

**Détermination de volumes de sols contaminés par des métaux, du
pentachlorophénol et des dioxines et furanes et prédiction
des performances d'une filière de traitement**

Par

Sabrine Metahni

Thèse présentée pour l'obtention du grade de
Philosophiae Doctor (Ph.D.) en Sciences de la Terre

Jury d'évaluation

Examineur Externe	Monsieur Jean-Sébastien Dubé École de Technologie Supérieure
Examinatrice Externe	Monsieur Kostas Fytas Université Laval
Examineur Interne	Monsieur Louis-César Pasquier INRS-ETE, Université du Québec
Directeur de recherche	Monsieur Jean-François Blais INRS-ETE, Université du Québec
Codirecteur de recherche	Monsieur Guy Mercier INRS-ETE, Université du Québec
Codirecteur de recherche	Monsieur Erwan Gloaguen INRS-ETE, Université du Québec

AVANT-PROPOS

Ce projet de recherche s'est concentré non seulement sur l'étude de la distribution spatiale des contaminants organiques (pentachlorophénol (PCP) et des dioxines et furanes (PCDD/F)) et inorganiques (As, Cr, Cu) présents sur un site de stockage de bois traité, mais aussi sur l'évaluation technico-économique approfondie d'un procédé hydrométallurgique permettant l'enlèvement simultané de ces contaminants et sur la prédiction des performances du procédé de décontamination en combinant un modèle de distribution granulométrique des contaminants (CGD), avec des simulations séquentielles gaussiennes (SSG) et des régressions linéaires .

La présente thèse a été structurée en quatre chapitres, dont trois chapitres représentent chacun une publication scientifique, faisant l'objet d'une section des résultats de ce projet de doctorat.

- Le **Chapitre 1** présente la synthèse de ce projet de recherche. Elle présente la revue de littérature liée à ce projet, la démarche méthodologique utilisée, ainsi que les principaux résultats obtenus au cours de cette recherche.
- Le **Chapitre 2** présente la comparaison de différentes méthodes d'interpolation et de simulations séquentielles gaussiennes pour estimer des volumes de sols contaminés par de l'As, du Cr, du Cu, du PCP et des dioxines et furanes :

Metahni S., L. Coudert, E. Gloaguen, K. Guemiza, G. Mercier et J.F. Blais (2019)

Comparison of different interpolation methods and sequential Gaussian simulation to estimate volumes of soil contaminated by As, Cr, Cu, PCP and dioxins/furans.

Environmental Pollution 252, 409-419. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.122>.

- Le **Chapitre 3** présente une évaluation technico-économique d'un procédé hydrométallurgique permettant l'enlèvement simultané de l'As, du Cr, du Cu, du PCP et des PCDD/F d'un sol contaminé :

Metahni S., L. Coudert, J.F. Blais, L.H. Tran, E. Gloaguen, Ga. Mercier et G. Mercier (2020) Techno-economic assessment of an hydrometallurgical process to simultaneously remove As, Cr, Cu, PCP and PCDD/F from contaminated soil. *Journal of Environmental Management* 263: 110371. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110371>.

- Le **Chapitre 4** présente une combinaison de simulations séquentielles gaussiennes et de régressions linéaires pour développer des stratégies de réhabilitation utilisant un processus hydrométallurgique pour éliminer simultanément les métaux, le PCP et les PCDD/F d'un sol contaminé :

Metahni S., L. Coudert, E. Gloaguen, L.H. Tran, K. Guemiza, G. Mercier et J.F. Blais (2020) Combining SGS with linear regressions to predict the performance of a hydrometallurgical process to simultaneously remove metals, PCP and PCDD/F from contaminated soil. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* (article soumis le 4 avril 2020).

REMERCIEMENTS

Ce projet de doctorat n'aurait pas pu aboutir sans le soutien d'un certain nombre de personnes, que je souhaite remercier ici.

Pour commencer, je souhaite adresser ma profonde gratitude et mes remerciements les plus sincères à mon directeur de recherche, Jean-François Blais et à mon co-directeur de recherche, Guy Mercier, pour leurs encadrements et leurs conseils avisés qui m'ont permis de mener mon projet de doctorat dans les meilleures conditions. Merci infiniment de m'avoir acceptée en doctorat au sein de votre équipe, de m'avoir accompagnée et conseillée tout au long de ce projet de recherche et de m'avoir accordée votre confiance pour mener à bien ce projet de recherche. Vous êtes pour moi les meilleurs professeurs du monde.

