

RAPPORT D'ÉTUDE 08/04/2014 N°INERIS-DRC-13-136138-11331A

Paramètres de transferts de polluants dans les sols et les eaux souterraines Evolution de la base de données SORP-BIO pour des substances inorganiques



maîtriser le risque pour un développement durable

Paramètres de transferts de polluants dans les sols et les eaux souterraines

Evolution de la base de données SORP-BIO pour des substances inorganiques

Rapport réalisé pour le Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie (MEDDE).

Liste des personnes ayant participé à l'étude : F. Quiot et G. Palaia (INERIS), AMPHOS 21.

PRÉAMBULE

Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Fabrice QUIOT	Roger REVALOR	Martine RAMEL
Qualité	Ingénieur de l'unité « Comportement des contaminants dans les sols et les matériaux »	Responsable de l'unité « Comportement des contaminants dans les sols et les matériaux »	Responsable du pôle "Risque et technologies durables" Direction des Risques Chroniques
Visa	Equie	de y	Rames

TABLE DES MATIÈRES

RE	SUME	5
1.	CONTEXTE ET OBJECTIF	7
2.	RAPPELS THEORIQUES	8
2.1	1 Le phénomène de sorption des ETM	8
2.2	2 Quantification de l'adsorption des ETM	9
2.3	3 Mise en œuvre du « modèle Kd » et limites d'utilisation	12
3.	BASE DE DONNEES SORP-BIO COMPETEES POUR LES ETM	13
3. 3.′	BASE DE DONNEES SORP-BIO COMPETEES POUR LES ETM 1 Structure de la base de données	13 13
3. 3.2 3.2	BASE DE DONNEES SORP-BIO COMPETEES POUR LES ETM 1Structure de la base de données2Définition des champs	13 13 15
3. 3.2 3.2	 BASE DE DONNEES SORP-BIO COMPETEES POUR LES ETM Structure de la base de données Définition des champs Domaines de variation 	13 13 15 19
3. 3.2 3.3 RE	 BASE DE DONNEES SORP-BIO COMPETEES POUR LES ETM 1 Structure de la base de données 2 Définition des champs 3 Domaines de variation FERENCES 	13 13 15 19 23

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Processus d'adsorption sur une montmorillonite (smectite)	(a)
Formation d'une liaison covalente (b) Echange d'ions ETM en solution	9
Figure 2 : Représentation schématique des différentes isothermes d'adsorption	10
Figure 3 : Domaine de variation - coefficient d'adsorption Kd (L/kg)	20
Figure 4 : Domaine de variation - coefficient d'adsorption KL (L/kg)	21
Figure 5 : Domaine de variation - coefficient d'adsorption KF (L/kg)	22

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Informations sur les champs	. 14
Tableau 2 Valeurs possibles pour les champs « liste »	. 18
Tableau 3 : Unité pour les paramètres Kd, KL, KF, Cmaxsorb et la concentra initiale en FTM	tion 19
	. 10

<u>RESUME</u>

Ce rapport présente une évolution de la base de données SORP-BIO développée par l'INERIS en 2008. En l'état actuel, celle-ci intègre des données bibliographiques relatives à des paramètres permettant d'évaluer le transfert de polluants organiques dans les sols et les eaux souterraines, le coefficient de partage sol-eau et le temps de demi-vie, pour certains Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et COHV (Composés Organiques Halogénés Volatils).

Dans le cadre d'une caractérisation, l'acquisition de ces paramètres s'avère souvent délicate, coûteuse et longue. Dans ces conditions, le recours à la littérature est une solution envisageable en première approche, en fonction du contexte et des enjeux. L'intérêt de cette base de données est donc de mettre à disposition des paramètres mais également les conditions d'obtention. Ainsi, lorsque le contexte de l'étude est similaire à celui pour lequel la valeur a été estimée (conditions redox, lithologie, teneur en carbone organique...), ce recueil de données a comme finalité :

- de déterminer qualitativement si les mécanismes d'adsorption et dégradation sont potentiellement à l'œuvre sur le site étudié ;
- · d'obtenir une donnée d'entrée pour un modèle de transfert.

Suite aux récents travaux auxquels l'INERIS a participé (CAPHEINE et gestion des terres excavées), le choix a été fait de compléter cette base de données par des valeurs de K_d relatifs aux principaux Eléments Traces Métalliques (ETM). Ce nouvel outil est sous format Excel et concerne les éléments suivants : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le zinc (Zn).

La base de données SORP-BIO dans son ensemble, organiques et inorganiques, est accessible depuis le site TRANSPOL (<u>http://www.ineris.fr/transpol/</u>) et le site de l'INERIS.

AVERTISSEMENT

Il appartient à l'utilisateur de sélectionner les données de manière pertinente et critique, selon le cas étudié. Il est recommandé de consulter les données relatives au contexte (type de sol, type de milieu, conditions d'oxydo-réduction, etc) avant de sélectionner les valeurs de paramètres. Il convient de ne pas utiliser une valeur moyenne mais plutôt de sélectionner un domaine de variations dont on aura démontré par un traitement critique et rigoureux des données disponibles sur le milieu concerné qu'il intègre bien la variabilité susceptible d'être rencontrée. Ce domaine de variations sera utilisable éventuellement pour des tests de sensibilité.

