

Lixiviation multi-échelles de cendres d'incinération d'ordures ménagères

Dominique Guyonnet^{1*}, Françoise Bodéan¹, Gwenaëlle Brons-Laot², André Burnol¹, Laurent Chateau³, Marion Crest⁴, Jacques Méhu², Pierre Moszkowicz⁴, Patrice Piantone¹

¹ BRGM, BP 6009, 3 av. C. Guillemin, 45060 Orléans Cedex.

² POLDEN, BP 21 32, 69603 Villeurbanne Cedex Lyon.

³ ADEME, 2 square La Fayette, BP 90406, 49004 Angers.

⁴ LAEPSI, 20 av. A. Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex.

* pour toute correspondance : Tél : 02 38 64 38 17 – d.guyonnet@brgm.fr

La prévision de l'impact sur le sous-sol et les eaux souterraines d'une source de polluants inorganiques tels que des résidus d'incinération d'ordures ménagères, nécessite une connaissance de ce qu'on appelle le « terme source ». Le terme source décrit comment les concentrations en éléments dissous émis par les résidus évoluent dans le temps, pour un scénario de percolation donné. Si le terme source est connu, il peut être associé à un modèle de simulation du devenir et du transfert des éléments dissous dans le sous-sol et les eaux souterraines afin de calculer un impact potentiel. L'essai normalisé de percolation ascendante en laboratoire est généralement considéré comme étant pertinent pour appréhender le terme source des solides granulaires. Le projet LIMULE (Lixiviation Multi-Echelles) a examiné dans quelle mesure cet essai, réalisé dans des conditions bien spécifiques, pouvait permettre une prévision du comportement du déchet à d'autres échelles et d'autres conditions de percolation. Trois échelles distinctes de percolation dynamique ont été étudiées : l'échelle de la colonne de percolation ascendante en laboratoire, celle de casiers lysimétriques et celle d'une grande colonne instrumentée de cinq mètres de hauteur. La comparaison entre les données de concentration collectées aux différentes échelles suggère que pour le cas des sels solubles (Cl, Na, K, ...), le ratio liquide sur solide (L/S) permet d'extrapoler entre les différentes conditions expérimentales. En effet, lorsque les données de concentrations sont exprimées en fonction de ce ratio, les courbes coïncident de manière relativement satisfaisante. Par contre, pour le cas des éléments réactifs et en particulier le chrome et l'aluminium qui sont liés par des réactions d'oxydo-réduction, le ratio L/S ne permet pas l'extrapolation entre les échelles en raison de l'influence des cinétiques de réaction. Dès lors, une tentative d'extrapolation à l'aide de la modélisation couplée transfert-chimie est proposée.

Predicting the impact on the subsurface and groundwater, of a pollutant source such as domestic waste incineration residues, requires a knowledge of the so-called "source term". The source term describes the manner in which concentrations in dissolved elements emitted by the waste evolve over time, for a given percolation scenario. If the source term is known, it can be fed to a model that simulates

the fate and transport of dissolved constituents in the subsurface and the groundwater, in order to calculate a potential impact. The standardized laboratory upward-flow percolation test is generally considered as the relevant test for defining the source term for granular materials. The LIMULE project (Multiple-Scale Leaching) examined to what extent this test, performed in very specific conditions, could help predict the behaviour of the waste at other scales and for other percolation conditions. Three distinct scales of dynamic percolation were tested: the scale of the laboratory upward-flow percolation column, that of lysimeter cells and that of a large instrumented column of five meters height. The comparison between the concentration data collected from the different experiments suggests that for the case of soluble salts (Cl, Na, K, ...), the liquid versus solid ratio (L/S) allows an extrapolation from one scale to the other: if concentration data are plotted versus this ratio, the curves coincide reasonably well. On the other hand, in the case of reactive elements and in particular of chromium and aluminium, which are linked by oxydo-reduction reactions, the L/S ratio does not provide a means of extrapolation because of kinetic controls on the reactions. Hence an attempt to extrapolate with the help of coupled transfer-chemistry modelling is proposed.

INTRODUCTION

L'acceptabilité des modes de gestion de déchets tels que les résidus d'incinération des ordures ménagères (par exemple comme matériau de remplacement ou en stockage) est évaluée sur la base, notamment, d'une prévision des éventuels impacts sur l'environnement ou la santé. L'impact potentiel est souvent estimé à l'aide de modèles qui simulent notamment le transfert et le devenir des polluants dans les différents compartiments du milieu naturel (eau, air, sol). Pour ce qui concerne les compartiments sous-sol et eaux souterraines, une condition essentielle pour toute prévision d'impact des déchets est une connaissance de ce que l'on appelle le « terme source ». Ce terme source détermine, pour un déchet donné et un scénario de percolation donné, comment les concentrations en éléments polluants mobilisés à partir du déchet, évoluent dans le temps

(voir AFNOR, 1998). Si le terme source est connu, il peut être couplé à un modèle de calcul du devenir et du transfert des polluants dans le milieu naturel.

Bien souvent, les évaluations des risques d'impact sur les sols ou les eaux s'appuient sur des hypothèses simplistes de concentrations émises constantes, estimées notamment sur la base de limites de solubilité dans l'eau. Mais ces hypothèses ne tiennent compte, ni du caractère transitoire de la mobilisation des solutés à partir du déchet, ni du caractère fini du potentiel mobilisable et peuvent donc avoir un effet exagérément majorant sur l'appréciation du risque. Pour appréhender ce terme source, différents essais en laboratoire ont été définis. Il y a bien sûr les essais de lixiviation dits « batch » (CEN, 2002a), réalisés par mélange du déchet (la source) avec le solvant (l'eau). Mais si ces essais apportent des informations utiles sur la masse cumulée de soluté pouvant être mobilisée à partir du déchet, ils ne permettent pas de décrire le terme source proprement dit, car ce sont des essais statiques qui ne tiennent pas compte de l'écoulement dynamique de l'eau au sein du déchet. A l'heure actuelle, c'est l'essai de percolation ascendante (CEN, 2002b) qui est généralement considéré comme le plus représentatif du terme source pour des déchets placés en scénario percolant. Cet essai consiste à faire percoler de l'eau déminéralisée à une certaine vitesse au travers d'une colonne de déchet d'environ 30 cm de hauteur et à mesurer l'évolution des concentrations dans l'eau recueillie en sortie de colonne. Mais se pose alors la question de savoir quelle est la représentativité d'un essai réalisé en colonne de laboratoire, à l'échelle de quelques dizaines de centimètres, par rapport à la mobilisation de solutés dans une colonne de déchet de plus grande dimension et pour d'autres vitesses ou conditions d'écoulement ? Cette question a trait à l'exploitation de l'essai de percolation en laboratoire en vue d'une estimation du comportement du déchet en scénario percolant en vraie grandeur et en situation réelle d'exposition.

Le projet triennal LIMULE (Lixiviation Multi-Echelles ; voir Guyonnet et al., 2005a, 2005b), réalisé dans le cadre d'un partenariat BRGM-POLDEN-LAEPSE et avec le soutien de l'ADEME, a eu pour objectif d'examiner l'effet du changement d'échelle et de régime hydraulique sur la mobilisation de solutés à partir d'un déchet. L'objectif pratique du projet était de fournir des recommandations concernant l'utilisation des résultats des essais de percolation en laboratoire en vue d'une prévision du comportement du terme source à d'autres échelles (et notamment en grandeur réelle) et pour d'autres scénarios percolants.

