ANNEXE C-3.1

Méthodes de détermination du coefficient de partition sol/eau K_d.

Outils présentés :

- Niveau 1 (ESR-N) :
  Régressions linéaires pour la détermination du coefficient de partition sol/eau K_d.

- Niveaux 1 et 2 (ESR-N et EDR-N) :
  Tests relatifs à la détermination du coefficient de partition sol/eau K_d.

TABLE DES MATIÈRES

1 Niveau 1 : Régressions linéaires, données issues de la littérature relatives à la détermination d'un coefficient de partition sol/eau K_d 5

1.1 Cas des polluants organiques 5

1.1.1 Cas des polluants organiques hydrophobes non ionisants 6

1.1.2 Cas des polluants organiques ionisants 6

1.1.3 Estimation du coefficient de partition sol/eau K_d de polluants organiques à partir du coefficient octanol-eau K_{ow} 7

1.1.4 Données issues de la littérature scientifique 9

1.2 Cas des métaux lourds/métalloïdes 10

1.3 Références bibliographiques 12

2 Niveaux 1 et 2 : Tests relatifs à la détermination du coefficient de partition sol/eau K_d 13

2.1 Choix d'une méthode pour la détermination des paramètres K_d et R_f 13

2.2 Présentation des méthodes pour la détermination du K_d applicables dans le cadre de l'évaluation des risques de lessivage (sol pollué et eau propre) 15

2.2.1 Tests de lixiviation 15

2.3 Présentation des méthodes pour la détermination du K_d applicables dans le cadre de l'évaluation des risques de dispersion (eau polluée et sol propre) 16

2.3.1 Test en batch 16

2.3.2 Test en colonne 17

2.3.3 Test in situ 19

2.3.4 Méthode par modélisation 19

2.3.5 Relation entre coefficient de partition sol/eau K_d et facteur de retard R_f 20

2.4 Protocole généralisé relatif à la mesure du paramètre K_d d'une substance polluante (test en batch) 21

2.4.1 Choix des phases solide et liquide 21

2.4.1.1 Phase solide 21

2.4.1.2 Phase liquide 23

2.4.2 Hypothèses de travail 24
2.4.2.1 Ratio L/S 24
2.4.2.2 Masse de l'échantillon solide 24
2.4.2.3 Temps d'équilibre d'adsorption 24
2.4.3 Matériel de laboratoire 25
2.4.4 Précautions 25
2.4.5 Préparation des expérimentations 25
2.4.5.1 Préparation des échantillons de sol 25
2.4.5.1.1 Réception des échantillons de sol 25
2.4.5.1.2 Homogénéisation et Tamisage des échantillons de sol 26
2.4.5.1.3 Nettoyage et équilibre des échantillons solides (ex : cas du Chrome VI) 26
2.4.5.1.4 Conditionnement des échantillons de sol préparés 27
2.4.5.2 Préparation des solutions de polluant 28
2.4.6 Expérimentations 28
2.4.6.1 Mélange et partition 30
2.4.6.2 Réalisation du blanc 31
2.4.6.3 Analyse des concentrations en polluant dans la phase liquide 31
2.4.6.3.1 Analyse de la concentration finale en polluant en phase liquide Cl_f 32
2.4.6.3.2 Analyse de la concentration initiale résiduelle en polluant en phase solidE CS_0 32
2.4.7 Interprétations des résultats 32
2.4.7.1 Calculs du K_d 32
2.4.7.2 Ajustements du K_d 33
2.4.7.2.1 Correction par blanc 33
2.4.7.2.2 Correction de la fraction rocheuse 33
2.4.7.2.3 Ajustement finale du K_d 36
2.4.7.3 Mise en évidence d'une Relation entre K_d et Cl_f 36
2.4.7.4 Calculs du R_f 36
2.5 Références bibliographiques 37

FIGURES – TABLEAUX

FIGURES

Figure 2-1 : Schéma de principe de la méthode de détermination du K_d par batch-test (US-EPA, 1999). 16

Figure 2-2 : Schéma du protocole de mesure du R_f sur colonne (US-EPA, 1999). 17

Figure 2-3 : Tests en colonne avec une source de polluant ponctuelle ou continue - diagrammes schématiques des concentrations en contaminant restituées. 18

Figure 2-4 : Synthèse des actions relatives à la préparation et à l'exécution des expérimentations. 29

TABLEAUX

Tableau 1-1 : Paramètres des équations de prédiction pour N composés chimiques considérés (selon Sabljić *et al.*, 1995). 8

Tableau 1-2 : Relation d'ajustement du coefficient de partition sol/eau pour quelques polluants inorganiques. 10

Tableau 1-3 : Propriétés de l'horizon B (25-75cm) des sols standards utilisables pour l'application des relations d'ajustement. 11

Tableau 2-1 : Typologie et spécificités des phases liquides exploitables pour un test en batch. 23

1 NIVEAU 1 : RÉGRESSIONS LINÉAIRES, DONNÉES ISSUES DE LA LITTÉRATURE RELATIVES À LA DÉTERMINATION D'UN COEFFICIENT DE PARTITION SOL/EAU K_d

Les mécanismes principaux qui contrôlent le K_d varient en fonction du type polluant. Le recours à des régressions linéaires, dépendantes des propriétés intrinsèques au polluant d'une part et au sol d'autre part, sont proposées dans le cadre du premier niveau de l'ER pour les eaux souterraines (ESR-N) pour les types de polluants décrits ci-dessous :

- Polluants organiques hydrophobes non ionisants (ex : HAM, HAP…) ;
- Polluants organiques ionisants (Ex : Amines, Acides carboxyliques, Phénols…) ;
- Métaux lourds (Cr, Pb, As..).

1.1 CAS DES POLLUANTS ORGANIQUES

Les sections 1.1.1 à 1.1.3 ci-dessous fournissent les équations utiles pour l'estimation des coefficients de partition sol/eau K_d applicables pour les polluants organiques dans le cadre des procédures de l'ESR-N (e.a. pour l'ajustement des valeurs limites VS_N et/ou VL_N) ou dans le cadre de l'EDR-N. Ces équations font appel :

- Aux propriétés physico-chimiques spécifiques des polluants : les données à utiliser sont les propriétés physico chimiques de référence fournies sur le site S-Risk (https://www.s-risk.be/documents) ou dans la base de données des polluants non normés disponible sur le site de la DPS (« Polluants Non Normés (PNN) ») ;
- Aux propriétés physico-chimiques fondamentales du sol : $pH_{(H2O)}$ et teneur en matière organique (%) (plus exactement la fraction – sans dimension – de carbone organique f_{oc} que l'on calcule au départ de la teneur en matière organique , cf. annexe C-1).

Pour l'utilisation de ces équations en vue d'estimer la valeur de K_d applicable (ajustée) aux conditions de sol étudiées, l'expert devra démontrer qu'il dispose de données fiables concernant les paramètres $pH_{(H2O)}$ et teneur en matière organique[1] et représentatives de la situation étudiée.

[1] En particulier pour la détermination de la teneur en matière organique, les méthodes de détermination sont conformes au CWEA.

1.1.1 CAS DES POLLUANTS ORGANIQUES HYDROPHOBES NON IONISANTS

De nombreux polluants organiques dissous peuvent s'adsorber sur les particules solides (*hydrophobic theory*) (Karickhoff *et al.*, 1979). Selon cette théorie, la sorption de polluants organiques s'effectue presque exclusivement sur la fraction de carbone organique à condition qu'elle représente au moins 1% en masse du sol ou de l'aquifère. En investiguant la sorption de polluants aromatiques polycycliques et hydrocarbures chlorés sur des sédiments naturels, une relation linéaire a été mise en exergue entre le coefficient de partition sol/eau K_d et la fraction de carbone organique f_{oc}:

$$K_d = K_{oc} \times f_{oc} \qquad (1.)$$

Avec

$$foc = \frac{MO}{100 * 1.724} \qquad (2.)$$

où MO = Taux de matière organique (%) ;

où le facteur de proportionnalité K_{oc} a été défini comme étant le coefficient de partition eau-carbone organique. Il a été démontré que la relation K_d - f_{oc} reste linéaire jusqu'à des fractions de carbone organique valant 0,001. En-dessous de cette teneur critique notée f_{oc}^*, l'adsorption sur des surfaces minérales (sols contenant des minéraux argileux) devient significative. Pour des polluants organiques non polaires avec moins de 10 atomes de C, il a été démontré que le rapport du pourcentage d'argile à celui de la matière organique doit être inférieur à 60 pour que la relation K_d - f_{oc} soit valide (Dragun, 1988).

Pour une teneur en carbone organique inférieure à f_{oc}^*, K_d peut s'obtenir directement à partir de la relation suivante (Dragun, 1988):

$$K_d = 10^{(1.01 \times \log(K_{ow}) - 0.36)} \qquad (r^2 = 0.85) \qquad (3.)$$

où K_{ow} est le coefficient de partition octanol/eau, indice du degré d'hydrophobicité et lipophilique du polluant organique.

1.1.2 CAS DES POLLUANTS ORGANIQUES IONISANTS

Les amines, les acides carboxyliques et phénols, qui contiennent des groupes fonctionnels s'ionisant aux valeurs de pH rencontrés dans la vadose[2], confèrent aux polluants organiques hydrophobes ionisants des propriétés de sorption distinctes.

Dans l'approche de l'EPA, la détermination des K_{oc} s'effectue en deux étapes: (1) la détermination de l'importance de l'ionisation; (2) la pondération des K_{oc} pour les espèces ionisées ($K_{oc,i}$) et neutres ($K_{oc,n}$) en fonction du degré d'ionisation calculé à une valeur de pH représentative pour le calcul de K_{oc}:

[2] Schellenberg, (1984) cité dans Environmental Protection Agency (EPA) (1996).

$$K_d = K_{oc,p} f_{oc} \quad (4.)$$

où $K_{oc,p}$ est donné par la relation suivante[3]:

$$K_{oc,p} = K_{oc,n}\Phi_n + K_{oc,i}(1-\Phi_n) \quad (5.)$$

L'équation (4.) a notamment été utilisée pour prédire les K_{oc} mesurés en laboratoire pour le pentachlorophénol et d'autres acides organiques ionisants en fonction du pH.

