

Caractérisation du comportement à la lixiviation : quels essais pour quels objectifs ?

Rapport final

BRGM/RP-60088-FR
Mai 2011

BRGM/RP-60088-FR
Mai 2011

Caractérisation du comportement à la lixiviation : quels essais pour quels objectifs ?

Rapport final

BRGM/RP-60088-FR

Mai 2011

L. Colombel

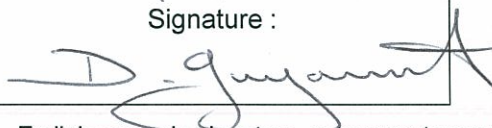
Avec la collaboration de
F. Bodéan, P. Piantone

Vérificateur :

Nom : D. Guyonnet

Date : 8/7/11

Signature :



Approbateur :

Nom : H. Gaboriau

Date : 11/07/2011

Signature :



En l'absence de signature, notamment pour les rapports diffusés en version numérique,
l'original signé est disponible aux Archives du BRGM.

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2008.



Géosciences pour une Terre durable

brgm

CCCCCC

Mots clés : Déchets, Directive Cadre, lixiviation, normalisation

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

Colombel L. (2011) - Caractérisation du comportement à la lixiviation : quels essais pour quels objectifs ? Rapport final. BRGM/RP-60088-FR. 76 p., 13 fig., 8 tab., 2 ann.

© BRGM, 2011, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

La réutilisation de matériaux alternatifs issus de déchets, en substitution de matériaux naturels non renouvelables, est une priorité européenne et nationale. Aussi, la Directive cadre 2008/98/CE relative aux déchets stipule-t-elle que des critères de fin de vie des déchets doivent être définis, notamment pour ce qui concerne les granulats, issus le cas échéant de déchets de construction et démolition. De tels critères s'appuieront vraisemblablement sur des essais permettant de caractériser le comportement à la lixiviation à l'eau des matériaux, puisque l'eau est le principal vecteur de migration des éléments potentiellement polluants. En prévision de la définition de tels critères, le présent rapport fait un point sur les différentes méthodes de lixiviation, en essayant d'en identifier les principales caractéristiques mais aussi les éventuelles lacunes. Par ailleurs, si des efforts importants ont été réalisés ces dernières décennies en termes de normalisation d'une série d'essais constituant ce que d'aucuns ont appelé une « boîte à outils », il est parfois difficile de répondre à la question : « quels essais, pour montrer quoi ? ». C'est l'objectif du présent rapport que de mettre les différents essais en perspective, afin d'en clarifier les possibilités d'utilisation et d'interprétation.

Les essais sont comparés par le biais de tableaux synthétiques mettant notamment en exergue les conditions opératoires, tandis que les facteurs d'influence des essais sont discutés. Les possibilités et limites des essais sont examinées, notamment pour ce qui concerne l'essai de percolation ascendante en colonne, qui constitue un outil essentiel de la caractérisation du comportement à la lixiviation à des fins d'évaluation des risques environnementaux, tel que prévu par la méthodologie cadre de la norme ENV 12920. On souligne en particulier l'importance du ratio L/S qui fournit, tout particulièrement pour le cas des éléments fortement solubles, un moyen d'extrapolation de l'essai en laboratoire vers d'autres conditions d'écoulement, le cas échéant celles du scénario de réutilisation du déchet ou matériau alternatif. Compte tenu de la complexité des mécanismes influençant le phénomène de lixiviation dynamique d'un déchet, mais aussi des limites des outils de modélisation disponibles dans la pratique, l'utilisation directe de l'essai de percolation en colonne pour la définition du « terme source » à des fins d'évaluation environnementale, paraît une option pragmatique, nonobstant quelques réserves discutées dans ce document.

Sommaire

1. Introduction	9
2. Contexte réglementaire et méthodologique.....	11
2.1. LA RÉGLEMENTATION	11
2.2. QUELS DECHETS ?.....	12
2.3. SCHÉMATISATION DU « TERME SOURCE »	13
3. Les essais de lixiviation.....	15
3.1. METHODE DE CLASSIFICATION DES ESSAIS DE LIXIVIATION	15
3.2. LES ESSAIS DE LIXIVIATION NORMALISES EN EUROPE.....	16
3.3. LES AUTRES ESSAIS DE LIXIVIATION UTILISES EN EUROPE.....	17
3.4. LES ESSAIS NON NORMALISES.....	23
3.4.1. L'essai Soxhlet modifié.....	23
3.4.2. L'essai de lixiviation des déchets granulaires (Compact Granular Leach Test, CGLT)	24
4. Influence des conditions opératoires	27
4.1. INTRODUCTION	27
4.2. LE CHOIX DU LIXIVANT	28
4.3. LE RAPPORT LIQUIDE SUR SOLIDE (L/S)	29
4.4. LE PH DU LIXIVANT	33
4.5. LE POTENTIEL REDOX.....	35
4.6. TEMPS DE CONTACT	36
4.7. LA TAILLE DES PARTICULES.....	37
4.8. EFFET DU SECHAGE SUR LA LIXIVIATION DE DECHETS D'INCINERATION.....	38
4.9. CONCLUSION	38
5. Comparaison avec des essais sur site.....	39
6. Interprétation quantitative des essais de lixiviation	45

7. Discussion et conclusions	51
8. Bibliographie	53

Liste des figures

Figure 1 : Illustration schématique du terme source en relation avec la ressource d'eau souterraine.	13
Figure 2 : Exemple d'évolution du terme source et conséquence sur l'évolution au point de conformité.	14
Figure 3 : Illustration d'un dépassement du seuil admissible au point de conformité, pour une même émission cumulée que dans la Figure 2.	14
Figure 4 : Principe de l'essai Soxhlet modifié (Chaurand, 2006).	23
Figure 5 : Réacteur utilisé dans la réalisation du test CGLT (Record 0505-2A, 2002).	24
Figure 6 : Comparaison entre deux mécanismes différents contrôlant la lixiviation des espèces : la solubilité (Si) et disponibilité (Ci) (van der Sloot, 1996).	31
Figure 7 : Influence du pH sur la quantité de polluants relachée dans le lixiviat d'après Zandi et Russell (2007).	34
Figure 8 : Diagramme de stabilité $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}] = 10^{-5} \text{ M}$ (Blanc, 2008).	36
Figure 9 : Évolution de la qualité des percolats routiers issus de la chaussée essai (sous couche de MIOM) pour Ca, SO_4 , Al, Cu, Pb, Zn (Dabo et al., 2009).	42
Figure 10 : Concentrations maximales observées lors d'expériences de lixiviation réalisées à différentes échelles (Guyonnet, 2010).	43
Figure 11 : Schéma des principaux mécanismes chimiques et physiques induit par la lixiviation d'un matériau (Tiruta-Barna, 2008).	46
Figure 12 : Concentrations mesurées en fonction du ratio L/S mesurées lors d'expériences de lixiviation réalisées à plusieurs échelles (Guyonnet, 2008).	47
Figure 13 : Exemple de calage de données mesurées à l'aide d'un modèle analytique advectif-dispersif (Grathwohl et Susset, 2009).	48

Liste des tableaux

Tableau 1 : Protocoles normalisés européens étudiant le comportement à la lixiviation des déchets dans différentes conditions.	19
Tableau 2 : Autres protocoles nationaux européens étudiant le comportement à la lixiviation des déchets dans différentes conditions.	21

Tableau 3 : Protocoles américains étudiant le comportement à la lixiviation des déchets dans différentes conditions.....	21
Tableau 4 : Valeurs de référence utilisées lors de l'interprétation des essais américains TCLP, SPLP et WET (concentration dans le lixiviat, mg./l) (d'après Townsend <i>et al.</i> , 2003).....	22
Tableau 5 : Comparaison entre les protocoles américain, hollandais et français pour la mise en œuvre du « compact granular leach test » appliqué à des sols (Record 0505-2A, 2002).....	25
Tableau 6 : Extractants employés selon le type de fraction à mobiliser (d'après Gupta <i>et al.</i> , 1996).....	29
Tableau 7 : Avantages et limites d'un rapport L/S faible (norme ISO 18772:2008).....	32
Tableau 8 : Comportement à la lixiviation des espèces (van der Sloot, 2007).....	34

Liste des annexes

Annexe 1 : Liste de normes relatives aux essais de lixiviation des déchets solides et à l'analyse des éluats	61
Annexe 2 : Commentaire relatif à l'article de Grathwohl et Susset (2009), Waste Management, 30, 1746-1747	67

1. Introduction

La directive Cadre Déchet 2008/98/CE du 19 Novembre 2008 établit une « hiérarchie d'objectifs de gestion des déchets » et stipule notamment que la réutilisation et le recyclage des déchets doivent être privilégiés par rapport à leur élimination en installations de stockage, tout en veillant au bon respect de la protection de l'environnement et de la santé humaine. Pour ce qui concerne les conditions de ce respect environnemental et sanitaire, la directive prévoit dans son article 6 (« Fin de statut de déchet ») que « *des critères de fin de vie des déchets devraient être envisagés, entre autres, au moins pour les granulats, ...* ». Ces critères sont établis dans le cadre d'une procédure de comitologie destinée à définir les règles communes pour la réutilisation et la valorisation de certains déchets. C'est le cas notamment des déchets non dangereux de construction et de démolition, pour lesquels les objectifs affichés par l'article 11 de la directive sont particulièrement ambitieux. En effet, 70 % (en poids) de ces déchets devraient être valorisés d'ici 2020. Les travaux des Comités doivent donc permettre de définir dans quelles conditions un matériau pourrait passer du statut de déchet à celui de produit et devenir ainsi une « matière première secondaire ».

La réutilisation ou le dépôt de déchets nécessitent d'évaluer de quelle manière le déchet va interagir à l'interface sol-eau et quel effet cette interaction aura sur l'environnement via le relargage d'éléments potentiellement polluants. Or aucune relation simple ne permet de déterminer a priori, à partir de la composition chimique du déchet, les quantités de substances qui seront libérées suite à son contact avec l'eau météorique. Par ailleurs, quand bien même une méthode simple existerait pour déterminer la quantité maximale émise (ou « lixiviable »), ce qui importe en réalité c'est l'évolution dans le temps des concentrations dans les fluides émis, car c'est cette évolution (appelée le « terme source ») qui conditionne la nature des flux émis et leur influence sur la qualité des cibles (en l'occurrence les eaux souterraines) situées en aval hydraulique de la source (le déchet).

Depuis un certain nombre d'années, d'importants travaux de normalisation visent à fournir les outils expérimentaux et méthodologiques permettant d'appréhender le « terme source ». En prévision des travaux stipulés dans l'article 6 (et 39) de la Directive 2008/98/CE, il convenait de faire un point sur les différentes méthodes disponibles, afin d'en identifier les caractéristiques mais aussi les éventuelles lacunes. C'est l'objectif du présent rapport que de proposer une analyse comparative des différents essais avec, en filigrane, la question sous-jacente : « quels essais, pour montrer quoi ? ».

Cette étude a été réalisée dans le cadre des actions de Service Public (Convention BRGM/MEDDTL 2009 n° SU0006504 / Action 7 Fiche SP 09POLE02).

2. Contexte réglementaire et méthodologique

2.1. LA RÉGLEMENTATION

Selon la Directive Européenne 2008/98/CE (JOCE, 2008) relative aux déchets, le déchet est assimilé à « *toute substance ou tout objet dont le détenteur se défait ou dont il a l'intention ou l'obligation de se débarrasser* ». La Directive encourage la valorisation et le recyclage aux dépens de l'élimination (en notamment en décharge). Toujours selon la Directive 2008/98/CE, la valorisation consiste en « *toute opération dont le résultat principal est que des déchets servent à des fins utiles en remplaçant d'autres matières qui auraient pu être utilisées à une fin particulière, ou que des déchets soient préparés pour être utilisés à cette fin, dans l'usine ou dans l'ensemble de l'économie* », tandis que le recyclage consiste en « *toute opération de valorisation par laquelle les déchets sont retraités en produits, matières ou substances aux fins de leur fonction initiale ou d'autres fins. Cela inclut le retraitement des matières organiques, mais n'inclut pas la valorisation énergétique, la conversion pour l'utilisation comme combustible ou pour des opérations de remblayage* ».

Contrairement à l'élimination des déchets en installation de stockage, qui a fait l'objet d'une importante réglementation, européenne (JOCE, 1999) et nationale, il n'existe pas encore à l'heure actuelle de véritable cadre juridique encadrant la valorisation des déchets en tant que « matière première secondaire ». On pourra citer le cas de la valorisation des mâchefers en France, qui a été encadrée par une circulaire (DPPR/SEI/BPSIED n° 94-IV-1 du 9 mai 1994, relative à l'élimination des mâchefers d'incinération des résidus urbains) mais elle n'est jamais parue au Journal Officiel et a vocation à devenir obsolète suite à la parution du guide méthodologique relatif à l'acceptabilité de matériaux alternatifs en techniques routières (SETRA, 2010). Ce guide a en effet pour objectif de proposer une méthodologie permettant de valoriser certains déchets, classés comme non-dangereux, en techniques routières. Les déchets dangereux (JOCE, 2000), quant à eux, ne peuvent pas être valorisés dans ce contexte.

Pour ce qui concerne la mise en stockage, la décision du Conseil du 19 décembre 2002 (JOCE, 2002) établit les critères et les procédures d'admission des déchets dans les différentes classes d'installations de stockage. Les critères s'appuient sur les résultats d'essais de lixiviation qui ont fait l'objet de travaux de normalisation à l'échelle européenne. Ces essais sont réalisés, soit en « batch » (ou bâchée) (CEN, 2002a, 2002b), pour ce qui concerne l'essai de conformité, ou alors en colonne (CEN, 2005) dans le cas d'une caractérisation initiale plus détaillée. Ces essais sont décrits plus en détail par la suite de ce rapport. Ils n'ont pas la prétention de reproduire "la réalité" des conditions de lixiviation pour une situation donnée, mais doivent être vus plutôt comme des « indicateurs » d'un potentiel polluant. Les seuils quant à eux (JOCE, 2002), auxquels sont comparés les résultats de ces essais, sont établis en référence à un « scénario de relargage » (Hjelmar *et al.*, 2001), qui tente de tenir compte, de manière semi-générique tout au moins, des conditions spécifiques du scénario de valorisation. C'est la méthodologie qui est préconisée dans la norme ENV 12920 (CEN, 2006a), qui prévoit également une étape de vérification du comportement in-situ. C'est une étape

qui est également prévue par le guide SETRA (2010), dès lors que les étapes précédentes ne permettraient pas de faire la démonstration de la conformité du matériau alternatif que l'on souhaite valoriser.

2.2. QUELS DECHETS ?

Le présent document concerne les déchets inorganiques, essentiellement granulaires mais également massifs (monolithiques). La stratégie européenne vise à réduire les impacts environnementaux générés par les déchets durant leur cycle de vie, de leur production jusqu'à leur élimination en passant par leur valorisation. Le déchet ne doit plus être considéré uniquement comme une source de pollution, mais également comme une ressource potentielle. Or, s'il est un domaine particulièrement consommateur en matériaux, c'est celui des travaux publics (TP). En effet, en France le réseau routier s'étire sur près de 750 000 km et on estime que pour un 1 km de route (de largeur de 6 m), environ 18 000 à 20 000 t de matériau sont nécessaires (Bröns-Laot *et al.*, 2007). L'utilisation de ressources secondaires apparaît ici comme une voie privilégiée pour la préservation des ressources naturelles.

Les matériaux employés dans le TP sont généralement classés en trois catégories :

- les granulats, matériaux employés en plus grande quantité et choisis selon leurs caractéristiques géotechniques et mécaniques ;
- les liants hydrauliques ;
- les matériaux primaires de fabrication intégrés aux autres constituants lors de la fabrication du matériau.

Trois principales filières de déchets sont exploitables au vu de leur tonnage important :

- les déchets issus des TP : les excédents de déblais et les fraisats d'enrobés (résidus bitumineux issus de la réfection de chaussées). Ces déchets constituent le plus gros gisement de matières premières secondaires ;
- les déchets de production industrielle : il en existe une grande variété déjà employée dans les routes : les cendres volantes de combustion du charbon, les laitiers (cristallisés) de haut fourneau, les sables de fonderie, les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM)...
- les déchets entrant dans la composition de matériaux innovants, tels que les pneus, dont le broyage permet la réalisation de sols amortissants, de sols sportifs et d'enrobés routiers.

Dans cette étude, on s'intéressera en premier lieu aux déchets pouvant remplacer les granulats issus de gisements primaires. En effet, les granulats représentent le tonnage le plus important des matériaux employés dans les travaux publics. Le dernier groupe de déchets valorisables ne sera pas abordé dans ce travail.

2.3. SCHÉMATISATION DU « TERME SOURCE »

Comme illustré par la norme ENV 12920 (CEN, 2006a), la question de fond qui se pose, lorsqu'on envisage la réutilisation d'un déchet donné dans un contexte particulier (technique routière, remblai, etc.), est la suivante : « compte tenue de cette réutilisation, comment vont évoluer les concentrations en éléments potentiellement polluants dans les lixiviats émis par le déchet suite à son exposition aux eaux météoriques ? ». Cette évolution dans le temps des concentrations en éléments potentiellement polluants est ce qu'on appelle le « terme source ». Si ce terme source est connu avec une certaine fiabilité, alors on peut le combiner avec un modèle de transfert des polluants, par advection (transport par de l'eau mobile) et diffusion-dispersion dans l'eau souterraine, en tenant compte le cas échéant de réactions avec le milieu sol-eau, pour acquérir un certain pouvoir de prévision quant aux concentrations à attendre au niveau d'une cible dont on souhaite respecter un critère de qualité.

Cette démarche est illustrée schématiquement dans la Figure 1, qui fait apparaître le terme source et son influence sur une cible (d'eau souterraine) à un point dit « de conformité » (PdC), c'est-à-dire un point situé à une certaine distance de la source (le déchet) où l'on souhaite respecter un certain critère de qualité de la ressource (issu le cas échéant de la réglementation relative à la qualité de l'eau destinée à la production d'eau potable). Les caractéristiques du lixiviat issu de la base des déchets doivent être telles que le critère de qualité au PdC est respecté à tout moment.

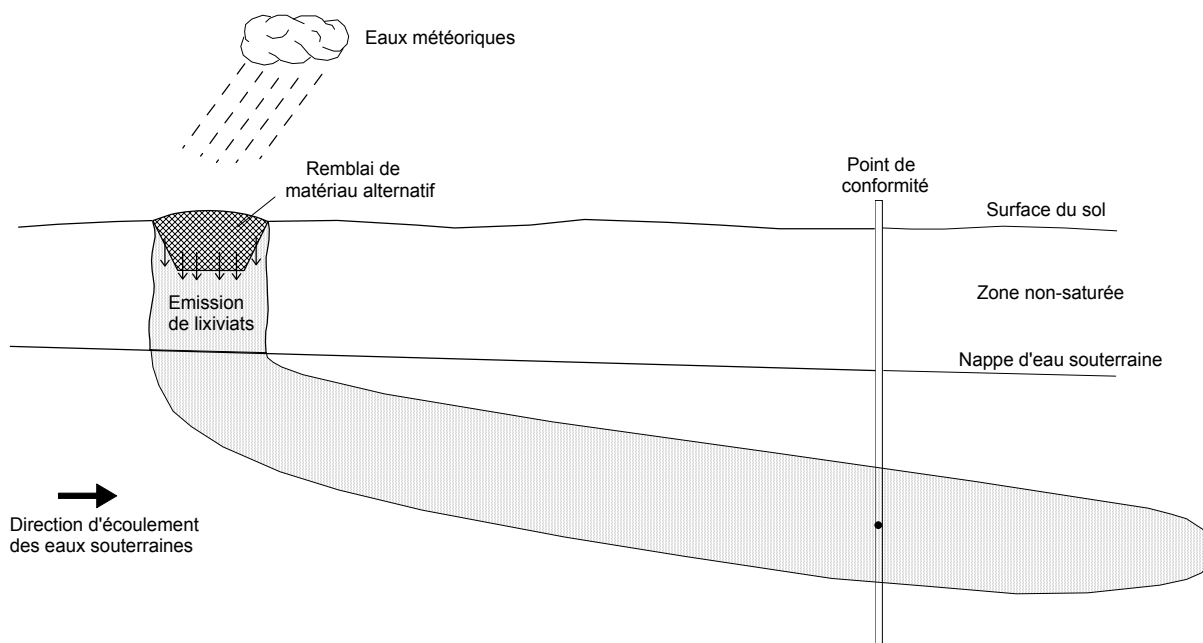


Figure 1 : Illustration schématique du terme source en relation avec la ressource d'eau souterraine.