MATERIELS ET METHODES

Le déchet étudié dans le cadre du projet LIMULE est une cendre sous chaudière provenant d'une usine d'incinération des ordures ménagères de type lit fluidisé rotatif. Cette cendre sous chaudière a été sélectionnée en raison principalement de sa granulométrie qui se rapproche de celle d'un sable (à noter

que la cendre contient également une part non négligeable de fines associées au ramonage des cheminées). Pour limiter les effets de prise au contact de l'eau, les cendres ont été mélangées, à proportions égales, avec un sable de Loire lavé (0.1 - 1 mm) dont la fraction < 80 µm représente moins de 1% du matériau. Trente tonnes de mélange ont ainsi été constituées. A noter que malgré cette dilution, des phénomènes de gonflement ont toutefois été observés lors des expérimentations en casiers lysimétriques.

Le déchet a fait l'objet, notamment :

- d'une caractérisation physico-chimique afin d'obtenir certaines caractéristiques influençant son comportement à la lixiviation : granulométrie, densité, porosité, etc., mais également sa composition minéralogique et notamment l'identification des phases minérales pouvant contrôler l'émission d'éléments potentiellement polluants.
- d'une analyse chimique globale afin de déterminer les éléments majeurs (Ca, Si, Al, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Ti), les éléments traces (Ag, As, B, Ba, Be, Ce, Cd, Co, Cr, Cu, La, Li, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, V, W, Y, Zn, Zr). Le chrome Cr(VI) a également été dosé dans le solide.
- d'une microcaractérisation : observation des échantillons bruts (microscope optique, microscope électronique à balayage ou MEB), en lame minces polies (MEB, microsonde électronique) et microcartographies élémentaires à la microsonde.
- d'essais de lixiviation en conditions statiques (« batch ») à un ratio liquide sur solide (L/S) de 10, suivant la norme CEN (2002a).
- d'un essai de détermination de la fraction maximale mobilisable (FMM).
- d'un essai de la solubilisation des éléments en fonction du pH selon la norme TS 14429.
- d'essais de lixiviation en conditions dynamiques : essai de percolation ascendante suivant la norme TS 14405.
- d'essais, à une échelle « pilote », de percolation descendante en casiers lysimétriques (réalisés sur la plateforme EEDEMS à Lyon). Deux casiers ont été mis en oeuvre, l'un (de 2.5 m de long et 1.75 m de large) situé à l'intérieur (avec des conditions d'alimentation en eau contrôlées) et l'autre (d'une capacité de 12 m³) situé à l'extérieur (et donc soumis à la pluie).
- d'un essai de percolation descendante en grande colonne dans la Halle du BRGM. Cette colonne, d'une hauteur de 5 m, est constituée de 5 modules superposés équipés de sondes pour le suivi de la température, la teneur en eau, la pression capillaire, la qualité des percolats. Les concentrations dans l'eau collectée en sortie de colonne et extraite de 5 bougies poreuses réparties sur les 5 modules, ont été mesurées au cours du temps. Le casier lysimétrique intérieur EEDEMS, ainsi que la grande colonne, ont fait l'objet d'essais de traçage afin de préciser certains paramètres hydrodynamiques.

Le Tableau I ci-dessous synthétise les principales caractéristiques des différentes expérimentations effectuées en conditions d'écoulement dynamique. Ce tableau illustre le contraste des échelles et des vitesses d'infiltration. La principale contrainte sur

les conditions expérimentales était la nécessité d'atteindre un ratio L/S minimal (de l'ordre de 3) pour une inter-comparaison durant la période du projet (18 mois de suivi expérimental).

Echelle étudiée	Infiltration (cm/jour)	Conditions d'infiltration	Durée	L/S atteint
1 : Colonne de percolation ascendante (30 cm)	15	Contrôlées	2 mois	20
2 : Casier lysimétrique intérieur (1 m)	0,55	Contrôlées	590 j	2,5
2 : Casier lysimétrique extérieur (2 m)	0,11 en moyenne	Naturelles	610 j	0,3
3 : Grande colonne (5 m)	3,8	Contrôlées	580 j	3*

* : 3 en sortie, mais jusqu'à 24 dans les bougies poreuses

Tableau 1: Caractéristiques des expérimentations en écoulement dynamique

PRINCIPAUX RESULTATS

Caractérisation physico-chimique du déchet

La masse volumique du mélange cendres-sable ($2,64 \text{ g.cm}^{-3}$) est proche de celle d'un sable de silice ($2,68 \text{ g.cm}^{-3}$). Sa densité apparente à sec est de $1,32 \text{ g.cm}^{-3}$ et sa surface BET de $2,61 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Le fractionnement à sec des cendres brutes en 5 fractions met bien en évidence un matériau de granulométrie globalement $< 500 \mu\text{m}$, les fines ($< 63 \mu\text{m}$) représentent 9 %.

Les éléments majeurs présents dans le mélange sont à relier à des phases oxydées riches en Si et dans une proportion moindre en Al, Ca, Fe et K (Tableau 2). 1,4 % de l'aluminium est présent sous forme d'aluminium métal, ce qui représente 23 % de l'aluminium total. Comme il sera vu ci-dessous, cet aluminium a une influence majeure sur le comportement du chrome. Le dosage de CaO libre qui représente le dosage des espèces CaO et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ n'a pas permis d'en mettre en évidence ($< 0,5 \text{ mg/kg}$). Par ailleurs, la méthode analytique mise en œuvre pour doser Cr(VI) dans le solide n'est pas assez sensible pour le quantifier directement ($< 5 \text{ mg/kg}$).

Les éléments traces présents dans le mélange sont par ordre décroissant d'importance Zn, Cu, Ba, Pb, Sn, Sr (Tableau 2). Ils sont présents dans toutes les fractions avec une tendance à se concentrer dans les fractions les plus fines. Le chrome ne fait pas partie des traces principales.

Les cendres sont principalement constituées de quartz, de silicates de type microcline, plagioclase, diopside et gehlenite, de carbonates de type calcite, de sulfates de type anhydrite et d'oxydes de fer de type hématite. A côté de ces phases cristallisées une fraction amorphe aux rayons X est également détectée ; elle correspond à des phases vitreuses. Le sable apporte globalement peu de nouvelles phases : en majorité quartz (environ 45 %) et plagioclase à côté d'une phase augite $(\text{Ca,Na})(\text{Mg,Fe,Al,Ti})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$ et d'illite/micas correspondant à 100 % d'une phase phylliteuse $(\text{K,H}_3\text{O})(\text{Al,Mg,Fe})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2.\text{H}_2\text{O}]$. L'étude minéralogique a mis en outre en évidence la présence de phosphates de calcium dans le mélange.

%	limite	sable	cendres-sable	cendres*
Al ₂ O ₃	0,2	9,2	11,5	13,8
CaO	0,1	0,9	7,6	14,3
Fe ₂ O ₃ tot	0,05	1,58	3,64	5,7
K ₂ O	0,05	3,83	3,00	2,17
MgO	0,2	0,6	1,3	2
MnO	0,02	0,04	0,07	0,1
Na ₂ O	0,2	1,7	1,7	1,7
P ₂ O ₅	0,05	0,1	1,25	2,4
SiO ₂	0,2	80,8	67,4	54
TiO ₂	0,05	0,32	0,69	1,06
Al ^o	0,1	n.m.	1,4	-
Cl	0,01		0,43	
Ctot	0,01	n.m.	0,2	-
Stot	0,01	n.m.	0,26	-
CaOlibre	0,5	n.m.	<	
mg/Kg	limite	sable	cendres-sable	cendres*
As	20	24	46	68
Ba	10	680	955	1230
Cd	2	<	4	8
Co	5	7	61	115
Cr	10	28	168	308
Cr(VI)	5	n.m.	<	-
Cu	5	11	1021	2031
Mo	5	<	8	16
Ni	10	28	63	98
Pb	10	39	473	907
Sn	10	<	155	310
Sr	5	171	235	299
Zn	5	38	2053	4068

Tableau 2 - Composition chimique globale du sable, du mélange cendres-sable (50/50) et des cendres (calculé *)

Une caractérisation du déchet après lixiviation a été effectuée sur du déchet prélevé de la grande colonne BRGM après démontage (après 600 jours de lixiviation). Les solides après lixiviation présentent des teneurs moindres en Al^o en accord avec son oxydation dans les conditions de la colonne. En moyenne, 60 % a été attaqué. De plus, l'augmentation de l'eau de cristallisation de 0,7 % à 1,8 % renseigne sur la formation de phases hydratées au cours du contact à l'eau du mélange cendres-sable, avec probablement formation d'ettringite $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3.26\text{H}_2\text{O}$. La comparaison du solide avant et après lixiviation a permis de mettre en évidence l'attaque des grains de quartz et de feldspath qui présentent un réseau de fissuration très important. Les grains d'aluminium sont également très attaqués avec précipitation d'hydroxydes d'aluminium. De plus, des néoformations de type ettringite ont pu être identifiées ainsi que de la barite.

