
Mise en application des outils développés dans Caphéine : Site 5 fabrication d'engrais en contexte calcarénitique

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

Mars 2012

Mise en application des outils développés dans Caphéine : Site 5

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



Coordinateur du projet : Valérie Guérin (BRGM)

Rédacteurs :

- Valérie Guérin, Elicia Verardo, Philippe Bataillard (BRGM)

Ont également collaboré à ce guide :

- Céline Blanc et Hubert Leprond (BRGM)

Sommaire

1. Introduction	9
1.1 Problématique contexte	9
1.2 Objectifs et livrables du projet CAPHEINE	10
1.3 Objectifs du présent guide et place dans la méthodologie	10
1.4 Limites du guide	11
2. Contexte et problématique du site 5	12
2.1 Contexte	12
2.2 Problématique	15
3. Résumé des méthodes mises en œuvre sur le site 5	17
4. Caractérisation de la mobilité des ETM dans la zone non saturée du sol	19
4.1 Lixiviation	19
4.1.1 Objectif de l'expérience.....	19
4.1.2 Matériels et méthodes	19
4.1.3 Résultats	20
4.2 Essai de Capacité de Neutralisation acido-basique (CNAB)	21
4.2.1 Objectif de l'expérience.....	21
4.2.2 Matériels et méthodes	21
4.2.3 Résultats	22
4.3 Essai de modification de l'EH	25
4.3.1 Objectif de l'expérience.....	25
4.3.2 Matériels et méthodes	26
4.3.3 Résultats	26
5. Critique de résultats	31

6. Références.....	33
A. Analyses des lixiviats de la CNAB	37
B. Analyses des lixiviats de l'expérience de réduction des sols et de lixiviation classique : sol T	39
C. Analyses des lixiviats de l'expérience de réduction des sols et de lixiviation classique : sol S	43

Illustration

Liste des figures

Figure 1 - Lien entre les différents guides CAPHEINE.....	11
Figure 2 - Identification des zones à risque sur le site 5 (Hubé et al., 2008).....	13
Figure 3 - Identification d'un impact des eaux souterraines au droit du le site 5 (Hubé et al., 2010) .	14
Figure 4 - Mode de réutilisation possible des terres polluées sur le site 5 (Hubé et al., 2008).....	15
Figure 5 - Capacité de neutralisation acide-base du sol S.....	22
Figure 6 - Fraction massique de zinc lixivié en fonction du pH - CNAB – Sol S	23
Figure 7 - Fraction massique d'arsenic lixivié en fonction du pH - CNAB – Sol S.....	24
Figure 8 - Fraction massique de plomb lixivié en fonction du pH - CNAB – Sol S.....	24
Figure 9 - Fraction massique de Cadmium lixivié en fonction du pH - CNAB – Sol S.....	25
Figure 10 - Fraction massique de Zinc lixivié en fonction du potentiel redox – Sol T	27
Figure 11 - Fraction massique d'arsenic lixivié en fonction du potentiel redox – Sol T.....	27
Figure 12 - Fraction massique de Plomb lixivié en fonction du potentiel redox – Sol T.....	28
Figure 13 - Fraction massique de Cadmium lixivié en fonction du potentiel redox.....	28
Figure 14 : Fraction massique de zinc lixivié en fonction du potentiel redox – Sol S.....	29
Figure 15 : Fraction massique d'arsenic lixivié en fonction du potentiel redox – Sol S.....	29
Figure 16 : Fraction massique de plomb lixivié en fonction du potentiel redox – Sol S	30
Figure 17 : Fraction massique de cadmium lixivié en fonction du potentiel redox – Sol S	30

Liste des tableaux

Tableau 1 - Résumé des caractérisations et expérimentations mises en place d'un point de vue chimique	17
Tableau 2 - Analyses réalisées sur le lixiviat – lixiviation classique	20
Tableau 3 - Fractions massiques des constituants lixiviés à partir du sol T – lixiviation classique	20
Tableau 4 - Fractions massiques des constituants lixiviés à partir du sol S – lixiviation classique	21
Tableau 5 - Analyses réalisées sur le lixiviat – essai CNAB	22
Tableau 6 - Analyses réalisées sur le lixiviat- essai à E_H réduit	26
Tableau 7 - Potentiel redox des sols en fonction des expériences réalisées	26
Tableau 8 - Analyses à réaliser sur les sols initiaux et les culots en fin d'expériences en vue d'une modélisation des expériences	32
Tableau 9 - Concentration des constituants dans la solution d'extraction – expérience CNAB	37
Tableau 10 - Fractions massiques des constituants lixiviés – expérience CNAB	38
Tableau 11 - Concentration des constituants dans la solution d'extraction – lixiviation classique – sol T	39
Tableau 12 - Fraction massiques des constituants lixiviés – lixiviation classique – sol T	39
Tableau 13 - Concentration des constituants dans la solution d'extraction – témoin – sol T	40
Tableau 14 - Fraction massiques des constituants lixiviés – témoin – sol T	40
Tableau 15 - Concentration des constituants dans la solution d'extraction – expérience de réduction – sol T	41
Tableau 16 - Concentration des constituants dans la solution d'extraction – expérience de réduction – sol T	41
Tableau 17 - Concentration des constituants dans la solution d'extraction – lixiviation classique – sol S	43
Tableau 18 - Fraction massiques des constituants lixiviés – lixiviation classique – sol S	43
Tableau 19 - Concentration des constituants dans la solution d'extraction – témoin – sol S	44
Tableau 20 - Fraction massiques des constituants lixiviés – témoin – sol S	44
Tableau 21 - Concentration des constituants dans la solution d'extraction– expérience de réduction – sol S	45
Tableau 22 - Fraction massiques des constituants lixiviés– expérience de réduction – sol S	45

Acronymes

BRGM : Bureau de Recherches Géologiques et Minières

CAPHEINE : CARactérisation des PHENomènes de transfert en zone INsaturée des Eléments traces

CEC : Capacité d'Echange Cationique

CBD : Citrate-Bicarbonate-Dithionite

DRX : Diffractométrie de Rayons X

EDF : Electricité de France

ETM : Eléments Traces Minéraux

INERIS : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques

ZNS : Zone Non Saturée



1. Introduction

1.1 Problématique contexte

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

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

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

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

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

1.2 Objectifs et livrables du 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 5 en les replaçant dans le contexte et la problématique du site.

Le lien entre ce guide et les guides techniques est explicité sur la Figure 1.

2. Contexte et problématique du site 5

2.1 Contexte

Le site du crassier et de l'usine du site 5 avait été identifié au début du programme comme un candidat potentiel pour le projet. Écarté dans un premier temps, l'opportunité de mettre en œuvre certains des outils identifiés dans CAPHEINE se présente alors que la réhabilitation du site devrait être prochainement engagée.

Cette usine de fabrication d'engrais minéraux (azotés, phosphatés), dont l'activité a débuté il y a plus de 100 ans, a fait appel au cours de son histoire à différents procédés induisant la production d'acide sulfurique par grillage de sulfures (oxydation thermique de la pyrite avec ses impuretés). Son activité a engendré le rejet atmosphérique des gaz de grillage de la pyrite par des cheminées sur site et au-delà. Les déchets de la production d'engrais (résidus de grillage de la pyrite et des résidus de neutralisation) ont été déposés ou enterrés au droit site.

