION PROJET



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 projet 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.*, 2012b).

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

Ce guide a pour but de détailler les investigations réalisées sur le site 3 en les replaçant dans le contexte et la problématique du site.

Le lien de ce guide avec les guides techniques est explicité sur la Figure 1.

VERSION PROJET



2. Présentation du site 3

2.1 Description

Le site 3 est un site industriel de traitement de bois en activité dont les sols sont pollués par du cuivre, du chrome, de l'arsenic et des HAP. Sur le site 3, les recherches se sont concentrées sur l'As car il s'agissait du seul élément trace minéral dont les concentrations étaient supérieures aux limites de qualité fixées pour les eaux de consommation (arrêté du 11 janvier 2007), et ce exclusivement au droit du site.

L'entreprise emploie 6 personnes à temps plein et est soumise à la réglementation des ICPE selon l'arrêté préfectoral du 26 octobre 1936 modifié par l'arrêté préfectoral du 3 avril 2003. Historiquement la commune sur laquelle est implanté le site 3 ne constitue pas un pôle industriel. Il n'y a pas d'industrie notable en amont du site qui serait susceptible d'avoir un impact fort sur les eaux souterraines et leur teneur en ETM.

La superficie du site est de 13 177 m². Il se compose de trois parties correspondant à (Figure 2) :

- la zone Sud (ZS1) qui est une zone de stockage des poteaux bruts et traités toujours en activité,
- la zone Sud-Est (ZS2) qui est une ancienne zone de stockage des bois bruts et traités. Elle est actuellement à l'état de friche,
- la zone Nord (ZS3) qui peut être divisée en 2 sous parties. L'une d'entre elle est consacrée à la production et aux bureaux (ZA et ZB) et l'autre est dédiée au stockage de poteaux.

La majorité de la surface du site peut être considérée comme nue et la pente de ce dernier est faible (il n'y a pas d'axe de ruissellement marqué). Ces deux points impliquent un potentiel important d'infiltration des eaux de précipitations. Toutefois, certaines zones sont particulièrement compactes, ce qui peut limiter l'infiltration de l'eau dans les sols (par exemple, les chemins entre les aires de stockage des poteaux). De plus, la région dans laquelle est situé le site est relativement sèche et présente une pluviométrie moyenne annuelle de 576 mm/an.

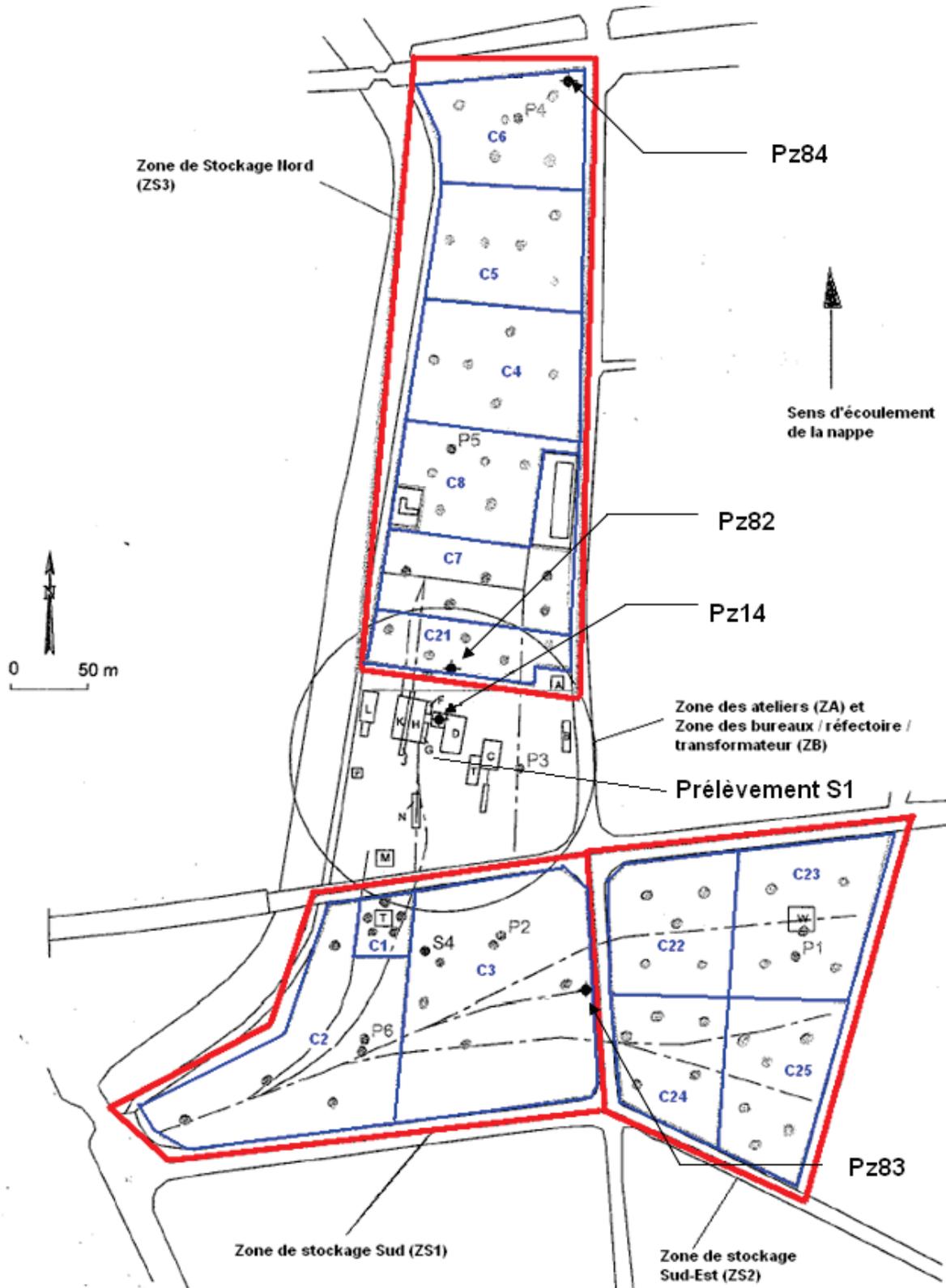


Figure 2 : Vue schématique du site 3

2.2 Historique du site et composés utilisés

Lors du démarrage du projet, le site 3 avait déjà fait l'objet de plusieurs rapports et notes d'études concernant différentes investigations déjà menées :

- Diagnostic Initial et Evaluation Simplifiée des Risques, Etape A : Etude historique et vulnérabilité sur l'environnement (SOGREAH, Juin 2003),
- Etude de dispersion verticale des panaches de polluants dans la nappe (SOGREAH, Octobre 2003),
- Diagnostic Initial et Evaluation Simplifiée des Risques, Etape B : Investigations de terrain, diagnostic et Evaluation Simplifiée des Risques (SOGREAH, Janvier 2004),
- Diagnostic approfondi et Evaluation Détaillée des Risques Sanitaires (SOGREAH, Août 2006).

Le site a commencé son activité de traitement de bois en 1929. Un schéma présentant les différentes étapes du procédé de traitement de bois utilisé est présenté en Annexe A. Différents types de traitement se sont succédés, impliquant l'utilisation de différents composés chimiques (voir Annexe A). Ces différents produits de traitement correspondent aux intrants pouvant générer principalement la contamination des sols et des eaux souterraines.

Les composants des sels de CCA (Cuivre, Chrome, Arsenic) sont fortement solubles dans l'eau et présentent une forte propension à se fixer et à s'accumuler dans le sol, l'humus et les déchets organiques dans les cours d'eau. Les sels d'arséniates (As_2O_5) constituent les éléments les plus solubles de la solution. Par conséquent, leur pouvoir de migration est plus fort. Actuellement, les produits utilisés sur site pour le traitement du bois sont les solutions de CC (CrO_3 , CuO et eau) et de créosote (5 % du volume des bois traités). L'arsenic n'est donc plus un intrant de l'entreprise.

La créosote est un mélange de HAP, de crésol et de phénols. Ils sont considérés comme étant peu solubles ($\log K_{ow} = 1$) et de forte viscosité à température ambiante ce qui implique un caractère relativement peu mobile. Les HAP sont fortement adsorbables sur les particules organiques et minérales des sols, ainsi que sur les colloïdes de l'eau.

→ Dans le cadre du projet CAPHEINE, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'arsenic ainsi qu'à son transfert des sols vers les eaux souterraines.

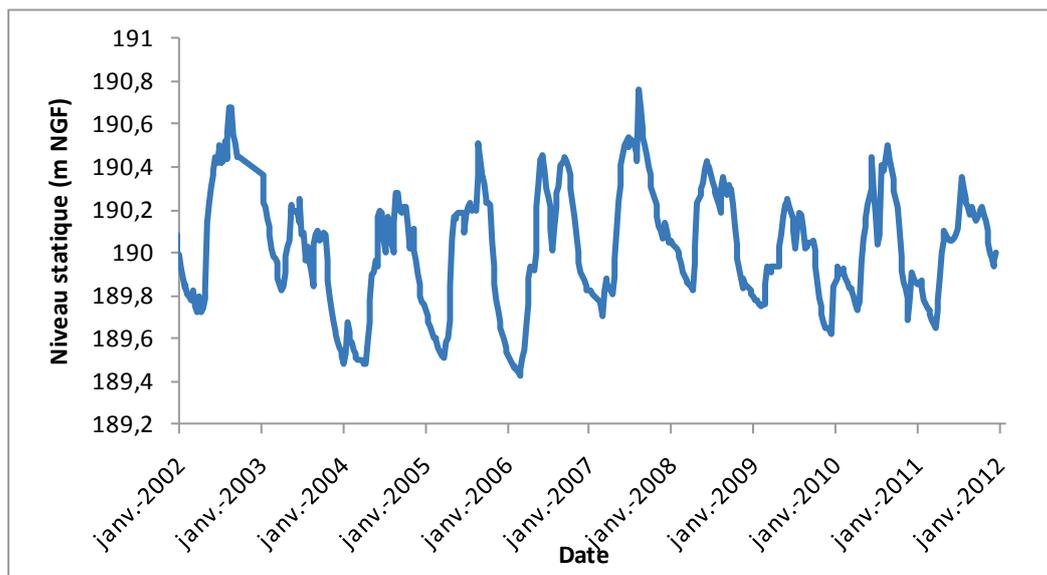


Figure 4 : Variation du niveau statique de la nappe à un endroit représentatif de la situation sur site

Il est alors possible d'identifier sur la Figure 5 (piézométrie à l'échelle régionale, à un endroit représentatif de la situation sur site sur 2010 et 2011), les périodes de basses-eaux (entre décembre et avril en général) et les périodes de hautes-eaux (entre mai et novembre en général).

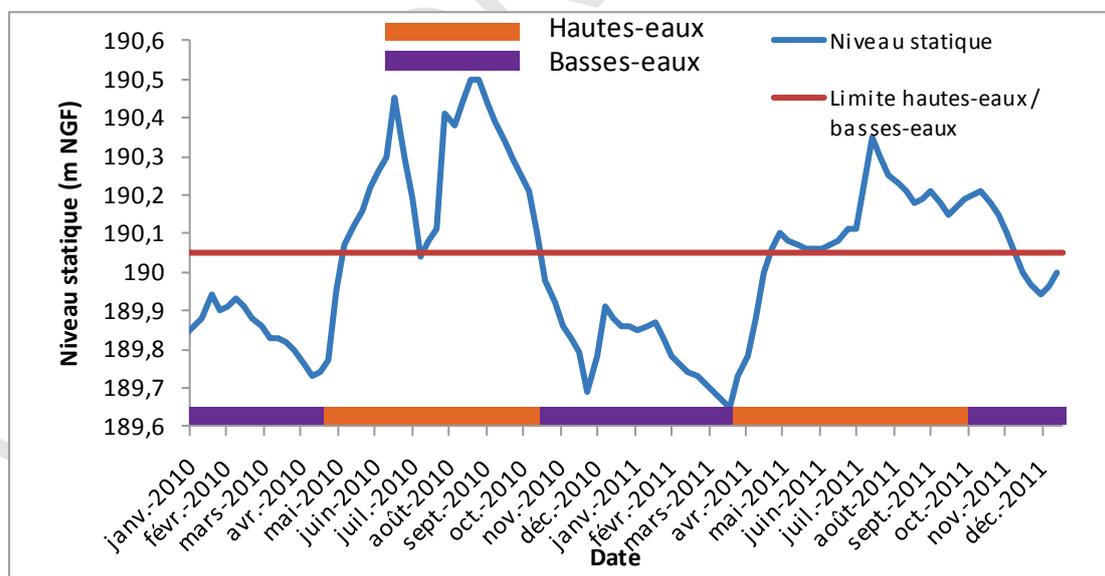


Figure 5 : Identification des périodes de basses-eaux et de hautes-eaux (échelle régionale)

Il est important de prendre en compte ces différentes périodes qui peuvent se traduire par la mise en solution de polluants présents dans les sols.

VERSION PROJET



3. Investigations sur site

3.1 Investigations sur les sols

3.1.1 Rappel des principales conclusions des études réalisées avant le démarrage du projet CAPHEINE

Dans le cadre de l'ESR, le diagnostic des sols a mis en évidence deux zones de pollution géographiques associées au traitement du bois proprement dit d'une part et au stockage des bois d'autre part :

- la zone à proximité de la zone de traitement du bois (bâtiment D et K) regroupant les prélèvements S1, S3, S5 qui montrent une contamination en As (voir Figure 2 et Annexe C pour la localisation des sondages),
- les zones de stockage regroupant les prélèvements S4 et P1-6 contaminés par l'As.

La zone la plus polluée en As correspond à la zone du prélèvement S1 (1 610 mg/kg).