Des essais de lixiviation à L/S=10 (CEN, 2002a) réalisés sur le déchet frais montrent un pH de 10,3 et une conductivité de $1530 \mu\text{S/cm}$ (Tableau 3). Le lixiviat contient principalement Ca, Na, K, Cl, SO₄, Al, Ba, Cr(VI) et Sr en quantités largement dosables ainsi que des petites traces de Cu et SiO₂. Un essai de lixiviation sur le déchet prélevé de la grande colonne BRGM (après lixiviation) présente logiquement une fraction soluble plus faible que le matériau introduit dans la colonne, en relation avec le départ des sels : concentrations en Na, Cl, K, Ca faibles (Tableau 3). A l'inverse, les concentrations en Cr(VI) sont plus élevées, en raison vraisemblablement d'une oxydation du Cr(III) en Cr(VI) dans la colonne. Les données de lixiviation sont comparées, dans le Tableau 3 aux critères d'admission dans les différentes classes de décharges selon les seuils définis par la directive 99/31/CE (JOCE, 2002). On note que le déchet

respecte dans tous les cas les critères d'admission en décharge de Classe 2 et qu'après lixiviation (lessivage des chlorures), il respecte également ceux des décharges de Classe 3, sauf pour le Cr qui présente une valeur en limite de seuil de Classe 3.

	déchets initial	déchets de la grande colonne	seuil classe 1	seuil classe 2	seuil classe 3
pH	10,3	9,9			
cond (µS/cm)	1 580	661			
Fraction soluble mg/Kg	14 307	6 280	100 000	60 000	4 000
mg/Kg MS					
Al	844	477,9			
Ca	2 312	1 389			
Mg	<5	<10			
Na	448	12			
K	500	24			
C.I.	718	82			
Cl	2 697	16	25 000	15 000	800
SO ₄	1 938	1 760	50 000	20 000	1 000
As	<0,1	<0,1	25	2	0,5
Ba	2,5	0,92	300	100	20
Cd	<0,02	<0,02	5	1	0,04
Co	<0,05	0,04			
Cr	0,27	0,83	70	10	0,5
Cr6	0,26	0,8			
Cu	0,03	0,07	100	50	2
Fe	<0,2	<0,2			
Mn	<0,05	<0,05			
Ni	<0,05	<0,05	40	10	0,4
Pb	<0,02	0,03	50	10	0,5
SiO ₂	<5	13			
Sr	8,345	2,4			
Zn	<0,05	0,1	200	50	4

Tableau 3 : Batch L/S 10 – Déchet initial et lixivié dans la grande colonne BRGM

Résultats des essais dynamiques en fonction du ratio L/S

Dans cette section, on compare les données provenant des expériences réalisées en conditions de percolation dynamique, aux trois échelles d'expérimentation : colonne de percolation ascendante, casiers lysimétriques intérieur et extérieur et grande colonne. La Figure 1 compare les évolutions de la chimie des fluides collectés aux différentes échelles, pour le cas du pH, de la conductivité et de certains sels solubles, en fonction du ratio L/S. Il est rappelé que le ratio liquide sur solide (LS ou L/S) représente le volume cumulé d'eau ayant été en contact avec le déchet, par unité de masse de déchet. Pour un déchet de masse volumique d , de hauteur h et pour des conditions dynamiques, on établit un lien entre le ratio L/S et le temps (voir p. ex. Hjelmar et al., 2003) :

$$L/S = \frac{I t}{d h} \quad (1)$$

où I est l'infiltration à travers le déchet par unité de section perpendiculaire à cette infiltration. Le ratio L/S est généralement exprimé en l/kg. Ce ratio L/S permet donc de normaliser le temps en intégrant la masse de déchet et l'infiltration.

On note en Figure 1 que le pH est plus élevé dans la colonne de 5m (pH 11,5-12), comparé à la percolation ascendante (pH 11). Le pH dans les eaux du lysimètre intérieur s'élève à des pH basiques équivalents et ceci pour des L/S faibles (pH 11,7, L/S 0,28). Les données pH du lysimètre intérieur sont plus fluctuantes.

Les courbes d'évolution de K, Cl, Ca présentent une allure de décroissance de forme exponentielle. Cette décroissance est caractéristique de courbes de dilution : elle suggère que les sels sont rapidement mis en solution dès les premiers essayages et qu'ensuite, les concentrations dans l'eau des pores du déchet sont diluées par l'eau d'alimentation. La courbe d'évolution de Na est plus singulière. On a une remarquable concordance entre le lysimètre intérieur et la grande colonne, tandis que la percolation ascendante donne des valeurs plus faibles. Les « bosses » observées, aux mêmes ratios L/S, dans les courbes de K et Na du lysimètre intérieur et la grande colonne sont interprétées comme étant liées à un mécanisme d'échange d'ions. Il est en effet bien connu (Drever, 1988) que la dilution d'une solution favorise l'adsorption des ions divalents (tels que Ca) au détriment de celle des ions monovalents tels que Na et K (ce phénomène découle directement des coefficients dans la loi d'action de masse). Par contre, on ignore quelle est ici la surface responsable de l'échange (éventuellement l'ettringite).

La Figure 2 compare les évolutions de concentration pour les éléments réactifs. On note que les courbes de restitution de l'aluminium et du chrome sont décalées, mais qu'il y a une corrélation inverse entre ces deux éléments : l'apparition de chrome en sortie de colonne est corrélée à la diminution de l'aluminium. Ces courbes traduisent la concomitance de l'oxydation de Al⁰ en Al(III) et de la réduction de Cr(VI) en Cr(III). Tant qu'il y a de l'aluminium métal à oxyder, le chrome est sous sa forme réduite et peu mobile. Ces observations sont cohérentes avec celles de Chen et al. (2003) qui ont mis en évidence, à partir d'essais en batch en fonction du temps, l'oxydation de Al⁰ en présence de Cr(VI) dans l'intervalle pH 9-13 dans des lixiviats de résidus d'incinération. Pour ce qui concerne les sulfates, on note que les concentrations sont plus élevées dans la colonne de percolation ascendante. La vitesse de percolation pour cette échelle d'expérimentation étant la plus élevée (voir Tableau 1), on s'attendrait à voir l'inverse : des concentrations plus élevées pour des vitesses de percolation plus faibles. Une hypothèse pourrait être un effet d'entraînement mécanique des sulfates.