Je souhaite remercier mon second co-directeur de recherche, Erwan Gloaguen, d'avoir accepté de m'encadrer, merci pour votre disponibilité, votre aide et vos conseils qui m'ont permis de progresser en géostatistique.

Je souhaite également remercier chaleureusement Lucie Coudert pour son encadrement, sa disponibilité et ses précieux conseils. Je te suis très reconnaissante de m'avoir accompagnée et encouragée tout le long de mon parcours. Merci pour tout ce que tu as fait pour moi. J'ai vraiment adoré travailler avec toi.

Je souhaite également remercier tous ceux qui m'ont apporté leur aide au cours de ce doctorat, un grand merci à Lan Huong Tran, Gabrielle Mercier, Karima Guemiza, Emmanuelle Cecchi et à Kristin Mueller pour leur aide au laboratoire et leurs conseils avisés.

Je tiens également à adresser mes remerciements les plus sincères à Myriam Chartier, pour sa disponibilité, sa gentillesse et avec qui j'ai passé d'agréables moments aux labos lourds.

Un grand merci à mes collègues de laboratoire et de bureau avec qui j'ai passé de très bons moments.

Je profite de cette occasion pour remercier mon amie Ikbel Mouedhen que j'aime très fort.

Je souhaite également remercier énormément ma cousine Ines Azaiez.

Un grand merci à ma famille, et plus particulièrement à mes parents qui m'ont encouragée à poursuivre mes études à l'étranger. Merci infiniment pour votre soutien tout au long de ces années. Je vous aime très fort.

Finalement, je souhaite remercier mon mari Hatem Bahri pour son soutien et sa patience dans les moments les plus difficiles, ainsi que mon adorable petite fille Lina Bahri.

Je tiens également à remercier les membres du jury Jean-Sébastien Dubé, Kostas Fytas et Louis-César Pasquier, pour avoir accepté d'évaluer mes travaux de recherche.

RÉSUMÉ

Au cours des dernières décennies, le nombre de sites contaminés par des composés inorganiques et/ou organiques a considérablement augmenté. Par conséquent, les défis liés à réhabilitation des sites contaminés sont devenus omniprésents dans le monde entier en raison des risques sanitaires graves qu'ils représentent, ainsi que des coûts de remédiation impliqués. Les sites de stockage de bois traité sont un exemple de site à contamination mixte. La coexistence de métaux lourds avec des composés organiques dans les sites de stockage de bois traité est le résultat de l'utilisation d'agents de préservation du bois contre les insectes, les champignons et les conditions météorologiques. Au cours des dernières années, les agents de préservation les plus couramment utilisés étaient le pentachlorophénol (PCP), un agent de préservation principalement composé de PCP et de traces de dioxines et furannes (PCDD/F), ainsi que l'arséniate de cuivre chromaté (ACC) composé principalement d'As, de Cr et de Cu.

L'objectif de ce doctorat était de mieux comprendre la distribution spatiale des contaminants organiques (PCP et PCDD/F) et inorganiques (As, Cr et Cu) présents dans les sites de stockage de bois traité à l'aide d'une approche géostatistique. De plus, cette recherche avait pour but d'étudier les performances d'une filière de décontamination hydrométallurgique, à l'échelle pilote et, en fonction des résultats, de réaliser une étude technico-économique approfondie du procédé développé, afin de démontrer sa rentabilité par rapport aux autres méthodes de décontamination présentes sur le marché. Finalement, ce projet visait à élaborer un modèle de prédiction des performances du procédé hydrométallurgique qui aiderait à la prise de décision et au choix de la meilleure stratégie de réhabilitation pour ce site.

