

DOCUMENT PUBLIC

*Essais de comportement des déchets
à la lixiviation et modélisation des processus
« hydro-physico-chimiques » associés.
Etude bibliographique.*

Etude réalisée dans le cadre du projet de développement DEMETER

février 2002
BRGM/RP-51518-FR



DOCUMENT PUBLIC

***Essais de comportement des déchets
à la lixiviation et modélisation des processus
« hydro-physico-chimiques » associés.
Etude bibliographique.***

**A. Lassin, F. Bodénan, P. Piantone
avec la collaboration de
P. Blanc**

**février 2002
BRGM/RP-51518-FR**



Mots clés : déchets, caractérisation, lixiviation, normalisation, modélisation, transport réactif

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Lassin A., Bodéan F., Piantone P., Blanc P. (2002) – Essais de comportement des déchets à la lixiviation et modélisation des processus « hydro-physico-chimiques » associés. Etude bibliographique. Rapport BRGM/RP-51518-FR, 83 p., 4 fig., 10 tabl.

© BRGM, 2002, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

Le présent travail s'intègre dans le cadre du module PERCOSIMUL du projet LDEMETER (POLD03, Patrice Piantone) qui a pour objectif la mise en place d'un laboratoire sur la lixiviation des résidus de procédés thermiques (RPT).

L'étude présentée ici fait le point, au travers d'une analyse bibliographique :

- sur les principaux types de déchets susceptibles d'être concernés par les essais de lixiviation,
- sur les différents protocoles de lixiviation élaborés autour des résidus solides ainsi que quelques autres essais comme les essais de vieillissement accéléré,
- sur les processus physico-chimiques et hydrodynamiques qui se produisent lors des essais de lixiviation,
- sur les codes de calcul et outils de modélisation, disponibles sur le marché ou au BRGM, afin d'identifier leur adéquation avec la problématique du projet.

L'évaluation du comportement d'un déchet, soumis aux agressions physico-chimiques, constitue un exercice incontournable de la procédure nécessaire à l'établissement d'un modèle de sûreté à plus ou moins long terme pour ce déchet.

Les résidus de procédés thermiques (RPT) sont les déchets les plus étudiés au travers d'essais de comportement comme la lixiviation même si les déchets de démolition font par ailleurs l'objet d'un intérêt croissant.

Les essais de lixiviation classiques sont réalisés par contact du solide avec l'eau en mode statique (batch) ou en mode dynamique (colonne). A l'issue de cette extraction solide-liquide, les teneurs du lixiviat ou éluat en éléments polluants sont déterminées. L'analyse bibliographique a montré la grande diversité des contextes expérimentaux utilisés pour caractériser des déchets de nature différente. Cependant il faut être conscient que l'ensemble de ces essais de lixiviation fournissent des informations liées à des conditions expérimentales spécifiques.

L'étape de modélisation du transfert des polluants lors de mises en scénario (essais de petite taille, stockage réel) nécessite une bonne connaissance des systèmes hydrogéochimiques et des paramètres physico-chimiques et hydrodynamiques à prendre en compte. Ils ont été revus en détail.

La modélisation passe par des phases de calage, par rapport aux expérimentations, et des phases de validation, par rapport à des données expérimentales (éventuellement acquises par ailleurs) et/ou à des données de terrain, *s.l.* (pour le plus long terme). Le choix d'un code de calcul pour l'interprétation et la modélisation de systèmes géochimiques plus ou moins complexes n'est pas une opération triviale. Notamment la qualité de la base de données du logiciel doit être un critère de sélection. Il est de plus nécessaire de veiller à la mise en cohérence des données issues de différentes sources bibliographiques.

Sommaire

Introduction	11
1. Essais de comportements des déchets	13
1.1. Les déchets, généralités	13
1.2. Essais de lixiviation	14
1.2.1. Généralités	14
1.2.2. Quelques normes	15
1.2.3. Lixiviation en batch	16
1.2.4. Lixiviation en colonne	20
1.2.5. Quelques essais spécifiques	22
1.3. Fraction maximale mobilisable (FMM)	22
1.4. Capacité de neutralisation acide/basique et essai à pH statique	23
1.5. Capacité d'échange cationique et anionique	24
1.6. Extractions chimiques séquentielles	24
1.7. Vieillessement des matériaux	24
2. Processus physico-chimiques	27
2.1. Généralités	27
2.2. Paramètres influants	29
2.2.1. pH	29
2.2.2. Temps de contact	30
2.2.3. Température	30
2.2.4. Atmosphère	31
2.2.5. Salinité	31
3. Mécanismes hydrodynamiques et processus physiques	35
3.1. Notions de transport	35
3.1.1. Généralités	35
3.1.2. Comparaison des régimes diffusif et dispersif	37
3.1.3. Paramètres utiles	39
3.1.4. Remarques complémentaires	39
3.2. Paramètres influants	41
3.2.1. Granulométrie et porosité	41
3.2.2. Degré d'humidité de l'échantillon	42
3.2.3. Rapport L/S ou débit	43
3.2.4. Géométrie des tas	44
4. Outils de modélisation	45
4.1. Codes de calculs	45
4.1.1. Les codes géochimiques à l'équilibre et cinétiques	45

4.1.2. Les codes couplés chimie-transport (cf. Lanini, 1999)	49
4.1.3. Les réacteurs en réseaux, une approche alternative (cf. Lanini, 1999)	54
4.2. Base de données	56
4.3. Résumé	60
4.4. Exemples de modélisation du transport réactif dans le domaine des déchets	60
4.4.1. Utilisation d'un code de calcul de transport réactif.....	61
4.4.2. Utilisation de l'approche du type R.E.R.....	62
4.4.3. Utilisation d'un code de calcul spéciation géochimique.....	63
4.4.4. Autres méthodes	64
5. Synthèse et discussion sur les aspects modélisation.....	69
Conclusions	71
Références bibliographiques.....	75

Liste des illustrations

TABLEAUX

Tabl. 1 - Liste des normes AFNOR relatives aux essais de lixiviation des déchets solides et à l'analyse des éluats (au 01/01/2002).....	16
Tabl. 2 - Quelques normes de lixiviation de déchets dans d'autres pays que la France	17
Tabl. 3 - Liste des normes européennes relatives aux essais de lixiviation des déchets solides (au 01/01/2002) (commission CEN/TC 292 : Characterization of wastes products)	18
Tabl. 4 - Conditions expérimentales de quelques essais en batch (Colombel, 1997 et compléments) d'Europe du Nord, Canada et USA	19
Tabl. 5 - Quelques essais européens de lixiviation en colonne (h, d : hauteur et diamètre de colonne).	21
Tabl. 6 - Comparaison des ordres de grandeur des termes diffusif (D_e) et dispersif (α_{LV}) de l'équation (13) en fonction de l'échelle du système étudié.....	38
Tabl. 7 - Principales caractéristiques des codes de calcul géochimique PHREEQC, EQ3/6, MINTEQA2, et CHESS	47
Tabl. 8 - Nombres adimensionnels et critères de stabilité, d'après Lanini (1999).....	51
Tabl. 9 - Quelques codes de calcul du transport réactif développés au cours de la dernière décennie ; modifié d'après van der Lee et De Windt (2001). "—" signifie qu'il s'agit d'un code intégrant simultanément chimie et transport, par opposition à un code couplé. Cette liste n'est pas exhaustive.....	53
Tabl. 10 - Description schématique de quelques codes couplés chimie-transport.	56

FIGURES

Fig. 1 - Dispersivité longitudinale en fonction de l'échelle d'observation ; données obtenues par différentes techniques ou événements, pour différents types d'aquifères ; d'après Gelhar <i>et al.</i> (1992).	38
Fig. 2 - Illustration schématique d'un milieu caractérisé par une porosité duale ; il est constitué de particules grossières non réactives et de particules réactives plus fines. La région stagnante est contenue dans la porosité fine des particules réactives. Le milieu est soit a) saturé en eau, soit b) sous-saturé ; d'après Fesch <i>et al.</i> (1998).....	40

- Fig. 3 - Classes d'échelles dans un milieu poreux hiérarchisé, utilisées dans la méthode la prise de moyenne volumique ; modifié d'après Quintard *et al.* (1998). Les paramètres L , R , r_o et r_σ représentent les dimensions caractéristiques des différentes échelles.....42
- Fig. 4 - Exemple de représentation par diagrammes triangulaires, basés sur les oxides, pour classifier les différentes familles de déchets sur une logique de réaction.73

Lexique

Quelques paramètres clefs utilisés dans les essais de lixiviation, leurs unités et un bref descriptif sont rassemblés ci-dessous.

Paramètre	Unité	Descriptif
L/S	L/kg	Rapport entre la quantité d'eau utilisée pour l'essai et la masse du solide mis en contact
CNA,CNB	meq/g	Capacité de neutralisation acide ou basique
CEC, CEA	meq/g	Capacité d'échange cationique, anionique

Abbréviation	Descriptif
CET	Centre d'enfouissement technique
MIOM	Mâchefers d'incinération d'ordures ménagères
MIDI	Mâchefers d'incinération de déchets industriels
REFIOM	Résidus d'épuration des fumées issues de l'incinération des ordures ménagères
REFIDI	Résidus d'épuration des fumées issues de l'incinération des déchets industriels
RPT	Résidus de procédés thermiques
UIOM	Unité d'incinération d'ordures ménagères
CPU	<i>Central Process Unit</i> , unité de temps de calcul du processeur
EAD	Equation Algébrique-Différentielle
EDP	Equation aux Dérivées Partielles
EDO	Equation Différentielle Ordinaire
DAE	<i>Differential and Algebraic Equations Approach</i> , ou encore <i>Global Implicit Approach</i> : pour un traitement global des systèmes d'équations mixtes différentielles et algébriques
DSA	<i>Direct Substitution Approach</i> : substitution directe des équations algébriques dans les équations de transport pour réduire le système à un système d'EDP non linéaires
SIA	<i>Sequential Iterative Approach</i> : traitement séquentiel de deux systèmes d'équation, les uns étant algébriques et les autres étant différentielles
SNIA	<i>Sequential Non-Iterative Approach</i> : cas particulier de traitement séquentiel dans lequel il n'y a pas d'opérations itératives entre la résolution des deux systèmes d'équations, grâce à une technique dite de séparation de l'opérateur (<i>operator splitting</i>)

Introduction

Le présent travail s'intègre dans le cadre du module PERCOSIMUL du projet DEMETER (POLD03, Patrice Piantone), au BRGM. L'objectif du module est de mettre en place un laboratoire de recherche pré-normative sur la lixiviation des résidus de procédés thermiques (RPT). En outre, ce laboratoire serait le préalable à la conception et à l'étude de dispositifs pilotes de taille et de longévité proches des conditions réelles.

L'interprétation des données acquises au cours des essais de lixiviation au laboratoire passe par une phase de modélisation, afin d'aider à la compréhension des divers mécanismes physico-chimiques et hydrodynamiques alors engendrés. L'utilisation de l'outil informatique doit, *in fine*, permettre les prévisions, en scénarios à taille et à durée réelles, sur l'évolution des déchets. Le cas échéant, cet outil peut également aider à l'établissement du cahier des charges pour la réalisation du laboratoire et des procédures expérimentales. En particulier, les données d'entrée indispensables pour la modélisation doivent être indiquées de sorte que leur détermination soit intégrée dans les protocoles expérimentaux.

L'étude présentée ici se propose, au travers d'une analyse bibliographique, de sélectionner le(s) outil(s) le(s) mieux adapté(s) pour modéliser les processus physico-chimiques et hydrodynamiques associés à la lixiviation. Les objectifs sont :

- d'identifier les principaux types de déchets susceptibles d'être concernés par les essais de lixiviation ;
- de faire le point sur les différents protocoles de lixiviation élaborés autour des résidus solides issus de procédés thermiques (combustion, incinération, pyrométallurgie) et quelques autres essais comme les essais de vieillissement accéléré ;
- d'identifier les divers processus physico-chimiques et hydrodynamiques qui se produisent lors des essais de lixiviation ;
- de recenser les codes de calcul et outils de modélisation, disponibles sur le marché ou au BRGM, et identifier leur adéquation avec la problématique du projet.

1. Essais de comportements des déchets

L'évaluation du comportement d'un déchet, soumis aux agressions physico-chimiques, constitue un exercice incontournable de la procédure nécessaire à l'établissement d'un modèle de sûreté à plus ou moins long terme pour ce déchet. De nombreux essais de comportement ont été mis au point pour évaluer le potentiel polluant des déchets bruts ou stabilisés qui, selon les réponses à ces évaluations, seront stockés en centre d'enfouissement technique ou valorisés. Actuellement les essais de lixiviation constituent les approches les plus usitées : aux essais de lixiviation simples peuvent être ajoutés les tests mesurant l'évolution du relargage des éléments en fonction du pH (capacité de neutralisation basique ou acide, essais en pH statique), des lixiviations avec renouvellement du milieu (percolation en colonne, essai de lixiviation sur matériaux compactés, essais de lixiviation sur monolithes,...) ou encore montée en température (essai Soxhlet), les extractions chimiques séquentielles et les mesures de capacité d'échange cationique et anionique.

Ces essais qualifiés de paramétriques, fournissent des informations liées aux conditions expérimentales spécifiques du protocole mis en œuvre. Elles doivent être combinés à une connaissance minéralogique approfondie des résidus afin d'aider à l'interprétation des essais en laboratoire et à l'extrapolation de l'information à plus long terme. Ce chapitre précise la nature des déchets étudiés ainsi que les conditions opératoires et les spécificités de chaque essai.

1.1. LES DECHETS, GENERALITES

Les résidus de procédés thermiques sont les déchets les plus étudiés au travers d'essais de comportement comme la lixiviation. De part leur tonnage important il s'agit principalement des sous produits de l'incinération des ordures ménagères (Mâchefers et Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération d'Ordures Ménagères : MIOM et REFIOM), des cendres de centrales thermiques au charbon, les scories provenant des procédés métallurgiques (Pb, Zn, acier) et les même résidus stabilisés. A cette liste non exhaustive il faut ajouter les déchets de démolition qui font l'objet d'un intérêt croissant mais qui ont été peu étudiés pour l'instant.

Les phases minérales majeures et les porteurs des polluants de ces résidus sont de mieux en mieux connus à l'exemple des mâchefers (Piantone *et al.*, 2000a). Par ailleurs le critère évolutif des phases réactives doit être pris en compte puisque lors d'un stockage ou d'une mise en œuvre des déchets, l'effet du vieillissement de ces résidus va se traduire par une évolution des propriétés physico-chimiques intrinsèques du matériau. Suite à des réactions d'hydratation, d'hydrolyse, de carbonatation, d'oxydation, de complexation, de sorption, de dissolution ou encore de précipitation d'espèces minérales secondaires, le matériau va acquérir des caractéristiques nouvelles qu'il faudra prendre en compte dans les modèles de prévision.

Notamment les déchets contenant de la chaux et/ou des minéraux des ciments vont générer des milieux fortement basiques qui en milieu aéré auront pour effet le piégeage du CO₂ atmosphérique et la précipitation de carbonates. En milieu plus confiné la basicité du milieu aura pour effet de dissoudre les minéraux les plus riches en silicium, et par la suite de précipiter des hydrates de calcium et de silicium expliquant la prise du matériau. Pour les déchets contenant des sulfures l'effet de leur hydrolyse va générer une acidité forte qui va augmenter la vitesse d'hydrolyse des minéraux et produire un effet de gonflement destructurant imputable à la cristallisation de sulfates secondaires. La salinité a pour effet d'augmenter la solubilité des minéraux (jusqu'à l'obtention de l'équilibre). Puis, par le déplacement des métaux vers des complexes aqueux et structures minérales plus fragiles (sels *s.l.*), elle aura aussi l'effet pervers d'accroître la sensibilité des métaux au lessivage

En conclusion, la mise en œuvre et l'interprétation d'essais de lixiviation quels qu'ils soient passent bien par une connaissance approfondie du solide et de son évolution en scénario (milieu aéré, milieu confiné). La part de la modélisation thermodynamique et du suivi de l'évolution des équilibres chimiques lors des expériences de lixiviation (Indice de Saturation) doit prendre une part plus importante dans les essais.

1.2. ESSAIS DE LIXIVIATION

1.2.1. Généralités

De façon très générale, la lixiviation d'un solide correspond à l'extraction d'un ou plusieurs éléments/composés solubles par l'eau ou par un solvant spécifique. Selon les cas la dissolution et/ou la migration des éléments se fait par lavage (sels alcalins,...) ou percolation au travers d'un matériau pulvérulent (extraction d'or par cyanuration en tas,...). D'un point de vue environnemental, l'impact des déchets, est principalement lié à leur capacité à relarguer, lors d'un entraînement par l'eau, un certain nombre d'éléments et notamment des sels solubles et des métaux lourds. L'étude au laboratoire du comportement à plus ou moins long terme des déchets se fait donc par l'intermédiaire d'essais de lixiviation à l'eau, afin de déterminer le degré de dissolution de certains constituants.

Les méthodes d'évaluation de l'impact sur l'environnement des déchets consistent à les altérer en phase aqueuse, dans des conditions physico-chimiques plus ou moins sévères (activité des éléments, pH, etc.). Les essais de lixiviation classiques sont réalisés par contact du solide avec l'eau, à température ambiante, en milieu ouvert ou fermé, sous agitation ou non. Ils sont principalement de deux types : soit la solution est en contact permanent avec le solide pendant un temps donné (essais en batch), soit la solution s'écoule à travers le déchet (essai en colonne). A l'issue de cette extraction solide-liquide, les teneurs du lixiviat ou éluat en éléments polluants (Pb, Zn, SO₄, Cl...) sont déterminées.

En fonction des contraintes réglementaires et des finalités visées d'un pays à l'autre, les conditions opératoires des essais et les limites maximales de rejet pour chaque polluant

sont variables. Ceci rend évidemment délicats, voire impossibles, tout transfert d'enseignement et toute inter-comparaison sur les risques à long terme. Les démarches d'harmonisation en cours proposent de limiter la prolifération des essais de lixiviation entre les pays et d'établir une normalisation englobant l'ensemble des essais de lixiviation pour les déchets incinérés, les sols, les sédiments ou encore les déchets de matériau de construction en argumentant que, malgré la complexité des produits, de fortes similarités existent.

Il apparaît intéressant avant toute réflexion de fond à ce sujet de dresser un état des lieux des essais de lixiviation existants en précisant les normes françaises, celles des pays européens ainsi que les travaux de la commission européenne de normalisation CEN/TC 292. Les différences majeures ainsi que les avantages et les inconvénients des protocoles sont discutés. Un certain nombre de résultats expérimentaux récents, relatifs à ces essais ou à des variantes non normalisées, décrits dans des actes de Congrès, des thèses et des articles, sont pris en compte dans cette revue.

1.2.2. Quelques normes

L'hétérogénéité des déchets induit la difficulté de décrire un protocole de lixiviation unique pour étudier le comportement de toutes les espèces constitutives d'un résidu quelconque. Les essais sont, de fait, simplifiés et plus généralement adaptés à un type d'application, à l'exemple de la circulaire du 9 mai 1994 relative à la valorisation des mâchefers qui s'appuie sur l'essai en batch normalisé X31-210.

Les normes françaises concernant la lixiviation des déchets solides ont un statut expérimental (non homologuées au 01/01/02 ; Tabl. 1). Contrairement à la demande du ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement (MATE) qui souhaitait un essai universel, seul un essai de lixiviation applicable aux vitrifiats a été normalisée pour l'instant (XP X30-403). Mais étant donné qu'il n'existe pas de norme préalable concernant la caractérisation des solides constituant le vitrifiat, il est fort probable que les conditions pré-requises à l'essai ne soient pas respectées.

Chaque pays possède ces textes de normes relatifs à la lixiviation des déchets (listes non exhaustive, Tabl. 2). Au niveau européen, un certain consensus sur le type d'essais et le choix de conditions opératoires standard est en cours de formalisation (Tabl. 3). La commission européenne a également en projet un essai de lixiviation de conformité pour les déchets monolithiques (WI 292010).

N°	Date	Titre
XP X30-410	Avril 2000	Déchets – Essai de lixiviation d'un déchet solide massif granulaire
XP X30-417	Août 1997	Déchets – Guide d'orientation pour le choix d'un test de lixiviation d'un déchet
XP ENV 12920 (remplace XP X30-407)	Juin 1998	Caractérisation des déchets - Méthodologie pour la détermination du comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées
XP X30-403	Déc. 1999	Déchets – Vitriifiats silicatés - Essai de détermination de la vitesse initiale de dissolution au contact d'une solution aqueuse renouvelée régulièrement et régénérée en circuit fermé par évaporation et condensation
XP X30-419	Nov. 1997	Déchets silicatés obtenus par fusion - Essai d'altération au contact d'une solution aqueuse non renouvelée et visant des conditions stationnaires.
XP X30-440	Sept. 2000	Déchets – Vitriifiats silicatés - Essais de détermination de la fraction immédiatement soluble au contact d'une solution d'acide acétique à pH 5
XP X31-210	Mai 1998	Déchets – Essai de lixiviation
XP X31-211	Avril 2000	Déchets – Essai de lixiviation d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification
XP ENV 12506 (indice de classement X30-430)	Mai 2000	Caractérisation des déchets - Analyse des éluats – Détermination du pH et dosage de As, Cd, Cr VI, Cu, Ni, Pb, Zn, Cl-, NO ₂ -, SO ₄ 2-
XP ENV 13370 (indice de classement X30-431)	Oct. 2001	Caractérisation des déchets - Analyse chimique des éluats – Détermination de N ammoniacal, AOX, conductivité, Hg, "indice phénol", COT, CN aisément libérales, F

XP : Norme expérimentale — PR : Projet de norme

Tabl. 1 - Liste des normes AFNOR relatives aux essais de lixiviation des déchets solides et à l'analyse des éluats (au 01/01/2002)

1.2.3. Lixiviation en batch

a- Généralités

L'essai de lixiviation en batch ou essai d'extraction est un essai court, de mise en oeuvre aisée. Il s'agit d'un essai agressif destiné à déterminer des limites maximales de rejet.

L'ensemble des paramètres suivants est à prendre en compte :

- la nature et la granulométrie de l'échantillon solide,
- la nature et le pH (ajusté ou non) de la solution,
- ainsi qu'un certain nombre de conditions opératoires que sont le rapport liquide/solide (L/S), la température, le temps de contact, le nombre d'extractions ou encore le mode d'agitation et l'atmosphère du milieu (système ouvert ou fermé).

Pour les déchets granulaires, l'essai est généralement réalisé sous agitation. Dans le cas de déchets monolithiques, les essais se font, sans agitation, en mode statique (une extraction) ou en mode dynamique (plusieurs extractions). Selon Bäverman *et al.* (1997a) et Yan *et al.* (1999a,b), ce dernier mode de lixiviation en batch, placés en série, permettrait d'obtenir des résultats expérimentaux proches de la réalité.

ASTM American Society for Testing and Materials		
ASTM C1308-95	1995	Standard Test Method for Accelerated Leach Test for Diffusive Releases from Solidified Waste and a Computer Program to Model Diffusive, Fractional Leaching from Cylindrical Waste Forms.
ASTM D4793-93	1993	Standard Test Method for Sequential Batch Extraction of Waste with Water.
ASTM D4874-95	1995	Standard Test Method for Leaching Solid Material in a Column Apparatus.
ASTM D5233-92	1992	Standard Test Method for Single Batch Extraction Method for Wastes.
ASTM D5284-93	1993	Standard Test Method for Sequential Batch Extraction of Waste with Acidic Extraction Fluid.
CGSB Canadian General Standards Board		
CGSB 164-GP-1MP		Leachate Extraction Procedure - Time Dated Standard.
DIN Deutsches Institut für Normung e.V.		
DEV-S4 (38-414)	1994	Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges.
NVN 7347	1994	Determination of the maximum leachate quantity and the emission of inorganic contaminants from granular construction materials and waste materials. The compacted granular leach test.
DIN EN 12457 (EN 12457)	1996	Characterization of waste - Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials - Determination of the leaching of constituents from granular waste materials and sludges.
DIN EN 12506 (EN 12506)	1996	Characterization of waste - Chemical analysis of eluates - Determination of pH, As, Cd, CrVI, Cu, Ni, Pb, Zn, Cl ⁻ , NO ²⁻ , SO ^{4 2-} .
DIN V ENV 12920 (ENV 12920)	1998	Characterization of waste - Methodology for the determination of the leaching behaviour of waste under specified conditions.
EPA Environmental Protection Agency		
TCLP		Toxicity Characteristic Leaching Procedure.
NNI Nederlands Normalisatie Instituut		
NEN 7341	1995	Determination of the availability of inorganic components for leaching of solid building and waste materials.
NEN 7343	1995	Determination of the leaching of inorganic constituents from granular waste materials with the column test.
NEN 7345	1996	Determination of leaching from monolithic construction materials and waste materials by means of a diffusion test.

Tabl. 2 - Quelques normes de lixiviation de déchets dans d'autres pays que la France

b- Conditions expérimentales

En France, les normes de lixiviation en batch X31-210 et 211 sont couramment utilisées pour évaluer le potentiel polluant de déchets granulaires et massifs, respectivement. L'essai X31-210 consiste à mettre en contact 100 ± 5 g de déchet, réduit à une granulométrie < 4 mm, et un litre d'eau déminéralisée (rapport liquide/solide = 10), sous agitation permanente à 20°C pendant trois fois 16h ou une fois 24h.

Dans le cas des mâchefers, et conformément à la circulaire du 9 mai 1994 relative à leur valorisation, la fraction soluble et les teneurs en COT, Hg, Pb, Cd, As, Cr⁶⁺ et SO₄²⁻ des différents lixiviats, ainsi que le taux d'imbrulés du déchet sont dosés.

Dans le projet de norme XP ENV 12506 le dosage des espèces Cu, Ni et NO²⁻ est rajouté (Tabl. 1).