La représentation graphique des données mesurées aux différentes échelles en fonction du ratio L/S se révèle très utile. En effet, pour le cas des sels solubles, la bonne correspondance entre les différentes échelles suggère que ce ratio L/S puisse être utilisé comme un outil d'extrapolation entre les échelles. Une correspondance satisfaisante est également observée pour certains éléments trace comme le Ba et le Sr. A noter qu'une bonne correspondance entre échelles est également constatée pour les éléments non réactifs par Crest et al. (2005), qui ont réalisé des essais de percolation descendante à débit intermittent. Mais dès lors que des vitesses de réaction entrent en jeu et dominent le comportement, le ratio LS n'est plus suffisant pour permettre l'extrapolation. C'est le cas notamment pour l'aluminium et le chrome, qui sont fortement influencés par des réactions d'oxydo-réduction avec des cinétiques de réaction spécifiques.

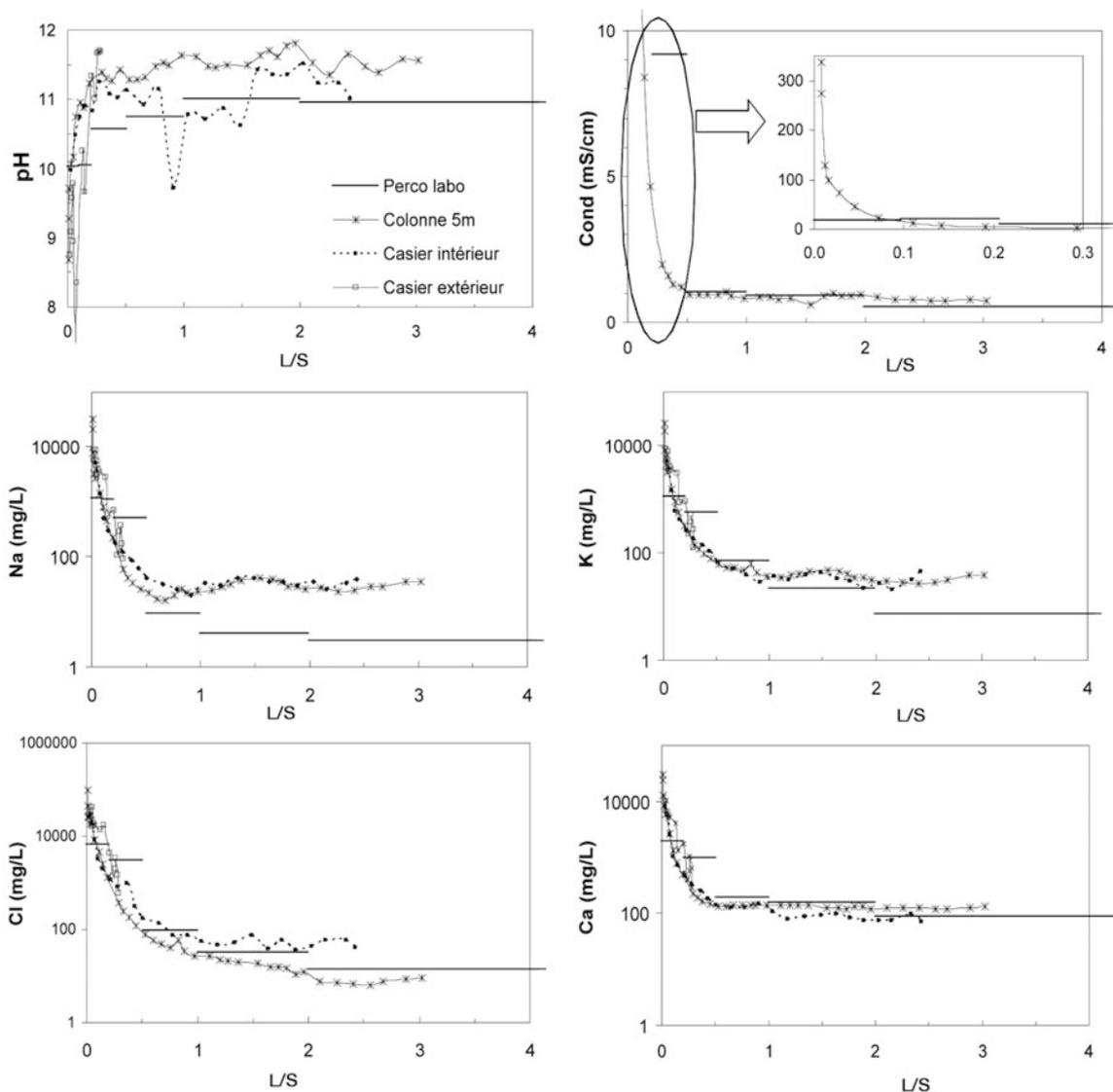


Figure 1 : Comparaison des résultats des essais dynamiques en fonction du ratio L/S (en l/kg) – Sels solubles

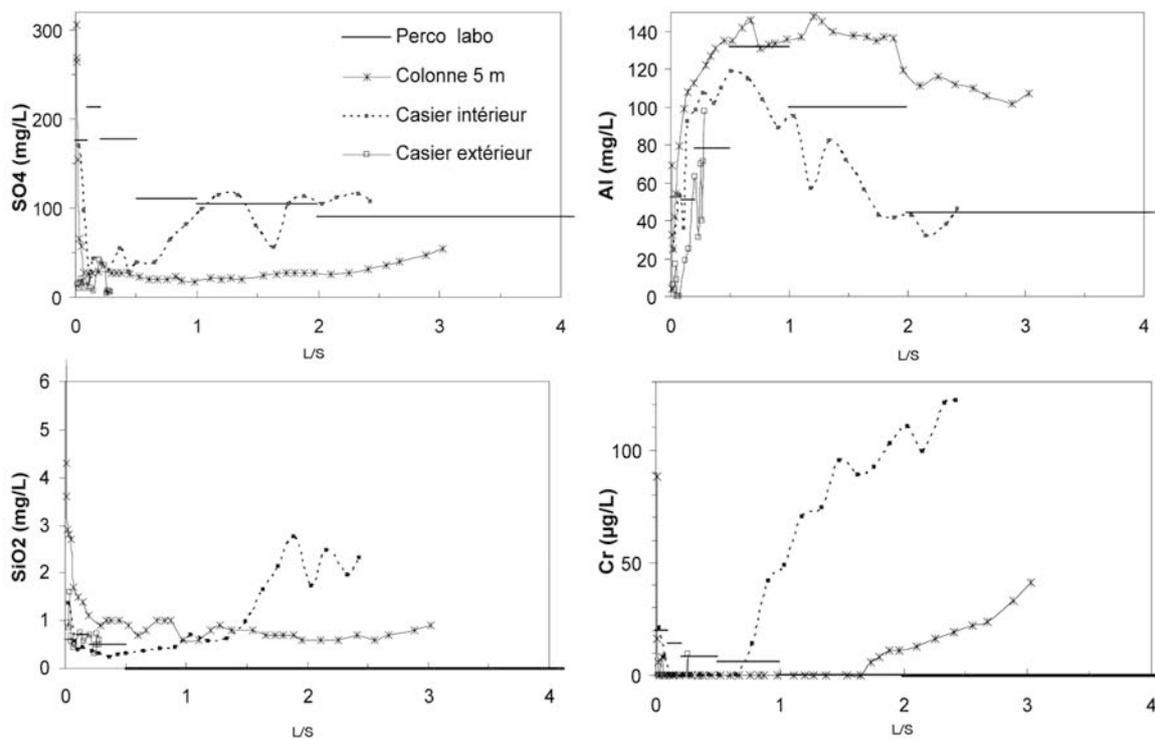


Figure 2 : Comparaison des résultats des essais dynamiques en fonction du ratio L/S (en l/kg) – Éléments réactifs

L'extrapolation entre échelles à l'aide du ratio L/S s'étant révélé non satisfaisante pour le cas des éléments réactifs comme le Cr et l'Al, une approche par modélisation a été adoptée. En accord avec le principe de parcimonie, qui veut que le modèle le plus simple qui explique l'observation soit préféré à des modèles plus complexes, plusieurs modèles, de complexités diverses, ont été expérimentés dans le cadre du projet LIMULE.