Par ailleurs, la base de données n'est pas exhaustive. L'utilisateur pourra d'ailleurs contacter les auteurs si il a connaissance de références intéressantes ne figurant pas dans la base de données et pouvant y être ajoutées. Les informations présentées ici sont basées sur l'état de l'art et les connaissances actuelles.

Les auteurs de la base de données ne peuvent en aucun cas être considérés comme responsables d'un usage inapproprié ou abusif des données qu'ils mettent à disposition. En particulier, les publications scientifiques n'ont pas fait l'objet d'analyses critiques.

1. CONTEXTE ET OBJECTIF

Depuis 2008, l'INERIS a constitué une base de données relative à des paramètres permettant d'évaluer le transfert de polluants organiques dans les sols et les eaux souterraines, les aquifères : SORP-BIO (Rollin, 2009). Ces paramètres, le coefficient de partage sol-eau et le temps de demi-vie, sont liés aux mécanismes de sorption (adsorption) et de dégradation, en effet :

- le coefficient de partage sol-eau (de type K_d), permet d'estimer le retard affectant le transport de masse dans les eaux souterraines ;
- le temps de demi-vie (T_{1/2}), permet d'intégrer, à l'équation du transport de masse dans les eaux souterraines, la (bio) dégradation.

L'acquisition de ces paramètres s'avère souvent délicate, coûteuse et longue. Ainsi le recours à la littérature est une solution envisageable en première approche, en fonction du contexte, des enjeux. L'intérêt de cette base de données est donc de mettre à disposition des paramètres mais également les conditions d'obtention. Ainsi, lorsque le contexte de l'étude est similaire à celui pour lequel la valeur a été estimée (conditions redox, lithologie, teneur en carbone organique...), ce recueil de données pourra permettre de déterminer qualitativement si les mécanismes d'adsorption et dégradation sont potentiellement à l'œuvre sur le site étudié ou encore d'obtenir une donnée d'entrée pour un modèle de transfert (analytique ou numérique, cf. Quiot, 2008). Cette base de données créée en 2008 a été mise à jour en 2009.

L'INERIS a réalisé une synthèse bibliographique pour les 16 HAP retenus comme prioritaires par l'agence environnementale américaine (US-EPA) et pour certains COHV. La base de données de 2009 fonctionne sous Access 2003 et ses versions ultérieures. L'ensemble de ces documents peut être téléchargé depuis le site TRANSPOL, à l'adresse suivante : <u>http://www.ineris.fr/transpol/</u>.

Suite aux travaux auxquels l'INERIS a participé récemment, dans le cadre du projet CAPHEINE et de la gestion des terres excavées, le choix a été fait de compléter cette base de données par des valeurs de K_d relatives aux principaux Eléments Traces Métalliques (ETM, c'est-à-dire métaux et métalloïdes). Ce nouvel outil est sous format Excel, plus simple d'accès.

Une recherche bibliographique a été menée début 2013 sur les éléments suivants : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le zinc (Zn).

Rappelons que différents mécanismes affectent la migration des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines (Rollin & Quiot, 2006) : la sorption (ou adsorption), la précipitation/dissolution, la co-précipitation, la complexation aqueuse incluant les réactions rédox, la complexation avec des colloïdes et l'activité bactérienne.

La recherche a concerné prioritairement le mécanisme d'adsorption mais des informations ont également été trouvées sur d'autres mécanismes et en particulier la complexation. Ces mécanismes s'avèrent très différents, et l'objectif prioritaire étant l'adsorption, la base de données ne présente que succinctement la complexation en mentionnant son existence et en donnant pour information le minéral impliqué. La recherche menée sur les aquifères a également été étendue à d'autres milieux comme les sédiments pour lesquels de nombreuses données ont été trouvées.

2. <u>RAPPELS THEORIQUES</u>

L'INERIS a rédigé en 2006 un rapport dédié aux ETM et au transfert de ces substances inorganiques dans les sols et les eaux souterraines. Le lecteur pourra s'y reporter pour plus d'informations et en particulier pour ce qui concerne les principales caractéristiques physico-chimiques des métaux et des métalloïdes ainsi que leur comportement dans l'environnement (rapport à télécharger sur le site du MEDDE ou via <u>http://www.ineris.fr/transpol/</u>).

2.1 LE PHENOMENE DE SORPTION DES ETM

Le terme générique de sorption peut désigner différentes réactions (dont l'adsorption, l'absorption...) lorsque seule l'existence d'une « liaison » entre un élément (ou une molécule) et une surface est connue, sans plus de détails.

Sposito (1986), défini l'adsorption comme « l'accumulation de matière à l'interface entre la phase aqueuse et un adsorbant solide sans formation d'un arrangement moléculaire tri-dimensionnel ». Mais Zhu (2002a) met en avant le fait que dans le domaine de l'hydrogéologie, le terme de sorption est souvent employé comme synonyme de celui d'adsorption ; en effet, les hydrogéologues parlent d'isothermes de sorption quand les chimistes parlent d'isothermes d'adsorption.

L'adsorption décrit le processus de fixation de matière sur des surfaces minérales. Bien que des interactions physiques de Van der Waals soient également possibles, ce terme décrit principalement la fixation par liaison chimique. C'est un processus limité par la surface spécifique du solide disponible, il diffère de la précipitation par le fait que l'élément métallique ne forme pas de nouvelle phase solide en trois dimensions. De plus, l'adsorption est considérée comme un processus réversible (d'où la notion d'effet retard).