N°WI	Référence	Titre	Statut *
00292010		Characterization of waste - Compliance leaching test for monolithic material	Dev
00292021	PrEN 12457-1	Characterization of waste - Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 1: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 l/kg with particle size below 4 mm (without or with size reduction)	Approb
00292022	PrEN 12457-2	Characterization of waste - Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg with particle size below 4 mm (without or with size reduction)	Approb
00292023	PrEN 12457-3	Characterization of waste - Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 3: Two stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 and 8 l/kg with particle size below 4 mm (without or with size reduction)	Approb
00292024	PrEN 12457-4	Characterization of waste - Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 4: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg with particle size below 10 mm (without or with size reduction)	Approb
00292032		Characterization of waste - Leaching behaviour test - Part 1: ANC-test	Dev
00292033		Characterization of waste - Leaching behaviour test - Part 2: pH static test	Dev
00292034		Characterization of waste - Leaching behaviour of a waste material under standardized percolation conditions - Up-flow percolation test	Approb
00292035		Characterization of waste - Simulation of the leaching behaviour of a waste material under specific conditions - Down-flow percolation test	Dev

* Dev : au stade du développement ; Approb : en phase d'approbation (01/01/2002)

Tabl. 3 - Liste des normes européennes relatives aux essais de lixiviation des déchets solides (au 01/01/2002) (commission CEN/TC 292 : Characterization of wastes products)

Les essais en batch internationaux se rapprochent de l'essai X31-210 français avec des variantes dans la préparation des 50 à 150 g d'échantillon brut ou sec qui peuvent être lixiviés en l'état ou broyés à une granulométrie généralement de 9,5 mm (Tabl. 4). Ils sont mis en contact en bûcher ou en bouteille avec de 10 à 100 fois leur poids en liquide. Le liquide est soit de l'eau distillée soit des solutions plus acides (pH3 à 5) obtenues par ajout de tampons acétiques ou de HNO₃. Les essais durent généralement de 18h (norme

américaine TCLP) à 48h, mais peuvent s'étaler sur plusieurs semaines avec des renouvellements de solution. Un des essais des Pays Bas est beaucoup plus court (6h). Il est réalisé sur un échantillon de 8 g broyé à 125 µm ; la faible quantité utilisée pose le problème de la validité de l'échantillonnage. La procédure suisse OTD utilise une eau saturée en CO₂ (pH ~ 6) pendant 48h.

L'essai NEN 7341 consiste en une extraction séquentielle en batch, en 2 étapes de 3h chacune (L/S=100), avec ajustement de pH en continu à pH7 puis à pH4.

Le choix de la solution lixivante pour l'essai américain TCLP (pH3 ou 5) dépend de l'alcalinité et du pouvoir tampon du déchet. Contrairement à l'essai EP Tox où le pH était ajusté périodiquement, l'essai TCLP est réalisé directement en milieu tamponné. L'essai californien Cal WET utilise le citrate de sodium, généralement plus complexant vis-à-vis des métaux, et dont la nature se rapprocherait davantage de celle des composés présents dans les milieux naturels (acides organiques...).

Il est clair que les essais réalisés avec une seule mise en eau sont moins contraignants, en termes de relargage, de temps de mise en contact et aussi de coûts analytiques, que les essais pour lesquels la solution est renouvelée 2, 3 fois ou plus.

Pays	Essai	Date	Echant.	Type	Nb ext.	Masse	Solution	L/S	Durée
USA	TCLP	1989	<9,5mm	batch	1	100g brut	pH3 ou 5	20	18h
	EP tox	1986	<9,5mm	batch			pH5 acét.	16	24h
	Cal WET		<2mm	batch			citrate/ eau	10	48h
Canada	WTC			batch	2		pH5 acét.	10	90j
	LEP	1985	<9,5mm	batch	1	50g sec	ac acétiq.	20	24h
	MENVIQ	1987	<9,5mm	batch	1	100g brut	pH4,5	10	24h
	ELT	1986	<150µm	batch				4	7j
Allemag.	Cascade test			batch	5		pH4	20	23h
	DEV-S4	1990	en l'état	batch	2	100g sec	eau distil.	10	24 ou 48h
Pays Bas	Avaibility		95% <125µ	batch	2	8g	pH4 ac nitr	100	6h
	Tank			batch	8	monolithe	pH4 ac nitr	10	64j
	NEN 7341			batch	2		pH7/ pH4	100	3h
Suisse	OTD	1991	en l'état	batch	2	150g	eau saturée en CO ₂	10	48h
France	X31-210	1998	<4mm	batch	3	100g	eau démin.	10	16h
					1				24h

Nb ext. : Nombre d'extraction

Tabl. 4 - Conditions expérimentales de quelques essais en batch (Colombel, 1997 et compléments) d'Europe du Nord, Canada et USA

En aucun cas l'ensemble de ces essais ne permet de prévoir un comportement à très long terme car les méthodes de lixiviation dans le domaine pH4-7 permettent de dissoudre les phases solides les plus solubles mais pas les phases de type aluminosilicates, plus stables. En effet, les silicates en général (cristallisés et/ou vitreux) possèdent une grande durabilité chimique, cependant pour des pH plus extrêmes (acide, basique) l'altération de ces phases augmente par relargage d'alcalins. La température favorise également l'altération.

La profusion des essais et des conditions opératoires, surtout pour les matériaux granulaires, est ici mise en évidence. L'intérêt de limiter cette profusion prend ici tout son sens car, comme le notent Van der Sloot *et al.* (1997), les essais dérivent du même principe de base et peuvent être classés selon que l'extraction est unique ou multiple, avec ou sans contrôle de pH, à moyen ou faible rapport L/S. Ainsi, des travaux d'harmonisation des procédures d'essais de lixiviation sont engagés, comment en témoignent les communications de la 3^e conférence internationale sur les implications techniques et environnementales de la construction avec des matériaux alternatifs (cf. WASCON'97 ; Van der Sloot *et al.*, 1997).

1.2.4. Lixiviation en colonne

a- Généralités

L'essai de lixiviation en colonne, bien que plus représentatif de conditions réelles (flux continu à travers le matériau), est moins utilisé. Il pose des problèmes de reproductibilité. L'ensemble des paramètres suivants est à considérer :

- la nature et la granulométrie de l'échantillon solide,
- la nature et le pH (ajusté ou non) de la solution,
- ainsi qu'un certain nombre de conditions opératoires que sont le débit, la température, le temps de contact, la direction du flux.

La lixiviation en colonne se conçoit, naturellement, par un flux descendant, en conséquence de l'attraction terrestre. Néanmoins, il est possible d'imposer un flux ascendant lors des essais de percolation en colonne, avec pour principal avantage de minimiser, les chemins préférentiels dus à d'éventuelles inhomogénéités du matériau étudié. Elle semble donc plus adaptée à l'établissement d'une systématique normalisée (Piantone *et al.*, 2000b), laquelle a pour objectif de permettre la comparaison de résultats expérimentaux et ainsi de favoriser la reproductibilité et la mise en évidence de phénomènes ou de mécanismes spécifiques. Mais le prélèvement d'échantillons de lixiviat, limité aux seuls rapports L/S cumulés, rend l'interprétation des résultats délicate et l'approche mécanistique et thermodynamique peu réalistes.

Dans le cas de la percolation descendante, des chemins préférentiels se créent, malgré un souci d'homogénéité généralement observé pendant la préparation des échantillons de matériau. Au cours d'un essai de lixiviation, ceci aurait pour conséquences 1) de rendre inaccessible l'information contenue dans les zones restées à l'écart du flux de solution percolante (remplissage non uniforme de la colonne), 2) de fausser les résultats

à cause d'éventuelles différences de composition minéralogique entre les zones soumises à lixiviation et les zones qui en seraient isolées, 3) de permettre ou de favoriser le développement de phénomènes biologiques (EPA, 1989), 4) d'empêcher une interprétation réaliste du régime hydrodynamique dans le matériau, induisant 5) des degrés différents de contact solide/liquide.

b- Conditions expérimentales

La colonne est dimensionnée en fonction de la taille des particules étudiées (diamètre $d = 10 \times$ granulométrie maximale ; hauteur $h = 4 \times d$). A titre d'indication, les conditions de quelques essais sont résumées dans le Tabl. 5.

L'essai Européen de lixiviation en colonne en cours de préparation, qui servira de base à la norme Française, opte pour 2 procédures distinctes 1) remplissage par le bas 2) percolation gravitaire par arrosage d'eau déminéralisée. Le but est de se rapprocher de conditions d'équilibre chimique avec des débits suffisamment faibles, le rapport L/S simulant une échelle de temps.

L'essai NEN 7343 en colonne est censé simuler un comportement sur 30 ans tandis qu'un essai en **cascade** (batch L/S=20 ; 5 extractions à pH4, de 23h au maximum) simulerait une évolution sur plusieurs centaines d'années.

Nom	Date	Conditions	Titre
NEN 7343 Pays-Bas	1995	<4mm ; h20 d5cm eau déminéralisée pH4 flux de bas en haut ; 0.5L/S jour L/S=0,1/ 0,2/ 0,3/ 0,5/ 1/ 5 et 10 (7 fractions)	Leaching characteristics of solid earthy and stony building and waste materials; Leaching tests; Determination of the leaching of inorganic components from granular materials with the column test.
NT ENVIR 002 Pays Scandinaves	1995	d10-30cm eau déminéralisée pH4 flux de bas en haut fract. collectées sous N ₂	Solid waste, granular inorganic material: column test.
AK6.4.1 Allemagne	1994	jusqu'à 32mm ; h35 d12cm eau déminéralisée flux de haut en bas + périodes sèches 3 fractions	Leaching techniques for aggregates.
CEN/TC 292 xxx/WG 6	projet	en discussion entre partenaires européens	Leaching behaviour test - Percolation simulation test.

Tabl. 5 - Quelques essais européens de lixiviation en colonne (h, d : hauteur et diamètre de colonne).

Janssen-Jurkovicova *et al.* (1994) ont cependant mis en évidence le problème de l'adéquation à la réalité des essais NEN 7341 et 7343. Ils ont comparé les lixiviats d'essais en colonne au laboratoire et les lixiviats récoltés sur plusieurs années, au niveau de plaques lysimétriques placées sur un tas de cendres volantes. L'écart est important. Les paramètres structuraux du solide (surface spécifique, taille des pores, capacité d'échange cationique) n'ont pas le temps d'évoluer au cours de l'essai en colonne (3

semaines) contrairement à la réalité. Les phénomènes de maturation des produits et les conditions physico-chimiques effectives (salinité, pressions partielles de CO₂, O₂, etc.), qui règnent dans le système dit en scénario¹, rendent toute transposition à long terme impossible.

1.2.5. Quelques essais spécifiques

Sawell *et al.* (1988) décrivent une extraction multiple en trois étapes avec un rapport L/S = 20, durant 18h, qui consiste à mettre en contact le déchet avec 1) de l'eau distillée (détermination du lessivage immédiat) puis avec des solutions plus agressives 2) une solution acide 3) un lixiviat synthétique de décharge.

Bäverman *et al.* (1997a), suivis de Yan *et al.* (1999a,b), ont développé un essai de lixiviation se rapprochant de la réalité d'un tas de mâchefer qui est progressivement infiltré par de l'eau de plus en plus chargée en espèces dissoutes. L'idée, basée sur le principe des réacteurs en réseau, est de découper la séquence d'infiltration en réalisant une série de batch en bouteilles ouvertes, alimentées avec le lixiviat de la bouteille précédente tous les 2-3 jours ; la première bouteille étant alimentée à nouveau en eau pure. L'opération est répétée 10 fois sur le mâchefer réduit à une granulométrie < 0,3 mm, et peut s'étendre jusqu'à environ 5 mois (Yan *et al.*, 1999a). L'objectif de l'essai est d'acquérir de plus amples informations sur le comportement à long terme des éléments considérés. De tels dispositifs permettent à leurs auteurs de reproduire expérimentalement des conditions de transport réactif en s'affranchissant des critères hydrodynamiques.

Dans l'essai Soxhlet, les conditions sont plus pénalisantes (100°C) et le milieu est renouvelé en permanence. Cette méthode de lixiviation, développée au CEA, est surtout utilisée dans l'étude des mécanismes d'altération des verres. Colombel (1997) a ainsi étudié des vitesses de dissolution de vitrifiats de REFIOM.

1.3. FRACTION MAXIMALE MOBILISABLE (FMM)

Le protocole de détermination de la fraction maximale mobilisable, en cours de discussion au niveau du MATE, s'appuie sur celui de la norme de lixiviation en batch X31-210. Les différences majeures concernent la granulométrie du matériau (< 1mm), le rapport L/S (1L/100 g MS), la durée de mise en contact par séquence (24h) et la mise en contact dans de l'eau déminéralisée mais aussi pour deux contextes chimiques imposés (régulation à pH4 et pH12). Les deuxième et troisième lixiviations se font à partir du solide récupéré de la première lixiviation avec des volumes de solution double.

¹ En scénario : essai pilote ou mise du déchet dans un ouvrage réel qui sera suivi dans le temps.

1.4. CAPACITE DE NEUTRALISATION ACIDE/BASIQUE ET ESSAI A PH STATIQUE

La Capacité de Neutralisation Acide CNA (ou Basique CNB) correspond à la quantité d'acide (ou de base) nécessaire pour atteindre une valeur de pH donnée, stabilisée dans le temps. Les résultats de la titration ainsi réalisée reflètent donc la résistance d'un matériau à tamponner le pH des éluats. L'unité est le meq/g ou eq/kg.

La valeur de CNA dépend de la forme chimique des constituants principaux (hydroxydes, carbonates, silicates). L'acide ajouté va être consommé par les composés basiques. Si ces derniers sont solubilisés par l'ajout d'acide, aucun effet tampon (pH stable même pour des ajouts croissants d'acide) ne sera observé. La titration permet d'évaluer des méthodes de traitement de déchets (thermiques, additifs) en comparant la consommation d'acide de chaque échantillon. Notamment, la quantité d'acide nécessaire pour atteindre pH9, où la majorité des métaux est soluble, est une donnée importante pour l'étude du comportement à long terme. Plus cette valeur sera forte et plus longtemps des conditions alcalines seront maintenues au sein du matériau (EPA, 1989). La mesure de CNA à pH7,5 dose l'alcalinité liée principalement aux hydroxydes de calcium et à CaCO₃.

L'essai européen normalisé actuellement en préparation (ANC-test) prévoit dans un premier temps une titration du déchet réduit à 1mm par un acide (HNO₃) et une autre par une base (NaOH) pour connaître les quantités d'acide à additionner ensuite dans les essais proprement. 8 essais de lixiviation à L/S=10 sont préconisés à des pH répartis sur toute la gamme pH4-12. Les ajouts d'acides ou de bases sont réalisés en 3 fois (t0, 30mn, 2h) et la lixiviation dure 48h avec mesure du pH à 4h, 44h et 48h. L'écart du pH entre 44h et 48h ne doit pas excéder 0.3 unité pH.

L'essai européen à pH statique reprend ce même protocole avec cette fois régulation du pH en continu.

Johnson *et al.* (1995) suggèrent de réaliser la titration avec un rapport L/S = 100 afin d'éviter une sursaturation de Ca par rapport au gypse et travaillent sous N₂ pour limiter l'action de CO₂. Les mâchefers frais ou maturés étudiés ont des valeurs de CNA à pH7,5 de l'ordre de 1,2-1,7 ± 0,05 meq/g et de 0,6-1,0 ± 0,05 meq/g, respectivement.

Les essais réalisés sur des mâchefers, toujours selon cette dernière méthode, montrent une nette augmentation de la CNA à pH5-3 indiquant la neutralisation des hydroxydes métalliques Al(OH)₃, Fe(OH)₃ (de 3 à 5 meq/g). D'autre part une consommation plus faible d'acide pour le mâchefer traité à 1000°C traduit la transformation de la chaux libre et des carbonates du matériau en silicates et oxydes (Bergfeldt *et al.*, 1997).

Gong et Kirk (1994) ont réalisé les courbes de titration de cendres volantes issues d'UIOM (électrofiltres) par HCl 2M et mis en évidence un effet tampon aux environs de pH4.

1.5. CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE ET ANIONIQUE

L'étude des propriétés de surface peut se faire par l'intermédiaire de la mesure des capacités d'échange cationique et anionique (CEC, CEA).

Pour ce faire, Kirby et Rimstidt (1993) ont étudiés des cendres volantes de UIOM en réalisant des lavages avec CaCl_2 et $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ à deux concentrations et 3 gammes de pH. Ils ont mis en évidence qu'il existe de nombreux sites de surface susceptibles de fixer les métaux lourds (grande capacité d'échange cationique dépendant du pH 25-55 meq/100g). Les métaux lessivés ont donc la possibilité de se fixer à nouveau en surface. En revanche, la capacité d'échange anionique est proche de zéro.

1.6. EXTRACTIONS CHIMIQUES SEQUENTIELLES

Une série d'extractions de plus en plus agressives peut être utilisée pour identifier les différentes familles piégeant les métaux dans les déchets. La méthode permet par exemple de mettre en évidence l'amélioration de la fixation de métaux suite à un traitement de stabilisation.

Sawell *et al.* (1988) ont étudié la spéciation des polluants en cinq étapes d'extraction, selon la procédure de Fraser et Lum (1982). Ils déterminent la fraction des ions échangeables, solubles dans l'acide (oxydes de surface et carbonates), réductibles (oxydes de Mn et de Fe), oxydables (métaux fixés par la matière organique) et résiduels. Les réactifs successivement utilisés sont LiCl/CsCl , $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$, $\text{NH}_2\text{OH}/\text{HCl}$, $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ puis $\text{HCl}/\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$.

Flyhammar (1997) a déterminé les même familles sur des déchets municipaux additionnés de boues de stations d'épuration en utilisant les réactifs suivants : $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ à pH7, CH_3COONa à pH5, $\text{NH}_2\text{OH}/\text{HNO}_3$ à pH2, et un tampon oxalate à pH3, avec 30% H_2O_2 et HNO_3 concentré à chaud.

Kirby et Rimstidt (1993) ont réalisé 8 extractions pour déterminer la distribution des métaux dans des cendres volantes d'UIOM selon un protocole proche de celui de Tessier; ils ont étudié les espèces solubles dans l'eau, échangeables par Ca et Ag, liés à des phases organiques, à des oxydes de fer amorphes et cristallisés. Les réactifs utilisés sont respectivement l'eau, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 , $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{Ca}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $(\text{NH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{EDTA}/\text{NH}_2\text{OH}/\text{HCl}$ et HNO_3/HF . Cr apparaît associé à des phases difficilement lessivables alors que Cd ou Pb sont principalement associés aux phases solubles dans l'acide (carbonates).

1.7. VIEILLISSEMENT DES MATERIAUX

La forte réactivité chimique de certains résidus (MIOM, REFIOM, REF, scories de seconde fusion...) ne permet pas d'occulter leur évolution pour évaluer un comportement à long terme. Cependant les changements physiques du matériau suite à la carbonatation

ou à l'oxydation d'espèces se déroulent sur des échelles de temps plus longues que celles des essais classiques.

En effet, actuellement, les essais normalisés ne prennent pas en compte le fait que les déchets en sortie d'usine ne sont pas stables d'un point de vue thermodynamique dans les conditions atmosphériques classiques, à l'image des mâchefers d'ordures ménagères qui subissent une trempe à l'eau en fin de traitement et qui vont donc mûrir.

Les études menées au BRGM sur la stabilité chimique d'un tas de 375 t de mâchefers soumis à l'altération météorique ont montré que la qualité des lixiviats s'améliore avec le temps surtout en ce qui concerne le départ des sels solubles et des métaux ; le cas des sulfates est en revanche plus problématique (Freyssinet *et al.*, 1998, 2002). Le mécanisme majeur de la maturation du tas s'est avéré correspondre à sa carbonatation. Selon la nature des déchets, un certain nombre d'autres réactions notamment d'hydratation, de précipitation, d'oxydation des métaux ou de la matière organique peut jouer un rôle primordial. Johnson *et al.* (1996) ont également mis en évidence pour Pb et Zn des relargages sur le terrain plus faibles que lors d'essais en laboratoire.

Les essais de lixiviation classiques ne décrivent pas l'aspect temporel dans la qualité des lixiviats. D'où l'intérêt de proposer des essais de carbonatation accélérée à l'échelle du laboratoire. Ces essais, réalisés au BRGM, sur un certain nombre de mâchefers ont permis de préciser leur comportement à plus long terme, notamment en termes de relargage des sulfates. Cette étude a confirmé, une nouvelle fois, la stabilisation du plomb et du zinc par les carbonates et, ce qui est plus nouveau dans les interprétations, a permis de prédire les teneurs maximales de relargage des sulfates (Bodéan *et al.*, 2000a, b).

Dans le but d'améliorer la qualité de mâchefers riches notamment en Cu et Mo, l'entreprise néerlandaise Tauw Milieu a optimisé les conditions de leur vieillissement en réacteur (Steketee et Urlings, 1993, 1994 ; Steketee *et al.* 1997). Ces conditions optimales sont les suivantes : T = 60°C, humidité 15-20%, CO₂ 4-8%, O₂ 18-20%, débit 0,5 m³/t/h, durée de la phase de vieillissement inférieure à 4 semaines. Les résultats montrent que, outre la stabilisation de Mo et Cu, celle de Pb et Zn en accord, pour ces derniers, avec les essais simplifiés réalisés au BRGM sous courant de CO₂ (Bodéan *et al.*, 2000a, b), les teneurs en sulfates relarguées se multiplient, comme cela a été également observé.

Ainsi, en développant des méthodes utilisées plus généralement pour les ciments, Lange et Poole (1995) ont étudié les cinétiques des réactions de carbonatation sur des déchets stabilisés. Ils montrent que la carbonatation est largement dominée par l'humidité de l'échantillon et que la composition des déchets peuvent accélérer ou diminuer les cinétiques. Walton *et al.* (1997) accélèrent le phénomène de carbonatation en travaillant à 50°C.

Le couplage maturation/lixiviation apparaît intéressant pour améliorer rapidement la qualité de résidus destinés à la valorisation. La maturation bloque les espèces

métalliques et facilite la mise en solution des sulfates. Le lavage permet de récupérer les sels solubles (NaCl, KCl) et les sulfates libérés par la carbonatation.

Avec l'objectif d'améliorer les essais de lixiviation existant pour les produits évolutifs, une étape préliminaire de maturation en laboratoire s'avèrerait très utile pour prédire un comportement à plus long terme. Elle permettrait de prendre en compte les effets de la maturation. Le degré de vieillissement d'un déchet est d'ailleurs un paramètre qui commence à être discuté dans les commissions (notamment commissions AFNOR X-30-Y et CEN/TC 292/WG 6). Dans le cas d'une maturation essentiellement induite par un mécanisme de carbonatation, le coefficient de maturation pourrait être décrit par le rapport $Mat = Ca_{(CaCO_3)} / Ca_{(Ca(OH)_2)}$. Plus la maturation est avancée, plus ce coefficient doit être élevé.

2. Processus physico-chimiques

La diversité de la nature des déchets et des contextes expérimentaux utilisés pour caractériser ces déchets a été mise en évidence dans le chapitre précédent. A cela s'ajoutent les multiples scénarios envisageables pour le stockage en conditions réelles, compte tenu de l'impact potentiel sur la nappe aquifère sous-jacente. De part cette grande variété de systèmes hydrogéochimiques à étudier, les paramètres physico-chimiques et hydrodynamiques à prendre en compte pour effectuer des exercices de modélisation varient également. Un recensement de ces divers paramètres est effectué dans le présent chapitre.

2.1. GENERALITES

Les processus physico-chimiques pouvant se produire au cours d'un essai de lixiviation et/ou dans un tas de déchets soumis à l'altération météorique sont présentés ci-dessous.

1) Les réactions homogènes (*i.e.* dans une même phase, en l'occurrence dans la phase liquide) :

- dissociation/complexation des espèces aqueuses (spéciation) ;
- réactions d'oxydo-réduction et le phénomène des déséquilibres (ou équilibres partiels) redox (Lindberg et Runnells, 1984 ; Criaud et Fouillac, 1989 ; Lassin et Azaroual, 2000) ;
- effets de la salinité de la solution (influence de la force ionique et des interactions électrostatiques).

2) Les réactions hétérogènes, qui impliquent plusieurs phases :

- dissolution/précipitation de minéraux, avec prise en compte éventuelle de leur cristallinité, de leur forme, de leur taille, de leur état d'hydratation (phases "sub-colloïdales", d'après Freyssinet *et al.*, 1998 ; proto-minéraux hydromorphiques, d'après Bodéan *et al.*, 2001) ;
- adsorption/désorption d'espèces aqueuses sur les solides, les colloïdes, etc., précipitation de surface ;
- échanges gazeux (dissolution/dégazage) ;
- échanges d'ions ;
- co-précipitation permettant le piégeage de polluants (solutions solides) ;
- aspects cinétiques pour la dissolution, la précipitation, mais aussi pour l'adsorption (Raven *et al.*, 1998) ;
- effets de la matière organique (complexation en phase solide ou en phase aqueuse) et activité biologique ;
- aspect évolutif/transitoire des processus tels que la précipitation successive de polymorphes (cas des carbonates, avec, par exemple, la séquence : vaterite → aragonite → calcite ; cf. Freyssinet *et al.*, 1998), l'évolution de la cristallinité de co-précipités impliquant le relargage progressif du polluant (cas de la co-précipitation de ferrihydrite avec de l'arsenic, d'après Fuller *et al.*, 1993), etc.

Des modèles existent pour décrire la plupart des mécanismes précités. Mais l'objectif n'est pas ici d'en faire la revue critique, ni une description exhaustive.

Pour le cas particulier de la sorption on distingue deux types majeurs de mécanismes :

1) les phénomènes de "sorption" en général, qui incluent les processus de complexation de surface et de précipitation de surface, et qui sont notamment sensibles à l'état d'acidité des surfaces minérales impliquées ;

2) le phénomène d'échange ionique proprement dit, qui concerne le plus souvent les minéraux argileux, et donc les sols ; il s'agit du remplacement d'un ion lié à un site de la surface d'un minéral, et/ou de l'espace interfoliaire d'une argile, par un autre ion en solution.