Modèle de décroissance exponentielle

Le modèle de décroissance exponentielle a été particulièrement utilisé lors des travaux du Comité d'Adaptation Technique (TAC) de la Commission Européenne pour la définition des critères d'admission des déchets dans les différentes catégories de décharges (JOCE, 2002 ; Hjelm et al., 2001). Le modèle conceptuel inhérent au modèle de décroissance exponentielle est celui d'un réacteur parfaitement agité à dilution continue. Il est supposé qu'à l'instant $t = 0$, toute la masse mobilisable est mise en solution (ce qui donne une concentration initiale C_0) et qu'ensuite cette concentration est diluée progressivement par l'eau de percolation qui est alimentée en tête de colonne. Le modèle s'écrit :

$$C_s = C_o \exp(-LS k) \quad (2)$$

où le ratio L/S a été défini précédemment et k (prononcé « kappa ») est une variable cinétique dont la dérivation présentée dans Guyonnet et al. (2005a) montre, pour un élément non réactif, qu'il est le rapport entre la masse volumique et la porosité du déchet. Le ratio L/S ayant des unités de l/kg , le paramètre kappa a des unités de kg/l .

Un essai de reproduction des concentrations en chlorures mesurées en bas de la grande colonne est présenté dans la Figure 3a. Ce graphique est obtenu pour une valeur de $k = 10 \text{ kg/l}$. Sur ce graphique, présenté en échelle cartésienne, on pourrait penser que le calage du modèle de décroissance exponentielle soit satisfaisant, mais une présentation des données en échelle semi-logarithmique (Figure 3b) montre que ce modèle ne reproduit pas du tout le comportement observé : les données mesurées présentent une courbure en échelle semi-logarithmique que ne peut, par définition, reproduire un modèle exponentiel.

En réalité, les chercheurs qui utilisent le modèle de décroissance exponentielle, calent généralement la courbe d'émission cumulée et recalculent ensuite une courbe de concentrations à partir du coefficient kappa obtenu. Mais cette procédure n'est guère justifiable sur le plan scientifique ou méthodologique car la courbe d'émission cumulée étant l'intégrale d'une courbe de concentration mesurée, elle est par définition beaucoup moins sensible aux variations du système, variations qui sont pourtant des caractéristiques du comportement de ce système. Cette procédure résulte en fait de la difficulté de caler le modèle de décroissance exponentielle à des données de concentration mesurées.

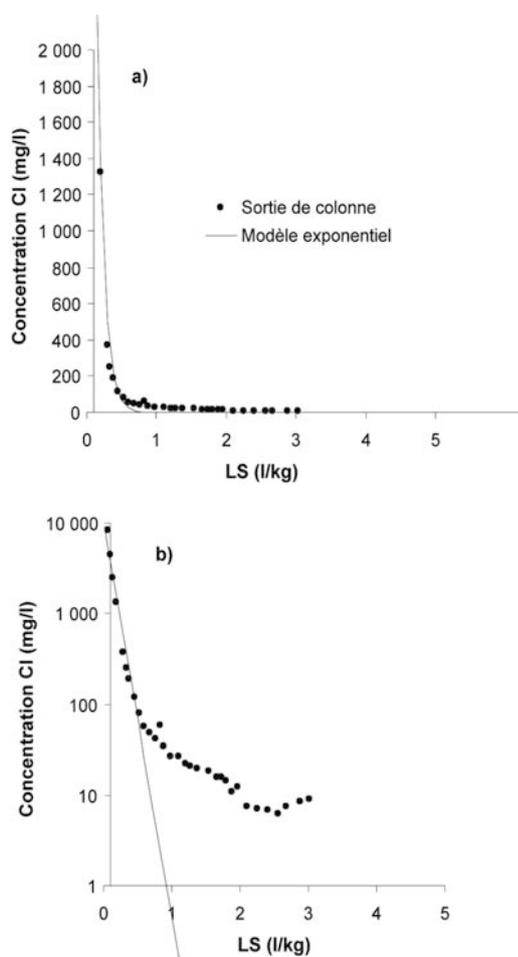


Figure 3 : Tentative de reproduction des concentrations en chlorures de la grande colonne (bas de la colonne) à l'aide du modèle de décroissance exponentielle.

Modèle de réacteurs en cascade (ROPA)

Dans le cadre de ce projet, l'objectif de l'utilisation du modèle de ROPA (réacteurs ouverts parfaitement agités), avec échanges entre zones mobiles et stagnantes, de LAEPSI/POLDEN, était d'étudier sa pertinence pour la simulation des essais aux différentes échelles et pour la prédiction du relargage à long terme d'éléments non réactifs (sodium, potassium et chlorures). Le modèle de cascade de ROPA échangeant avec une ou plusieurs zones stagnantes s'est montré efficace pour simuler l'évolution des éléments peu sensibles au contexte chimique évolutif, mais un calage des paramètres du modèle s'est révélé nécessaire pour passer d'une échelle à une autre. Ceci est illustré par la Figure 4 qui présente (Figure 4a) la comparaison entre les mesures en chlorures effectuées sur le casier intérieur et les valeurs calculées avec le modèle ROPA en utilisant les paramètres de calage issues d'un traçage réalisé sur la colonne en laboratoire. Un nouvel ajustement des paramètres contrôlant l'échange entre zones mobiles et stagnantes est nécessaire afin d'obtenir le calage de la Figure 4b. A noter que, contrairement au modèle de décroissance exponentielle, la courbe simulée par le modèle ROPA parvient à reproduire la « traînée » observée en échelle semi-logarithmique.

Ces phénomènes de trainée peuvent être dus à la présence de zones stagnantes ou pores mal connectés échangeant très peu avec la zone convective majoritaire, à la présence de micro-porosités à l'intérieur des grains avec également échange très lent ou encore au contrôle du relargage d'une partie des éléments par des phases moins solubles. Ils sont observés à toutes les échelles, mais leur intensité dépend d'un certain nombre de facteurs dont les plus influents semblent être les conditions d'exposition (en terme de régime hydrique) et la géométrie du système considéré. L'extrapolation de ce modèle calé sur une expérimentation à une échelle donnée n'est donc pertinente que si les conditions d'exposition et la géométrie des systèmes sont comparables.

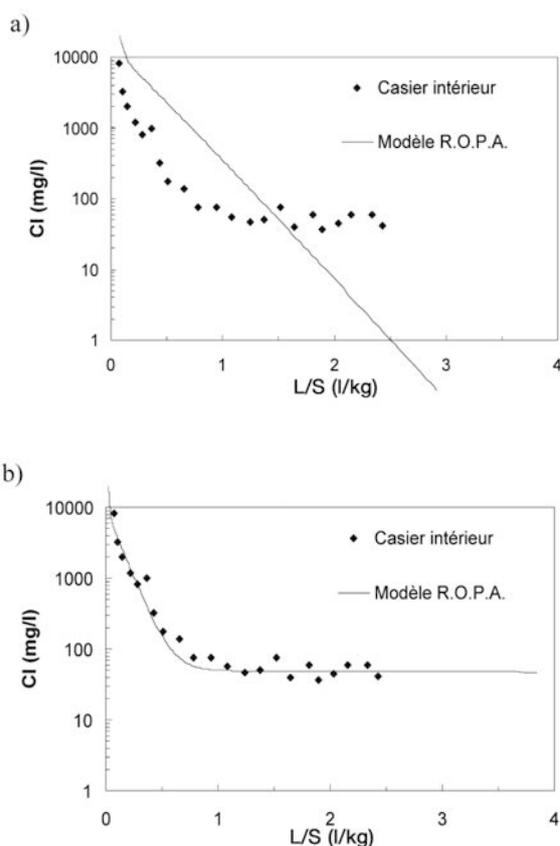


Figure 4 : Casier intérieur : simulation du relargage des chlorures en utilisant les paramètres obtenus d'un essai de traçage (en haut) et les paramètres ajustés (en bas).