Différentes variables affectent l'étendue de l'adsorption des ETM. Ces variables comprennent le pH, la concentration, la charge, la présence de cations majeurs concurrents¹, la spéciation aqueuse, l'aire disponible, la densité locale du solide, etc. La variable la plus étudiée dans les analyses d'adsorption est le pH. Notons que les surfaces du sol portent une charge nette négative ou positive selon la nature du sol et son pH.

Deux grandes catégories de processus d'adsorption, ou modes d'adsorption, peuvent être distinguées :

- adsorption par formation d'une liaison covalente entre le métal et les groupes –OH terminaux de la surface du solide ;
- adsorption par échange d'ions.

La première catégorie prédomine dans les solides dont les surfaces présentent des groupes –OH (groupe hydroxyde) terminaux. La seconde catégorie prédomine dans les solides qui possèdent des sites d'échange, principalement les argiles.

¹ Du fait du nombre de sites disponibles, la sorption des ETM diminue lorsque la teneur en cations majeurs augmente (Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺...).

La Figure 1 illustre ces deux processus se produisant sur une structure argileuse. En l'occurrence, ils peuvent coexister pour des solides qui présentent des groupes –OH terminaux et des sites d'échange.



Figure 1 : Processus d'adsorption sur une montmorillonite (smectite) (a) Formation d'une liaison covalente (b) Echange d'ions ETM en solution

2.2 QUANTIFICATION DE L'ADSORPTION DES ETM

Différents modèles ont été développés dans le but de simuler le phénomène d'adsorption. Ces modèles peuvent être classés en deux catégories, à savoir :

- Modèles empiriques, basés sur les isothermes d'adsorption parmi lesquels « le modèle K_d ».

Ils ont l'avantage d'être simples à mettre en œuvre sous forme de programmes informatiques, leur principal inconvénient étant que l'adsorption est supposée constante sur toute la gamme des conditions géochimiques.

• *Modèles mécanistes (ou mécanistiques)*, modèles d'échange d'ions ou de complexation de surface.

Leur avantage est qu'ils incorporent la variabilité géochimique du système mais leur principal inconvénient réside dans la diversité des paramètres nécessaires à leur mise en œuvre.

Modèles empiriques

Les différentes isothermes d'adsorption (cf. Figure 2) sont des courbes illustrant la relation entre les concentrations en phase solide et en phase liquide. Cette relation est établie dans des conditions expérimentales précises, notamment de pH, de température et de force ionique.



Concentration en élément en phase liquide [mg/l]



Isotherme linéaire

Dans le cas d'une isotherme linéaire, la concentration de soluté adsorbé est considérée comme directement proportionnelle à la concentration dissoute à l'équilibre. Le coefficient de partition ou de partage, K_d , peut être déterminé directement par la relation :

$$K_d = \frac{C_{M,ads}}{C_{M,aq}}$$

- $C_{M,ads}$: concentration en élément en phase solide [mg/kg],
- $C_{M,aq}$: concentration en élément en phase liquide [mg/l].

Cette relation est applicable à la description des réactions d'adsorption. Sa formulation mathématique simple permet d'introduire le terme K_d dans des modèles de transport (Schweich et Sardin, 1986). Cependant, le domaine d'application de cette relation est limité aux conditions physico-chimiques du milieu (Sigg *et al.*, 1994).

Le coefficient de retard (constant) affectant le transport peut être calculé par l'application de la formule suivante (Fetter, 1993) :

$$R = 1 + [d(1-n)/n] K_d$$

- d : densité [kg/l],
- n : porosité totale [-],
- K_d: coefficient de partage sol-eau, lié à l'adsorption d'une substance dissoute sur la matrice ou les particules solides du sol [l/kg].

Dans le cas de pollution souterraine, le coefficient de partage sol-eau (K_d) caractérise le rapport entre la concentration en substance polluante adsorbée au niveau de la matrice du milieu récepteur et la concentration en substance polluante dissoute dans les eaux souterraines.

Ce type de modèle dit « modèle K_d » repose sur les hypothèses suivantes :

- § les solutés sont présents à de faibles concentrations (rarement le cas sur un site pollué par des éléments métalliques),
- le système est en équilibre,
- **§** la réaction est réversible,
- **§** la température est constante,
- § il n'y a pas de compétition entre espèces pour un site particulier,
- Ia quantité de sites de surface occupés par des ETM est très faible et n'influe pas sur le comportement des autres sites,
- il y a une seule espèce d'un élément métallique donné en solution et ce soluté présente un comportement idéal en solution.

Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir (1918) a été initialement développé pour décrire les mécanismes à l'interface gaz-solide. Par analogie, il est également utilisé pour décrire les mécanismes à l'interface liquide-solide.

L'isotherme de Langmuir inclut un terme représentant la quantité maximale de l'élément métallique qui peut être adsorbée. Dans les systèmes obéissant à l'équation de Langmuir, $C_{M,ads}$ s'approche d'une fonction linéaire de $C_{M,aq}$. Elle décrit le processus lorsque la concentration en soluté sorbé $C_{M,ads}$ dépend de la concentration en solution $C_{M,aq}$ et elle a une limite (asymptotique, cf. Figure 2) $C_{M,ads}^{max}$.