Pour chacun de ces deux types de mécanismes, les modèles de description sont nombreux et variés. Davis et Kent (1990) rapportent ainsi des modèles empiriques d'adsorption, utilisant par exemple les notions d'isothermes de Langmuir ou de Freundlich. Ces mêmes auteurs rapportent également la plupart des modèles électrostatiques de complexation de surface, où l'influence des charges de surface est explicitement prise en compte. Par ordre de complexité et de précision croissantes, il s'agit des modèles à capacité constante, à double couche diffuse, à trois et à quatre couches, etc. Ces modèles mécanistiques sont conçus pour que la loi d'action de masse puisse y être appliquée à l'instar des autres réactions chimiques, telles que les réactions de complexation en phase aqueuse, les réactions de dissolution/précipitation, ou les réactions de dégazage/dissolution de gaz.

La description de l'échange d'ions est basée sur l'expression du coefficient dit de sélectivité. Ce coefficient de sélectivité est fourni par une loi d'action de masse dans laquelle l'activité de chaque espèce aqueuse est pondérée par la fraction adsorbée de l'ion correspondant. La fraction adsorbée est parfois mesurée en fraction molaire ; c'est le cas de la convention adoptée par Vanselow (1932). D'autres conventions, telles que celles de Gapon (Gapon, 1933) et de Gaines-Thomas (Gaines et Thomas, 1953), utilisent une fraction équivalente, qui est à la fois fonction de la fraction molaire et de la valence des ions impliqués. D'un point de vue thermodynamique, ces approches sont toutefois équivalentes lorsqu'on cherche à déterminer les constantes d'équilibre ou les enthalpies libres des réactions (Ogwada et Sparks, 1986). Toutefois, Viani et Bruton (1992) remarquent que le formalisme de Vanselow est mieux adapté que celui de Gapon pour simuler un échange ternaire sur une clinoptilolite, avec un élément (Sr ou Cs) en traces.

Notons enfin que, contrairement aux modèles électrostatiques de complexation de surface, les descriptions des mécanismes d'échange d'ions, évoquées ci-dessus, ignorent l'influence des potentiels électrostatiques de surface. Par ailleurs, comme pour la complexation de surface, la distinction de sites spécifiques d'adsorption des ions peut être faite dans les modèles décrivant les échanges d'ions.

2.2. PARAMETRES INFLUANTS

Selon les processus géochimiques qu'on souhaite prendre en compte dans la modélisation, les paramètres à mesurer/contrôler varient. Ceci va donc dépendre de la complexité du système à modéliser (colonne, tas de déchets), de la nature (*i.e.* du contenu) des déchets, du type de résultats souhaité, de la durée des essais expérimentaux, etc.

Des limitations inhérentes à un manque de connaissances peuvent faire obstacle à certains aspects de la modélisation. En particulier, les contraintes cinétiques de dissolution et surtout de précipitation sont très difficiles à appréhender, bien qu'elles s'avèrent indispensables dans le cas du transport réactif. Dans les solutions, les cinétiques des réactions d'oxydo-réduction sont également déterminantes en termes de spéciation de certaines espèces aqueuses, et donc pour la solubilité des minéraux afférents.

2.2.1. pH

Selon les espèces, le pH influencera plus ou moins le relargage d'espèces. Le pH de la solution de départ aura d'autant plus de poids que le rapport L/S sera grand. Sa valeur finale dans les lixiviats est un paramètre important pour la compréhension des mécanismes mis en jeu.

Les essais normalisés se font généralement avec de l'eau distillée ou de l'eau acidifiée (de préférence par ajout de HNO₃ ou d'acide acétique pour doser Cl et SO₄). Le contact avec de l'eau à pH7 ou pH4 aura pour conséquences de neutraliser, pour partie ou totalement dans le cas des pH ajustés, la basicité de déchets tels que les mâchefers, et donc de changer les conditions du relargage. La question de l'intérêt de l'acidification de l'éluat par rapport à l'eau déminéralisée se pose par rapport aux conditions naturelles. ***Dans le cas des pH ajustés, les essais reflètent la lixiviation après neutralisation complète de la basicité, c'est-à-dire longtemps après sa sortie d'usine, et ne tiennent pas compte des mécanismes "naturels" qui sont à la base de ladite neutralisation.***

Des essais de percolation à l'eau distillée sur cendres volantes (0,01-0,05 L/h) ont mis en évidence l'extraction très rapide des sels solubles NaCl, KCl ainsi que de Pb, Cd, Zn. Le palier de relargage de SO₄ et Ca est atteint plus lentement. Si l'eau est saturée en CO₂ le départ de Ca, Cd et Zn est nettement accéléré ; celui de SO₄ et Cu l'est plus faiblement, tandis que celui de Pb ne l'est pas. L'extraction – et donc la mobilité – de Cu, Zn, Cd et, dans une moindre mesure, de Pb est favorisée en milieu acide surtout une fois l'alcalinité du matériau neutralisée (Derie, 1993). Eighmy *et al.* (1995) ont étudié le relargage dans les lixiviats de REFIO, mis en batch dans les conditions suivantes : pH2-10, L/S = 6, *t* = 48h, en agitation tournante. Les résultats montrent que le départ de Na, K, Cl est indépendant du pH ; en revanche, le départ de Ca, Si, Mg et Mn augmente vers les pH acides (pH2-6), alors que le départ de SO₄ est plus fort à pH6-10. La lixiviation des métaux passe par un minimum à pH9 pour Al, Pb, Cd, Zn et pH7,5 pour Cu.

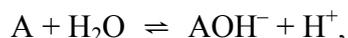
Meima et Comans (1997) ont étudié le relargage des éléments dans des lixiviats de mâchefers frais, trempés ou non, et maturés de 6 semaines à 12 ans, dans les conditions de batch suivantes : granulométrie < 2 mm, pH4-12, L/S = 5, T = 20°C, agitation, t = 24h. Sur mâchefers frais, trempés ou non le départ de Ca, Cl, Na, K, SO₄ est peu dépendant du pH. Sur mâchefers maturés, le relargage de Cl est toujours peu dépendant du pH. En revanche, les teneurs en Na et K augmentent pour des pH décroissants de pH6 à pH4 ; les teneurs en Ca augmentent pour des pH décroissants de pH12 à pH4. Sur mâchefers frais ou maturés Mg est fortement relargué à pH4-8 et peu à pH10-12. Le départ de Al passe par un minimum à pH7. Les départs de SiO₂ et de Fe sont respectivement maximums à pH4 et à pH6-4.

Barna *et al.* (1997) ont réalisé des essais de lixiviation en batch, sur monolithe de déchet stabilisé. Les résultats mettent en évidence des relargages du Pb différents dans le temps, selon les conditions expérimentales : solution saturée en Ca(OH)₂ (pH12,4) ou atmosphère contrôlée (air, N₂ ou CO₂). Le changement de solubilité est contrôlé par le pH. Par exemple, le relargage de plomb est assez faible pour une lixiviation à l'eau et plus fort pour une lixiviation par une solution saturée en Ca(OH)₂.

Par ailleurs, les phases vitreuses qui peuvent commencer à se "dissoudre" à fort pH ne seraient que peu attaquées à des pH plus faibles, limitant notamment les réactions de re-précipitation (pellicules amorphes, argiles...) et de piégeage d'espèces par adsorption ou co-précipitation.

2.2.2. Temps de contact

Ce paramètre est peu discuté dans la littérature. Dans l'ensemble des essais normalisés, on estime en général que des temps de 16 à 24 h sont suffisants pour atteindre l'équilibre dans les transferts entre solide et solution. Cependant, il arrive que l'équilibre ne soit pas toujours atteint dans ce laps de temps. Ce peut être notamment le cas lorsque des lois cinétiques exponentielles, incluant éventuellement des mécanismes d'hydratation accompagnés de déplacements d'équilibre (variation du pH, par exemple), contrôlent la précipitation :



où A symbolise un minéral.

L'étude du comportement pour des temps de lixiviation plus courts reste à étudier. L'intérêt de ce développement est double puisque, à côté des essais normatifs souvent assez longs, il devient important de disposer d'essais plus rapides (dits douaniers) pouvant servir au contrôle (admission dans un CET) ou encore d'outils d'aide à la décision rapide sur des procédés de traitement ou de stabilisation.

2.2.3. Température

En général, le paramètre température est un facteur influençant positivement le relargage. Une augmentation de la température apporte donc des réponses dans des délais plus appropriés à l'évaluation en laboratoire.

Colombel (1997) a étudié l'altération de vitrifiats de REFIOM en mode statique en plaçant le mélange solution/solide en étuves thermo-régulées. Ainsi, contrairement à l'essai Soxhlet *s.s.*, il est possible de travailler à température et à pH variables.

Le contrôle de la température reste un des problèmes inhérents à de nombreux essais en terme de reproductibilité, et donc de précision. Pour des essais en température, l'apport des micro-ondes apparaît intéressant pour diminuer les temps de mise en équilibre (Lorentzen et Kingston, 1996). L'EPA américain utilise la méthode dans plusieurs essais normalisés. On peut néanmoins s'interroger sur l'effet réel qu'exercent les micro-ondes, sachant que les différents éléments, composés, ou phases réagissent distinctement à la stimulation de ces ondes électromagnétiques. Il serait intéressant d'étudier leur(s) effet(s) sur des solutions solides impliquant fer et magnésium, par exemple.

2.2.4. Atmosphère

Il est important d'adapter l'atmosphère de l'essai au scénario d'utilisation du déchet. Notamment, les essais de lixiviation sous atmosphère inerte (azote...) s'affranchissent des mises en équilibre du déchet avec l'atmosphère via les échanges avec H₂O, CO₂ et O₂; ils ne reflètent donc pas toujours la réalité d'évolution dans des conditions classiques de stockage ou d'utilisation.

Les essais réalisés sous azote montrent que le pH des lixiviats est plus fort que pour des essais dans des conditions ouvertes mettant bien en évidence l'influence du CO₂ atmosphérique (Van der Sloot *et al.*, 1997). Balzamo et Marchetti (1996) proposent un nouvel essai de lixiviation, sous atmosphère inerte à $T = 25^{\circ}\text{C}$ par une solution HNO₃ à pH4 avec L/S = 5 et ceci pour des REFIOM stabilisés par ciment Portland et sable.

D'un point de vue pratique, signalons également que des précautions particulières doivent être prises pour la préparation et l'analyse des lixiviats obtenus sous atmosphère inerte. Il faut en effet bien veiller à ce que les échantillons n'entrent jamais en contact avec l'air. Dans le cas contraire, les résultats des mesures risquent d'être complètement faussés, et donc inexploitable.

2.2.5. Salinité

Dès les premières semaines du suivi réalisé, pendant 2 ans au BRGM, sur un tas de MIOM, Freyssinet *et al.* (1998) ont mesuré des salinités s'élevant jusqu'à 16 g/l. Cette teneur a ensuite progressivement diminué pour osciller entre 5 et 8 g/l en fonction des périodes sèches et pluvieuses. Les échantillons de fluide analysés furent recueillis à l'aide de plaques lysimétriques placées au sein du tas. Dans les essais en laboratoire, les salinités peuvent être beaucoup plus élevées au cours de la mise en place du dispositif expérimental. ***En effet, dans le cas de la lixiviation en colonne, le système est mis au repos 24 à 48 heures après le remplissage de la colonne. Les phases très solubles ont alors le temps de se dissoudre, et la solution se concentre sans bénéficier de l'effet diluant du transport.***

Ces variations de salinité signifient à la fois des variations de concentration des différents éléments en solution et des variations de la force ionique I de la solution. Cette dernière grandeur est définie par :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i . \quad (1)$$

z_i est m_i sont respectivement la charge et la molalité de l'espèce aqueuse i .

Pour une espèce aqueuse i donnée, la force ionique est un paramètre clef du coefficient d'activité γ_i , lequel permet de relier l'activité thermodynamique a_i de l'espèce dissoute à sa concentration (molalité) m_i :

$$a_i = \gamma_i \times m_i . \quad (2)$$

Plusieurs modèles existent pour évaluer le coefficient d'activité γ_i d'une espèce aqueuse i donnée. Les principaux modèles, basés sur les travaux de Debye-Hückel, sont ceux de Davies (Davies, 1962), du B-dot (Helgeson, 1969), de Truesdell-Jones (Truesdell et Jones, 1974) ; ces deux derniers étant similaires. Pour les solutions très salées (saumures), le formalisme de Pitzer (1973, 1975) doit être utilisé ; il n'est pas rapporté dans ce travail. Wolery (1992) et White (1998) décrivent et commentent ces modèles. Selon ces auteurs, l'équation de Davies est la plus utilisée ; signalons toutefois qu'elle est valable aux températures proches de 25°C, et aux forces ioniques relativement faibles (*i.e.* jusqu'à $I \approx 0,5$ mol/kg, selon Appelo et Postma, 1999). Par exemple, la solution la plus chargée (TDS ≈ 16 g/l : solution C05) analysée par Freyssinet *et al.* (1998) présente une force ionique de 0,35 mol/kg. Les équations de Debye-Hückel étendue, de Davies, du B-dot, et de Truesdell-Jones sont reportées ci-dessous, selon les notations utilisées par Wolery (1992).

$$\log \gamma_i = - \frac{A_{\gamma,10} z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B_{\gamma} \hat{a}_i \sqrt{I}} : \quad \text{Debye-Hückel ;} \quad (3)$$

$$\log \gamma_i = -A_{\gamma,10} z_i^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - bI \right] : \quad \text{Davies ; } b = 0,2 \text{ ou } 0,3 ; \quad (4)$$

$$\log \gamma_i = - \frac{A_{\gamma,10} z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B_{\gamma} \hat{a}_i \sqrt{I}} + \hat{B}I : \quad \text{B-dot ;} \quad (5)$$

$$\log \gamma_i = - \frac{A_{\gamma,10} z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B_{\gamma} \hat{a}_i \sqrt{I}} + b_i I : \quad \text{Truesdell-Jones.} \quad (6)$$

$A_{\gamma,10}$ et B_{γ} sont les paramètres de Debye-Hückel qui varient avec la température ; \hat{a}_i est le diamètre du "cœur dur" de l'espèce aqueuse i ; \hat{B} est un paramètre caractéristique du modèle B-dot qui varie uniquement avec la température ; b_i est un paramètre caractéristique du modèle de Truesdell-Jones, spécifique à chaque espèce aqueuse.

Les coefficients d'activité des espèces neutres sont généralement fixés égaux à l'unité.

Les variations du coefficient d'activité des espèces aqueuses se répercutent sur la valeur du produit ionique d'activité Q de chaque réaction, et par suite sur l'indice de saturation IS du minéral considéré.

Pour une réaction donnée impliquant N_j réactifs j et résultant en N_i produits i , Q est défini de la manière suivante :

$$Q = \frac{\prod_{i=1}^{N_i} a_i^{n_i}}{\prod_{j=1}^{N_j} a_j^{n_j}}. \quad (7)$$

a_i (ou a_j) est l'activité, *s.l.*, du composé i (ou j) ; n_i (ou n_j) est le coefficient stœchiométrique de ce même composé i (ou j) pour la réaction considérée.

L'activité des espèces aqueuses est définie par l'équation (2) ; l'activité des minéraux est toujours prise égale à l'unité ; l'activité des gaz correspond à la notion de fugacité (ou pression partielle dans le cas des gaz parfaits).

L'indice de saturation IS est donné par la relation :

$$IS = \log (Q/K), \quad (8)$$

où K est la constante d'équilibre de la réaction ; avec :

$IS = 0$ à l'équilibre ;

$IS < 0$ si la solution est sous-saturée vis-à-vis du minéral ;

et $IS > 0$ si la solution est sursaturée vis-à-vis du minéral.

Un rapide calcul à l'aide du code PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999), faisant intervenir l'équation de Davies (4), permet d'illustrer le phénomène suivant : une solution diluée (par exemple : $I \approx 8 \cdot 10^{-3}$ mol/kg), à l'équilibre avec la calcite, devient sous-saturée vis-à-vis de ce minéral lorsque la salinité augmente. En effet, à concentrations en carbone et calcium constantes, l'indice de saturation IS de la calcite est égal à $-0,45$ pour une force ionique $I \approx 9,7 \cdot 10^{-2}$ mol/kg suite à un ajout de 5,2 g de NaCl dans 1 litre de la solution initiale. L'indice de saturation de la calcite diminue jusqu'à $-0,78$ lorsqu'on ajoute 15,7 g de NaCl à la solution initiale ($I \approx 0,27$ mol/kg).

3. Mécanismes hydrodynamiques et processus physiques

Les mécanismes hydrodynamiques et les processus physiques sont (d'après Yeh et Tripathi, 1989, cités par Lanini, 1999) :

- la convection (masse et chaleur) ;
- la diffusion (masse et chaleur) ;
- la compaction et la consolidation ;
- éventuellement des processus associés à des rayonnements électromagnétiques ou des émissions de matière tels que la radioactivité, à laquelle on pourrait également ajouter le rayonnement (ensoleillement, par exemple).

Selon Lanini (1999), cette classification est purement théorique car la complexité des transferts en milieux poreux naturels (hydrodynamiques, chimiques, biologiques thermiques et physiques) réside dans le fait qu'ils sont fortement couplés et interdépendants. Dans cette section, on s'attache à poser les bases mathématiques de la description du transport de composés chimiques dans un flux d'eau parcourant un milieu poreux. Quelques éléments de discussion sont développés autour de paramètres déterminants du transport, tels que les coefficients diffusion et de dispersion, l'état de saturation en eau et la structure du milieu poreux, la géométrie du système étudié, le rapport liquide sur solide (L/S), ...

3.1. NOTIONS DE TRANSPORT

3.1.1. Généralités

Dans cette section, les équations de base pour traiter les phénomènes de transport des solutés sont rappelées. Tout d'abord, le flux F de l'eau doit être décrit. Il dépend de la conductivité hydraulique k du milieu et du gradient hydraulique dh/dx (à une dimension, 1D), selon la loi de Darcy qui peut s'exprimer sous la forme :

$$F = -k \frac{dh}{dx} \quad (9)$$

Le "flux" F de Darcy (m/jour) correspond à une vitesse moyenne globale de l'eau dans le milieu. Le "flux" de Darcy est une vitesse fictive. En réalité, l'eau évolue dans la porosité avec une vitesse v supérieure à F . Il s'agit également d'une vitesse moyenne, mais ramenée à la porosité ε du milieu, supposé homogène :

$$v = \frac{F}{\varepsilon} \quad (10)$$

Cette équation signifie que le chemin parcouru par l'eau dans le milieu poreux est plus long que la simple ligne droite considérée dans la loi de Darcy.

La conductivité hydraulique k dépend à la fois d'une propriété intrinsèque du matériau, appelée la perméabilité κ , et de propriétés caractérisant la solution, telles que la masse volumique ρ et la viscosité cinématique ν :

$$k = \frac{\rho g}{\nu} \kappa \quad (11)$$

L'équation générale à une dimension de l'advection-dispersion-réaction, résultant de la conservation de la masse d'une espèce chimique i transportée (*i.e.* soumise à un flux convectif et dispersif), est :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -v \frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_L \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) - \frac{\partial q_i}{\partial t} ; \quad (12)$$

C_i est la concentration de l'espèce i dans la solution, t est le temps, v est la vitesse d'écoulement de l'eau dans la porosité définie par (9) et (10), x est la distance parcourue, D_L est le coefficient de dispersion hydrodynamique, q_i correspond à la concentration de l'espèce chimique i dans la phase solide et disponible pour la solution.

L'équation (12) signifie que la variation de concentration de l'espèce i au cours du temps ($\frac{\partial C_i}{\partial t}$) est fournie par :

- la variation de cette concentration due au mouvement convectif de la solution (terme $-v \frac{\partial C_i}{\partial x}$) ;
- la perturbation liée aux effets de diffusion et de dispersion dans le milieu (terme $\frac{\partial}{\partial x} \left(D_L \frac{\partial C_i}{\partial x} \right)$, provenant de la loi de Fick) ;
- la réactivité de l'espèce i vis-à-vis du milieu (terme $-\frac{\partial q_i}{\partial t}$, souvent appelé terme puits/source).

Le coefficient de dispersion hydrodynamique D_L se décompose en deux termes :

$$D_L = D_e + \alpha_L v ; \quad (13)$$

où D_e est le coefficient de diffusion effective et α_L est la dispersivité longitudinale (dans un système à une dimension). Plus généralement, la dispersivité présente des composantes transversales lorsqu'on se place à 2D et à 3D.

Un point particulièrement important, ici, est d'identifier le régime dominant du système (diffusif ou advectif), c'est-à-dire le terme prépondérant de l'équation (13).

3.1.2. Comparaison des régimes diffusif et dispersif

Le coefficient de diffusion effective D_e peut être exprimé en fonction de la tortuosité τ du milieu poreux et d'un coefficient D_0 de diffusion moléculaire dans l'eau, qui est caractéristique du composé aqueux et dépendant de la température (Li et Gregory, 1974) :

$$D_e = D_0 \times \tau ; \quad (14)$$

Généralement, la tortuosité varie entre 0,3 pour un matériau argileux, et 0,7 pour un milieu sableux. Shackelford et Daniel (1991) utilisent plutôt la notion de facteurs de tortuosité apparente qui, selon l'approche suivie, tiennent compte ou non de paramètres supplémentaires tels que la viscosité, l'exclusion des anions des pores de plus petite taille, ou la teneur volumétrique en eau. Il en résulte que la variabilité des facteurs de tortuosité apparente que ces auteurs rapportent est plus importante. Ces facteurs sont en effets compris entre 0,01 pour un traçage au tritium en milieu saturé en eau dans un mélange de sable et de bentonite, et 0,84 pour un traçage au chlore dans un mélange de sable et de bentonite également saturé en eau.

Le coefficient de diffusion moléculaire peut varier, à 25°C, entre $9,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'ion H^+ et $5 \text{ à } 6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour des cations di- ou trivalents tels que Be^{2+} , UO_2^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , etc.

Ainsi, d'après l'équation (14), le coefficient de diffusion effective D_e dépend théoriquement de la nature du composé aqueux. Or, en pratique, on détermine un seul coefficient de diffusion effective global, ce qui permet notamment de s'affranchir de difficultés liées aux bilans de matière. Le plus souvent, puisque l'ion chlorure est considéré comme étant un traceur parfait, on se réfère à son coefficient de diffusion moléculaire qui, à 18°C, est égal à $1,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Li et Gregory, 1974).

Plus généralement, et d'après ce qui précède, un coefficient de diffusion peut, en première approximation, prendre des valeurs comprises entre 10^{-11} et $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 25°C.

Le terme dispersif de l'équation (13) dépend de la vitesse de percolation v et de la dispersivité longitudinale (à 1D), α_L . Ce dernier paramètre n'est pas totalement maîtrisé bien que de nombreux travaux y aient été consacrés. Un travail important de compilation de mesures de dispersivité à l'échelle du champ fut réalisé par Gelhar *et al.* (1992). Ces auteurs ont mis en évidence une corrélation entre la dispersivité longitudinale et la dimension L du système observé (cf. *Fig. 1*). En outre, ils observent que ce coefficient est peu sensible à la nature poreuse ou fracturée du milieu. Pratiquement, les hydrogéologues utilisent un coefficient de dispersivité égal à 1/10 de l'échelle du système. Il s'agit probablement d'une dispersivité apparente ou efficace incluant différents mécanismes et phénomènes mal identifiés.

Le tableau 6 permet de comparer les ordres de grandeur des termes diffusif et dispersif de l'équation (13) dans trois cas de figure distincts correspondant à différentes échelles d'observation. Il apparaît que, de manière générale, les phénomènes de diffusion

peuvent être négligés aux échelles hectométrique et supérieures. En revanche, aux échelles inférieures ou de l'ordre de la dizaine de mètre, le terme diffusif n'est plus négligeable et peut même devenir prépondérant.

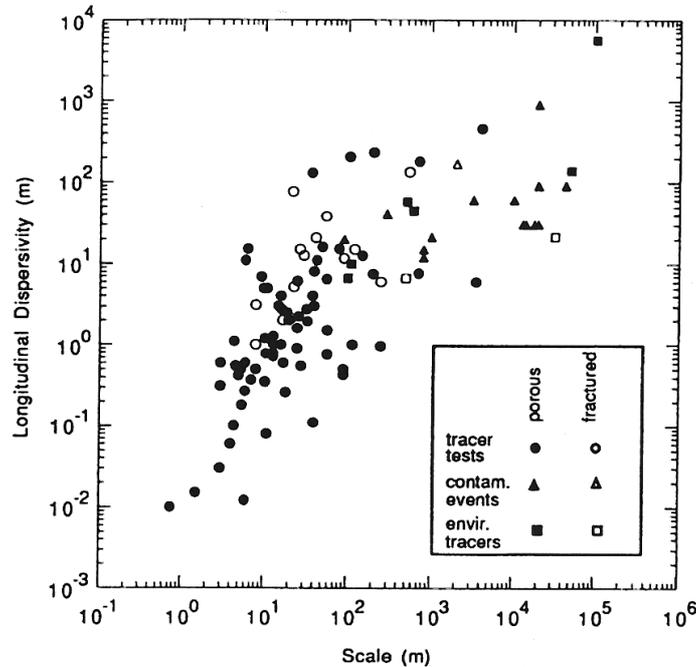


Fig. 1 - Dispersivité longitudinale en fonction de l'échelle d'observation ; données obtenues par différentes techniques ou événements, pour différents types d'aquifères ; d'après Gelhar et al. (1992).