Différentes campagnes d'investigations sur les sols ont été menées sur le site de Rassuen et ont permis d'identifier la présence de sols constitués de résidus de grillage de la pyrite, riches en éléments traces (arsénopyrite (Arsenic, As), blende (Zinc, Zn), chalcopryrite (Cuivre, Cu), galène (Plomb, Pb), ...etc.). La localisation des zones présentant de fortes teneurs pouvant engendrer un risque pour les populations et l'environnement a ainsi pu être appréciée sur la base de ces investigations (Figure 2) (Hubé et al., 2008).

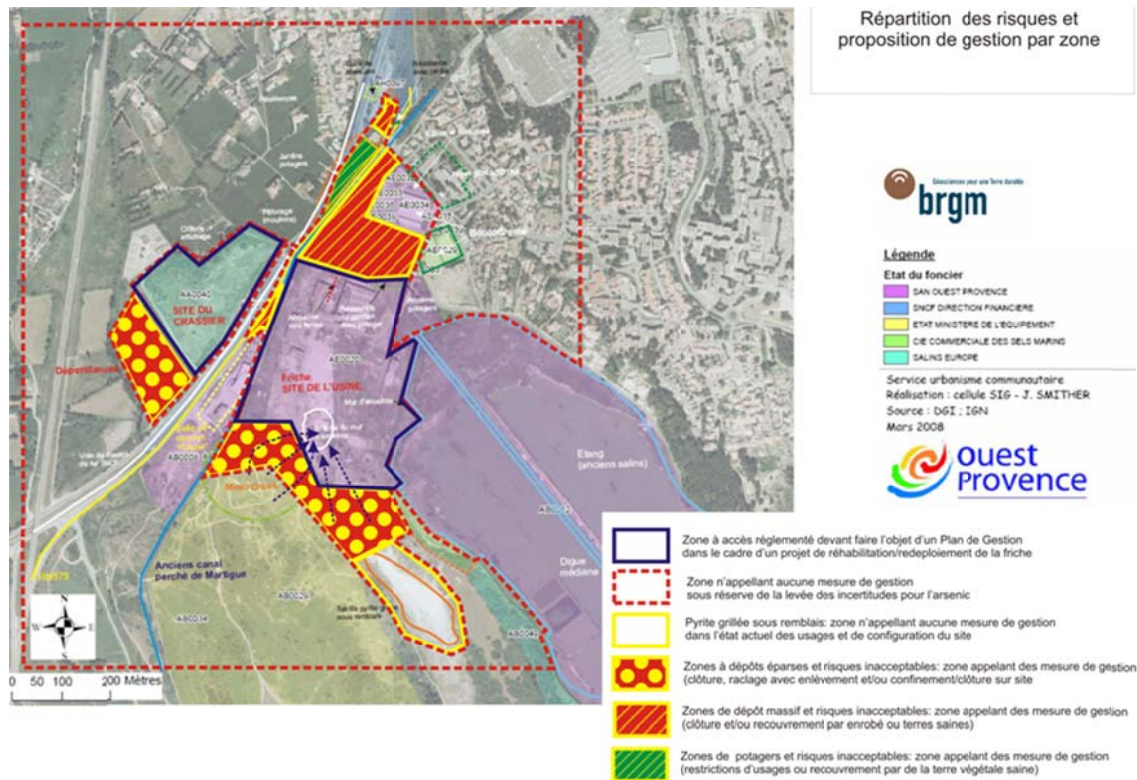


Figure 2 - Identification des zones à risque sur le site 5 (Hubé et al., 2008)

Au niveau du site, on observe la présence de nappes perchées discontinues des calcarénites du Miocène. Ces nappes présentent un niveau statique au droit du site de l'usine de 1 à 3 m, avec un écoulement globalement vers l'Est (effet de drainage par les salins situé à proximité).

Les eaux sont fortement minéralisées (conductivité électrique > 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$), le pH est basique ou proche de la neutralité avec des conditions nettement oxydantes.

Le suivi de la qualité des eaux sur 3 piézomètres du site (Figure 3) montre une pollution des eaux souterraines par les métaux et des composés ioniques. Les trois forages montrent des différences notoires de signatures chimiques selon la position des ouvrages :

- RAS7 situé en aval direct du crassier Nord et en amont du site de l'usine est marqué par de fortes concentrations en arsenic et en zinc,
- RAS3, situé en aval du site de l'usine est marqué par de fortes concentrations en ammonium NH_4^+ ,

2.2 Problématique

Les sources de pollution sont principalement localisées dans la Zone Non Saturée (ZNS). La compréhension des phénomènes chimiques et hydrauliques qui la caractérisent est donc indispensable pour déterminer l'existence d'un risque à plus ou moins long terme pour les eaux souterraines. Le calcul de ce dernier doit se faire en tenant compte des usages actuels, mais aussi des possibles changements d'usage, et/ou des modifications physico-chimiques éventuelles du site d'étude. Pour mieux apprécier les risques au regard de l'usage du site, il est nécessaire de disposer d'un nombre suffisant de données hydriques et chimiques qui peuvent nécessiter des essais sur site et de laboratoire.

Le site 5 fait l'objet d'une convention de recherche et développement entre l'EPAD Ouest Provence, le BRGM et Treize Développement visant à « l'élaboration d'un plan de gestion et de reconversion urbaine de la friche industrielle ».

Parmi les solutions de gestion envisagées on peut citer : le recouvrement, la mise en dépôt, l'utilisation en matériaux de construction (sous-couche routière (Figure 4), ...etc.), toutes options qui demande une évaluation du potentiel de relargage des matériaux selon les conditions de milieu qui prévaudront à l'endroit défini pour leur stockage.

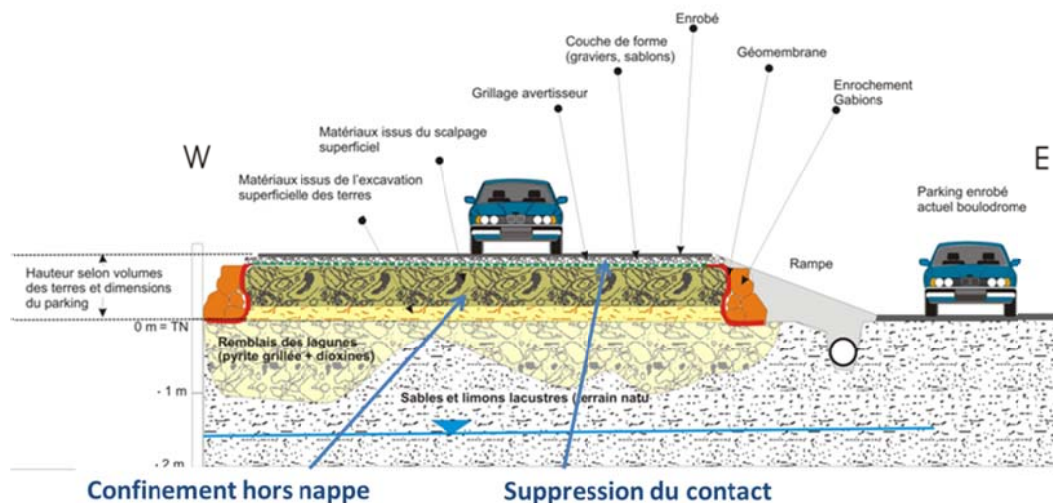


Figure 4 - Mode de réutilisation possible des terres polluées sur le site 5 (Hubé et al., 2008)

Pour conforter les possibilités de gestion de ces résidus, des essais de lixiviation simulant des modifications de pH ou d'Eh du milieu seront réalisés et une modélisation simplifiée des mécanismes géochimiques impliqués sera réalisée. Ces essais auront pour objet d'évaluer quelles pourraient être les conséquences d'une modification des conditions physico-chimiques du milieu suite à une excavation des matériaux.