Cette isotherme est de la forme :

$$C_{M,ads} = C_{M,ads}^{\max} \frac{K_L C_{M,aq}}{l + K_L C_{M,aq}}$$

- $C_{M.ads}$: concentration dans les particules solides [ml/kg],
- $C_{M.aa}$: concentration dissoute dans l'eau [ml/l],
- K_L : coefficient lié à la capacité d'adsorption.

Cette relation décrit une adsorption sur des sites de surfaces qui possèdent la même énergie d'adsorption. La réaction concerne des sites localisés et n'introduit pas d'interactions entre les molécules adsorbées (Stumm et Morgan, 1996).

Le coefficient de retard affectant le transport peut être calculé par l'application de la formule suivante (Fetter, 1993) :

$$R_{L} = 1 + [d(1-n)/n] [(K_{L} C_{M,ads}^{max})/(1 + K_{L} C_{M,ad})^{2}]$$

- d : densité [kg/l],

- n : porosité totale [-],
- K_L : coefficient d'adsorption d'une substance dissoute sur la matrice ou les particules solides du sol [l/kg].

Isotherme de Freundlich

Les isothermes de Freundlich (1906) sont basées sur l'hypothèse que la quantité de l'élément métallique adsorbé est proportionnelle à sa concentration en solution élevée à une puissance exposant, qui est déterminée expérimentalement :

$$C_{M,ads} = K_F \times C_{M,aq}^{n_f}$$

- $C_{M.ads}$: concentration dans les particules solides [ml/kg],
- $C_{M,aq}$: concentration dissoute dans l'eau [ml/l],
- K_F et n_F : paramètres empiriques liés respectivement à la capacité d'adsorption et à son intensité.
- *Remarque* : Si n_F=1 l'isotherme de Freundlich devient une isotherme linéaire.

Cette relation correspond à la description d'une surface hétérogène constituée de sites de surface possédant des énergies d'interactions différentes. Elle est souvent utilisée pour décrire des isothermes non linéaires, car elle permet d'obtenir une bonne corrélation avec les données expérimentales.

Le coefficient de retard affectant le transport, R_F, peut être calculé par l'application de la formule suivante (Fetter, 1993) :

$$R_F = 1 + [d (1-n) K_F C_{M,aa}^{nf-1}] n$$

- d : densité [kg/l],
- n : porosité totale [-],
- K_F : coefficient d'adsorption d'une substance dissoute sur la matrice ou les particules solides du sol [l/kg].

2.3 MISE EN ŒUVRE DU « MODELE KD » ET LIMITES D'UTILISATION

Comme vu précédemment, le paramètre K_d est étroitement lié au système considéré (conditions chimiques, hétérogénéités chimiques et minéralogiques du site). Une valeur unique, mesurée en laboratoire, ne peut pas être considérée comme suffisante pour évaluer la mobilité de l'élément métallique (Zhu, 2002b; Staunton, 2004). En effet, Staunton a montré la grande variabilité des valeurs du coefficient de partage sol - eau du nickel selon les caractéristiques minéralogiques du sol considéré mais également en fonction du pH ou encore de la teneur en matière organique.

Le coefficient K_d s'applique essentiellement à la rétention des éléments chimiques faiblement concentrés, à l'état de trace. Pour des éléments à plus forte concentration (ce qui est généralement le cas dans les études d'impact de

pollutions métalliques), le modèle K_d n'est pas adapté car il ne tient pas compte de la capacité limitée de l'adsorption de la matrice. Dans ce cas, cette approche peut minorer les concentrations du polluant métallique.

Dans d'autres cas, le modèle K_d peut être majorant car il ne tient pas compte de l'immobilisation possible d'un élément sous forme d'un précipité minéral ou d'une solution solide, seul un effet retard est considéré.

Le principal avantage du modèle K_d reste cependant la facilité de son application à partir d'un modèle de transport de polluant ; en effet, il revient à diviser le terme de vitesse dans l'équation de transport par un facteur supérieur à 1. Le coefficient de partage est cependant une constante empirique, il peut exister plusieurs valeurs pour un même élément. Son utilisation devrait être limitée, en toute rigueur, à des scénarii correspondant exactement aux conditions d'acquisition de la constante.

En conclusion, le modèle K_d ne doit être considéré qu'en première approche, car il peut être à la fois :

- minorant : ne tient pas compte de la saturation des sites d'adsorption ;
- majorant : ne considère pas d'autres phénomènes tels que la précipitation.

3. BASE DE DONNEES SORP-BIO COMPETEES POUR LES ETM

3.1 STRUCTURE DE LA BASE DE DONNEES

Le volet ETM de la base de données SORP-BIO a été réalisé sous Excel (Microsoft Office 2010). Les champs introduits ont été définis en fonction des informations données dans la littérature.

Des articles scientifiques et autres sources de données publiques ont été consultés. A ce stade, 35 références ont été employées, parmi lesquelles 23 concernent l'adsorption et 12 la complexation de surface. Au final 229 résultats sont présentés, associés à des conditions différentes.

Certains articles présentent un plus grand nombre de paramètres que ceux considérés *in fine* et il convient de se reporter à la publication pour les identifier.

Les unités données dans les articles ont été respectées pour le coefficient de partage ; lorsque cela a été possible, une valeur en L/kg a été recalculée.