Echelle	D_e^a	$\alpha_L v^a$	Hypothèses ^b
Terrain	$[10^{-11} ; 10^{-8}]$	$[10^{-4} ; 10^{-5}]$	$100 \text{ m} < L < 1000 \text{ m} \Rightarrow 10 < \alpha_L < 100$ $v^\varepsilon \sim 10^{-6} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; avec $\varepsilon \sim 0,2$
Tas	$[10^{-11} ; 10^{-8}]$	$[10^{-7} ; 10^{-10}]$	$1 \text{ m} < L < 10 \text{ m} \Rightarrow 0,1 < \alpha_L < 1$ $10^{-9} < v^d < 10^{-7} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; avec $0,15 < \varepsilon < 0,3$
Colonne	$[10^{-11} ; 10^{-8}]$	10^{-9}	$L \sim 0,1 \text{ m} \Rightarrow \alpha_L \sim 10^{-2}$ $v^\varepsilon \sim 10^{-7} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; avec $\varepsilon \sim 0,15$

^a : en $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ — ^b : L = longueur du système ; $\alpha_L = L/10$: estimation de la dispersivité ; v et ε : cf. éq. (10)
— ^c : valeur typique de la vitesse d'écoulement de l'eau de la porosité dans un aquifère — ^d : d'après les valeurs de débit retenues par Lanini *et al.* (2000) dans un tas de mâchefers ou dans un remblais mis en scénario — ^e : valeur utilisée dans les essais de lixiviation en colonne actuellement en cours au BRGM.

Tabl. 6 - Comparaison des ordres de grandeur des termes diffusif (D_e) et dispersif ($\alpha_L v$) de l'équation (13) en fonction de l'échelle du système étudié.

3.1.3. Paramètres utiles

Plusieurs nombres sans dimension sont utilisés pour évaluer l'importance relative de divers mécanismes hydrodynamiques, ou chimiques et hydrodynamiques. On peut retenir par exemple :

- le nombre de Peclet $P_L = \frac{vL}{D_L}$, qui permet de comparer diffusion et advection (L étant la longueur de la colonne) ; si $P_L \leq 1$, alors la diffusion domine, mais si $P_L \geq 50$, alors l'advection domine ;
- le nombre de Damköhler $D_a = \frac{k_s}{v}$, qui permet de comparer cinétique de dissolution (k_s) et vitesse d'écoulement de la solution dans la porosité ;
- le nombre de Nusselt $N_u = \frac{L \cdot k_s}{\rho \cdot n \cdot D_L} = \frac{P_L \cdot D_a}{\rho \cdot n}$, qui permet de comparer le taux de dissolution à la vitesse de diffusion, dans le cas où il n'y a pas d'advection (ρ étant la densité de la solution et n étant le coefficient stœchiométrique du composé considéré).

3.1.4. Remarques complémentaires

Les dispositifs expérimentaux de lixiviation en colonne sont le plus souvent conçus pour que la porosité du milieu soit suffisamment homogène, saturée en eau et soumise à des régimes d'écoulement stationnaires, de sorte que la description de l'écoulement s'en trouve simplifiée. Lorsque le matériau n'est pas suffisamment homogène, on peut être amené à considérer une porosité duale constituée d'un réseau poral dans lequel la composante advective de l'écoulement est importante, et d'un réseau de plus fine porosité où la solution est stagnante. Dans cette dernière porosité, le transport se fait uniquement par diffusion (cf. Fig. 2-a). La région stagnante représente une très faible fraction de la porosité totale, mais elle abrite très probablement la majeure partie des surfaces réactives du milieu (Fesch *et al.*, 1998).

Cependant, lorsqu'on s'intéresse aux conditions réelles, on rencontre très souvent des systèmes beaucoup plus complexes car chimiquement et mécaniquement hétérogènes. Les phases, gazeuse, liquide aqueuse, liquide non aqueuse et solides, peuvent y coexister (cf. Fig. 2-b) ; et l'importance relative des processus hydrodynamiques et chimiques change avec la saturation en eau du milieu poreux (Fesch *et al.*, 1998).

Différentes approches sont utilisées pour tenter de décrire les mécanismes de transport dans de tels milieux. Certains auteurs comme Nielsen *et al.* (1986) ou Conca et Wright (1992), s'attachent à évaluer la dépendance des propriétés hydrauliques macroscopiques dans les milieux non saturés en eau. Dans la revue bibliographique qu'ils présentent sur la description des écoulements et du transport de solutés, Nielsen *et al.* (1986) présentent notamment une méthode permettant d'évaluer la conductivité hydraulique $k(\theta)$ du milieu en fonction de la teneur volumique en eau θ , à partir de la courbe de rétention d'eau, laquelle est fournie par l'équation de Van Genuchten (Van Genuchten, 1980). L'équation de Van Genuchten s'écrit :

$$\theta = \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{[1 + |\alpha h|^n]^m} ; \quad (15)$$

où θ_r et θ_s sont respectivement les teneurs volumiques résiduelle et à saturation en eau dans le milieu poreux ; h est la charge de pression ; α , m et n sont des paramètres empiriques déterminés par ajustement sur les données expérimentales. En pratique, θ_r et θ_s sont déterminés expérimentalement, et, pour simplifier m et n sont supposés être reliés comme suit : $m = 1 - 1/n$.

Alors, la conductivité hydraulique est donnée en fonction de la teneur volumique en eau par :

$$k = k_s S_e^l [1 - (1 - S_e^{1/m})^m]^2 ; \quad (16)$$

où $S_e = (\theta - \theta_r)/(\theta_s - \theta_r)$ est la saturation effective, et l est un paramètre empirique généralement proche de 0,5 pour la plupart des sols (Mualem, 1976, cité par Nielsen *et al.*, 1986). Les expressions (15) et (16) furent vérifiées expérimentalement par Conca et Wright (1992).

Rappelons que la conductivité hydraulique intervient dans le calcul de la vitesse de l'eau de la porosité, éq. (9) et (10), et donc dans le calcul du coefficient de dispersion hydraulique, éq. (13).

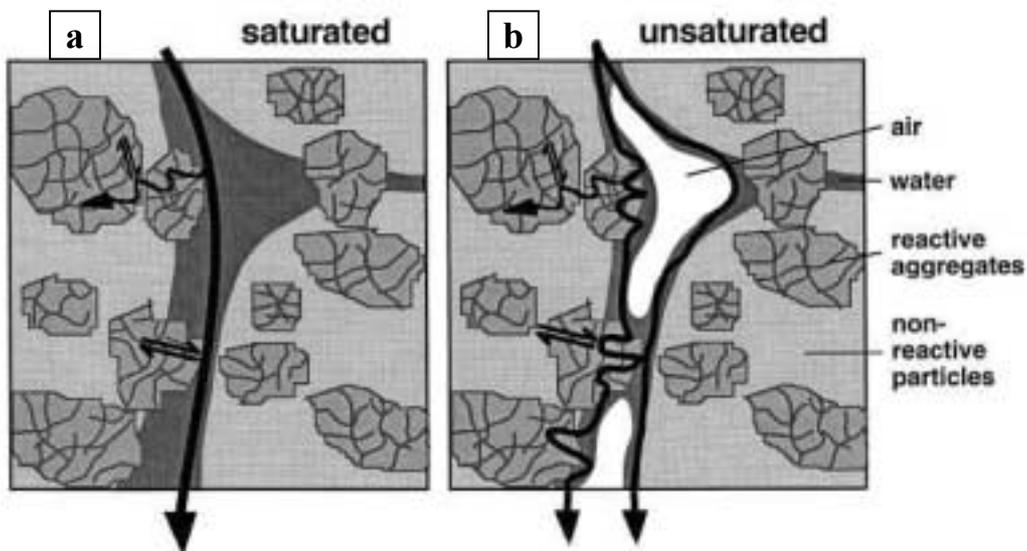


Fig. 2 - Illustration schématique d'un milieu caractérisé par une porosité duale ; il est constitué de particules grossières non réactives et de particules réactives plus fines. La région stagnante est contenue dans la porosité fine des particules réactives. Le milieu est soit a) saturé en eau, soit b) sous-saturé ; d'après Fesch *et al.* (1998).

Conca et Wright (1992) rapportent par ailleurs que le coefficient de diffusion effectif D_e dépend de la teneur volumique du milieu en eau. Il décroît progressivement avec la teneur en eau, de $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour $\theta \approx 50 \%$ à $10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour $\theta \approx 5 \%$, puis il décroît plus brusquement aux plus faibles humidités : jusqu'à $10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour $\theta \approx 0,5 \%$.

Parallèlement, Fesch *et al.* (1998) ont montré que, pour les traceurs conservatifs ou faiblement sujets à l'adsorption, la dispersion hydrodynamique augmentait en général avec la diminution de la teneur en eau. En revanche, les effets de la variation de dispersion hydrodynamique sont apparus négligeables pour les traceurs fortement réactifs (en termes d'adsorption) car, dans ce dernier cas, la proportion de sites d'adsorption par unité de volume d'eau augmente de façon non négligeable aux faibles teneurs volumiques en eau.

Dans les travaux évoqués ci-dessus, les facteurs de retard des traceurs sont établis à partir de modèles empiriques non électrostatiques d'adsorption tels que les isothermes de type Langmuir et/ou Freundlich.

En outre, la présence d'inhomogénéités dans le milieu se traduit notamment par la difficulté de changer d'échelle de description des systèmes. Certains travaux sont faits dans ce sens. Par exemple, Quintard *et al.* (1998) proposent une approche utilisant des classes d'échelle de description différentes (cf. Fig. 3). Les mêmes auteurs emploient une méthode spécifique pour passer d'une classe d'échelle vers la classe supérieure. Il s'agit de la méthode de la prise de moyenne volumique. Celle-ci permet de déterminer les équations de transport et les propriétés effectives, dans une classe d'échelle donnée, en appliquant un processus de moyenne sur les équations correspondantes de la classe d'échelle inférieure. Dans la classe d'échelle correspondant au réseau poral, Ahmadi *et al.* (2001) représentent celui-ci par une interconnexion de tubes capillaires et de pores sphériques. Ils décrivent ainsi l'écoulement des différentes phases fluides dans la porosité dont la configuration définit la dispersivité du milieu.

3.2. PARAMETRES INFLUANTS

3.2.1. Granulométrie et porosité

Pour des questions de dimensionnement des installations nécessaires aux essais et de reproductibilité des mesures, les tailles de particules des déchets granulaires ne peuvent pas être les mêmes pour les essais en laboratoire et les conditions réelles, dites en scénario.

Le broyage des déchets va se traduire par une augmentation de la surface de contact eau/solide et générer un certain pourcentage de fines. Dans certains cas, cela peut se traduire par une libération de phases emprisonnées dans des structures protectrices (vitreuses ou non), et une réactivation des processus de maturation.

Une forte porosité va augmenter la vitesse de transport de l'eau à travers le matériau donc influencer positivement sur la vitesse de transport des espèces, et le début du contact solide/liquide se traduira inévitablement par un nettoyage de la surface.

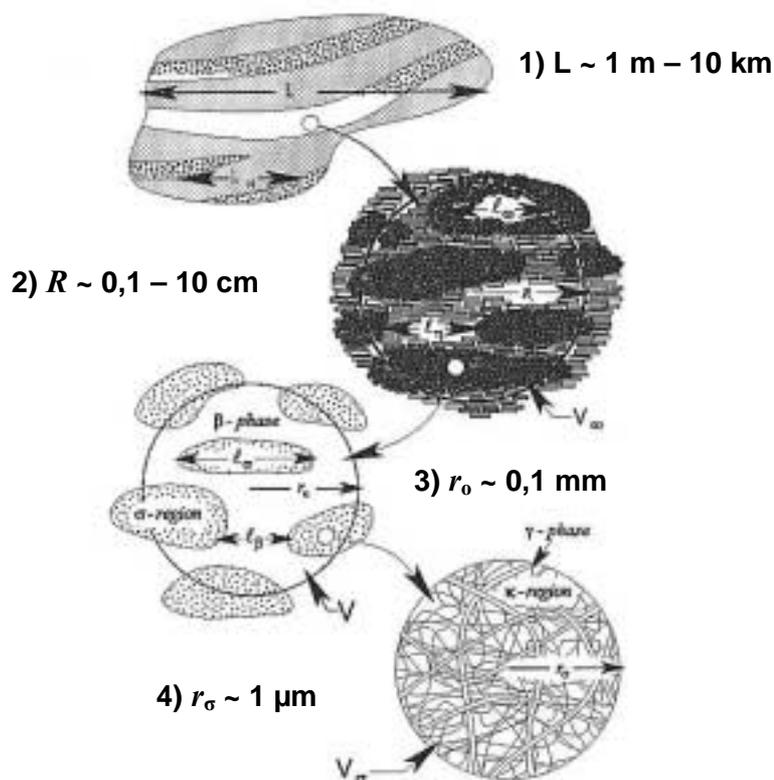


Fig. 3 - Classes d'échelles dans un milieu poreux hiérarchisé, utilisées dans la méthode la prise de moyenne volumique ; modifié d'après Quintard et al. (1998). Les paramètres L , R , r_0 et r_σ représentent les dimensions caractéristiques des différentes échelles.

Ainsi, des déchets broyés à 9,5 mm (comme dans l'essai américain TCLP) auront tendance à relarguer moins que des déchets broyés à 4 mm (essai français X31-210) et ceci pour des temps de mise à l'équilibre voisins (18 et 16h respectivement, pour une extraction).

3.2.2. Degré d'humidité de l'échantillon

Selon le protocole des essais, déchet lixivié après séchage ou non, le degré d'humidité du matériau peut apparaître comme un facteur important.

Dans le cas d'essais en colonne, l'utilisation de mâchefer sec est à éviter car le débit est insuffisant à une imprégnation totale du matériau, créant des hétérogénéités importantes. C'est pour cela que, dans la plupart des normes de lixiviation par percolation, un temps de repos est prévu entre la mise en œuvre de l'essai et le premier remplissage de la colonne. Dans les essais en batch, l'influence de ce paramètre sera plus faible même si le séchage peut entraîner un certain nombre de modifications du matériau.

Le phénomène de carbonatation est très limité sur un mâchefer sec alors que l'eau favorise nettement la diffusion du CO₂ dans le solide. Une série d'essais de lixiviation (L/S = 10, t = 24h) réalisés sur des mâchefers montrent un départ plus fort de Pb, Cl et SO₄ sur mâchefer humide que sur mâchefer sec et au contraire un départ plus faible de Zn, Cu, Cr (Selinger *et al.*, 1997).

3.2.3. Rapport L/S ou débit

Le rapport L/S (L/kg) est un facteur très souvent utilisé. Il doit être adapté au type de déchet et à son devenir (donc au scénario d'utilisation). Il est à déterminer de préférence en fonction du taux d'infiltration du milieu dans lequel le déchet sera stocké ou valorisé.

Les rapports L/S en colonne sont plus faibles que pour les essais en batch. Dans les essais en batch, le rapport L/S est exagéré par rapport à la réalité du terrain. Les concentrations élémentaires dans les pores du matériau sont beaucoup plus faibles en laboratoire ; d'où des réactions de carbonatation et d'oxydation amplifiées (Steketee *et al.*, 1997). Il est difficile de trouver un compromis entre des débits faibles et des temps de laboratoire acceptables d'où l'intérêt de passer à des essais pilotes ou des mises en scénarios.

Le rapport L/S influence le pH et donc le relargage des éléments. Des essais de lixiviation en batch réalisés sur des mâchefers ont montré une augmentation des pH des lixiviats pour des rapports L/S de 0,5 à 20 puis une stabilisation jusqu'à L/S = 100. De L/S = 0,5 à 100, le pH des mâchefers frais passe d'une valeur de 10,2 à 11 et celui des mâchefers âgés de 1,5 an passe d'une valeur de 8,2 à 9,2. L'augmentation du rapport L/S diminue le relargage de Mo et de Cu et augmente celui de Pb (Meima et Comans, 1997).

Mais la notion de rapport L/S est à prendre avec précaution car une même valeur dudit rapport peut correspondre à des conditions différentes. En effet :

- percolation en colonne et essai en batch correspondent à des régimes de transport clairement différents (une composante advective caractérise notamment la percolation) ;
- dans les essais en batch, et à rapport L/S donné, la solution se charge progressivement à mesure que le système évolue (dissolution des minéraux, phénomènes d'adsorption/désorption, etc.) ;
- en revanche, dans un dispositif de percolation, et à rapport L/S analogue à l'essai en batch, la solution est sans cesse renouvelée à l'entrée de la colonne, et évacuée en sortie sans qu'un équilibre minéral/solution ait nécessairement été atteint ;
- de plus, dans le cas de la percolation, un flux important de solution lixiviante appliqué à un matériau dense et un flux faible appliqué à un matériau peu dense sont des cas de figure pouvant être caractérisés par un même rapport L/S, mais avec des critères hydrodynamiques et des surfaces de contact solide/solution très différents.

Dans le cadre d'essais de lixiviation en colonne, les matériaux étudiés peuvent être conditionnés de façon à obtenir une porosité homogène sur toute la hauteur de la colonne. Cette porosité (ou le volume correspondant, qu'on peut appeler le volume

efficace) peut être déterminée expérimentalement. **Dès lors, il serait plus judicieux d'indiquer la quantité de solution injectée dans la colonne en termes de nombre de volumes efficaces, plutôt que le rapport L/S.**

Considérons par exemple deux échantillons A et B de solide de même volume V , mais de densités d_A et d_B différentes (c'est le cas en général), telles que $d_A > d_B$. Alors, 1) s'ils ont la même masse m , les deux échantillons auront des porosités ε_A et ε_B différentes ($\varepsilon_A > \varepsilon_B$), et 2) inversement, à porosité identique ε , les deux échantillons n'auront pas la même masse ($m_A > m_B$). Dans chaque cas, et pour chaque échantillon, le rapport L/S (mesuré en L/kg) est donné par :

$$L/S = n \cdot V \cdot \varepsilon / m,$$

où $V \cdot \varepsilon$ peut définir le volume efficace d'un échantillon, et n est le nombre de volumes efficaces qu'il faut injecter pour atteindre le rapport L/S.

Pour un même rapport L/S, le nombre de volumes efficaces à injecter dans l'un et l'autre échantillon (respectivement n_A et n_B) est différent :

- dans le cas 1), une même valeur du rapport L/S peut être obtenue pour les deux échantillons, avec : $L/S = n_A \cdot V \cdot \varepsilon_A / m = n_B \cdot V \cdot \varepsilon_B / m$; et puisque $\varepsilon_A > \varepsilon_B$, il faut nécessairement $n_A < n_B$;
- dans le cas 2), une même valeur du rapport L/S peut être obtenue pour les deux échantillons, avec : $L/S = n_A \cdot V \cdot \varepsilon / m_A = n_B \cdot V \cdot \varepsilon / m_B$; et puisque $m_A > m_B$ il faut nécessairement $n_A > n_B$.

3.2.4. Géométrie des tas

D'autres paramètres, non mesurables lors d'essais de percolation en colonne, sont également à prendre en compte dans le cas où l'on voudrait simuler l'évolution d'un tas de déchets. Il s'agit notamment de la géométrie du tas.

Un scénario simulant une maturation de mâchefer avant utilisation a été mis en œuvre au BRGM pendant 2 ans. Le dépôt de 375 tonnes se définit géométriquement comme un tronc de pyramide de base rectangulaire (base 12,8x11,5 m² ; sommet 7,9x7,2 m² ; hauteur 2 m). Ce tas parfaitement drainé, en surface et à la base du tas grâce à un système de drainage, n'a connu que des augmentations de températures modérées pour atteindre un $\Delta T_{\max} = 20^\circ\text{C}$ ($\Delta T = T_{\text{int}} - T_{\text{ext}}$). Le pH des eaux d'exhaure est globalement resté proche de 8 tout au long de l'expérimentation. Les indurations les plus fortes, en relation avec la carbonatation, ont été notées au sommet et à la base du tas (Freyssinet *et al.*, 1998, 2002).

Un autre scénario réalisé par SITA/CERED a permis de simuler un stockage et un destockage de mâchefer pour une utilisation en chantier de grande envergure. Trois tas (1176-1722 t) de MIOM brut, déferrailé et tamisé à 6 mm se définissant géométriquement comme des pyramides à base carrée de (12-14 m) pour une hauteur moyenne de 4 m ont été installés. Ces tas beaucoup moins drainés et aérés, parce que jointifs et bordés sur leurs parties extérieures par des levées de terre de 2m, ont connus des élévations importantes de température ($\Delta T_{\max} = 50-70^\circ\text{C}$) et des pH des eaux d'exhaure voisin de 11 tout au long des 24 mois de suivi. Une induration très forte a été notée au coeur des tas ce qui a nécessité l'intervention d'un marteau pneumatique pour démanteler les tas (Pascual *et al.*, 1994 ; Bodéan *et al.*, 2001).

4. Outils de modélisation

Les essais de lixiviation fournissent des informations liées à des conditions expérimentales spécifiques. Les calculs thermodynamiques et cinétiques, associés à la modélisation hydrodynamique, permettent d'étudier plus largement les phases solides contrôlant le lessivage des éléments traces, tels que les métaux lourds, et donc de mieux appréhender le comportement à long terme dans différentes conditions. Bien évidemment, la modélisation ne peut se passer des phases de calage, par rapport aux expérimentations, et des phases de validation, par rapport à des données expérimentales (éventuellement acquises par ailleurs) et/ou à des données de terrain, *s.l.* (pour le plus long terme).

Une revue bibliographique des différents codes de calcul permettant la modélisation de transports réactifs a été réalisée au BRGM (Lanini, 1999). Une autre est en cours (Azaroual, com. pers.). Ces analyses constituent la base d'une réflexion en comparant les diverses approches en modélisation. Il existe en effet de nombreux codes de calcul, qui utilisent différentes approches. Principalement, on distingue : 1) le couplage de codes de calculs préexistants (chimie et transport), 2) des codes de calcul intégrant simultanément chimie et transport, ou 3) les systèmes de réacteurs en réseaux (R.E.R.) constitués de simulateurs chimiques spécifiques (S.C.S.).

4.1. CODES DE CALCULS

4.1.1. Les codes géochimiques à l'équilibre et cinétiques

Ils sont essentiellement basés sur le principe de conservation de la masse : on écrit le bilan molaire de chaque élément chimique en tenant compte de la matière présente dans chaque phase (espèces aqueuses, adsorbées, précipitées et éventuellement gazeuses).

Pratiquement, on définit autant d'espèces aqueuses principales S^P (ou espèces de base, ou encore espèces primaires : *basis species*, *component species*) qu'il y a d'éléments chimiques dans le système, N_C . Les espèces dites secondaires S^S peuvent être représentées par une combinaison linéaire des espèces principales.

Ainsi, le système géochimique peut être décrit par autant de réactions qu'il y a d'espèces secondaires (toutes phases confondues), N_R . Ces réactions sont exprimées sous la forme d'équations du type :

$$S_i^S = \sum_{j=1}^{N_C} v_{ij} \cdot S_j^P, \quad (17)$$

où v_{ij} sont les coefficients stœchiométriques, et $i = 1 \dots N_R$.

Dans les codes de calcul de spéciation/solubilité, la résolution du problème géochimique revient alors à la résolution d'un système d'équations algébriques. Lorsque les codes de calcul permettent également de prendre en compte l'évolution du système géochimique (dissolution/précipitation, adsorption/désorption, etc.), la notion de temps doit apparaître. Le problème géochimique est alors représenté par un système d'équations algébrico-différentielles (EAD). Dans la plupart des codes de calcul géochimique, la résolution du système d'EAD est basée sur la méthode itérative dite de Newton-Raphson, en incluant parfois une variante ou une méthode complémentaire.

L'apparition des codes de calcul géochimique coïncide historiquement avec les débuts de l'informatique. Le but des premiers modèles géochimiques était de calculer la spéciation des espèces aqueuses, basée sur la dissolution irréversible des minéraux primaires et la précipitation réversible de minéraux secondaires. On peut citer les majeurs :

- PATH I (Helgeson, 1970),
- EQ3/6, EQ3NR (Wolery, 1979, 1983),
- MINEQL (Westall *et al.*, 1976),
- PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1980).

Puis les progrès de l'informatique ont permis d'intégrer de plus en plus de processus, décrits par des modèles toujours plus complexes, dans les codes. La plupart des codes actuels intègrent la spéciation ionique, les réactions redox, les effets de perturbations thermiques et les cinétiques de dissolution et de précipitation. Certains codes permettent également de simuler les mécanismes d'échange ionique, de complexation de surface et les interactions propres aux solutions fortement concentrées.

Parmi ces codes, certains sont plus couramment utilisés que les autres. Il s'agit en particulier de PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999), EQ3/6 (Wolery, 1992 ; Wolery et Daveler, 1992), et MINTEQA2 (Allison *et al.*, 1990). Plus récemment, le code CHESS (Van der Lee, 1998 ; Van der Lee et De Windt, 2000) propose des fonctionnalités intéressantes, avec notamment la possibilité de prendre en compte la formation de colloïdes sur les équilibres eau-roche. CHESS est également caractérisé par la prise en compte, dès sa conception, des contraintes informatiques liées au couplage avec un code de transport (voir plus loin).

Pour faciliter leur lecture, les caractéristiques des codes de calcul évoqués ci-dessus sont reportées sur le *Tabl. 7*. Il apparaît que ces codes de calcul se distinguent sur plusieurs points. Les principaux critères à prendre en compte sont :

- les fonctionnalités plus ou moins adaptées au système géochimique considéré ;
- la qualité et/ou le nombre de bases de données compatibles avec le code ;
- la dynamique de mise à jour et d'évolution du code ;
- le fait d'avoir fait l'objet d'un couplage avec un code de transport hydrodynamique.