Par ailleurs, lors de l'EDR, les résultats ont montré une contamination générale en éléments traces minéraux de la surface des sols sur site (< 0,5 m).

3.1.2 Investigations complémentaires réalisées dans le cadre du projet CAPHEINE

Les résultats des mesures des teneurs en ETM dans les sols réalisées lors de l'ESR et de l'EDR couplés aux analyses en fluorescence X réalisées sur des carottages effectués à différents endroits sur le site, nous ont amené à penser que la source de pollution en As était très localisée et se situait dans la partie centrale du site, au droit de la zone atelier, à proximité du prélèvement S1 entre les bâtiments D et H, à l'amont immédiat du puits de l'usine (Figure 6). Cette zone correspond à une ancienne cuve de rétention de 4 m de profondeur qui a été comblée en 1982 par des blocs de béton de grande dimension (de l'ordre de 1,5 m x 1,5 m x 2 m) contenant une armature en barres de fer de 80 mm de diamètre. Une couche de terre d'environ 50 cm a été placée en surface.

3.1.2.1 Prélèvement de matériau contaminé

Une campagne de prélèvement de sol a été réalisée dans cette zone précédemment identifiée, afin de prélever du matériau pollué en As et de pouvoir caractériser le contexte du site ainsi que la mobilité de l'As dans le contexte actuel du site, comme présenté dans le guide « Caractérisation de la mobilité des éléments traces minéraux dans la zone non saturée du sol : diagnostic du site ». En premier lieu, une reconnaissance des sols de surface a été effectuée : 8 échantillons ont été prélevés

au carottier battu à 80 cm de profondeur et ont été analysés en fluorescence X sur site. Ils présentaient des concentrations en arsenic comprises entre 0 et 50 mg/kg. Dans la zone où les concentrations en arsenic étaient les plus élevées, un prélèvement de sol a été effectué à la tarière hélicoïdale à 6 m de profondeur et une contamination en As a été mise en évidence entre 2,5 et 3 m de profondeur (de 190 à 630 mg/kg sur ce point). C'est pourquoi 15 prélèvements de matériau ont été effectués à la tarière hélicoïdale entre 2,5 et 3 m de profondeur à cet endroit afin de récupérer suffisamment de matériau pour les caractérisations futures. Au total, environ 21 kg de matériau ont été prélevés.



Figure 6 : Zone des prélèvements de matériau contaminé en As

A cet endroit, la zone non saturée s'étend jusqu'à 6 m de profondeur environ en hautes-eaux et jusqu'à 7 m de profondeur environ en basses-eaux. Le matériau prélevé ici est limono-argilo-sableux (c'est le cas jusqu'à 3 m de profondeur) ; il n'est jamais en contact avec la nappe. Des alluvions sablo-graveleuses non polluées (matériau présent à partir de 3 m de profondeur, en contact avec la nappe) ont également été prélevées au carottier battu et mis en caisses à carottes pour caractérisation physico-chimique ultérieure. Ce matériau sera nommé G dans la suite et a été prélevé entre 5 et 6 m de profondeur.

Les prélèvements de matériau limono-argilo-sableux ont été mélangés manuellement afin d'obtenir un échantillon homogène, puis séparés en deux lots (M1 et M2). Tout d'abord, une attaque totale de chaque échantillon au micro-onde selon la norme NF EN 13656 (en dupliquât) a été réalisée. **Les concentrations en arsenic dans les échantillons étaient respectivement de 202 et 253 mg/kg pour M1 et M2 après attaque totale** (écart de 1,5 % au plus pour les dupliquâts).

3.1.2.2 Caractérisation du contexte du site

Le Tableau 1 présente les expériences réalisées dans le cadre de la caractérisation du contexte du site et leur correspondance avec les différents niveaux définis dans le guide « Caractérisation de la mobilité des éléments traces minéraux dans la zone non saturée du sol : diagnostic du site ».

Tableau 1 : Correspondance entre les expériences réalisées sur le matériau constitutif de la ZNS du site 3 et le guide « Caractérisation de la mobilité des éléments traces minéraux dans la zone non saturée du sol : diagnostic du site »

Niveau de caractérisation	Paramètres acquis / Expériences réalisées	Informations fournies
1	<ul style="list-style-type: none"> - granulométrie - pH - carbone organique - calcaire total 	Potentiel de rétention des ETM
2	<ul style="list-style-type: none"> - CEC 	Caractérisation des réactions de surface
3	<ul style="list-style-type: none"> - Minéralogie : DRX - Extractions séquentielles¹ 	Phases porteuses d'ETM pour modélisation géochimique

Tout d'abord, les propriétés physico-chimiques des deux lots M1 et M2 ainsi que du matériau G ont été mesurées (granulométrie, carbone organique total, calcaire total et pH), sur la fraction de matériau inférieure à 2 mm. Les résultats sont présentés au Tableau 2.

Le matériau limono-argilo-sableux (M1 et M2) est constitué en majorité de particules grossières (55 % en masse de particules de taille supérieure à 50 µm). Toutefois, il comporte 14 % d'argiles granulométriques dont la correspondance avec les argiles minéralogiques est satisfaisante (alumino-silicates ayant une structure en feuillet), possédant une capacité de sorption des ETM forte.

¹ Les extractions séquentielles ne sont pas recommandées dans le guide « Caractérisation de la mobilité des éléments traces minéraux dans la zone non saturée du sol : diagnostic du site » pour des études contraintes sur les plans technique et économique car les résultats sont relativement difficiles à interpréter. Cependant, elles sont mentionnées ici pour montrer un exemple de ce qu'elles peuvent apporter.

La granulométrie du matériau G a été déterminée différemment. En effet, il s'agit d'un sable alluvionnaire composé essentiellement de particules grossières dont la fraction inférieure à 2,5 mm ne représente que 31,5 % du matériau en poids. La Figure 7 présente le pourcentage de matériau passant en fonction du diamètre des tamis utilisés sur la totalité du matériau. Elle montre que seulement 1,3 % du matériau en poids est inférieur à 80 µm. Il comporte donc une très faible proportion d'argiles granulométriques et est composé en majorité de particules très grossières, montrant *a priori* une faible propension à retenir les ETM.

Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques des matrices solides étudiées

Echantillon	M1	M2	G
Type	Limono-argilo-sableux		Alluvions sablo-graveleuses
Granulométrie (g/kg)			Voir Figure 7
Argile (< 2 µm)	143	142	
Limons (2/20 µm)	179	186	
Limons (20/50 µm)	125	132	
Sables (50/200 µm)	276	256	
Sables (200/2000 µm)	277	284	
pH	8,8	8,8	9
Carbone organique (g/kg)	11,54	15,24	1,72
Calcaire total (g/kg)	233	193	196,5
Eléments traces minéraux d'intérêt (g/kg)			
Mn	0,460	0,454	0,378
Al	34,1	34	26,9
Fe	16,1	16	9,9

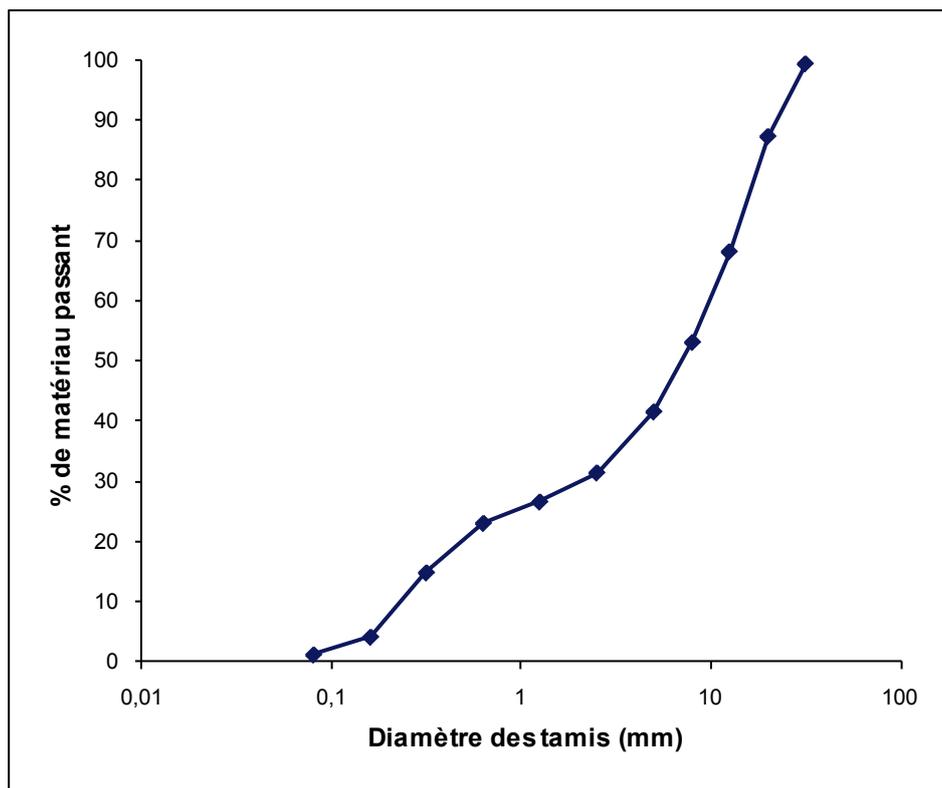


Figure 7 : Granulométrie des alluvions sablo-graveleuses

Le pH de ces matériaux se situe dans une gamme indiquant *a priori* une propension de ce sol à fixer les ETM (en général entre 6,5 et 8,5). Par ailleurs, une quantité importante de calcaire est présente dans ce sol ; elle joue le rôle d'un tampon pH en le maintenant à cette valeur. Le taux de carbone organique est du même ordre que celui rencontré habituellement dans une terre agricole pour M1 et M2 et inférieur pour G (Stevens *et al.*, 2008). Par ailleurs, le manganèse, l'aluminium et le fer ont été dosés dans ces échantillons puisque l'arsenic peut se fixer sur les oxydes et hydroxydes de manganèse, d'aluminium et de fer. Il faut noter cependant que les oxydes et hydroxydes de fer sont les principaux sorbants de l'arsenic.

Globalement, les informations recueillies ici tendent à montrer que :

- le matériau constitutif de la partie supérieure de la ZNS serait plutôt enclin à retenir les ETM,
- le matériau sous-jacent ne posséderait pas une forte capacité de rétention des ETM au regard de la granulométrie effectuée mais son pH et le dosage du fer total notamment pourraient indiquer la présence de sorbants de l'As.

L'interprétation des mesures est à ce stade essentiellement qualitative et nécessite d'être confirmée par des caractérisations plus poussées.

Pour aller plus loin dans la caractérisation des matériaux constitutifs de la ZNS, la capacité d'échange cationique (CEC) a également été mesurée. Elle est de :

6,53 meq/100 g pour M1
6,75 meq/100 g pour M2
et 1,5 meq/100 g pour G

On considère qu'une CEC inférieure à 9 meq/100 g est faible (d'après le Laboratoire Agronomique de Normandie). La CEC correspond à une partie des sites de sorption capables de fixer les éléments traces minéraux de manière réversible. Cette faible valeur de CEC nous indique donc un faible pouvoir de rétention des ETM selon ce mécanisme, ce qui signifie qu'ils sont fixés dans ce sol selon d'autres mécanismes.

Ensuite, en vue de déterminer la distribution de l'arsenic dans les échantillons M1 et M2, des extractions séquentielles ont été menées en tripliquât sur chaque lot. Elles consistent à mettre en contact le même échantillon de sol avec différents réactifs de manière successive. Ces méthodes présentent une grande sensibilité et sont très utilisées dans les programmes de recherche mais les résultats obtenus sont particulièrement difficiles à interpréter. Pour cette raison, dans le guide « Caractérisation de la mobilité des éléments traces minéraux dans la zone non saturée du sol : diagnostic du site », leur mise en œuvre n'est pas conseillée dans le cadre d'une étude contrainte sur les plans technique et économique.

Le mode opératoire utilisé est présenté en Annexe D. Il a été publié par Denys *et al.* (2008) et est légèrement modifié par rapport au protocole le plus souvent rencontré dans la littérature de Tessier *et al.* (1979) : 3 fractions sont identifiées au sein de la fraction réductible et 2 au sein de la fraction oxydable. L'As a été dosé dans chaque fraction. Les résultats complets sont présentés en Annexe D. Ils montrent que l'As est principalement présent dans la fraction réductible, associé aux oxydes de fer et de manganèse (entre 55 et 60 % en masse). Seulement 4 % en masse de l'arsenic se trouve sous forme soluble et échangeable.

Enfin, des analyses en DRX (diffractométrie de rayons X) ont également été menées sur les 3 échantillons (M1, M2 et G) afin de mettre en évidence les phases minérales cristallisées dans ces échantillons et de fournir des données d'entrée pour la modélisation mécaniste (Tableau 3). Les données acquises fourniront des arguments pour le choix des phases solides réactives à considérer lors de l'étape de modélisation. Cependant, il faut noter que la méthode reste qualitative et que le seuil de quantification est relativement 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. En outre, dans notre cas, la teneur en As dans les sols est trop faible pour pouvoir identifier un minéral porteur d'As grâce à cette technique.

Tableau 3 : Quantité de minéraux identifiés en DRX (en % en poids)

	M1	M2	G
Quartz	68	54	87
Calcite	21,5	20,5	10,5
Albite	2,5	8,5	1
Muscovite	1	1	0,1
Chlorite	0,5	0,5	-
Kaolinite	1	1	0,4
Dolomite	3,5	4	1
Rutile	0,5	5	-
Anatase	0,5	-	-
Portlandite	1	-	-
Microcline	-	5,5	-

Les résultats montrent que l'élément très majoritaire dans l'échantillon G est le quartz. On trouve également de la calcite, ce qui avait déjà été mis en évidence lors du dosage du calcaire total en première approche. Pour les échantillons M1 et M2, l'élément majoritaire est également le quartz mais dans une moindre mesure par rapport à l'échantillon G. De même, on trouve une quantité importante de calcite.