N° de colonne	Champ de la base de données	Description	Туре	Unité
1	Code	Code numérique de la donnée	Nombre	-
2	Référence	Référence bibliographique (code)	Texte	-
3	ЕТМ	ETM étudié (As, Cd, Cu, Cr ,Hg, Ni, Pb, Zn)	Liste	-
4	Aquifère Lithologie	Adsorbent provenant de la zone saturée (nappe)	Liste	-
5	Sol Lithologie	Adsorbent provenant de la zone non saturée	Liste	-
6	Sol Texture	Texture du sol	Liste	-
7	Matière Organique	Analyse de la teneur en matière organique	Liste	-
8	Conditions Redox	Conditions expérimentales Redox	Liste	-
9	Geoch Processus	Processus géochimiques	Liste	-
10	Méthode Empirique	Méthode expérimentale	Liste	-
11	Solution	Solution expérimentale	Liste	-
12	Solide Adsorbant	Matrice sol	Liste	-
13	Gravier	Teneur en gravier	Nombre	%
14	Sable	Teneur en sable	Nombre	%
15	Limon	Teneur en limon	Nombre	%
16	Argile	Teneur en argile	Nombre	%
17	Matière Organique	Teneur en matière organique	Nombre	%
18	CEC	Capacité d'Echange Cationique	Nombre	meq/100g
19	SSA	Specific Surface Area	Nombre	m²/g
20	Minéralogie (Adsorbant)	Type de minéraux	Liste	-
21	Taille	Taille des minéraux	Nombre	μm
22	Minéralogie (Complexation)	Type de minéraux	Liste	
23	Modèle empirique Adsorption	Méthode de détermination du coefficient d'adsorption (Kd, KL, KF)	Liste	
24	Valeur	Valeur coefficient d'adsorption (Kd, KL, KF)	Nombre	
25	Unité	Unité donnée (Kd, KL, KF)	Liste	Tableau 3
26	Valeur (L/kg)	Valeur coefficient d'adsorption (Kd, KL, KF) convertie en L/kg	Nombre	L/kg
27	Cmaxads	Capacité d'adsorption maximale	Nombre	Tableau 3
28	Unité	Valeur de capacité d'adsorption maximale		
29	n	Paramètre lié à l'intensité d'adsorption	Nombre	-
30	R ²	Coefficient de détermination	Nombre	-

Tableau 1 : Informations sur les champs

N° de colonne	Champ de la base de données	Description	Туре	Unité
31	pHsol	pH du sol	Nombre	рН
32	pHsolution-equi	pH de la solution à l'équilibre	Nombre	рН
33	Conc Initiale ETM	Concentration initiale en ETM dans la solution	Nombre	Tableau 3
34	Unité	Unité	Nombre	
35	Temps d'équilibre (Phase Aqueuse-Phase Solide)	Temps de contact entre la solution et le sol	Nombre	J

3.2 DEFINITION DES CHAMPS

Les champs de la base de données sont énumérés dans le Tableau 1 et décrits cidessous. Certains d'entre eux sont de type liste (cf. Tableau 2) :

- Code : code numérique de la donnée ou identifiant de l'enregistrement.
 [Champ 1]
- Référence : référence bibliographique des données. La règle générale utilisée a été de prendre les quatre premières lettres du premier auteur. [Champ 2]
- ETM : liste des ETM étudié dans cette publication (et concernant les ETM suivants : As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn). [Champ 3]
- Types d'adsorbant:
 - Aquifère Lithologie : l'adsorbant utilisé dans les expériences provient de la zone saturée (nappe). Les échantillons correspondent à des sédiments granulaires composites et l'origine peut être des roches cristallines ou des roches sédimentaires. « No aquifère » signifie que l'adsorbant ne vient pas d'un aquifère. [Champ 4]
 - Sol Lithologie : les échantillons de l'adsorbant proviennent de la zone non saturée et correspondent à des sols édaphiques avec des roches de différentes origines et des sédiments alluviaux et éoliens.
 « No sol » signifie que l'adsorbant ne vient pas d'un sol édaphique.
 [Champ 5]
- Sol Texture : la texture du sol (adsorbant). [Champ 6]

- Matière Organique : l'analyse de la matière organique a été faite "oui" ou "non". [Champ 7] voir aussi [Champ 17]
- Conditions Redox : les conditions expérimentales, Redox de l'expérience.
 [Champ 8]
- Geoch Process : liste des processus géochimiques affectant l'atténuation et la mobilité des contaminants. [Champ 9]
- Méthode Empirique : méthode expérimentale utilisée dans la publication.
 [Champ 10]
- Solution : liste de la solution expérimentale pour l'échange liquide-solide. La solution peut être une solution monométallique ou une combinaison de plusieurs métaux. Cela peut-être aussi une nappe artificielle (Eau souterraine artificielle). [Champ 11]
- Solide Adsorbant : liste des types de solides adsorbants. Cela peut-être un minéral ou un échantillon solide avec différentes tailles de grains. [Champ 12]
- Gravier : % poids d'un échantillon composite. [Champ 13]
- Sable : % poids d'un échantillon composite. [Champ 14]
- Limon : % poids d'un échantillon composite. [Champ 15]
- Argile : % poids d'un échantillon composite. [Champ 16]
- Matière Organique : la quantité (%) de la matière organique dans le sol ou dans la nappe. [Champ 17]
- CEC (Capacité d'Echange Cationique) : la quantité maximale de cations que le sol est capable de maintenir, à une valeur de pH donnée, disponible pour les échanges avec la solution du sol. L'unité de mesure est un milliéquivalent d'hydrogène par 100 g de sol sec (meq/100g). [Champ 18]
- SSA (Specific Surface Area) : c'est une propriété de la matière solide qui désigne la superficie réelle de la surface d'un objet par opposition à sa surface apparente, s'exprime en m²/g. [Champ 19]

- Minéralogie (Adsorbant) : liste des types de minéraux adsorbant les ETM.
 [Champ 20]
- Taille : dimension des minéraux (μm). [Champ 21]
- Minéralogie (Complexation) : liste des types de minéraux complexant les ETM [Champ 22]
- Méthode Empirique Adsorption [Champ 23] : voir 0.