Comme il a été dit précédemment, la dynamique de l'émission à la source est importante car c'est la combinaison entre cette dynamique et celle du milieu environnant qui déterminera si le critère de qualité de la ressource est respecté à tout moment ou non. La Figure 2 montre l'évolution des concentrations qui pourraient être mesurées à la base des déchets de la Figure 1, ainsi que celle des concentrations qui pourraient être mesurées dans un piézomètre situé au niveau du point de conformité. Dans ce cas, le critère de qualité est supposé respecté. Mais comme il est montré dans la Figure 3, pour une même émission cumulée au niveau de la source (non représentée pour éviter de surcharger les figures), si les concentrations sont initialement plus fortes, cela peut se traduire par un dépassement du seuil. Ceci sert à illustrer le fait que l'essai statique (en batch), qui est lié à une émission cumulée, ne permet pas d'appréhender le risque de dépassement du seuil. C'est un « test douanier » principalement destiné à la comparaison avec des seuils réglementaires. Pour appréhender le risque de dépassement d'un seuil, il est nécessaire d'utiliser un essai dynamique : c'est l'essai de percolation ascendante en colonne.

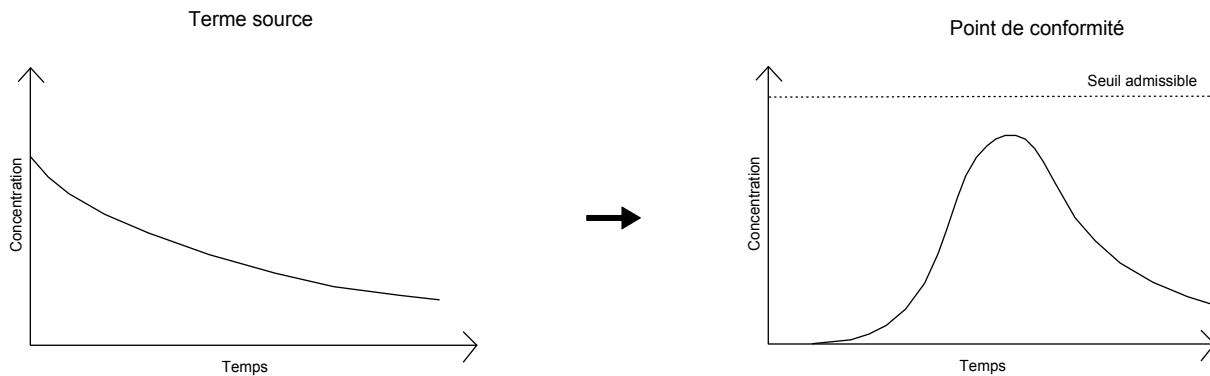


Figure 2 : Exemple d'évolution du terme source et conséquence sur l'évolution au point de conformité.

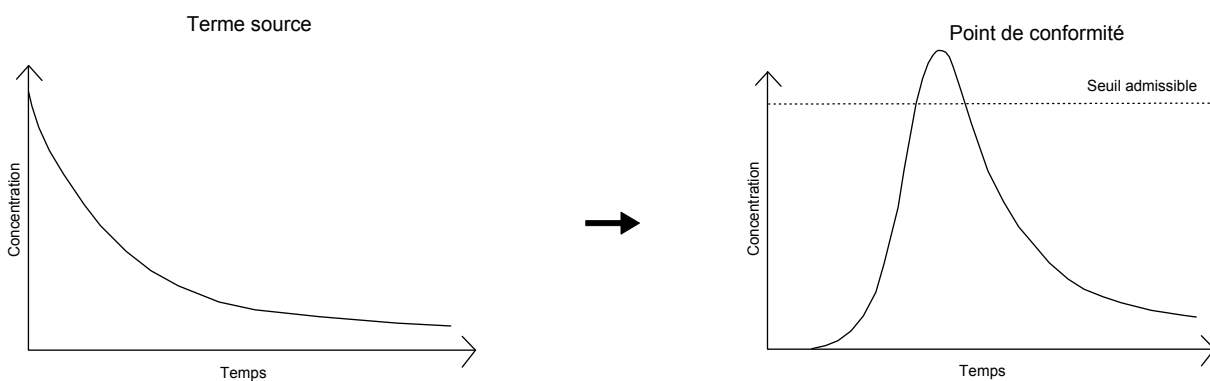


Figure 3 : Illustration d'un dépassement du seuil admissible au point de conformité, pour une même émission cumulée que dans la Figure 2.

3. Les essais de lixiviation

3.1. METHODE DE CLASSIFICATION DES ESSAIS DE LIXIVIATION

Plus de 50 essais ont été identifiés à travers le monde. Cependant, beaucoup d'entre eux sont des variations du même principe de base présentant des caractéristiques adaptées à des conditions spécifiques d'utilisation. Le besoin d'harmonisation et d'amélioration des méthodes de lixiviation a été souligné par de nombreux auteurs (Kosson *et al.*, 2002 ; van der Sloot, 1996 ; Quevauviller *et al.*, 1996). Une première classification des essais a été proposée par Kosson *et al.* (2002), norme NF EN 12457 (CEN, 2002) :

- les essais de caractérisation ont pour objectif l'obtention d'information sur le comportement à la lixiviation et les propriétés caractéristiques des déchets à court et long terme. Les rapports liquide-solide (L/S), la composition du lixiviant, les facteurs contrôlant la lixiviableté comme le pH, le potentiel redox, la capacité de complexation et les paramètres physiques (granulométrie...), sont pris en compte dans ces essais ;
- les essais de conformité servent à déterminer si le déchet respecte des seuils de références spécifiques. Ces essais sont focalisés sur des variables clés et sur le comportement à la lixiviation identifié par les essais de caractérisation de base (essai en batch NF EN 12457-1 à 4, TCLP...) ;
- on citera pour mémoire les essais in-situ (ou de vérification sur place), qui sont des contrôles visuels qui servent à vérifier rapidement que le déchet est le même que celui qui a subi le ou les essais de conformité.

Le rapport liquide-solide (L/S) est un paramètre clé de la caractérisation du comportement à la lixiviation des déchets. Il s'agit du rapport entre la masse de liquide et celle de solide avec lequel vient en contact le liquide. Dans le cas de l'essai statique (batch ; CEN, 2002b) utilisé en France, 100 g de déchet sont mis en contact avec un litre d'eau (le ratio L/S = 10 L/kg). Dans le cas de l'essai de lixiviation dynamique (CEN, 2005), au fur et à mesure du processus de lixiviation, le ratio L/S croît jusqu'à L/S 10. Si les conditions d'écoulement au sein du déchet sont stables et connues, il existe une relation directe entre le temps et le ratio L/S.

Chaque catégorie d'essais a son utilité dans la maîtrise du risque environnemental. Les essais de conformité sont essentiels car ils sont simples et relativement rapides à mettre en œuvre. Mais comme illustré précédemment, leur principale utilité réside dans leur comparaison à des seuils fixés par la réglementation : de par leur nature statique ils ne sont pas adaptés à la caractérisation du potentiel polluant d'un déchet dans des conditions spécifiques, car il s'agit là d'un problème dynamique.

D'autre part, le relargage des espèces par un déchet est influencé par de nombreux paramètres propres au matériau (minéralogie, capacité tampon...). Or les essais de conformité tels que définis actuellement ne permettent pas de déterminer l'influence de ces paramètres. Une quatrième catégorie d'essai pourrait compléter cette

classification : les essais d'orientation. Kosson *et al.* (2002) les propose afin d'évaluer le potentiel maximum de relargage du matériau considéré.

Une autre classification des essais, complémentaire de la précédente, repose sur la technique employée lors de l'essai de lixiviation (Van der Sloot, 1997) :

- statique : réalisation d'essais en réacteur fermé (« batch ») qui fournissent des informations sur le comportement à long terme (émission cumulée à fort ratio L/S) si on considère qu'un équilibre est atteint au terme de l'essai de lixiviation. Le rapport liquide sur solide est constant durant la durée de l'essai ;
- semi-dynamique : identique au précédent, mais avec un renouvellement régulier de la solution durant l'essai. Le rapport liquide sur solide n'est donc pas constant durant la durée de l'essai ;
- dynamique : évaluation du comportement du déchet soumis à une lixiviation dynamique. Le rapport liquide sur solide varie au cours de l'essai. On distinguera deux types d'essais :
 - en colonne : pour le cas du déchet granulaire ;
 - essai de diffusion : pour le cas du déchet monolithique.

3.2. LES ESSAIS DE LIXIVIATION NORMALISES EN EUROPE

L'Union Européenne établit des normes applicables à l'ensemble des pays membres. La plupart de ces essais de lixiviation européens sont réalisés en réacteurs fermés (« batch ») et emploient de l'eau ultra-pure (eau milliQ) comme lixiviant (Tableau 1). Ces normes sont celles trouvées dans la législation (notamment EN 12457-1 et -2). Seuls les protocoles XP CEN/TS 14997 et 14429 (étude de l'influence du pH) permettent une étude globale de l'influence du pH sur le comportement des déchets et co-produits, ce qui répond à la méthodologie décrite dans la norme NF EN 12920, qui propose une étude de l'influence des paramètres physico-chimiques.

Les essais de conformité sont :

- les essais en batch avec un rapport L/S constant (norme NF EN 12457), déclinées selon plusieurs variantes (L/S = 2 l/kg de masse sèche pour la variante NF EN 12457-1, L/S = 10 l/kg de masse sèche pour la variante NF EN 12457-2) et la granulométrie (granulométrie <4 mm pour tous les essais à l'exception de la variante NF EN 12457-4 où la taille des particules est inférieure à 10 mm).

Les principaux essais de caractérisation sont :

- influence du pH sur la lixiviation avec ajout d'acide/base XP CEN/TS 14429 ;
- influence du pH sur la lixiviation (contrôle continu du pH) XP CEN/TS 14997 ;
- essai de percolation à écoulement ascendant XP CEN/TS 14405.

Ces normes européennes présentent l'avantage d'être réalisables dans des conditions données permettant une comparaison des résultats, toutes choses étant égales par ailleurs. Les essais normalisés reposent sur la détermination des émissions cumulées

par un déchet dans un volume d'eau donné. Ce volume est important (ratio liquide sur solide égal à 10) et caractéristique de la quantité d'eau traversant un sol pendant une durée de l'ordre de 100 ans (voir la section 4.3). L'utilisation de ces différents essais dans un contexte d'évaluation du comportement environnemental est examinée dans la suite du document.

3.3. LES AUTRES ESSAIS DE LIXIVIATION UTILISES EN EUROPE

D'autres procédures de lixiviation sont employées en Europe mais n'ont pas été généralisées (Tableau 2). Elles sont utilisées par un ou plusieurs pays. Par exemple, la norme EA NEN 7375 (NEN, 2005b) a été rédigée par l'Agence de l'Environnement Britannique (*Environmental Agency*, Grande-Bretagne) mais est basée sur une traduction de la norme néerlandaise. Le texte de la norme NEN 7375 indique que la procédure sera plus tard remplacée par un protocole normalisé européen, lorsque le comité CEN/TC 292 publiera une (ou plusieurs) norme(s) permettant d'obtenir les mêmes informations. L'essai de disponibilité décrit dans la norme hollandaise NEN 7341 (NEN, 2005a) a pour objectif d'évaluer la quantité massique totale pouvant être lixiviée dans les conditions de l'essai. Cela implique que les matrices silicatées et les minéraux peu solubles ne soient pas dissous. Pour cela, l'essai ne s'effectue que sur la fraction fine ($<125 \mu\text{m}$) et pour une dilution importante ($L/S = 100$) afin de minimiser les limitations à la solubilité. L'essai est réalisé à $\text{pH} = 7$ et $\text{pH} = 4$. L'extraction à $\text{pH} = 7$ vise à être plus représentative des espèces oxyanioniques.

L'Agence de Protection de l'Environnement des États-Unis (US-EPA) propose différents essais de lixiviation relatifs à la gestion des déchets (Tableau 3). La classification des déchets est alors basée sur les résultats obtenus selon le protocole *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* (TCLP) (US-EPA Method 1311, 1992). Cette procédure est également utilisée au Canada. La réglementation prévoit la prise en compte de 8 espèces inorganiques (Tableau 4) et 32 espèces organiques (benzène, dérivés halogènes, lindane...). Le TCLP peut être considéré comme un essai de conformité dans la mesure où les résultats obtenus sont comparés à des valeurs de références. Cependant, cette procédure est souvent critiquée dans la littérature (van der Sloot, 1996 ; Hooper *et al.*, 1998, Ettler *et al.*, 2003 ; Ghosh *et al.*, 2004 ; Cohen et Petrie, 2005). En effet, les conditions opératoires appliquées ne représentent pas toujours les conditions réalistes, notamment les conditions de pH acides (Halim *et al.*, 2003) et la présence d'acide acétique (Tsiridis *et al.*, 2006). Les critiques sur le TCLP proviennent principalement de l'utilisation de cette procédure au-delà de son domaine d'application (Kosson *et al.*, 2002). En effet, le TCLP a été initialement mis en place dans le cadre d'une étude de la mise en décharge d'un matériau en présence de déchets organiques (Townsend *et al.*, 2003). L'utilisation de cet essai de lixiviation pour l'estimation à long terme du risque environnemental est donc abusive.

L'état de Californie a mis en place une procédure de lixiviation complémentaire à celle du TCLP, le Waste Extraction Test (*WET*, *California Code of Regulations*, 1985). Les résultats obtenus sont comparés à des valeurs réglementaires fixées par l'état californien (*California Code of Regulations*, 1985). Cette réglementation prend en compte 17 espèces inorganiques (Tableau 4), soit neuf de plus que le TCLP.

Essais de lixiviation : quels essais pour quels objectifs ?

Protocole	Intitulé <i>Domaine d'application</i>	Classification	Réacteurs	Réactifs	Durée	Rapport liquide/solide (L/S)	Granulométrie
XP CEN/TS 14429 (2002)	Influence du pH sur la lixiviation avec ajout d'acide/base <i>Déchets solides granulaires</i>	Essai de caractérisation	batch	NaOH HNO ₃ 4≤pH≤12	48 h	10± 2	95% <1 mm
XP CEN/TS 14997 (2006)	Influence du pH sur la lixiviation avec contrôle continu du pH <i>Déchets solides granulaires</i>	Essai de caractérisation	batch	NaOH HNO ₃ 4≤pH≤12	48 h	10± 2	95% <1 mm
EN 12457-1 (2002)	Essai en bûchée unique avec rapport L/S 2 l/kg et une granulométrie <4 mm (sans ou avec réduction) <i>Déchets solides granulaires et boues</i>	Essai de conformité	batch	Eau distillée, eau déméralisée, eau déionisée ou eau de pureté équivalente 5≤pH≤7	24 h	2	<4 mm
EN 12457-2 (2002)	Essai en bûchée unique avec rapport L/S 10 l/kg et une granulométrie <4 mm (sans ou avec réduction) <i>Déchets solides granulaires et boues</i>					10	
EN 12457-3 (2002)	Essai en bûchée double avec rapport L/S 2 l/kg et de 8 l/kg et une granulométrie <4 mm (sans ou avec réduction) <i>Déchets solides granulaires et boues</i>					2 puis 8	
EN 12457-4 (2002)	Essai en bûchée unique avec rapport L/S 10 l/kg et une granulométrie <10 mm (sans ou avec réduction) <i>Déchets solides granulaires et boues</i>					10	<10 mm
AFNOR, XP X 30-410 (2000)	Essai de lixiviation d'un déchet solide massif granulaire <i>Déchets solides</i>	Essai de conformité	Batch	Eau distillée, eau déméralisée, eau déionisée ou eau de pureté équivalente 5≤pH≤7	1 x 24h ou 3 x 16h	10	<20 mm Réduction si >20 mm
XP CEN/TS 14405 (2005)	Essai de percolation à écoulement ascendant (dans des conditions spécifiées) <i>Déchets solides granulaires</i>	Essai de caractérisation	Colonne	Eau distillée, eau déméralisée, eau déionisée ou eau de pureté équivalente 5≤pH≤7	Calculée en fonction du débit	10 (fin)	<4 mm
XP CEN ISO/TS 21268- 14(déc.- 2009)	Modes opératoires de lixiviation en vue d'essais chimiques et écotoxicologiques ultérieurs des sols et matériaux du sol Partie 1 : Essai en bûchée avec un rapport liquide/solide de 2 l/kg de matière sèche	Essai de conformité	batch	Eau distillée, eau déméralisée, eau déionisée ou eau de pureté équivalente 5≤pH≤7 amenée à 0,001 mol/l de CaCl ₂ .	24h	10	<4 mm

Essais de lixiviation : quels essais pour quels objectifs ?

Protocole	Intitulé <i>Domaine d'application</i>	Classification	Réacteurs	Réactifs	Durée	Rapport liquide/solide (L/S)	Granulométrie
XP CEN ISO/TS 21268- 14(déc.- 2009)	Modes opératoires de lixiviation en vue d'essais chimiques et écotoxicologiques ultérieurs des sols et matériaux du sol Partie 2 : Essai en bûchée avec un rapport liquide/solide de 10 l/kg de matière sèche.	Essai de conformité	batch	Eau distillée, eau déméralisée, eau de déionisée ou eau de pureté équivalente 5≤pH≤7 amenée à 0,001 mol/l de CaCl ₂ .	24h	10	<4 mm
XP CEN ISO/TS 21268-14(dec- 2009)	Modes opératoires de lixiviation en vue d'essais chimiques et écotoxicologiques ultérieurs des sols et matériaux du sol Partie 3 : Essai de percolation à écoulement ascendant		Colonne	Eau distillée, eau déméralisée, eau de déionisée ou eau de pureté équivalente 5≤pH≤7 amenée à 0,001 mol/l de CaCl ₂ .	24h	10 (fin)	<4 mm
XP CEN ISO/TS 21268- 14(déc.- 2009)	Modes opératoires de lixiviation en vue d'essais chimiques et écotoxicologiques ultérieurs des sols et matériaux du sol Partie 4 : Essai de dépendance au pH avec ajout initial d'acide/base		batch	Eau distillée, eau déméralisée, eau de déionisée ou eau de pureté équivalente 5≤pH≤7 amenée à 0,001 mol/l de CaCl ₂ .	24h	10	<4 mm

Tableau 1 : Protocoles normalisés européens étudiant le comportement à la lixiviation des déchets dans différentes conditions.

Essais de lixiviation : quels essais pour quels objectifs ?