3.2 Investigations sur les eaux souterraines

Avant le démarrage du projet, le site d'étude était équipé de 4 piézomètres (Pz83, Pz14, Pz82 et Pz84, voir Figure 2) faisant l'objet d'un suivi semestriel réglementaire des concentrations en cuivre, chrome, arsenic et mercure depuis 1998 et en 15 HAP US EPA (correspondant aux 16 HAP US EPA sans l'acénaphthylène) depuis 2003 :

- un piézomètre en amont du site (Pz 83),
- le puits de l'usine (Pz 14), dans lequel une pompe est installée à demeure et permet l'alimentation en eau du procédé de traitement de bois. Elle est mise en marche selon les besoins en eau des activités, à un débit d'environ 2 m³/h. Les prélèvements d'eau pour les analyses semestrielles réglementaires sont effectués au moyen de celle-ci,
- un piézomètre en aval du puits (Pz 82),
- un piézomètre en aval du site (Pz 84).

La Figure 8 présente les résultats du suivi semestriel des concentrations en As dans les eaux souterraines au droit du site. En Pz82 (central), Pz83 (amont) et Pz84 (aval), les concentrations en As sont **inférieures aux limites fixées pour les eaux de consommation** (arrêté du 11 janvier 2007), à savoir 10 µg/L (excepté un unique dépassement de valeur seuil en Pz 82). En revanche, en Pz14, les concentrations en As dans les eaux souterraines sont la plupart du temps supérieures à la valeur seuil.

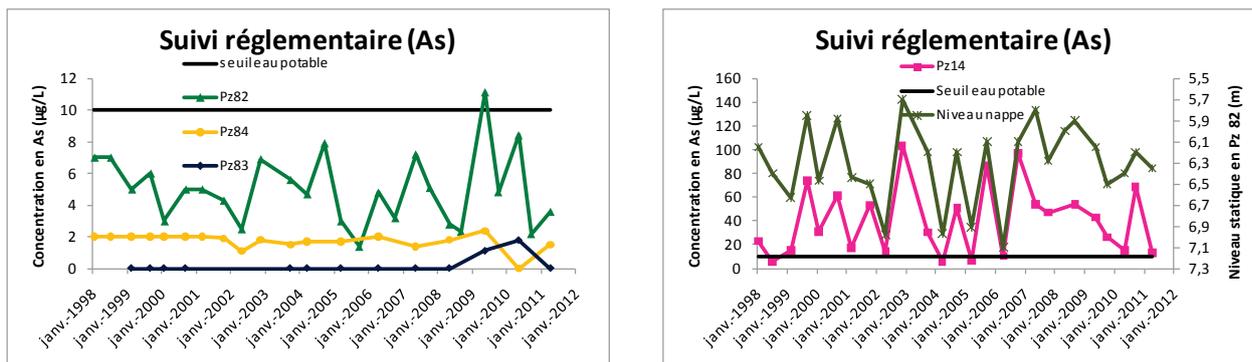


Figure 8 : Suivi semestriel des concentrations en As dans les eaux souterraines au droit du site 3

L'examen visuel des courbes présentant les concentrations en As en Pz14 et le niveau statique au droit du site (en Pz82)² montrent une évolution similaire. Afin de valider cette observation, un test statistique d'indépendance permettant de déterminer s'il existe des liaisons entre deux variables quantitatives mesurées sur une même série d'individus a été utilisé : il s'agit du test de Spearman. Les résultats ont montré que les concentrations en arsenic dans le puits de l'usine étaient très corrélées à la piézométrie locale (p -valeur = $1,24 \cdot 10^{-6}$ et $\rho = 0,80$) : les concentrations en arsenic sont d'autant plus élevées que le niveau de la nappe est élevé, ce qui indiquerait qu'en saison de hautes-eaux, les eaux souterraines seraient en contact avec la pollution, permettant ainsi son passage en solution.

² Le niveau statique au droit du Pz14 n'est pas connu lors des prélèvements semestriels, c'est pourquoi nous avons considéré le niveau statique en Pz82. Des mesures en continu à l'aide de capteurs de pression en Pz14 et Pz82 pendant 2 ans et demi ont montré que la piézométrie évoluait de la même manière dans ces deux ouvrages.

VERSION PROJET



4. Caractérisation de la mobilité de l'As dans le contexte actuel du site

Afin d'évaluer la capacité de relargage de la source et d'identifier les principaux mécanismes responsables du relargage de l'arsenic sur le site 3, des expériences de laboratoire en batch et en colonne ont été menées (niveaux 1 et 3 du Guide « Caractérisation de la mobilité des éléments traces minéraux dans la zone non saturée du sol : diagnostic du site », partie « Caractérisation de la mobilité des ETM dans le contexte actuel du site »). Ces expériences ont également permis d'acquérir des données afin de pouvoir modéliser les phénomènes observés. Les expériences en colonne ont été dimensionnées afin de se rapprocher le plus possible des phénomènes ayant lieu in situ. Ainsi, les deux phénomènes potentiellement responsables du relargage de l'arsenic sur le site 3 ont été simulés, à savoir un battement de nappe et une infiltration d'eau de pluie. Le Tableau 4 présente les expériences et les modélisations réalisées sur le matériau prélevé sur le site 3 et leur correspondance avec les niveaux définis dans les guides « Caractérisation de la mobilité des éléments traces minéraux dans la zone non saturée du sol : diagnostic du site » et « Modélisation des écoulements et du transport des éléments traces en zone non saturée ».

Tableau 4 : Correspondance entre les expériences réalisées sur le matériau du site 3 et les guides « Caractérisation de la mobilité des éléments traces minéraux dans la zone non saturée du sol : diagnostic du site » et « Modélisation des écoulements et du transport des éléments traces en zone non saturée »

	Niveau	Paramètres acquis / Expériences réalisées	Informations fournies
Guide « Caractérisation de la mobilité des éléments traces minéraux dans la zone non saturée du sol : diagnostic du site »	1	Estimation d'un K_D sur base de la désorption (essai de lixiviation normalisé)	Estimation chiffrée du potentiel de rétention/mobilisation des ETM
	3	Colonnes non normalisées avec contraintes imposées représentatives du site 3 (infiltration d'eau de pluie et remontée de nappe)	Mise en évidence/discussion des hypothèses concernant les processus responsables de la mobilité des ETM
Guide « Modélisation des écoulements et du transport des éléments traces en zone non saturée »	2	Modélisation géochimique sans transport	Mécanismes physico-chimiques responsables de la rétention/mobilité des ETM
	3 ³	Modélisation couplée géochimie/transport	Mécanismes physico-chimiques responsables de la rétention/mobilité des ETM

4.1 Test de lixiviation normalisé en batch : estimation d'un K_D sur la base de la désorption et définition du modèle conceptuel

4.1.1 Partie expérimentale

Le potentiel de relargage d'une source est le plus souvent évalué grâce à des tests de lixiviation normalisés en batch. En effet, ceux-ci ont l'avantage d'être faciles et rapides à mettre en œuvre. Les deux échantillons M1 et M2 ont été soumis, en dupliquât, à une lixiviation selon les normes européennes de qualité du sol ISO/TS 21268-1 et 2, comme indiqué au niveau 1 du Guide « Caractérisation de la mobilité des éléments traces minéraux dans la zone non saturée du sol : diagnostic du site », partie « Caractérisation de la mobilité des ETM dans le contexte actuel du site ».

³ Dans le cas du site 3, la modélisation couplant géochimie et transport a été réalisée en conditions saturées pour simplifier les calculs. Ceci ne correspond donc pas exactement au niveau 3 du guide « Modélisation des écoulements et du transport des éléments traces en zone non saturée » dans lequel les modélisations sont réalisées en conditions non saturées. Cette simplification est cependant cohérente avec les résultats expérimentaux puisque les concentrations en As en sortie de colonne en conditions saturées (battement de nappe) et non saturées (infiltration) étaient du même ordre de grandeur.

Le protocole expérimental est le même pour ces deux normes. Le seul paramètre qui varie correspond au rapport liquide-solide (L/S) ; il est de 2 L/kg pour la norme 21268-1 et de 10 L/kg pour la norme 21268-2. Les essais ont été réalisés sur du matériau de granularité inférieure à 4 mm.

Les solutions lixiviantes choisies ont été les suivantes :

- de l'eau déminéralisée pour l'échantillon M1. En effet, lors des expériences en colonne, l'échantillon M1 sera soumis à simulation d'infiltration d'eau de pluie avec de l'eau déminéralisée,
- une solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ de concentration $2,5 \cdot 10^{-3}$ M pour l'échantillon M2. En effet, lors des expériences en colonne, l'échantillon M2 sera soumis à une simulation de battement de nappe avec une solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ de concentration $2,5 \cdot 10^{-3}$ M (représentative de la nappe).

Le Tableau 5 présente les pH mesurés dans les lixiviats ainsi que les K_D calculés d'après les expériences en batch réalisées sur les échantillons M1 et M2. La chimie plus complète des solutions est présentée en Annexe E. Dans ces expériences, l'arsenic se trouvait très majoritairement sous forme d'As(V) (à plus de 99%).

Tableau 5 : K_D calculés pour les échantillons M1 et M2

	M1		M2	
Solution lixiviante	Eau déminéralisée		$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $2,5 \cdot 10^{-3}$ M	
L/S	L/S = 2	L/S = 10	L/S = 2	L/S = 10
pH	8,7	8,9	8,9	8,9
K_D (L/kg)	165	151	495	566

Les résultats montrent que dans le cas du site 3, le rapport L/S a peu d'influence sur la désorption de l'arsenic. En revanche, la nature de la solution lixiviante influence les résultats puisqu'en présence d'une solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ de concentration $2,5 \cdot 10^{-3}$ M, le K_D est 3 à 4 fois plus élevé qu'en présence d'eau déminéralisée. La valeur du K_D augmente donc ici avec la force ionique de la solution. Pour l'As(V), ce K_D peut varier de 1,9 à 1 500 L/kg selon les conditions physico-chimiques et les propriétés du sol considéré (Buchter *et al.*, 1989). Le matériau limono-sablo-argileux possède donc une capacité de rétention moyenne.

Puisque d'après les résultats des tests sur site, il a été postulé que l'As provenant de la partie supérieure de la ZNS pouvait migrer jusqu'à la partie inférieure sablo-graveleuse en contact avec la nappe, s'y fixer et être relargué en période de hautes-eaux, la capacité de sorption de ce matériau vis-à-vis de l'arsenic a été mesurée à l'aide d'une expérience en batch. 30 g de matériau de granularité inférieure à 4 mm ont été mis en contact avec 300 mL de solution (eau déminéralisée contenant de l'arsenic à une concentration de 62 mg/L) dans un flacon en polyéthylène de 500 mL, sous agitation pendant 24 h, à $24 \pm 2^\circ\text{C}$. Le surnageant a ensuite été filtré sur filtre à seringue de

porosité 0,45 μm et acidifié à 1 % en volume à l'aide d'acide nitrique concentré. Le coefficient de partage de l'arsenic entre la solution et le sol était :

$$K_D = 2 \text{ L/kg}$$

Ce matériau possède donc une capacité de sorption faible d'après cette expérience. Il faut cependant garder à l'esprit que les conditions dans lesquelles sont réalisées les expériences en batch sont très éloignées de celles régnant sur le terrain. Ces résultats sont donc à prendre avec précaution et seront validés à l'aide d'autres expériences.

4.1.2 Discussion des résultats des expériences en batch et apport de la modélisation⁴

4.1.2.1 Définition du modèle conceptuel

Les conditions de pH et de potentiel redox des expériences en batch indiquent que l'As se trouve sous forme d'As(V) dans les solutions. A ce pH, il règne un équilibre entre H_2AsO_4^- et HAsO_4^{2-} , cette dernière forme étant prédominante ($\text{pK}_a = 7$ pour la réaction $\text{H}_2\text{AsO}_4^- \leftrightarrow \text{HAsO}_4^{2-} + \text{H}^+$).

Les analyses en DRX des échantillons M1 et M2 montrent qu'ils sont majoritairement composés de quartz et de calcite, mais l'analyse élémentaire a montré une teneur non négligeable en Fe. Néanmoins, même si aucun minéral porteur de Fe n'a été identifié en DRX, la présence de minéraux amorphes porteurs de Fe ne peut pas être écartée puisque la DRX ne permet pas l'identification de phases amorphes, telles que la ferrihydrite par exemple ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ (am)). En effet, la ferrihydrite est un minéral très fréquemment rencontré dans les sols en conditions oxydées (Jenne, 1968). La Figure 10 montre par ailleurs que la présence de ferrihydrite est tout à fait compatible avec les conditions expérimentales.

⁴ Seuls les résultats des batch réalisés sur les échantillons M1 et M2 ont été modélisés afin d'avoir accès aux mécanismes physico-chimiques responsables du relargage de l'As puisque ce matériau a été identifié lors des investigations sur site comme contaminé en As.