3. Résumé des méthodes mises en œuvre sur le site 5

Sur le site 5, seules des caractérisations chimiques relevant du guide « Caractérisation de la mobilité des éléments traces minéraux dans la zone non saturée du sol : diagnostic du site » (Bataillard et al., 2012) ont été mises en œuvre (Tableau 1).

Tableau 1 - Résumé des caractérisations et expérimentations mises en place d'un point de vue chimique

	Niveau	Paramètres acquis / Expériences réalisées	Informations fournies
Caractérisation de la mobilité des ETM dans les conditions actuelles du site	2	Essai de lixiviation selon la norme XP CEN ISO/TS 21268-2	Potentiel de rétention des ETM
Caractérisation de la mobilité des ETM suite à une modification des conditions physico-chimique	3	<ul style="list-style-type: none"> - Capacité de Neutralisation Acide et Basique (CNAB) selon la norme XP CEN/TS 15364 - Réduction du potentiel redox (Eh) du sol 	<ul style="list-style-type: none"> - Etude du comportement à la lixiviation lors de la réduction (milieu acide) et de l'augmentation (milieu basique) du pH - Etude du comportement à la lixiviation lors de la réduction du potentiel redox du sol



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

Les essais et caractérisations proposés ici ont pour objet d'aller au-delà d'une spatialisation 3D de la contamination du site et d'explorer les paramètres majeurs des matériaux de la ZNS susceptibles de contrôler la mobilité des ETM.

Le but de ces expériences de laboratoire est d'évaluer la capacité de relargage de la source de pollution et d'identifier les principaux mécanismes responsables du relargage des éléments traces minéraux considérés sur le site.

Ces expériences permettront d'aller plus loin dans la compréhension du fonctionnement du site et pourront également être une aide à la décision pour le choix d'une technique de remédiation, en ciblant plus précisément ce sur quoi il faut agir pour éliminer le transfert des contaminants.

Les échantillons étudiés sont prélevés dans les zones susceptibles de présenter un risque de transfert. Les deux zones identifiées sont les sols situés au niveau du terril situé à l'ouest de l'usine (Sol T ; dépôt pluri métrique de résidus de pyrite grillée très hétérogène) et les sols situés en surface sur une zone dénué de végétation (Sol S) au niveau de la friche industrielle.

4.1 Lixiviation

4.1.1 Objectif de l'expérience

Sur les sols T et S une lixiviation est réalisée selon la norme XP CEN ISO/TS 21268-2. L'objectif de l'essai de lixiviation est de quantifier la mobilité des espèces chimiques présentes dans la matrice solide dans un lixiviant donné. Les stocks d'ETM potentiellement mobilisables des sols présents sur sites, dans les conditions environnementales actuelles, pourront être estimés. Une comparaison pourra être menée avec les essais de lixiviation présentés par la suite qui simulent des modifications de paramètres contrôlant la mobilité des ETM.

4.1.2 Matériels et méthodes

Le principe de cette mesure consiste à mettre en contact quelques g de l'échantillon avec une solution contenant 0,001 M de CaCl_2 . Toutefois, le CaCl_2 est remplacé dans cette étude par du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ afin d'éviter les phénomènes de complexation possible du Cl avec le Cd.

La lixiviation se fait en 2 étapes :

- 1- Lixiviation ;
- 2- Séparation liquide-solide.

L'ensemble des flacons utilisés est préalablement lavé à l'acide nitrique 10% puis rincé à l'eau déminéralisée. Les mesures sont effectuées dans un rapport L/S de 10 avec une prise minimum de 30 g d'échantillon équivalent sec et 300 mL de lixiviant. Les flacons sont fermés et sous agitation constante pendant 24 h. Une mesure du pH, du EH et de la conductivité est réalisée après avoir laissé le mélange reposer pendant 15 minutes. La séparation liquide-solide est réalisée en laissant les solides en suspension décanter pendant 24h.

Les analyses suivantes sont réalisées afin d'évaluer les concentrations des constituants dans la solution d'extraction (Tableau 2) :

Tableau 2 - Analyses réalisées sur le lixiviat – lixiviation classique

Nature	Analyses
Lixiviat	ETM : Zn, Pb, Cd, As, Cu, ... (selon problématique étudiée)
	Eléments majeurs : (Ca, Na, K, Mg, Fe, Mn, Al, Si
	Anions : (SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , orthophosphate)
	Phosphore
	Dosage du carbone organique dissous

4.1.3 Résultats

Les fractions massiques des constituants lixiviés à partir du sol du T sont présentées dans le tableau suivant (Tableau 3).

Les fractions massiques des constituants lixiviés à partir du sol S sont présentées Tableau 4.

Tableau 3 - Fractions massiques des constituants lixiviés à partir du sol T – lixiviation classique

Eh (mV)	391.02
pH	7.45
Cd (µg/kg)	5.56
Fe (mg/kg)	0.53
Mn (µg/kg)	1407.84
Pb (µg/kg)	1.72
Zn (µg/kg)	299.45
As (µg/kg)	42.10

Tableau 4 - Fractions massiques des constituants lixiviés à partir du sol S – lixiviation classique

Eh (mV)	471.44
pH	7.31
Cd ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	12.65
Fe (mg/kg)	0.20
Mn ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	5426.26
Pb ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1.55
Zn ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	197.75
As ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	399.55

Les fractions massiques de constituants lixiviés pourront être comparées à celles obtenues lors des expériences de lixiviations simulant des modifications de pH et de EH. Le temps de contact entre le lixiviant et le sol lors d'une lixiviation classique est de 24h. Les résultats pourront aussi être comparés avec les échantillons de sols lixiviés pendant une période de 29 jours.

4.2 Essai de Capacité de Neutralisation acido-basique (CNAB)

4.2.1 Objectif de l'expérience

Sur le sol S une mesure de la capacité de neutralisation acido-basique est réalisée selon la norme XP CEN/TS 15364. Cette norme permet de déterminer la Capacité de Neutralisation Acide et Basique (CNAB) d'un échantillon par ajout d'acide ou de base de normalité croissante. Initialement dédiée à la caractérisation des déchets, nous proposons de l'utiliser dans le cas d'échantillons de sols pour caractériser l'influence du pH sur la lixiviation des ETM. Cette expérience permettra d'estimer la mobilité des ETM suite à d'éventuels changements de conditions physico-chimiques du milieu. Ce test est particulièrement pertinent pour évaluer une sensibilité de sols, que l'on laisserait en place, à des modifications de leur environnement.

4.2.2 Matériels et méthodes

La fiche technique n°3 en annexe D du guide « Caractérisation de la mobilité des ETM dans la zone non saturée du sol » (Bataillard et al., 2012) présente cette méthode.

Les analyses réalisées afin d'évaluer les concentrations des constituants dans la solution d'extraction sont présentées dans le tableau suivant (Tableau 5).

Tableau 5 - Analyses réalisées sur le lixiviat – essai CNAB

Nature	Analyses
Lixiviat	ETM : Zn, Pb, Cd, As, Cu, ... (selon problématique étudiée)
	Eléments majeurs : (Ca, Na, K, Mg, Fe, Mn, Al, Si)
	Anions : (SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , orthophosphate)
	Phosphore
	Dosage du carbone organique dissous

4.2.3 Résultats

La consommation d'acide et de base nécessaire pour abattre ou augmenter le pH du sol S est présentée sur la figure suivante (Figure 5).