Fonctionnalités	PHREEQC	EQ3/6	MINTEQA2	CHESS
Coefficients d'activité	Debye-Hückel étendu Davies Pitzer (PHRQPITZ)	Debye-Hückel étendu Davies Pitzer	Debye-Hückel étendu Davies	Debye-Hückel Davies, tronquée ou non B-dot
Réactions redox	Basé sur l'activité de l'électron	Définition explicite de couples redox	Définition explicite de couples redox. Basé sur l'activité de l'électron	Définition explicite de couples redox. Basé sur l'activité de $O_{2(aq)}$
Solutions solides	Idéales multipôles Non-idéales binaires	Idéales multipôles Non-idéales binaires et ternaires	non	...
Phases gazeuses	V ou P fixés	P fixée	P fixée	P fixée
Echange ionique	oui	non	oui	oui
Complexation de surface	MDCD ^a MGDCD ^b Langmuir ^c Freundlich ^c	non	MDCD ^a MGDCD ^b Langmuir ^c Freundlich ^c K_d ^d MTC ^e	MDCD ^a MGDCD ^b K_d ^d Réactions multi-sites ...
Complexation organique	non	non	non	oui
Fractionnement isotopique	oui	non	non	...
Modèle dépendant du progrès de la réaction	oui	oui	non	oui
Cinétique (précipitation et dissolution minérales)	oui	oui	non	oui
Méthodes de résolution	Selon le progrès de la réaction Newton-Raphson	Selon le progrès de la réaction Newton-Raphson pour la spéciation D.L. ^f de Taylor d'ordre variable	Résolution globale à un pas, contrainte par les bilans de masse Newton-Raphson	Selon le progrès de la réaction Newton-Raphson
Couplage transport-chimie	oui (1D + 3D : PHAST- β)	non	oui (1D : MINTRAN)	oui (1D : HYTEC + 2D : CHEMTRAP)

^a : MDCD = Modèle à double couche diffuse — ^b : MGDCD = Modèle généralisé à double couche diffuse (Dzombak et Morel, 1990) — ^c : Modèles empiriques non électrostatiques basés sur des isothermes types dites de Langmuir ou de Freundlich — ^d : K_d = coefficient de distribution — ^e : MTC = Modèle à triple couche — ^f : D.L. = développement limité.

Tabl. 7 - Principales caractéristiques des codes de calcul géochimique PHREEQC, EQ3/6, MINTEQA2, et CHESS

• Le code EQ3/6 a été longtemps un référence pour réaliser des simulations de systèmes géochimiques. **Une fonctionnalité importante de EQ3/6 est, dans la partie consacrée au calcul de la spéciation de la solution (EQ3NR), de pouvoir considérer des couples redox en déséquilibre avec le potentiel redox global de la solution.** Cependant, la

dernière mise à jour datant de 1992, *d'importantes fonctionnalités découlant des récentes avancées théoriques font défaut*. On peut notamment citer les mécanismes de complexation de surface, d'échange d'ion. En outre, la notion de transport est traitée de façon triviale, et le couplage avec un code de transport hydrodynamique ne semble pas prévu.

La base de données principale associée à EQ3/6 fait encore référence pour de nombreux autres codes de calcul.

- Le code MINTEQA2 est un code de calcul géochimique assez complet pour traiter des problèmes géochimiques statiques. Ce code est *particulièrement développé pour traiter les mécanismes de surfaces minérales* (complexation, adsorption, échange ionique, etc.). Toutefois, il *n'intègre pas les aspects cinétiques*.

- Le code PHREEQC est un code *conçu spécialement pour modéliser et simuler des essais de réactions en batch, et le transport réactif à 1D, en incluant de nombreux processus géochimiques* ; ceux de surface, notamment. *Ce code est entretenu et développé très régulièrement*.

Du point de vue de la cinétique, PHREEQC permet de tenir compte des lois correspondant à la théorie de l'état transitoire, mais également de lois phénoménologiques de tous types définies indépendamment du reste du code par l'utilisateur.

Au niveau du transport, PHREEQC offre la possibilité de gérer deux types de porosité pouvant échanger de la matière par diffusion moléculaire. A un type de porosité est associé une composante advective, tandis que le second type est composé d'eau stagnante.

Ce code étant dédié aux systèmes géochimiques de surface et de sub-surface, il est limité aux températures relativement faibles.

Récemment, la base de données du LLNL créée pour EQ3/6 a été compilée, par A. Anderson (Université de Toronto, Canada) et D. Parkhurst (USGS, Denver, Colorado), pour être utilisable par PHREEQC.

- Le code CHESS intègre un certain nombre de *fonctionnalités comparables à PHREEQC*. Une de ses particularités est de pouvoir prendre en compte *l'influence de la formation de colloïdes* sur les équilibres eau-roche. Il permet également de simuler la complexation organique, dont le traitement peut être plus ou moins rapproché de celui de la complexation de surface (cf. Van der Lee, 1998).

Ce code de calcul géochimique a fait l'objet d'exercices d'intercomparaison (Bernard, 1997) et de vérification (Caron et Catalette, 2000), notamment avec PHREEQC.

Signalons qu'il a été *spécialement conçu pour pouvoir constituer le moteur géochimique de modèles couplés*. En effet, la variation de la concentration d'un élément en phase aqueuse constitue le terme puits/source qui apparaît dans l'équation de transport, cf. éq. (12). Aussi, bien que les codes géochimiques s'exécutent rapidement

en général, la répétition des calculs géochimiques à chaque pas du transport, dans le cas d'un couplage géochimie-transport, peut se traduire par des temps de calcul très longs. Des productions de l'ordre du million de calculs sont fréquemment atteints. D'où l'intérêt d'optimiser l'économie du temps de calcul, sans pour autant en négliger la robustesse. CHESS a été développé dans cet esprit.

- Enfin, on peut citer le *Geochemist's Workbench*®, qui est un ensemble de cinq programmes complémentaires dont REACT. Ce dernier est un code de calcul géochimique *adapté à la simulation de systèmes réactifs*, et qui offre notamment la possibilité de prendre en compte la *croissance et le métabolisme de populations microbiennes complexes*.

4.1.2. Les codes couplés chimie-transport (cf. Lanini, 1999)

a- Les principes généraux

Rappelons d'abord brièvement que les écoulements en milieux poreux sont décrits par les équations macroscopiques de continuité et de conservation de la quantité de mouvement (loi de Darcy généralisée), sous l'hypothèse fondamentale que les milieux étudiés sont continus (existence d'un Volume Élémentaire Représentatif, mais se pose alors le problème d'échelle, cf. § 3.1...).

L'équation de transport est également établie par prise de la moyenne, dans le sens où elle traduit mathématiquement la conservation de la masse de chaque composant dans le système.

Le plus souvent, l'espace et le temps sont discrétisés selon des schémas numériques tels que les méthodes aux différences finies ou aux éléments finis. Ceci permet de générer des *systèmes d'équations différentielles ordinaires (EDO)* à partir des *systèmes d'équations aux dérivées partielles (EDP)* afin d'en simplifier la résolution (Yeh et Salvage, 1997). Dans certains simulateurs du transport, le pas de discrétisation du temps peut être sélectionné automatiquement en fonction de la rapidité du changement des conditions du milieu (Kipp, 1997).

Dans un modèle hydrogéochimique, l'équation du transport est résolue pour chaque élément ou espèce chimique, en supposant que tous les constituants ont le même coefficient de diffusion.

L'équation du transport (cf. § 3.1) comprend un terme puits/source qui prend en compte les pertes et/ou apports de matière relatifs aux réactions chimiques. C'est ce terme qui couple le système d'équations aux dérivées partielles linéaires (EDP) du transport et le *système d'équations algébriques-différentielles (EAD)* de la géochimie.

Dans de nombreux codes de transport non réactif (*i.e.* non couplés à un code géochimique), le terme puits/source se résume à une fonction du temps traduisant des lois cinétiques empiriques pour simuler la décroissance de la concentration des éléments.

Dans le cas des codes de transport réactif, la résolution du système couplé des EDP et des EAD constitue un point particulièrement important. D'après la revue effectuée par Yeh et Tripathi (1989, cités par Lanini, 1999), trois approches sont utilisées dans ce but :

- le traitement de l'ensemble comme un jeu d'équations mixtes, différentielles (partielles et ordinaires) et algébriques (DAE, pour *Differential and Algebraic Equations Approach*) ;
- la substitution directe des équations algébriques dans les équations de transport pour réduire le système à un système d'EDP non linéaires (DSA, pour *Direct Substitution Approach*) ;
- le traitement séquentiel des deux systèmes (SIA, pour *Sequential Iteration Approach*).

La technique de séparation de l'opérateur (*operator splitting*) est un cas particulier de traitement séquentiel dans lequel on n'opère pas d'itération entre la résolution des deux systèmes d'équations (nommée SNIA, pour *Sequential Non-Iterative Approach* par Tebes-Stevens *et al.*, 1998).

Les deux premières approches, également appelées procédures à un pas, sont mathématiquement rigoureuses puisqu'elles résolvent simultanément les deux jeux d'équations couplées. La troisième, dite procédure à deux pas, introduit fatalement une erreur en découplant les équations (Herzer et Kinzelbach, 1989, cités par Lanini, 1999).

Yeh et Tripathi (1989, cités par Lanini, 1999) ont montré que les seules procédures capables de traiter l'ensemble des réactions chimiques (décrites par des lois d'équilibre ou cinétiques) étaient les suivantes :

- DSA et SIA, avec les concentrations totales des éléments pour variables primaires ;
- DAE, avec les concentrations de toutes les espèces ou des espèces principales et précipitées pour variables primaires ;

les variables primaires étant celles apparaissant dans les équations de transport et qui permettent de définir l'ensemble du système. Les variables secondaires peuvent être recalculées à partir des variables primaires.

Selon Wu et Forsyth (2001), la sélection des variables primaires constitue une étape critique amont pour traiter un problème de transport multi-phasique réactif dans un milieu poreux hétérogène. Un choix judicieux des variables primaires doit non seulement améliorer les performances de calcul d'un code, mais aussi déterminer la faisabilité d'une étude de modélisation numérique. Pour disposer dans le détail d'une analyse et des recommandations générales pour aider à sélectionner ces variables primaires, on se référera à l'article de Wu et Forsyth (2001).

Saaltink *et al.* (2001) se sont attachés à comparer les approches DSA et SIA. Leurs résultats montrent que l'approche DSA est, de manière générale, plus robuste que la SIA dans le sens où la convergence de la DSA est moins sensible à la taille du pas de temps. Notamment, la DSA permet une meilleure simulation des fronts raides en comparaison avec la SIA qui nécessite de nombreuses itérations du fait d'un maillage très fin.

Par conséquent, la DSA apparaît comme étant beaucoup plus rapide que la SIA dans les cas de figure chimiquement complexes (systèmes fortement non linéaires et/ou mécanismes fortement retardés) ; la SIA nécessitant de très petits pas de temps pour converger.

En outre, la taille des systèmes d'équations mis en jeu est beaucoup plus importante dans le cadre d'une DSA que pour une SIA, de sorte que le temps CPU (unité temps de calcul du processeur d'un ordinateur) ainsi que les besoins de mémoire de l'ordinateur deviennent moins favorables pour des maillages faits avec de éléments de grande taille. Alors, la SIA devient plus rapide que la DSA pour des systèmes géochimiques grands et simples.

Van der Lee et De Windt (2001) rappellent, quant à eux, que la DAE (ou encore *Global Implicit Approach*) conduit en pratique à la résolution de problèmes mathématiques très complexes ainsi qu'à des besoins en mémoire de calcul excessifs, même pour des systèmes géochimiques de taille et de complexité modérées.

b- critères de stabilité pour la résolution des équations couplées chimie-transport

On peut établir certains nombres adimensionnels à partir des équations de transport, dont la valeur conditionne la précision et la validité des résultats numériques. Quelques uns de ces nombres (les principaux) sont répertoriés dans le *Tabl. 8*.

Nombre adimensionnel	Symbole	Définition	Signification	Critère de stabilité
Courant	Co	$= F \cdot \frac{\Delta t}{\Delta x}$	rapport entre les vitesses convectives physique et numérique	Co < 1
Fourier	Fo	$= \frac{D_e \cdot \Delta t}{\Delta x^2}$	rapport entre les vitesses diffusives physique et numérique	Fo < 1
Péclet de Grille	Pe	$= \frac{F \cdot \Delta x}{D_e}$	rapport entre les vitesses de convection et de diffusion à l'échelle d'une maille (Pe = Co/Fo)	Pe < 2
Damköhler de grille	Da _C	$= k \cdot \frac{\Delta x}{F}$	rapport entre les vitesses de réaction et de convection (Da _C) ou diffusion (Da _D) à l'échelle d'une maille	Da _C < 1
	Da _D	$= k \cdot \frac{\Delta x^2}{D_e}$		Da _D < 1

F = flux de Darcy (cf. § 3.1) ; D_e = coefficient de diffusion effective (cf. § 3.1) , k = constante cinétique de réaction ; Δt = pas de temps numérique ; Δx pas d'espace numérique.

Tabl. 8 - Nombres adimensionnels et critères de stabilité, d'après Lanini (1999)

Notons que l'utilisation de tels critères n'est pas toujours évidente. Par exemple, le nombre de Damköhler de grille font intervenir une constante caractéristique de la cinétique des réaction (k , en s^{-1}), laquelle est généralement inconnue.

Pour les front réactif raides, Trotignon *et al.* (1997, cités par Lanini, 1999), indiquent que les critères de Fourier et de Courant doivent être renforcés ($Co = 0,45$ et $Fo = 0,54$ dans leur exemple) pour obtenir des résultats satisfaisants. Il semble d'ailleurs qu'en pratique, le critère de Courant est fixé selon $Co < 1/3$ (Xu *et al.*, 1999b).

D'autres critères de stabilité numérique peuvent être utilisés. Ainsi, outre les critères de Courant et de Péclet, Adler *et al.* (2000), utilisent le critère dit de Neumann qui assure la convergence dans la cadre de procédures itératives. Selon Parkhurst et Appelo (1999), ce critère se traduit par la condition suivante :

$$\Delta t \leq \frac{\Delta x^2}{3 D_L}, \text{ où } D_L \text{ est le coefficient de dispersion hydrodynamique (cf. § 3.1.1).}$$

c- Quelques exemples de codes couplés géochimie-transport

Les codes de calcul du transport réactif sont nombreux, comme en témoigne le *Tabl. 9*, modifié d'après Van der Lee et De Windt (2001). Ce tableau met également en avant un autre critère de distinction de ces codes de calcul. Il s'agit de l'aspect couplé ou intégré dudit code. En effet, les différents auteurs se sont attachés à :

- coupler deux codes géochimique et de transport préétablis,
- développer un module de transport sur un code géochimique préétabli,
- développer un code de transport réactif complet.

Les caractéristiques de certains codes indiqués dans le *Tabl. 9* sont reportées dans le *Tabl. 10*. Elles sont organisées selon les spécificités du module géochimique, du module de transport et la méthode de résolution du couplage géochimie-transport. Bien qu'ils s'avèrent superflus dans la perspective de simuler des expériences de lixiviation en colonne, plusieurs codes de calcul du transport réactif à 3 dimensions sont également reportés dans les Tableaux 9 et 10.

Les codes de calcul brièvement décrits ci-dessous sont des outils pouvant être utilisés pour simuler des expériences de lixiviation en colonne.

Le code de calcul CHEMFRONTS a spécialement été conçu pour traiter les fronts réactifs raides. Il a été utilisé pour simuler des expériences de lixiviation réalisées sur des déchets (Bäverman *et al.*, 1997a), des observations à l'échelle du terrain (Bäverman *et al.*, 1997b) ou pour extrapoler des comportements de déchets à long terme (Crawford *et al.*, 1997). Cependant, on peut noter que la même équipe a également utilisé le code PHREEQC pour simuler et interpréter des expériences de lixiviation effectuées sur des MIOM (Yan *et al.*, 1999a).

PHREEQC est en effet particulièrement adapté pour les simulations de transport réactif 1D dans des colonnes, *i.e.* à l'échelle du laboratoire. Le code permet notamment de considérer deux types de porosité (le flux advectif et les zones stagnantes). Cette option peut s'avérer utile, par exemple, pour simuler un milieu semblable à celui décrit par Fesch *et al.* (1998), contenant des grains pollués microporeux constituant les zones stagnantes (cf. *Fig. 2*). CoTReM apporterait une amélioration à PHREEQC en termes de traitement des processus redox ainsi qu'en termes de processus bio-géochimiques.

Code	Géochimie	Transport	Dimension	Couplage
CHEMFRONTS ^a	—	—	1D	résolution alternative transport/réactions (cinétiques)
CHEMTARD ^b	—	—	1D ?	couplage direct (DAE ?)
CHEMTRAP ^c	CHESS ^d	SUBIEF ^e	1D	
CHEQMATE ^f	PHREEQE ^g	—	1D	
CHMTRNS ^h	PHREEQE ^g	—	1D	
CoTReM ⁱ	PHREEQE ^g	—	1D	SNIA
DIAPHORE ^j	NEWKIN ^k	SARIP ^l	1D	
DYNAMIX ^m	PHREEQE ^g	—	1D	
FEREACT ⁿ	—	—	2D	SIA (approche du premier-ordre augmenté)
HYDROGEOCHEM2.0 ^o	KEMOD ^p	FEMWASTE ^q	1D	SIA
3DHYDROGEOCHEM ^r	EQMOD ^s	3DFEMFAT ^t	1,2,3D	couplage direct (DAE ?) et à 2 pas
HYTEC ^u	CHESS ^d	RT1D, METIS ^v	1,2D	MPI
KIRMAT ^w	KINDISP ^x	—	1D	
LEHGC2.0 ^y	KEMOD ^p	LEWASTE ^z	2D	SIA, SNIA, ou méthode de prédiction-correction
MCTRACKER ^{aa}	—	—	3D	
MINTRAN ^{bb}	MINTEQA2 ^{cc}	PLUME2D	1,2D	SIA
OS3D/GIMRT ^{dd}	—	—	1,2,3D	OS3D : SIA ou SNIA GIMRT : DAE
PHAST ^{ee}	PHREEQE ^g	HST3D ^{ff}	3D	SNIA
PHREEQC ^{gg}	PHREEQE ^g	—	1D	SNIA
RT3D ^{hh}	—	MODFLOW ⁱⁱ	3D	SNIA
TOUGHREACT ^{jj}	REACT ^{kk}	TOUGH2 ^{ll}	1,2,3D	
TRANQUI ^{mmm}	—	—	2D	SIA ou SNIA
TReAC ⁿⁿ	PHREEQE ^g	—	1,2,3D	
TRIO-EF ^{oo}	MINEQL ^{pp}	—	3D	SIA
XT ^{qq}	REACT ^{rr}	—	1,2D	

^a : Bäverman *et al.* (1999) — ^b : Bennet *et al.* (1991) — ^c : Ollar *et al.* (1997) — ^d : Van der Lee (1998) — ^e : Moulin (1996) — ^f : Cross *et al.* (1991) — ^g : Parkhurst *et al.* (1980) — ^h : Noorishad (1989) — ⁱ : Adler *et al.* (2000) — ^j : Gallo *et al.* (1998) — ^k : Bildstein (1998) — ^l : Thiez et Lemonnier (1990) — ^m : Liu et Narashimhan (1989) — ⁿ : Tebes-Stevens *et al.* (1998) — ^o : Yeh et Salvage (1997) — ^p : Yeh *et al.* (1995) — ^q : Yeh et Ward (1981) — ^r : Yeh et Cheng (1999) — ^s : Yeh (1992) — ^t : Yeh *et al.* (1994) — ^u : Van der Lee (1997) — ^v : Goblet (1989) — ^w : Gérard *et al.* (1998) — ^x : Madé *et al.* (1994) — ^y : Yeh *et al.* (2001) — ^z : Yeh et Cheng (1993) — ^{aa} : Yabusaki *et al.* (1998) — ^{bb} : Walter *et al.* (1994) — ^{cc} : Allison *et al.* (1990) — ^{dd} : Steefel et Yabusaki (1996) — ^{ee} : Parkhurst *et al.* (2002) — ^{ff} : Kipp (1997) — ^{gg} : Parkhurst et Appelo (1999) — ^{hh} : Clement (1997) — ⁱⁱ : McDonald et Harbaugh (1988) — ^{jj} : Xu *et al.* (1999a) — ^{kk} : Stoessell (1988) — ^{ll} : Pruess (1991) — ^{mmm} : Xu *et al.* (1999b) — ⁿⁿ : Mining Academy Freiberg — ^{oo} : Chupeau (1991) — ^{pp} : Westall *et al.* (1976) — ^{qq} : Bethke (1997) — ^{rr} : Bethke (1994).

Tabl. 9 - Quelques codes de calcul du transport réactif développés au cours de la dernière décennie ; modifié d'après Van der Lee et De Windt (2001). "—" signifie qu'il s'agit d'un code intégrant simultanément chimie et transport, par opposition à un code couplé. Cette liste n'est pas exhaustive.

HYTEC, utilisé avec le module de transport RT1D, est, lui aussi, conçu pour simuler les mécanismes de transport réactif en colonne. Employé avec son module de transport METIS, HYTEC peut être appliqué à des systèmes 2D. HYTEC permet en outre de simuler le transport de colloïdes et d'appréhender les fronts réactifs raides.

La méthode de couplage des modules de géochimie et de transport est originale puisqu'elle est basée sur une méthode informatique appelée *Message Passing Interface* (MPI) consacrée à l'échange d'informations entre logiciels.

HYDROGEOCHEM et LEHGC bénéficient d'une longue expérience de leurs auteurs (notamment G.-T. Yeh) en termes de création et de couplage de codes de calculs, pour la simulation de flux de fluides et de chaleur, de transport de composés aqueux, et de réactions géochimiques (cf. Yeh et Cheng, 1999).

4.1.3. Les réacteurs en réseaux, une approche alternative (cf. Lanini, 1999)

Une approche différente est parfois adoptée pour modéliser le transport couplé à la chimie. Il s'agit des réseaux de réacteurs chimiques (par ex., cf. Jauzein *et al.*, 1989) ou Réacteurs chimiques Élémentaires en Réseau (R.E.R.).

Le principe est d'effectuer un bilan de matière dans des réacteurs chimiques homogènes, traversés par un flux connu. On obtient alors une équation de transport simplifiée (équations différentielles ordinaires, EDO) dans laquelle on retrouve un terme convectif et un terme puits/source lié aux réactions chimiques.

Dans ce type d'approche, la diffusion proprement dite n'existe pas car les concentrations sont des fonctions du temps uniquement, et non de l'espace. Mais le fait de prendre en compte la dilution d'un réacteur à l'autre, permet, en faisant des associations en série et en parallèle, de simuler des configurations d'écoulement réels complexes (cf. Lanini, 1999 ; Lanini *et al.*, 2000).

Chaque réacteur élémentaire constitue un Simulateur Chimique Spécifique (S.C.S.), construit selon une méthodologie donnée. Celle développée au BRGM, par exemple, repose sur l'utilisation des générateur et solveur de codes ALLAN et NEPTUNIX. Pour certaines études, Lanini (1999) précise qu'il est possible de coupler les S.C.S. à un code hydrogéologique pour effectuer une modélisation plus "classique".

Ce type d'approche peut s'avérer particulièrement efficace en termes rapidité de calcul, notamment lorsque des processus cinétiques sont impliqués. En revanche, la mise en œuvre de cet outil est relativement complexe. De plus, un code de calcul de spéciation, du type EQ3NR, doit être préalablement utilisé afin d'identifier, pour chaque élément présent dans le système étudié, les espèces aqueuses prédominantes en solution ainsi que les phases minérales secondaires qui peuvent potentiellement précipiter (Lanini *et al.*, 2000 ; Kervévan et Baranger, 1997).

Code	Géochimie	Transport
CHEMFRONTS	- approximation de l'état quasi-stationnaire - approche cinétique pour la précipitation et la dissolution - cinétiques rapides : équilibre local - réactions redox	- pas de discrétisation spatiale - écoulements 1D advectifs (pas de diffusion)
CHEMTARD	équilibre pour les réactions de complexation aqueuse et de surface, redox, d'échange d'ions, de dissolution/ précipitation, de décroissance radioactive	écoulements (1D ?) en milieux saturés
CoTRem	- PHREEQC, cf. Tabl. 7 - cinétique des réactions redox possible - réactions bio-géochimiques	- code aux différences finies (algorithme de Thomas), schéma temporel de Crank-Nicholson - écoulements 1D, advectifs, dispersifs, diffusifs, sédimentation; bioturbation possibles
FEREACT	- approche cinétique pour les réactions hétérogènes (lois quelconques) - pas de modèle d'activité - EAD résolues par la méthode de Newton-Raphson modifiée	- code aux éléments finis, schéma temporel implicite pur ou Crank-Nicholson - écoulements 2D, stationnaires, milieux poreux saturés
HYDROGEO-CHEM2.0	- KEMOD - équilibre pour les réactions de complexation, redox, acide-base, d'adsorption, d'échange d'ions, de dissolution/précipitation - modèle d'activité de Davies - cinétique possible - EAD résolues par la méthode de Newton-Raphson ou celle de bisection modifiée	- code aux éléments finis (Galerkin ou pondération amont), schéma temporel implicite, explicite pur ou Crank-Nicholson - écoulements 2D, transitoires, non isothermes et non saturés possibles
3DHYDRO-GEOCHEM	EQMOD, cf. ci-dessus, mais pas de cinétique	- code aux éléments finis en régime stationnaire (Galerkin ou pondération amont) + méthodes Eulerienne ou hybride Eulerienne-Lagrangienne aux éléments finis - écoulements 3D, non isothermes milieux saturés et non saturés, transitoires ou stationnaires
HYTEC	CHESS, cf. Tabl. 7	- RT1D : code aux différences finies, ou METIS : code aux éléments finis, schéma temporel implicite pur - écoulements 1 ou 2D
LEHGC2.0	code très proche de HYDROGEOCHEM2.0, à 2D	
MINTRAN	MINTEQA2 : cf. Tabl. 7	- code aux éléments finis, schémas numériques de Galerkin et de Leismann (pondération temporelle) - écoulements 2 ou 3D, stationnaires, milieux poreux saturés
OS3D/GIMRT	- approche cinétique pour la dissolution/précipitation, équilibre local possible - complexation de surface, aqueuse - réactions redox	- code aux différences finies - écoulements 1, 2 à 3D, advectifs dispersifs et diffusifs, stationnaires ou non, non isothermes (GIMRT)
PHAST	PHREEQC : cf. Tabl. 7	- HST3D : code aux différences finies, sélection automatique du pas de temps - écoulement 3D, densité et viscosité variables

(...)