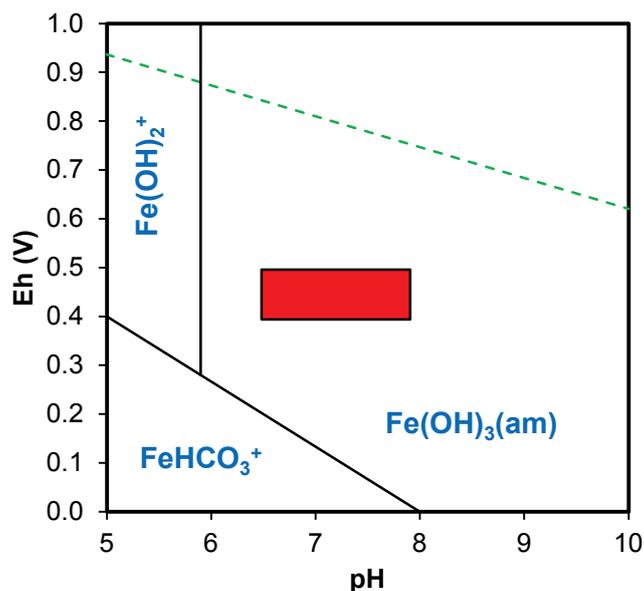


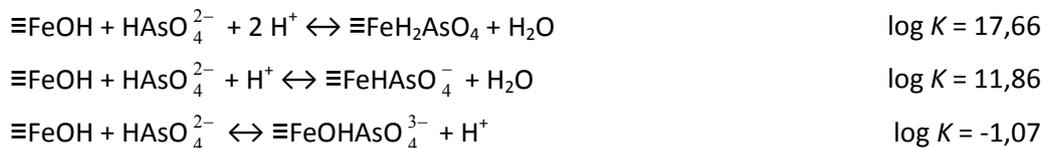
Figure 10 : Diagramme potentiel-pH du fer, avec $[Fe]_{tot} = 3 \cdot 10^{-7} M$ (en rouge les conditions expérimentales)

En supposant que la totalité du fer présent se trouve sous forme de ferrihydrite, un pourcentage de 3 % en poids de ferrihydrite peut être calculé pour ces échantillons.

Par ailleurs, le principal mécanisme contrôlant la rétention de l'arsenic dans de nombreux systèmes est l'adsorption (Stollenwerk, 2003). Après une revue de la littérature et étant donné la composition des échantillons, les adsorbants possibles de l'arsenic dans le cas du site 3 sont les oxydes de fer et la calcite. Cependant, en prenant en compte la quantité d'arsenic présente dans les échantillons, leur teneur en minéraux (environ 20 % en poids de calcite et 3 % en poids de $Fe(OH)_3$ (am)) et la surface réactive de ces deux minéraux (0,1 à 0,5 m^2/g pour la calcite et 200 à 600 m^2/g pour $Fe(OH)_3$ (am)), seul $Fe(OH)_3$ (am) semble être capable de fixer la plupart de l'As retenu dans le sol. La calcite n'a en effet pas la capacité d'adsorber la quantité importante d'As présent dans ces échantillons. Par ailleurs, ces résultats sont en accord avec les extractions séquentielles mises en œuvre sur ces échantillons, puisqu'elles indiquaient entre 45 et 50 % d'As associé aux oxydes de fer amorphes.

⁵ Les données thermodynamiques sont issues de la base de données Wateq4f (Ball et Nordstrom, 2001).

Il existe plusieurs modèles pour rendre compte de la sorption de l'As(V) sur Fe(OH)₃ (am). Le plus communément utilisé est celui de Dzombak et Morel (1990) qui considère 3 réactions de complexation de surface possibles en fonction du pH du système :



D'après ces réactions, on s'attend à ce que le processus d'adsorption soit de plus en plus important lorsque le pH augmente. Les deux premières réactions sont moins importantes à des valeurs de pH élevées : quand la concentration en H⁺ diminue (donc que le pH augmente) ces réactions sont moins favorisées. Donc au pH de notre système, la dernière réaction est celle qui est prépondérante.

Ainsi, la sorption de l'As(V) sur Fe(OH)₃ (am) a été identifiée comme le mécanisme le plus probable gouvernant le relargage de l'As à partir du matériau limono-sablo-argileux, même si bien entendu il ne peut pas être le seul. Le relargage de l'As est contrôlé par un équilibre de sorption entre l'As(V) et la ferrihydrite. Par ailleurs, le sol est riche en calcite et le calcul des indices de saturation de la calcite à partir des compositions des échantillons liquides (compris entre -1 et 1) indiquent que les solutions sont en équilibre avec la calcite. On suppose donc dans le modèle conceptuel que la calcite correspond au minéral qui contrôle le pH de la solution du sol en équilibre avec celui-ci.

4.1.2.2 *Modèle numérique*

Les données expérimentales ont été modélisées avec le code Phreeqc (Parkhurst et Appelo, 1999) en utilisant la base de données Wateq4f (Ball et Nordstrom, 2001). Le modèle numérique est basé sur le modèle conceptuel défini précédemment. Dans ce modèle numérique, les phases solides considérées sont celles identifiées en DRX (voir Tableau 3) et jugées réactives par rapport à l'As. Pour le calcul, un solide composé de quartz, de calcite, de Fe(OH)₃ (am) et de Al(OH)₃⁶ a été mis en contact avec de l'eau déminéralisée (pH 5,6), à l'équilibre avec le CO₂ atmosphérique (P(CO₂) = 10^{-3,5} atm).

⁶ Afin de calculer les quantités de Fe(OH)₃ (am) et de Al(OH)₃ présentes, tout le Fe et l'Al ont été considérés comme provenant uniquement de ces minéraux. Par ailleurs, Al(OH)₃ a également été considéré dans ce calcul puisque nous avons vu précédemment que les hydroxydes d'aluminium feraient également partie des sorbants de l'As avec les hydroxydes de manganèse. Ces derniers n'ont pas été pris en compte car la teneur en Mn était faible dans les échantillons analysés.

Dans les calculs, il a été considéré que la dissolution et la précipitation avaient lieu à l'équilibre, de même que l'adsorption de l'As sur la ferrihydrite. Afin que les résultats des concentrations calculées par le modèle soient en bon accord avec celles mesurées au cours des expériences, une surface réactive de 30 m²/g pour la ferrihydrite au lieu de 200 à 600 m²/g comme publié dans la littérature a été considéré. Il s'agit ici d'un paramètre de calage du modèle. Ceci peut s'expliquer de plusieurs manières :

- il a été supposé que tout le Fe contenu dans le sol provenait de la ferrihydrite pour les calculs. Cette hypothèse n'est probablement pas exacte, puisque le fer peut également provenir d'autres minéraux, comme la chlorite par exemple. Donc la quantité de ferrihydrite considérée devrait être inférieure. Les deux options consistant à diminuer la quantité de ferrihydrite présente en laissant une surface réactive comprise entre 200 et 600 m²/g ou à diminuer cette dernière en considérant que tout le fer provenait de la ferrihydrite étaient donc équivalentes au regard des résultats de la modélisation,
- par ailleurs, l'arsenic entre probablement en compétition avec d'autres éléments traces lors de son adsorption sur la ferrihydrite, ce qui n'a pas été pris en compte explicitement ici. C'est pourquoi une plus petite surface réactive vis-à-vis de l'arsenic est nécessaire pour être en accord avec les résultats expérimentaux,
- dans la base de données thermodynamique utilisée, les complexes aqueux cation-arsenate ne sont pas pris en compte, alors que leur sorption peut différer de celle de l'As(V) seul.

Les résultats modélisés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux (voir Annexe E). Les différences peuvent s'expliquer par le fait que tous les minéraux identifiés en DRX n'ont pas été pris en compte dans le modèle. Même s'il a été considéré que ces minéraux ne jouaient pas un rôle important dans la rétention de l'As dans ce sol, ils peuvent cependant avoir une influence sur la géochimie de la solution du sol, ce qui n'a pas été pris en compte dans le modèle.

Ainsi, à ce niveau d'expérimentation, il semble que ces expériences en batch, couplées à la caractérisation physico-chimique du matériau constitutif de la ZNS et de l'aquifère, fournissent assez d'éléments pour la mise en évidence des mécanismes physico-chimiques responsables du relargage de l'arsenic sur ce site. De ce fait, l'application stricte du guide « Caractérisation de la mobilité des éléments traces minéraux dans la zone non saturée du sol : diagnostic du site » aurait conduit à interrompre les investigations à ce stade. Cependant, dans le cadre du projet CAPHEINE, nous avons souhaité mettre en œuvre des expériences plus complexes et censées être plus représentatives de ce qui se passe in situ afin de tester leur éventuelle valeur ajoutée par rapport à des expériences en batch : il s'agit d'expériences non normalisées en colonnes de laboratoire.

4.2 Expériences non normalisées : colonnes de laboratoire et confirmation du modèle conceptuel

Ces expériences en colonne de laboratoire ont été menées dans le but d'identifier les mécanismes physico-chimiques responsables du relargage de l'arsenic sur le site au moyen d'un dispositif expérimental original permettant de se rapprocher le plus possible des phénomènes ayant lieu dans la nature. Ainsi, les deux phénomènes potentiellement responsables du relargage de l'arsenic sur le site ont été simulés, à savoir un battement de nappe et une infiltration d'eau de pluie.

Pour plus de détails sur le mode opératoire à suivre pour réaliser de telles expériences, le lecteur pourra se reporter à la « Fiche technique pour la simulation de remontée de nappe en colonne de laboratoire » et à la « Fiche technique pour la simulation d'infiltration d'eau de pluie en colonne de laboratoire », présentées en annexe du guide « Caractérisation de la mobilité des éléments traces minéraux dans la zone non saturée du sol : diagnostic du site ».

Comme précisé dans le guide « Caractérisation de la mobilité des éléments traces métalliques dans la zone non saturée du sol : diagnostic du site », ces caractérisations sont conduites dans le but d'obtenir une connaissance et une description encore plus complètes des réactions élémentaires responsables du devenir des ETM dans la ZNS. Ces caractérisations invitent 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. Le stade ultime sera le couplage du modèle réactif avec le modèle de transfert. Comme rappelé dans le guide précédemment cité, 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 : 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**. Le plus souvent, de telles expériences sont réalisées dans un but de recherche.

Dans le cas du site 3, les expérimentations ont été poussées jusqu'au niveau 3 du guide « Caractérisation de la mobilité des éléments traces métalliques dans la zone non saturée du sol : diagnostic du site » afin d'évaluer leur valeur ajoutée par rapport à des expérimentations des niveaux inférieurs.

4.2.1 Matériel utilisé

4.2.1.1 Matrices étudiées

Trois matrices ont été utilisées pour ces expériences en colonne de laboratoire : d'une part, les lots M1 et M2 provenant d'un prélèvement entre 2,5 et 3 m de profondeur contaminés en As (respectivement pour les expériences d'infiltration et de remontée de nappe) et d'autre part un échantillon prélevé entre 5 et 6 m de profondeur non contaminé en As et constitué de sables et d'alluvions grossières (lot G, pour une expérience d'infiltration couplée à une remontée de nappe).

4.2.1.2 Colonne

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 utilisée dans le cadre de ce projet se composait comme suit (Figure 11, d'après Michel, 2009) :

- une partie alimentation qui n'était pas remplie de matériau. Elle était suffisamment haute pour permettre le développement d'une lame d'eau en cas d'écoulement difficile. A sa base, elle comportait une plaque d'alimentation. Celle-ci était 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'effectuait par trop plein et de manière homogène sur toute la surface supérieure,
- une partie centrale était remplie avec le matériau à étudier. A la base de cette partie, un filtre en inox⁷ de porosité 180 µm était fixé, surmontant un entonnoir en inox dans lequel l'écoulement avait lieu. Son embout était taraudé et permettait 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, afin d'éviter le montage de pièces supplémentaires *a posteriori* qui pourrait être source de fuites,
- une partie inférieure correspondant au socle de la colonne.

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

Dans le cadre du projet CAPHEINE, les dimensions de la colonne ont été choisies par rapport à la quantité de matériau disponible. Le diamètre de la colonne utilisée était de 12 cm et la hauteur de la partie contenant le matériau pollué était de 30 cm.

⁷ 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.



Figure 11 : Colonne utilisée pour les expériences de remontée de nappe et d'infiltration d'eau de pluie

Les matériaux n'ont pas été tamisés avant leur introduction dans la colonne. Par ailleurs, afin d'obtenir un remplissage reproductible, chaque colonne a été remplie par couche de 1 kg et chaque couche a été damée afin d'occuper une hauteur de colonne de 5 cm dans le cas des échantillons M1 et M2 afin de se rapprocher le plus possible des conditions régnant sur le site. La colonne contenant l'échantillon G a été remplie par couches successives de 1 kg, et chaque couche a reçu 5 coups de dame.

4.2.2 Stratégie expérimentale

4.2.2.1 Expériences d'infiltration (matériau M1)

L'objectif de ces expériences était de simuler le relargage des polluants suite à une infiltration d'eau de pluie sur le site. Les expériences ont été réalisées sur le matériau M1, contaminé en As. L'alimentation en eau de la colonne a été déterminée selon la pluviométrie mesurée par une station météo située à environ 20 km du site (données quotidiennes de 2009).

D'une part, pour l'année 2009, 145 épisodes pluvieux ont été recensés. Comme préconisé par Météo France, les épisodes pluvieux d'intensité inférieure à 5 mm n'ont pas été pris en compte (Larmet, 2007). Il en restait alors 33. Leur intensité était comprise entre 5 et 45,6 mm par jour, la moyenne était de 11,2 mm et l'écart type 8,9 mm. En ramenant le problème aux dimensions de la colonne, **le débit d'alimentation de la colonne correspondait à 0,1 mL/min**. La Figure 12 présente l'intensité des épisodes pluvieux recensés sur l'année 2009 en fonction du numéro attribué à chaque épisode pluvieux (de 1 à 33 par ordre chronologique). L'examen visuel de la courbe montre que mis à part quelques valeurs supérieures à 20 mm j⁻¹, les intensités des différents épisodes pluvieux étaient plutôt bien réparties autour de la moyenne.