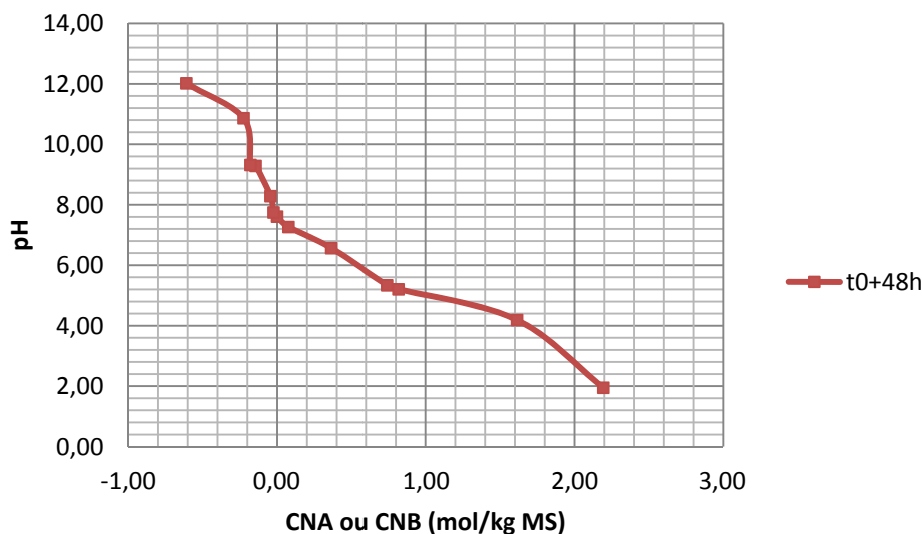


Figure 5 - Capacité de neutralisation acide-base du sol S

Le pH imposé par le sol en contact avec de l'eau déminéralisée est neutre (pH 7,6). Le sol S présente, pour des pH très basiques, entre 11 et 12, une forte capacité de neutralisation basique. Entre pH 7,5 et pH 11, le sol présente un faible pouvoir tampon.

Entre pH 7,5 et pH 4, le sol étudié présente une forte capacité de neutralisation acide. Pour des pH plus faibles, entre 4 et 2, le sol présente un faible pouvoir tampon.

Les fractions massiques (en $\mu\text{g}/\text{kg}$) des constituants lixiviés en fonction du pH sur le sol S sont présentées sur les figures suivantes pour respectivement le zinc, l'arsenic le plomb et le cadmium (Figure 6, Figure 7, Figure 8, Figure 9). Les résultats d'analyse sont donnés en annexe A.

Pour des pH inférieur à 6,5 la quantité de zinc mobilisable augmente rapidement. Ce relargage est probablement lié à la dissolution des hydroxydes d'aluminium qui est maximale entre pH 4 et pH 5 et à la dissolution des carbonates.

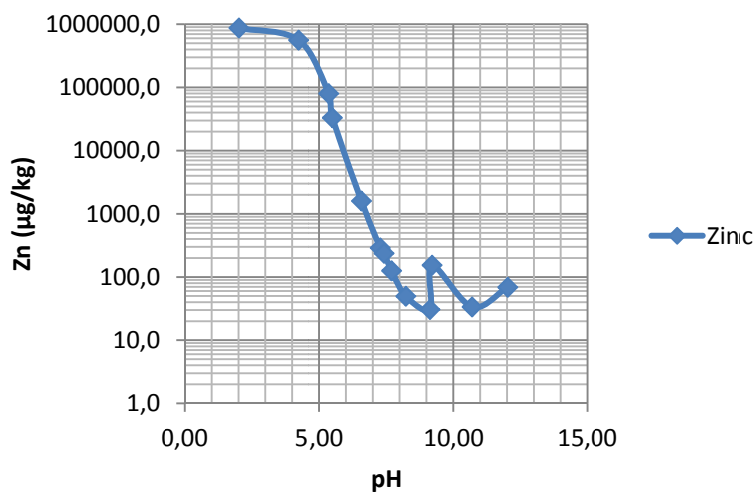


Figure 6 - Fraction massique de zinc lixivié en fonction du pH - CNAB – Sol S

La quantité d'arsenic lixiviable augmente lorsque le pH diminue de pH 7,3 à pH 2. Pour des pH basique, entre 7,7 et 12 la quantité d'arsenic lixivié augmente légèrement.

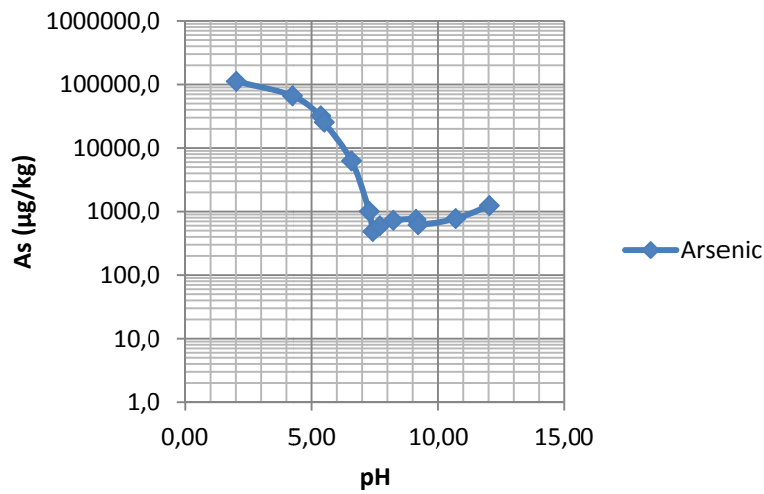


Figure 7 - Fraction massique d'arsenic lixivié en fonction du pH - CNAB – Sol S

Le plomb est d'autant plus mobilisable dans le sol étudié lorsque le pH de la solution est acide. Pour des pH basiques la fraction de plomb lixiviable augmente légèrement mais de manière non linéaire.

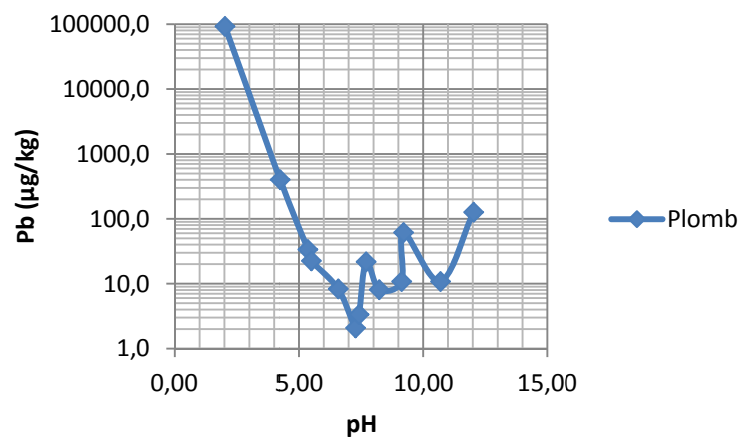


Figure 8 - Fraction massique de plomb lixivié en fonction du pH - CNAB – Sol S

La fraction massique de cadmium lixivié augmente rapidement lorsque la solution est acidifiée (pH inférieur à 7,6). Aussi le cadmium est moins mobilisable pour des pH basique compris entre 7.6 et 12.

La réalisation de cet essai sera subordonnée aux choix de remédiation qui seront effectués et à la qualité des matrices. Si un confinement venait à être envisagé, l'essai pourrait être réalisé soit :

- sur la fraction des matériaux excavés vouée à être stockée et qui présente a priori la plus forte sensibilité au redox (approche maximisante de la mobilisation éventuelle) ;
- sur un échantillon composite plus représentatif de la composition moyenne des matériaux qui seront confinés.

4.3.2 Matériels et méthodes

La fiche technique n°4 en annexe D du guide « Caractérisation de la mobilité des ETM dans la zone non saturée du sol » (Bataillard et al., 2012) présente cette méthode.