Protocole	Intitulé <i>Domaine d'application</i>	Classification	Réacteurs	Réactifs	Durée	Rapport liquide/solide (L/S)	Granulométrie
EA NEN 7375 :2004 (GB)	Leaching characteristics of moulded or monolithic granular building and waste materials "the tank test" <i>Matériaux de construction et déchets solides granulaires</i>	Essai de caractérisation (essai de diffusion)	Batch	Eau distillée, eau déminéralisée, eau déionisée ou eau de pureté équivalente HNO ₃	64 j Plusieurs étapes	En fonction du volume ou de la surface de l'échantillon	> 75 mm ²
EA NEN 7371 :2004 (GB)	Leaching characteristics of granular building and waste materials "the Maximum Availability Test" <i>Matériaux de construction et déchets solides granulaires</i>	Essai d'orientation	batch	Eau distillée, eau déminéralisée, eau déionisée ou eau de pureté équivalente HNO ₃	2 x 3 h	50	<125 µm
NT ENVIR 002 (Finlande – 1995)	Solid waste, granular inorganic material : Column test <i>Matériaux et déchets solides granulaires</i>	Essai de caractérisation	colonne	Eau distillée, eau déminéralisée, eau déionisée ou eau de pureté équivalente HNO ₃ (pH 4)	Calculée en fonction du débit	0.1 (jour)	<4 mm
NT ENVIR 003 (Finlande - 1995)	Solid waste, granular inorganic material : Availability Test <i>Matériaux et déchets solides granulaires</i>	Essai d'orientation	Batch	Eau distillée, eau déminéralisée, eau déionisée ou eau de pureté équivalente HNO ₃	3h puis 18h	10	< 125 µm
NT ENVIR 005 – (Finlande – 1998)	Solid waste, granular inorganic material : Compliance batch leaching Test <i>Matériaux et déchets solides granulaires</i>	Essai de conformité	Batch	Eau distillée, eau déminéralisée, eau déionisée ou eau de pureté équivalente HNO ₃	24 h	2	<4 mm
					6h puis 18h	2 puis 8	
XP X 30-469 (France, mai 2008)	Essai de détermination en fonction du temps de la vitesse de transfert dans une solution aqueuse d'éléments constitutifs d'un matériau au contact de cette solution aqueuse de composition et de renouvellement spécifiés dans le cadre d'un scénario Matériaux et déchets solides monolithiques granulaires est	Test paramétrique	Percolation	Eau distillée, eau déminéralisée, eau déionisée ou eau de pureté équivalente 5≤pH≤7	Variable selon le débit choisi	Variable selon le débit choisi	Monolithe : taillé selon le système d'essai Poudre : broyage et tamisage selon la granulométrie choisie (élimination des particules fines à l'acétone aux ultrasons)

Protocole	Intitulé <i>Domaine d'application</i>	Classification	Réacteurs	Réactifs	Durée	Rapport liquide/solide (L/S)	Granulométrie
NT ENVIR 006 (Finlande – 1999)	Solid waste, granular inorganic material : Oxidised Availability Essai <i>Matériaux et déchets solides granulaires</i>	Essai d'orientation	Batch	Eau distillée, eau déméralisée, eau eau déionisée ou eau de pureté équivalente HNO ₃ H ₂ O ₂	3h puis 18h	100	< 125 μ m

Tableau 2 : Autres protocoles nationaux européens étudiant le comportement à la lixiviation des déchets dans différentes conditions.

Protocole	Intitulé <i>Domaine d'application</i>	Classification	Réacteurs	Réactifs	Durée	Rapport liquide/solide (L/S)	Granulométrie
TCLP US-EPA 1311 (1992)	Toxicity Characteristic Leaching Procedure <i>Liquides, solides et déchets (solides et/ou liquides) : simulation des conditions rencontrées dans une décharge où des ordures ménagères sont présentes</i>	Essai de conformité	batch	NaOH Acide acétique (pH 2.9 ou 4.9)	18h	20	<9.5 mm ou surface de contact $\leq$ 3.1 cm ² /g
SPLP US-EPA 1312 (1994)	Synthetic Precipitation Leaching Procedure <i>Liquides, solides et sols : simulation de pluies acides, le choix du pH est effectué en fonction de la situation future du matériau</i>	Essai d'orientation	Batch	H ₂ SO ₄ HNO ₃ (pH 4.2 ou 5.0)	18h	20	<9.5 mm ou surface de contact $\leq$ 3.1 cm ² /g
WET California Code of Regulations (1985)	California Waste Extraction Essai <i>Idem TCLP, État de Californie</i>	Essai de conformité	Batch	NaOH Acide acétique (pH 2.9 ou 4.9)	48 h	10	< 9.5 ou surface de contact $\leq$ 3.1 cm ² /g
MEP US – EPA 1320 (1990)	Multiple Extraction Procedure <i>Déchets solides granulaires</i> Étape 1 : Simulation des lixiviats de décharge d'ordures ménagères ; étapes 2 : simulation de pluies acides	Essai de caractérisation batch	Batch	NaOH Acide acétique (pH 2.9 ou 4.9)	24 h	20	< 9.5 ou surface de contact $\leq$ 3.1 cm ² /g
				H ₂ SO ₄ HNO ₃ (pH 4.2 ou 5.0)	8 extractions séquentielles 24 h par extraction	20	
ASTM D 3987-85	American Society for essaying and Materials <i>Matériaux solides : simulation des conditions où le matériau est le facteur déterminant imposant le pH</i>	Essai d'orientation	Batch	EUP	18h	20	<10 mm

Tableau 3 : Protocoles américains étudiant le comportement à la lixiviation des déchets dans différentes conditions.

L'essai SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure, US-EPA Method 1312. 1994) est utilisé lorsqu'un risque de lixiviation vers les eaux de surface ou souterraines est envisageable (Tableau 2). Les résultats obtenus sont comparés aux valeurs de références utilisées dans la législation relative à l'eau potable (Tableau 4).

	Valeurs de référence (mg/l)		
	TCLP	SPLP	WET
Al	ND	0.2	ND
Ag	5.0	0.1	5.0
As	5.0	0.05	5.0
Be	ND	0.0004	0.75
Ba	100.0	2.0	100.0
Cd	1.0	0.005	1.0
Co	ND	ND	80
Cr	5.0	0.1	5.0 (Cr ^{VI})
Cu	ND	1.0	25.0
Fe	ND	0.3	ND
Mn	ND	0.05	ND
Mo	ND	ND	350.0
Ni	ND	0.1	20
Pb	5.0	0.015	5.0
Hg	0.2	0.0002	0.2
Sb	ND	0.006	15.0
Se	1.0	0.05	1.0
Tl	ND	ND	7.0
V	ND	ND	24.0
Zn	ND	5.0	250.0

Tableau 4 : Valeurs de référence utilisées lors de l'interprétation des essais américains TCLP, SPLP et WET (concentration dans le lixiviat, mg./l) (d'après Townsend et al., 2003).

La procédure de lixiviation allemande (DIN 38414 S4) a été développée pour évaluer la lixiviation de boues et de sédiments dans les eaux et les eaux de traitement. Son protocole est proche de l'essai européen NF EN 12457-4. L'essai est applicable pour des solides, des pâtes et des boues. Mais certains paramètres ne sont pas pris en compte durant cet essai ; notamment le pH.

L'essai de lixiviation suisse TVA est basé sur la lixiviation sous saturation de CO₂. L'injection en continu de CO₂ est supposée induire des conditions plus représentatives de la carbonatation de matériaux alcalins (par exemples les mâchefers) et concourt par conséquent à une réduction de l'échelle de temps. En effet, une étude réalisée sur une durée de 10 ans confirme que la carbonatation, induite par la dissolution du CO₂ atmosphérique, est le principal facteur influençant l'évolution chimique du lixiviat (Dabo et al., 2009).

3.4. LES ESSAIS NON NORMALISES

3.4.1. L'essai Soxhlet modifié

L'essai Soxhlet a pour objectif l'extraction d'un composé d'une phase solide en le faisant passer dans une phase liquide (solvant). L'expérience est réalisée avec une eau à 70 °C. L'essai a été modifié par Moudilou (2000) dans le cadre de ses travaux de thèse sur la lixiviation de déchets cimentaires. Le principe de cet essai modifié repose sur le renouvellement continu et rapide de la solution lixivante qui crée un déséquilibre permanent entre la solution lixivante et la solution interstitielle du matériau lixivié, ce qui augmente le gradient de concentration. Ce déséquilibre conduit généralement à une accélération de l'altération et du relargage des éléments. Le dispositif permet une accumulation des quantités relarguées et optimise ainsi les analyses quantitatives des éléments traces relargués (Figure 4).

Cet essai a deux objectifs :

- réaliser une lixiviation dynamique du déchet ;
- permettre une accumulation des polluants de façon à optimiser les analyses quantitatives.

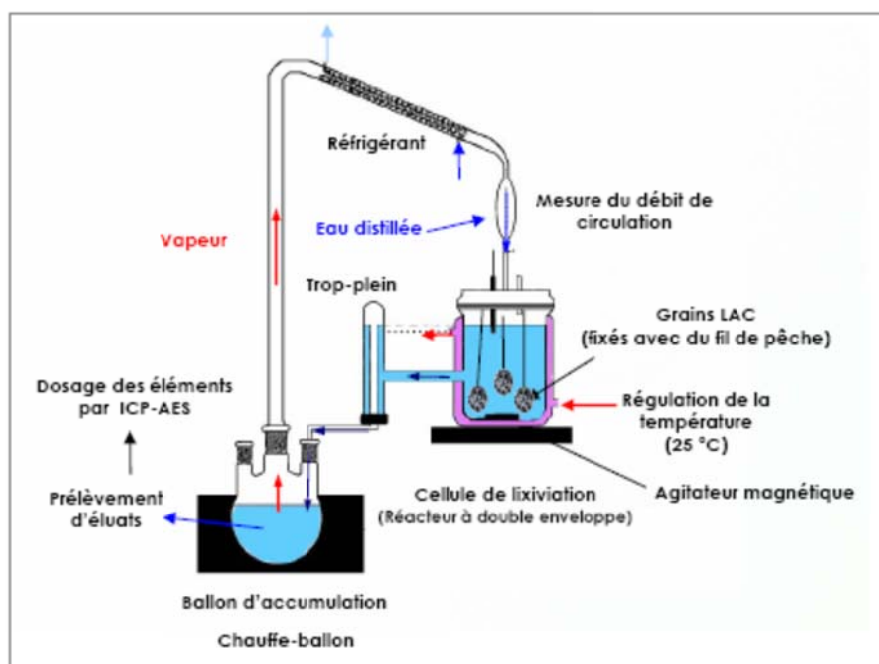


Figure 4 : Principe de l'essai Soxhlet modifié (Chaurand, 2006).

Ce type d'essai permet principalement d'étudier l'influence du transport advectif, c'est-à-dire l'influence du flux de solution lixivante entraînant les fines particules et les grains les moins cohérents. Un cycle d'envoyage et de ressuyage ainsi qu'une ouverture sur l'atmosphère peuvent être inclus dans le protocole de l'essai. Cependant, du fait de la

convolution des processus, et notamment la dissolution de la verrerie (qui dépend du pH), et de la difficulté à quantifier leur influence, cet essai se révèle délicat à interpréter.

3.4.2. L'essai de lixiviation des déchets granulaires (Compact Granular Leach Test, CGLT)

Cet essai a pour objectif la caractérisation de la dynamique de relargage de déchets granulaires en absence de convection. Il peut être appliqué à des sols comme dans le cas de l'étude réalisée par Moszkowicz (2002). En s'appuyant sur une étude comparative du modèle français (Blanchard, 2000), du modèle hollandais normalisé (NVN 7347, 1996) et du modèle américain (Garraabrants, 1998), un réacteur a été mis au point (Figure 5). Les protocoles varient selon le pays (Tableau 5). Même si les trois protocoles sont proches, des différences peuvent être mises en évidence. Le protocole français est plus précis que les deux autres protocoles. Le protocole hollandais est celui offrant le moins de paramètres. Cependant la principale différence entre les trois protocoles réside dans le renouvellement du lixiviant dans le cas des protocoles hollandais et américain au contraire du protocole français et les ratios L/S employés. Les protocoles hollandais et américain emploient des ratios L/S élevés (10 pour l'américain et 9,4 pour le protocole hollandais), tandis que le protocole français privilégie un ratio faible (2,6). Ces différences ont pour conséquence de gêner une comparaison entre les essais CGLT effectués dans les trois pays.

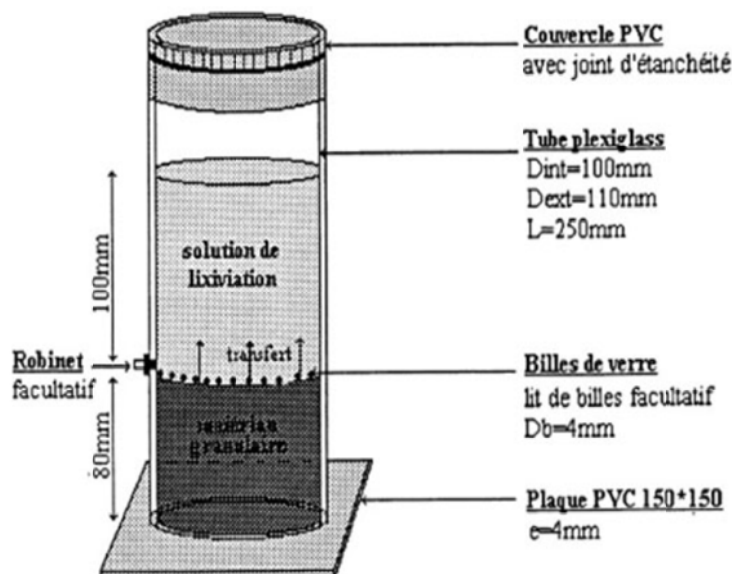


Figure 5 : Réacteur utilisé dans la réalisation du test CGLT (Record 0505-2A, 2002).

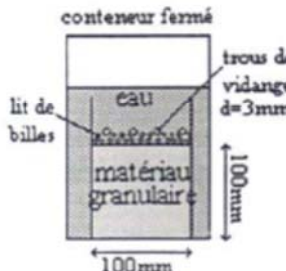
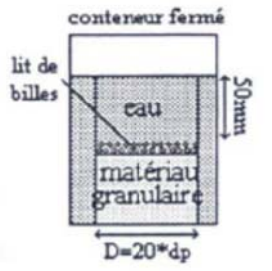
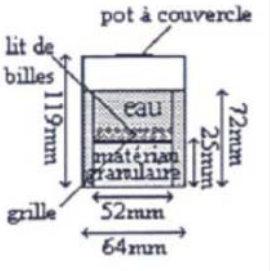
	Protocole Américain	Protocole Hollandais	Protocole Français
Dispositif et dimensions			
Température	ambiante	$20 \pm 5^{\circ}\text{C}$	$20 \pm 5^{\circ}\text{C}$
Volume lixivié	785 mL eau distillée	$h_l \geq h_m + h_b + 50 \text{ mm}$ eau distillée	200 mL eau distillée
Masse du sol	non spécifiée	non spécifiée	75 g matière sèche
Compactage du sol	oui	oui	3 pressions avec le fond d'un bécher
Granulométrie	diverse	diverse	2mm
Lit de billes	diamètre de 5mm	hauteur de 20mm diamètre de 3mm	hauteur de 10 mm diamètre de 1 mm ajout d'une grille
Surface de contact ($s = \pi D^2/4$)	$78,5 \text{ cm}^2$	fonction du diamètre des particules du sol	$21,2 \text{ cm}^2$
Ratio L_s (mL/cm^2)	10	9,4	non spécifié
Renouvellement	total à chaque prélèvement	total à chaque prélèvement	aucun
Agitation	non	non	non
Prélèvements	50 mL (pH) 500 mL (analyses) Temps: $t = 2^n * t_i$ ($t_i = 3\text{h}$)	Temps : $t_n = 2^n * t_1$ ($t_1 = 0,25\text{h}$)	25 mL à la seringue Temps: 0,25-1-2-4-8-16-32-64->100 heures
Paramètres relevés	pH, conductivité, concentrations	pH, conductivité, potentiel redox, concentrations	pH, conductivité, potentiel redox, concentrations

Tableau 5 : Comparaison entre les protocoles américain, hollandais et français pour la mise en œuvre du « compact granular leach test » appliqué à des sols (Record 0505-2A, 2002).

4. Influence des conditions opératoires

4.1. INTRODUCTION

Les conditions opératoires de l'essai de lixiviation auront une conséquence directe sur la lixiviation des espèces d'intérêt. Du choix de ces conditions dépend la mise en évidence ou non du risque environnemental. Dans cette partie, nous détaillerons les paramètres importants influençant la lixiviation des espèces inorganiques d'intérêt selon les scénarios de dépôt de déchets ou de co-produits.

Les mécanismes de rétention/relargage des espèces d'intérêt dépendent des conditions physico-chimiques considérées lors de l'essai. En conséquence, les conditions opératoires choisies lors de l'essai de lixiviation auront un impact important sur les espèces se dissolvant. Ces conditions devront donc être choisies en fonction du scénario auquel sera exposé le déchet ou co-produit.

Parmi les paramètres qui influencent le relargage des espèces, on pourra citer :

- les caractéristiques propres du déchet :
 - la porosité,
 - la surface spécifique (en lien avec la granulométrie),
 - la perméabilité ;
- les conditions opératoires utilisées lors des essais de lixiviation :
 - mode de contact du lixiviant (renouvellement, débit continu...),
 - les conditions pH et potentiel d'oxydo-réduction,
 - la taille des particules,
 - la nature du lixiviant (généralement eau milliQ),
 - le temps de contact.

Les paramètres opérationnels peuvent modifier les équilibres chimiques et les cinétiques réactionnelles contrôlant le relargage des espèces. Trois paramètres principaux contrôlent le relargage des polluants :

- **la cinétique** qui peut limiter le relargage des espèces via la vitesse de transfert du solide vers le liquide. Un relargage lent peut également être dû à des mécanismes de diffusion à l'intérieur des pores ;
- **la solubilité des phases minérales porteuses des polluants inorganiques** qui intervient lorsqu'une solution est saturée en l'espèce chimique considérée. Le pH, le potentiel d'oxydo-réduction et la présence d'agents complexants sont les principaux paramètres gouvernant la solubilité des espèces ;
- **les phénomènes de complexation et de sorption** : la complexation d'une espèce avec un agent complexant permet de le maintenir en solution. En revanche,

l'échange de cations ou la sorption peuvent réduire la mobilité des espèces susceptibles d'être lixiviées.

Ces trois mécanismes sont largement à l'origine de la complexité du phénomène de lixiviation. En conséquence, un seul essai ne peut permettre d'appréhender le comportement du déchet à la lixiviation. La connaissance des mécanismes régissant la lixiviation des phases minérales est nécessaire pour déterminer l'évolution du déchet en cas d'utilisation. Cette connaissance passe par la détermination des facteurs influant les paramètres de la lixiviation et l'identification de la localisation des polluants dans ces phases minérales.

La dissolution d'une espèce solide dans le lixiviant est subordonnée à un nombre important de paramètres. Selon le choix du type d'essai de lixiviation, certains paramètres seront étudiés (pH, taille des particules, agitation, temps de contact...). Cette section a pour objectif de décrire les paramètres opérationnels d'influence et les essais permettant de les identifier. Cependant, il est évident que les paramètres d'influence seront liés au scénario de lixiviation du déchet. Conformément à la méthodologie décrite dans la norme ENV 12920, c'est la connaissance du scénario d'utilisation du déchet ou du co-produit, qui conditionne le choix des essais.

4.2. LE CHOIX DU LIXIVANT

Le déchet est un système dynamique où cohabitent :

- une fraction majoritaire inactive et inerte ;
- une fraction mobile, soluble, très active et disponible ;
- une fraction potentiellement mobilisation, lixiviable et donc partiellement active.

La lixiviation à partir de différents lixiviants peut permettre de mettre en évidence ces trois niveaux de mobilisation. Gupta *et al.* (1996) préconisent l'utilisation d'acides forts pour déterminer la fraction non réactive (HNO_3 , aqua regia, HCl), l'utilisation d'agents complexants pour lixivier la fraction potentiellement mobilisable (EDTA, acide acétique...), et celle de solutions non tamponnées pour la fraction mobile (CaCl_2) (Tableau 6).