Le calcul des fractions non dissociées est spécifique au caractère acide/base du polluant organique:

$$\Phi_{n,acide} = \frac{[HA]}{[HA]+[A^-]} = \left(1+10^{pH-pKa}\right)^{-1} \quad (6.)$$

$$\Phi_{n,base} = \frac{[B^0]}{[B^0]+[BH^+]} = \left(1+10^{pKa-pH}\right)^{-1} \quad (7.)$$

où le pKa est la constante de dissociation du polluant.

Etant donné la difficulté d'obtenir, par le biais d'une recherche bibliographique, des $K_{oc,i}$ et $K_{oc,n}$, il a été opté pour une approche où les K_{oc} ne sont pas pondérés pour les espèces ionisées ou neutres, soit:

$$\boxed{K_d = K_{oc} \times f_{oc} \times \Phi_{n,acide}} \quad (8.)$$

où $\Phi_{n,acide}$ est donnée par la relation (5.)[4]. Cette démarche a également été adoptée aux Pays-Bas (Veerkamp & ten Berge, 1994).

1.1.3 ESTIMATION DU COEFFICIENT DE PARTITION SOL/EAU K_d DE POLLUANTS ORGANIQUES À PARTIR DU COEFFICIENT OCTANOL-EAU K_{OW}

L'application des équations (1.) et (7.) suppose que les K_{oc} soient connus. En l'absence de données relatives au coefficient de partition eau-carbone organique K_{oc} d'un polluant organique spécifique, celui-ci peut être estimé à partir du coefficient de partition octanol-eau K_{ow} qui lui est étroitement corrélé. Il a été opté pour l'approche retenue par le RIVM (Otte *et al.*, 2001) basée sur les travaux de Sabljić *et al.* (1995). Ces auteurs ont considérablement amélioré la fiabilité des équations de prédiction K_{oc}-K_{ow} en distinguant les classes chimiques (*Quantitative Structure-Activity Relationships* (QSAR) Modelling). L'équation d'estimation du K_{oc} à partir du K_{ow} pour les différents modèles de régression est donnée ci-dessous.

[3] Lee et al. (1990) cité dans Environmental Protection Agency (EPA) (1996).

[4] Pour des polluants organiques neutres avec groupes fonctionnels polaires, le rapport du pourcentage d'argile au pourcentage de matière organique doit être inférieur à 25. Au-delà de cette valeur, l'adsorption sur les surfaces minérales prédomine (Dragun, 1988).

$$\boxed{LogK_{oc} = a.LogK_{ow} + b} \quad (9.$$

Les paramètres de régression sont repris au tableau 1-1.

Modèle	Modèles de sorption généraux	a	b	N	R^2
1	Composés principalement hydrophobes (1)	0,10	0,81	81	0,887
2	Composés non hydrophobes (2)	1,02	0,52	390	0,631
3	Composés de type phénolique: phénols, anilines, benzonitriles, nitrobenzènes (3)	0,90	0,63	54	0,744
4	Composés agricoles: acétanilides, carbamates, esters, phénylurées, phosphates, triazines, triazoles, uraciles	1,09	0,47	216	0,681
5	Alcools et acides organiques	0,50	0,47	36	0,715
	Modèles de sorption spécifiques par classe chimique				
6	Acétanilides	1,12	0,40	21	0,491
7	Alcools	0,50	0,39	13	0,747
8	Amides	1,25	0,33	28	0,440
9	Anilines	0,85	0.62	20	0,808
10	Carbamates	1,14	0,365	43	0,568
11	Dinitroanilines	1,92	0,38	20	0,817
12	Esters	1,05	0,49	25	0,753
13	Nitrobenzènes	0,55	0,77	10	0,666
14	Acides organiques	0,32	0,60	23	0,736
15	Phénols et benzonitriles	1,08	0,57	24	0,737
16	Phénylurées	1,05	0,49	52	0,790
17	Phosphates	1,17	0,49	41	0,726
18	Triazines	1,50	0,30	16	0,273
19	Triazoles	1,405	0,47	15	0,631

(1) composés d'atomes de carbone (C), d'hydrogène (H) et d'halogènes (F, Cl, Br, I)

(2) tous les autres composés qui ne peuvent pas être classés dans la 1ère catégorie. A titre d'exemple, on peut se référer au Tableau 2 dans Sabljić *et al.* (1995)

(3) Composés de type phénolique c'est-à-dire des phénols substitués (Cl, Br, CH_3, OH, NO_2, CH_3O), anilines substitués (Cl, Br, CH_3, CF_3, CH_3O, N-Me, benzonitriles chlorés , nitrobenzènes substitués (Cl, Br, NH_2)

Tableau 1-1 : Paramètres des équations de prédiction pour N composés chimiques considérés (selon Sabljić *et al.*, 1995).

1.1.4 DONNÉES ISSUES DE LA LITTÉRATURE SCIENTIFIQUE

Le cas échéant, des valeurs publiées dans la littérature scientifique peuvent être sélectionnées avec grande précaution.

Le site Internet du programme Transpol (INERIS), relatif à la recherche sur les thèmes de la caractérisation, de la modélisation et de la surveillance des pollutions des sols et des nappes, propose diverses ressources pour assister l'expert au niveau de la détermination du coefficient de partition sol/eau d'un composé en fonction de caractéristiques propres aux essais réalisés.

Des données expérimentales K_d et $T_{1/2}$ relatives à divers HAP et solvants chlorés ont pu être synthétisées grâce à une vaste étude bibliographique des valeurs mesurées lors de divers tests de laboratoire ou *in situ*.

Lorsque le contexte de l'étude est similaire à celui pour lequel la valeur a été estimée (conditions redox, lithologie, teneur en carbone organique…), ce recueil de données permettra au modélisateur d'obtenir des domaines de variations (min. et max. d'après des valeurs issues de la littérature) adaptés à ses besoins.

L'expert devra éventuellement évaluer si des données plus récentes ne sont pas plus pertinentes dans le cadre de son projet.

Le tableau ci-dessous présente les ressources disponibles du programme Transpol relatives à la détermination du paramètre K_d :

Références utiles (non exhaustif)	Outils utiles disponibles
O. BOUR, *Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, Données d'entrée des modèles analytiques ou numériques de transferts dans les sols et les eaux souterraines : Synthèse bibliographique relative aux paramètres K_d (sorption) et $T_{1/2}$ (biodégradation),* Rapport d'étude (ref. INERIS – DRC – 66244 – DESP – R02), Programme TRANSPOL, 2005. Ce rapport est disponible en ligne sur le site web de l'INERIS : https://transpol.ineris.fr/sites/default/files/cr1/66244-DESP-R02.pdf, consulté le 16/07/2018	Synthèse bibliographique des paramètres d'entrée K_d et $T_{1/2}$, issus de la littérature scientifique, pour les principaux HAP (16 de la liste de l'agence environnementale américaine).
M. MARIOT (INERIS), *Solvants chlorés, Données d'entrée des modèles analytiques ou numériques de transferts dans les sols et les eaux souterraines : Synthèse bibliographique relative aux paramètres K_d (sorption) et $T_{1/2}$ (biodégradation),* Rapport d'étude (ref. INERIS – DRC – 08 – 94669 – 08132A), Programme TRANSPOL, 2009. Ce rapport est disponible en ligne sur le site web de l'INERIS : https://transpol.ineris.fr/sites/default/files/DRC-08-94669-08132A.pdf , consulté le 16/07/2018.	Synthèse bibliographique des paramètres d'entrée K_d et $T_{1/2}$, issus de la littérature scientifique, pour les principaux Composés Organiques Halogénés Volatils (COHV).

INERIS, *Notice d'utilisation de la base de données de paramètres de sorption et biodégradation de substances organiques, BDD SOP-BIO,* Rapport d'étude (ref. INERIS – DRC – 08 – 94669 – 14994A), Programme TRANSPOL, 2009. Base de données téléchargeable en ligne sur le site web du programme Transpol de l'INERIS : https://transpol.ineris.fr/?q=modeles https://transpol.ineris.fr/sites/default/files/DRC-08-94669-	Base de données spécifique (B.D.D. Sorp-Bio), accompagnée de son manuel d'utilisation, basée sur ces deux premières synthèses présentées ci-dessus puis actualisée. Mise à jour régulière, base de données évolutive en fonction du retour d'expérience des utilisateurs.

1.2 CAS DES METAUX LOURDS/METALLOÏDES

Contrairement au coefficient de partition sol/eau des polluants organiques qui dépend principalement de la teneur en matière organique, la détermination de K_d pour les métaux lourds et composés inorganiques dépend des conditions du milieu, et en priorité (pour Cd, Cr,n Cu, Ni, Pb, Zn) du pH. Des relations d'ajustement de K_d en fonction des propriétés du sol ont été établies par traitement statistique de données issues de la littérature. Ces relations sont reprises au tableau 1-2.

Elément	Relation d'ajustement du Kd*	N, R^2
As	Log K_d* = 0.751 – 0.386 log CEC + 0.901 log Fe_o + 0.504 log EC	N = 78; R^2 = 0.55
Cd	Log K_d* = -0.590 + 0.407 pH_{pw} + 0.324 log A + 0.455 log MO	N = 101; R^2 = 0.72
Cr	Log K_d* = 1.460 + 0.172 pH_{pw} + 0.277 log A + 0.418 log EC	N = 65; R^2 = 0.67
Cu	Log K_d* = 0.145 + 0.178 pH_{pw} + 0.651 log Fe_o	N = 66; R^2 = 0.69
Ni	Log K_d* = 0.988 + 0.204 pH_{pw} + 0.625 log A	N = 78; R^2 = 0.75
Pb	Log K_d* = 1.291 + 0.356 pH_{pw} + 0.485 log A	N = 76; R^2 = 0.69
Zn	Log K_d* = -0.532 + 0.425 pH_{pw} + 0.771 log A	N = 79; R^2 = 0.82

Tableau 1-2 : Relation d'ajustement du coefficient de partition sol/eau pour quelques polluants inorganiques.