Modélisation couplée transfert-chimie

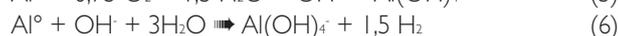
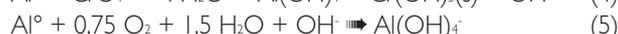
Comme il a été montré plus haut, l'extrapolation entre échelles par le biais du ratio L/S n'est pas envisageable pour les éléments réactifs dès lors que des cinétiques de réaction dominent le comportement. C'est le cas ici pour Al et Cr qui sont couplés par l'intermédiaire de réactions d'oxydo-réduction. Pour tenter de reproduire le comportement de ces éléments, il a donc été fait appel au modèle PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999) ; un outil de modélisation couplée chimie-transport. Ce modèle couple les mécanismes de transfert des éléments dissous par advection (transport par l'eau mobile) et diffusion-dispersion avec les réactions chimiques qui influencent la spéciation de ces éléments. La première étape pour réaliser une telle modélisation consiste à sélectionner les données thermodynamiques pertinentes qui contrôlent les solubilités des éléments concernés. Ensuite, plusieurs hypothèses relatives au mécanisme d'oxydation-réduction du couple Al-Cr ont été testées à l'aide de la modélisation. Pour cela, les résultats des calculs effectués à partir du modèle ont été confrontés aux observations expérimentales. Cette confrontation entre observation et calcul a permis de proposer et tester un modèle de relargage de Al et Cr aux différentes échelles.

Aux valeurs de pH élevées observées (pH ~ 11.25), on a fait l'hypothèse, comme pour le modèle de Astrup et al (2005), que le relargage du chrome observé dans les éluats et les 5 points de contrôles de la grande colonne était le résultat des réactions simultanées et/ou compétitives suivantes :

- La dissolution cinétique du Cr(VI)



- L'oxydation de Al⁰ par le Cr(VI), O₂ ou/et H₂O



D'un point de vue bilancier, les données expérimentales montrent que d'autres oxydants que le Cr(VI), en particulier l'oxygène mais aussi H₂O, doivent contribuer à l'oxydation de l'aluminium en Al(III) par le biais des équations (5) et (6). En effet, si on suppose que le Cr(VI) est l'unique oxydant de l'aluminium métallique A₀ (équation 4), alors au niveau du bilan molaire, une mole de Al(III) libérée en solution nécessiterait la réduction de 1 mole de Cr(VI) en solution. Or la quantité totale initiale de 10⁻⁴ mol/Litre de solution de Cr(VI) (c'est la valeur correspondant à 0,84 mg/kg de déchet) ne peut pas produire 140 mg/Litre, soit 52 · 10⁻⁴ mol/L de Al(III) (la solubilité de Al(III) observée dans la grande colonne ; Figure 2).

On simule donc explicitement le transport de l'espèce aqueuse O₂(aq) dans le modèle de transport réactif (en supposant 10 mg/L d'O₂ dans l'eau d'injection). La quantité d'O₂(aq) est alors contrôlée par la réaction d'oxydation de Al⁰. Bien que l'oxydation soit possible sur toute la hauteur de la colonne, elle est initialement fortement inhibée dans la zone inférieure en raison

de l'oxydation de l'aluminium dans la partie supérieure, qui consomme tout l'oxygène. Les réactions prises en compte dans la modélisation sont :

$$\frac{d(Al^0_r)}{dt} = -k_{Al-ox} (Al^0_r / M_0)^p (O_{2(aq)})^q \quad (7)$$

avec :

$$\frac{d(Cr(VI))}{dt} = k_{Cr-s} - k_{Cr-red} [Cr(VI)] Al^0_r \quad (8)$$

où Al^0_r est la quantité d'aluminium métal réactif (M_0 est la quantité initiale), k_{Al-ox} est la constante cinétique d'oxydation de l'aluminium métal, k_{Cr-s} est le taux de dissolution du Cr(VI), k_{Cr-red} est la constante cinétique de réduction du Cr(VI), p et q sont des exposants.

Les stoechiométries des équations (3) à (6) et les valeurs des paramètres cinétiques des équations (7) et (8) sont spécifiées dans le fichier d'entrée du modèle PHREEQC. La résolution des équations de transport est réalisée dans PHREEQC à l'aide d'un algorithme par différences finies. Pour les calculs présentés plus bas, le maillage du domaine simulé a été optimisé à partir des nombres de Peclet et de Courant afin de minimiser la dispersion numérique. La Figure 5 présente les résultats du calage du modèle proposé (mêmes valeurs des paramètres de calage) avec les données mesurées sur les bougies poreuses BP3 et BP4 de la grande colonne. Ces deux bougies poreuses sont situées, respectivement, à 254 et 356 cm du sommet de la colonne. Les valeurs des paramètres cinétiques qui ont permis les ajustements de la Figure 5 sont : $k_{Al-ox} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{Cr-s} = 10^{-12} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{Cr-red} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $p = 2/3$, $q = 1/2$. On note qu'on reproduit bien la concomitance de la diminution de la concentration en aluminium et l'apparition de chrome hexavalent : tant qu'il y a de l'aluminium métal à oxyder, Cr(VI) est immobilisé sous forme réduite trivalente.

La Figure 6 présente une simulation d'un essai de colonne de percolation ascendante, réalisée "en aveugle" c'est à dire en conservant strictement les mêmes valeurs des paramètres de calage que pour les simulations de la Figure 5. On note que les ordres de grandeur des concentrations en aluminium et la cinétique de décroissance sont globalement respectés, ce qui suggère que ce modèle a une certaine capacité d'extrapolation entre échelles.

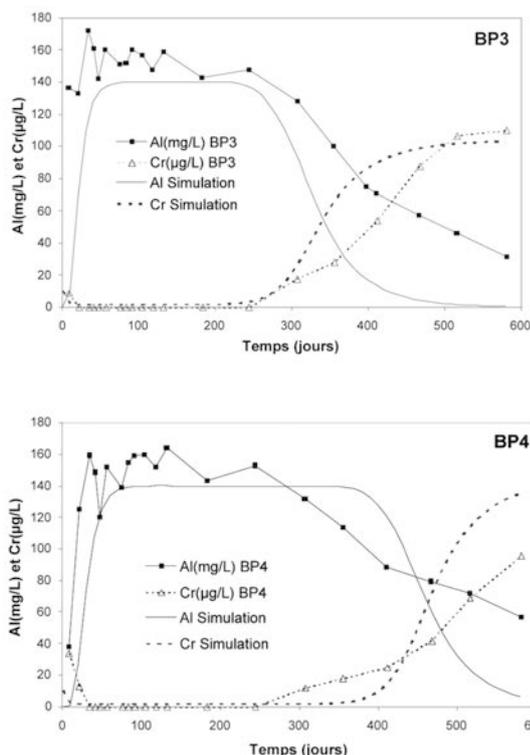


Figure 5 : Comparaison, aux points BP3 et BP4 de la grande colonne, entre mesures et simulation

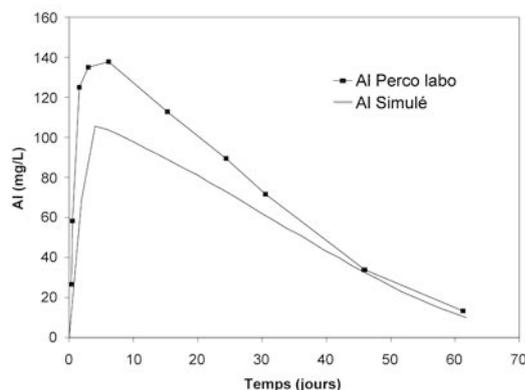


Figure 6 : Comparaison des concentrations mesurées et simulées d'Al en sortie de colonne de percolation ascendante