Les analyses réalisées afin d'évaluer les concentrations des constituants dans la solution d'extraction sont présentées dans le tableau suivant (Tableau 6).

Tableau 6 - Analyses réalisées sur le lixiviat- essai à E_H réduit

Nature	Analyses
Lixiviat	ETM : Zn, Pb, Cd, As, Cu, ... (selon problématique étudiée)
	Eléments majeurs : (Ca, Na, K, Mg, Fe, Mn, Al, Si
	Anions : (SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , orthophosphate)
	Phosphore
	Dosage du carbone organique dissous

4.3.3 Résultats

Les fractions massiques lixiviable des sols T et S sont présentées en fonction du potentiel redox. Le potentiel redox est celui des deux sols étudiés lors de trois expériences différentes : la première est la lixiviation classique, la deuxième correspond au témoin de l'expérience de réduction des sols (même condition opératoire mais pas d'ajout de matière organique) et la troisième est l'expérience de réduction des sols. Le potentiel redox des sols en fin d'expérience pour chacune d'entre elles est présenté dans le tableau suivant (Tableau 7).

Tableau 7 - Potentiel redox des sols en fonction des expériences réalisées

Sols	Potentiel redox (mV)		
	Lixiviation classique	Témoins	Sols réduits
T	391	369	136
S	471	413	175

Sol T

Les fractions massiques (en $\mu\text{g}/\text{kg}$) des constituants lixiviés en fonction du pH sur le sol T sont présentées sur les figures suivantes (Figure 13, Figure 12, Figure 10, Figure 11).

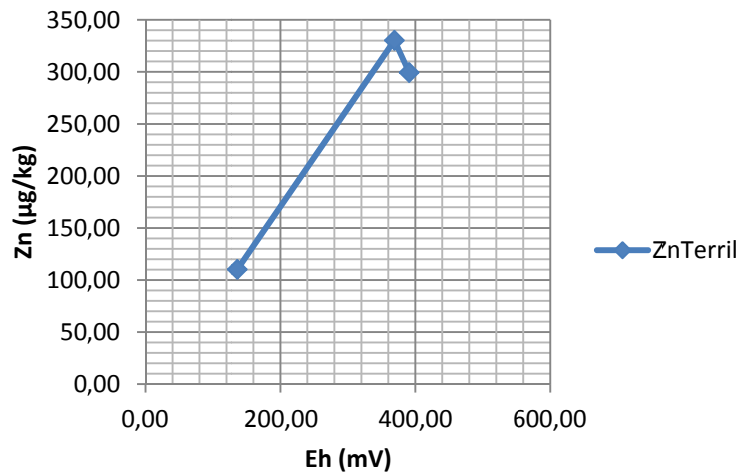


Figure 10 - Fraction massique de Zinc lixivié en fonction du potentiel redox – Sol T

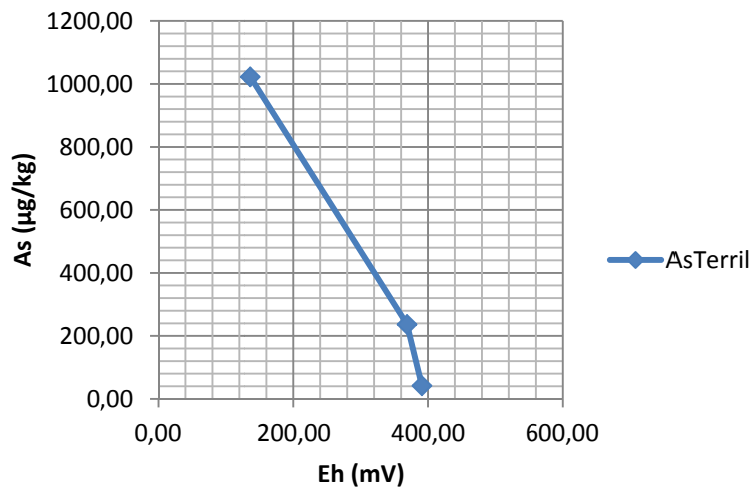


Figure 11 - Fraction massique d'arsenic lixivié en fonction du potentiel redox – Sol T

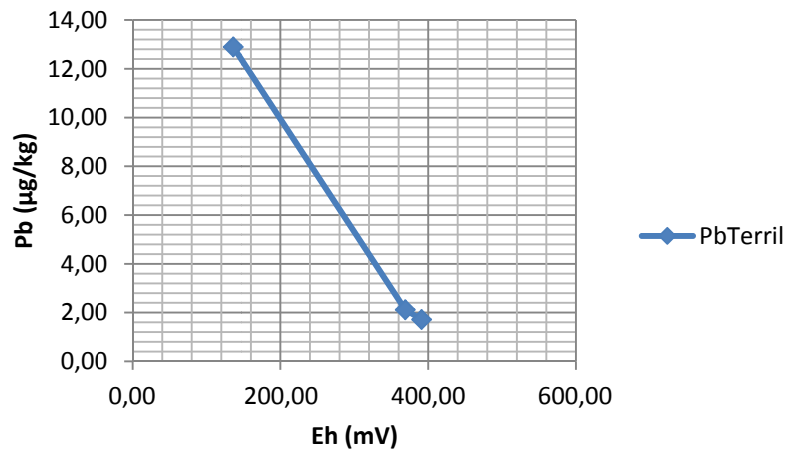


Figure 12 - Fraction massique de Plomb lixivié en fonction du potentiel redox – Sol T

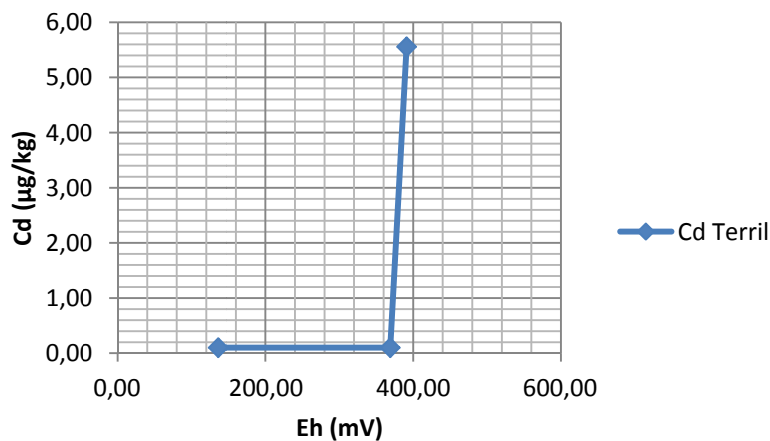


Figure 13 - Fraction massique de Cadmium lixivié en fonction du potentiel redox

On enregistre une augmentation de la part lixiviable du plomb avec la diminution du potentiel redox de 171 %.

Des conditions réductrices favorisent la fixation du zinc et du cadmium. Au contraire la mobilité de l'arsenic et du plomb est favorisée en conditions réductrices. La fixation du cadmium est importante dès que le potentiel redox est diminué de 20 mV alors que pour le zinc la baisse du potentiel redox doit être plus importante pour diminuer la part lixiviable de ce composé.

Sol S

Les fractions massiques (en $\mu\text{g}/\text{kg}$) des constituants lixiviés en fonction du pH sur le sol S sont présentées sur les figures suivantes (Figure 14, Figure 15, Figure 16, Figure 17).