Avec:

$$\boxed{K_d^* = K_d + \frac{\theta_v}{\rho_b}} \qquad (10.)$$

où θ_v teneur en eau volumique [-] ;

ρ_b densité apparente du sol à l'état sec [kg/dm^3] ;

pH_{pw} pH de l'eau porale du sol (-) :

A contenu en argile (%) ;

MO contenu en matière organique (%) ;

CEC capacité d'échange cationique ($cmol_c$/kg) ;

Fe_o contenu en fer extractible par NH_4-oxalate (mmol/kg) ;

EC conductivité électrique de l'eau porale (µS/cm).

Pour l'utilisation de ces équations en vue d'estimer la valeur de K_d applicable aux conditions de sol étudiées :

La valeur du pH_{pw}, pour les polluants où le paramètre pH_{pw} intervient dans l'équation, doit être précisée d'après les conditions spécifiques du milieu. On pourra estimer ce paramètre :

- soit en se référant à des mesures directes de terrain du pH de l'eau extraite de couches de sol saturées d'eau,
- soit par la mesure au laboratoire du pH de l'eau extraite par centrifugation d'échantillon de sols saturés d'eau par ajout d'eau déminéralisé dans un rapport poids de sol sec (g) : volume d'eau (ml) de 1 : 2,
- soit d'après les valeurs mesurées du pH du sol (pH) sur base de la relation suivante:

$$pH_{pw} = 1.085\ pH - 0.709$$

Pour les autres paramètres (Fe_o, A, EC, MO, CEC, Θ_v et ρ_b) l'expert peut se référer :

- soit aux valeurs considérées par défaut pour l'établissement des normes telles que reprises ci-dessous
- soit aux valeurs qui auraient été mesurées de ces paramètres, dans la mesure où l'expert justifie leur représentativité pour la situation (l'unité spatiale d'analyse) étudiée.

Propriétés	**Sols standards**		
	Usages de Type I (1)	**Usages de Type II, III, IV** (1)	**Usages de Type V** (1)
Θ_v	0,22	0,22	0,22
ρ_b	1,45	1,45	1,45
pH	4.5	6.1	6.0
Argile (%)	14,0	15,0	14,0
Matière organique (%)	0,4	0,3	1,6
CEC ($cmol_c$/kg)	5,3	8,8	9,7
Fe_o (mmol/kg)	80,2	56,4	81,5
EC (µS/cm)	473	1028	1028

(1) Type I: usage de type naturel; Type II: usage de type agricole; Type III: usage de type résidentiel/mixte; Type IV: usage de type récréatif; Type V: usage de type industriel.

Tableau 1-3 : Propriétés de l'horizon B (25-75cm) des sols standards utilisables pour l'application des relations d'ajustement.

.

1.3 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Dragun, J., *The Soil Chemistry of Hazardous Materials. Published by Materials Control Resources Institute,* Maryland, 1988.

De Groot, A.C., Peijnenburg, W.J.G.M., van den Hoop, M.A.G.T., Ritsema, R. & R.P.M. van Veen, *Heavy metals in Dutch field soils : an experiment and theoretical study on equilibrium partitioning*, RIVM Report n° 607220 001, Bilthoven, The Netherlands, 1998.

Janssen, R.P.T., Pretorius, P.J., Peijnenburg, W.J.G.M. & van den Hoop, M.A.G.T., *Determination of field-based partition coefficients for heavy metals in Dutch soils ans the relationships of these coefficients with soil characteristics*. RIVM Report n° 719101 023, Bilthoven, The Netherlands, 1996.

Karickhoff, S.W., D.S. Brown, T.A., Scott., *Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. Water Res*., 13:241-248, 1979.

Otte, P.F., J.P.A Lijzen,, J.G. Otte, F.A. Swartjes, C.W. Versluis, *Evaluation and revision of the CSOIL parameter set – Proposed parameter set for human exposure modeling and deriving Intervention Values for the first series of compounds*, Report n° 711701021. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiene (RIVM), Bilthoven, The Netherlands, 2001.

Sabljić, A., H. Güsten, H. Verhaar and J. Hermens, *QSAR Modelling of Soil Sorption. Improvements and Systematics of log Koc vs. log Kow Correlations*, Chemosphere 31: 4489-4514, 1995.

Veerkamp, W., W. ten Berge, *The concepts of HESP – Reference Manual – Human Exposure to soil Pollutants – version 2.10a*, Shell Internationale Petroleum Maatschappij B.V., The Hague, 1994.

2 NIVEAUX 1 ET 2 : TESTS RELATIFS A LA DETERMINATION DU COEFFICIENT DE PARTITION SOL/EAU K_d

2.1 CHOIX D'UNE METHODE POUR LA DETERMINATION DES PARAMETRES K_d ET R_f

Le coefficient de partition sol/eau K_d est un paramètre particulièrement difficile à cerner. Pour rappel, les hypothèses prises en compte dans la théorie de partition utilisée dans le cadre du développement de la VS_N sont les suivantes :

- *Système instantanément à l'équilibre;*
- *Adsorption réversible;*
- *Adsorption linéaire (la quantité de sites susceptibles d'adsorber/de désorber le polluant est illimitée et tous les sites d'adsorption ont la même affinité chimique);*
- *L'effet du potentiel redox sur la mobilité des métaux lourds n'est pas considéré;*
- *Pas de sorption compétitive des polluants organiques sur la matière organique;*
- *La compétition entre métaux lourds n'est pas prise en compte.*

Ces hypothèses simplifiées ne reflètent pas toujours la réalité, particulièrement dans le cadre de l'évaluation du lessivage. En effet, les polluants considérés peuvent être peu lessivables ou non-lessivables car liés dans une matrice (HAP dans le charbon ou le brai, arsenic dans la pyrite) ou un composé peu soluble (sulfure de plomb), ou sujet à une absorption irréversible. Le K_d d'un composé peut ainsi varier de plusieurs ordres de grandeur. L'utilisation d'un K_d développé en laboratoire à partir d'un produit pur dissous n'est donc pas toujours appropriée dans le contexte du lessivage.

Le choix de la méthode de détermination du coefficient de partition dépend donc tout d'abord de son usage :

- Dans le cadre d'une évaluation du **lessivage d'un sol pollué**, l'expert soumettra généralement des échantillons de sol pollués aux tests standards EN 12457-1 (test en agitation ou batch) et EN 14405 (test en colonne). Cependant, il faut noter que leur interprétation peut être complexe ;

- Dans le cadre de l'évaluation de la **dispersion d'un panache d'eau polluée dans un sol propre**, le coefficient de partition devra refléter la partition d'un polluant dissous sur une phase solide à priori non-polluée. Les tests en agitation et en colonne peuvent être utilisés mais il faut alors utiliser un échantillon d'eau polluée à mettre en contact avec un échantillon de sol propre.

Le tableau (non-exhaustif) ci-dessous, présente des références utiles à l'expert pour le choix et la mise en œuvre du test le mieux adapté, visant à quantifier le paramètre K_d ou R_f.

References	Outils utiles disponibles (non exhaustif)
US-EPA, *Understanding variation in partition coefficient, K_d values, volume I, The Kd Model, Methods of Measurement, and Application of Chemical Reaction Codes,* Ref. EPA 402-R-99-004A, Août 1999.	Généralité sur le phénomène de sorption. Intégration du K_d lors de la modélisation. Données d'entrée minimales, hypothèses, avantages, inconvénients relatifs aux tests en batch, colonne, *in situ*, modélisation. Etude comparative.

C. BLANCHARD, *Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués*, thèse, INSA Lyon, mars 2000.	Vaste étendu d'informations relatives à la mobilité des polluants organiques et à son estimation. Présentation et comparatif détaillé des tests de lessivage en laboratoire existants (batch et colonne). Mise en pratique de ces méthodes expérimentales.
Mark Elert et al., *Release from contamined sites, method to assess leaching and transport*, 2007.	Etude comparative des méthodes *in situ*, batch et colonne et de leur paramétrisation.
Washington state departement of Ecology, *An assessment of laboratory leaching tests for predicting the impacts of fill material on ground water and surface water quality – a report to the legislature*, Publication No. 03-09-107, 2003.	Etude de la répétabilité et de la reproductivité du test standard EN 12457 (test en batch).
JANSSEN RPT., *Evaluation of the equilibrium partitioning concept for heavy metals in soils and sediments*, National Institute for Public Health and the Environment (RIVM), The Netherlands, 1996.	Etude du partitionnement du Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn dans les sols. Développement d'un modèle prédictif des concentrations en éléments traces métalliques *in situ* comme fonction du pH et d'autres caractéristiques physico chimiques du sol.
EN 12457-1, *Characterization of waste - Leaching; Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 4: One-stage batch test at a liquid to solids ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 10 (TITLE TRUNCATED) (FOREIGN STANDARD)*, 2003.	Ce test en batch standard EN 12457 (basé sur DIN 38414-S4 et NEN 7343), repris dans la décision du conseil du 19 décembre 2002, établit des critères et des procédures d'admission des déchets dans les décharges, conformément à l'article 16 et à l'annexe II de la directive 1999/31/CE.
EN 14405, *Characterization of waste - Leaching behavior test* - Up-flow percolation *test*, CEN/TC292/WG6, European Committee for Standardization, 2003.	Ce test en colonne standard EN 14405 (upflow in saturated column) repris dans la décision du conseil du 19 décembre 2002 établit des critères et des procédures d'admission des déchets dans les décharges, conformément à l'article 16 et à l'annexe II de la directive 1999/31/CE.

Quelle méthode de laboratoire choisir pour la détermination du coefficient de partition sol/eau (K_d) et du coefficient de retard (R_f) ?

Une réflexion préalable doit être systématiquement réalisée en fonction des contraintes intrinsèques au site étudié. Cette réflexion permettra de distinguer les motivations relatives au choix de telle ou telle technique expérimentale. La justification de ce choix est systématiquement requise.

2.2 PRESENTATION DES METHODES POUR LA DETERMINATION DU K_d APPLICABLES DANS LE CADRE DE L'EVALUATION DES RISQUES DE LESSIVAGE (SOL POLLUE ET EAU PROPRE)

2.2.1 TESTS DE LIXIVIATION

Comme mentionné ci-dessus, l'expert fera généralement appel aux tests standards EN 12457-1 (test en agitation ou batch) et EN 14405 (test en colonne). En première approche, le K_d de lessivage est alors approximativement égal à la concentration dans le sol divisée par la concentration dans le lixiviat.