De nombreux essais normalisés emploient du HNO_3 comme lixiviant (Tableau 1, Tableau 2, Tableau 3), ce qui a pour conséquence une surestimation des quantités de polluants mobilisables car cet acide fort (et oxydant) dissout les phases minérales qui, en contact avec l'eau, seraient stables.

L'extraction à l'EDTA vise à mesurer la fraction métallique mobilisable c'est-à-dire la partie active de la pollution, ainsi qu'une partie potentiellement active. En effet, l'EDTA est un « agent chélatant » ayant une capacité d'extraction des métaux présents dans les phases non liées à la silice, y compris les métaux complexés à des ligands organiques. Le choix d'un pH de 7 constitue un compromis entre le maximum de solubilité de nombreux anions et l'augmentation de la chélation des cations, ce qui fait de ce type d'extraction une procédure applicable aux espèces formant des oxy-anions (As, Cr, Mn...) comme aux cations (Cd, Pb, Zn... ; Garrabrants et Kosson, 2000).

Fractions du sol	Caractéristique de la fraction	Extractants communément employés
Totale	Non active + potentiellement active	Solutions d'acide fort : aqua regia, HCl, HNO ₃
Mobilisable	Potentiellement active + active Potentiellement disponible ou potentiellement lixiviable	Solution complexante, réactifs tamponnés et non tamponnés comme NH ₄ OAc + EDTA, EDTA, acide acétique, DTPA+CaCl ₂
Mobile	Active (disponible et facilement lixiviable)	Solutions de sels non tamponnés neutres comme NaNO ₃ , CaCl ₂ , NH ₄ NO ₃
Immobile	Total mobilisable non réactive	Idem à fraction totale

Tableau 6 : Extractants employés selon le type de fraction à mobiliser (d'après Gupta et al., 1996).

L'EDTA va également remettre en solution des oxy-hydroxydes de fer, connus pour fixer (adsorber) en grande quantité les cations métalliques et les oxyanions (Manceau, 1995). Les auteurs recommandent une concentration d'EDTA de 50 mM, avec un ratio L/S=100 ml/g pendant 48h. L'utilisation de l'EDTA comme extractant, permet ainsi d'estimer la quantité maximale lixiviable sans agression chimique excessive du déchet. En effet, l'ajout d'un complexant permet de ne pas modifier la spéciation chimique des éléments alors que l'utilisation d'une solution très basique (provoquant la mise en solution de la quasi-totalité des oxyanions) entraîne d'importantes transformations du milieu (comme la dissolution de la matière organique et des phases anthropiques porteuses d'arsenic par exemple) (Moszkowicz, 2002). Il est important de noter que cet essai ne constituerait que la représentation du pire des cas de lixiviation. D'autres essais utilisent des lixiviants moins agressifs (eau ultrapure, CaCl₂) devant être mis en œuvre à des fins comparatives.

4.3. LE RAPPORT LIQUIDE SUR SOLIDE (L/S)

Comme évoqué plus haut, le rapport liquide sur solide (L/S) est un paramètre essentiel dans la compréhension du comportement à la lixiviation d'un matériau solide (Kosson et al., 2002). Il est déterminé en calculant la quantité de lixiviant en contact avec la masse sèche du déchet. Ce calcul permet une comparaison entre divers déchets soumis à un même essai avec un ratio liquide sur solide équivalent.

Moyennant quelques hypothèses simplificatrices (notamment de vitesse d'écoulement constante), le rapport L/S peut être relié au temps de lixiviation (voir par exemple Hjelm, 1990) par :

$$L/S = \frac{It}{\rho.h} \quad (1)$$

avec L/S : le rapport L/S (l/kg) ;

I : l'infiltration (mm/an) ;

t : le temps (an) ;

ρ : la densité apparente du matériau (kg/m^3) ;

h : la hauteur de la colonne de matériau lixivié (m).

Si on applique cette équation au cas du stockage, sous nos latitudes (infiltration d'environ $I = 300$ mm/an) d'une colonne de 10 m de déchets ménagers (densité d'environ $1\,000$ kg/m^3), on note qu'un rapport de $L/S = 10$ L/kg est obtenu après 333 ans, ce qui est considérable. Pour le cas de la réutilisation d'un matériau granulaire sur environ un mètre d'épaisseur, ce temps serait divisé par 10 (33 ans). Cela illustre le fait que l'essai de lixiviation en bâchée effectué à $L/S = 10$ L/kg, vise à fournir une information sur le potentiel mobilisable à long terme. Mais comme il est illustré dans la section 2.3, l'essai n'est pas suffisant pour juger du risque environnemental, car c'est la cinétique de relargage qui importe et pas uniquement l'émission cumulée.

Le choix du ratio L/S pour l'essai de lixiviation est un choix délicat. Un ratio faible offre notamment l'avantage d'être plus proche de la réalité, mais en contrepartie l'éluat est plus difficile à extraire (à très bas L/S) et il y a le problème de la sur-saturation des phases. *A contrario*, un ratio L/S élevé permet une extraction simple de l'éluat, mais génère un effet de dilution pouvant être préjudiciable à la quantification de certains éléments traces (Tableau 7).

Les essais de lixiviation effectués pour des rapports L/S différents fournissent des indications intéressantes quant aux mécanismes de contrôle de la mobilité d'un élément. Comparons le comportement de deux espèces dans le cas de la lixiviation en essai batch ou en lixiviation en colonne : le silicium et le chlore (Figure 6). La comparaison entre les concentrations en solution (mg/l) et les quantités relâchées en mg/kg de masse sèche (MS) de déchet pour différents rapports L/S et pH montre que le silicium présente clairement une lixiviation contrôlée par la solubilité, pour un pH compris entre 3 et 8. En effet, quelle que soit la quantité d'eau associée au déchet ($L/S = 2, 5$ ou 10), la concentration en solution reste identique. Cependant, cette concentration varie selon le pH.

Or la solubilité d'un minéral est liée notamment aux conditions pH et redox du milieu dans lequel il se trouve. La lixiviation du silicium, pour ce déchet, est donc bien contrôlée par la solubilité d'une phase. Au contraire, la concentration du chlore en solution n'est pas modifiée par le pH mais par la quantité de liquide en contact avec le déchet. La dissolution du chlore est liée à la disponibilité du minéral qui se dissout. C'est le cas notamment des sels solubles (NaCl, KCl). Cet exemple illustre bien une différence fondamentale de comportement d'espèces lixiviables : un comportement contrôlé par la solubilité des phases minérales porteuses, versus un comportement contrôlé par la quantité de masse disponible (cas des sels solubles).

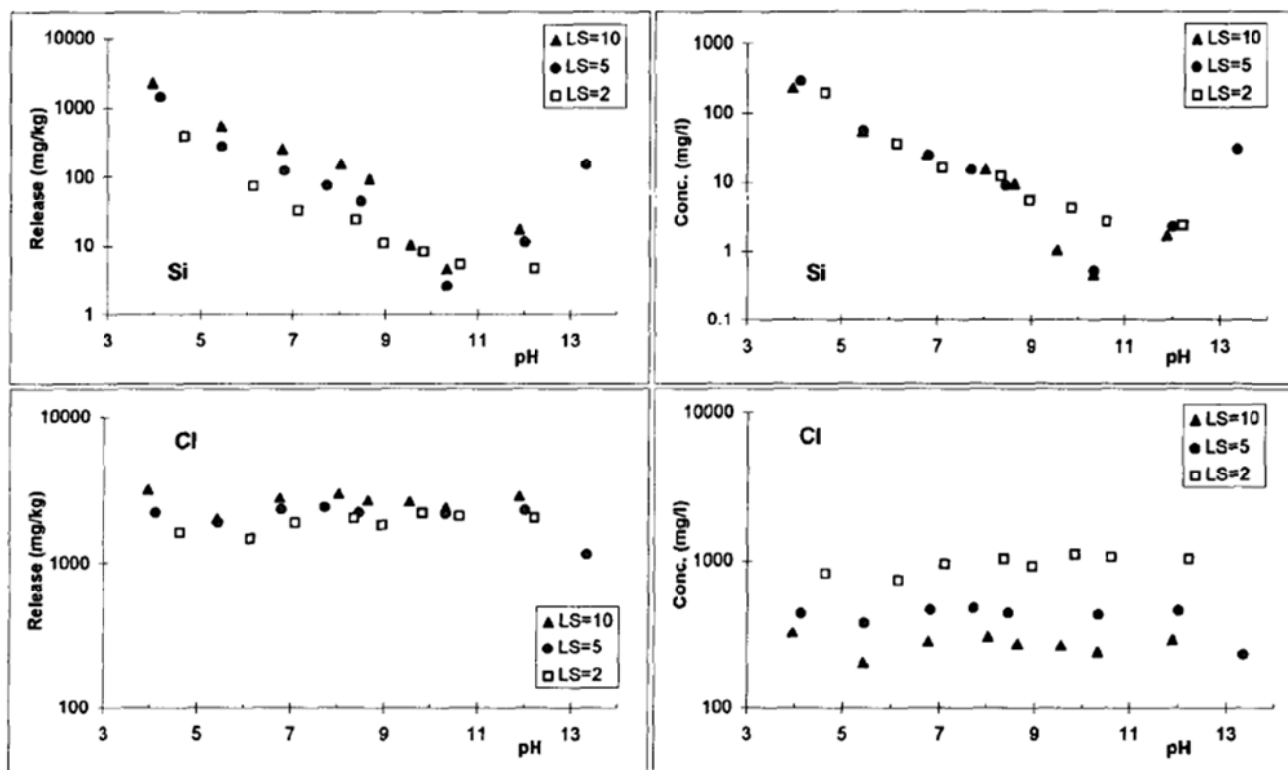


Figure 6 : Comparaison entre deux mécanismes différents contrôlant la lixiviation des espèces : la solubilité (Si) et disponibilité (CI) (van der Sloot, 1996).

En conclusion, la lixiviation réalisée à différentes valeurs L/S permet d'apporter des informations complémentaires à la détermination du comportement à long terme du matériau :

- distinction entre le contrôle par la solubilité et la masse mobilisable ;
- mesure de la rétention dans la matrice relative aux espèces très mobiles (sels solubles, etc.) ;
- mesure du potentiel redox Eh (relative au pH) qui donne des indications sur les potentialités de réduction ;
- mesure du COD (carbone organique dissous) qui permet d'estimer la mobilisation potentielle des métaux ;
- mesure du TDS (Total Dissolved Solids) qui donne la fraction soluble.

Rapport massique L/S	Avantages	Limites
L/S faibles	Limite la dilution des constituants extraits, qui sont par conséquent moins susceptibles d'être présents à des concentrations inférieures à la limite de détection des techniques utilisées pour l'analyse chimique Plus proche de la concentration en eau interstitielle, tout en demeurant loin de la véritable eau interstitielle (L/S d'environ 0,3). Donc plus représentatif des premiers éluats qui seront émis et qui impacteront le milieu (généralement les plus concentrés). Pour les sols très contaminés, une faible valeur de L/S assure la prise en compte, au cours de l'essai, de certains effets complexants qui se produiraient en situation réelle	L'extraction n'est pas applicable aux sols extrêmement argileux ni aux sols organiques. De tels sols limitent, voire empêchent, la récupération de l'éluat. Ainsi, suivant le type d'échantillon, les volumes d'éluât récupérés seront différents, en vertu de quoi il sera impossible de prédire les volumes disponibles pour les caractérisations ultérieures Si l'échantillon lixivié est fortement contaminé par des constituants solubles, les capacités d'extraction de la solution peuvent être limitées, étant donné que la solution peut se saturer. La récupération de l'éluât peut être difficile et, suivant les capacités de rétention, des méthodes par centrifugation seront nécessaires. En fonction des caractérisations ultérieures à effectuer (physiques et/ou chimiques et/ou écotoxicologiques), les volumes disponibles peuvent ne pas suffire et obliger à effectuer plusieurs essais (lixiviations en parallèle par exemple), afin de produire le volume d'éluât nécessaire. Dans le cas où des essais écotoxicologiques ultérieurs seraient prévus, la dilution éventuelle des éluats peut diminuer la réponse toxique des organismes
L/S élevé	La méthode est applicable à la plupart des typologies de sol. Le volume obtenu est considérablement plus élevé que la capacité de rétention d'eau. La capacité d'extraction est élevée. Le transfert est ainsi maximisé. L'obtention de l'éluât est généralement plus simple (moins d'échantillon solide à extraire). Les volumes d'éluât obtenus seront en principe suffisants pour les caractérisations physiques et/ou chimiques et/ou écotoxicologiques à effectuer ultérieurement	Le volume élevé de solution de lixiviation produit généralement un éluât "dilué" comparé à ceux obtenus avec un rapport L/S faible. Ceci peut rendre la concentration en certains constituants inférieure à la limite de détection des méthodes d'analyse chimiques utilisées. De même, les niveaux peuvent être trop faibles pour être détectés lors d'essais écotoxicologiques. Ce problème se pose particulièrement pour les sols faiblement contaminés. Même dans le cas de sols fortement contaminés, les valeurs élevées du rapport L/S des éluats produits peuvent ne pas prendre en compte certains effets complexants qui se produiraient en situation réelle.

Tableau 7 : Avantages et limites d'un rapport L/S faible (norme ISO 18772:2008).

4.4. LE PH DU LIXIVANT

Le pH est l'un des paramètres les plus importants contrôlant la lixiviation des espèces métalliques et oxyanioniques. De nombreuses études ont été réalisées afin de comprendre son influence sur le comportement de ces espèces selon les matériaux.

Une étude de l'influence du pH, à travers une variation du pH du lixiviant, sur le comportement à la lixiviation du matériau est pertinente compte tenu de la variété de types de déchets (alcalins ou non), de pH rencontrés dans l'environnement, et de scénarios de mise en œuvre (induisant une dissolution du CO₂ atmosphérique, ou une production du CO₂ par activité bactérienne et par les mécanismes de dissolution/précipitation des espèces constituant le matériau solide). L'étude de l'influence du pH peut être réalisée par le biais de procédures normalisées (CEN/TS 14429, 2002 ; XP CEN/TS 14997, 2006).

Les essais de Capacité de Neutralisation Acide (CNA) et la Capacité de Neutralisation Basique (CNB) du matériau permettent d'identifier la quantité d'acide ou de base nécessaire à la modification du pH. Les valeurs sont mesurées après 48h de lixiviation. Les travaux de Yan *et al.* (1998) ont montré qu'une durée de lixiviation insuffisante pouvait conduire à une sous-estimation de la quantité d'acide nécessaire pour maintenir les conditions à une valeur de pH donnée. Par exemple, dans le cas de l'étude d'un laitier d'aciérie (très riche en chaux libre), Yan *et al.* (2000) ont montré que 500h de lixiviation étaient nécessaires pour atteindre environ 95% de la CNA pour des valeurs de pH allant de 7 à 10. En outre, la formation de phases secondaires est un facteur important à prendre en compte lors des mécanismes de neutralisation (Ettler *et al.*, 2003 ; Vitkova *et al.*, 2009).

D'une manière générale, les éléments considérés présentent un comportement en fonction du pH qui diffère selon leur spéciation chimique (Figure 7). La différence entre la solubilité totale et potentielle peut être faible dans le cas de sels solubles (e.g. Na, Cl, K) ou importante (un ou plus d'ordre de grandeurs) dans le cas d'un métal immobilisé dans une phase minérale. En effet, la solubilité de la fraction potentiellement lixiviable d'un constituant est gouvernée par la chimie de la solution, la solubilité des phases minérales, les réactions de sorption, etc... On pourra noter que l'essai TCLP, effectué à pH acide, induit une augmentation des relargages (Figure 7). En conséquence, cet essai conduit à une surestimation des quantités de polluants relâchés.

La solubilité des métaux augmente avec l'acidification du déchet par un lixiviant acide (Tableau 8). Au contraire, les oxyanions (Cr, As, Sb, Mo...) se solubilisent préférentiellement pour des pH neutres et basiques. D'autre part, la complexation avec des chlorures ou la matière organique induit la mobilisation de certains métaux comme le cuivre ou le nickel.

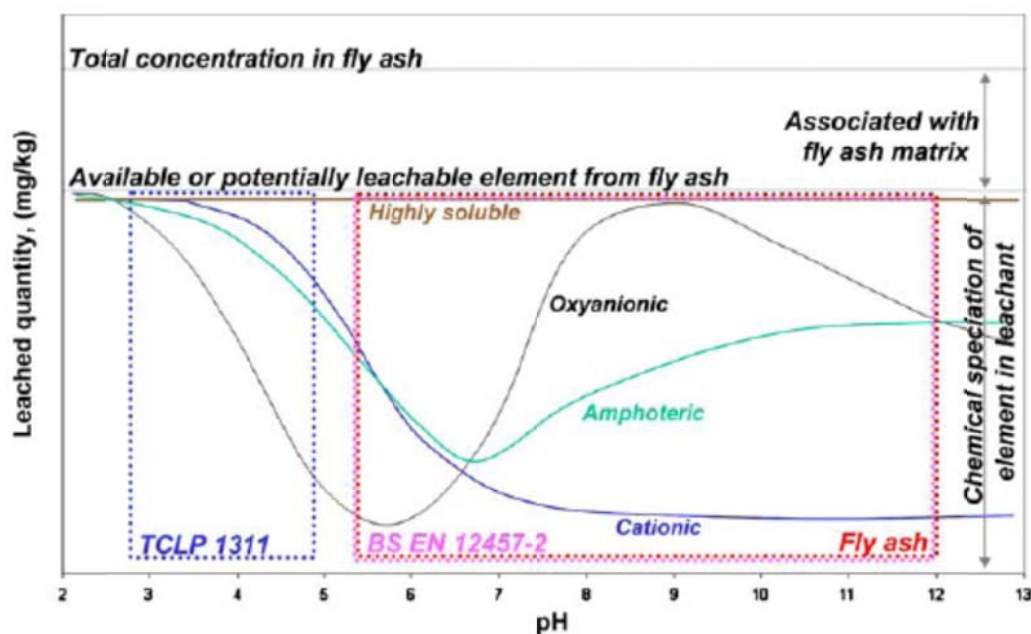


Figure 7 : Influence du pH sur la quantité de polluants relâchée dans le lixiviat d'après Zandi et Russell (2007)

Espèces	Comportement à la lixiviation
Al	La solubilité de Al est contrôlée par $\text{Al}(\text{OH})_3 \Rightarrow$ min de solubilité à pH = 5
Cd	La solubilité du Cd diminue avec l'augmentation du pH. La solubilité est affectée par la présence de chlorure (formation de complexe chloré très soluble)
Cu	La solubilité du cuivre diminue avec l'augmentation du pH et montre un minimum autour de 9-10. Le cuivre est plus sensible à la complexation avec du carbone organique dissout
Ni	Le comportement à la lixiviation du nickel ressemble à celui du cadmium. Cependant le nickel est très sensible à la complexation des chlorures. Comme le cuivre, le nickel est susceptible le carbone organique dissous
Pb	Min de solubilité à pH 9-10. pour des pH importants, le plomb est très lixiviable en raison de la formation de complexe OH^-
Zn	La solubilité du zinc est similaire au plomb, qui présente des caractéristiques amphotères. Sa solubilité à pH important n'est pas aussi prononcée que le plomb.
Oxyanions (Cr, As, Sb, ...)	Le comportement à la lixiviation des oxyanions est différent de celui des métaux. Les oxyanions montrent souvent un maximum de solubilité pour des pH neutres, où la solubilité des métaux est au minimum. Le traitement du matériau doit le prendre en compte.

Tableau 8 : Comportement à la lixiviation des espèces (van der Sloot, 2007).

Pour conclure, des essais de lixiviation effectués pour des valeurs de pH différentes permettent d'évaluer :

- les changements de lixiviation dans les différentes gammes de pH ;
- la disponibilité des espèces pour la lixiviation ;
- la capacité de neutralisation de l'acide dérivé ;
- la mesure du carbone organique dissous, qui donne une indication de la nature du type de mobilisation du Carbone Organique Dissous (COD).