Code	Géochimie	Transport
PHREEQC	PHREEQC : cf. Tabl. 7	- code aux différences finies, schéma temporel explicite - écoulements 1D, advectifs dispersifs et diffusifs, stationnaires ; porosité duale
RT3D	- processus de biodégradation - sorption/désorption hors équilibre - approche cinétique des réactions chimiques et microbiennes	- MODFLOW : code aux différences finies - écoulements 3D, milieux saturés
TOUGHREACT	- REACT : conditions d'équilibre ou cinétiques pour les réactions hétérogènes - EAD résolues par la méthode de Newton-Raphson	- TOUGH2 : code aux différences finies, schéma temporel implicite pur - écoulements 3D, transitoires, multiphasiques, non isothermes
TRANQUI	- équilibre pour les réactions de complexation, redox, acide-base, d'échange d'ions, de dissolution/ précipitation - modèle d'activité Debye-Hückel - EAD résolues par la méthode de Newton-Raphson	- code aux éléments finis, schéma temporel mixte explicite-implicite - écoulements 2D, transitoires, non saturés, non isothermes
TReAC	- PHREEQC : cf. Tabl. 7	- fonctionne avec des codes aux différences finies, aux éléments finis ou aux volumes finis - méthode modifiée de <i>particle tracking</i> - écoulements 1, 2 à 3D, stationnaires ou transitoires dans les sols et les nappes,
TRIO-EF	- MINEQL modifié (pour prise en compte de l'adsorption et de l'échange d'ions) - modèle d'activité de Davies	- code aux éléments finis - écoulements 3D, transitoires, non isothermes, non saturés possibles

Tabl. 10 - Description schématique de quelques codes couplés chimie-transport.

4.2. BASE DE DONNEES

Par définition, et selon leur nature, les déchets peuvent contenir toutes sortes d'éléments polluants. Or, la modélisation géochimique nécessite l'utilisation de bases de données thermodynamiques concernant ces polluants et les processus auxquels ils sont soumis. Si, pour un code de calcul donné, la base de données n'est pas suffisamment étendue, ou bien n'est pas cohérente, la modélisation ne peut se faire convenablement. **La qualité de la base de données peut donc être un critère de sélection.**

Par exemple, une tentative de modélisation fut réalisée au BRGM dans le cadre d'une étude déjà citée, portant sur l'évolution chimique et minéralogique d'un tas de mâchefers d'incinération d'ordures ménagères au cours de la maturation (Freyssinet *et al.*, 1998). Le système a fait l'objet d'une caractérisation minutieuse des phases solides, liquide, et gazeuse, à l'intérieur du tas et à l'exhaure. Le code de calcul utilisé pour la modélisation était EQ3/6 (Wolery, 1992 ; Wolery et Daveler, 1992), avec une base de données (celle du Lawrence Livermore National Laboratory) qu'il a été nécessaire de compléter à partir d'informations recueillies dans la littérature, en particulier en ce qui concerne les espèces aqueuses du cuivre, du plomb, du zinc, du baryum et du fer.

Théoriquement, une base de données géochimiques doit rassembler les critères suivants, qui assurent sa qualité et sa fiabilité.

- Les conventions sur les choix des systèmes de référence, les modèles auxquels les données sont destinées doivent être indiqués.
- Les données doivent être convenablement référencées ; les techniques analytiques, le contexte (nature du système chimique étudié) peuvent éventuellement être précisés. Les incertitudes doivent être indiquées.
- La cohérence des données doit être assurée dans la mesure du possible (cf. plus loin).
- L'étendue des données doit être suffisamment vaste pour assurer la polyvalence de la base de données.
- Enfin, dans la mesure du possible, les données contenues dans la base auront été validées et/ou comparées à des bases existantes.

La notion de cohérence d'une base de données s'applique à différentes étapes de la construction de celle-ci. En premier lieu, rappelons qu'une base sert à renseigner un modèle particulier de mécanisme chimique. Il est donc essentiel que les données collectées s'appliquent effectivement au modèle considéré. Les processus de complexation de surface illustrent très clairement ce point, puisqu'ils sont décrits par de nombreux modèles (cf. § 2.1).

Dans un second temps, les données doivent être cohérentes entre elles. Il s'agit d'une part de la cohérence interne des propriétés thermodynamiques caractérisant une phase ou un composé donné. Notamment, la relation fondamentale $G = H - T \cdot S$, reliant l'énergie libre de Gibbs G à l'enthalpie H et à l'entropie S , doit être vérifiée pour toute substance.

D'autre part, les paramètres thermodynamiques des phases pures, dont l'énergie libre de Gibbs de formation, doivent être en accord avec les équilibres chimiques entre phases. Autrement dit, les énergies de réaction ΔG_R entre différentes phases doivent effectivement vérifier la relation :

$$\Delta G_R = RT \cdot \ln K_R, \quad (18)$$

où $R (= 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ est la constante des gaz parfaits, T (K) est la température, et K_R est la constante d'équilibre de la réaction chimique considérée.

A l'heure actuelle, il est presque certain qu'aucune base de données géochimiques ne remplit la totalité des critères évoqués précédemment. En effet, la constitution d'une base de données est une charge de travail considérable, réclamant rigueur, patience et minutie. De plus, une mise à jour régulière doit être effectuée car la base doit intégrer les nouvelles données expérimentales (ou du moins en tenir compte), les nouveaux modèles ainsi que les données associées, etc. ***De fait, peu d'équipes assurent la maintenance de leur base de données, bien que cette activité soit indispensable.***

De nombreuses bases de données existent, éventuellement associées à des organismes officiels. Souvent, les bases de données sont associées à une thématique particulière. Par exemple, la base NEA est particulièrement utilisée dans le domaine des interactions eau-roche en relation avec la gestion des déchets nucléaires (les détails associés à la constitution de cette base de données sont accessibles sur le site internet <http://www.nea.fr/html/dbtdb/cgi-bin/tdbdocproc.cgi>).

La base de données publiée par l'organisme CODATA constitue un effort international pour fournir à la communauté scientifique des données thermodynamiques de référence pour un certain nombre d'éléments pris dans leur état standard, en phase aqueuse et quelques phases minérales. Les données recommandées par CODATA sont reprises dans plusieurs bases de données, notamment NEA, CHEMVAL6.0 (Falck et Read, 1996). La base CODATA peut être consultée sur le site internet <http://www.codata.org/codata/databases/key1.html>.

L'IUPAC propose également une base de données régulièrement mise à jour, présentée sous la forme d'une application informatique. Cette base concerne principalement les espèces aqueuses, et permet, pour un élément donné, d'établir quelques informations de base telles que la répartition des différents complexes en fonction du pH, la dépendance de la constante de stabilité en fonction de la température selon la loi de van't Hoff, etc. (cf. site internet <http://www.acadsoft.co.uk/scdbase/scdbase.htm>).

Le code de calcul SUPCRT92 (Johnson *et al.*, 1992) propose une base de données relativement complète et cohérente. La principale spécificité de cette base est qu'elle contient les informations nécessaires au calcul des propriétés thermodynamiques d'espèces aqueuses inorganiques et organiques, de minéraux et de gaz sur des domaines de température et de pression particulièrement étendus (jusqu'à 1000°C et 5000 bars). La base de données et ses mises à jour sont accessibles à partir du site internet <http://zonvark.wustl.edu/geopig/index.html>.

Ainsi que cela a déjà été évoqué, une importante base de données est associée au code de calcul EQ3/6. En réalité, plusieurs bases de données sont associées à ce code, selon les options d'utilisation choisies. Certaines de ces bases présentent les critères de cohérence mais sont relativement restreintes. En outre, ces bases n'ont pas été mises à jour officiellement depuis 1995. Pour plus d'informations, on peut consulter le site internet <http://geosciences.llnl.gov/esd/geochem/eq36.html>.

Les bases de données fournissant des constantes de complexation de surface sont beaucoup plus rares. On peut citer, par exemple, la base de données associée au code de calcul GEOSURF (Sahai et Sverjensky, 1998), lequel repose sur un modèle de complexation de surface à triple couche électrique. Le code et sa base de données peuvent être téléchargés à partir du site associé à la revue *Computer & Geosciences* <http://www.iamg.org/CGEditor/cg1998.htm>.

Signalons enfin que, peu à peu, les bases de données sont compilées et formatées par les différents auteurs de codes de calcul géochimique ou de transport réactif afin d'étendre les domaines d'application de ces derniers outils. Ainsi, la base de données du LLNL, initialement constituée pour le code EQ3/6, a été récemment adaptée au format des codes de calcul du transport réactif PHREEQC et HYTEC (au travers de CHESS).

Concernant les phases minérales, il se peut que les données thermodynamiques nécessaires à la modélisation géochimique soient inexistantes. C'est typiquement le cas

des phases argileuses, mais cela intéresse également le domaine des déchets. Il peut alors s'avérer nécessaire d'estimer ces données. De nombreuses méthodes ont été développées dans ce sens. Certains de ces modèles, utilisant différentes approches, sont brièvement décrits ci-après.

- Le modèle de Chermak et Rimstidt (1989) a été conçu pour évaluer l'énergie libre de Gibbs et l'enthalpie standard de formation de minéraux silicatés à partir de la contribution de polyèdres élémentaires : $^{[4]}\text{Al}_2\text{O}_3$, $^{[6]}\text{Al}_2\text{O}_3$, $^{[6]}\text{Al}(\text{OH})_3$, $^{[4]}\text{SiO}_2$, $^{[6]}\text{MgO}$, $^{[6]}\text{Mg}(\text{OH})_2$, $^{[6]}\text{CaO}$, $^{[8-z]}\text{CaO}$, $^{[6-8]}\text{Na}_2\text{O}$, $^{[8-12]}\text{K}_2\text{O}$, H_2O , $^{[6]}\text{FeO}$, $^{[6]}\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $^{[6]}\text{Fe}_2\text{O}_3$ (les exposants entre crochets indiquent les nombres de coordination des polyèdres). Les propriétés thermodynamiques de contribution des ces polyèdres élémentaires à la formation des minéraux ont été déterminées à partir de minéraux pour lesquels des mesures expérimentales (mesures calorimétriques ou par mesure de solubilité à partir d'équilibres minéral-solution) étaient disponibles dans la littérature.

- Une autre approche, beaucoup plus sophistiquée, est celle de Vieillard (1994a,b). Elle basée sur l'électronégativité $\Delta_{\text{H}}\text{O}^{2-}$ des cations dans la structure des minéraux² pour calculer l'enthalpie standard de formation des minéraux. Ce paramètre est lui même calculé à partir d'un modèle en fonction de plusieurs paramètres cristallographiques connus (distance inter-atomique, polarisabilité, nature du site d'occupation d'un cation, etc.) et optiques (indice moyen de réfraction). La méthode a donné lieu à un programme de calcul, MINENT (Vieillard, 1996). Elle a été appliquée avec succès au système chimique suivant : $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{SrO}-\text{BaO}-\text{MnO}-\text{FeO}-\text{CoO}-\text{NiO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2-\text{H}_2\text{O}$.

De part la quantité d'informations à acquérir, l'utilisation de cette méthode reste compliquée.

Récemment, la démarche a été étendue au calcul de l'énergie libre de Gibbs standard de formation de minéraux argileux (Vieillard, 2000).

- Une autre technique d'estimation des propriétés thermodynamiques de phases minérales repose sur la notion de solutions solides idéales ou régulières. A l'aide de ce type d'approche, Tardy et Fritz (1981), puis Tardy et Duplay (1992) ont tenté de calculer l'énergie libre de Gibbs standard de formation de minéraux argileux de compositions variées, éventuellement hydratés, en se basant sur banque contenant jusqu'à 44 pôles, *i.e.* des minéraux argileux dont les caractéristiques sont (supposées) connues.

- D'autres facteurs entrent en jeu lorsqu'il s'agit d'évaluer la stabilité des minéraux. En effet, les minéraux argileux, par exemple, présentent généralement des états d'hydratation variables en fonction des conditions d'humidité relative et/ou de température (Tardy et Touret, 1987 ; Lassin, 2000). Leur stabilité et donc les constantes d'échange cationique s'en trouvent modifiées par rapport aux conditions d'évaluation des propriétés thermodynamiques évoquées précédemment (argiles déshydratées ou totalement hydratées, *i.e.* saturées en eau).

² L'électronégativité est le pouvoir d'un cation dans une molécule d'attirer les électrons d'un atome d'oxygène ; ce pouvoir varie suivant le nombre et la nature des atomes d'oxygène autour du cation.

D'autre part, des travaux récents (Mercury et Tardy, 2001) mettent en évidence que, dans les milieux partiellement saturés en eau, les solutions sont soumises à des conditions de pression capillaire. Il s'ensuit que, par l'intermédiaire du coefficient osmotique de la solution, le calcul des coefficients d'activité et des produits ioniques d'activité sont modifiés par rapport aux solutions des zones saturées en eau. Des travaux sont actuellement en cours sur ce sujet au BRGM. Enfin, le rôle joué par les films d'adsorption dans la chimie des interactions eau-roche reste à étudier.

Quelle que soit la méthode employée pour évaluer la solubilité d'un minéral, il est nécessaire de veiller à la cohérence des propriétés (ΔG_f^0 , $\log K$) calculées par rapport à la base de données à laquelle elles vont être associées.

4.3. RESUME

D'après les informations rapportées dans les sections précédentes, il apparaît que le choix d'un code de calcul, pour l'interprétation et la modélisation de systèmes géochimiques plus ou moins complexes, n'est pas une opération triviale. Les critères potentiels de choix sont les suivants :

- dimensions du système (1, 2 ou 3 D),
- transport de fluides multi-phasiques,
- importance, qualité, compatibilité et possibilité de modification des bases de données,
- processus chimiques pris en compte (spéciation, cinétique, adsorption/désorption, échange d'ions, indépendance des couples redox, précipitation/dissolution),
- paramètres variables (T , P , pH, Eh, etc.)
- inhomogénéité du milieu
- domaines d'application (zone saturée, zone non saturée, atmosphère)
- type d'approche mathématique et lourdeur des calculs (SIA, SNIA, DSA, DAE),
- éventuellement la notoriété ou la fréquence d'utilisation des codes de calcul,
- ...

4.4. EXEMPLES DE MODELISATION DU TRANSPORT REACTIF DANS LE DOMAINE DES DECHETS

Dans le cadre des déchets, on peut relever de nombreux travaux développant leur propre modèle de transport réactif correspondant à une problématique spécifique. L'utilisation de codes de calcul génériques, tels que ceux présentés dans les sections précédentes, reste peut développée dans ce domaine. En fait, on a vu que pour modéliser des systèmes réactifs, ces codes hydrogéochimiques nécessitent, entre autres informations, une description précise de la minéralogie du système (cf. § 4.1), des sites d'échange ou de complexation de surface. Le but d'une telle caractérisation est d'identifier catégoriquement les sources potentielles des différents éléments chimiques présents dans le système, ainsi que les processus qui régissent leur relargage. Or, une approche fréquemment adoptée dans le domaine des déchets consiste plutôt à évaluer des

quantités du type "fraction maximum lessivable" ou extractible, en association avec des considérations de cinétique de relargage des polluants. Très souvent, les modèles proposés, basés sur ce type d'approche, reposent sur un ajustement de paramètres de façon à reproduire les données expérimentales. Les paramètres ainsi déterminés ne peuvent généralement pas être utilisés dans d'autres contextes.

Pour illustrer ces propos, il sera présenté, dans ce qui suit, quelques exemples de travaux dans lesquels des exercices de modélisation sont réalisés pour reproduire des expériences de lixiviation, des suivis de comportement de tas de déchets à moyen terme, et parfois pour fournir des évaluations du comportement de déchets à long terme. Les approches rapportées ici sont parfois très différentes. Aussi, il ne s'agit pas ici de faire une synthèse comparative des différents travaux rapportés. L'intérêt est plutôt d'en mesurer l'utilité dans une perspective de caractérisation des déchets en vue d'évaluer leur comportement à long terme et/ou en scénarios. Ces travaux sont classés selon les outils à partir desquels les modèles proposés sont échafaudés (code de transport réactif, R.E.R., code de calcul de spéciation géochimique, ou autres méthodes).

4.4.1. Utilisation d'un code de calcul de transport réactif

Pour simuler l'évolution de la lixiviation dans un tas de MIOM au cours d'un essai en batchs placés en série (10 fois 2-3 jours), et donner une estimation du comportement à long terme de scories d'acier soumises à la lixiviation, Bäverman *et al.* (1997a) ont utilisé le code de calcul couplé CHEMFRONTS (Bäverman *et al.*, 1999). Cet outil est notamment adapté au traitement des fronts réactionnels brutaux (fronts redox, fronts de dissolution/précipitation, etc.). Cependant, son utilisation est limitée aux systèmes dans lesquels les flux sont contrôlés par l'advection : par hypothèse, Bäverman *et al.* (1997b) ont éliminé le terme diffusif de l'équation du transport. De plus, les échanges cationiques et les réactions de complexation de surface ne sont pas pris en compte.

En amont du programme CHEMFRONTS, Bäverman *et al.* (1997a) utilisent le code de calcul EQ3/6 (Wolery, 1992 ; Wolery et Daveler, 1992) pour 1) identifier les complexes aqueux majoritaires pour chaque élément chimique présent dans le système, et pour 2) sélectionner les phases minérales susceptibles d'être néoformées au cours de l'évolution du système.

Concernant le pH, Cl, Cu, S, et Si dans les éluats des MIOM, la simulation est convenable ; en revanche, les écarts sont considérables pour Ca, Cr, K et Na (les concentrations obtenues par le calcul sont supérieures à celles mesurées, de plusieurs ordres de grandeur). Les auteurs émettent les hypothèses suivantes à propos de Ca, K et Na :

- ces éléments peuvent se trouver initialement dans des phases vitreuses dont la cinétique de dissolution est très faible ;
- certaines phases secondaires non identifiées et/ou non prises en compte peuvent se former et permettre le piégeage de ces mêmes éléments.

Etant donné que la lixiviation du chrome est fortement dépendante des conditions acido-basiques et redox, Bäverman *et al.* (1997a) mettent en avant la difficulté d'établir l'adéquation entre la simulation et l'expérimentation pour ce métal.

Il se peut également que la variété des complexes aqueux, pris en compte par les auteurs, soit insuffisante pour calculer convenablement la spéciation de la solution dans des conditions de pH ou redox qui peuvent évoluer de manière importante. Par conséquent, l'évaluation des indices de saturation peut être faussée à mesure que le système simulé évolue.

Notons que l'approche expérimentale proposée pourrait s'identifier à un système de réacteurs en réseau (R.E.R.).

4.4.2. Utilisation de l'approche du type R.E.R.

Un exercice de modélisation de l'évolution d'un tas de MIOM a été réalisé au BRGM (Baranger *et al.*, 1999 ; Lanini *et al.*, 2000) selon une approche du type R.E.R. La méthode a déjà été décrite de façon succincte dans le § 4.1.3. Rappelons que l'étude repose en premier lieu sur une caractérisation précise du tas (chimique, minéralogique, physique et granulométrique) et sur les résultats d'un suivi de 16 mois de son évolution au cours de son altération météorique, incluant les données pluviométriques (Freyssinet *et al.*, 1998).

L'identification des espèces aqueuses prépondérantes pour chaque élément du système a été réalisée à l'aide du code de calcul EQ3/6. Ce travail préliminaire a permis de constituer la base de données des réactions de complexation en phase aqueuses prises en compte dans la simulation en R.E.R. Le simulateur chimique spécifique (S.C.S.) élaboré pour cette étude contenait finalement 32 réactions en phase aqueuse et 16 minéraux.

Des contraintes cinétiques ont été introduites dans le modèle proposé. En effet, celui-ci est composé de quatre réacteurs placés en série, et le passage d'un réacteur à l'autre permet de simuler le transport advectif avec une composante hydro-dispersive. Or, la notion de transport induit nécessairement des contraintes cinétiques.

Une fois calé sur les résultats analytiques du suivi avec des paramètres (évoqués ci-dessus) qui sont supposés propres au déchets et non au système dans son ensemble, le modèle de R.E.R. a pu être utilisé pour simuler le comportement à long terme de MIOM en fonction de quatre scénarios différents. Pour information, les scénarios étaient les suivants : 1) le tas soumis à l'altération météorique, 2) conditionné en remblais de sous-couche routière, 3) conditionné en remblais sous une habitation, 4) conditionné en remblais sous un couvert végétal.

4.4.3. Utilisation d'un code de calcul spéciation géochimique

On présente ici deux exemples correspondant à deux approches. Le premier utilise un calcul de spéciation en amont de considérations de transport. Le second présente une modélisation thermodynamique statique en mettant l'accent sur degré d'avancement des réactions, lequel est lié à l'augmentation du pH.

- Gardner et Theis (2000) proposent une approche dynamique dans laquelle une équation de transport est associée à chaque élément constitutif d'un résidu de MIOM. Ces équations tiennent compte de la précipitation, de l'adsorption/désorption, et des transports convectif et diffusif. Les conditions aux limites, la loi d'action de masse, permettent de contraindre le problème.

Parmi les conditions aux limites à fixer, les concentrations initiales de chaque élément disponibles pour le relargage et pour la diffusion sont déterminées au moyen d'une méthode particulière. Ces paramètres ne sont pas obtenus par lixiviation en batch, mais par intégration de la courbe de lixiviation de chaque élément, obtenue par circulation d'eau dans des mini-colonnes : l'objectif étant d'approcher des conditions plus réalistes. En outre, deux systèmes d'équations permettent d'exprimer l'évolution temporelle de la concentration de chaque élément disponible pour le relargage et pour la diffusion, respectivement. Ces équations font intervenir deux types de paramètres, qui représentent globalement des coefficients de relargage et de diffusion effective. Ces coefficients dépendent de l'élément chimique impliqué et de la nature du résidu étudié. Ils sont obtenus, ici, par ajustement de données.

Ici se pose le problème de l'extrapolation des résultats expérimentaux, obtenus à l'aide des essais de lixiviation, à l'échelle du tas. En effet, les coefficients précités, estimés pour des résidus conditionnés pour les essais en colonne, ne sont pas adaptés à l'échelle d'un tas de déchets (hétérogénéité du milieu, évolution des propriétés du milieu, ex. : la carbonatation). Ou bien, les essais en colonne doivent être adaptés à l'évaluation de coefficients de relargage et de diffusion effective compatibles avec le cas réel étudié, pour lequel on cherche à faire un modèle prédictif.

Pratiquement, pour résoudre le système global d'équations permettant de décrire l'évolution du système, les équations sont discrétisées et leur solution est approchée numériquement en utilisant une méthode aux différences finies. Les calculs préliminaires de spéciation sont réalisés à l'aide du code HYDRAQL (Papelis *et al.*, 1988).

Cette démarche appelle une autre réserve : le modèle proposé a été appliqué à sept éléments seulement, pour un temps simulé de 100 heures. Que se passe-t-il, en termes de temps de calcul, si l'on augmente la quantité d'éléments (et donc la complexité du système), et si l'on étend la simulation à 100 ans ?

- A partir d'une description détaillée de la minéralogie primaire d'un vitrifiât de REFIOM, et la détermination ou le recueil des propriétés thermodynamiques des

différentes phases minérales identifiées, Azaroual *et al.* (1999) ont modélisé la formation successive de minéraux secondaires.

Le vitrifiat de REFIOM est initialement constitué de mélilite (89 %), de sphène (9 %), de spinelles (2 %), de mattes sulfurées (0,07 %), et d'apatite (0,05 %), auxquels 0,01 % d'arsenic ont été rajoutés *a priori* pour évaluer la mobilité de cet élément au cours du calcul.

L'outil utilisé est le code de calcul EQ3/6. L'évolution du système est imposée par diminution du rapport L/S, se traduisant par une augmentation du pH de la solution à l'équilibre, une augmentation des métaux polluants (As, Sn, Cu, Pb, Cr, Zn) et de la plupart des éléments majeurs. Aux pH très basiques (pH > 10), les concentrations en métaux polluants dépassent toutes les seuils de potabilité. Mais au-delà d'un pH égal à 12 et d'un pe de -3, les teneurs en Cu et Cr chutent brutalement à cause de la précipitation de minéraux secondaires (notamment oxyde de chrome de type ferrite et Chalcocite).

Malgré l'intérêt de ces résultats qui mettent en évidence la complexité des phénomènes intervenant lors de la dégradation d'un déchet, les auteurs considèrent que cette modélisation reste préliminaire à des travaux plus approfondis, faisant intervenir descriptions plus élaborées de processus physico-chimiques (adsorption, sorption, ...) auxquelles il faut ajouter la notion de transport.

4.4.4. Autres méthodes

Les exemples de construction de modèles de transport spécifiques à un étude donnée, et qui ne reposent pas sur des outils préétablis (comme dans les exemples précédents), sont nombreux. Pour s'en convaincre, on peut consulter les actes de congrès consacrés à l'étude des déchets. Signalons par exemple les congrès Stab & Env 99, Wascon'97, Wascon'2000...

Quelques études sont présentées ci-après, principalement pour mettre en avant la variété des méthodes et des approches adoptées pour créer des modèles d'évolution des déchets.

- Imyim *et al.* (2000) proposent une approche "boîte à outils" multi-paramètres pour acquérir les informations permettant d'identifier les principaux mécanismes impliqués dans les transferts de masse au cours de la lixiviation. L'objectif est de prédire le comportement à long terme de déchets stabilisés.

L'acquisition des données se fait en réalisant une série d'essais : détermination de la composition chimique l'eau de pore (pore water simulation test, PW), de la fraction maximum extractible (maximum leachable fraction test, MLF), de la capacité de neutralisation acide (acid neutralisation capacity test, ANC, cf. § 1.4) et identification des flux de polluant par lixiviation sur monolithe (monolithic leaching test, MLT). Les paramètres ainsi obtenus sont utilisés dans un modèle couplé physico-chimique de

lixiviation pour effectuer des prédictions concernant le comportement des déchets selon divers scénarios.

Le modèle proposé par Imyim *et al.* (2000) est basé sur le principe d'un réacteur solide-liquide, avec renouvellement de la solution (Continuous Stirred Tank Reactor). Le transport est supposé diffusif; les réactions chimiques prises en compte sont la dissolution, la précipitation et la complexation d'espèces inorganiques. Les coefficients de diffusion effective des différentes espèces furent ajustés en comparant les données expérimentales acquises lors d'un essai de lixiviation en batch (Tank Leach Test) et s'étalant sur une centaine de jours, avec les résultats obtenus par simulation de ce même essai.