En première approche, SPAQuE utilise le test en agitation car plus rapide et moins cher. Cependant, il faut noter que les deux tests présentent une série de limitations qui auront un impact sur l'interprétation du risque de lessivage. On note, entre autres, les éléments suivants :

- Le ratio liquide/solide et le temps de contact ne reflètent pas nécessairement les conditions de terrain. Un ratio plus faible permettra de mieux détecter un lessivage potentiel mais il faudra ensuite corriger les résultats en fonction du facteur de dilution attendu s'il on veut estimer des concentrations au niveau de la nappe ;
- L'eau utilisée lors des tests de lessivage n'a pas nécessairement le même pH ou la même conductivité que l'eau qui s'infiltre sur le site. Ceci peut influencer le phénomène de partition ainsi que l'équilibre colloïdal éventuel avec pour résultat que le lixiviat ne représente pas la qualité réelle d'une eau de lessivage ;
- Le test en agitation a pour conséquence de désagréger l'échantillon et d'exposer des nouvelles surfaces au liquide de lessivage. Ceci peut augmenter le lessivage ou le réduire si les nouvelles surfaces ont un pouvoir absorbant ;
- La mise en suspension de particules très fines peut aussi avoir un impact sur l'analyse du lixiviat. On note en particulier la problématique des HAP, généralement peu solubles mais fortement adsorbés sur les particules. L'analyse d'un échantillon de lixiviat contenant de fines particules pourrait suggérer qu'il y a lessivage des HAP alors que ceux-ci ne sont effectivement présents que sous forme adsorbée sur les particules, et non pas dissous.

D'autres protocoles standards peuvent parfois être pertinents. Une liste est reprise sur le site flamand VITO (dont notamment les procédures NEN 7343 en condition acide pour les polluants inorganiques (arrêté du GW 14 juin 2001) et NEN 7344 pour les polluants organiques.

http://www.vito.be/english/materials/materialstechnology6a01.htm#testen, consulté le 29/10/2014.

2.3 PRESENTATION DES METHODES POUR LA DETERMINATION DU K_d APPLICABLES DANS LE CADRE DE L'EVALUATION DES RISQUES DE DISPERSION (EAU POLLUEE ET SOL PROPRE)

2.3.1 TEST EN BATCH

La mesure du K_d par batch en laboratoire est la méthode la plus utilisée. Elle consiste à mélanger dans un récipient une quantité connue de sol étudié $\mathbf{M_{sed}}$ avec un volume connu $\mathbf{V_w}$ d'une solution de substance polluante à concentration initiale $\mathbf{Cl_0}$ connue. Après mélange puis repos jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre, le mélange est séparé par centrifugation ou filtration.

La concentration en substance polluante dissoute $\mathbf{Cl_f}$ est alors mesurée dans le surnageant (cf. figure 2-1).

Figure 2-1 : Schéma de principe de la méthode de détermination du K_d par batch-test (US-EPA, 1999).

Le coefficient de partition sol/eau est alors déterminé par la relation ci-dessous :

$$K_d = V_W (Cl_0 - Cl_f) / (M_{Sed} . Cl_f)$$

Avec :

- K_d : coefficient de partition sol/eau (l/g) ;
- V_W : volume de solution avec contaminant (l) ;
- Cl_0 : concentration initiale en contaminant de la solution (g/l) ;
- M_{Sed} : masse de solide (g) ;

Cl_f : concentration finale en contaminant dans la phase liquide après centrifugation et repos (g/l).

Réalisation d'un « blanc » (recommandé)

*Il est recommandé que l'expérience ainsi réalisée comprenne la détermination du K_d sur un flacon dit « **blanc** », identique à celui utilisé pour le test utilisant l'échantillon de sol et la substance polluante considérés, afin de pouvoir déterminer l'éventuelle part de l'**adsorption sur les parois du flacon** et s'affranchir d'éventuelles incertitudes liées aux manipulations (dilutions, pesées, analyses physico-chimiques…).*

2.3.2 TEST EN COLONNE

Une deuxième méthode consiste à déterminer directement le coefficient de retard (R_f) à partir d'essais sur colonnes. Dans cet essai, une solution contenant des concentrations en polluants maitrisées sont introduites dans une colonne de sol échantillonné de densité, porosité totale et porosité efficace connues.

Un traceur non adsorbant doit préalablement être introduit dans la colonne afin de déterminer la vitesse de pore.

Les concentrations en traceur et en substance(s) polluante(s) sont mesurées en sortie de la colonne en fonction du temps. La vitesse de chaque composé (traceur et contaminant(s)) est calculée comme la longueur de la colonne divisée par le temps de résidence.

Le coefficient de retard (R_f) est estimé par le rapport entre le volume (V_2) de la substance polluante éluée au travers de la colonne de sol et le volume (V_1) du traceur ainsi élué :

$$R_f = V_2/V_1$$

Figure 2-2 : Schéma du protocole de mesure du R_f sur colonne (US-EPA, 1999).

Deux types d'injection sont susceptibles d'être effectuées : test avec une source de polluant ponctuelle ou continue. La figure 2-3 expose chaque type d'injection.

Figure 2-3 : Tests en colonne avec une source de polluant ponctuelle ou continue - diagrammes schématiques des concentrations en contaminant restituées.

Dans le cas d'une source ponctuelle, le temps de résidence du polluant est calculé de la manière suivante (Relyea, 1982) :

$$t_{pulse} = \frac{\oint_{t_{min}}^{t_{max}} t\ C_i\ dt}{\oint_{t_{min}}^{t_{max}} C_i\ dt}$$

Avec :

- t_{pulse} : temps de résidence pour un test (h) ;
- t_{max} : temps correspondant à la fin de la courbe de restitution du composé (h) ;
- t_{min} : temps correspondant au début de la courbe de restitution du composé (h) ;
- C_i : Concentration du polluant (g/l) ;
- t : temps (h).

Dans le cas d'une source continue, le temps de résidence du polluant est calculé de la manière suivante :

$$t_{step} = \frac{\oint_{C_{min}}^{C_{max}} t\ dC}{\oint_{C_{min}}^{C_{max}} C_i\ dt}$$

Avec :

- t_{step} : temps de résidence pour un test (h) ;
- C_{max} : concentration maximale mesurée dans l'effluent (g/l) ;
- C_{min} : concentration minimale correspondant au début de la restitution, bruit de fond (g/l).

Les tests en colonnes sont efficaces car ils permettent l'observation de la migration d'un contaminant en présence de conditions hydrodynamiques (dispersion, transport colloïdal…) et chimiques (espèces en présence, réversibilité) représentatives du terrain.

Contraintes liées à l'interprétation des tests en colonne

Un problème commun à l'usage des colonnes demeure dans l'interprétation des courbes de restitution potentiellement asymétriques. De telles courbes ne permettent plus l'utilisation des l'équation exposées précédemment. En effet, ceci nécessite des équations plus complexes (Brusseau and Rao, 1989; Van Genuchten and Alves, 1982; van Genuchten and Wierenga, 1986 ; Benson ; Berkowitz).

2.3.3 TEST IN SITU

La mesure *in situ* du K_d consiste en premier lieu à échantillonner un certain volume du milieu aquifère saturé, représentative de la nappe contaminée étudiée (eau + terrain), puis à mesurer dans chaque phase, après séparation par filtration ou centrifugation, la concentration en éléments recherchés. Ceci implique que la méthode d'échantillonnage soit capable d'obtenir un échantillon saturé sans perte importante de l'eau des pores.

Cette méthode a pour avantage de fournir des données assez réalistes par rapport au site étudié, lorsque les équilibres physico-chimiques entre les éléments adsorbés et ceux restés en solutions sont atteints.

Cependant cette méthode reste limitée en pratique. En effet, pour obtenir une quantité d'eau suffisante pour obtenir les limites de détection souhaitées, la quantité d'échantillon du milieu aquifère saturé doit être relativement élevée.

Il est également possible d'évaluer le K_d en divisant la concentration dans un échantillon de sol collecté au niveau de la crépine d'un piézomètre (durant le forage) et de la concentration mesurée dans l'eau souterraine issue de ce même piézomètre. Cependant, en pratique, le fait que l'équilibre d'absorption et de désorption ne soit pas instantané et pas entièrement réversible a pour conséquence que la concentration dans l'échantillon d'eau ne correspond pas nécessairement à la concentration d'équilibre avec le sol au niveau de la crépine.

2.3.4 METHODE PAR MODELISATION

Des informations spécifiques obtenues sur un site pollué lors des études de réhabilitation ou de faisabilité de traitement peuvent, dans certains cas, être estimé à partir des courbes d'élution recueillies au niveau des puits de surveillance et de contrôle de la nappe contaminée, où encore à partir des profils de distribution de la ou des substances(s) polluante(s) étudiée(s).

Les coefficients de retard sont estimés en divisant la vitesse d'écoulement moyenne de l'eau (**V_e**) par la vitesse de transfert de la substance polluante (**V_p**) :

$$R_f = V_e / V_p$$

- La vitesse d'écoulement de l'eau peut être estimée à partir de la loi de Darcy et de la connaissance de la porosité ou encore à partir d'un essai de traçage ;

- La vitesse de transfert d'une substance polluante peut être estimée en divisant la distance moyenne parcourue au sein de la nappe souterraine par le temps normalement nécessaire pour parcourir cette distance par une particule d'eau non chargée en polluant dissous (cf. : Darcy : mouvement convectif pur).

Il est nécessaire de connaître la date de contamination initiale de la nappe souterraine, ainsi que les concentrations en substances polluantes au droit et à l'aval hydraulique du panache polluant pour pouvoir localiser au mieux le front de pollution…

Cette estimation ne prend cependant pas en compte les phénomènes dispersifs.