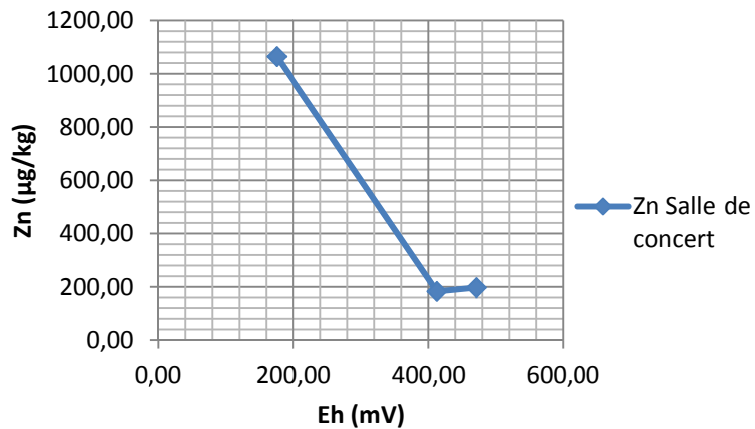


Figure 14 : Fraction massique de zinc lixivié en fonction du potentiel redox – Sol S

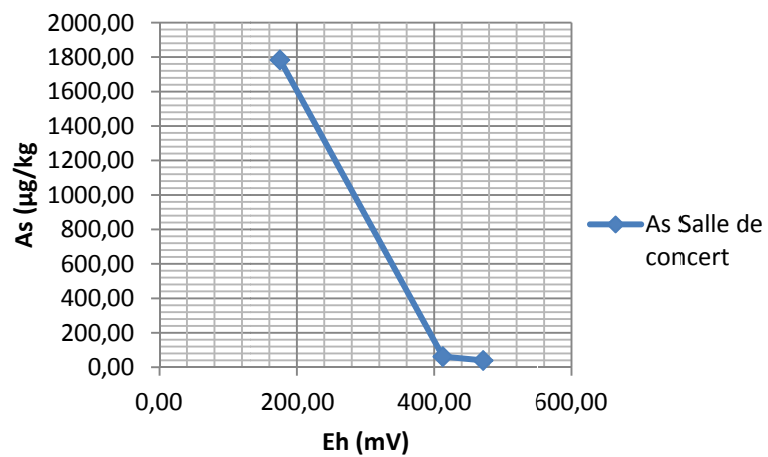


Figure 15 : Fraction massique d'arsenic lixivié en fonction du potentiel redox – Sol S

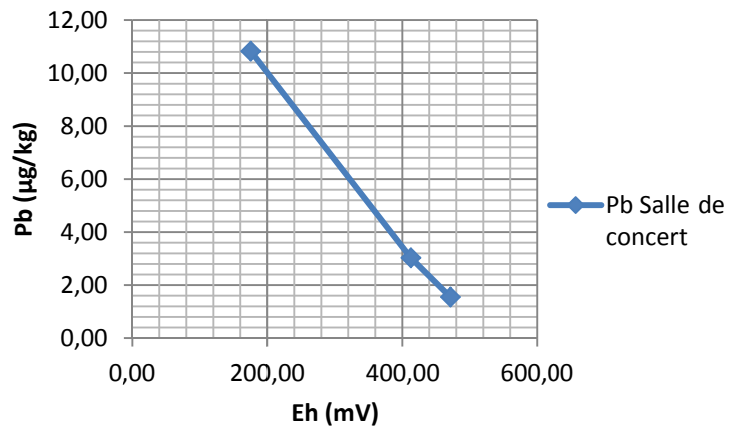


Figure 16 : Fraction massique de plomb lixivié en fonction du potentiel redox – Sol S

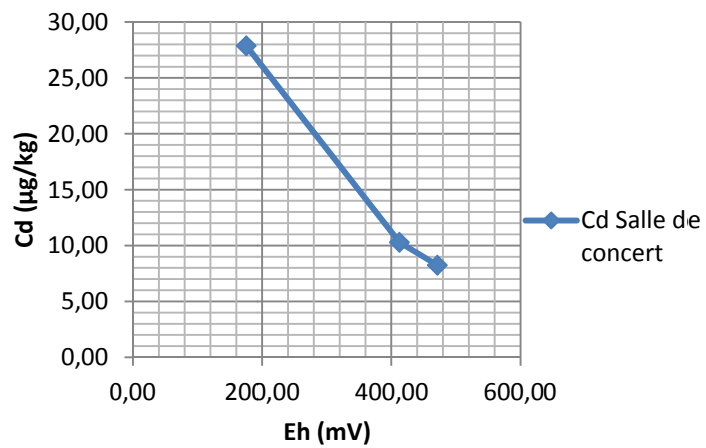


Figure 17 : Fraction massique de cadmium lixivié en fonction du potentiel redox – Sol S

Pour le sol S, des conditions réductrices favorisent la mobilité pour l'ensemble des ETM étudiés (zinc, arsenic, plomb et cadmium).

5. Critique de résultats

Pour les deux types de sols étudiés, les solutions de gestion envisagée sont différentes, on n'a donc pas réalisé les mêmes essais.

Pour le sol S 3 options sont envisagées :

- laisser les sols en place en les recouvrants ;
- les utiliser en sous couche routière ;
- les confiner.

Aussi a-t-on réalisé sur ces sols :

- des essais CNAB pour évaluer leur résilience face à des changements des conditions de milieu (acidifications liées aux pluies à l'installation d'un couvert végétal, ...)
- des essais E_H réducteur pour évaluer la modification des conditions physico-chimique sur la mobilité des ETM.

Pour le sol T (un terril) seule l'option de confinement a été retenue et donc seul l'essai E_H réducteur a été réalisé.

Pour le sol S, les quantités de zinc, d'arsenic, de plomb et de cadmium lixivié lors de la lixiviation classique sont respectivement de 197,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 399,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 1,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ et 12,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ pour un temps de contact de 24h.

L'échantillon qui n'a subi ni ajout d'acide, ni ajout de base présente des quantités de zinc, d'arsenic, de plomb et de cadmium lixivié de 237,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 485,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 3,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ et 12,65 $\mu\text{g}/\text{kg}$ pour un temps de contact de 72h. Cela met en évidence qu'un contact prolongé entre le sol et le lixiviant augmente la fraction massique de constituant lixivié.

L'essai CNAB a montré que le sol S pourrait être sensible à une acidification du milieu i.e. cela pourrait engendrer une mobilité accrue des ETM. Aussi, dans le cadre des techniques de remédiation envisagées, il sera nécessaire de prendre en compte l'importance de la mobilité des ETM étudiés (zinc, arsenic, cadmium et plomb) lorsque les conditions du milieu deviennent acides. Il pourrait s'avérer nécessaire de chauler le sol S si ce dernier était laissé en place ou utilisé en matériaux de construction (sous-couche routière par exemple) pour limiter la mobilité des ETM.

Le mode de gestion par encapsulation favorise le passage en milieu réducteur des sols. Pour le sol T une encapsulation favorisera la mobilité de l'arsenic et du plomb alors qu'il favorisera la fixation du zinc et du cadmium. Pour le sol S, ce mode de gestion favorisera la mobilité de l'ensemble des ETM étudiés (zinc, arsenic, plomb et cadmium).

Les conséquences environnementales d'une encapsulation seront donc à prévoir. Un suivi devra permettre de s'assurer de l'efficacité des mesures de confinement mises en place. Il pourra consister à prélever des échantillons dans l'eau souterraine juste en aval hydraulique du confinement et de suivre son évolution (conditions du milieu, quantité en ETM visés).

Pour aller plus loin dans l'interprétation des résultats, il faudrait réaliser des modélisations « simplifiées » sous PHREEQC des expériences menées au laboratoire.