On notera par ailleurs, que l'essai d'influence du pH sur la mise en solution (essai dit « pH-stat ») fournit des indications importantes sur les phases minérales porteuses contrôlant la solubilité d'un élément donné. Par le biais de la modélisation géochimique (voir le chapitre 6), il est possible de reproduire les résultats de l'essai pH-stat et ainsi d'améliorer la capacité prévisionnelle du modèle de lixiviation.

4.5. LE POTENTIEL REDOX

Le potentiel d'oxydo-réduction est un paramètre important pour le contrôle de la mobilité des éléments métalliques. Des variations importantes peuvent se produire en conditions réelles, lors de changements climatiques (alternance de périodes d'inondation et de sécheresse). Mais en raison de la difficulté de contrôle expérimental de ce paramètre, les protocoles actuels ne le prennent pas en compte. Or une forte réduction du milieu peut, par exemple, induire la solubilisation des oxydes de fer, sorbants efficaces des espèces métalliques et oxyanioniques. Cela conduirait à une mobilisation des espèces polluantes dans le milieu. Pourtant, en laboratoire, la valeur du potentiel redox peut être imposée via des dispositifs expérimentaux :

- utilisation de « boîtes à gant » ;
- pour reproduire des conditions naturelles spécifiques :
 - incubation et simulation de périodes d'inondation et de sécheresse,
 - apport de matière organique ;
- utilisation de micro-organismes ;
- insufflation d'air et/ou d'azote ; de CO₂ ;
- utilisation d'un agent réducteur ou oxydant (H₂O₂...).

D'une manière générale, les études montrent que la mobilité des éléments métalliques augmente en milieu réducteur, et cela d'autant plus que le milieu est acide. Cela s'explique par la déstabilisation des phases de types hydroxydes de fer, porteuses des éléments traces métalliques et oxyanioniques (Figure 8).

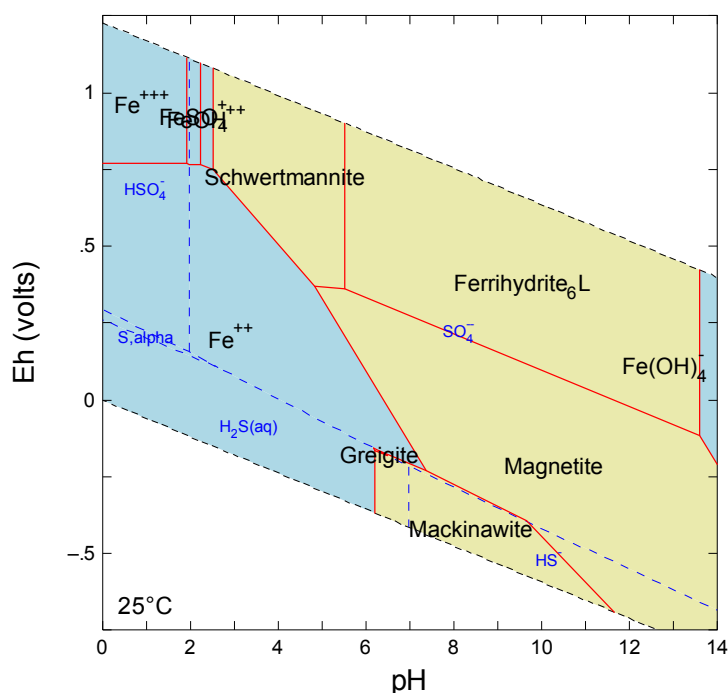


Figure 8 : Diagramme de stabilité Fe₂O₃ – FeO – SO₃ - H₂O, [Fe] = 10⁻⁵ M (Blanc, 2008).

4.6. TEMPS DE CONTACT

Les protocoles de lixiviation fixent la durée de l'expérimentation de manière à atteindre des conditions d'équilibre. Cependant, ce temps d'obtention de l'équilibre est dépendant principalement de deux facteurs :

- la taille des particules (Wahlström, 1997 ; Kosson, 2002), dont la réduction induit une augmentation de la surface spécifique et par conséquent peut permettre d'atteindre plus rapidement l'équilibre ;
- le rapport L/S, dont la diminution peut entraîner des phénomènes de saturation de la solution.

L'étude menée par Garrabrants (1998) a mis en évidence que pour une majorité de matériaux, un temps de contact de 48 h était suffisant pour atteindre l'équilibre pour une taille de particule inférieure à 2 mm. Cependant, lorsque la diffusion des espèces chimiques semble être le mécanisme contrôlant le relargage, une étude plus approfondie doit être menée.

Le temps de contact fixé par l'essai américain TCLP est de 18 h. Cette durée ne semble pas toujours suffisante pour atteindre l'équilibre, comme le confirme l'étude réalisée par Janusa *et al.* (1998) sur l'évolution de la quantité de plomb lixiviée à partir d'un déchet stabilisé/solidifié. Halim *et al.* (2003) aboutit à la même conclusion à l'issue d'une étude sur la mobilité du plomb à partir d'un déchet cimentaire. Le TCLP a été mis en place sur la base de l'hypothèse que l'équilibre dans le lixiviat était atteint. Dans le cas contraire, une étude cinétique devrait être réalisée de manière à s'assurer que

l'équilibre est atteint de manière à obtenir une estimation plus réaliste de la mobilité des espèces étudiées (Townsend et al, 2003).

Les travaux de Paschke *et al.* (1999) ont mis en évidence la sous-estimation de la Capacité de Neutralisation Acide (CNA) ainsi que la mobilisation des éléments métalliques à partir de différents échantillons lors d'une procédure de 24 h à pH statique (pH = 4). Leurs travaux illustrent l'influence de la nature du matériau sur le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre.

L'effet du temps de contact sur le relargage de 4 éléments (Cu, Cr, SO_4^{2-} et Cl^-) à partir de déchets granulaires a été exploré récemment par Meza *et al.* (2010). Les auteurs ont étudié l'influence de trois temps d'attente (2,5 h, 5 h et 16 h) sur deux matériaux granulaires dont la taille des particules était inférieure à 4 mm. Un essai de lixiviation en colonne a été réalisé sur ces déchets (DIN 19529, 2009). L'évolution des pH et des conductivités de chaque prélèvement montre que le temps d'attente a peu d'influence sur ces mesures. D'autre part, l'analyse des concentrations de chlore, chlorures et sulfates, suggère que le temps de contact est un paramètre négligeable dans la lixiviation de ces éléments pour des déchets inorganiques. Cela peut s'expliquer par l'association de ces éléments avec des sels très solubles.

Les procédures normalisées ne prévoient pas d'étude cinétique. Cependant la comparaison des résultats obtenus sur deux matériaux différents n'est possible que si les conditions opératoires utilisées sont identiques. Un essai permettant de déterminer la cinétique de relargage des polluants, et par conséquent le délai d'obtention de l'équilibre, dans les conditions de l'essai, paraît nécessaire. Cet essai n'interviendrait pas comme un essai de conformité mais comme un essai de caractérisation.

4.7. LA TAILLE DES PARTICULES

Le paramètre « taille des particules » est fortement associé au paramètre « temps de contact ». La réduction de la taille des particules est quasiment toujours recommandée dans les protocoles de lixiviation normalisés dans le but d'accélérer les phénomènes de relargage des espèces d'intérêt, cela afin de diminuer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre chimique Kosson *et al.* (2002). Cependant, cette démarche présente un inconvénient dans la mesure où, pour certains matériaux (laitiers, scories...), elle peut engendrer la formation de surfaces plus réactives. Par exemple, les minéraux constitutifs des laitiers sidérurgiques sont stables aux températures élevées. Lors du refroidissement, la transformation des minéraux primaires induit la précipitation de phases secondaires stables aux conditions ordinaires de température. Ceci conduit à la formation d'une gangue isolant les phases primaires et les protégeant de l'altération (Haudrechy *et al.*, 2006).

Par exemple, les principales phases secondaires formées lors de la maturation des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM) sont des oxydes et hydroxydes métalliques (Fe et Al), des carbonates et des sulfates de calcium ainsi que des argiles (Piantone *et al.*, 2000). La réduction de la taille des particules pourrait altérer cette gangue et conduire à l'exposition de phases primaires plus réactives.

Les études réalisées sur l'influence de la taille des particules montrent, d'une manière générale, que la diminution de la taille des particules implique un relargage plus important des éléments métalliques. Plus les particules du matériau sont fines, plus la mobilisation des éléments métalliques est importante. La problématique majeure liée à la taille des particules préconisée dans les essais de lixiviation réside dans le manque de précision relative à la classe granulométrique considérée. Ainsi, les travaux de Zandi *et al.* (2007) ont mis en évidence que selon la prise en compte ou non de la fraction fine d'un laitier, celui-ci sera classé en déchet dangereux ou inerte conformément à la législation européenne (Décision 2003/33/CE). De la même manière, Janusa *et al.* (1998) et Halim *et al.* (2003) ont souligné le manque de précision concernant la taille des particules dans la procédure du TCLP. En conséquence, la réduction granulométrique pourrait induire une surestimation du relargage.

4.8. EFFET DU SECHAGE SUR LA LIXIVIATION DE DECHETS D'INCINERATION

L'effet du séchage sur la lixiviation d'un déchet a été traité dans une étude de la lixiviation de produits d'incinération de déchets municipaux par Huet *al.* (2008). Des lixiviations en batch pour des pH fixés et en colonne ont été réalisées. L'étude montre que le séchage induit une augmentation de la lixiviation du chrome (10 à 100 fois plus élevée). Les lixiviations du cadmium, du cuivre et du plomb sont également augmentées.

4.9. CONCLUSION

Un déchet est un matériau complexe qui, mis en contact avec l'eau, constitue un système dynamique. Parmi les éléments potentiellement polluants on pourra distinguer les métaux (plomb, zinc, cuivre...) dont la lixiviation est maximale à pH acide et les oxyanions (arsenic, antimoine, molybdène...) qui se solubilisent pour des pH neutres à basiques. Un essai de lixiviation unique ne peut permettre d'appréhender le comportement à la lixiviation d'un déchet ou matériau alternatif. Seule l'utilisation conjointe de plusieurs essais permettra d'établir le potentiel polluant d'un déchet donné. Conformément à la norme ENV 12920, les essais doivent être sélectionnés en fonction du scénario spécifique de stockage ou d'utilisation envisagé pour le matériau.

5. Comparaison avec des essais sur site

Quelques études ont été entreprises pour comparer les essais standardisés avec des mesures sur des sites où des déchets ont été mis en œuvre. Les travaux de Dabo (2008) se sont attachés à comparer les prédictions obtenues à partir d'essais de lixiviation en batch (étude de l'effet du pH, du temps de contact et du rapport L/S) et en dynamique (essai Soxhlet modifié) avec les résultats mesurés sur un site localisé sur la commune d'Hérouville (95) sur lequel ont été mis en œuvre en 1997, comme sous-couche routière, 3 types de MIOM : i) non traité, ii) traité avec 7 % de liants et iii) traité avec un liant hydrocarboné (4,5 % de mousse de bitume et 1 % d'additifs).

Ce site a été instrumenté à l'aide de sondes pH et redox et les lixiviats ont été dirigés vers une cuve dans laquelle ont été réalisés les prélèvements. Un suivi mensuel des trois premières années a été réalisé par l'Ineris et Eurovia, puis interrompu jusqu'aux travaux de thèse de Dabo. Comme il est décrit dans la partie 4.3, le rapport L/S constitue un paramètre d'influence sur la lixiviation des espèces d'intérêt. Dabo (2008) a comparé le rapport L/S employé durant des essais de lixiviation en laboratoire (essais statiques, colonnes de percolation, essai de type Soxhlet modifié) et des sites routiers expérimentaux en fonction du temps cumulé d'étude. La quantité d'eau mise en contact avec le déchet a été calculée à partir de la quantité de percolats récupérée dans un bac situé sous la sous-couche routière.

La comparaison des conditions de réalisation des essais de lixiviation en laboratoire avec celles établies pour des sites routiers met clairement en évidence la difficulté à extrapoler les résultats obtenus afin d'en déduire le comportement du matériau. En effet, les différences, en particulier hydrodynamiques entre une lixiviation dynamique en laboratoire de type Soxhlet modifiée, avec des débits de l'ordre de dizaines de l/kg et les scénarios de valorisation réels avec des rapports L/S atteignant à peine 1 l/kg de masse sèche en 3 ans de Lind *et al.* (2008), Lidelow et Lagerkvist (2007), rendent une extrapolation des résultats de laboratoire hasardeuse. De telles différences de temps de séjours induisent des différences dans les quantités de phases secondaires formées, dans l'obtention des équilibres et la dissolution des phases minérales.

L'auteur montre qu'aucun des essais de laboratoire employés dans cette étude n'est en mesure de reproduire les conditions de lixiviation du déchet sur site à l'exception de l'essai de pressage. Cet essai permet le prélèvement de la solution contenue dans le volume des pores du matériau, appelée l'eau interstitielle, par extraction à haute pression. La solution obtenue peut être considérée comme étant dans un état proche de l'équilibre avec les phases solides qui l'entourent, en raison du temps de contact liquide/solide important et des rapports surfaces réactives sur volumes de la phase liquide élevés. La composition de l'eau interstitielle peut donc apporter des indications pertinentes sur les minéraux à l'équilibre et donc ayant une influence sur le relargage élémentaire. L'essai consiste à introduire un matériau dans une cellule permettant initialement la mesure de la résistance des matériaux en compression.

Dans le cadre des travaux de Dabo, une pression de 50 MPa a été appliquée sur l'échantillon (teneur en eau : 13 %, surface : 33 cm², hauteur : 15 cm) et a permis d'extraire 30 % de la solution effectivement présente dans l'échantillon initial. Une autre technique, également employée dans la littérature par Barna *et al.* (2005), consiste à calculer les concentrations des fluides interstitiels en extrapolant les résultats obtenus à différents rapports L/S et de la capacité du sol à absorber l'eau (Water Absorption Capacity). Cette valeur est calculée à partir de la masse de matériau après 30 jours de lixiviation en continu (m_{30}), la masse de matériau sec (m_{0s}) et la masse d'espèces relâchées (f_s) (Réthy, 2001) :

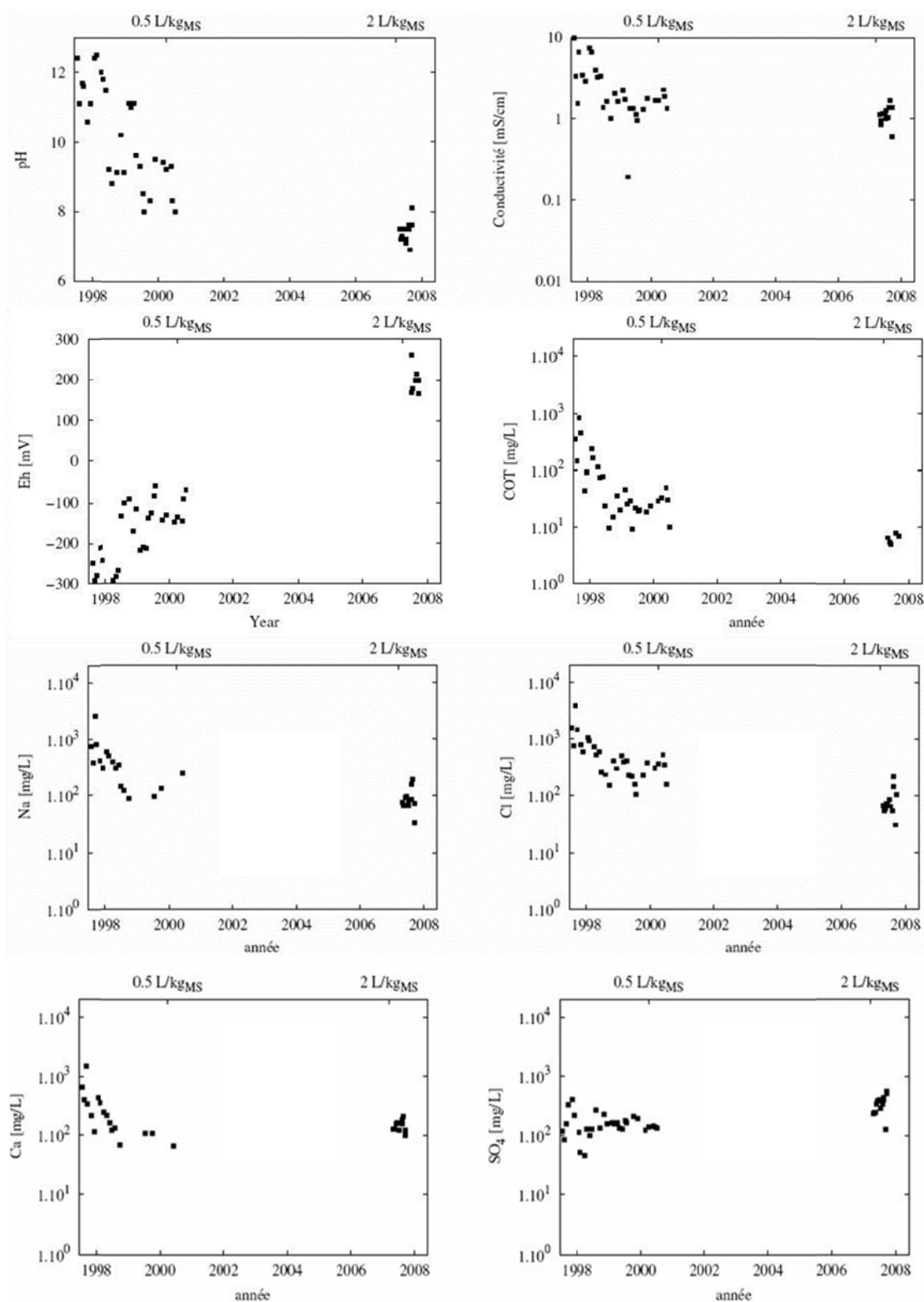
$$WAC = \frac{m_{30} + f_s - m_{0s}}{m_{0s}} \cdot 100 \quad (2)$$

Les résultats des analyses des lixiviats récoltés sur site montrent, sur les dix années d'exploitation, une faible influence des déchets de MIOM utilisés comme sous-couche routière sur les lixiviats, à l'exception de la première année d'utilisation où le lixiviat se révèle être très alcalin (pH≈12) (Figure 9) et chargé en espèces labiles (chlore, sodium). Les concentrations en calcium et sulfate diminuent également après 10 ans d'exploitation et sont associées à la déstabilisation des phases ettringitiques et du gypse. Enfin, les concentrations d'aluminium et des métaux sont divisées par 10 (Zn) voire 100 après 10 ans (Pb, Cu, Al). À partir de ces résultats, deux conséquences peuvent être extraites :

- les essais de lixiviation en batch avec un rapport L/S = 10 ne sont pas représentatives de l'impact environnemental d'un déchet. Le rapport L/S employé permet une détermination de la quantité d'espèces inorganiques libérées dans le milieu et, par conséquent, d'évaluer un potentiel polluant du déchet ;
- le relargage à partir du déchet est le plus important lors de la première année d'utilisation. Un critère pertinent d'évaluation serait donc la concentration des espèces polluantes dans les eaux interstitielles correspondant à cette période.

Une idée pourrait alors être d'utiliser la concentration dans le lixiviat pour des ratios L/S faibles, c'est-à-dire correspondant au premier lixiviat en contact avec le déchet, comme critère de classification du déchet (Susset et Grathwohl, 2011). La mise au point d'un tel essai est d'autant plus intéressante que le développement d'un modèle de prévision de l'impact environnemental d'un déchet reposerait dans ce cas sur deux paramètres à identifier :

- la concentration initiale des espèces dans l'eau interstitielle du déchet ;
- la cinétique de relargage des espèces.