Paramètre de l'équation de Langmuir : $C_{M,ads}^{max}$ ou C_{maxads} = capacité maximale d'adsorption. [Champ 27, 28]

Paramètre de l'équation de Freundlich : n_F ou n = paramètre sans dimension qui informe sur le degré d'hétérogénéité des sites de sorption. [Champ 29]

- Valeur : valeur du coefficient d'adsorption (K_d, K_L, K_F), voir aussi Tableau 3.
 [Champ 24]
- Unité : unité de la valeur du coefficient d'adsorption (K_d, K_L, K_F). [Champ 25]
- Valeur (L/kg) : le Tableau 3 montre les unités de K_d, K_L, K_F utilisées par différents auteurs mais ce champ exprime la valeur en L/kg. [Champ 26]
- R²: le coefficient de corrélation montre la relation linéaire entre deux variables (l'absorption et la concentration en ETM dans la solution finale).
 [Champ 30]
- pH_{sol} : pH de l'échantillon adsorbant (sol). [Champ 31]
- pH_{solution-equi}: pH de la solution à l'équilibre entre la phase solide (adsorbé) et la phase liquide (solvant). [Champ 32]
- Conc. Initiale ETM : concentration en ETM (As, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) dans la solution, au début de l'expérience. [Champ 33]
- · Unité : valeur associé à cette concentration initiale. [Champ 34]
- Temps d'équilibre (Phase Aqueuse-Phase Sol): Temps d'atteinte de l'équilibre thermodynamique entre la phase liquide et la phase solide. [Champ 35]

Champ	Liste
ETM	As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn
Aquifère Lithologie	Alluvial, Alluvial Andésite, Andésite, Basalte, Granite, Grès, Sable, Sable Côtier, Sable Glaciaire, Sable Volcanique , No Aquifère
Sol Lithologie	Alluvial, Amphibolite, Argile, Granite, Sable de Rivière, Schiste, Sol Edaphique, No Sol
Sol Texture	Argile, Argile-Limon, Gravier-Sable-Argile, Gravier-Sable-Limon, Oxyde, Roche Désintégrée, Sable, Sable-Limon-Argile
Matière Organique	Non, Oui
Conditions Redox	Oxique, Suboxique
Geoch Process	Adsorption, Complexation Aqueuse
Méthode Empirique	Terrain_Lab_Batch, Terrain_Lab_Colonne, Lab_Batch
Solution	Solution Expérimentale Mono-métal, Solution Expérimentale Multi- métal, Eau souterraine artificielle
Solide Adsorbant	Sédiment composite, Minéral
Minéralogie (Adsorbant)	Fe Oxyde, Mn Oxyde, Kaolinite, Magnétite-Hématite-Goethite, Montmorillonite, Quartz-Feldspath, Smectite, Vermiculite
Minéralogie (Complexation)	Calcite, Fe Oxyde, Mn Oxyde, Ferrihydrite, Goethite, Hématite, Kaolinite, Montmorillonite, Roche Mafique avec Quartz-Feldspath
<i>Méthode Empirique Adsorption</i>	Isotherme linéaire (Kd), Isotherme de Langmuir (KL), Isotherme de Freundlich (KF)

Tableau 2 Valeurs possibles pour les champs « liste »

K _d	KL	K _F	Cmaxads	Conc initiale ETM
L/g	L/µmol	(L ^{1/n} µmol ⁽¹⁻ ^{1/n)})/g	µmol/g	meq/L
cm³/g	L/meq	(L ⁿ µmol ¹⁻ⁿ g ⁻¹)	L/mg	mol/L
mL/g	L/kg	(mg/g) (L/mg) 1/n	meq/kg	µmol/L
µmol/g	L/mg	L/kg	mg/g	М
mL/g	KL*1000 (L /μmol)	cm³/g	mmol/kg	иM
L/kg	L/mg	L/g	mg/kg	mg/L
mL/meq	mL/meq	mL/g		μg/L
	cm³/mg	mg/g		
	(<i>mg/L</i>) ⁻¹			
	L/mmol			

Tableau 3 : Unité pour les paramètres Kd, KL, KF, Cmaxsorb et la concentration initiale en ETM

3.3 DOMAINES DE VARIATION

Les valeurs obtenues pour les paramètres Kd, KL et KF (en L/kg) sont illustrées dans les figures suivantes.



Figure 3 : Domaine de variation - coefficient d'adsorption Kd (L/kg)



Figure 4 : Domaine de variation - coefficient d'adsorption KL (L/kg)



Figure 5 : Domaine de variation - coefficient d'adsorption KF (L/kg)

REFERENCES

Fetter, C.W. (1993). Contaminant Hydrogeology – second édition, Prentice hall.

Rollin, C. (2009). Notice d'utilisation de la base de données de paramètres de sorption et biodégradation de substances organiques. BdD SORP-BIO. Réf. DRC-08-94669-14994A.