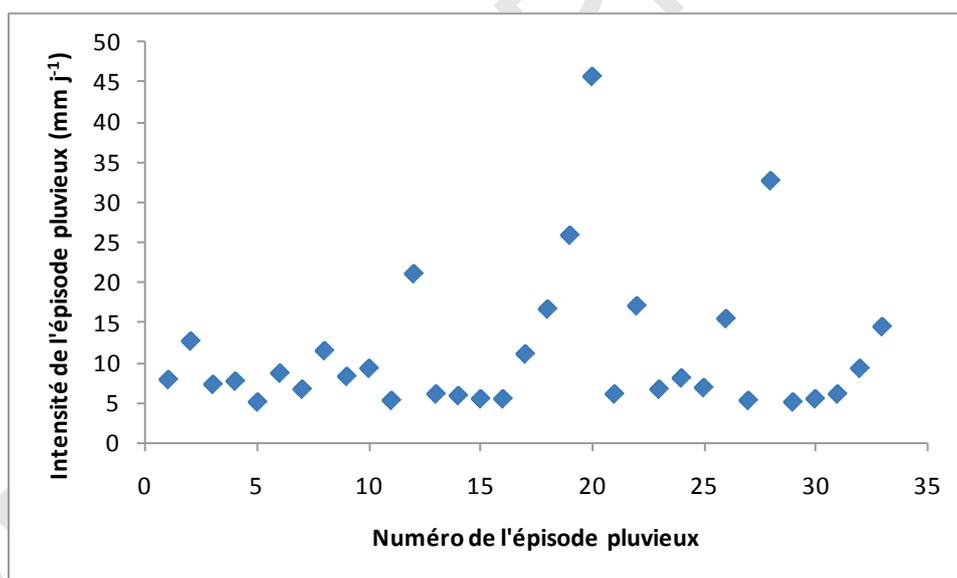


Figure 12 : Intensité des épisodes pluvieux pour l'année 2009

D'autre part, afin de valider la pertinence du choix des valeurs de précipitations quotidiennes sur 2009, ces valeurs ont été affinées de deux manières :

- les données quotidiennes de pluviométrie entre 2000 et 2008 ont été analysées. Les résultats ont montré que la pluviométrie était similaire d'une année sur l'autre en terme d'intensité. Par ailleurs, les débits d'alimentation calculés à partir de ces données étaient du même ordre de grandeur que celui calculé pour l'année 2009, à savoir $0,086 \pm 0,01$ mL/min,

- pour l'année 2009, les épisodes pluvieux ont été également recensés selon un pas de temps horaire. Le débit d'alimentation calculé d'après ces données était de 0,5 mL/min. C'est pourquoi des expériences ont été menées pour vérifier l'influence du débit d'alimentation de la colonne sur le relargage de l'As.

Dans le cas où on souhaiterait prendre en compte l'infiltration sur le site plutôt que la pluviométrie pour calculer l'alimentation de la colonne, les calculs pourraient ne pas être représentatifs de ce qui se passe réellement. En effet, l'infiltration est faible, et peu d'épisodes d'infiltration ont lieu chaque année. De plus, d'après les calculs effectués sur les années 2008 et 2009, l'alimentation de la colonne devrait se faire à un débit de 0,03 mL min⁻¹, ce qui est très faible et donnerait des temps d'expérience très longs. La pertinence de la réalisation d'une telle expérience serait à examiner à la lumière des résultats de l'effet du débit d'alimentation sur le relargage de l'arsenic.

Le facteur limitant pour les analyses des lixiviats étant le volume de solution (idéalement 800 mL au minimum), l'alimentation de la colonne a été réalisée sur une durée de 6 jours.

De l'eau déminéralisée a été utilisée pour alimenter la colonne, puisque sa minéralisation est proche de celle de l'eau de pluie, et l'écoulement s'est fait de manière gravitaire.

Dans un premier temps, deux cycles d'infiltration à un débit de 0,1 mL/min et espacés de 6 jours ont été réalisés, afin d'examiner la répétabilité de cette expérience.

Ensuite, l'influence de la durée d'alimentation, du débit d'alimentation et de la durée d'arrêt entre 2 cycles sur le relargage de l'arsenic a été étudiée. Trois séries d'expériences supplémentaires ont donc été conduites :

- influence de la durée d'alimentation : 2 expériences d'une durée de 2 et 10 jours ont été menées au même débit, avec 6 jours d'arrêt entre les deux,
- influence du débit : deux expériences ont été menées. D'une part alimentation à 0,048 mL min⁻¹ (correspondant au quantile d'ordre 5 %) et d'autre part à 0,25 mL min⁻¹ (correspondant au quantile d'ordre 95 %) pendant 6 jours,
- influence de la durée de l'arrêt : trois durées d'arrêt différentes entre deux cycles d'alimentation ont été appliquées (6, 11 et 30 jours).

Afin d'examiner la répétabilité des expériences d'infiltration, 2 cycles pour chacune des durées d'alimentation de 10 et 6 j ont été réalisés. Enfin, en vue de mettre en évidence un éventuel lessivage de la fraction soluble de l'As, la colonne a été alimentée en continu pendant 73 jours à un débit de 0,5 mL/min (après étude de l'influence d'un tel débit sur le relargage). 7 échantillons d'eau ont été prélevés et analysés au cours de cette dernière série d'expériences.

Le Tableau 6 présente une vue d'ensemble des expériences d'infiltration qui ont été réalisées.

Tableau 6 : Résumé des expériences d'infiltration (matériau M1)

Expérience	Débit d'alimentation mL min ⁻¹	Durée d'alimentation j	Durée d'arrêt j
1	0,1	6	6
2	0,1	6	6
3	0,1	2	6
4	0,1	10	6
5	0,048	6	6
6	0,25	6	6
7	0,1	10	6
8	0,1	6	6
9	0,1	6	30
10	0,1	6	11
11	0,5	3	67
12	0,5	73	

4.2.2.2 Expériences de battement de nappe (matériau M2)

Le but de ces expériences était de simuler le relargage des polluants pouvant se produire suite à un battement de nappe. La colonne a donc été saturée de bas en haut à l'aide d'une pompe péristaltique, avec une solution de Ca(NO₃)₂ de concentration 2,5 10⁻³ M, permettant d'obtenir une force ionique proche de celle de la nappe, à savoir 0,0075 M, et de mimer la concentration en calcium mesurée dans la nappe au droit du puits de l'usine. Après saturation de la colonne à la hauteur désirée, la pompe a été déconnectée et l'écoulement s'est fait de manière gravitaire. Les expériences ont été réalisées sur le matériau M2, contaminé en As et prélevé entre 2,5 et 3 m de profondeur.

Il faut noter que ce matériau n'est jamais en contact avec la nappe, dont le toit se trouve entre 6 et 7 m de profondeur à l'amont immédiat du puits de l'usine. Cependant, une telle expérience sur ce matériau est pertinente : en effet, le matériau limono-sablo-argileux prélevé entre 2,5 et 3 m de profondeur sera ainsi soumis à deux types d'expériences en colonne : en conditions saturées (remontée de nappe) et en conditions non saturées (infiltration). Même si seules les expériences d'infiltration sur ce matériau représentent réellement ce qui se passe sur le site, ces deux types d'expériences pourront permettre d'obtenir des informations supplémentaires sur les mécanismes de relargage de l'As ou de mettre en évidence d'autres mécanismes qui pourraient ne pas être identifiés par une expérience d'infiltration (donc en conditions non saturées). Elle permettra également de mettre en évidence la pertinence d'une expérience en conditions non saturées par rapport à une expérience en conditions saturées. En complément, une expérience de remontée de nappe après une infiltration sera également menée sur le matériau G qui, lui, est en contact avec la nappe, pour se placer dans ce cas dans les conditions observées in situ.

Le débit à appliquer en pied de colonne a été calculé comme étant la moyenne des vitesses de remontée de la nappe sur 10 ans (de 2000 à 2009). La piézométrie a été extraite de la base de données ADES (relevé hebdomadaire) et mesurée à 3,4 km du site. Le rythme d'évolution à cet endroit est considéré comme représentatif de la situation sur site. En effet, un test statistique de Spearman a montré une très forte corrélation entre l'évolution du niveau de la nappe à cet endroit et sur le site.

Les expériences de remontée de nappe ont été menées selon le schéma suivant :

- la première série d'expériences était une saturation totale de la colonne pour déterminer son volume poreux, en triplicat. Le débit à appliquer en pied de colonne pour la première saturation a été estimé en considérant une porosité de 55 % dans la colonne, donc un volume poreux de 1 870 mL (situation majorante d'après Weaver (1989)), soit une alimentation à 0,05 mL/min. Le débit des deux dernières saturations a été adapté par rapport aux résultats de la première, à savoir 0,038 mL/min. Ceci a permis d'examiner d'une part la répétabilité de l'expérience, et d'autre part l'influence du débit sur le relargage de l'arsenic,
- la série d'expériences suivante visait à mesurer l'effet d'une saturation partielle de la colonne sur le relargage d'arsenic. La colonne a ainsi été saturée à 85 %, en duplicat. Afin de se placer dans les mêmes conditions que précédemment, le débit n'a pas été modifié par rapport à la dernière expérience de saturation, puisque l'objet de cette expérience était la comparaison de deux taux de saturation de la colonne, toutes choses égales par ailleurs,
- enfin, afin de compléter l'étude de l'influence du débit sur le relargage de l'arsenic, une expérience a été menée à 0,019 mL/min (plus faible débit atteignable avec le matériel disponible).

Le Tableau 7 présente un résumé des expériences de simulation de remontée de nappe qui ont été réalisées.

Tableau 7 : Résumé des expériences de remontée de nappe (matériau M2)

Expérience	Débit d'alimentation (mL/min)	% de saturation
1	0,056	100
2	0,038	100
3	0,037	100
4	0,040	85
5	0,041	85
6	0,019	100

4.2.2.3 Expérience d'infiltration et de remontée de nappe sur le matériau G

Les expériences de remontée de nappe réalisées sur le matériau M2 précédemment décrites ont été conduites sur du matériau prélevé entre 2,5 et 3 m de profondeur, niveau que la nappe n'atteint jamais. En effet, en amont immédiat du puits de l'usine, le toit de la nappe se situe à environ 6 m de profondeur en hautes-eaux et à 7 m en basses-eaux. Pourtant une corrélation entre le niveau de la nappe et le relargage d'arsenic a été mise en évidence, montrant qu'à ces profondeurs, une pollution en As est probablement présente, même si elle n'a pas pu être atteinte ni localisée sur le terrain.

Pour compléter cette étude, il est apparu pertinent de réaliser une expérience de battement de nappe sur du matériau prélevé entre 5 et 6 m de profondeur (échantillon G) et sur lequel une pollution en As a été appliquée au laboratoire, pour deux raisons :

- le comportement de deux matériaux de composition différente vis-à-vis du relargage d'arsenic a pu ainsi être évalué. En effet, entre 2,5 et 3 m de profondeur, le matériau prélevé est limono-sablo-argileux, alors qu'il est constitué d'alluvions grossières et de sable à partir de 3 m de profondeur,
- cette expérience est représentative des phénomènes ayant lieu sur le site, puisque la nappe est bien en contact avec ce matériau.

Cette expérience a donc été menée en plusieurs étapes :

- **1^{ère} étape : contamination en As du matériau G prélevé entre 5 et 6 m de profondeur, selon une pluie.** La colonne a été alimentée par un éluat provenant de la colonne sur laquelle les simulations de pluie ont été réalisées ($C(As) = 3\,228 \mu\text{g/L}$ ou $4,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$). Le débit appliqué correspond à celui observé en sortie de la colonne d'infiltration, à savoir 0,1 mL/min,
- **2^{ème} étape : expérience de remontée de nappe sur cette colonne.** Les conditions expérimentales de cet essai étaient similaires à celles définies précédemment pour l'expérience de remontée de nappe sur le matériau M2. Le débit d'alimentation était de 0,06 mL/min pour la première expérience afin de déterminer le volume poreux de la colonne et d'en déduire le débit à appliquer pour que la vitesse de remontée de nappe corresponde à celle mesurée sur site. D'après cette expérience, celui-ci était de 0,014 mL/min,
- 2 autres expériences de remontée de nappe, au débit permettant de reproduire la vitesse de remontée de nappe mesurée sur site (soit 0,014 mL/min) et à un débit supérieur (0,1 mL/min) afin de mettre en évidence une éventuelle limitation cinétique du relargage de l'arsenic.

Cette expérience simule donc une migration d'arsenic des couches supérieures limono-sablo-argileuses du sol vers les couches plus profondes (alluvions sablo-graveleuses) suite à une infiltration d'eau de pluie, puis un relargage d'arsenic suite au contact entre la nappe et du matériau pollué en arsenic, en période de hautes-eaux.

Le Tableau 8 présente une vue d'ensemble des expériences qui ont été réalisées sur le matériau G.

Tableau 8 : résumé des expériences sur le matériau G

Expérience	Débit d'alimentation mL min ⁻¹	Durée d'alimentation j	Durée d'arrêt j
Infiltration	0,1	4,5	28
Remontée de nappe	0,06	7	226
Remontée de nappe	0,1	5	2
Remontée de nappe	0,014	12	-

4.2.2.4 Analyses des éluats

Les paramètres suivants ont été mesurés dans les éluats :

- pH, conductivité et potentiel redox,
- COT,
- concentrations en As,
- concentrations en cations et anions majeurs.

Dans la suite du rapport, les graphiques présenteront chaque paramètre mesuré en fonction du volume de solution cumulé injecté dans la colonne.

4.2.3 Résultats

Dans cette partie, ne sont présentés que les résultats relatifs à l'arsenic. Néanmoins, les autres paramètres mesurés ont été nécessaires à la réalisation de la modélisation numérique.

4.2.3.1 Expériences d'infiltration (matériau M1)

Le pH était compris entre 6,7 et 8,1 lors de ces expériences.