2.3.5 RELATION ENTRE COEFFICIENT DE PARTITION SOL/EAU K_d ET FACTEUR DE RETARD R_f

Les cas échéant, le calcul du facteur de retard R_f en fonction de la valeur mesurée de K_d peut s'avérer nécessaire dans le cadre de l'ER pour les eaux souterraines.

En <u>zone saturée</u>, R_f est déduit de la valeur de K_d selon la relation ci-dessous :

$$R_f = 1 + \frac{K_d \times \rho_b}{n_e}$$

Avec :

- R_f = facteur de retard (-);
- K_d = coefficient de partition sol/eau (ml/g) ;
- ρ_b = densité apparente (g/cm³) (cf. annexe 3.6);
- n_e = porosité efficace (-)(cf. annexe 3.2);.

En <u>zone non saturée</u>, R_f est déduit de la valeur de K_d selon la relation ci-dessous :

$$R_f = 1 + \frac{K_d \times \rho_b}{\theta_v}$$

Avec :

- R_f = facteur de retard (-) ;
- K_d = coefficient de partition sol/eau (ml/g) ;
- ρ_b = densité apparente (g/cm³) (cf. annexe 3.6) ;
- θ_v = teneur volumique en eau moyenne de la vadose (ml/ml) (cf. annexe 3.4) .

<u>Remarques :</u> Inversement le paramètre K_d peut être calculé à partir de la valeur mesurée de R_f (essai en colonne).

2.4 PROTOCOLE GENERALISE RELATIF A LA MESURE DU PARAMETRE K_d D'UNE SUBSTANCE POLLUANTE (TEST EN BATCH)

Ce chapitre présente un protocole technique relatif à la réalisation de tests en batch ayant pour but de déterminer le coefficient de partition sol/eau (K_d) d'une substance polluante dissoute. Ce protocole a été élaboré par le bureau d'études AQUALE dans le cadre de leur mission relative à la rédaction de ce cahier de bonne pratique.

Dans le but de réaliser une modélisation plus précise, l'expert pourra dans certains cas souhaiter de connaître les variations de K_d en fonction des concentrations dans l'eau. Dans ce cas, on ne dispose pas nécessairement d'eau polluée du site présentant la gamme des concentrations à tester. Il faudra alors créer des solutions artificielles comme décrit ci-dessous. Il faut cependant garder à l'esprit que les K_d obtenus ne reflèteront pas nécessairement les conditions du site (effet des sels, effet de cosolubilité, chelation, etc., négligés).

Le but de ce protocole est avant tout de définir les étapes relatives à la réalisation d'un test en batch, ainsi que d'identifier les ajustements nécessaires à la bonne interprétation de ce type de test.

Protocole indicatif

Ce protocole ne peut en aucun cas faire figure de standard et ne peut donc être appliqué sans réflexion préalable sur son optimisation aux caractéristiques physico-chimiques du polluant.

Certaines étapes du protocole ne peuvent être standardisées tant la paramétrisation des méthodes expérimentales est flexible en fonction des caractéristiques propres au site. Il n'existe à ce jour, aucune protocole officiel relatif à la détermination du K_d par le test en batch (ou en colonne).

2.4.1 CHOIX DES PHASES SOLIDE ET LIQUIDE

2.4.1.1 PHASE SOLIDE

Le but de tout échantillonnage de sol est d'obtenir une information d'une structure lithologique de plus grande ampleur, appelée « population ». L'échantillon en tant que tel doit donc pouvoir être représentatif de la population. Cette représentativité dépend du lieu d'échantillonnage. La population elle-même peut être grande ou petite. En modélisation du transport d'un contaminant, elle est communément définie par une unité stratigraphique ou une texture du sol particulière la caractérisant (informations disponibles grâce aux logs de forage disponibles par exemple).

Les données relatives aux isoconcentrations en composés chimiques des eaux souterraines, sont également utilisées afin de définir des populations d'eaux souterraines. L'intensité avec laquelle un sol doit être échantillonné dans le but d'estimer, avec une précision donnée, certaines caractéristiques, telles que le K_D, dépend de la magnitude des variations lithologiques de la matrice rocheuse et des variations physico-chimiques des eaux en contact avec cette matrice.

Plus la population présente des hétérogénéités lithologiques et physico-chimiques, plus le taux d'échantillonnage doit être accentué pour atteindre une précision donnée.

En général, s'il est vérifié que certaines différences puissent exister au sein des unités litho-stratigraphiques, de considérables variations peuvent être attendues pour des caractéristiques telles que le pH, les concentrations en matière organique, phosphore, potassium, sodium, la conductivité, la densité apparente, la perméabilité ou porosité.

Les variations au sein d'une même unité sont généralement telles qu'il est impossible d'estimer les différences entre unités avec un degré de précision satisfaisant. Pour la plupart des caractéristiques, les hétérogénéités existantes non seulement entre unités mais encore au sein des unités mêmes, décroissent en fonction de la profondeur.

Un certain nombre des propriétés physico-chimiques des sols changent plus verticalement que latéralement.

Un profil de subsurface nécessite généralement un moindre taux d'échantillonnage qu'un profil de surface pour atteindre une précision comparable.

Après que les sites d'échantillonnage de sol aient été judicieusement sélectionnés selon des critères propres au site, les échantillons peuvent être prélevés (cuttings de forage, tarière…). L'exécution de tests en batch ne nécessite pas l'acquisition d'échantillons non remaniés. Néanmoins, l'accès à des échantillons non remaniés permet la réalisation de mesures en laboratoire relatives à la détermination, entre autres, de la porosité efficace, paramètre indispensable au calcul du facteur de retard.

Les échantillons de sol constituant la phase solide des tests en batch doivent impérativement être dépourvus de la substance polluante testée.

Dans le cas d'une impossibilité d'accès à des échantillons de sol non pollués, un nettoyage préalable sera de vigueur. Il est recommandé de ne pas choisir (si possible) d'échantillons trop pollués afin de ne pas risquer une persistance de résidus de composé polluant initialement adsorbé sur la matrice rocheuse.

2.4.1.2 PHASE LIQUIDE

Le polluant testé est dilué dans une solution à une concentration Cl_0 connue. Plusieurs choix s'ouvrent à l'expert en ce qui concerne le type de solution qui constituera la phase aqueuse lors des expérimentations. Le tableau ci-dessous présente diverses alternatives possibles :

Typologie	Spécificités
Echantillon d'eau souterraine	• Echantillon d'eau souterraine sans présence de la substance polluante testée (même résiduelle). • Echantillon d'eau prélevé le plus proche possible du site de provenance de l'échantillon de sol (*ex : eau d'un piézomètre dont certains cuttings seront testés par batch)*. • Selon le cas, difficulté potentielle à l'obtention d'échantillons d'eau/sol non pollués sur le site d'intérêt. • Représentativité idéale des caractéristiques physico-chimiques de la nappe.
Eau déminéralisée	• Importance de maitriser les paramètres physico-chimiques directeurs influençant l'adsorption du composé (*ex* : *pH, matière organique, concentrations en phosphore, potassium, sodium, conductivité…).* • Force ionique de la phase aqueuse fortement différente de celle d'une eau souterraine, en particulier si les paramètres physico-chimiques directeurs de l'adsorption du composé sont peu maitrisés au sein du mélange. • Solution aqueuse plus simple à mettre en œuvre mais nécessite un contrôle de sa représentativité aux conditions naturelles (paramètres directeurs fixés) avant et après les expérimentations. La phase aqueuse peut avoir tendance à mettre en solution certains composés solides de la phase solide menant à une modification plus ou moins forte de sa composition.
Solution de $CaCl_2$	• Même discours que pour l'eau déminéralisée en terme de maitrise des paramètres physico-chimiques directeurs influençant l'adsorption du composé (*ex* : *pH, concentrations en phosphore, potassium, sodium, conductivité…).* • Technique alternative ayant pour but d'obtenir une force ionique plus forte de la phase aqueuse et par conséquent de minimiser la dissolution de composés relatifs à la phase solide. • Concentration en $CaCl_2$ faible, de l'ordre de 0,001 M.

Tableau 2-1 : Typologie et spécificités des phases liquides exploitables pour un test en batch.

Processus physico-chimiques influençant l'adsorption du composé

Une bonne connaissance des processus physico-chimiques influençant l'adsorption du composé testé est de rigueur afin d'identifier les paramètres impératifs à maîtriser.

Il est important d'optimiser la représentativité de la phase liquide à l'eau souterraine présente naturellement dans les pores de l'aquifère. Une bonne représentativité assure une meilleure précision des valeurs de K_d, paramètre très fortement sensible aux variations physico-chimiques des phases solide et liquide.

2.4.2 HYPOTHESES DE TRAVAIL

2.4.2.1 RATIO L/S

Les essais sont menés dans des tubes à centrifuger (idéalement en verre), fermés hermétiquement par un bouchon de téflon dans le cas de composés volatils. Ces tubes contiennent les phases solide (échantillon de sol) et liquide (solution aqueuse préparée de concentration en composé polluant Cl_0 connue) avec un **ratio Liquide / Solide** à déterminer.

Ce ratio L/S, exprimé en l/kg, influence l'amplitude de l'adsorption du composé sur la matrice rocheuse. Il est en général plus fort que celui rencontré dans les conditions naturelles.

Il est recommandé d'éviter de fixer un ratio trop faible (< 0,5 l/kg) afin de se prémunir de toute surestimation du phénomène d'adsorption et de privilégier un ratio compris entre 1 et 10 l/kg (prendre un ratio moyen de l'ordre de 3 l/kg constitue un choix raisonnable).

2.4.2.2 MASSE DE L'ECHANTILLON SOLIDE

Il est recommandé que la masse des échantillons de sol (M_{sed}) n'excède pas 100 g (U.S. EPA, 1997).

2.4.2.3 TEMPS D'EQUILIBRE D'ADSORPTION

Le temps de repos après mélange des deux phases doit pouvoir assurer un équilibre d'adsorption du composé sur la phase solide. Une bonne connaissance des cinétiques d'adsorption du composé testé s'avère donc nécessaire à la bonne réalisation de l'équilibre d'adsorption lors des expérimentations.