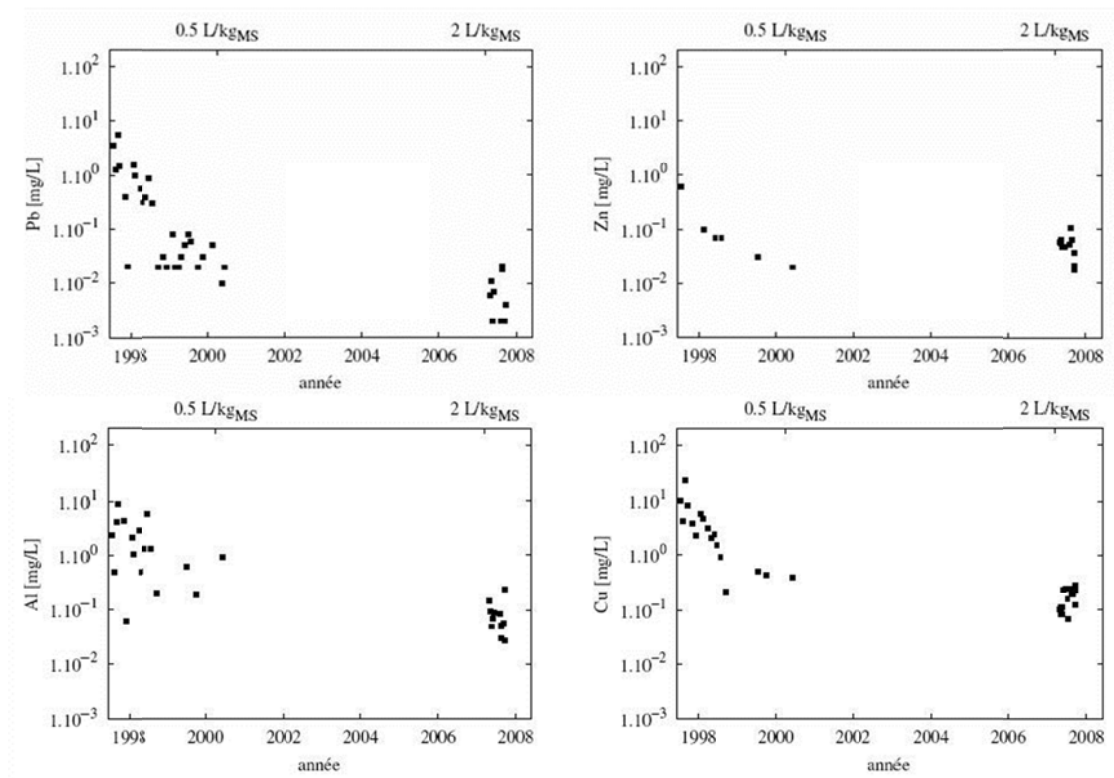


Figure 9: Évolution de la qualité des percolats routiers issus de la chaussée essai (sous couche de MIOM) pour Ca, SO₄, Al, Cu, Pb, Zn (Dabo et al., 2009).

Ce dernier point est également difficile à appréhender car fortement dépendant du comportement hydrométrique de l'eau en contact avec le déchet. En effet, les travaux de Dabo (2008) montrent qu'après 10 ans d'exploitation, la sous-couche routière composée de MIOM n'a été en contact qu'avec une quantité d'eau correspondant à un rapport L/S = 2. À partir des relevés pluviométriques, des volumes de lixiviat vidangé et des teneurs dans ceux-ci, il en déduit deux types de comportement hydrométrique :

- un écoulement lent des percolats à travers la sous-couche routière associé à un transport diffusif des espèces en solution. Le lixiviat est issu d'un écoulement gravitaire de l'eau interstitielle initialement contenue dans les déchets ;
- un écoulement rapide induit par un événement pluvieux important. Dans cette situation, le transport des espèces en solution est advectif.

L'importance de la qualité des lixiviats à faibles valeurs de ratio L/S est illustrée par les données de Guyonnet *et al.* (2008) et Guyonnet (2010, Annexe 2) qui montrent, sur la base d'expériences de lixiviation réalisées sur un même matériau (une cendre sous chaudière d'usine d'incinération des OM) et à différentes échelles (voir en Figure 10), que la concentration maximale mesurée augmente avec l'échelle expérimentale. Ceci est imputable au fait que pour une colonne de hauteur importante (dans ce cas 5 m), les premiers volumes de lixiviats émis par la colonne ont été en contact avec une quantité de déchets beaucoup plus significative que dans le cas de la colonne en laboratoire (0,3 m). Or ce sont les pics de concentration qui peuvent entraîner un

dépassement des objectifs de qualité dans le milieu (Figure 3). Ceci met en évidence une difficulté d'extrapolation de l'essai en laboratoire et souligne l'utilité de réaliser des essais en laboratoire à des échelles compatibles avec celle de mise en œuvre du matériau en conditions réelles.

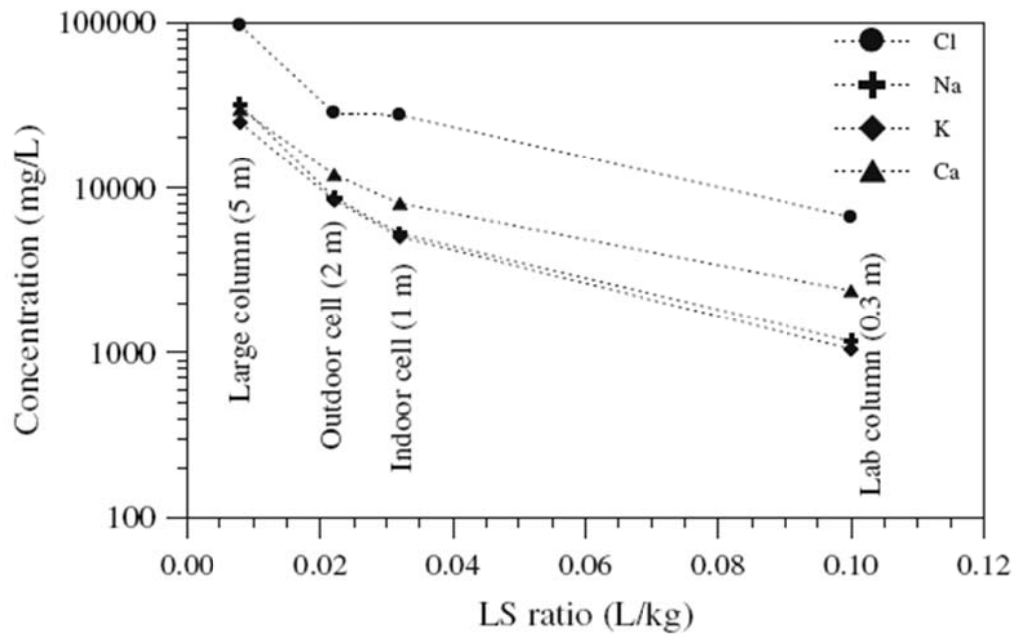


Figure 10 : Concentrations maximales observées lors d'expériences de lixiviation réalisées à différentes échelles (Guyonnet, 2010).

6. Interprétation quantitative des essais de lixiviation

Le relargage des polluants à long terme peut être estimé pour des cas spécifiques selon le site et le scénario de mise en œuvre envisagés lorsque des données environnementales et des informations liées à la géométrie (taux d'infiltration, géométrie de placement, etc.) sont disponibles. Pour cela, on peut utiliser des modèles qui tentent de reproduire le comportement du déchet. Le modèle sera développé à partir des valeurs issues des essais de lixiviation et des hypothèses de mécanismes de relargage des polluants. Il s'agit néanmoins d'un exercice délicat car, comme il a été dit précédemment, la lixiviation d'un matériau en contact avec un lixiviant fait intervenir de nombreux mécanismes (Figure 11) :

- diffusion des espèces provenant des pores (eau des pores ou interstitielle) ;
- dissolution de la surface du matériau ;
- réactions chimiques ;
- interactions avec la phase gazeuse (carbonatation).

Plusieurs modèles ont été développés :

- diffusion simple des espèces ioniques : il s'agit du modèle le plus simple basé sur la diffusion des espèces de l'eau interstitielle ;
- modèles d'advection-diffusion simples (par ex. Grathwohl et Susset, 2009) ;
- modèles couplés chimie-transport : ces modèles considèrent les interactions entre les espèces (par ex. Dijkstra *et al.*, 2008).

Les données nécessaires à la validation du modèle (concentration des espèces pour des L/S faibles et cinétique de relargage des polluants) ne peuvent être appréhendées uniquement par des essais de lixiviation statiques. En revanche, les essais de lixiviation en colonne, bien que ne reproduisant pas le même ratio liquide sur solide que dans la réalité, permettent d'appréhender l'aspect cinétique du relargage des espèces.

La question qui se pose alors est de déterminer dans quelle mesure les concentrations des polluants obtenus lors des essais expérimentaux en laboratoire sont transposables aux concentrations analysées sur site. Les données obtenues par Guyonnet *et al.* (2008) à différentes échelles suggèrent que, pour le cas des sels solubles, le ratio L/S permet une bonne corrélation entre les données (Figure 12). Cela n'est pas le cas pour les éléments réactifs étudiés par ces auteurs (Cr, Al) qui présentent un comportement influencé par des réactions d'oxydo-réduction contrôlées par des cinétiques de réaction. Dans ce cas, le comportement des éléments n'est pas contrôlé principalement par la quantité d'eau ayant traversé le déchet (et reflété par le ratio L/S), mais surtout par le temps durant lequel ont eu lieu les réactions d'oxydo-réduction.

La reproduction du comportement de tels éléments nécessite l'utilisation de modèles élaborés (voir exemple dans Guyonnet *et al.*, 2008), couplant mécanismes de transfert et réactions chimiques avec contrôles cinétiques.

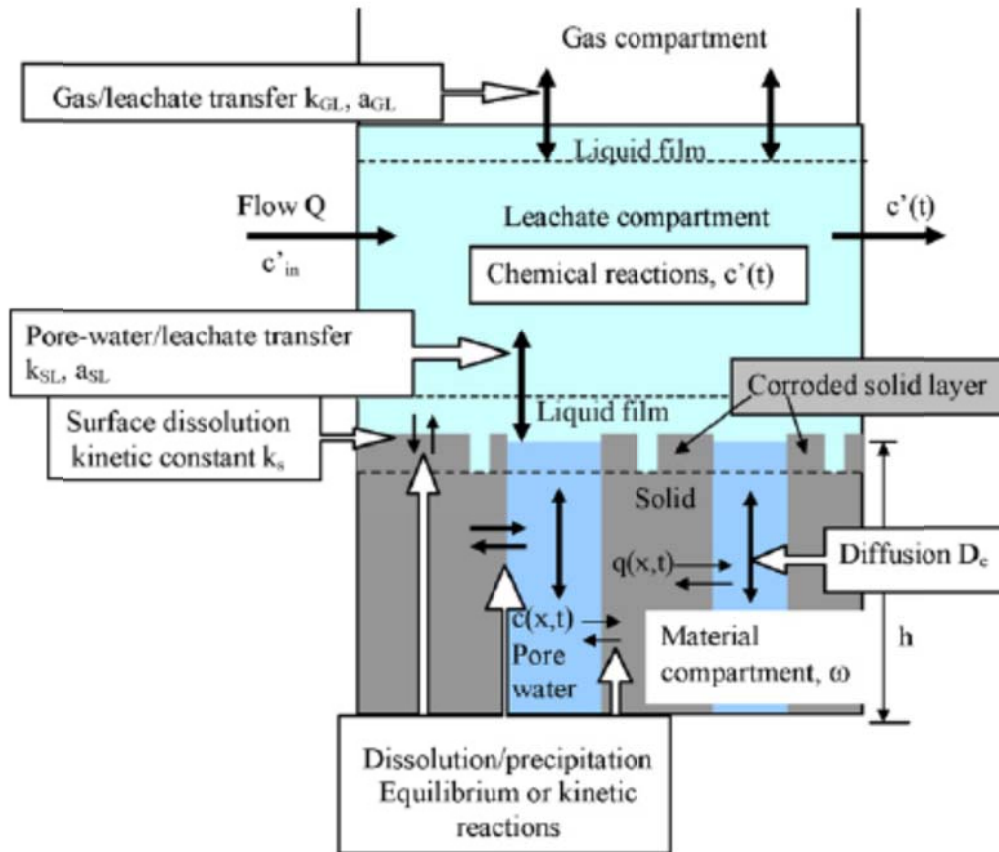


Figure 11 : Schéma des principaux mécanismes chimiques et physiques induit par la lixiviation d'un matériau (Tiruta-Barna, 2008).

Parmi les modèles simples utilisés dans la littérature pour reproduire des données mesurées de lixiviation dynamique, on pourra citer le modèle dit « exponentiel » (voir notamment Hjelm *et al.*, 2001) :

$$C(LS) = c_o \cdot e^{-k LS} \quad (3)$$

avec $C(LS)$ = concentration de l'élément étudié à la valeur LS considérée,

c_o = la concentration initiale (théoriquement à $LS = 0$),

k = facteur cinétique,

LS = la valeur du rapport L/S considéré.

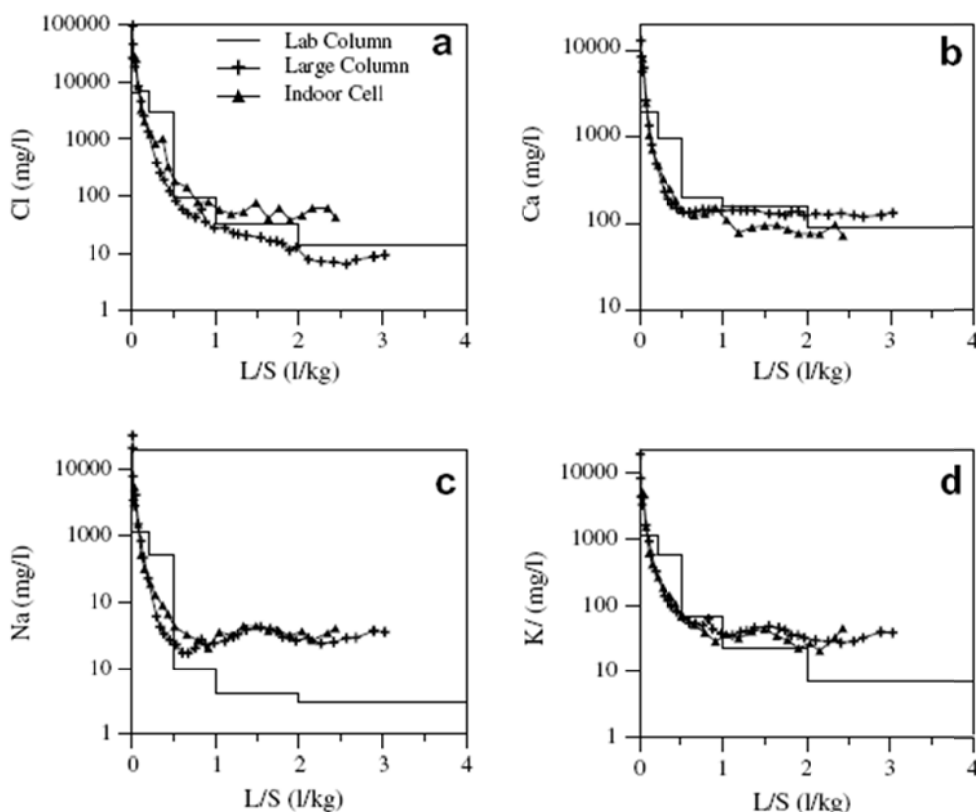


Figure 12 : Concentrations mesurées en fonction du ratio L/S mesurées lors d'expériences de lixiviation réalisées à plusieurs échelles (Guyonnet, 2008).

Comme il est montré en annexe de Guyonnet *et al.* (2008), ce modèle considère la colonne de percolation comme un « réacteur parfaitement agité ». Toute la masse mobilisable est supposée mise en solution dès le premier mouillage, ce qui donne la concentration initiale c_0 ; ensuite cette concentration est diluée (elle décroît) au fur et à mesure que la colonne est alimentée en eau (déionisée dans le cas de l'essai normalisé).

La principale limite du modèle exponentiel est qu'il constitue ce qu'on appelle un « modèle de calage » mais ne fournit pas de capacité prédictive. C'est le cas également du modèle proposé par Grathwohl et Susset (2009), dont la seule différence avec le modèle exponentiel est de prendre en compte le phénomène de transport 1-D, par advection et diffusion-dispersion, le long de la colonne. Les auteurs ont utilisé ce modèle pour reproduire les données mesurées de la Figure 13. Mais comme évoqué précédemment, il s'agit d'un simple « calage » de données mesurées. En effet, dans leur simulation, les auteurs « forcent » la concentration à $t = 0$ à être égale à $400 \mu\text{g/L}$ (c'est une condition imposée) et ensuite ils font varier les paramètres du modèle pour que la courbe simulée (bleue) passe par les points mesurés (losanges). Mais le principal objectif d'une modélisation « prédictive » est de permettre de passer des conditions de l'essai en laboratoire à d'autres conditions (en particulier celles correspondant à la réutilisation envisagée du matériau). Dans ce cas, une des

principales questions qui se pose est : « compte tenu du scénario de réutilisation prévu, quelle sera la concentration maximale observée dans le lixiviat émis par le matériau ? ». C'est en effet cette concentration maximale qui déterminera si oui ou non l'objectif de qualité sera respecté. Or, si les conditions de percolation changent, il est fort probable que la concentration initiale sera différente des 400 µg/L de la Figure 13. Cet argumentaire a fait l'objet d'un commentaire relatif à l'article de Grathwohl et Susset (Annexe 2).

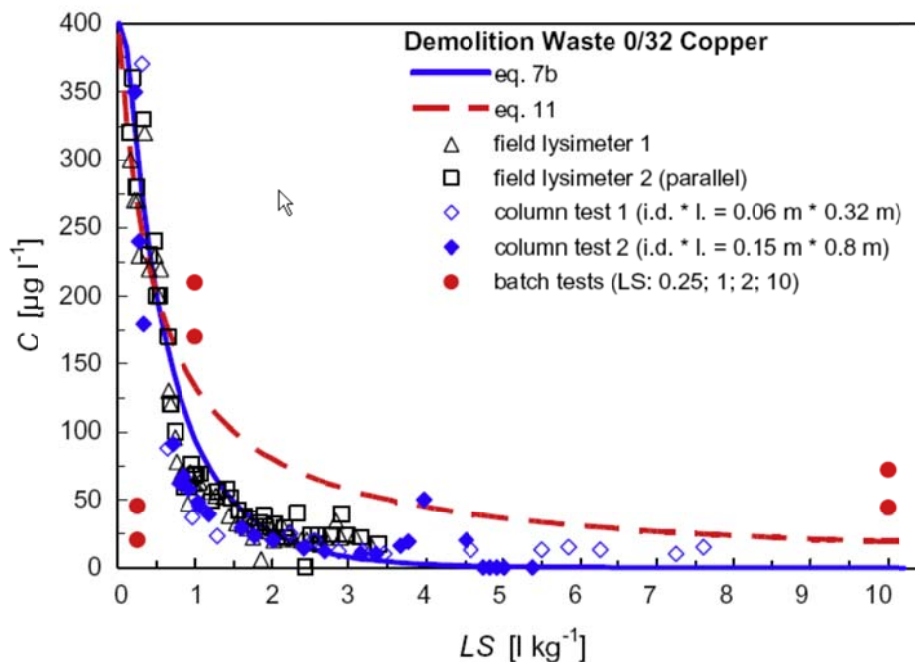


Figure 13 : Exemple de calage de données mesurées à l'aide d'un modèle analytique advectif-dispersif (Grathwohl et Susset, 2009).