Les auteurs présentent l'évolution du pH et de la concentration en plomb dans des éluats obtenue par des simulations couvrant 100 ans de lixiviation selon deux scénarios distincts. Il faut toutefois noter que, dans les deux cas de figure envisagés, les milieux sont saturés en eau et sont isolés de l'atmosphère (milieux anoxiques, sans échanges gazeux, CO₂ notamment).

● Selon Sanchez *et al.* (1999), la notion de transport en régimes multiples doit être prise en compte dans les modèles. C'est-à-dire que, le cas échéant, il faut considérer l'hétérogénéité du matériau en distinguant deux types de constituants. Sanchez *et al.* (1999) définissent ainsi les agrégats (dont la taille peut varier) et la matrice (liant, verre, ciment, etc.), considérée comme un milieu homogène. Par "agrégats", les auteurs désignent en fait des constituants minéraux individualisés en phases exprimées, par opposition à la matrice. Chaque constituant, *i.e.* les agrégats et la matrice, possède des caractéristiques spécifiques de transport qui participent au comportement global du déchet. Les auteurs modélisent deux cas de figure : la source de pollution est contenue 1) dans les agrégats, et 2) dans la matrice. Dans chaque cas de figure, les paramètres variables sont le pourcentage volumique d'agrégats, leur taille, et la vitesse de diffusion relative entre les agrégats et la matrice.

Les résultats obtenus suggèrent que, lorsque la pollution provient des agrégats, le relargage des polluants est :

- d'autant plus fort que le pourcentage volumique d'agrégats est plus important ;
- d'autant plus fort que la taille des agrégats est plus petite (surtout lorsque la diffusion est beaucoup plus faible dans les agrégats que dans la matrice) ;
- et différé par rapport au deuxième cas de figure (pollution initialement présente dans la matrice, cf. plus haut).

Ce dernier point signifie qu'un laps de temps (supérieur à 100 heures) est d'abord nécessaire pour que la pollution, initialement contenue dans les agrégats, diffuse dans la matrice. Ensuite le résidu se comporte comme s'il était homogène.

Lorsque la pollution est initialement présente dans la matrice, un pourcentage volumique d'agrégats croissant diminue le relargage. Les autres paramètres (taille et diffusivité des agrégats) n'influencent pas le relargage.

Cette approche intéressante quant à la mise au point des essais de lixiviation en laboratoire (temps minimum de circulation nécessaire, par exemple), n'est malheureusement pas illustrée par des résultats expérimentaux.

- Lu (1996) présente une autre approche pour modéliser l'évolution de la lixiviation dans un tas de MIOM, à partir de résultats expérimentaux obtenus sur colonnes. En effet, l'objectif est de simuler le transport de polluants non biodégradables et biodégradables (COD, par exemple), dans un milieu saturé ou non, les processus chimiques et biochimiques étant contrôlés par la cinétique. Les équations de transport proposées font intervenir de nombreux paramètres (θ_s , k_n , n , M_0 , C_{max} , K_d et φ , qui sont explicités ci-après). Pour certains d'entre eux, une analyse de sensibilité a été réalisée afin de mesurer leur pertinence, la nécessité de les prendre en compte, ou encore l'importance de les déterminer précisément.

Parmi les paramètres liés à l'hydrologie, l'analyse de sensibilité a porté en particulier sur la teneur volumique d'humidité à saturation θ_s : plus θ_s est faible, plus le flux de lixiviats est important, et plus les solutions sont diluées. La conductivité hydraulique à saturation K_d , ainsi que l'angle de pente φ des "liners" en fonds de décharge ont également un effet non négligeable sur la hauteur de colonne de lixiviat en sortie de système.

Les paramètres liés à la chimie sont la constante cinétique k_n de dissolution du contaminant (non biodégradable), une constante n traduisant la diminution de la disponibilité d'un polluant non biodégradable pendant la lixiviation, la masse ultime M_0 de polluant lixiviable dans le résidu, et la concentration maximale C_{max} de polluant dans la solution. ***Mais la plupart de ces paramètres ont été estimés ou obtenus par ajustement de données. Ils ne sont donc a priori valables que pour les conditions expérimentales à partir desquelles ils ont été déterminés.*** Ainsi, les variations de pH et de Eh (qui sont pourtant des paramètres clefs), et donc de l'évolution de la spéciation, ne sont pas prises en compte dans le modèle. En outre, dans cette approche, les ajustements de données doivent être menés pour chaque élément chimique, ce qui, dans un système relativement complexe, peut devenir très pesant.

En ce qui concerne le domaine de la biodégradabilité, les différents paramètres utilisés par l'auteur ont également été obtenus en grande partie par ajustement de données. Néanmoins, les résultats montrent que les micro-organismes peuvent avoir une activité non négligeable sur la lixiviation de certains composés des MIOM.

- Le modèle de Dixon et Hendrix (Dixon et Hendrix, 1993a,b) est conçu pour simuler la lixiviation hors état stable, par un réactif A présent en solution, d'une ou plusieurs phases solides réactives B_i , initialement présentes à la surface de grains sphériques non réactifs et poreux. Les effets de vitesse de diffusion, de vitesse de réaction, d'ordre des réactions, et de compétition entre plusieurs réactifs solides sont pris en compte et évalués à l'aide du concept dit du "facteur d'efficacité", d'après Ishida et Wen (1968). Ce facteur exprime le rapport entre la vitesse moyenne de la réaction, relativement à

l'unité de volume du grain, et la vitesse de réaction idéale sans limitation due à la diffusion. Selon les auteurs, le modèle proposé est capable de simuler à la fois ce qu'ils nomment la "zone de réaction" et les cinétiques "hétérogènes", en fonction de trois paramètres sans dimension. Le premier, β_i , est un rapport stœchiométrique qui, selon les propos des auteurs, indique la force du réactif A présent en solution relativement au réactif solide B_i . Le second paramètre, κ_i , est le rapport entre la vitesse de réaction du réactif solide B_i et la vitesse de diffusion du réactif A dans la porosité ; il correspond à un nombre de Damköhler dit de second type. La troisième paramètre, φ_i , est l'ordre de la réaction impliquant le réactif solide B_i .

Techniquement, le modèle met en œuvre des variables "adimensionnées", de manière à identifier les paramètres importants. Cela étant, le domaine d'utilisation du modèle est relativement restreint (un seul réactif initialement présent en solution, approche cinétique du relargage des polluants, pas de prise en compte de l'évolution de la chimie de la solution, ...).

- Côté *et al.* (1987) présentent les résultats de suivis de la lixiviation sur deux ans d'échantillons de quatre déchets artificiels à base de ciment. La lixiviation, de type batch, a été réalisée en mode dynamique, c'est-à-dire en effectuant un renouvellement régulier de la solution, dont la composition initiale est définie et constante sur l'ensemble de l'expérience. Pour simuler les données expérimentales, les auteurs ont retenu des hypothèses de transport diffusif, de contraintes cinétiques, et d'adsorption instantanée suivant des isothermes linéaires. Ces hypothèses ont permis d'établir une expression semi-empirique pour évaluer la quantité cumulée lessivée (CAL, *Cumulative Amount Leached*) pour chaque élément chimique étudié (As, Cd, Cr, Pb) et chaque échantillon de déchet, en fonction du temps t . On a :

$$CAL(t) = k_1(1 - e^{-k_2 t}) + k_3 t^{1/2} + k_4 t, \quad (19)$$

où les paramètres k_1 , k_2 , k_3 , et k_4 sont déterminés, pour chaque élément chimique et chaque échantillon de déchet, par ajustement sur les données expérimentales.

Une fois encore, il semble difficile d'étendre les résultats à des évaluations de comportement à long terme en scénarios, sous diverses hypothèses bien définies, les paramètres k_i ($i = 1$ à 4) n'étant valables que pour les conditions d'expérience qui ont permis de les déterminer.

- En résumé, on peut noter que toutes les études rapportées ici reposent essentiellement sur des analyses de la composition chimique des eaux en contact avec le déchet, dans divers dispositifs expérimentaux (lixiviation en batch, dynamique ou non, CNA/CNB, lixiviation en colonne, ...). L'objectif principal est de définir le terme source de pollution.

Les efforts de caractérisation portent également sur les paramètres du transport (porosité duale, détermination ou estimation de la composante diffusive, ...).

En revanche, les critères minéralogiques et les mécanismes réactionnels physico-chimiques (incluant, pour les processus de complexation de surface par exemple, la surface spécifique des minéraux réactifs, la densité des sites, les constantes d'équilibre des complexes de surface, etc.) ne sont, en général, pas intégrés dans les modélisations décrites précédemment.

5. Synthèse et discussion sur les aspects modélisation

La plupart des exemples de modélisation présentés dans le chapitre précédent, et qui découlent d'essais de lixiviation en laboratoire, ne peuvent décrire que lesdits essais. Ceci concerne notamment les modèles constitués d'une équation de transport par élément, incluant une loi chimique (source ou puits de l'élément, cinétique de dissolution/précipitation de phases solides contenant l'élément, etc.), certains paramètres étant obtenus par ajustement de données (Lu, 1996 ; Imyim *et al.*, 2000 ; Gardner et Theis, 2000). Inversement, on peut rapporter des travaux de suivi et de modélisation réalisés pendant de longues périodes sur des tas de déchets, c'est-à-dire en grandeur réelle. Mais dans ce cas, les essais de lixiviation en colonne au laboratoire sont laissés de côté (Côté *et al.*, 1987 ; Lanini *et al.*, 2000 en se basant sur les résultats de Freyssinet *et al.*, 1998). Par ailleurs, Sanchez *et al.* (1999) ont mis en évidence qu'un essai de lixiviation mené sur une durée insuffisante pouvait conduire à des résultats ne permettant pas l'extrapolation temporelle (cf. § 4.4). Ces réserves sont corroborées par le fait que peu (Barna *et al.*, 2000a,b) ou pas d'études, basées sur le schéma suivant, ont été publiées :

Essais de lixiviation en laboratoire

- modélisation, calage du modèle
- simulation de lixiviation en grandeur réelle (espace + temps)
- comparaison avec les résultats du suivi d'un cas réel.

On peut évoquer un autre motif pour lequel ce type de modèle est inadapté à l'extrapolation du laboratoire au terrain. Il s'agit de la variation de la spéciation de la solution de la porosité en fonction des conditions du milieu (pH, redox, température, etc.). Ces conditions et phénomènes, qui ont des répercussions importantes sur la solubilité des phases minérales, sur les processus de complexation de surface, ou sur la cinétique de certaines réactions, ne peuvent être pris en compte dans ces modèles analytiques (au sens mathématique). En effet, il est clair que les expériences de laboratoire ne peuvent rendre compte de la totalité des processus susceptibles de survenir dans un tas de déchets pendant plusieurs dizaines d'années.

Les codes de calcul géochimique et/ou de transport réactif ouvrent cette dimension prédictive : pour des conditions du milieu très changeantes, ils peuvent aider à l'identification des phases minérales susceptibles de se former, ou de se dissoudre, et donc aider à la modélisation d'un système évolutif incluant éventuellement des zonations (par exemple, les fronts de carbonatation décrits par Freyssinet *et al.*, 1998).

D'un point de vue de la modélisation, ces zonations peuvent être assimilées à des sous-systèmes. La succession de ces sous-systèmes est à comparer au schéma d'un système de réacteurs en réseau (R.E.R.). Un avantage de cette approche est d'avoir le potentiel d'imposer des conditions aux limites différentes à chaque sous-système, selon que

celui-ci est en contact direct avec l'atmosphère ou non, que des réactions exothermiques produisent de la chaleur au cœur du tas, etc.

Ainsi, les principaux processus de carbonatation dans un tas de MIOM, ainsi que l'évolution des concentrations en sulfates à l'exhaure ont pu être convenablement prédits par ce type de modèle (Lanini *et al.*, 2000).

Des résultats similaires pourraient être attendus avec un outil couplant un code de calcul géochimique et un code de transport. La mise en œuvre du modèle est probablement plus lourde à gérer. Mais, selon la dimension de la base de données et la quantité de processus gérés par le code de calcul géochimique employé, la modélisation peut, le cas échéant, présenter un caractère exhaustif.

Notion de régime transitoire. Une question doit être posée : y a-t-il un lien entre le régime transitoire observé au laboratoire, avant d'atteindre un état stationnaire, et celui qui peut être mis en évidence sur le terrain ? Si ce lien ne peut être établi, alors l'extrapolation, depuis les essais en laboratoire, à l'échelle du terrain revêt un caractère hasardeux.

Les calculs thermodynamiques permettent notamment d'étudier plus largement les phases solides contrôlant le lessivage des éléments en traces, tels que les métaux lourds, et donc de mieux appréhender le comportement à long terme dans différentes conditions. Johnson *et al.* (1996) ont suivi cette démarche lors de l'étude du relargage de Pb, Cd, Zn et Cu de mâchefers (essais en laboratoire et suivis sur le terrain). La solubilité de Cd et Pb apparaît principalement contrôlée par la précipitation des carbonates alors que Cu est sursaturé vis-à-vis de $\text{Cu}(\text{OH})_2$; ceci serait attribuable à sa complexation avec des ligands organiques (confirmé par essais d'extraction séquentielle). Les limites de la modélisation sont discutées.

Des essais en batch sur monolithe de déchet stabilisé sous différentes atmosphères ont permis d'éprouver un modèle de diffusion (loi de Fick) pour simuler le relargage à long terme *via* le transfert d'espèces solubles à travers la matrice poreuse. La simulation est correcte pour des espèces très solubles mais les phénomènes physico-chimiques tel que la carbonatation ne peuvent être négligés surtout pour des espèces telles que Pb. Un modèle couplé dissolution/diffusion est plus satisfaisant (Barna *et al.*, 1997).

L'évaluation de l'impact sur l'environnement des déchets passe par l'identification des mécanismes d'altération et de la cinétique de dissolution des différentes familles constitutives mais aussi par une modélisation. Cette démarche fait l'objet de la norme X30-407 (qui a été remplacée par la norme XP ENV 12920, *Caractérisation des déchets - Méthodologie pour la détermination du comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées*) définie pour les verres nucléaires, et qui pourrait être adaptée à tous types de déchets.

Conclusions

La lixiviation offre la possibilité d'imaginer une multitude d'expériences, en fonction de divers paramètres ou conditions initiales. Par exemple, la granulométrie des matériaux, les conditions physico-chimiques (pH, nature de la solution percolante, contact ou non avec l'atmosphère) ou hydrodynamiques (débit, pression) peuvent être imposées pour contraindre les essais de lixiviation. Des expériences spécifiques peuvent également être imaginées afin, par exemple, de procéder à des extractions séquentielles, de mesurer des capacités d'échange cationique, de mesurer l'évolution du "relargage" des éléments en fonction du pH, d'évaluer l'effet de la température, etc. De plus, les dimensions envisageables du dispositif expérimental sont très variables. En effet, des essais de lixiviation ont été réalisés sur des (mini-)colonnes, hautes de 5 cm et de 1,5 cm de diamètre (Gardner et Theis, 2000), tandis que l'utilisation de plaques lysimétriques et de bougies poreuses permet de recueillir des lixiviats dans des systèmes à l'échelle du terrain.

◆ Essais de lixiviation normalisés : besoin de modélisation.

Les problèmes de l'adéquation entre les essais de lixiviation des déchets et la réalité ont été plusieurs fois mis en évidence. Les essais apparaissent souvent trop courts pour permettre aux processus d'immobilisation de se mettre en place comme dans les conditions naturelles.

Au fil des ans, des décennies ou des centaines d'années, lors d'un stockage ou d'une mise en oeuvre des déchets, l'effet du vieillissement va se traduire par une évolution des propriétés physico-chimiques intrinsèques du matériau. Suite à des réactions d'hydratation, d'hydrolyse, d'oxydation, de sorption, de dissolution ou encore de précipitation d'espèces minérales secondaires, le matériau va acquérir des caractéristiques nouvelles non simulées par les essais.

La meilleure connaissance des effets positifs comme des effets négatifs sur le long terme des mécanismes d'évolution, par l'apport de données chimiques, minéralogiques, cinétiques et thermodynamiques permettrait une modélisation plus fiable. La démarche d'étude de scénarios complets est évidemment lourde, mais des travaux de recherche et développement dans ce domaine doivent être envisagés. L'aspect modélisation devrait permettre de gérer les limitations de l'essai en extrapolant les résultats expérimentaux. Le modèle, une fois validé, devient l'outil d'aide à la décision.

◆ Essais accélérés : comportement à long terme.

Les essais de lixiviation actuels permettent au mieux de réaliser une intercomparaison entre déchets. Mais aussi longtemps que les phénomènes liés à l'évolution physico-chimique intrinsèque du matériau ne seront pas pris en compte, l'appréhension des effets de cette évolution sur le comportement à long terme restera limité.

Dans le souci d'améliorer les essais, il apparaît donc primordial de poursuivre les essais de maturation accélérée engagés au BRGM sur des mâchefers frais ou maturés ; la démarche pouvant être étendue à d'autres déchets évolutifs potentiellement valorisables.

◆ **Essais rapides : suivi de chantiers et contrôle des procédés.**

Les essais préconisés par la réglementation sont trop courts pour permettre une bonne approche du devenir à long terme. Mais ils restent cependant souvent trop coûteux et trop longs pour être mis en oeuvre en routine sur les chantiers ou en contexte industriel. Le développement d'essais plus courts apportant des réponses plus rapides est un enjeu important dans la recherche d'outils de contrôle et d'aide à la décision rapide.

En résumé, s'il apparaît nécessaire de participer à l'harmonisation et à l'évolution des normes via les commissions AFNOR et CEN, les pratiques de terrain mettent à jour le besoin, non satisfait à ce jour, d'essais rapides de mise en oeuvre aisée.

Du point de vue de la caractérisation des déchets, la détermination précise des teneurs en certains constituants par des moyens rapides (spectrométrie optique, analyse thermogravimétrique...) serait un plus à la compréhension des scénarios d'évolution à plus ou moins long terme. On peut citer le cas des mâchefers pour lesquels la connaissance des teneurs en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mais également en CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 permettrait de se faire une idée du degré de maturation du déchet, donc de sa qualité vis-à-vis d'applications potentielles.

◆ **Modélisation**

Les aspects modélisation ont été appréhendés dans ce rapport au travers des différentes travaux proposées dans la littérature. L'intérêt a été porté sur les méthodologies comme sur les outils.

Il apparaît que le choix de l'outil de modélisation dépend de l'objectif fixé. En d'autres termes, il faut avant tout savoir si la modélisation envisagée concerne uniquement les processus liés aux expériences, en l'occurrence aux essais de percolation ascendante, ou bien si, dans un contexte prévisionnel, on projette d'étendre la modélisation jusqu'à l'échelle du tas de déchets qui serait soumis à l'altération météorique, avec une échelle de temps de plusieurs dizaines, voire plusieurs centaines d'années.

◆ **Approche typologique**

De manière plus générale, les déchets de même nature présentent des caractéristiques communes et des familles de déchets pourraient être constituées sur une logique de réaction. Pour ce faire, des indications comme les compositions chimiques globales des phases solides peuvent être synthétisées dans des diagrammes ternaires tels que ceux du schéma de principe présenté sur la Fig. 4. Il serait alors possible, pour une étude donnée, de se rattacher à la logique de réaction adéquate en se basant sur une approche adaptée, préalablement définie pour chaque famille.

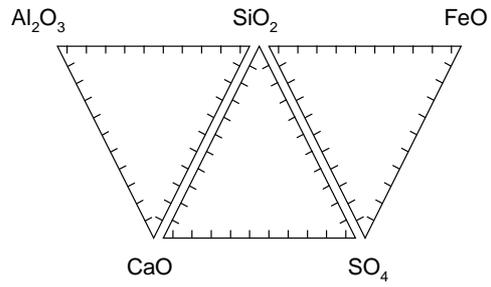


Fig. 4 - Exemple de représentation par diagrammes triangulaires, basés sur les oxides, pour classifier les différentes familles de déchets sur une logique de réaction.

Références bibliographiques

- Adler M., Hensen C., Schulz H.D. (2000) CoTRem, Column Transport and Reaction Model, User Guide, version 2.3, 2000. Department of Geosciences, University of Bremen, Bremen, Germany, 58 p.
- Ahmadi A., Aigueperse A., Quintard M. (2001) Calculation of the effective properties describing active dispersion in porous media: from simple to complex unit cells. *Adv. Wat. Res.*, **24**, 423-438
- Allison J., Brown D., Nova-Gradac J. (1990) MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems: Version 3.0 User's manual. U.S. Environ. Prot. Agency, Athens
- Appelo C.A.J., Postma D. (1999) Geochemistry, groundwater and pollution. A.A. Balkema, Rotterdam, Brookfield, 1999, 536 p.
- Azaroual M., Piantone P., Barbier J., Vieillard P. (1999) Modélisation thermodynamique de la dégradation de déchet : prévision du devenir à long terme. *In: Proc. Stab. & Env.* 99, 13-16 avril, Lyon, France, 18-20
- Balzamo S., Marchetti A. (1996) A new standardized leaching test on stabilized wastes. *Mikrochim Acta*, **123**, 145-150
- Baranger P., Azaroual M., Lanini S., Piantone P., Freyssinet P. (1999) Modelling the weathering of a bottom-ash heap. *In: Proc. Stab. & Env.* 99, 13-16 avril, Lyon, France, 79-83
- Barna R., Rethy Z., Imyim A., Perrodin Y., Moszkowicz P., Tiruta-Barna L. (2000a) Environmental behaviour of a construction made of a mixture of hydraulic binders and Air Pollution Control residues from Municipal Solid Waste Incineration. Part 1. Physico-chemical characterisation and modelling of the source term. *Waste Manag.*, **20**, 741-750
- Barna R., Rethy Z., Perrodin Y., Moszkowicz P., Tiruta-Barna L. (2000b) Environmental behaviour of a construction made of a mixture of hydraulic binders and Air Pollution Control residues from Municipal Solid Waste Incineration. Part 2. Simulation tests and validation of the source term modelling. *Waste Manag.*, **20**, 751-759
- Barna R., Sanchez F., Moszkowicz P., Méhu J. (1997) Leaching behavior of pollutants in stabilized/solidified wastes. Fundamental aspects of solidification/stabilization. *J. Hazardous Materials*, **52**, 287-310
- Bäverman C., Sapiej A., Moreno L., Neretnieks I. (1997a) Serial batch tests performed on municipal solid waste incineration bottom ash and electric arc furnace slag, in combination with computer modelling. *Waste Manag. & Res.*, **15**, 55-71
- Bäverman C., Moreno L., Neretnieks I. (1997b) Using CHEMFRONTS, a geochemical transport program, to simulate leaching from waste materials. *In: Waste Materials*

- in Construction, J.J.J.M. Goumans, G. Senden, H.A. Van der Sloot (Eds). *Studies in Environ. Sci.*, **71**, 437-446
- Bäverman C., Strömberg B., Moreno L., Neretnieks I. (1999) CHEMFRONTS: a coupled geochemical and transport simulation tool. *J. Cont. Hydrol.*, **36**, 333-351
- Bennett D.G., Liew S.K., Mawbey C.S., Read D. (1991) CHEMTARD User's Manual - M1515/UD-WSA-6
- Bergfeldt B., Schmidt V., Selinger A., Seifert H., Vehlow J. (1997) Investigation of sintering processes in bottom ash to promote the reuse in civil construction Part 2- Long term behaviour. *In: Waste Materials in Construction*, J.J.J.M. Goumans, G. Senden, H.A. Van der Sloot (Eds). *Studies in Environ. Sci.*, **71**, p. 51
- Bernard V. (1997) Comparaison des codes de calculs MINEQL, MINTEQA2, PHREEQC et CHESS, Rapport ANDRA CRP.A.MAT97.071
- Bethke C. (1994) The Geochemist's Workbench®. A user's guide to Rxn, Act2, Tact, React and Gtplot. University of Illinois, Urbana-Champaign
- Bethke C. (1997) Modeling transport in reacting geochemical systems. *C.R. Acad. Sci. Paris*, **324**, 513-528
- Bildstein O. (1998) Modélisation géochimique des interactions eau-roche-gaz. Application à la diagenèse minérale dans les réservoirs géologiques. Master's thesis, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France.
- Bodéan F., Azaroual M., Piantone P. (2000a) Forecasting the long-term behaviour of municipal solid waste incineration bottom ash: rapid combined tests. *In: Waste Materials in Construction*, G.R. Woolley, J.J.J.M. Goumans & P.J. Wainwright (Eds). *Waste Manag. Series*, **1**, 475-482
- Bodéan F., Piantone P., Azaroual M., Baron M., Bény C., Crouzet C., Richalet G. (2000b) Maturation des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères : mises au point d'un test prévisionnel. *Rapport BRGM/RP-50001-FR*, 56 p.
- Bodéan F., Piantone P., Chatelet-Snidaro L. (2001) Phases minérales de basse température et processus de maturation des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères. Congrès MIOM2001 Quel avenir pour les MIOM, 16-18 octobre 2001, Orléans.139-145
- Caron G., Catalette H. (2000) Comparaison des codes géochimiques CHESS, PHREEQC, MINEQL+ et REACT. Technical Report HT-43/00/019/A, EDF, 75 p.
- Cheng H.-P., Yeh G.-T. (1998) Development and demonstrative application of a 3-D numerical model of subsurface flow, heat transfer, and reactive chemical transport: 3DHYDROGEOCHEM. *J. Cont. Hydrol.*, **34**, 47-83
- Chermak J.A., Rimstidt J.D. (1989) Estimating the thermodynamic properties (ΔG_f^0 and ΔH_f^0) of silicate minerals at 298 K from the sum of polyhedral contributions. *Am. Miner.*, **74**, 1023-1031
- Chupeau G.A. (1991) Contribution à l'étude théorique et expérimentale du transfert des solutés en aquifère : application au traçage chimique d'un réservoir géothermique,