2.4.3 MATÉRIEL DE LABORATOIRE

Ci-dessous est présentée une liste non exhaustive du matériel de base à prévoir pour la mise en œuvre de tests en batch :

- Tamis, diamètre 2 mm ;
- Centrifugeuse ;
- Pilon et mortier ;
- Tubes à centrifuger idéalement en verre (dans le cas de composés volatils, fermés hermétiquement par un bouchon de téflon) ;
- pH mètre ;
- Balance électronique (précision de +/- 0,01 g) ;
- Shaker ou récipient pour mélanger ;
- Pipettes ;
- Sacs en pastique.

2.4.4 PRÉCAUTIONS

Certains composés sont potentiellement dangereux. L'opérateur devra prendre les précautions d'usage lors de la manipulation des échantillons de sols et d'eau polluée.

Il est recommandé que l'opérateur soit muni de gants, blouse, lunettes lors des manipulations. Il peut également prévoir un masque afin de prévenir toute pénétration par voix nasale.

L'usage d'une hotte ventilée est requis, en particulier dans le cas de composés volatils.

Des sacs plastiques seront utilisés pour jeter les déchets de sol. Les précautions relatives aux déchets toxiques (solides comme liquides) seront assurées.

2.4.5 PREPARATION DES EXPERIMENTATIONS

2.4.5.1 PREPARATION DES ECHANTILLONS DE SOL

2.4.5.1.1 RECEPTION DES ECHANTILLONS DE SOL

Une fois prélevés les échantillons de sol doivent être stockés à l'obscurité et à une température d'environ 4 °C, prêt pour :

- **analyse de la matière organique** :

De nombreux polluants organiques dissous peuvent s'adsorber sur les particules solides (*hydrophobic theory,* Karickhoff et al., 1979). Selon cette théorie, la sorption de polluants organiques s'effectue presque exclusivement sur la fraction de carbone organique à condition qu'elle représente au moins 1% en masse du sol ou de l'aquifère.

Influence de la matière organique sur l'adsorption d'un polluant donné

La matière organique en phase solide constitue un site d'adsorption plus ou moins privilégié. Connaissant sa teneur dans le sol, il est possible de préciser si l'adsorption se fait préférentiellement sur la matière organique ou la matière minérale.

Contrairement au K_D des polluants organiques, qui dépend principalement de la teneur en matière organique, la détermination du K_D pour les métaux lourds et composés inorganiques dépend des conditions du milieu.

Une connaissance des teneurs en matière organique et de sa relation avec le polluant en termes d'adsorption est nécessaire pour l'interprétation future du K_d à l'échelle du site.

- **analyse des teneurs en composés solides (à définir selon le type de polluant) pouvant intervenir dans le processus d'adsorption** :

Cette analyse de la phase solide permet de préciser la nature physico-chimique des échantillons et notamment de connaitre les équilibres existant entre la concentration de ces éléments directeurs de l'adsorption du polluant en phase liquide (maitrisées par l'opérateur) et leur concentration en phase solide.

Cette analyse est réalisée sur des échantillons séchés. La mesure de la teneur en matière sèche (généralement proche de 100 %) permet de connaitre l'humidité résiduelle des échantillons envoyés en laboratoire.

- **analyse granulométrique de la fraction < 2 mm** :

Une analyse granulométrique de la fraction < 2 mm doit être réalisée afin de préciser les proportions massiques de chaque fraction granulométrique et ainsi déduire, le cas échéant, une relation entre le diamètre moyen des grains et l'adsorption mesurée.

Exemple : Chaque analyse mesurera la masse relative aux fractions suivantes : < 2000 µm ; < 1000 µm ; < 500 µm ; < 250 µm ; < 125 µm ; < 63 µm ; < 45 µm ; < 16 µm ; < 2 µm.

2.4.5.1.2 HOMOGENEISATION ET TAMISAGE DES ECHANTILLONS DE SOL

L'échantillon doit préalablement être désagrégé. Ceci peut être simplement effectué grâce à un mortier et un pilon. Cette opération doit s'arrêter dès lors que l'échantillon est réduit à sa taille de grain naturelle ;

Séchez l'échantillon à température ambiante (20 à 25°C) pendant une nuit, soit environ 12 heures ;

Tamisez-le en particules inférieures à 2 mm (fraction analysable en laboratoire) ;

Peser la fraction rocheuse (diamètre de grain > 2 mm) et la fraction fine (diamètre de grain < 2 mm) nécessaire à l'application de corrections sur la valeur brute de K_d ;

Stockez les échantillons homogénéisés, séchés et tamisés à l'obscurité et à 4 °C.

2.4.5.1.3 NETTOYAGE ET EQUILIBRE DES ECHANTILLONS SOLIDES (EX : CAS DU CHROME VI)

Dans le cas où le polluant testé est initialement présent dans la roche, les échantillons de solide doivent préalablement être nettoyés.

Le mode de nettoyage d'un échantillon dépend des caractéristiques physico-chimiques de l'échantillon même et du polluant à extraire. Le but de la manipulation réside dans l'extraction du polluant (par un solvant par exemple). Ces manipulations ne doivent en aucun cas modifier la composition chimique de la phase solide (dissolution de composés intrinsèques à la phase solide).

Dans le cas où un solvant tel que de l'eau est requis pour extraire le composé (cas de polluants peu adsorbants, facilement mobilisés), il est recommandé d'utiliser une solution aqueuse représentative de la phase liquide qui doit être utilisée lors des expérimentations. Cette manipulation permet de pré-équilibrer le sol avec une eau de composition proche de celle du site.

Dans le cas où l'extraction du polluant s'avère trop complexe, il est recommandé de privilégier un échantillon non pollué.

Dans tous les cas, il est systématiquement recommandé de privilégier des échantillons sains afin d'éviter toute modification de la texture et des caractéristiques physico-chimiques de la phase solide.

Exemple : Protocole pour un échantillon présentant une pollution au Chrome VI (choix d'un solvant type eau, forte mobilité de ce composé dans les eaux souterraines) :

- *Mélanger manuellement une masse de solide tamisé m = 100 g et un volume, respectant un ratio L/S = 3, dans un récipient ou shaker afin d'homogénéiser le mélange durant quelques minutes ;*
- *Versez le mélange dans un tube à centrifuger de 250 ml ;*
  - *Centrifuger le mélange durant 20 minutes à une vitesse de 3500 g ;*
  - *Reverser le même volume d'eau à mélanger avec le solide ;*
  - *Extraire la phase liquide (surnageant).*

  Répéter ces actions au moins 3 fois de plus.
- *Séchez l'échantillon tamisé et nettoyé à température ambiante (20 à 25°C) pendant une nuit, soit environ 12 heures ;*
- *Stockez à l'obscurité à 4 °C, prêt pour l'<u>analyse du Cr VI résiduel dans la phase solide</u>.*

Cet exemple de protocole peut être utilisé dans le cas de composés présentant des processus de mobilité au sein d'une matrice rocheuse similaires. Dans tous les cas, l'expert doit optimiser son protocole de nettoyage en fonction des caractéristiques hydrodynamiques du polluant testé : choix de méthode d'extraction, vitesse de centrifugation, durée des phases de nettoyage, nombre de phases…

2.4.5.1.4 CONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS DE SOL PREPARES

Pour chaque échantillon de sol, **x** sous-échantillons de masse respective $\mathbf{M_{sed}}$ sont à considérer :

- 1 sous-échantillon **« témoin »** sera soumis à un test en batch par mélange d'une solution **« mère »**, dépourvue du polluant testé, afin de vérifier la non présence de ce dernier après mélange des deux phases. En fin de protocole, l'analyse de la concentration en polluant dans la phase liquide Cl_f doit vérifier que $Cl_f = 0$;

- **x-1** sous-échantillons seront chacun soumis à un test en batch par ajout d'une solution de polluant de titre croissant.

Il est recommandé de conserver, à l'obscurité et à 4°C, une part de l'échantillon initial pouvant être ultérieurement utilisée dans le cas où le protocole serait optimisé après interprétations des premiers résultats.

2.4.5.2 PREPARATION DES SOLUTIONS DE POLLUANT

Plusieurs solutions de polluant doivent être produites par un chimiste. Généralement, ces solutions présentent un titre en polluant croissant et exponentiel. Les concentrations en polluant relatives à ces solutions sont définies en fonction des concentrations rencontrées dans les eaux souterraines au droit du site d'intérêt et leur nombre dépend des moyens mis en œuvre pour l'étude en question.

De manière générale, plus l'expert prévoit de solutions de titre connu, plus il bénéficiera d'un panel large d'information, permettant la détermination d'une relation liant la concentration initiale en polluant Cl_0 et le K_d.

Il est déconseillé d'utiliser des solutions présentant une trop forte concentration en polluant.

Les flacons (de préférence en verre) sont préalablement lavés à l'acide nitrique et rincés à l'eau déminéralisée ;

Il convient de préparer **x** solutions de concentration en polluant croissantes dont une de ces solutions est dépourvue de polluant (solution « **mère** ») :

Exemple pour un test en batch expérimentant x = 7 concentrations initiales d'un polluant donné :

- *Solution 1 : Cl_0 = 0 ppb ;*
- *Solution 2 : Cl_0 = 10 ppb ;*
- *Solution 3: C_0 = 50 ppb ;*
- *Solution 4 : C_0 = 100 ppb ;*
- *Solution 5 : C_0 = 500 ppb ;*
- *Solution 6 : C_0 = 1000 ppb ;*
- *Solution 7 : C_0 = 5000 ppb.*

Après préparation, les solutions sont conservées à l'obscurité et à 4 °C.

2.4.6 EXPERIMENTATIONS

Pour chaque échantillon de sol, **x** sous-échantillons de masse respective $\mathbf{M_{sed}}$ sont à ce stade disponibles :

- 1 sous-échantillon **« témoin »** sera soumis à un test en batch par mélange d'une solution **« mère »**, dépourvue du polluant testé, afin de vérifier la non présence de ce dernier après mélange des deux phases. En fin de protocole, l'analyse de la concentration en polluant dans la phase liquide Cl_f doit vérifier que $Cl_f = 0$;
- **x-1** sous-échantillons seront chacun soumis à un test en batch par ajout d'une solution de polluant de titre croissant.