Au cours de la première partie de l'expérience (avant l'essai de lessivage de l'As), les concentrations en As dans les solutions issues des infiltrations étaient du même ordre de grandeur dans toutes les collectes (en moyenne à 3 100 µg/L) en considérant l'incertitude analytique (Figure 13).

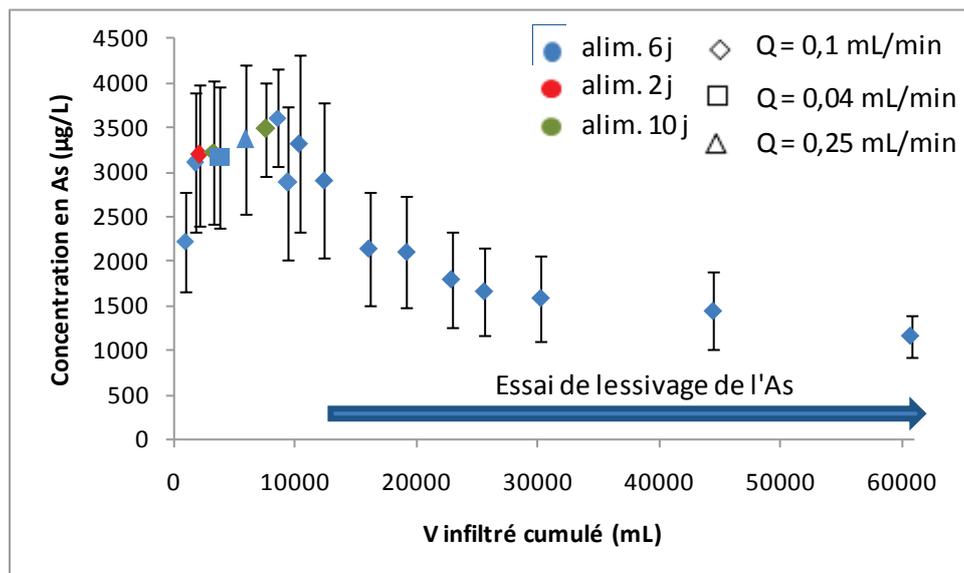


Figure 13 : Concentration en As dans les solutions en sortie de colonne (expérience d'infiltration)

Le débit (donc le temps de séjour de la solution dans la colonne), la durée d'alimentation de la colonne ainsi que la durée d'arrêt entre deux cycles d'infiltration n'avaient pas d'influence sur le relargage de l'arsenic. Le relargage de l'As n'était donc pas limité cinétiquement lors de cette expérience.

Dans la seconde partie de l'expérience (essai de lessivage de l'As), on observe une diminution des concentrations en As en sortie de colonne, de 3 000 à 1 200 µg/L, montrant une diminution de l'As disponible.

4.2.3.2 Expériences de remontée de nappe (matériau M2)

Le pH est resté entre 6,7 et 7,7 au cours de ces expériences.

Au cours de l'expérience de remontée de nappe, les concentrations en As étaient du même ordre de grandeur dans toutes les collectes en considérant l'incertitude analytique, tout comme lors de l'expérience d'infiltration (Figure 14). En revanche, les concentrations étaient plus faibles ici, à 1 800 µg/L en moyenne, contre 3 100 µg/L pour les expériences d'infiltration. Cependant, ces concentrations restaient dans le même ordre de grandeur. Le débit d'alimentation et le taux de saturation de la colonne n'avaient pas d'influence sur le relargage de l'As, qui n'était donc pas limité cinétiquement.

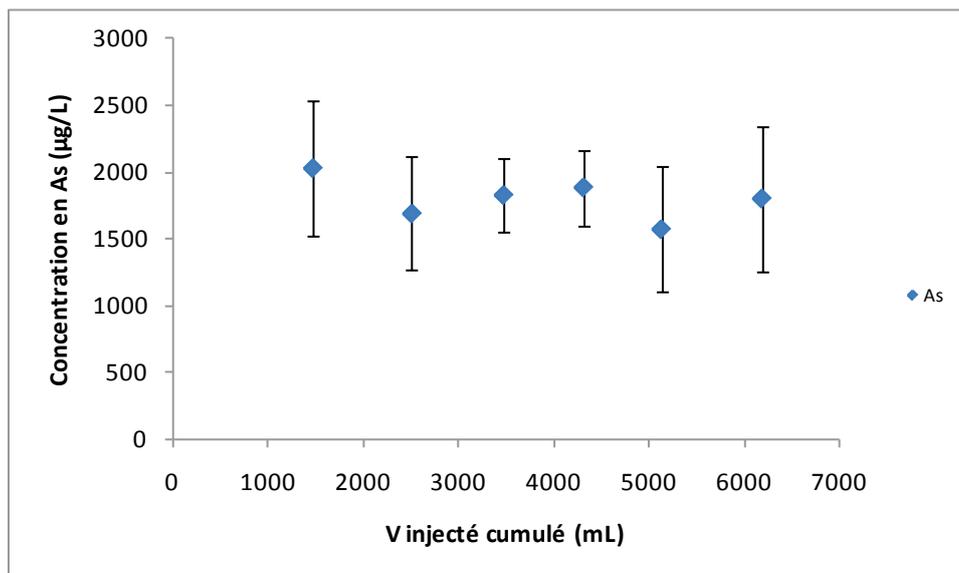


Figure 14 : Concentration en As dans les solutions en sortie de colonne (expérience de remontée de nappe)

4.2.3.3 Expériences sur le matériau G

Le pH était compris entre 6,7 et 7,2 lors de ces expériences.

La Figure 15 présente les concentrations en As en sortie de colonne pour l'expérience avec le matériau G. Le premier point sur la Figure 15 correspond à la concentration en sortie de colonne après l'infiltration d'une solution contaminée en As et provenant de la colonne d'infiltration. Les autres points sont les concentrations en sortie de colonne après une remontée de nappe (donc après l'infiltration d'une solution contaminée en As).

Contrairement à ce qui avait été mis en évidence lors des expériences en batch, l'As était très fortement retenu sur ce matériau puisque la concentration en As dans la solution d'alimentation était de 3 228 µg/L. En revanche, les remontées de nappe n'ont pas permis la désorption de l'As. Ceci est surprenant et ne concorde pas avec ce qui est observé sur site : ce matériau est bien en contact avec la nappe et l'As est relargué en période de hautes-eaux. Ce résultat est probablement dû au fait que la désorption de l'As à partir de ce matériau est limitée cinétiquement. Pour le vérifier, une expérience de remontée de nappe pourrait être réalisée à nouveau sur ce matériau en laissant la colonne totalement saturée pendant quelques jours avant de déconnecter la pompe et de collecter la solution.

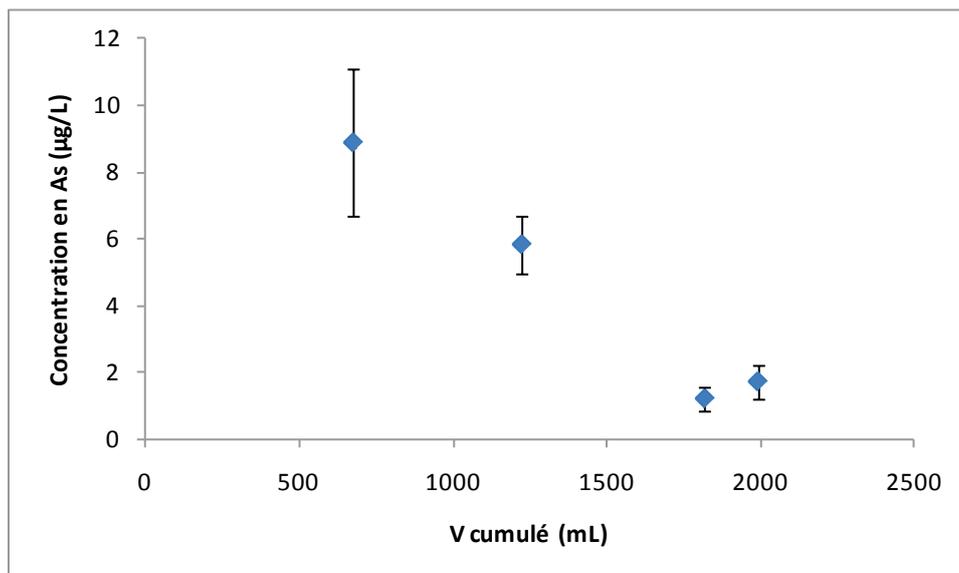


Figure 15 : Concentration en As en sortie de colonne (matériau G)

4.2.4 Discussion des résultats et apport de la modélisation

4.2.4.1 Confirmation du modèle conceptuel défini suite aux expériences en batch

Les conditions de pH et de potentiel redox des expériences en colonne sont du même ordre de grandeur que celles mesurées lors des expériences en batch, confirmant une présence d'arsenic sous forme d'As(V) dans les solutions. Par ailleurs, les discussions développées au paragraphe 4.1.2.1 concernant la composition minéralogique des matériaux et les possibles surfaces de sorption de l'As restent valables puisqu'il s'agit du même matériau. Il est donc toujours possible de supposer que la sorption de l'As(V) sur $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (am) est le mécanisme le plus probable gouvernant le relargage de l'As. Le relargage de l'As est contrôlé par un équilibre de sorption entre l'As(V) et la ferrihydrite. Les expériences en colonne (infiltration et remontée de nappe) ont permis de montrer que ce relargage atteignait un état stationnaire à une concentration d'environ 10^{-5} M.

Par ailleurs, le pH mesuré dans les expériences en colonne (infiltration et remontée de nappe) est légèrement inférieur à celui mesuré au cours des expériences en batch. On remarque de plus que les concentrations en As en sortie de colonne étaient supérieures à celles mesurées dans les batch, montrant une rétention moindre dans les colonnes. Ceci est en accord avec le modèle de sorption présenté au paragraphe 4.1.2.1 et retenu pour la modélisation du relargage de l'As puisqu'il prédit une fixation de l'As plus importante dans des conditions de pH plus élevées.

Concernant les expériences sur le matériau G constitutif de l'aquifère, lorsqu'une solution contenant de l'As est en contact avec ce matériau, l'As est également retenu. Dans ce cas, le modèle conceptuel suppose également que l'As est retenu par la ferrihydrite au vu de sa composition minéralogique.

4.2.4.2 *Modèle numérique*

Les concentrations en As obtenues grâce aux expériences d'infiltration et de remontée de nappe étaient du même ordre de grandeur ; c'est pourquoi seules les expériences d'infiltration ont été modélisées pour déterminer les mécanismes physico-chimiques responsables du relargage de l'As à partir de la partie supérieure de la ZNS. Par ailleurs, l'hypothèse de conditions saturées pour la modélisation a été émise. Ceci est justifié par les résultats similaires obtenus en conditions saturées (remontée de nappe) et en conditions non saturées (infiltration), montrant ici l'utilité d'avoir mené également des expériences de remontée de nappe (donc en conditions saturées) sur le matériau M2 limono-sablo-argileux bien qu'il ne soit jamais en contact avec la nappe. Bien entendu, une modélisation en conditions non saturées pourrait améliorer les résultats.

La modélisation a été effectuée en utilisant le modèle conceptuel défini au paragraphe 4.1.2.1. Le code Phreeqc (Parkhurst et Appelo, 1999) et la base de données Wateq4f (Ball et Nordstrom, 2001) ont été utilisés et un modèle de transport 1D a été appliqué. Comme pour les batchs, les minéraux réactifs du sol considérés ont été la calcite, le quartz, la ferrihydrite et $\text{Al}(\text{OH})_3$ (am). La densité de sites de sorption et la surface spécifique de la ferrihydrite étaient les mêmes que celles utilisées pour modéliser les expériences en batch. La solution injectée dans la colonne était de l'eau déminéralisée ($\text{pH} = 5,6$) en équilibre avec le CO_2 atmosphérique. L'eau contenue initialement dans la colonne était à l'équilibre avec la calcite, la ferrihydrite, le quartz et $\text{Al}(\text{OH})_3$ (am). Lors des calculs, la pression partielle de CO_2 s'est révélée être un paramètre clé ayant une influence sur le pH final et donc sur la quantité d'As fixé. La pression partielle de CO_2 dans la colonne étant inconnue, elle devait être fixée. Afin d'être en bon accord avec les résultats expérimentaux, la pression partielle de CO_2 a du être prise égale à $10^{-2,5}$ atm. Cette pression était plus élevée que la pression atmosphérique ce qui peut s'expliquer de deux manières :

- des composés organiques sont également présents dans ce sol ; leur dégradation peut mener à la production de CO_2 ,
- au cours des expériences, la colonne n'est pas saturée et des concentrations supérieures peuvent être attendues dans l'eau porale.

La colonne a été divisée en 50 cellules et l'alimentation a été modélisée de manière continue en modifiant le débit suivant celui utilisé pour alimenter la colonne en reproduisant les différentes périodes d'infiltration (Tableau 6). Les périodes d'arrêt n'ont pas été prises en compte afin de simplifier le système. Les durées d'alimentation ont été respectées. Le pH et les concentrations en As mesurées et modélisées sont présentées Figure 16.