DISCUSSION ET CONCLUSIONS

Le projet LIMULE a permis d'étudier, pendant une période de temps significative (18 mois de mesure), la lixiviation d'une cendre d'incinération d'ordures ménagères, mélangé avec un sable de Loire, à 3 échelles distinctes et dans différentes conditions de percolation. Concernant les possibilités d'utilisation du déchet étudié, par exemple en technique routière, les observations expérimentales de gonflement du matériau, lié surtout à la formation d'hydroxyde d'aluminium et éventuellement d'ettringite, montrent qu'une telle utilisation

est difficilement envisageable. Mais l'objectif du projet LIMULE était, non pas l'étude des possibilités de réutilisation du matériau, mais celle des possibilités d'extrapolation de son comportement environnemental d'une échelle à une autre. Or un des résultats significatifs de ce projet a été le constat de la capacité du ratio liquide sur solide (L/S) à permettre une telle extrapolation, pour la cas des sels solubles (Cl, Na, K, Ca) mais également pour certains éléments traces (Ba, Sr). Cette capacité pour le cas des éléments non-réactifs ne semble pas avoir été influencée par les différentes conditions d'écoulement expérimentées dans le cadre du projet.

Pour les éléments réactifs, par contre, dès lors que des cinétiques de réaction deviennent prédominantes, alors le ratio L/S ne permet plus de passer d'une échelle à une autre. C'est le cas notamment pour l'aluminium et le chrome, deux éléments qui sont reliés par des réactions d'oxydo-réduction ; oxydation de l'aluminium métal et réduction de Cr(VI) en Cr(III), ces réactions étant gouvernées par des cinétiques spécifiques. En effet, si l'évolution de la concentration d'un élément est contrôlée avant tout par une cinétique de réaction, plutôt que par la quantité cumulée d'eau ayant traversé le déchet, alors l'utilisation du ratio L/S pour passer de la petite échelle à la plus grande aura globalement pour effet de surestimer les temps de restitution des éléments.

Ceci est illustré de manière schématique par la Figure 7. Cette figure représente deux colonnes (notées 1 et 2) de tailles très différentes. On suppose la même densité de déchet dans les deux cas et la masse est donc très supérieure dans le cas de la colonne 2. On mesure l'évolution des concentrations (notées C1 et C2) au cours du temps en sortie des deux colonnes : les courbes de restitution sont illustrées schématiquement en Figure 7a). La colonne 2 étant plus longue que la colonne 1, l'élément apparaît plus tard en sortie de colonne 2 qu'en sortie de colonne 1, mais ce décalage n'est pas très important parce que c'est une cinétique de réaction qui contrôle l'apparition de l'élément (c'est ce qui a été observé pour le Cr dans le projet LIMULE). On représente ensuite les données de concentration mesurées en fonction du ratio L/S (en Figure 7b). Parce qu'on divise les volumes d'eau collectés (supposés ici varier linéairement avec le temps) par une masse beaucoup plus faible dans le cas de la colonne 1 que dans celui de la colonne 2, la courbe de la colonne 1 (trait plein) est fortement décalée vers la droite par rapport à la courbe de la colonne 2 (en traitillé). Si maintenant on suppose qu'on ne possède pas la mesure de la colonne 2 (Figure 7a ; traitillé), mais qu'on veut la « prédire » à partir de la courbe de la colonne 1 exprimée en termes de ratio L/S (Figure 7b ; trait plein), alors on obtient la courbe en traitillé de la Figure 7c) : les temps sont fortement décalés vers la droite par rapport aux temps « mesurés » en Figure 7a).

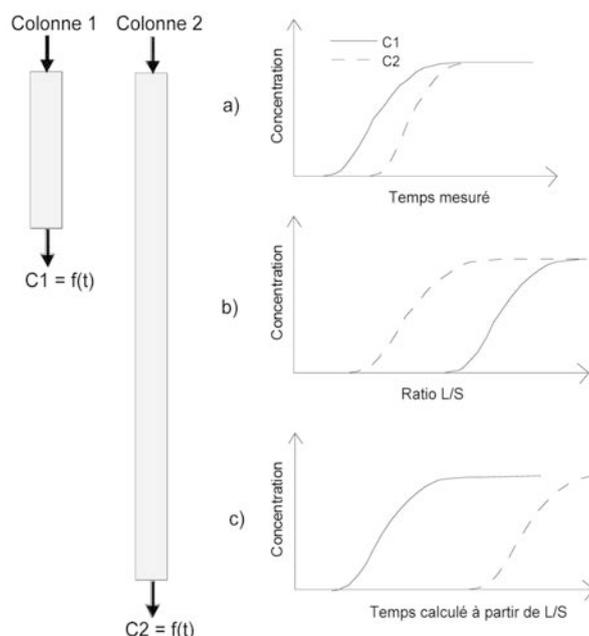


Figure 7 : Illustration de l'effet d'un contrôle cinétique sur l'utilisation du ratio L/S pour extrapoler entre les échelles

Face au constat qui est fait pour les éléments réactifs, il a été fait appel à l'outil de modélisation pour tenter d'extrapoler entre les échelles. Des tentatives de modélisation avec un modèle simple (le modèle de décroissance exponentielle ou réacteur parfaitement agité) ont montré l'inadéquation de ce modèle, même pour le cas d'un élément non réactif comme l'ion chlorure. En effet, une représentation graphique des données mesurées en échelle semi-logarithmique montre, quelle que soit l'échelle considérée, une courbure caractéristique que ce modèle simple est incapable de reproduire. Il est d'ailleurs recommandé que le calage de données expérimentales de lixiviation soit effectué sur les concentrations mesurées (et non les émissions cumulées) et que la qualité de l'ajustement soit jugée notamment à partir de graphiques en échelle semi-logarithmique.

Comme le montre la modélisation des éléments non-réactifs (Cl, Na, K, Ca) effectuée à l'aide d'un modèle de réacteurs ouverts parfaitement agités en cascade (ROPA en cascade), cette courbure caractéristique peut être expliquée par la présence de porosités multiples (zones stagnantes et zones mobiles). Mais cette modélisation montre également la difficulté d'extrapoler entre les échelles puisque lorsqu'on change d'échelle, les paramètres d'ajustement du modèle (notamment le coefficient d'échange entre zone mobile et zone stagnante ou encore le ratio entre volume stagnant et volume des pores) changent également. L'exercice souligne également les limites des essais de traçage effectués avec des traceurs exogènes destinés à préciser les paramètres hydrodynamiques du déchet, car ces traceurs ne « voient » pas nécessairement certaines microporosités qui ont néanmoins une influence directe sur le comportement des solutés endogènes (les solutés libérés par la matrice du déchet).

A cette complexité d'ordre hydrodynamique se rajoute la complexité chimique dès lors qu'on s'intéresse au devenir d'éléments réactifs comme l'aluminium et le chrome, éléments qui sont contrôlés par de multiples facteurs parmi lesquels :

- le stock d'aluminium métal disponible pouvant être oxydé,
- la disponibilité de l'oxygène dans le système,
- les cinétiques de réaction d'oxydation de l'Al³⁺ et de réduction de Cr(VI),
- les phases minérales pouvant contrôler la solubilité de l'aluminium et du chrome,
- les constantes d'équilibre thermodynamique de ces phases, etc.