La figure 2-4, présentée ci-après, synthétise les actions relatives à la préparation et à l'exécution des expérimentations.

Figure 2-4 : Synthèse des actions relatives à la préparation et à l'exécution des expérimentations.

Les actions décrites dans les chapitres suivant seront réalisées x fois pour chaque échantillon, comme décrit par la figure 2-4.

2.4.6.1 MELANGE ET PARTITION

Introduisez la masse de solide $\mathbf{M_{sed}}$ dans un récipient ou shaker ;

Ajoutez la solution 1 (titre en substance polluante le plus faible) dans des proportions assurant le ratio L/S choisi ;

Mélangez soigneusement afin d'homogénéiser le mélange durant une durée totale déterminée, dépendante de la cinétique d'adsorption du polluant : alternance de phases de mélange de quelques minutes et de phases de repos de quelques heures ;

Versez le mélange dans un tube à centrifuger ;

Cas de composés volatils

Dans le cas de composés volatils, il est nécessaire que le tube à centrifuger soit rempli à raz bord et fermé par un bouchon de téflon afin d'éviter toute perte du composé par volatilisation.

Centrifugez le mélange durant 15 -30 minutes à une vitesse comprise entre 2500 et 4000 g (ou vitesse adéquate selon dispositif) ;

Optimisation du temps et de la vitesse de centrifugation

Le choix du temps et de la vitesse de centrifugation du mélange est flexible pour autant que les phases liquides et solides soient distinctement séparées en fin de centrifugation.

Après séparation du mélange par centrifugation, éliminez le surnageant ;

Prélevez la phase liquide : le surnageant doit être prélevé dans un flacon (idéalement en verre), préalablement lavé à l'acide nitrique et rincé à l'eau déminéralisée.

Précautions relative à la conservation des échantillons (phase liquide surnageante)

- *Dans le cas de composés volatils, il est nécessaire que la phase liquide soit conservée dans un flacon rempli à raz bord et fermé par un bouchon de téflon afin d'éviter toute perte du composé par volatilisation.*
- *Toutes les eaux étant susceptibles de se modifier plus ou moins rapidement par suite de réactions physiques, chimiques ou biologiques, il convient de prendre des précautions en termes de transport et de conservation de l'échantillon avant analyse (exemple : acidification à un pH < 2 et conservation à l'obscurité à 4 °C).*

Envoyez la phase liquide à l'analyse : la concentration en substance polluante dissoute $\mathbf{Cl_f}$ sera mesurée dans la phase liquide.

A ce stade, l'échantillon de solide ayant subi le test en batch peut être jeté.

Après analyse, la phase liquide peut être mise de coté, étiquetée, acidifiée à pH < 2 et conservée à l'obscurité et à une température d'environ 4°C.

Dans la mesure du possible, il est recommandé de répéter chaque test au moins deux fois.

2.4.6.2 REALISATION DU BLANC

L'expérience à réaliser doit aussi comprendre la détermination du K_d sur un flacon dit « blanc » ($K_{d,\ blanc}$), identique à celui utilisé pour le test avec l'échantillon de sol et la substance polluante considérée, afin de déterminer l'éventuelle part de l'adsorption sur les parois du flacon.

Ce blanc est effectué pour chaque solution de polluant réalisée (mise à part la solution « mère »).

Le protocole à réaliser est le même que précédemment défini, sans mélange avec une phase solide. Veuillez à introduire le même volume de solution que celui considéré pour les tests en batch.

Cas de composés volatils

Dans le cas de composés volatils, il est nécessaire que le volume de solution remplisse entièrement le flacon et que ce dernier soit fermé par un bouchon de téflon afin d'éviter toute perte du composé par volatilisation.

Après centrifugation, envoyez les flacons pour analyse de la concentration en polluant de la phase liquide.

2.4.6.3 ANALYSE DES CONCENTRATIONS EN POLLUANT DANS LA PHASE LIQUIDE

- **Cs_0** : concentration initiale en polluant dans le sous – échantillon de sol (théoriquement négligeable) (ppb) ;
- **Cl_0** : concentration initiale en polluant dans la solution préparée en laboratoire (ppb) ;
- **Cs_f** : concentration finale en polluant adsorbé sur la phase solide après centrifugation et repos (ppb) ;
- **Cl_f** : concentration finale en polluant dans la phase liquide après centrifugation et repos (ppb).

2.4.6.3.1 ANALYSE DE LA CONCENTRATION FINALE EN POLLUANT EN PHASE LIQUIDE CL_F

Le choix de la technique d'analyse de la concentration finale en polluant en phase liquide Cl_f dépend du type de polluant en question.

Il est important d'adapter la limite de détection de l'appareil au type de polluant testé.

Dans le cas, d'un composé très mobile au sein des eaux souterraines (faible adsorption), la différence Cl_0 - Cl_f peut être très faible. De la même manière, dans le cas, d'un composé faiblement mobile au sein des eaux souterraines (forte adsorption), la différence Cl_0 - Cl_f peut être très forte et par conséquent, la valeur de Cl_f peut être très faible.

Dans les deux cas, un seuil de détection maximal est nécessaire à l'optimisation de la précision de calcul du calculer un K_d.

2.4.6.3.2 ANALYSE DE LA CONCENTRATION INITIALE RESIDUELLE EN POLLUANT EN PHASE SOLIDE CS_0

Après les phases d'homogénéisation et tamisage et après la potentielle phase de nettoyage, une analyse physico-chimique de la concentration résiduelle en polluant testé dans la phase solide est requise dans le but de vérifier que la quantité de polluant potentiellement présente en phase solide est négligeable (concentration inférieure aux limites de détection de l'instrument de mesure).

Dans le cas d'un échantillon contaminé mobile dans les eaux souterraines, il est possible de contrôler la quantité de polluant dissous dans l'eau de nettoyage de l'échantillon solide (méthode similaire à la mesure de Cl_f. Si cette concentration s'avère négligeable en fin de préparation, il est acceptable de considérer que sa concentration en phase solide est également négligeable.

2.4.7 INTERPRETATIONS DES RESULTATS

2.4.7.1 CALCULS DU K_D

Comme vu dans le chapitre relatif à la description des tests en batch, l'interprétation est simple.

L'équation finale s'écrit :

$$K_d = V_W (Cl_0 - Cl_f) / (M_{Sed} \cdot Cl_f)$$

Avec :

- **K_d** : coefficient de partition sol/eau (l/g) ;
- **V_W** : volume de solution (l) ;
- **Cl_0** : concentration initiale en polluant dans la solution préparée en laboratoire (g/l) ;
- **Cl_f** : concentration finale en polluant dans la phase liquide après centrifugation et repos (g/l) ;
- **M_{Sed}** : masse de solide (g).

2.4.7.2 AJUSTEMENTS DU K_d

2.4.7.2.1 CORRECTION PAR BLANC

Pour chaque blanc, la différence entre la concentration initiale en polluant et celle de la solution équilibrée par batch permet de connaitre la part de polluant absorbé sur les parois du tube à centrifuger.

$$K_{d,\ corr} = K_d - K_{d,\ blanc}$$

Avec,

- $K_{d,\ corr}$: coefficient de partition sol/eau corrigé par blanc (ml/g) ;
- K_d : coefficient de partition sol/eau brut (ml/g) ;
- $K_{d,\ blanc}$: correction relative au blanc (test en batch sans présence de sol) (ml/g).

De plus, cet ajustement permet d'éliminer les erreurs relatives aux manipulations opérées sur la réalisation des solutions de polluant.

Le calcul $K_{d,\ blanc}$ utilise la même équation que K_d.

2.4.7.2.2 CORRECTION DE LA FRACTION ROCHEUSE

Dans le cas de tests en batch (ou en colonne), la taille des particules solides testées est limitée à un diamètre de 2 mm lors du tamisage.

Cette fraction, de diamètre de grain inférieur à 2 mm, est sélectionnée pour des raisons pratiques et scientifiques par nature.

En effet, une meilleure uniformité du sol échantillonné et donc de la mesure du K_d est assurée si la taille des particules est limitée. De plus, les particules les plus fines s'avèrent être les plus chimiquement réactives en raison de leur forte surface spécifique, exprimée en m²/g.

Par conséquent il est considéré que les particules de diamètre supérieur à 2 mm (fraction rocheuse) sont peu réactives.

Afin de prendre en compte l'influence de la fraction rocheuse, deux approches sont proposées :

Premier choix : hypothèse de non-adsorption de la fraction rocheuse : $K_{D,\ fraction\ rocheuse}$ = 0 ml/g.

La correction à apporter nécessite de considérer l'équation suivante :

$$K_d'_{corr} = [(K_{d,\ fraction\ fine} \cdot m_{fraction\ fine})]/(m_{totale})$$

Avec,

- $K_d'_{corr}$: coefficient de partition sol/eau corrigé par négligance de l'adsorption relative à la fraction rocheuse (ml/g) ;

- $K_{d,\ fraction\ fine}$: coefficient de partition sol/eau de la fraction fine d'un échantillon de sol (ml/g) ;
- $m_{fraction\ fine}$: masse de sol de diamètre de grain inférieur à 2 mm (g);
- m_{totale} : masse totale de l'échantillon de sol (g).

Second choix : On normalise les valeurs de K_d par rapport à la surface spécifique des échantillons de sol (Kaplan et al., 1995b).

Théoriquement, cette approche est plus satisfaisante car elle prend en compte l'adsorption sur la fraction rocheuse. L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique dans le cas où la minéralogie reste la même pour chaque fraction granulométrique.

On définit la surface spécifique par l'équation suivante :

$$Sv_{grain} = S_{grain} / m_{grain}$$

L'intégration sur une structure plus grande, type échantillon de sol renvoi à la relation ci-dessous :

$$Sv_{échantillon} = S_{échantillon\ poreux} / m_{échantillon}$$

Avec,

- Sv_{grain} : surface spécifique du grain (m²/g);
- S_{grain} : surface du grain (m²) ;
- $Sv_{échantillon}$: surface spécifique moyenne d'un échantillon (m²/g);
- $S_{échantillon}$: surface moyenne d'un échantillon (m²) ;
- m_{grain} : masse d'un grain (m) ;
- $m_{échantillon}$: masse d'un échantillon (m).