- apports de la modélisation couplée transport-géochimie, PhD Thesis, Univ. Pierre et Marie Curie, Paris, France
- Clement T.P. (1997) RT3D (version 1.0) - A modular computer code for simulating Reactive multi-species Transport in 3-Dimensional groundwater systems. Report PNNL-SA-11720, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington, U.S.A., 59 p.
- Colombel P. (1997) Etude du comportement à long terme de vitrifiats de REFIOM, Thèse, Univ. Poitiers, 291 p.
- Conca J.L., Wright J.V. (1992) Flow and diffusion of unsaturated gravel, soils, and whole rock. *Appl. Hydrogeol.*, International Association of Hydrogeologists, **1**, 5-24
- Côté P.L., Constable T.W., Moreira A. (1987) An evaluation of cement-based waste forms using the results of approximately two years of dynamic leaching. *Nucl. & Chem. Waste Manag.*, **7**, 129-139
- Cross J., Haworth A., Neretnieks I., Sharland S., Tweed C. (1991) Modelling of redox front and uranium movement in uranium mine at Poços de Caldas. *Radiochim. Acta*, **52/53**, 445-451
- Crawford J.N., Moreno L., Neretnieks I. (1997) A generalised model for the assessment of long-term leaching in combustion residue landfills. *In: Waste Materials in Construction*, J.J.J.M. Goumans, G. Senden, H.A. Van der Sloot (Eds). *Studies in Environ. Sci.*, **71**, 501-512
- Criaud A., Fouillac C. (1989) The distribution of arsenic (III) and arsenic (V) in geothermal waters: examples from the Massif Central of France, the Island of Dominica in the Leeward Islands of the Caribbean, the Valles Caldera of New Mexico, U.S.A., and southwest Bulgaria. *Chem. Geol.*, **76**, 259-269
- Davies C.W. (1962) Ion association. Butterworths, London.
- Davis J.A., Kent D.B. (1990) Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. *In: Mineral-Water Interface Geochemistry*, M.F. Hochella, Jr. & A.F. White (Eds), *Reviews in Mineralogy*, **23**, 177-260
- Derie R. (1993) Réactivité des cendres volantes d'incinérateurs de déchets ménagers : expériences de percolation en laboratoire. *Tribune de l'eau*, **564**, 11-18
- Dixon D.G., Hendrix J.L. (1993a) A general model for leaching of solid reactants from porous ore particles: leaching data. *In: EPD Congress 1993*, J.P. Hager (Ed.), 21-43
- Dixon D.G., Hendrix J.L. (1993b) A mathematical model for heap leaching of one or more solid reactants from porous ore pellets. *Metall. Trans. B*, **24B**, 1087-1102
- Dzombak D.A., Morel F.M.M. (1990) Surface complexation modeling. Hydrous ferric oxide. John Wiley & Sons, 393 p.
- Eighmy T., Eusden J., Krzannowski J., Domingo D., Stampelli D., Martin J., Erickson P. (1995) Comprehensive approach toward understanding element speciation and

- leaching behavior in municipal solid waste incineration electrostatic precipitator ash. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 629-646
- EPA/625/6-89/022 (1989) Stabilization/solidification of CERCLA and RCRA wastes, chemical testing procedures (<http://www.epa.gov/cgi-bin/claritgw>).
- Falck W.E., Read D. (1996) CHEMVAL II: A coordinated research initiative for evaluating and enhancing chemical models in radiological risk assessment. Summary report. European Report EUR 16648, 65 p.
- Fesch C., Lehmann P., Haderlein S.B., Hinz C., Schwarzenbach R.P., Flühler H. (1998) Effect of water content on solute transport in a porous medium containing reactive micro-aggregates. *J. Cont. Hydrol.*, **33**, 211-230
- Flyhammar P. (1997) Estimation of heavy metal transformations in municipal solid waste. *Sci. Total Environ.*, **198**, 123-133
- Fraser J.L., Lum K.R. (1982) Availability of elements of environmental importance in incinerated sludge ash. *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 52-54
- Freyssinet P., Piantone P., Azaroual M., Itard Y., Clozel B., Baubron J.-C., Hau J.-M., Guyonnet D., Guillou-Frottier L., Pillard F., Jezequel P. (1998) Evolution chimique et minéralogique des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères au cours de la maturation. *Documents du BRGM*, **280**, 146 p.
- Freyssinet P., Piantone P., Azaroual M., Itard Y., Clozel-Leloup B., Guyonnet D., Baubron J.-C. (2002) Chemical changes and leachate mass balance of municipal solid waste bottom ash submitted to weathering. *Waste Manag.*, **22**, 159-172
- Fuller C.C., Davis J.A., Waychunas G.A. (1993) Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 2271-2282
- Gaines G.L., Jr., Thomas H.E. (1953) Adsorption studies on clay minerals: 2. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. *J. Chem. Phys.*, **21**, 714-718
- Gallo Y.L., Bildstein O., Brosse E. (1998) Coupled reaction-flow modeling of diagenetic changes in reservoir permeability, porosity and mineral compositions. *J. Hydrol.*, **209**, 366-388
- Gapon H.C. (1933) On the theory of exchange adsorption in soils. *U.S.S.R.J. Gen. Chem.*, **3**, 144-163
- Gardner K.H., Theis T.L. (2000) A dynamic approach to the assessment of leaching behavior. In: Waste Materials in Construction, G.R. Woolley, J.J.J.M. Goumans & P.J. Wainwright (Eds). *Waste Manag. Series*, **1**, 927-939
- Gelhar L.W., Welty C., Rehfeldt K.R. (1992) A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers. *Water Res. Research*, **28**, 1955-1974
- Gérard F., Clément A., Fritz B. (1998) Numerical validation of an Eulerian hydrochemical code using a 1D multisolute mass transport system involving heterogeneous kinetically controlled reactions. *J. Cont. Hydrol.*, **30**, 201-216

- Goblet P. (1989) Programme METIS : Simulation d'écoulement et de transport miscible en milieu poreux et fracturé. Technical Report LHM/RD/89/23, CIG, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France
- Gong Y, Kirk DW (1994) Behaviour of municipal solid waste incinerator flyash. I: General leaching study. *J. Hazardous Materials*, **36**, 249-264
- Helgeson H.C. (1969) Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Am. J. Sci.*, **267**, 729-804
- Helgeson H.C. (1970) A chemical and thermodynamic model for ore deposition in hydrothermal systems, In: Mineralogical Society of America Special Paper 3, Mineralogical Society of America, Washington, DC, 155-186
- Herzer J., Kinzelbach W. (1989) Coupling of transport and chemical processes in numerical transport models. *Geoderma*, **44**, 115-127
- Imyim A., Tiruta-Barna L., Barna R., Méhu J. (2000) Prediction of inorganic pollutant release from various cement based materials in disposal/utilisation scenario based on the application of a multi-parameter leaching tool box. In: Waste Materials in Construction, G.R. Woolley, J.J.J.M. Goumans & P.J. Wainwright (Eds). *Waste Manag. Series*, **1**, 318-324
- Ishida M., Wen C.Y. (1968) Comparison of kinetic and diffusional models for solid-gas reactions. *AIChE J.*, **14**, 311-317
- Janssen-Jurkovicova M., Hollman G.G., Nass M.M., Schuiling R.D. (1994) Environmental aspects of construction with waste materials. J.J.J.M. Goumans, H.A. Van der Sloot, T.G. Aalbers (Eds.), 161-178
- Jauzein M., André C., Margrita R., Sardin M., Schweich D. (1989) A flexible computer code for modelling transport in porous media: IMPACT. *Geoderma*, **44**, 95-113
- Johnson C.A., Brandenberger S., Baccini P. (1995) Acid neutralizing capacity of municipal waste incinerator bottom ash. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 142-147
- Johnson C.A., Ziegler F., Kersten M., Moor H.C. (1996) Leaching behaviour and solubility- controlling solid phases of heavy metals in municipal solid waste incinerator ash. *Waste Manag.*, **16**, 129-134
- Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. (1992) SUPCRT92: a software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, and aqueous species from 1 to 5000 bars and 0° to 1000°C. *Comp. & Geosci.*, **18**, 899-947
- Kervévan C., Baranger P. (1997) Lixiviation de l'or : mise au point d'un prototype de modèle chimique - premiers essais de couplage avec le transport par une approche réacteurs en réseaux (R.E.R.). *Rapport BRGM R 39756*, 31 p.
- Kipp K.L., Jr. (1997) Guide to the revised heat and solute transport simulator: HST3D - version 2. Water-Resources Investigations Report 97-4157, U.S. Geological Survey, 149 p.
- Kirby C.S., Rimstidt J.D. (1993) Mineralogy and surface properties of municipal solid waste ash. *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 652-660

- Lange L.C., Poole A.B. (1995) Factors affecting the rate of carbonation of solidified hazardous waste. *In: Proc. of the International Congress Waste solidification-stabilization processes*, Nancy, France, J.-M. Cases, F. Thomas (Eds)
- Lanini S. (1999) Modélisation couplée chimie-transport. Etude bibliographique et théorique. *Rapport BRGM R 40879*, 47 p.
- Lanini S., Thiéry D., Piantone P., Baranger P. (2000) Modélisation de l'altération météorique des mâchefers par la méthode des Réacteurs Élémentaires en Réseaux - Etude de la propagation des lixiviats dans un aquifère. *Rapport BRGM/RP-50486-FR*, 62 p.
- Lassin A. (2000) Thermodynamique de l'hydratation et modélisation de la stabilité des argiles. Application à la pédogenèse climatique et à la diagenèse hydrothermale. *Documents du BRGM*, **296**, 209 p.
- Lassin A., Azaroual M. (2000) Evolution of different redox couples during the weathering of mine waste. *In: Proc. Goldschmidt 2000 Conference*, Oxford, UK. *J. Conf. Abstracts*, **5(2)**, 621-622
- Li Y.-H., Gregory S. (1974) Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**, 703-714
- Lindberg R.D., Runnells D.D. (1984) Ground water redox reactions: An analysis of equilibrium state applied to Eh measurements and geochemical modeling. *Science*, **255**, 925-927
- Liu C., Narashimhan T. (1989) Redox-controlled multiple-species reactive chemical transport. 2 Verification and application. *Water Resour. Res.*, **25**, 883-910
- Lorentzen E.M.L., Kingston H.M. (1996) Comparison of microwave-assisted and conventional leaching using EPA method 3050B. *Analytic. Chem.*, **68**, 4316-4320
- Lu C. (1996) A model of leaching behaviour from MSW incinerator residue landfills. *Waste Manag. & Res.*, **14**, 51-70
- Madé B., Clément A., Fritz B. (1994) Modeling mineral/solution interactions: the thermodynamic and kinetic code KINDISP. *Comput. Geosci.*, **20**, 1347-1363
- McDonald M.D., Harbaugh A.W. (1988) A modular three-dimensional finite-difference flow model. Techniques in Water Resources Investigations of the U.S. Geological Survey, Book 6, 586 p.
- Meima J.A., Comans R.N.J. (1997) Geochemical modeling of weathering reactions in municipal solid waste incinerator bottom ash. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1269-1276
- Mercury L., Tardy Y. (2001) Negative pressure of stretched liquid water. Geochemistry of soil capillaries. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 3391-3408
- Moulin C. (1996) Logiciel de qualité de l'eau SUBIEF, version 3.1, manuel de l'utilisateur. Technical Report HE_43/95/054/B, EDF, Paris
- Mualem Y. (1976) A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated media. *Water Resour. Res.*, **12**, 513-522

- Nielsen D.R., van Genuchten M.T., Biggar J.W. (1986) Water flow and solute transport processes in the unsaturated zone. *Water Resour. Res.*, **22**, 89S-108S
- Noorishad J. (1989) Simulation of fractionation of C-13 during nonequilibrium reactive solute transport in geologic systems: formulation and example calculation. *Water Resour. Res.*, **25**, 754-756
- Ogwada R.A., Sparks D.L. (1986) Use of mole or equivalent fractions in determining thermodynamic parameters for potassium exchange in soils. *Soil Sci.*, **141**, 268-273
- Ollar P., Lucille P., Burnol A. (1997) Architecture du code couplé CHEMTRAP. Exercices d'application et programme de travail. Technical Report HT-45/97/027/B, EDF-LNH, Chatou, France
- Papelis C., Hayes K.F., Leckie J.O. (1988) HYDRAQL: A program for the computation of chemical equilibrium composition of aqueous batch systems including surface complexation modeling of ion adsorption at the oxide/solution interface. Technical Report No. 306, Department of Civil Engineering, Stanford University, Stanford, CA.
- Parkhurst D., Appelo C.A.J. (1999) User's guide to PHREEQC (Version 2)--A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water-Resources Investigations Report 99-4259, U.S. Geological Survey, 312 p.
- Parkhurst D., Kipp K.L., Engesgaard P. (2002) PHAST (Beta version)--A program for simulating ground-water flow and multicomponent geochemical reactions, User's guide. U.S. Geological Survey, 85 p.
- Parkhurst D., Thorstenson D., Plummer L. (1980) PHREEQE, a computer program for geochemical calculations. Water-Resources Investigations. U.S. Geological Survey, 80-96
- Pascual C., Boos B., Troesch O., Bearez R., Hermann M. (1994) Etude de l'évolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques d'un stock de mâchefers. *Environnement & Technique Info Déchets*, **140**, 88 -93
- Piantone P., Blanc P., Bodéan F. (2000a) Les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères. Etat de l'art. *Rapport BRGM/RP-50589-FR*, 113 p.
- Piantone P., Abdelghafour, Bartet B., Buchet I., Garcia-Diaz E., Gobbey A., Domas J., Lambolez-Michel L., Martin-Midy M., Mazzoli R., Méhu J., Winiarski T. (2000b) Protocole de percolation ascendante : application prénormative dans le cadre des normes européennes. *Rapport BRGM/RP-50359-FR*, 215 p.
- Pitzer K.S. (1973) Thermodynamics of electrolytes - I. Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.*, **77**, 268-277
- Pitzer K.S. (1975) Thermodynamics of electrolytes - V. Effects of higher-order electrostatic terms. *J. Sol. Chem.*, **4**, 249-265
- Pruess K. (1991) TOUGH2: a general numerical simulator for multiphase fluid and heat flow, Technical Report LBL-29400, Lawrence Berkeley Laboratory, CA, U.S.A.

- Quintard M., Ahmadi A., Cherblanc F., Béchaud C., Whitaker S. (1998) Dispersion and adsorption in heterogeneous porous media. *In: Proc. Fundamentals of Adsorption, FOA6, Giens, France, 733-738*
- Raven K.P., Jain A., Loeppert R.H. (1998) Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 344-349
- Saaltink M.W., Carrera J., Ayora C. (2001) On the behavior of approaches to simulate reactive transport. *J. Cont. Hydrol.*, **48**, 213-235
- Sahai N., Sverjensky D.A. (1998) GEOSURF: a computer program for modeling adsorption on mineral surfaces from aqueous solution. *Comp. & Geosci.* **24**, 853-873
- Sanchez F., Massry I.W., Eighmy T., Kosson D.S. (1999) Multi-regime transport model for leaching behavior of heterogeneous porous materials. *In: Proc. Stab. & Env. 99, 13-16 avril, Lyon, France, 126-130*
- Sawell S.E., Bridle T.R., Constable T.W. (1988) Heavy metal leachability from solid waste incinerator ashes. *Waste Manag. Res.*, **6**, 227-238
- Shackelford C.D., Daniel D.E. (1991) Diffusion in saturated soil. I: Background. *J. Geotech. Engin.*, **117**, 467-484
- Selinger A., Schmidt V., Bergfeldt B., Vehlow J., Simon F.G. (1997) Investigation of sintering processes in bottom ash to promote the reuse in civil construction Part 1- Element balance and leaching. *In: Waste Materials in Construction, J.J.J.M. Goumans, G. Senden, H.A. Van der Sloot (Eds). Studies in Environ. Sci.*, **71**, p. 41
- Stab & Env 99 (1999) Stabilisation des déchets et environnement. Vers la définition d'objectifs de stabilisation des déchets industriels par la prise en compte de l'impact potentiel sur la santé et l'environnement. Actes du congrès, 13-16 avril 1999, Lyon - Villeurbanne, France. Société Alpine de Publication
- Steeffel C.I., Yabusaki S.B. (1996) OS3D/GIMRT, Software for modeling multicomponent-multidimensional reactive transport. User's manual and programmer's guide, Version 1.0. Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington, U.S.A., 55 p.
- Steketee J.J., Duzijn R.F., Born J.G.P. (1997) Quality improvement of MSWI bottom ash by enhanced aging, washing and combination processes. *In: Waste Materials in Construction, J.J.J.M. Goumans, G. Senden, H.A. Van der Sloot (Eds). Studies in Environ. Sci.*, **71**, p. 13
- Steketee J.J., Urlings L.G.C.M. (1993) Method for the treatment of incineration residues and the use thereof as adsorption agent. Brevet International WO 94/12444, Tauw Milieu B.V., Pays-Bas.
- Steketee J.J., Urlings L.G.C.M. (1994) Enhanced natural stabilization of MSW bottom ash: a method of minimization of leaching. *In: Proc. Environmental aspects of construction with waste materials, Elsevier, Amsterdam, J.J.J.M. Goumans, H.A. Van der Sloot, Th. G. Aalbers (Eds), 233-238*

- Stoessel R. (1988) 25°C and 1 atm dissolution experiments for sepiolite and kerolite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 365-374
- Tardy Y., Duplay J. (1992) A method for estimating the Gibbs free energies of formation of hydrated and dehydrated clay minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 3007-3029
- Tardy Y., Fritz B. (1981) An ideal solid solution model for calculating solubility of clay minerals. *Clays & Clay Min.*, **16**, 361-373
- Tardy Y., Touret O. (1987) Hydration energies of smectites: A model for glauconite, illite, and corrensite formation. *In: Proc. Intl. Clay Conf., Denver, 1985.* L.G. Schultz, H. van Olphen & F.A. Mumpton (Eds), The Clay Mineral Society, Bloomington, Indiana, 46-52
- Tebes-Stevens C., Valocchi A.J., VanBriesen J.M., Rittman B.E. (1998) Multicomponent transport with coupled geochemical and microbiological reactions: Model description and example simulations. *J. Hydrol.*, **209**, 8-26
- Thiez P.L., Lemonnier P. (1990) An in-situ combustion reservoir simulator with a new representation of chemical reactions. *SPE Reservoir Eng.*, **9**, 285-292
- Trotignon L., Fauré M.H., Stietel A., Riglet-Martial C., Sardin M., Vitorge P., Lefèvre F. (1997) Intercomparison between TRIO-EF and IMPACT codes with references to experimental strontium migration data. *J. Cont. Hydrol.*, **26**, 279-289
- Truesdell A.H., Jones B.F. (1974) WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria in natural waters. *J. Res. U. S. Geol. Surv.*, **2**, 233-248
- Van der Lee J. (1997) HYTEC, un modèle couplé hydro-géochimique de migration de polluants et de colloïdes, Technical Report LHM/RD/97/02, CIG, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France
- Van der Lee J. (1998) Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS, Technical Report LHM/RD/98/39, CIG, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France, 99 p.
- Van der Lee J., De Wint L. (2000) CHESS tutorial and cookbook, updated for version 2.5. Technical Report LHM/RD/00/13, CIG, Ecole des Mines de Paris, Paris, France, 96 p.
- Van der Lee J., De Wint L. (2001) Present state and future directions of modeling of geochemistry in hydrogeological systems. *J. Cont. Hydrol.*, **47**, 265-282
- Van der Sloot H.A., Heasman L., Quevauviller P. (1997) Harmonization of leaching/extraction tests. *Studies in Environ. Sci.*, **70**, 171-208
- Van Genuchten M.T. (1980) A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **44**, 892-898
- Vanselow A.P. (1932) Equilibria of the base-exchange reactions of bentonites, permutites, soil colloids and zeolites. *Soil Sci.*, **33**, 95-113
- Viani B.E., Bruton C.J. (1992) Modeling ion exchange in clinoptilolite using the EQ3/6 geochemical modeling code. *In: Proc. of Water-Rock Interaction, WRI-7, ParkCity, Utah, U.S.A., 1992*, 73-77

- Vieillard P. (1994a) Prediction of enthalpy of formation based on refined crystal structures of multisite compounds: Part 1. Theories and examples. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 4049-4063
- Vieillard P. (1994b) Prediction of enthalpy of formation based on refined crystal structures of multisite compounds: Part 2. Application to minerals belonging to the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{MnO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Results and discussion. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 4065-4107
- Vieillard P. (1996) MINENT: A fortran program for prediction of enthalpy of formation from elements of minerals with known crystal refinements. *Comput. Geosci.*, **22**, 165-179
- Vieillard P. (2000) A new method for the prediction of Gibbs free energies of formation of hydrated clay minerals based on the electronegativity scale. *Clays & Clay Min.*, **48**, 459-473
- Walter A., Frind E., Blowes D., Ptacek C., Molson J. (1994) Modeling of multicomponent reactive transport in groundwater: 1. Model development and evaluation. *Water Resour. Res.*, **30**, 3137-3148
- Walton J.C., Bin-Shafique S., Smith R.W., Gutierrez N., Tarquin A. (1997) Role of carbonation in transient leaching of cementitious wastefoms. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2345-2349
- WASCON'97 (1997) Waste Materials in Construction. Putting Theory into Practice, J.J.J.M. Goumans, G. Senden, H.A. Van der Sloot (Eds). *Studies in Environ. Sci.*, **71**
- WASCON'2000 (2000) Waste Materials in Construction Wascon. Science and Engineering of Recycling for Environmental Protection. Woolley G.R., Goumans J.J.J.M. Goumans, P.J. Wainwright (eds) Pergamon
- Westall J.C., Zachary J.L., Morel F.M.M. (1976) MINEQL, a computer program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous systems. Technical Note n°18, Dept. Of Civil Engineering, MIT.
- White W.M. (1998) Geochemistry. An on-line textbook, Cornell Univ., <http://www.geo.cornell.edu/goelogy/classes/Chapters.HTML>
- Wolery T.J. (1979) Calculation of chemical equilibrium between aqueous solutions and minerals: The EQ3/6 software package. UCRL-52658, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California
- Wolery T.J. (1983) EQ3NR, a computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: User's guide and documentation. UCRL-53414, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California
- Wolery T.J. (1992) EQ3NR, a computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: Theoretical manual, user's guide, and related documentation (version 7.0). Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California, 246 p.
- Wolery T.J., Daveler S.A. (1992) EQ6, a computer program for reaction path modeling of aqueous geochemical systems: Theoretical manual, user's guide, and related

- documentation (version 7.0). Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California, 338 p.
- Wu Y.-S., Forsyth P.A. (2001) On the selection of primary variables in numerical formulation for modeling multiphase flow in porous media. *J. Cont. Hydrol.*, **48**, 277-304
- Xu T., Pruess K., Brimhall G. (1999a) An improved equilibrium-kinetics speciation algorithm for redox reactions in variably saturated subsurface flow systems. *Comput. Geosci.*, **25**, 655-666
- Xu T., Samper J., Ayora C. (1999b) Modeling of non-isothermal multi-component reactive transport in field scale porous media flow systems. *J. Hydrol.*, **214**, 144-164
- Yabusaki S., Steefel C., Wood B. (1998) Multidimensional, multicomponent, subsurface, reactive transport in nonuniform velocity fields: code verification using and advective streamtube approach. *J. Cont. Hydrol.*, **30**, 299-331
- Yan J., Bäverman C., Moreno L., Neretnieks I. (1999a) Neutralising processes of municipal solid waste incineration bottom ash in a flow-through system. *Sci. Total Environ.*, **227**, 1-11
- Yan J., Moreno L., Neretnieks I. (1999b) The neutralization behaviour of MSWI bottom ash on different timescales and in different reaction systems. *Waste Manag.*, **19**, 339-347
- Yeh G.-T. (1992) EQMOD: An EQUilibrium MODEL of aqueous and solid phase geochemical reactions. Technical Report, Department of Civil Environmental Engineering, the Pennsylvania State University, University Park, PA, 16802
- Yeh G.-T., Cheng H.-P. (1999) 3DHYDROGEOCHEM: A 3-Dimensional model for density-dependent subsurface flow and thermal multispecies-multicomponent HYDROGEOCHEMical transport. Report EPA/600/R-98/159, U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C., 150 p.
- Yeh G.-T., Cheng J.R. (1993) LEWASTE: A 2-dimensional hybrid Lagrangian-Eulerian finite element model of WASTE transport through saturated-unsaturated media: Version 2.0. Technical Report, Department of Civil Environmental Engineering, the Pennsylvania State University, University Park, PA, 16802
- Yeh G.-T., Cheng J.R., Cheng H.-P. (1994) 3DFEMFAT: User's manual of a 3-Dimensional Finite Element Model of Flow And Transport through saturated-unsaturated media. Technical Report, Department of Civil Environmental Engineering, the Pennsylvania State University, University Park, PA, 16802
- Yeh G.-T., Iskra G.A., Szecsody J.E., Zachara J.M., Streile G.P. (1995) KEMOD: A mixed chemical Kinetic and Equilibrium MODEL of aqueous and solid phase geochemical reactions. Technical Report, PNL-10380, Pacific Northwest Laboratory, Richland, WA 99352
- Yeh G.-T., Salvage K.M. (1997) HYDROGEOCHEM 2.0: A coupled model of HYDROlogic transport and mixed GEOCHEMical kinetic/equilibrium reactions in saturated-unsaturated media. Document téléchargé, 175 p.

- Yeh G.-T., Siegel M.D., Li M.-H. (2001) Numerical modeling of coupled variably saturated fluid flow and reactive transport with fast and slow chemical reactions. *J. Cont. Hydrol.*, **47**, 379-390
- Yeh G.-T., Tripathi V.S. (1989) A critical evaluation of recent developments in hydrogeochemical transport models of reactive multichemical components. *Water Resour. Res.*, **25**, 93-108
- Yeh G.-T., Ward D.S. (1981) FEMWASTE: A Finite-Element Model of WASTE transport through saturated/unsaturated porous media. Report ORNL-5601, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN 37831

BRGM
SERVICE ENVIRONNEMENT & PROCEDES
BP 6009 – 45090 Orléans cedex 2 – France – Tél. : 33 (0)2 38 64 34 34