Le but de ces modélisations serait, à partir d'une géochimie simplifiée des phases minérales porteuses de pollution et des phases minérales majeures, de simuler l'allure des courbes obtenues lors des essais de laboratoire afin de mettre en évidence les principaux mécanismes responsables de la mobilité des ETM.

Des analyses supplémentaires seront alors nécessaires sur les sols initiaux et sur les culots des échantillons des différentes expériences pour pouvoir réaliser ces modélisations (Tableau 8).

Tableau 8 - Analyses à réaliser sur les sols initiaux et les culots en fin d'expériences en vue d'une modélisation des expériences

Nature	Analyses
Sol initiaux	DRX
	Granulométrie
	Teneurs totales (Si, Al, Fe, Mn, Ca, Na, K, Mg, Cd, Zn, As, Pb)
	CEC
	Cations échangeables (Al, Fe, Mn, Ca, Na, K, Mg, Cd, Zn, As, Pb)
	Extrait CBD (Al, Fe, Mn, Ca, Na, K, Mg, Cd, Zn, As, Pb)
	Extrait pyrophosphate Na (Al, Fe, Mn, Cd, Zn, As, Pb)
	Carbonate
Culot en fin d'expérience	Teneurs totales (Si, Al, Fe, Mn, Ca, Na, K, Mg, Cd, Zn, As, Pb)
	CEC
	Cations échangeables (Al, Fe, Mn, Ca, Na, K, Mg, Cd, Zn, As, Pb)
	Extrait CBD (Al, Fe, Mn, Ca, Na, K, Mg, Cd, Zn, As, Pb)
	Extrait pyrophosphate Na (Al, Fe, Mn, Cd, Zn, As, Pb)

Le but de la modélisation sera de montrer que cette démarche permet d'expliquer 70-80% des phénomènes. La modélisation fine des phénomènes responsables des 20-30% restant est, au stade d'avancée des bases de données thermodynamiques, du temps requis pour avoir une modélisation fine et de l'expertise nécessaire, illusoire à l'heure actuelle.

6. Références

Bataillard P., Michel J., Beaucaire C. avec la collaboration de Deschamps T. et Krimissa M. (2012) - Guide « Caractérisation de la mobilité des éléments traces minéraux dans la zone non saturée du sol : diagnostic du site », CaPhéInE : CAractérisation des PHEnomènes de transfert en zone INsaturée des Eléments traces.

Hubé D. et al. (2008) AIGRETTE, territoire du SAN Ouest Provence, Etat des connaissances et analyse préliminaire des risques résiduels dans le cadre de la gestion des pollutions générées par l'ancien site industriel de Rassuen à Istres (13), rapport BRGM, 242 p.

XP CEN ISO/TS 21268-2 (2009) - Qualité du sol - Modes opératoires de lixiviation en vue d'essais chimiques et écotoxicologiques ultérieurs des sols et matériaux du sol - Partie 2 : essai en bûchée avec un rapport liquide/solide de 10 l/kg de matière sèche

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



ANNEXES



A. Analyses des lixiviats de la CNAB

Tableau 9 - Concentration des constituants dans la solution d'extraction – expérience CNAB

Numéro bouteille	pH (t0+48h)	pH (t0+72h)	Cd (µg/l)	Fe (mg/l)	Mn (µg/l)	Pb (µg/l)	Zn (µg/l)	As (µg/l)
A5	1.95	2.02	331.00	13.75	80170.00	9306.00	87630.00	11250.00
A4	4.19	4.24	199.00	<0.02	49720.00	40.30	56450.00	6678.00
A5.2	5.21	5.36	40.40	0.02	18550.00	3.41	8105.00	3243.00
A4.2	5.34	5.50	26.00	<0.02	14660.00	2.27	3357.00	2572.00
A3	6.57	6.58	5.50	<0.02	4561.00	0.84	161.50	633.00
A2	7.27	7.28	1.76	<0.02	1052.00	0.21	29.20	102.00
A1	7.61	7.42	1.34	<0.02	676.00	0.34	24.00	49.10
B6	7.75	7.70	0.81	<0.02	311.00	2.20	12.70	60.30
B7	8.29	8.23	0.36	<0.02	77.30	0.82	5.02	73.50
B8	9.29	9.13	0.01	<0.02	1.28	1.09	3.10	76.30
B8.2	9.32	9.21	0.06	<0.02	3.40	6.21	15.60	62.30
B9	10.87	10.70	0.01	<0.02	0.51	1.09	3.39	78.20
B10	12.02	12.03	0.02	<0.02	0.48	12.80	6.94	125.00

Tableau 10 - Fractions massiques des constituants lixiviés – expérience CNAB

Numéro bouteille	pH (t0+48h)	pH (t0+72h)	Cd (µg/kg)	Fe (mg/kg)	Mn (µg/kg)	Pb (µg/kg)	Zn (µg/kg)	As (µg/kg)
A5	1.95	2.02	3295.33	136.93	798145.80	92647.43	872415.07	112001.25
A4	4.19	4.24	1979.32	0.20	494532.78	400.84	561471.75	66421.76
A5.2	5.21	5.36	399.14	0.22	183268.63	33.69	80075.06	32039.90
A4.2	5.34	5.50	257.21	0.20	145027.08	22.46	33209.82	25444.04
A3	6.57	6.58	54.42	0.20	45132.62	8.31	1598.10	6263.75
A2	7.27	7.28	17.42	0.20	10410.20	2.08	288.95	1009.35
A1	7.61	7.42	13.26	0.20	6687.05	3.36	237.41	485.70
B6	7.75	7.70	8.02	0.20	3080.18	21.79	125.78	597.22
B7	8.29	8.23	3.56	0.20	765.02	8.12	49.68	727.41
B8	9.29	9.13	0.10	0.20	12.67	10.79	30.69	755.27
B8.2	9.32	9.21	0.59	0.20	33.67	61.49	154.47	616.87
B9	10.87	10.70	0.10	0.20	5.05	10.79	33.57	774.34
B10	12.02	12.03	0.20	0.20	4.76	126.94	68.82	1239.63

B. Analyses des lixiviats de l'expérience de réduction des sols et de lixiviation classique : sol T

1- Lixiviation classique :

Tableau 11 - Concentration des constituants dans la solution d'extraction – lixiviation classique – sol T

Numéro bouteille	LT1	LT2	LT3	LT moy	Ecart type
Eh (mV)	419.80	373.87	379.38	391.02	20.48
pH	7.16	7.60	7.58	7.45	0.20
Cd (µg/l)	0.56	0.55	0.54	0.55	0.01
Fe (mg/l)	<0.02	<0.02	0.12	0.12	0.00
Mn (µg/l)	144.00	138.00	136.00	139.33	3.40
Pb (µg/l)	0.21	0.18	0.12	0.17	0.04
Zn (µg/l)	30.40	30.10	28.40	29.63	0.88
As (µg/l)	4.87	4.10	3.53	4.17	0.55

Tableau 12 - Fraction massiques des constituants lixiviés – lixiviation classique – sol T

Numéro bouteille	LT1	LT2	LT3	LT moy	Ecart type
Eh (mV)	419.80	373.87	379.38	391.02	20.48
pH	7.16	7.60	7.58	7.45	0.20
Cd (µg/kg)	5.64	5.60	5.44	5.56	0.09
Fe (mg/kg)	0.20	0.20	1.18	0.53	0.46
Mn (µg/kg)	1450.02	1404.51	1369.00	1407.84	33.16
Pb (µg/kg)	2.11	1.83	1.21	1.72	0.38
Zn (µg/kg)	306.11	306.35	285.88	299.45	9.59
As (µg/kg)	49.04	41.73	35.53	42.10	5.52