Cette approche nécessite un changement d'unité du K_d :

$$\frac{\frac{\mu g\ metal}{g\ sediment}}{\frac{\mu g\ metal}{ml\ solution}} = \frac{ml}{g} \quad \Rightarrow \quad \frac{\frac{g\ metal}{m^2\ sediment}}{\frac{\mu g\ metal}{ml\ solution}} = \frac{ml}{m^2}$$

Ce changement d'unité est effectué par application de l'équation suivante :

$$K_{d,\ échantillon} = K_{d,\ fraction\ fine} / Sv_{fraction\ fine}$$

Avec,

- $Sv_{fraction\ fine}$: surface spécifique de la fraction fine (diamètre de grain < 2 mm) (m²/g) ;
- $K_{d,\ échantillon}$: coefficient de partition sol/eau d'un échantillon de sol, unité convertie (ml/m²) ;

- $K_{d,\ fraction\ fine}$: coefficient de partition sol/eau de la fraction fine d'un échantillon de sol (ml/g).

Une fois K_d converti en ml/m², on en déduit K_d (ml/g) relatif à la fraction rocheuse :

$$K_{d,\ fraction\ rocheuse} = K_{d,\ échantillon} \cdot Sv_{\ fraction\ rocheuse}$$

Avec,

- $Sv_{\ fraction\ rocheuse}$: surface spécifique de la fraction fine (diamètre de grain < 2 mm) (m²/g);
- $K_{d,\ échantillon}$: coefficient de partition sol/eau d'un échantillon de sol, unité convertie (ml/m²) ;
- $K_{d,\ fraction\ rocheuse}$: coefficient de partition sol/eau de la fraction rocheuse d'un échantillon de sol (ml/g).

L'équation finale du $K_{d,\ corrigé}$ s'écrit :

$$K_d'_{corr} = [(K_{d,\ fraction\ fine} \cdot m_{\ fraction\ fine}) + (K_{d,\ fraction\ rocheuse} \cdot m_{\ fraction\ rocheuse})]/(m_{\ totale})$$

Avec,

- $K_d'_{corr}$: coefficient de partition sol/eau corrigé par ajustement sur la surface spécifique (ml/g) ;
- $K_{d,\ fraction\ rocheuse}$: coefficient de partition sol/eau de la fraction rocheuse d'un échantillon de sol (ml/g).
- $K_{d,\ fraction\ fine}$: coefficient de partition sol/eau de la fraction fine d'un échantillon de sol (ml/g).
- $m_{\ fraction\ fine}$: masse de sol de diamètre de grain inférieur à 2 mm (g);
- $m_{\ fraction\ rocheuse}$: masse de sol de diamètre de grain supérieur à 2 mm (g);
- $m_{\ totale}$: masse totale de l'échantillon de sol (g).

Quelle méthode d'ajustement du K_d est il préférable de privilégier ?

- ***PAR DEFAUT** : Il est recommandé de privilégier la <u>première méthode</u>, très simple à appliquer : mesure des masses relatives à chaque fraction pesée après tamisage. Négliger l'adsorption sur la fraction > 2mm revient à favoriser un choix sécuritaire relatif à la détermination de la valeur de $K_d'_{corr.}$*
- *L'expert a toujours la possibilité de choisir la <u>seconde méthode</u>, plus précise, pour autant qu'il puisse mettre en œuvre des moyens nécessaires à la bonne exécution du protocole, plus difficile à mettre en œuvre et onéreuse.*

2.4.7.2.3 AJUSTEMENT FINALE DU K_d

La correction sur la fraction rocheuse est appliquée après celle du blanc de la façon ci-dessous :

$$K_{d,\ final} = (K_{d,\ fraction\ fine} - K_{d,\ blanc}) \cdot (m_{\ fraction\ fine} / m_{\ totale})$$

$$K_{d,\ final} = (K_{d,\ fraction\ fine} - K_{d,\ blanc}) \cdot \%_{\ fraction\ fine}$$

Avec :

- $K_{d,\ final}$: coefficient de partition sol/eau corrigé par ajustements (ml/g) ;
- $K_{d,\ fraction\ fine}$: coefficient de partition sol/eau de la fraction fine d'un échantillon de sol (ml/g) ;
- $K_{d,\ blanc}$: correction relative au blanc (test en batch sans présence de sol) (ml/g) ;
- $m_{\ fraction\ fine}$: masse de sol de diamètre de grain inférieur à 2 mm (g) ;
- $m_{\ totale}$: masse totale de l'échantillon de sol (g) ;
- $\%_{\ fraction\ fine}$: % massique de sédiment de diamètre inférieur à 2 mm, jouant un rôle significatif dans le processus d'adsorption (-).

Quelle que soit la nature des erreurs opératoires, celles-ci s'éliminent lors de la correction par blanc du K_D.

2.4.7.3 MISE EN EVIDENCE D'UNE RELATION ENTRE K_d ET CL_f

La mise en évidence d'une relation liant K_d et Cl_f est utile à l'interpolation d'une valeur de K_d relative à une concentration en polluant dans les eaux souterraines.

Cette relation est facilement mise en forme par l'utilisation d'un graphique.

Composés faiblement adsorbants

Dans le cas de composés faiblement adsorbants, les incertitudes liées aux manipulations, souvent fortes, parasitent la précision sur la détermination du K_d, ne permettant pas forcement d'établir une relation distincte entre K_d et Cl_f.

2.4.7.4 CALCULS DU R_F

Le facteur de retard R_f est calculé à partir de la valeur de K_d déterminée par un test en batch selon la relation ci-dessous :

$$R_f = 1 + \frac{K_d \ \rho_b}{n_e}$$

Avec :

- ρ_b : densité apparente de la matrice solide (g/cm^3) ;
- n_e : porosité efficace [-] ;
- K_d : coefficient de partition sol/eau (cm^3/g).

Il est recommandé de procéder à de nouvelles mesures expérimentales pour l'estimation de ces paramètres sur des échantillons de sol non remaniés.

Dans le cas où des mesures expérimentales s'avèrent complexes à mettre en œuvre, il est possible d'émettre certaines hypothèses relatives à la détermination des paramètres n_e et ρ_b.

Une analyse de sensibilité de ces deux paramètres sur la valeur de R_f est alors requise afin de considérer des fourchettes de valeur de R_f.

Exemple :

Analyse de sensibilité réalisée sur le paramètre ρ_b :
Les valeurs de densité ρ_b considérées sont les suivantes : 1,60 g/cm^3 - 1,75 g/cm^3 - 1,90 g/cm^3;
Le paramètre n_e est fixé à une valeur hypothétique réaliste de 0,08;
Le paramètre K_d est founit par les interprétations des test en batch.

Analyse de sensibilité réalisée sur le paramètre n_e :
Les valeurs de porosité efficace n_e considérées sont les suivantes : 0,03 – 0,08 – 0,13;
Le paramètre ρ_b est fixé à une valeur hypothétique réaliste de 1,75 g/cm^3;
Le paramètre K_d est founit par les interprétations des test en batch.

2.5 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BRGM, 2005a. *Approches internationales en matière d'évaluation des risques sur les sites pollués : le cas du Canada*. Rapport final BRGM/RP-53626-FR.

BRGM, 2005b. *Evaluation des risques issus des sites pollués : réglementation et pratiques dans 16 pays européens.* Rapport final BRGM/RP-53716-FR.

CCME, 1996a. *Document d'orientation sur l'établissement d'objectifs particuliers à un terrain en vue d'améliorer la qualité du sol des lieux contaminés au Canada.*

CCME, 1996b. *Recommandations canadiennes pour la qualité des sols en fonction de l'environnement et de la santé humaine.*

Services des expertises des sols, 2007. *Guide pratique d'utilisation des normes pour le sol et l'eau souterraine*. Rapport SPAQuE (version septembre 2007).

U.S. EPA. *Soil Screening Guidance: Technical Background Document (TBD)*. EPA Document Number: EPA/540/ R-95/12 8, July 1996; http://www.epa.gov/oerrpage/superfund/resources/soil/toc.htm

U.S. EPA, 1997. *Soil Attenuation Model for Derivation of Risk-Based Soil Remediation Standards*. Groundwater services. PIRI. « *Derivation Methods of Soil Screening Values in Europe. A Review and Evaluation of National Procedures towards Harmonization* »

Services des expertises des sols, 2007. *Guide pratique d'utilisation des normes pour le sol et l'eau souterraine*. Rapport SPAQuE (version septembre 2007).

O. BOUR (INERIS), *Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, Guide méthodologique Acquisition des données d'entrée des modèles analytiques ou numérique*, Rapport d'étude (ref. INERIS – DRC – 66244 – DESP – R01), Programme TRANSPOL, 2005.

O. BOUR (INERIS), *Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, Données d'entrée des modèles analytiques ou numériques de transferts dans les sols et les eaux souterraines : Synthèse bibliographique relative aux paramètres K_d (sorption) et $T_{1/2}$ (biodégradation),* Rapport d'étude (ref. INERIS – DRC – 66244 – DESP – R02), Programme TRANSPOL, 2005.

A. BURNOL (BRGM), L. DURO, M. GRIVE (ENVIROS), *Eléments traces métalliques, Guide méthodologique, Recommandations pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines*, document INERIS : ref. INERIS-DRC-06-66246/DESP-R01a., Programme TRANSPOL, aout 2006.

O.ATTEIA, *Chimie et pollutions des eaux souterraines*, 2005.

S. DENIS (INERIS), *Biodégradation des solvants chlorés en conditions naturelles, mécanisme et caractérisation : synthèse bibliographique*, Programme TRANSPOL, octobre 2004.

P.A. MARSLAND and M.A. CAREY, *A methodology for the derivation of remedial targets for soil and groundwater to protect water resources*, Environment Agency R&D Publication 20, 1999.

J.A. CONNOR, C.J. NEWELL. and M.W. MALANDER. *Parameter estimation guidelines for Risk-Based Corrective Action (RBCA) modeling*. NGWA Petroleum Hydrocarbons Conference, Houston, Texas, U.S., 19 pp.