L'interaction entre ces différents mécanismes a été explorée à l'aide d'un modèle dit « couplé » associant le transfert convectif-dispersif et les réactions de spéciation chimique. Cette modélisation permet de préconiser un modèle cinétique qui tient compte de la concomitance de l'oxydation de l'aluminium et de l'infiltration d'oxygène dans la colonne de déchet par le biais de l'eau d'infiltration. Mais les possibilités prédictives, pour passer d'une échelle d'observation à une autre, d'un modèle aussi complexe demeurent relativement limitées ; un tel modèle est un indispensable outil d'aide à la compréhension du comportement d'un système complexe, avant d'être un véritable outil prédictif. Néanmoins, des progrès rapides sont actuellement en cours pour ce qui concerne cette capacité prédictive. Dans tous les cas elle doit s'appuyer sur une caractérisation détaillée du déchet (voir notamment Kosson et al., 2002). Par exemple, dans le cadre du projet LIMULE, il a été notamment montré comment les résultats de l'essai TS 14429 (essai dit « ANC ») pouvaient utilement guider la modélisation prédictive. En effet, en sollicitant le déchet dans une large gamme de valeurs de pH, la réponse observée en termes de mise en solution des éléments potentiellement polluants, fournit une information très précieuse pour le choix de l'assemblage minéralogique à considérer dans la modélisation. En couplant cette information avec les observations minéralogiques directes, on peut mieux contraindre la modélisation et améliorer sa capacité prédictive.

Concernant le « terme source », une information essentielle pour les calculs de prévision d'impact sur les eaux souterraines est la concentration maximale qui sera émise durant le processus de percolation du déchet in situ. Le Tableau 4 synthétise les valeurs maximales de concentrations observées au cours du suivi des différentes expériences menées durant ce projet, ainsi que les ratios L/S auxquels ces concentrations maximales ont été observées. Pour les sels solubles, on note bien que la concentration maximale est d'autant plus élevée que le ratio L/S est faible. Pour un élément comme l'ion chlorure, dont la solubilité dans l'eau est considérable, on peut en déduire que la première concentration mesurée durant l'essai de percolation ascendante (à L/S = 0.1) ne fournit pas la concentration maximale à attendre dans le cas d'une percolation au travers d'une colonne de matériau de hauteur importante (par

exemple 20 mètres), où les premiers ratios L/S significatifs seront beaucoup plus faibles : l'eau de percolation aura lessivé une masse de déchet beaucoup plus importante.

Elément	Grande Colonne		Casier extérieur		Casier intérieur		Percolation labo	
	Cmax	LS (l/kg)	Cmax	LS (l/kg)	Cmax	LS (l/kg)	Cmax	LS (l/kg)
Cl	96100	0.008	28493	0.022	27600	0.032	6612	0.1
Na	32100	0.008	8660	0.022	5285	0.032	1172	0.1
K	25000	0.008	8401	0.022	5045	0.032	1049	0.1
Ca	30000	0.008	11969	0.022	8020	0.032	2385	0.1
SO4	306	0.008	42	0.2	170	0.032	95	5
Al (mg/l)	146	0.67	98	0.29	119	0.51*	138	2
Cr (ug/l)	41	3.02	9	0.26	122	2.43*	32	20*

Tableau 4 : Synthèse des valeurs Cmax mesurées en fonction du ratio L/S pour chaque expérimentation.

Par exemple, en prenant une colonne de 20 m d'épaisseur, une densité de 1500 kg/m³ et une infiltration efficace de 300 mm, on obtient qu'un ratio L/S = 0.1 l/kg correspond à un temps t = 10 ans. Comme le montrent les résultats de cette étude, les concentrations en chlorures émises par le déchet à des ratios L/S plus faibles et donc à des temps plus faibles seront beaucoup plus élevées et devraient être prises en compte dans une évaluation de l'impact potentiel sur les eaux souterraines. Il semblerait, au titre des perspectives, qu'il serait utile d'imaginer une procédure (essai « batch » réalisé à un ratio L/S très faible ou alors extrapolation à partir de l'essai dynamique) qui permette d'appréhender des concentrations maximales qui soient plus représentatives des conditions de terrain.

Face à la redoutable complexité du comportement du terme source pour le cas des éléments réactifs, se pose la question de l'utilisation pratique de l'essai normalisé de percolation ascendante pour une prévision de l'émission de ces éléments. Comme il a été vu plus haut, les courbes de restitution des éléments réactifs sont décalées en L/S. Plusieurs pistes pourraient être envisagées pour pallier aux insuffisances de l'essai de percolation ascendante. Pour un déchet donné et dans le cas idéal, une expérimentation à l'échelle semi-pilote pourrait être réalisée en tenant compte des caractéristiques de l'ouvrage en grandeur réelle (géométrie, scénario de percolation...). Mais cette voie risque de se heurter dans de nombreux cas à des difficultés de délais et de coûts et il conviendrait donc de procéder par étapes successives : si la caractérisation par essais batch et essai de percolation ascendante montre qu'il y a des enjeux en terme de risques, alors une phase pilote, c'est à dire à une échelle plus représentative du terrain, pourra être envisagée. On peut envisager également d'effectuer en laboratoire deux essais (au lieu d'un seul), dans deux conditions différentes, fournissant ainsi des premiers éléments d'extrapolation. Mais dans tous les cas, l'expérimentation devra nécessairement être menée en parallèle à l'effort de modélisation, car il ne faut pas perdre de vue que la vocation de ces expérimentations est de permettre une évaluation d'un impact potentiel sur le sous-sol et les eaux souterraines. Or une

telle évaluation passe nécessairement par une phase de modélisation, qui doit être capable de tenir compte du comportement des polluants émis par le déchet dans les calculs de transfert dans le milieu souterrain.

Remerciements

Nous tenons à remercier MM. Pierre Gallé et Marc Gamet du BRGM, ainsi que M. Mohammed Abdelghafour de POLDEN, pour leurs contributions à la réalisation du projet LIMULE.

Références

AFNOR (1998) – Méthode pour la détermination du comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées. Norme AFNOR XP ENV 12920.

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

CEN (2002a) - prEN 12457-2. Characterisation of waste – Leaching – Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. European Committee for Standardisation, Brussels.

CEN (2002b) - prCEN/TS 14405. Characterisation of waste – Leaching behaviour tests – Up-flow percolation test (under specified conditions). European Committee for Standardisation, Brussels.

Chen D., T. Astrup, C. Rosenbald, T. H. Christensen (2003) - Factors affecting chromium leaching from waste incineration on residues. *Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Waste Management and Landfill Symposium, Italy.*

Crest, M., Blanc, D., Moszkowicz, P., Dujet, C. (2005) – Experimental percolation under intermittent conditions and bases of a fuzzy rule-based model to describe pollutant emission from waste. *Conférence WasteEng-2005, Albi, 17-19 Mai 2005.*

Drever, J. (1988) – *The geochemistry of natural waters.* Prentice Hall. Englewood Cliffs, NJ, USA, 437 pp.

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

Guyonnet, D., Bodénan, F., Brons-Laot, G., Crest, M., Chateau, L., Méhu, J., Moszkowicz, P., Piantone, P. (2005b) - *Pollutant emission from waste : influence of scale and rate of percolation. Conférence WasteEng-2005, Albi, 17-19 Mai 2005.*

Hjelmar, O., Van der Sloot, H., 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. *Proceedings SARDINIA-2001*, (Th. Christensen, R. Cossu and R. Stegmann Eds.). S. Margherita di Pula, Cagliari (Italy), Vol. 3, 711-721.

JOCE (2002) - *Décision du Conseil 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 No L 11/27 du 16 janvier 2003.*

Kosson, D., van der Sloot, H., Sanchez, F., Garrabrants, A. (2002) – An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials. *Environmental Engineering Science*, Vol. 19, No. 3, 159-203.

Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. (1999) - *User's guide to PHREEQC (version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculation. U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations. Report 99-4259, 312 p.*