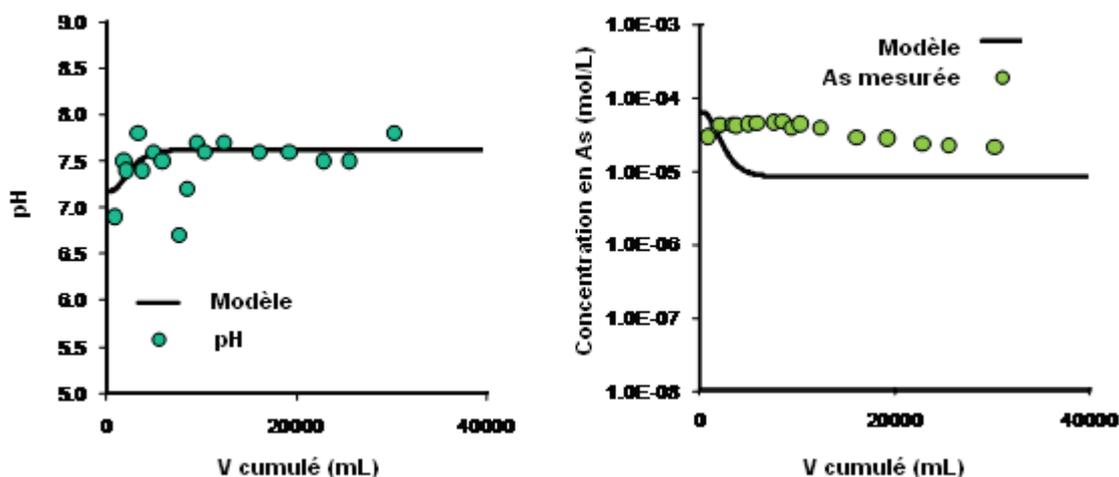


Figure 16 : Comparaison des pH et des concentrations en As mesurées et modélisées pour l'expérience d'infiltration

Les concentrations modélisées sont en relativement bon accord avec celles mesurées lors de l'expérience d'infiltration. On voit par ailleurs que lorsque le pH augmente, les concentrations en As en solution diminuent, ce qui est en bon accord avec le modèle conceptuel défini. Celui-ci est donc capable d'expliquer les mécanismes principaux responsables de la rétention de l'As dans ce sol.

Concernant les expériences sur le matériau G, la quantité de ferrihydrite a été ajustée pour permettre la fixation de l'As comme montré par les résultats expérimentaux (0,127 mol/L de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (am)). Comme pour la colonne d'infiltration, l'eau contenue initialement dans la colonne était à l'équilibre avec la calcilte, la ferrihydrite, le quartz et $\text{Al}(\text{OH})_3$ (am). La colonne a été divisée en 50 cellules et l'alimentation a été modélisée de manière continue en considérant 4 périodes d'infiltration pour simplifier la modélisation : la première étant réellement une infiltration et les 3 autres étant des remontées de nappe, en modifiant le débit suivant celui utilisé pour alimenter la colonne (Tableau 8). Les périodes d'arrêt n'ont pas été prises en compte afin de simplifier le système. Les durées d'alimentation ont été respectées. Cependant, les concentrations en As calculées par le modèle n'étaient pas en accord avec les résultats expérimentaux (Figure 17). Les différences observées ici peuvent être dues à plusieurs facteurs :

- il subsiste des incertitudes sur les propriétés hydrodynamiques du sol,
- les réactions ont été considérées à l'équilibre alors que cette expérience pourrait indiquer que l'équilibre n'avait pas été atteint (voir explication au paragraphe 4.2.3.3),
- la forte rétention au cours de la première étape de cette expérience pourrait évoquer une forte capacité de sorption de cette matrice. Ainsi, afin d'avoir un relargage d'arsenic significatif, il aurait fallu doper la solution d'alimentation, ce qui n'aurait pas été représentatif de ce qui se passe sur le terrain. Une autre solution aurait été de réaliser plusieurs infiltrations de suite sur cette colonne avant de simuler une remontée de nappe.

dans l'environnement que des expériences en batch. Les tests en colonne présentent l'avantage de mieux prendre en compte les aspects cinétiques et l'hétérogénéité de structure des matériaux réactifs. 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.

Les résultats de ces expériences en colonne ont montré des concentrations en As dans les solutions en sortie de colonnes du même ordre de grandeur que celles mesurées dans les batch. Une modélisation couplant géochimie et transport a été réalisée pour ces expériences à partir du modèle conceptuel défini et validé par les expériences en batch. Les résultats donnés par le modèle numérique étaient en bon accord avec les résultats expérimentaux, validant encore une fois le modèle conceptuel précédemment défini.

Dans le cas du site 3, nous avons donc montré que les expériences en colonne n'apportaient pas de réelle valeur ajoutée pour la mise en évidence et la compréhension des mécanismes physico-chimiques responsables du relargage/de la rétention de l'As dans ce sol. Dans ce cas, la caractérisation physico-chimique complète du matériau avec en particulier une extraction séquentielle permettant de déterminer les phases porteuses de l'As, combinée à une lixiviation en batch apportait suffisamment d'éléments pour une modélisation géochimique simple utile à la confirmation du modèle conceptuel mettant en évidence les mécanismes responsables de la rétention et du relargage de l'arsenic sur ce site. Notons par ailleurs que l'influence de la solution lixiviante a été mise en évidence dans le cas du site 3, c'est pourquoi les expériences en batch doivent être conduites avec une solution lixiviante ayant une chimie proche de celle de la nappe.

Cependant, dans d'autres cas, des expériences en colonne pourront être mises en œuvre lorsque les expériences en batch n'auront 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 lorsque des compléments sont nécessaires par rapport à la méthode en batch. En effet, les expériences en colonne peuvent s'avérer utiles dans les cas suivants (liste non exhaustive) :

- fixation de manière irréversible de certaines fractions de contaminants,
- limitation cinétique du relargage des contaminants,
- transport colloïdal/particulaire,
- prise en compte d'équilibres de solubilité,
- ...

Cependant, avant de passer à des expériences en colonne très complexes dont la réalisation mais surtout l'interprétation peuvent s'avérer complexes et dont le coût peut être relativement élevé, ces phénomènes peuvent néanmoins être mis en évidence par des expériences plus simples normalisées (voir le guide « Caractérisation de la mobilité des éléments traces minéraux dans la zone non saturée

du sol : diagnostic du site » pour plus de détails sur les autres méthodes à mettre en œuvre). Il faudra par ailleurs être conscient que toute expérience en colonne est plus longue, plus coûteuse et plus difficile à mettre en œuvre qu'une expérience en batch. Si toutefois des expériences en colonne normalisées n'apportent pas suffisamment d'informations pour comprendre les mécanismes de relargage des contaminants, des expériences plus complexes pourront être menées, cela s'effectuant le plus souvent dans un but de recherche.



5. Conclusion

Dans le cadre du projet CAPHEINE, l'INERIS a étudié un site de traitement de bois dont les sols étaient pollués par du chrome, du cuivre, de l'arsenic et de la créosote. Le suivi réglementaire de la qualité des eaux souterraines au droit du site a montré que l'impact de la pollution à l'extérieur du site était négligeable. Par ailleurs, au droit du site, seul l'arsenic était détecté à des concentrations supérieures aux limites de qualité fixées pour les eaux de consommation (arrêté du 11 janvier 2007), c'est pourquoi les recherches se sont concentrées sur ce contaminant. Les investigations sur site ont par ailleurs montré que la source de pollution était très localisée et située en amont immédiat du puits de l'usine. De plus, une forte corrélation entre le niveau de la nappe à cet endroit et le relargage de l'As dans ce puits a été identifiée. Tout ceci a permis de définir le schéma conceptuel suivant de fonctionnement du site :

- relargage d'arsenic des couches supérieures limono-sablo-argileuses suite à une infiltration d'eau de pluie,
- fixation « transitoire » de l'arsenic sur les couches inférieures, notamment les alluvions sablo-graveleuses avec lesquelles la nappe est en contact,
- relargage d'arsenic suite au contact entre la nappe et les alluvions sablo-graveleuses polluées en arsenic en période de hautes-eaux.

Afin de mettre en évidence les phénomènes responsables de la mobilité de l'arsenic dans la zone non saturée du sol, du matériau pollué en arsenic a été prélevé entre 2,5 et 3 m de profondeur sur le site et soumis à une caractérisation physico-chimique complète, incluant des extractions séquentielles qui ont mis en évidence les phases porteuses de l'arsenic. Il s'agit du matériau constitutif de la partie supérieure de la ZNS, limono-sablo-argileux, niveau que la nappe n'atteint jamais. En effet, à cet endroit sur le site, le niveau statique est à environ 6 m de profondeur en hautes-eaux et à environ 7 m de profondeur en basses-eaux. C'est pourquoi du matériau constitutif de la partie inférieure de la ZNS et de l'aquifère (alluvions sablo-graveleuses) a également été prélevé et caractérisé.

Deux types d'expériences de laboratoire ont par ailleurs été conduites sur ces deux matériaux : des expériences normalisées en batch et des expériences en colonne simulant les phénomènes observés sur site et responsables du relargage de l'As, à savoir une infiltration d'eau de pluie et une remontée de nappe. Elles avaient pour but d'identifier les mécanismes physico-chimiques jouant un rôle dans le relargage de l'arsenic.

La caractérisation physico-chimique des matériaux constitutifs de la ZNS couplée à ces expériences de laboratoire a permis de définir le modèle conceptuel du relargage de l'As dans ce sol. Ainsi la sorption de l'As(V) sur la ferrihydrite ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ (am)) a été identifiée comme le mécanisme le plus probable le gouvernant dans ce cas. Le relargage de l'As est contrôlé par un équilibre de sorption entre l'As(V) et la ferrihydrite. Afin de valider ce modèle conceptuel, une modélisation

géochimique simple et une modélisation couplant géochimie et transport ont été réalisées respectivement pour les expériences en batch et en colonne. Les résultats ont montré que dans ce cas d'étude, des expériences en batch couplées à une caractérisation physico-chimique complète du matériau constitutif de la ZNS et à des extractions séquentielles étaient suffisantes pour mettre en évidence les mécanismes physico-chimiques principaux responsables du relargage de l'arsenic sur le site. Cependant, dans d'autres cas, des expériences en colonne pourraient s'avérer utiles si toutes les informations nécessaires à la compréhension des mécanismes n'ont pas été obtenues grâce à des expériences plus simples.

Par ailleurs, ces résultats montrent que les concentrations que l'on observera dans la nappe ne vont pas augmenter au cours du temps puisque la rétention de l'arsenic est gouvernée par un équilibre de sorption entre l'As(V) et la ferrihydrite, si les conditions physico-chimiques (notamment pH, Eh, force ionique de l'eau de la nappe) et naturelles (direction et sens d'écoulement) restent similaires. On pourrait même s'attendre à une diminution des concentrations dans ce cas sur le très long terme au vu du faible relargage. En effet, une diminution des teneurs dans le sol impliquera une diminution des concentrations en solution selon le mécanisme de rétention identifié. En outre, l'impact sur les eaux souterraines est faible puisque le suivi réglementaire a montré que l'impact de la pollution à l'extérieur du site était négligeable. De ce fait, l'une des mesures de gestion qu'il serait possible de prendre pourrait être de faire évoluer la surveillance des eaux souterraines sur ce site et de passer à une fréquence d'un prélèvement d'eau souterraine par an dans tous les piézomètres, en période de hautes-eaux. Cependant, à ce stade de l'étude, une quantification de l'évolution des concentrations en As dans la nappe resterait trop imprécise, même au droit du puits de l'usine. En effet, de nombreuses hypothèses simplificatrices ont été faites pour la modélisation et il subsiste encore des incertitudes sur la composition minéralogique exacte des échantillons et notamment la quantité de ferrihydrite et d'autres minéraux qui pourraient être responsables du relargage de l'As.

6. Références

Ball, J.W. and Nordstrom, D.K. (2001) User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters. U.S. Geological Survey, Open File Report 91-183, USA.

Bataillard P., J. Michel et C. Beaucaire avec la collaboration de T. Deschamps et M. Krimissa (2012). Guide « Caractérisation de la mobilité des éléments traces minéraux dans la zone non saturée du sol ». CAPHEINE : Caractérisation des PHÉnomènes de transfert en zone Insaturée des Éléments traces.

Boissard G., F. Decung 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 PHÉnomènes de transfert en zone INsaturée des Éléments traces.

Buchter B., B. Davidoff, M. Amacher, C. Hinz, K. Iskandar et H. Selim (1989). "Correlation of Freundlich Kd and n retention parameters with soils and elements. Soil Science 148 (5) : 370-379

Denys, S., K. Tack, J. Caboche and P. Delalain (2008). "Bioaccessibility, solid phase distribution, and speciation of Sb in soils and in digestive fluids". Chemosphere 74 (5) 711-716

Domènech, C., D. Garcia, M. Grivé et S. Jordanaa (2011). Reactive transport coupled modelling of As release in laboratory experiments.

Dzombak, D. and Morel, F.M.M. (1990) Surface Complexation Modelling, Hydrous Ferric Oxide. John Wiley & Sons, Inc., New York (USA), 393 p.

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

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

ISO/TS 21268-1 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 bâchée avec un rapport liquide/solide de 2 L/kg de matière sèche.

ISO/TS 21268-2 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 bâchée avec un rapport liquide/solide de 10 L/kg de matière sèche.

Jenne, E.A. (1968) Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn Concentrations in Soils and Water: the significant Role of Hydrous Mn and Fe Oxides in R.A. Baker (Ed). Trace Inorganics in Water, Advances in Chemistry, 73, 337-387.

Larmet, H. (2007). Mobilisation et transfert de Zn, Cd, Cu et des colloïdes bactériens dans les bassins d'infiltration d'eaux pluviales : influence des conditions hydrodynamiques, Université Joseph Fourier Grenoble: 366.

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

NF EN 13656 Caractérisation des déchets - Digestion assistée par micro-ondes avec un mélange d'acides fluorhydrique (HF), nitrique (HNO₃) et chlorhydrique (HCl) pour la détermination ultérieure d'éléments contenus dans les déchets, Janvier 2003

Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J. (1999). User's guide to Phreeqc (version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water-Resources Investigations Report 99-4259.

SOGREAH (juin 2003). « Diagnostic Initial et Evaluation Simplifiée des Risques, étape A : étude historique et vulnérabilité de l'environnement ».