Quiot, F. (2008). Recommandations relatives au choix entre modèle analytique et numérique dans le cadre de l'étude du transfert de polluants dans les sols et les eaux souterraines. Ré. DRC-08-86031-00620A

Rollin, C. ; Quiot, F. (2006). Recommandations pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines. Réf. INERIS-DRC-06-66246/DESP-R01a.

Schweich, D. ; Sardin, M. (1986). Interactions physico-chimiques en présence d'un écoulement. In Les mécanismes d'interaction solide-liquide et leur modélisation : applications aux études de migration en milieu aqueux, édition document technique de l'agence internationale de l'énergie atomique, TECDOC, 367, 59-107.

Sigg, L. ; Stumm, W. ; Behra, P. (1994). Chimie des milieux aquatiques. Masson, 391 p.

Sposito, G. (1986). The Polymer Model of Thermochemical Clay Mineral Stability. Clays and Clay Minerals, 34, 198-203.

Staunton, S. (2004). Sensitivity analysis of the distribution coefficient Kd of nickel with changing soil chemical properties. Geoderma, 122, 281-290.

Stumm, W. ; Morgan, J.J. (1996). Aquatic Chemistry. John Wiley & Sons, New York.

Zhu, C. ; Anderson, G. (2002a). Environmental Applications of Geochemical Modeling. Eds Cambridge University Press.

Zhu, C. (2002b). A case against Kd-based transport models : natural attenuation at a mill tailings site. Computer & Geosciences, 29, 351-359.

REFERENCES ASSOCIEES A LA BDD

ANTO07	Antoniadis, V., Tsadilas, C.D. (2007). Sorption of cadmium, nickel, and zinc in mono- and multimetal systems. Applied Geochemistry, Volume 22, Issue 11, November 2007, Pages 2375-2380, ISSN 0883-2927
ARIA05	M. Arias, C. Pérez-Novo, F. Osorio, E. López, B. Soto (2005). Adsorption and desorption of copper and zinc in the surface layer of acid soils. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 288, Issue 1, 1 August 2005, Pages 21-29.
BOUJ09	Boujelben, N., Bouzid, J., & Elouear, Z. (2009). Adsorption of nickel and copper onto natural iron oxide-coated sand from aqueous solutions: Study in single and binary systems. Journal of hazardous materials, 163 (1), 376-382.
CANT03	Handfor Contaminant Distribution Coefficient Database and User Guide. Prepared for the U.S. Cantrell K.J, Serne R.J, Last G.V. Department of Energy under Contract DE-AC06-76RL01830
CARR98	Carrillo, A., & Drever, J. I. (1998). Adsorption of arsenic by natural aquifer material in the San Antonio-El Triunfo mining area, Baja California. Mexico. Environmental Geology,35 (4), 251-257.
CHRI01	Christl, I., & Kretzschmar, R. (2001). <i>Interaction of copper and fulvic acid at the hematite-water interface</i> . Geochimica et Cosmochimica Acta,65 (20), 3435-3442.
CHRI96	Christensen, T. H., Lehmann, N., Jackson, T., & Holm, P. E. (1996). <i>Cadmium and nickel distribution coefficients for sandy aquifer materials</i> . Journal of Contaminant Hydrology,24 (1), 75-84.
CHRI00	Christensen, T. H., Astrup, T., Boddum, J. K., Ostergaard Hansen, B., & Redemann, S. (2000). <i>Copper and zinc distribution coefficients for sandy aquifer materials</i> . Water Research, 34(3), 709-712.
COST95	Jennifer A. Coston, Christopher C. Fuller, James A. Davi. <i>Pb</i> ²⁺ and <i>Zn</i> ²⁺ adsorption by a natural aluminium - and iron- bearing surface coating on an aquifer sand Original Research Article. Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 59, Issue 17, September 1995, Pages 3535-3547
COVE07	Covelo, E. F., Vega, F. A., & Andrade, M. L. (2007). <i>Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components</i> . Journal of Hazardous Materials, 140(1), 308-315.
DAVI93	Davis, J. A., Fuller, C. C., Coston, J. A., Hess, K. M., & Dixon, E. (1993). Spatial heterogeneity of geochemical and hydrologic parameters affecting metal transport in ground water. US Environmental Protection Agency, Research and Development, Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory.
DISL10	Dişli, E. (2010). Batch and Column Experiments to Support Heavy Metals (Cu, Zn, and Mn) Transport Modeling in Alluvial Sediments Between the Mogan Lake and the Eymir Lake, Gölbaşı, Ankara. Groundwater Monitoring & Remediation, 30: 125–139.
DYER04	James A. Dyer, Paras Trivedi, Noel C. Scrivner, Donald L. Sparks (2004). Surface complexation modeling of zinc sorption onto ferrihydrite. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 270, Issue 1, 1 February 2004, Pages 56-65,
FAGU11	Fagundes, J. R. T., & Zuquette, L. V. (2011). Sorption behaviour of the sandy residual unconsolidated materials from the sandstones of the Botucatu Formation, the main aquifer of Brazil. Environmental Earth Sciences, 62(4), 831-845.
FAN07	Fan, Q., He, J., Xue, H., Changwei, L. Ü., Liang, Y., Sun, Y., & Shen, L. (2007). <i>Competitive adsorption, release and speciation of heavy metals in the Yellow River</i> <i>sediments.</i> China. Environmental Geology, 53 (2), 239-251.