2- Témoins :

Tableau 13 - Concentration des constituants dans la solution d'extraction – témoin – sol T

Numéro bouteille	tT1	tT2	tT moyen	Ecart type
Eh (mV)	375.71	362.48	369.09	6.61
pH	6.75	6.98	6.87	0.12
Cd (µg/l)	<0.01	<0.01	0.01	0.00
Fe (mg/l)	0.50	0.41	0.46	0.04
Mn (µg/l)	2089.00	1922.00	2005.50	83.50
Pb (µg/l)	0.27	0.15	0.21	0.06
Zn (µg/l)	32.70	32.80	32.75	0.05
As (µg/l)	33.00	13.90	23.45	9.55

Tableau 14 - Fraction massiques des constituants lixiviés – témoin – sol T

Numéro bouteille	tT1	tT2	tT moyen	Ecart type
Eh (mV)	375.71	362.48	369.09	6.61
pH	6.75	6.98	6.87	0.12
Cd (µg/kg)	0.10	0.10	0.10	0.00
Fe (mg/kg)	5.05	4.17	4.61	0.44
Mn (µg/kg)	21088.05	19363.55	20225.80	862.25
Pb (µg/kg)	2.73	1.51	2.12	0.61
Zn (µg/kg)	330.10	330.45	330.28	0.17
As (µg/kg)	333.13	140.04	236.58	96.55

3- Réduction des sols :

Tableau 15 - Concentration des constituants dans la solution d'extraction – expérience de réduction – sol T

Numéro bouteille	Réducteur				Ecart type
	T1	T2	T3	T moyen	
Eh (mV)	149.89	127.97	130.49	136.12	9.79
pH	6.32	6.30	6.24	6.29	0.03
Cd (µg/l)	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.00
Fe (mg/l)	2086.46	2514.05	2510.90	2370.47	200.83
Mn (µg/l)	4351.00	5937.00	9162.00	6483.33	2001.71
Pb (µg/l)	3.33	0.23	0.30	1.29	1.45
Zn (µg/l)	6.66	9.86	16.50	11.01	4.10
As (µg/l)	86.40	132.00	87.80	102.07	21.17

Tableau 16 - Concentration des constituants dans la solution d'extraction – expérience de réduction – sol T

Numéro bouteille	Réducteur				Ecart type
	T1	T2	T3	T moyen	
Eh (mV)	149.89	127.97	130.49	136.12	9.79
pH	6.32	6.30	6.24	6.29	0.03
Cd (µg/kg)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.00
Fe (mg/kg)	20912.12	25182.55	25153.57	23749.41	2006.30
Mn (µg/kg)	43609.12	59469.38	91782.59	64953.70	20045.43
Pb (µg/kg)	33.38	2.30	3.01	12.90	14.48
Zn (µg/kg)	66.75	98.77	165.29	110.27	41.04
As (µg/kg)	865.97	1322.21	879.56	1022.58	211.94



C. Analyses des lixiviats de l'expérience de réduction des sols et de lixiviation classique : sol S

1- Lixiviation classique :

Tableau 17 - Concentration des constituants dans la solution d'extraction – lixiviation classique – sol S

Numéro bouteille	LS1	LS2	LS3	LS moy	écart type
Eh (mV)	472.41	471.80	470.10	471.44	0.98
pH	7.36	7.34	7.22	7.31	0.06
Cd (µg/l)	1.31	1.21	1.23	1.25	0.04
Fe (mg/l)	<0.02	<0.02	<0.02	0.02	0.00
Mn (µg/l)	532.00	535.00	541.00	536.00	3.74
Pb (µg/l)	0.16	0.16	0.14	0.15	0.01
Zn (µg/l)	19.00	19.3	20.30	19.53	0.56
As (µg/l)	38.70	39.70	40.00	39.47	0.56

Tableau 18 - Fraction massiques des constituants lixiviés – lixiviation classique – sol S

Numéro bouteille	LS1	LS2	LS3	LS moy	écart type
Eh (mV)	472.41	471.80	470.10	471.44	0.98
pH	7.36	7.34	7.22	7.31	0.06
Cd (µg/kg)	13.26	12.25	12.45	12.65	0.44
Fe (mg/kg)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.00
Mn (µg/kg)	5384.50	5417.59	5476.68	5426.26	38.13
Pb (µg/kg)	1.62	1.62	1.42	1.55	0.10
Zn (µg/kg)	192.30	195.44	205.50	197.75	5.63
As (µg/kg)	391.69	402.02	404.93	399.55	5.68

2- Témoins :

Tableau 19 - Concentration des constituants dans la solution d'extraction – témoin – sol S

Numéro bouteille	tS1	tS2	tS3	tS moyen	écart type
Eh (mV)	414.93	413.55	409.70	412.73	2.21
pH	7.10	7.16	7.16	7.14	0.03
Cd (µg/l)	1.01	0.99	1.01	1.00	0.01
Fe (mg/l)	<0.02	<0.02	<0.02	0.02	0.00
Mn (µg/l)	777.00	757.00	786.00	773.33	12.12
Pb (µg/l)	0.19	0.48	0.22	0.30	0.13
Zn (µg/l)	18.50	18.00	17.10	17.87	0.58
As (µg/l)	62.80	62.30	61.70	62.27	0.45

Tableau 20 - Fraction massiques des constituants lixiviés – témoin – sol S

Numéro bouteille	tS1	tS2	tS3	tS moyen	écart type
Eh (mV)	414.93	413.55	409.70	412.73	2.21
pH	7.10	7.16	7.16	7.14	0.03
Cd (µg/kg)	10.58	10.04	10.24	10.29	0.22
Fe (mg/kg)	0.21	0.20	0.20	0.21	0.00
Mn (µg/kg)	8140.61	7676.84	7972.43	7929.96	191.70
Pb (µg/kg)	1.99	4.87	2.23	3.03	1.30
Zn (µg/kg)	193.82	182.54	173.45	183.27	8.34
As (µg/kg)	657.95	631.79	625.83	638.52	13.95

3- Réduction des sols :

Tableau 21 - Concentration des constituants dans la solution d'extraction– expérience de réduction – sol S

Numéro bouteille	S1	S2	S3	S moyen	écart type
Eh (mV)	162.86	174.64	188.79	175.43	10.60
pH	7.05	6.98	7.01	7.01	0.03
Cd (µg/l)	2.01	2.71	2.78	2.50	0.35
Fe (mg/l)	0.71	0.39	0.23	0.44	0.20
Mn (µg/l)	13470.00	8103.00	16370.00	12647.67	3424.71
Pb (µg/l)	0.94	1.30	1.00	1.08	0.16
Zn (µg/l)	89.50	110.00	119.00	106.17	12.34
As (µg/l)	3081.00	544.00	1727.00	1784.00	1036.51

Tableau 22 - Fraction massiques des constituants lixiviés– expérience de réduction – sol S

Numéro bouteille	S1	S2	S3	S moyen	écart type
Eh (mV)	163.86	174.64	188.79	175.43	10.60
pH	7.05	6.98	7.01	7.01	0.03
Cd (µg/kg)	20.12	27.17	27.87	25.07	3.49
Fe (mg/kg)	7.14	3.90	2.29	4.44	2.02
Mn (µg/kg)	135054.19	81245.13	164130.45	126809.92	34336.28
Pb (µg/kg)	9.42	13.03	10.03	10.83	1.58
Zn (µg/kg)	897.33	1102.92	1193.13	1064.47	123.77
As (µg/kg)	30891.01	5454.44	17315.41	17886.96	10392.30