SOGREAH (octobre 2003). « Etude de dispersion verticale des panaches de polluants dans le nappe ».

SOGREAH (janvier 2004). « Diagnostic Initial et Evaluation Simplifiée des Risques, étape B : investigations de terrain, diagnostic et Evaluation Simplifiée des Risques ».

SOGREAH (août 2006). « Diagnostic Approfondi et Evaluation Détaillée des Risques ».

Stevens, A., B. van Wesemael, H. Bartholomeus, D. Rosillon, B. Tychon et E. Ben-Dor (2008). "Laboratory, field and airborne spectroscopy for monitoring organic carbon content in agricultural soils." Geoderma 144(1-2): 395-404.

Stollenwerk, K.G. (2003) Geochemical Processes Controlling Transport of Arsenic in Groundwater: A review of Adsorption in A.H. Welch and K.G. Stollenwerk (Eds). Arsenic in Ground Water, Geochemistry and Occurrence, 67-100

Tessier A., P. G. C. Campbell et M. Bisson (1979). « Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals » Analytical Chemistry 51 (7) : 844-851

Weaver, C.E. (1989). Developments in Sedimentology, 44, Elsevier, Amsterdam: 819.

ANNEXES

Caphéine

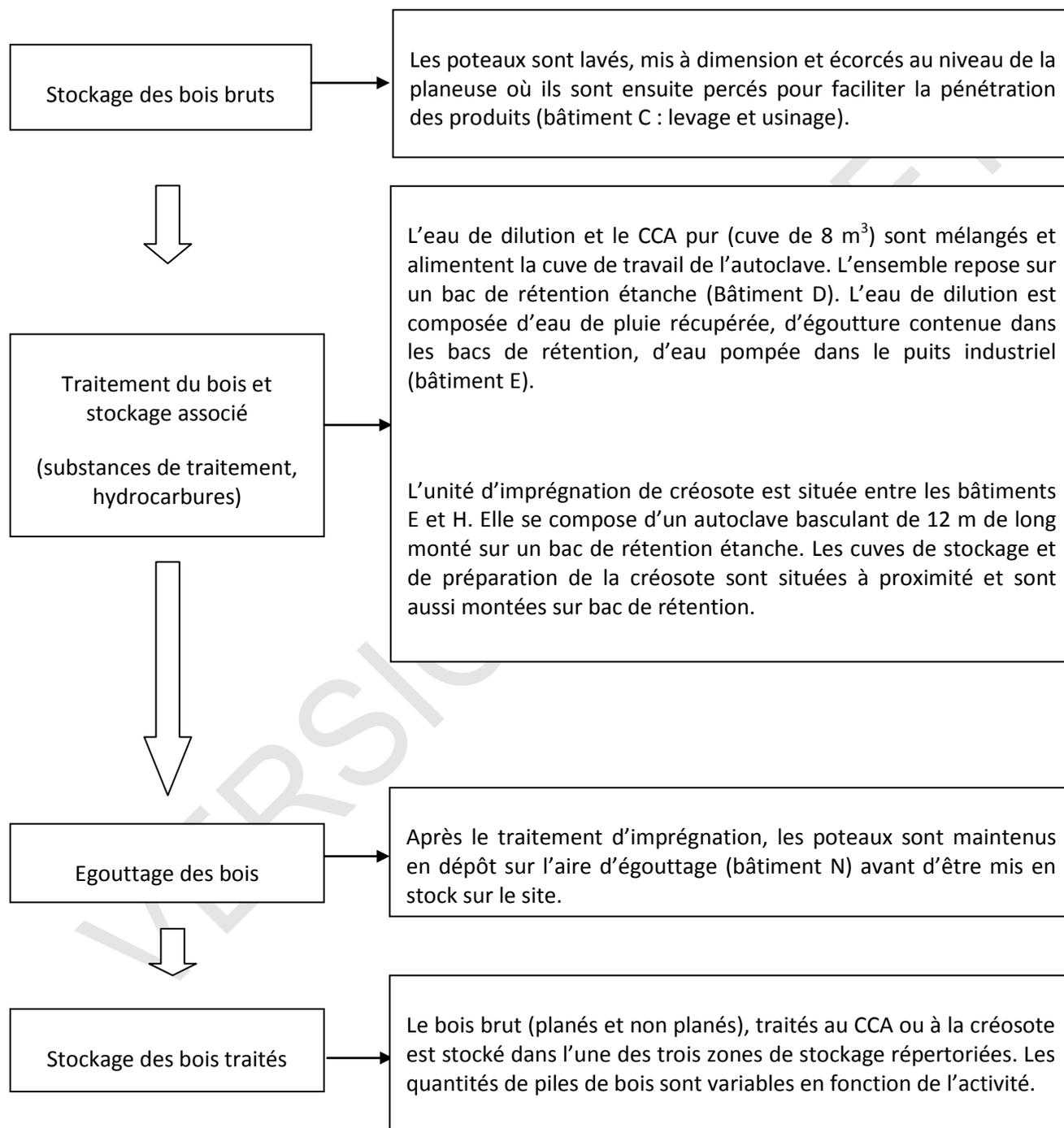


VERSION PROJET

Caphéine



A. Schéma du procédé de traitement de bois et composés chimiques utilisés



1929	Imprégnation des poteaux selon le procédé allemand Kyan (Hg). Imprégnation de traverses SNCF (créosote).	Installations non localisées Installations localisées
1951	Mise en place du traitement au sulfate de cuivre .	Installations localisées
1958	Fin du traitement selon le procédé Kyan (Hg) Les produits de traitement utilisés sont : <ul style="list-style-type: none"> - Créosote (mélange de HAP, de crésol et de phénols), - Sulfate de cuivre, - CCA (As₂O₅ : 22,3 %, CrO₃ : 27,5 %, CuO : 10,2 %, H₂O : 40 %). 	Installations localisées
1983	Fin du traitement au sulfate de cuivre .	
2003	Les produits de traitement utilisés sont : <ul style="list-style-type: none"> - Créosote, - CCA. 	

B. Description des sols prélevés lors de l'ESR de SOGREAH

Source : ESR SOGREAH, 2004

Sondage	Méthode de forage	Niveau d'eau (m)	Profondeur (m)	Lithologie et observations organoleptiques	Prélèvements
S1 ₀	Tarière		0 à 0,6	Remblais (terre brune + graviers cm) : forte odeur de créosote	S1 0,05 m
			Refus à 0,6	Présence d'une dalle de béton	
S1	Tarière		0 à 1,4	Remblais (terre brune + graviers cm) : forte odeur de créosote	S1 1,5 m
			1,4 à 1,5	Dalle de béton ou blocs	
			1,5 à 1,8	Terre très huileuse, noire, très forte odeur de créosote	
			1,8 à 2,5	Argile sableuse jaune	
			Refus à 2,5	Présence d'une dalle de béton	
S1b	Tarière		0 à 1,4	Remblais (terre noire + graviers, morceaux de briques) forte odeur de créosote	S1b 1,3 m
			1,4 à 2,3	Terrain sablo-argileux marron, légère odeur de créosote	
			2,3 à 3	Alluvions (matrice sablo-argileuse + graviers ronds centimétriques)	
S2	Tarière		0 à 0,6	Remblais (matrice argilo-sableuse brune + graviers cm) (Dépôts verts en surface de la dalle imperméabilisée)	S2 2-3 m
			0,6 à 2	Matrice argilo-sableuse brune	
			2 à 3	Matrice sableuse jaune	
S3	Tarière		0 à 0,7	Remblais (graviers + terre)	S3 2-3 m
			0,7 à 2	Alluvions (terre brune + galets rond cm et infracm)	
			2 à 3	Sable légèrement argileux gris clair devenant de plus en plus argileux en profondeur	

Sondage	Méthode de forage	Niveau d'eau (m)	Profondeur (m)	Lithologie et observations organoleptiques	Prélèvements
S4	Tarière		0 à 1,3	Alluvions (terre brun-gris avec des galets cm) Dépôts verdâtres en surface	S4 0,5
			1,3 à 3	Matrice argilo-sableuse sans graviers	S4 2-3 m
S5	Tarière		0 à 0,4	Remblais	
			0,4 à 2	Graviers d'alluvions cm à supracm avec très peu de matrice	S5 1m
			2 à 3	Matrice sablo-argileuse marron gris	
			3 à 4,5	Matrice sablo-argileuse + graviers en quantité croissante avec la profondeur	S5 4-4,5 m
			Refus à 4,5	Densité de graviers trop importante	

VERSION PROJET

Caphéine



D. Mode opératoire des extractions séquentielles réalisées et résultats

VERSION PROJET

Caphéine



VERSION PROJET



Etape	Fraction extraite	pH	Réactif utilisé	Préparation du réactif	Conditions expérimentales
I	Soluble	5,7	Eau ultrapure		1 g d'échantillon + 20 mL d'eau ultrapure. Agitation 30 min
II	Echangeable	5	Nitrate de magnésium 1M	25,641 g $Mg(NO_3)_2$ dans 100 mL d'eau ultrapure	Résidu + 5 mL de la solution à 1M. Agitation 2 h
III	Acido-soluble	4,5	Acétate de sodium / Acide acétique	8,203 g d'acétate de sodium + ajout de 10 mL d'acide acétique dans 100 mL d'eau ultrapure	Résidu + 10 mL de solution. Agitation 5 h
IV a	Réductible : oxydes de manganèse	3,5	Chlorure d'hydroxylammonium	0,6949 g NH_2OH HCl dans 100 mL d'eau ultrapure	Résidu + 10 mL de solution. Agitation 30 min
IV b	Réductible : oxydes de fer amorphes	3	Solution d'oxalate d'ammonium 0,2 M / Acide oxalique 0,2M	5,6844 g $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 5,0428 g $H_2C_2O_4 \cdot H_2O$ dans 200 mL d'eau ultrapure	Résidu + 10 mL de solution. Agitation dans l'obscurité pendant 4 h
IV c	Réductible : oxydes de fer cristallins	2,25	Solution d'oxalate d'ammonium 0,2 M / Acide oxalique 0,2M / Acide ascorbique 0,1 M	5,6844 g $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 5,0428 g $H_2C_2O_4$ 3,5226 g $C_6H_8O_6$ dans 200 mL d'eau ultrapure	Résidu + 10 mL de solution. Agitation 30 min à 85 °C
V a	Oxydable : matières organiques		Eau oxygénée 35 %		Résidu + 8 mL d'eau oxygénée à chaud (40 – 50 °C), agitation pendant 30 min
V b	Oxydable : sulfures		Acide nitrique 7 N	Solution HNO_3 14 N + eau ultrapure à volumes égaux	Résidu + 10 mL. Agitation pendant 7 heures à chaud (70 – 80 °C)
VI	Résiduelle		HCl + HNO_3 + HF	6 mL HCl + 2 mL HNO_3 + 2 mL HF dans 50 mL d'eau ultrapure	10 mL de solution. Minéralisation sur plaques chauffantes jusqu'à évaporation



Résultats

Phase	Soluble	Echangeable	Acido-soluble	Réductible : oxydes de manganèse	Réductible : oxydes de fer amorphes	Réductible : oxydes de fer cristallins	Oxydable : matières organiques	Oxydables : sulfures	Résiduelle
M1	4	3,6	28,8	2,6	48,6	5,4	X	6,9	X
M2	4,4	3,7	26,6	2,8	45,3	6,4	1,3	9,5	X



E. Résultats expérimentaux et modélisés des expériences en batch

(mol/L)	S/L = 100 g/L			S/L = 500 g/L		
	M1	M2	Modélisé	M1	M2	Modélisé
pH	8,93	8,87	8,16	8,62	8,90	7,99
[C]	$1,40 \times 10^{-3}$	$6,48 \times 10^{-4}$	$7,65 \times 10^{-4}$	$1,21 \times 10^{-3}$	$8,91 \times 10^{-4}$	$5,41 \times 10^{-4}$
[Cl]	$1,13 \times 10^{-4}$	$8,18 \times 10^{-3}$	$1,00 \times 10^{-3}$	$6,21 \times 10^{-4}$	$8,20 \times 10^{-3}$	$1,00 \times 10^{-3}$
[Na]	$2,09 \times 10^{-4}$	$2,17 \times 10^{-4}$	$1,19 \times 10^{-3}$	$3,26 \times 10^{-4}$	$3,78 \times 10^{-4}$	$2,64 \times 10^{-3}$
[Fe]	$<3,5 \times 10^{-7}$	$<3,5 \times 10^{-7}$	$2,57 \times 10^{-8}$	$<3,5 \times 10^{-7}$	$<3,5 \times 10^{-7}$	$2,53 \times 10^{-8}$
[Ca]	$5,24 \times 10^{-4}$	$2,40 \times 10^{-3}$	$9,19 \times 10^{-4}$	$1,15 \times 10^{-3}$	$2,99 \times 10^{-3}$	$2,15 \times 10^{-3}$
[As]	$1,67 \times 10^{-5}$	$5,86 \times 10^{-6}$	$7,14 \times 10^{-6}$	$1,62 \times 10^{-5}$	$6,74 \times 10^{-6}$	$2,63 \times 10^{-6}$
[Si]	--	--	$1,07 \times 10^{-4}$	--	--	$1,06 \times 10^{-4}$
[As sorbed]	$3,09 \times 10^{-4}$	$3,20 \times 10^{-4}$	$3,44 \times 10^{-4}$	$1,61 \times 10^{-3}$	$1,62 \times 10^{-3}$	$1,73 \times 10^{-3}$
Total [As]	$3,26 \times 10^{-4}$	$3,26 \times 10^{-4}$	$3,51 \times 10^{-4}$	$1,63 \times 10^{-3}$	$1,63 \times 10^{-3}$	$1,76 \times 10^{-3}$