Comme il a été dit précédemment, cette extrapolation des conditions de laboratoire aux conditions de terrain, pour une évaluation des risques spécifiques tenant compte du scénario de réutilisation, peut être réalisée à l'aide du ratio L/S dans le cas des sels solubles. Dans le cas des éléments réactifs cette utilisation du ratio L/S pose problème, notamment parce que leur comportement peut être influencé par des facteurs cinétiques. C'est ce qu'ont observé Guyonnet *et al.* (2008) dans le cas du chrome, où l'apparition en sortie de Cr(VI) d'une grande colonne, n'a été observée qu'une fois « passivée » (par oxydation) l'aluminium métal présent dans le matériau. En effet, tant que l'aluminium métal était actif, un couplage d'oxydo-réduction entre Cr et Al maintenait Cr à l'état de Cr(III) (peu mobile et peu toxique).

Pour le cas des sels solubles donc, la réalisation d'une colonne de percolation ascendante constitue sans doute à l'heure actuelle la méthode la plus pragmatique d'obtenir un « terme source » permettant une extrapolation à d'autres scénarios de percolation. Il suffit pour cela d'exprimer l'évolution des concentrations mesurées en fonction du ratio L/S , puis d'utiliser l'équation (1) présentée précédemment pour

transformer le ratio L/S en temps pour le scénario d'intérêt (en faisant varier les paramètres infiltration ; l et hauteur de la colonne de matériau ; h). Ce « terme source » peut ensuite être couplé avec un modèle de calcul du transfert des espèces dans le sous-sol et les eaux souterraines, pour évaluer le risque d'impact sur les eaux souterraines.

Cette approche est jugée préférable à l'utilisation de l'équation (4) ou du modèle de Grathwohl et Susset (2008) pour définir le terme source pour d'autres conditions que celles de l'essai en laboratoire. En effet, le pouvoir prédictif de ces outils est extrêmement limité et on peut considérer que l'essai de percolation en colonne, qui est une expérience réelle sur le vrai matériau, a un pouvoir prédictif bien supérieur.

Pour revenir au cas des éléments réactifs, l'idéal serait d'utiliser un modèle élaboré comme évoqué précédemment, mais il faut bien admettre que, compte tenu de la complexité des mécanismes mis en jeu, la maîtrise de tels outils est à la portée d'un nombre très limité de laboratoires et d'instituts. Aussi, dans un contexte opérationnel, il convient de privilégier l'extrapolation de mesures dynamiques, en adoptant les approches préconisées par les documents de référence idoines (ENV 12920, SETRA, 2010) qui consistent à réaliser des expériences de lixiviation dans des conditions qui se rapprochent le plus possible de celles de l'utilisation prévue pour le matériau.

7. Discussion et conclusions

Les essais de conformité, et notamment l'essai en batch (NF EN 12457 ; CEN, 2002), permettent une comparaison rapide et simple du potentiel de lixiviation d'un matériau par rapport à des critères définis (ex. : critères d'admission des déchets en décharges selon la décision du conseil 2003/33/CE). Les essais de lixiviation normalisés offrent l'intérêt d'être des essais reproductibles, pragmatiques et simples. Les teneurs des essais en réacteur fermé présentant un ratio L/S = 10 (NF EN 12457) sont comparés à des critères d'admission en décharge. Cependant ces essais présentent quelques inconvénients :

- l'utilisation d'essais statiques (batch) en tant que critères d'admission a un effet pénalisant dans la mesure où ces essais tendent à surestimer les valeurs de concentration comparées aux valeurs obtenues lors des essais de lixiviation en colonne (voir par exemple Grathwohl et Susset, 2009) ;
- la valeur de ratio L/S utilisée pour les essais statiques (10 L/kg) tend à fournir une information sur l'émission cumulée à très long terme, mais n'est pas du tout adaptée pour estimer un impact dans des conditions spécifiques car ce qui importe ce sont les concentrations les plus fortes, qui généralement surviennent dans les « jus » de premier « mouillage », donc à (très) faible ratio L/S ;
- l'essai de lixiviation en batch doit être vu comme un « test douanier » permettant d'orienter un matériau en vue de son utilisation ou son stockage, mais non comme un essai de comportement environnemental. L'enjeu dans ces conditions est de s'assurer que les modélisations ou mesures qui ont servi à définir les seuils d'acceptabilité avec lesquels sont comparés ces essais, soient en adéquation avec les véritables risques.

L'essai de percolation ascendante XP CEN ISO/TS 14405 (CEN, 2005) est à l'heure actuelle l'essai reproductible en laboratoire qui « simule » le mieux la dynamique de la lixiviation. Mais il souffre également d'inconvénients :

- La percolation est ascendante (pour éviter notamment les phénomènes de cheminements préférentiels), tandis que dans le milieu naturel, l'écoulement est vertical vers le bas. Cette différence fondamentale peut avoir un effet important sur les premiers lixiviats émis par une colonne. En effet, dans le cas de la percolation ascendante, il existe un effet d'homogénéisation, par diffusion, de la concentration lors du premier mouillage. Tandis que dans le cas d'une infiltration verticale et notamment pour le cas des sels solubles, l'eau d'infiltration « pousse » un front très chargé en sels. Ce phénomène peut contribuer à expliquer les concentrations très élevées en sels mesurées dans la grande colonne de 5 m par Guyonnet *et al.* (2008 ; jusqu'à 96 000 mg/L de Cl). Des phénomènes de cheminement préférentiels peuvent également influencer.
- L'écoulement est constant ; or dans la nature il est alterné : des périodes de mouillage alternent avec des périodes de séchage. Les effets de ces alternances sur la mobilisation d'éléments potentiellement polluants sont mal connus et relativement complexes à reproduire ou à simuler. Des « effets de chasse » après un épisode pluvieux sont parfois décrits (par ex., par Freyssinet *et al.*, 2002 avec augmentation de la conductivité et baisse du pH des lixiviats issus d'un tas de MIOM).

- L'écoulement est en milieu saturé, tandis qu'en situation réelle il est non-saturé. Cet état est à mettre en relation avec la remarque précédente d'un écoulement alterné (mouillage/séchage). L'état non-saturé peut avoir une influence sur les équilibres thermodynamiques qui régissent la solubilité des phases minérales porteuses des éléments potentiellement polluants.
- Dans l'état actuel des connaissances et notamment pour le cas des sels solubles, il semble que l'essai de percolation ascendante puisse être utilisé pour définir le « terme source » pour d'autres scénarios percolants, en utilisant le ratio L/S comme facteur de corrélation (voir section précédente). Néanmoins, l'extrapolation de l'essai en laboratoire à d'autres conditions de percolation (celles du scénario de réutilisation du déchet ou co-produit) peut être délicate dans le cas d'un changement d'échelle important. En effet, en raison notamment de l'effet de « lavage » évoqué précédemment, les premiers lixiviats émis par une colonne de déchet de hauteur conséquente auront tendance à être beaucoup plus chargés que ceux émis par une colonne de plus petites dimensions (par exemple 30 cm comme pour la colonne en laboratoire). Il paraîtrait donc pertinent de réaliser des colonnes de lixiviation expérimentales à des échelles qui sont en adéquation avec celles du scénario d'utilisation du matériau. Faute de quoi les concentrations dans les premiers rejets seront sous-estimées, de même que l'impact potentiel du matériau.

Un autre essai qui se révèle particulièrement utile pour la compréhension des mécanismes régissant le comportement à la lixiviation d'un matériau est l'essai pH-stat (CEN/TS 14997 ; CEN, 2006c). Cet essai revient à soumettre le matériau à divers « chocs » de pH et à observer la réponse du matériau en termes de concentrations en éléments mis en solution. Ce comportement est un indicateur de l'assemblage minéral qui contrôle la mise en solution de ces éléments. L'interprétation quantitative de l'essai, à l'aide d'un outil de modélisation géochimique, permet d'identifier les phases significatives, dès lors que l'analyse est menée conjointement à une caractérisation minéralogique du matériau. Faute de quoi, on peut très bien supposer comme significatives des phases minérales qui sont totalement absentes du matériau. C'est l'interprétation quantitative de cet essai qui permet à Guyonnet *et al.* (2005) d'identifier la Gibbsite microcristalline comme étant la phase minérale contrôlant la solubilité de l'aluminium (et par voie de conséquence du chrome) dans une cendre sous chaudière d'une usine d'incinération des ordures ménagères.

Il existe vraisemblablement un besoin de développement expérimental complémentaire pour permettre de mieux appréhender certaines caractéristiques du déchet. L'essai dit FMM (fraction mobilisable maximale) mériterait sans doute un examen approfondi pour déterminer dans quelle mesure il fournit des informations réellement pertinentes sur le potentiel mobilisable. Des progrès paraissent également nécessaires pour la détermination des concentrations dans les premiers lixiviats émis par un matériau soumis à la lixiviation. En effet, l'expérimentation se heurte à la difficulté de l'extraction de l'eau porale. Compte tenu de l'effet de « lavage » évoqué précédemment, la question se pose également de savoir si des essais simples de percolation *per descensum* ne mériteraient pas parfois d'être mis en œuvre, à des fins de comparaison.

8. Bibliographie

AFNOR (2000) - XP X30-410, Déchets – Essai de lixiviation d'un déchet solide massif granulaire. AFNOR, avril 2000.

Barna R., Rethy Z., Tiruta-Barna L. (2005) - Release dynamic process identification for a cement based material in various leaching conditions. Part I. Influence of leaching conditions on the release amount. *J. Environ. Manag.*, 74, p. 141-151.

Biochemical Engineering. New Brunswick, NJ, Rutgers, The State University of New Jersey, 216 p.

Blanc P. (2008) - Thermoddem : Sélection de propriétés thermodynamiques pour les principales espèces aqueuses et minérales porteuses de fer. Rapport final. BRGM/RP-56587-FR.

Blanchard C. (2000) - Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués. Thèse de doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

Bodénan F., Guyonnet D., Piantone P., Blanc Ph. (2010) - Mineralogy and pore water chemistry of a boiler ash from a MSW fluidized-bed incinerator. *Waste Management*, 30(7), p. 1280-1289.

Carter C.M., van der Sloot H.A., Cooling D. (2009) - pH-dependent extraction of soil and soil amendments to understand the factors controlling element mobility. *Eur. J. SoilSci.*, 60, p. 622-637.

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

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

CEN (2002c) - EN 12457-3. Caractérisation des déchets – Essais de conformité pour la lixiviation des déchets fragmentés et des boues – Partie 3 : essai en bûchée double avec un rapport liquide/solide de 2 l/kg et de 8 l/kg pour les matériaux à forte teneur en solide et une granularité inférieure à 4 mm (avec ou sans réduction de la granularité). Décembre 2002.

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

CEN (2005) - CEN/TS 14405. Caractérisation des déchets – Essais de comportement à la lixiviation – Essai de percolation à écoulement ascendant (-dans des conditions spécifiées). Juillet 2005.

CEN (2006a) - EN 12920. Caractérisation des déchets – Méthodologie pour la détermination du comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées. Mai 2006.

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

CEN (2006c) - XP CEN/TS 14997. Caractérisation des déchets – Influence du pH sur la lixiviation avec contrôle continu du pH. Décembre 2006.

Chaurand P. (2006) - Apport de la cristalochimie et de la spéciation du chrome et du vanadium à la modélisation de l'altération de granulats artificiels (sous-produits d'aciérie), thèse de doctorat. Géosciences de l'Environnement, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, 370 p.

Cohen B., Petrie J.G. (2005) - The application of batch extraction tests for the characterisation of solidified ferro alloy waste products. *J. Environ. Manage.*, 76, p. 221-229.

Dabo D., Badreddine R., De Windt L. et al. (2009) - Ten-year chemical evolution of leachate and municipal solid waste incineration bottom ash used in a test road site. *J. Hazard. Mater.*, 172, p. 904-913.

Dabo D. (2008) - Impact environnemental des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM) valorisés en technique routière : caractérisation, expérimentations multi-échelles et modélisation hydro-géochimique. Doctorat Hydrologie, hydrogéologie quantitatives, GEOSC- Centre de Géosciences, Paristech>ENSMP p. 262.

Dijkstra J.J., Meussen J.C.L., van der Sloot H., Comans R. (2008) - A consistent geochemical modelling approach for the leaching and reactive transport of major and trace elements in MSWI bottom ash. *Appl. Geochem.*, 23(6), p. 1544-1562.

Dijkstra J.J., van der Sloot H.A., Comans R.N.J. (2006) - The leaching of major and trace elements from MSWI bottom ash as a function of pH and time. *Appl. Geochem.*, 21, p. 335-351.

Ettler V., Piantone P., Touray J.C. (2003) - Mineralogical control on inorganic contaminant mobility in leachate from lead-zinc metallurgical slag: experimental approach and long-term assessment. *Mineralogical Magazine*, 67, p. 1269-1283.

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 Management* 22, p. 159-172.

Ferrari S., Belevi H., Baccini P. (2002) - Chemical speciation of carbon in municipal solid waste incinerator residues. *Waste Management*, 22, p. 303-314.

Garrabrants A.C. (1998) - Development and application of fundamental leaching property protocols for evaluating inorganic release from wastes and soils. Chemical and Biochemical Engineering. New Brunswick, NJ: Rutgers, The State University of New Jersey.

Garrabrants A.C., Kosson D.S. (2000) - Use of a chelating agent to determine the metal availability for leaching from soils and wastes. *Waste Management*, 20, p. 155-165.

Garrabrants A.C., Kosson T.T., Kosson D.S. (1997) - Development and application of fundamental leaching property protocols for evaluating release from wastes and soils. Final report. Rutgers, State University of New Jersey.

Ghosh A., Mukiibi M., Ela W. (2004) - TCLP underestimates leaching of arsenic from solid residuals under landfill conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 38, p. 4677-4682.

Grathwohl P., Susset B. (2009) - Comparison of percolation to batch and sequential leaching tests: theory and data. *Waste Management*, 29, p. 2681-2688.

Gupta S.K., Vollmer M.K., Krebs R. (1996) - The importance of mobile, mobilisable and pseudo total heavy metal fractions in soil for three-level risk assessment and risk management. *Sci. Total Environ.*, 178, p. 11-20.

Guyonnet D. (2010) - Comparison of percolation to batch and sequential leaching tests: Theory and data. *Waste Management*, 30, p. 1746-1747.

Guyonnet D., Bodéan F., Brons-Laot G., Burnol A., Château L., Crest M., Méhu J., Moszkowicz P., Piantone P. (2008) - Multiple-scale dynamic leaching of a municipal solid waste incineration ash. *Waste Management* 28, p. 1963-1976.

Guyonnet D., Bodéan F., Brons-Laot G., Burnol A., Crest M., Méhu J., Moszkowicz, Piantone P., Thomassin J.-F. (2005) - Projet LIMULE – Comportement à la lixiviation de cendres d'UIOM étudié à plusieurs échelles. Rapport final. BRGM/RP-54322-FR.

Halim C.E., Amal R., Beydoun D. et al. (2003) - Evaluating the applicability of a modified toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) for the classification of cementitious wastes containing lead and cadmium. *J. Hazard. Mater.*, 103, p. 125-140.

Hjelmar O., van der Sloot H.A., Guyonnet D., Rietra R., Brun A., Hall D. (2001) - Development of acceptance criteria for landfilling of waste: an approach based on impact modelling and scenario calculations, In: Christensen Th., Cossu R., Stegmann R. (Eds.), Proceedings SARDINIA – 2001, S. Margherita di Pula (Cagliari, Italy), 3, p. 711-721.

Hjelmar O. (1990) - Leachate from Land Disposal of Coal Fly-Ash. *Waste Manage. Res.*, 8, p. 429-449.

Hooper K., Iskander M., Sivia G. et al. (1998) - Toxicity characteristic leaching procedure fails to extract oxoanion-forming elements that are extracted by municipal solid waste leachates. *Environ. Sci. Technol.*, 32, p. 3825-3830.

Hu Y.Y., Hyks J., Astrup T. et al. (2008) - Effect of drying on leaching testing of treated municipal solid waste incineration APC-residues. *Waste Manage. Res.*, 26, p. 400-405.

Imyim A. (2000) - Méthodologie d'évaluation environnementale des déchets stabilisés/solidifiés par liants hydrauliques, thèse de doctorat, LAEPSI – INSA Lyon.

Janusa M.A., Bourgeois J.C., Heard G.E. et al. (1998) - Effects of particle size and contact time on the reliability of Toxicity Characteristic Leaching Procedure for solidified/stabilized waste. *Microchemical Journal*, 59, p. 326-332.

JOCE (2008) - Directive 2008/98/CE du Parlement Européen et du Conseil du 19 novembre 2008 relative aux déchets et abrogeant certaines directives. Journal Officiel de l'Union Européenne n° L312/3 du 22.11.2008.

JOCE (1999) - Directive 1999/31/CE du Conseil du 26 avril 1999 concernant la mise en décharge des déchets. Journal Officiel des Communautés Européennes, n° L 182 du 16/07/1999. Journal Officiel des Communautés Européennes, n° L 332 du 28/12/2000.

JOCE (2002) - Décision du Conseil Européen 2003/33/CE du 19 décembre 2002 établissant des critères et des procédures d'admission des déchets dans les décharges, conformément à l'article 16 et à l'annexe II de la directive 1999/31/CE, Journal officiel des communautés européennes, L 11 (16 janvier 2003), p. 27-49.

JOCE (2000) - Décision de la Commission no 2000/532/CE du 3 mai 2000 établissant une liste de déchets. Journal Officiel des Communautés Européennes, n° L 226 du 6/09/2000.

Kosson D.S., van der Sloot H A., Sanchez F. et al. (2002) - An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials. *Environ. Eng. Sci.*, 19, p. 159-204.

Lidelow S., Lagerkvist A. (2007) - Evaluation of leachate emissions from crushed rock and municipal solid waste incineration bottom ash used in road construction. *Waste Management*, 27, p. 1356-1365.

Ligia T.B., Radu B., Pierre M. et al. (2000) - Distributed mass transfer rate for modelling the leaching of porous granular materials containing soluble pollutants. *Chemical Engineering Science*, 55, p. 1257-1267.

Lind B.B., Norrman J., Larsson L.B. et al. (2008) - Geochemical anomalies from bottom ash in a road construction - Comparison of the leaching potential between an ash road and the surroundings. *Waste Management*, 28, p. 170-180.

Manceau A. (1995) - The Mechanism of Anion Adsorption on Iron-Oxides - Evidence for the Bonding of Arsenate Tetrahedra on Free Fe(o,oh)(6) Edges. *Geochim.Cosmochim.Acta*, 59, p. 3647-3653.

Meza S.L., Kalbe U., Berger W., Simon F.G. (2010) - Effect of contact time on the release of contaminants from granular waste materials during column leaching experiments. *Waste Management*, 30, p. 565-571.

Moszkowicz P. (2002) - Caractérisation de la mobilisation de polluants inorganiques présents dans les sols pollués – 2^e phase. RECORD. Étude n°00-0505/2A.

Moudilou E. (2000) - Cinétiques et mécanismes de relargage des métaux lourds présents en traces dans les matrices cimentaires. Thèse de doctorat. Université d'Orléans. 229 p.

NEN (2005a) - EA NEN 7371, 2005, Determination of the leaching characteristics of granular building and waste materials – leaching tests – determination of the availability of inorganic components for leaching – “the maximum availability leaching test”, based on a translation of the Netherlands normalization institute standard.

NEN (2005b) - EA NEN 7375, 2005, Determination of the leaching characteristics of moulded or monolithic building and wastes materials – leaching tests – determination of the availability of inorganic components with the diffusion test – “the tank test”, based on a translation of the Netherlands normalization institute standard.

Nordtest (1995a) - NT ENVIR 002. Solid Waste, Granular Inorganic Material: column test. Finlande.

Nordtest (1995b) - NT ENVIR 003, Granular Inorganic Material: availability Test. Finlande.