GUNN94	Lars Gunneriusson, Lars Lövgren, Staffan Sjöberg. <i>Complexation of Pb (II) at the goethite</i> (α -FeOOH)/water interface: The influence of chloride. Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 58, Issue 22, November 1994, Pages 4973-4983,
IJAG09	ljagbemi, C. O.; Baek, MH. & Kim, DS. (2009). Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions. Journal of hazardous materials. Elsevier B.V., 2009, 166, 538-546
JAIN97	C.K. Jain, Daya Ram. Adsorption of lead and zinc on bed sediments of the river Kali. Water Research, Volume 31, Issue 1, January 1997, Pages 154-162.
JUNG98	Jung, J., Cho, Y. H., & Hahn, P. (1998). Comparative Study of Cu ²⁺ Adsorption on Goethite, Hematite and Kaolinite: Mechanistic Modeling Approach. BULLETIN-KOREAN CHEMICAL SOCIETY, 19, 324-327.
MART06	Martínez, D., Mascioli, S., & Bocanegra, E. (2006). <i>Determination of Zn partition coefficient and simulation of reactive transport from landfills in Mar Del Plata, Argentina</i> . Environmental Geology, 51(3), 463-469.
PANG04	Pang, L., Close, M., & Flintoft, M. (2004). <i>Attenuation and transport characteristics of cadmium, zinc and lead in selected New Zealand aquifer systems</i> . Journal of Hydrology (New Zealand), 43(2), 95-110.
PANG95	Pang, L. (1995). Contamination of groundwater in the Te Aroha area by heavy metals from an abandoned mine. Journal of Hydrology (NZ) Vol 33 (1).
PEAC05	Caroline L. Peacock, David M. Sherman (2005). <i>Surface complexation model for multisite adsorption of copper (II) onto kaolinite.</i> Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 69, Issue 15, 1 August 2005, Pages 3733-3745
REGE11	Inge, C., Regelink, Erwin J.M. Temminghoff. <i>Ni adsorption and Ni–AI LDH precipitation in a sandy aquifer: An experimental and mechanistic modelling study.</i> Environmental Pollution, Volume 159, Issue 3, March 2011, Pages 716-721.
ROSE89	Rose, S. (1989). The heavy-metal adsorption characteristics of Hawthorne Formation (Florida, USA) sediments. Chemical geology, 74(3), 365-370.
SAST06	Sastre, J., Rauret, G., & Vidal, M. (2006). <i>Effect of the cationic composition of sorption solution on the quantification of sorption–desorption parameters of heavy metals in soils</i> . Environmental pollution, 140(2), 322-339.
SEO08	Seo, D. C., Yu, K., & DeLaune, R. D. (2008). <i>Comparison of monometal and multimetal adsorption in Mississippi River alluvial wetland sediment: batch and column experiments.</i> Chemosphere, 73 (11), 1757.
SHAR11	Sharif, M. S. U., Davis, R. K., Steele, K. F., Kim, B., Hays, P. D., Kresse, T. M., & Fazio, J. A. (2011). Surface complexation modeling for predicting solid phase arsenic concentrations in the sediments of the Mississippi River Valley alluvial aquifer, Arkansas, USA.Applied Geochemistry, 26(4), 496-504.
STAD93	Stadler, M., & Schindler, P. W. (1993). <i>Modeling of H+ and Cu²⁺ Adsorption on Calcium-</i> <i>Montmorillonite.</i> Clays and Clay Minerals, 41, 288-288.
STON85	Stollenwerk, K. G., & Grove, D. B. (1985). Adsorption and desorption of hexavalent chromium in an alluvial aquifer near Telluride, Colorado. Journal of environmental quality, 14(1), 150-155.
USMA08	Usman, A. R. A. (2008). The relative adsorption selectivities of Pb, Cu, Zn, Cd and Ni by soils developed on shale in New Valle. Egypt. Geoderma, 144(1), 334-343.

VEER03	Veeresh, H., Tripathy, S., Chaudhuri, D., Hart, B. R., & Powell, M. A. (2003). Sorption and distribution of adsorbed metals in three soils of India. Applied Geochemistry, 18(11), 1723-1731.
VIDA09	M. Vidal, M. J. Santos, T. Abrão, J. Rodríguez and A. Rigol. (2009). <i>Modeling competitive metal sorption in a mineral soil</i> . Geoderma. Volume 149, Issues 3–4, 15 March 2009, Pages 189-198.Geoderma.2008.11.040.
XU06	Ying Xu, Thipnakarin Boonfueng, Lisa Axe, Sungmin Maeng, Trevor Tyson (2006). <i>Surface complexation of Pb(II) on amorphous iron oxide and manganese oxide:</i> <i>Spectroscopic and time studies.</i> Journal of Colloid and Interface Science, Volume 299, Issue 1, 1 July 2006, Pages 28-40
ZACHA91	Zachara, J. M., Cowain, C.E., Resch, C.T., (1991). Sorption of divalent metals on calcite. Geochim. Cosmochim.Acta 55, 1549–1562.





Institut national de l'environnement industriel et des risques

Parc Technologique Alata BP 2 - 60550 Verneuil-en-Halatte

Tél. : +33 (0)3 44 55 66 77 - Fax : +33 (0)3 44 55 66 99

E-mail : ineris@ineris.fr - Internet : http://www.ineris.fr