Nordtest (1998) - NT ENVIR 005. Granular Inorganic Material: compliance Batch Leaching Test, Finland.

Nordtest (1999) - NT ENVIR 006. Granular Inorganic Material: Oxidised Availability Test. Finland.

Paschke A., Wennrich R., Morgenstern P. (1999) - Comparison of 24 h and long-term pH (stat) leaching tests for heavy metal mobilization from solid matrices. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 27, p. 223-229.

Pedro G. (1964) - Contribution à l'étude expérimentale de l'altération géochimique des roches cristallines. Thèse Doct. État, Fac. Sc. Paris, 344 p.

Piantone P., Guyonnet D., Chateau L. (2007) - Workshop source term: from characterization to prediction (Atelier terme source : de la caractérisation à la prédiction). Rapport final. BRGM/RP-55500-FR.

Piantone P., Blanc Ph., Bodéan F. (2000) - Les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères. Un état de l'art. BRGM/RP-50589-FR, 113 p.

Réthy Z. (2001) - Étude du comportement à la lixiviation d'un matériau à base de liant hydraulique contenant des polluants solubles. Rôle des conditions de contact solide/liquide. Thèse de Doctorat, INSA-Lyon, France.

Robert M. (1970) - Étude expérimentale de la désagrégation du granite et de l'évolution des micas. Thèse Doct. État, Fac. Sc. Paris, 194 p.

Quevauviller P., van der Sloot H. A., Ure A. et al. (1996) - Conclusions of the workshop: Harmonization of leaching extraction tests for environmental risk assessment. *Sci. Total Environ.*, 178, p. 133-139.

SETRA (2010) - Guide méthodologique – Acceptabilité de matériaux alternatifs en techniques routières. Évaluation environnementale.

Susset B., Grathwohl P. (2011) - Leaching standards for mineral recycling materials - A harmonized regulatory concept for the upcoming German Recycling Decree. *Waste Manage.*, 31, p. 201-214.

Tiruta-Barna L. (2008) - Using PHREEQC for modelling and simulation of dynamic leaching tests and scenarios. *J. Hazard. Mater.*, 157, p. 525-533.

Townsend T., Jang Y.C., Tolaymat T. (2003) - A guide to the use of leaching essais in solid waste management decision making. Report: The Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management (March 2003).

Tsiridis V., Samaras P., Kungolos A. et al. (2006) - Application of leaching tests for toxicity evaluation of coal fly ash. *Environ. Toxicol.*, 21, p. 409-416.

US-EPA (1992) - Method 1311. Toxicity Characteristic Leaching Procedure. United States Environmental Protection Agency.

US-EPA (1990) - Method 1320. Multiple Extraction Procedure. United States Environmental Protection Agency.

Van der Sloot H.A., Kosson D.S., Hjelmar O. (2001) - Characteristics, treatment and utilization of residues from municipal waste incineration. *Waste Manage.*, 21, p. 753-765.

Van der Sloot H.A. (1996) - Developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert waste using laboratory leaching tests and field verification. *Waste Management*, 16, p. 65-81.

Van der Sloot H.A., Heasman L., Quevauviller Ph. (1997) - Harmonization of leaching/extraction tests. Elsevier.

Vitkova M., Ettler V., Sebek O. et al. (2009) - The pH-dependent leaching of inorganic contaminants from secondary lead smelter fly ash. *J. Hazard. Mater.*, 167, p. 427-433.

Wahlström M. (1996) - Nordic recommendation for leaching essays for granular waste materials. *Science of the Total Environment*, 178, p. 95-102.

Yan J., Baverman C., Moreno L. et al. (1998) - Evaluation of the time-dependent neutralising behaviours of MSWI bottom ash and steel slag. *Sci. Total Environ.*, 216, p. 41-54.

Yan J.Y., Moreno L., Neretnieks I. (2000) - The long-term acid neutralizing capacity of steel slag. *Waste Management*, 20, p. 217-223.

Zandi M., Russell N.V. (2007) - Design of a leaching test framework for coal fly ash accounting for environmental conditions. *Environ. Monit. Assess.*, 131, p. 509-526.

Zandi M., Russell N.V., Edyvean R.G.J. et al. (2007) - Interpretation of standard leaching test BS EN 12457-2: is your sample hazardous or inert? *Journal of Environmental Monitoring*, 9, p. 1426-1429.

Annexe 1

Liste de normes relatives aux essais de lixiviation des déchets solides et à l'analyse des éluats

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 essai 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 – vitrifiats 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 – vitrifiats silicates – 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 solification
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 ²⁻ ₄
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 CEN ISO/TS 21268-1	Déc. 2009	Qualité du sol - Modes opératoires de lixiviation en vue d'essais chimiques et écotoxicologiques ultérieurs des sols et matériaux du sol - Partie 1 : essai en bâchée avec un rapport liquide/solide de 2 l/kg de matière sèche
XP CEN ISO/TS 21268-2	Déc. 2009	Qualité du sol - Modes opératoires de lixiviation en vue d'essais chimiques et écotoxicologiques ultérieurs des sols et matériaux du sol - Partie 2 : essai en bâchée avec un rapport liquide/solide de 10 l/kg de matière sèche

N°	Date	Titre
XP CEN ISO/TS 21268-3	Déc. 2009	Qualité du sol - Modes opératoires de lixiviation en vue d'essais chimiques et écotoxicologiques ultérieurs des sols et matériaux du sol - Partie 3 : essai de percolation à écoulement ascendant
XP CEN ISO/TS 21268-4	Déc. 2009	Qualité du sol - Modes opératoires de lixiviation en vue d'essais chimiques et écotoxicologiques ultérieurs des sols et matériaux du sol - Partie 4 : essai de dépendance au pH avec ajout initial d'acide/base
XP X30-469	Mai 2005	Déchets solides - Essai de détermination en fonction du temps de la vitesse de transfert dans une solution aqueuse d'éléments constitutifs d'un matériau au contact de cette solution aqueuse de composition et de renouvellement spécifiés dans le cadre d'un scénario
NF EN 12920+A1	Nov. 2008	Caractérisation des déchets - Méthodologie pour la détermination du comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées
NF EN 12920/IN1	Nov. 2008	Caractérisation des déchets - Méthodologie pour la détermination du comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées
ISO 18772:2008	Fév. 2008	Qualité du sol - Lignes directrices relatives aux modes opératoires de lixiviation en vue d'essais chimiques et écotoxicologiques ultérieurs des sols et matériaux du sol
ISO/TS 21268-1:2007	Juillet 2007	Qualité du sol - Modes opératoires de lixiviation en vue d'essais chimiques et écotoxicologiques ultérieurs des sols et matériaux du sol - Partie 1 : essai en bâchée avec un rapport liquide/solide de 2 l/kg de matière sèche
ISO/TS 21268-2:2007	Juillet 2007	Qualité du sol - Modes opératoires de lixiviation en vue d'essais chimiques et écotoxicologiques ultérieurs des sols et matériaux du sol - Partie 2 : essais en bâchée avec un rapport liquide/solide de 10 l/kg de matière sèche

XP : norme expérimentale – PR : projet de norme

ASTM (American Society for Essaying and Materials)		
ASTM C1308-95	1995	Standard essay method for accelerated leach essay for diffusive releases from solidified waste and a computer program to model diffusive, fractional leaching from cylindrical waste forms
ASTM D4793-93	1993	Standard essay method for sequential batch extraction of waste with water
ASTM D4874-95	1995	Standard essay method for leaching solid material in a column apparatus
ASTM D5233-92	1992	Standard essay method for single batch extraction method from wastes
ASTM D5284-93	1993	Standard essay method for sequential batch extraction of waste with acidic extraction fluid
CGSB Canadian general standards board		
CGSB 164-GP-1MP		Leachate Extraction Procedure
DIN Deutsches Institut für Normung		
DEV-S4 (38-414	1994	Compliance essay for leaching of granular waste materials and sludge
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 essay
DIN EN 12457 (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)	1996	Characterization of waste – Methodology for the determination of 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 essay
NEN 7345	1996	Determination of leaching from monolithic construction materials and waste materials by means of a diffusion essay

Annexe 2

Commentaire relatif à l'article de Grathwohl et Susset (2009), *Waste Management*, 30, 1746-1747

Discussion

Comparison of percolation to batch and sequential leaching tests: Theory and data¹

Waste Management, 30, p. 1746-1747.

Dominique Guyonnet

BRGM, BP 36009, 3 av. C. Guillemin, 45060 Orléans Cedex, France

Abstract

This article constitutes a brief discussion of the article by Grathwohl and Susset (2009) on the interpretation of column and batch leaching tests. The objective of the discussion is to contribute to certain issues raised by the original article, with particular reference to data presented by Guyonnet *et al.* (2008) in this journal and cited by the authors.

Grathwohl and Susset (2009) provide an interesting contribution to the interpretation of column and batch leaching tests. Such tests are of increasing importance for the recycling of waste materials, especially in the context of the recent Waste Framework Directive (OJEU, 2008). For example in the case of mineral waste recycling in roadworks, the acceptability of such practice depends in particular on the leaching behaviour of the waste and potential threats for groundwater resources. The objective of this comment is to contribute to certain issues raised by Grathwohl and Susset, with particular reference to data presented in this journal (Guyonnet *et al.*, 2008) and cited by the authors.

Grathwohl and Susset show that the liquid-solid ratio (LS) is a useful normalisation parameter for comparing different dynamic leaching tests and propose that such tests can be interpreted using an analytical solution by Ogata and Banks (1961) of the one-dimensional advection-dispersion equation, expressed in terms of the LS ratio. Data presented in Guyonnet *et al.* (2008), measured on the boiler ash of a municipal solid waste incineration plant, also illustrate the utility of the LS ratio as a normalisation parameter in the case of non-reactive solutes such as soluble salts. For reactive constituents on the other hand, the data show that the LS ratio may fall short of providing a suitable correlation between testing conditions, as was observed for aluminium and chromium (see Figs. 6b and 6d of Guyonnet *et al.*, 2008 and additional data in Guyonnet *et al.*, 2005 and Bodéan *et al.*, 2010), which showed a coupled behaviour due to redox reactions. So long as metal aluminium was available for oxidation, chromium was in its reduced (trivalent) immobile state, but after a sufficient amount of time, the metal aluminium was passivated and chromium started to appear in its hexavalent and mobile state. Expressing concentrations as a function of LS ratio did not provide a correlation between different column experiments, because leaching behaviour was controlled in particular by passivation kinetics and reactant availability rather than by the amount of water that had flowed through the columns. It was shown

¹Grathwohl, P., Susset, B., Waste Management 29: 2691-2688

that the measured data could be matched with a coupled chemistry and transport model using the redox kinetic model of Astrup *et al.* (2005). These data suggest that the statement of Grathwohl and Susset according to which: *“Both theory and data indicate that leaching behaviour is independent of duration and physical dimensions of the leaching tests.”*, should be qualified to account for the fact that it may not apply to certain reactive constituents.

While the authors do state in section 1 that: *“(their) treatment is limited to equilibrium sorption/desorption and does not account for complicating factors (e. g. chemical reactions, non-linear or competitive sorption, etc.)”*, they also state, with reference to leaching data for copper, sulphate, chloride and polycyclic aromatic compounds, that (section 3.1): *“It should be noted, that the fitting parameters shown in Table 1 (K_d and α/x) lump together all processes which are not accounted for in the analytical solution. This is for example non-equilibrium sorption/desorption, which would lead to an apparent K_d , non-linear sorption with Freundlich exponents less than 1 and slow desorption, both leading to extended tailing and increased dispersion”*. Therefore the authors suggest that, even though “complicating factors” are not taken into account, the proposed analytical solutions can nevertheless be applied, as the resulting fitting parameters may somehow encompass these factors. This raises the issue of the purpose of the proposed interpretation tools. Is it to provide a means of simply fitting measured data or else to provide predictive capability whereby fitting parameters for one measured data set enables to fit another data set measured under different conditions (scale, flowrate, etc.)?

Even for non-reactive constituents such as soluble salts, data from Guyonnet *et al.* (2008) showed that measured peak concentrations may depend largely upon the length of the leached waste column. The peak concentrations measured at low values of LS , from Table 4 of Guyonnet *et al.* (2008), are plotted in Fig. 1 below for four soluble constituents. It is seen, particularly for chloride and in the case of the large percolation column (5 meters), that concentrations corresponding to the first measurable LS ratios at the outlet of the column (0.008), are very high due to the large amount of mobilisable mass that was in contact with the collected fluid. Such high concentrations were not “predicted” by the upward-flow laboratory column because the first measurable LS values were on the order of 0.1. Yet high concentrations at very low LS ratios could be relevant in terms of risks for groundwater in certain percolation scenarios (CEN, 1998). This raises the issue of extrapolating the results of laboratory column tests to very low values of LS which may have significance for specific percolation scenarios.

Simple analytical tools such as the Ogata-Banks solution may often not be sufficient to provide the level of predictive capability required in a context of groundwater risk assessment. This solution has been extensively used in the field of hydrogeology to fit the results of column tracer tests and thus obtain estimates of longitudinal dispersivity coefficients. But the Ogata-Banks solution reproduces a common assumption in classical hydrogeology, i.e., that the source concentration is known and is set as a boundary condition. Note for the purpose of clarity that unlike the classical notation of the Ogata-Banks solution, where C_0 is the constant source concentration at the inflow boundary, C_0 in Grathwohl and Susset is the initial concentration in the column

following equilibration of the first wetting fluid, while the constant concentration at the inflow boundary is taken as equal to zero. The authors recommend that (section 2.1) C_o “has to be calculated from the initial solids concentration accounting for the solute mass transferred into the first pore volume of water”, but do not provide any indications regarding how this should be done in practice. One might assume that initial concentration in the solids ($C_{s,ini}$; Eq. 4), can be related to a maximum available fraction (see the Dutch Availability Tests; NEN 7341). However, Eq. (4) contains some very strong hypotheses; e.g., that if all available constituent is not in solution following pre-equilibration, it is due to the presence of an adsorbed phase (i.e., no solubility-control).

It appears that values of C_o used in Fig. 5 of Grathwohl and Susset, or Fig. 7 where concentration is normalized with respect to C_o , are specified by the user in order to match the measured data. But in a context of mineral waste recycling, the primary question is: “as water percolates through the waste body, what will be the maximum concentration in the leachate leaving the waste?”. In most cases this maximum will occur at the very early stages of leaching. The question as to how concentration will decrease over time is of secondary importance because the peak concentration has the strongest influence on compliance with respect to a groundwater quality objective at some point located down-gradient from the waste body. Once this peak concentration has occurred, how fast the concentration decreases will influence the tail of the groundwater concentration breakthrough curve, but there are as yet no regulations on concentration tails at points of compliance.

It could be argued that if a leaching test interpretation method consists in fixing the starting point (C_o) and then finding a set of parameters (e.g. K_d) that provides an adequate match with the measured data, then the Ogata-Banks solution does not provide increased predictive capability compared to the classical exponential equation; $C = C_o \exp(-kLS)$, the difference between the two models being that the exponential model considers the column as a perfectly stirred reactor, while the Ogata-Banks solution accounts for solute dispersion during migration along the column. But dispersion within the column is a mechanism of secondary importance compared to other mechanisms such as solubility-control, redox or pH-dependence, unsaturated flow, double-porosity, etc.

Considering the limited predictive capability of simplified models with respect to the leaching behaviour of waste materials, a possible approach in a context of groundwater risk assessment, at least for non- or moderately-reactive constituents, might be to use waste material-specific statistically-representative concentration curves expressed in terms of LS , as “type curves” (H. van der Sloot, *pers. comm.*). For a given percolation scenario, the LS window would be transformed into a time window, based on Eq. (6) of Grathwohl and Susset and the resulting concentration versus time could be used as a boundary condition for a groundwater contaminant transport model. This approach would require an increased effort at an international level to compile waste material-specific dynamic column test data.

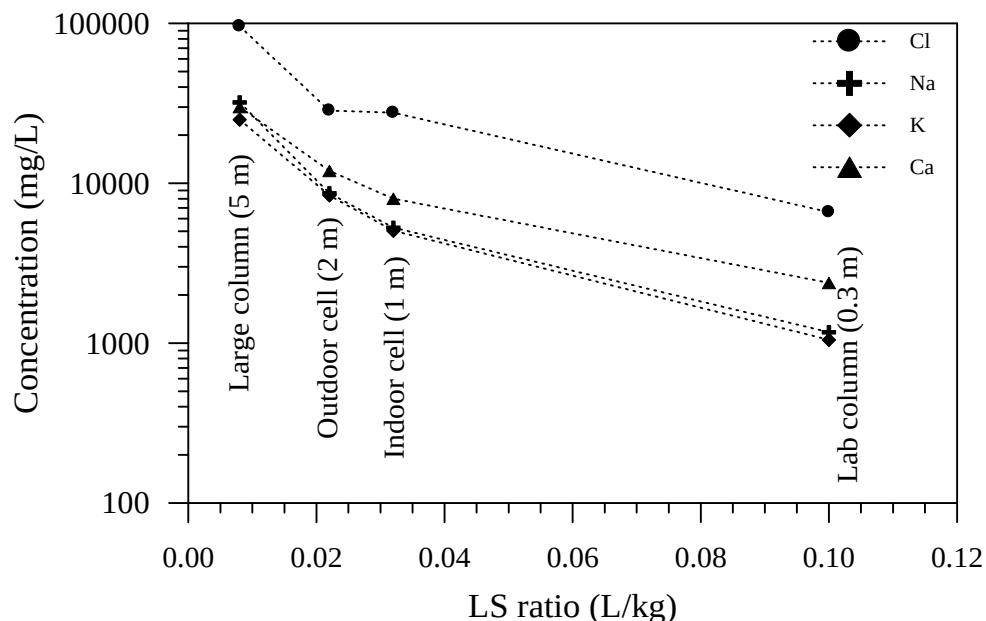


Fig. 1. Maximum measured concentrations and corresponding LS ratios, observed during several column leaching experiments performed on the same material at different scales (column dimensions indicated in brackets). Data from Table 4 of Guyonnet *et al.* (2008)

References cited

Astrup T., Rosenblad C., Trapp S., Christensen T.H. (2005) - Chromium Release from Waste Incineration Air-Pollution-Control Residues. *Environ. Sci. Technol.*, 39(9), p. 3321 -3329.

Bodéan F., Guyonnet D., Piantone P., Blanc Ph. (2010) - Mineralogy and pore water chemistry of a boiler ash from a MSW fluidized-bed incinerator. *Waste Management* (accepted).

CEN (1998) - Characterization of waste – methodology for the determination of leaching behaviour of waste under specified conditions. ENV 12920. Committee for European Normalization, CEN/TC292/WG6.

Grathwohl P., Susset B. (2009) - Comparison of percolation to batch and sequential leaching tests: Theory and data. *Waste Management*, 29, p. 2681-2688.

Guyonnet D., Bodéan F., Brons-Laot G., Burnol A., Château L., Crest M., Méhu J., Moszkowicz P., Piantone P. (2008) - Multiple-scale dynamic leaching of a municipal solid waste incineration ash. *Waste Management* 28, p. 1963-1976.

Guyonnet D., Bodéan F., Brons-Laot G., Burnol A., Crest M., Méhu J., Moszkowicz P., Piantone P., Thomassin J.-F. (2005) - Projet LIMULE. Comportement à la lixiviation de cendres d'UIOM étudié à plusieurs échelles. *Project LIMULE. Leaching behaviour of a MSW incineration ash examined at different scales.* Final Report, BRGM/RP-54322-FR, Orléans, France (in French), <http://www.brgm.fr/publication>.

Ogata A., Banks R. (1961) - A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media. US. Geol. Surv. Prof. Pap., 411-A.

OJEU (2008) - Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives. Official Journal of the European Union, L 312, 22.11.2008.



Centre scientifique et technique
Service environnement industriel et procédés innovants
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34