Dans le cadre de ce projet, diverses méthodes d'interpolation (méthode des polygones de Thiessen (PT), méthode de l'inverse des distances (IDW), krigeage ordinaire (KO), ainsi que des simulations séquentielles gaussiennes (SSG)) ont été utilisées pour mieux comprendre la distribution spatiale de l'As, du Cr, du Cu, du PCP et des PCDD/F présents sur un site de stockage de bois traité. Les résultats ont montré que le (KO) était un meilleur estimateur de la moyenne et était plus avancé par rapport aux deux autres méthodes d'interpolation (TP et IDW). Cependant, il est apparu que les SSG avaient le même pouvoir que le KO, mais ont permis

également de déterminer les probabilités de dépassement des seuils réglementaires de contamination.

Par la suite, l'efficacité d'un procédé de décontamination hydrométallurgique mis au point pour éliminer simultanément la contamination mixte des sols industriels a été évaluée à l'échelle pilote, de même que les coûts d'exploitation associés à ce procédé pour définir la meilleure approche d'assainissement. Les résultats ont montré que le traitement des fractions grossières ($> 0,250$ mm) de 40 kg de sol par attrition en mode contre-courant a permis d'éliminer 17 à 42 % d'As, 3 à 31 % de Cr, 20 à 38 % de Cu, et 64 à 75 % des PCDD/F. Des éliminations de 60 % pour l'As, 2,2 % pour le Cr, 23 % pour le Cu et 74 % pour les PCDD/F ont été obtenues lors du traitement des boues d'attrition ($< 0,250$ mm) par lixiviation basique. Cependant, les résultats de l'évaluation technico-économique, réalisée sur une usine fixe d'une capacité de traitement annuelle de 7 560 tonnes de sols traités (tst), ont montré que les coûts globaux estimés pour le processus d'attrition seul (scénario 1) (451 \$CAN/tst) étaient inférieurs aux coûts du procédé, qui comprend en outre une étape de lixiviation basique pour traiter les boues d'attrition scénario 2) (579 \$CAN/tst). Cette évaluation technico-économique a également montré que le procédé devient compétitif avec les options actuelles de traitement (désorption thermique et mise en décharge - 600 \$CAN/tst) à partir d'une certaine capacité de traitement, qui est d'environ 3 465 tst/an pour le scénario 1 et 6 930 tst/an pour le scénario 2.

Finalement, une nouvelle approche pour prédire les performances du procédé hydrométallurgique a été développée. Ce procédé de remédiation consiste en une étape d'attrition appliquée aux fractions grossières ($> 0,250$ mm) du sol et une étape de lixiviation basique appliquée à la fraction fine ($< 0,250$ mm) du sol. Tout d'abord, un modèle de « distribution granulométrique des contaminants – CGD » a été établi à partir des analyses granulochimiques effectuées sur cinq points d'échantillonnage sélectionnés et collectés sur le site contaminé pour estimer les niveaux de contamination métallique et organique (PCP, PCDD/F) dans les fractions grossières ($> 0,250$ mm) et les fractions fines ($< 0,250$ mm) d'un ensemble de 24 échantillons, afin de réduire les coûts d'analyse. Ensuite, la précision du modèle CGD a été évaluée en utilisant la validation croisée pour chaque contaminant dans les deux fractions. Par la suite, le modèle CGD, les simulations séquentielles gaussiennes (SGS) et les régressions linéaires

ont été combinés pour prédire la performance du procédé d'attrition appliqué aux fractions grossières ($> 0,250$ mm) du sol et pour prédire la performance du procédé de lixiviation appliqué à la fraction fine ($< 0,250$ mm) du sol pour enlever simultanément l'As, le PCP et les PCDD/F du sol contaminé. Les résultats ont montré que le procédé d'attrition était assez efficace pour réduire les teneurs en contaminants en dessous des normes réglementaires afin de permettre une utilisation industrielle du site réhabilité, sachant que la fraction grossière de ces sols représente en moyenne 84 ± 2 % du sol entier. Cependant, le procédé de lixiviation s'est révélé inefficace pour décontaminer la fraction fine ($< 0,250$ mm) du sol, qui représente en moyenne 14 ± 1 % du sol entier. Ces résultats permettent d'établir la stratégie de réhabilitation la plus adaptée à ce site et fournissent une référence méthodologique pour des études similaires en évaluation de risques.

Mots clés : Sol contaminé; Métaux; PCDD/F; Simulations; Procédé hydrométallurgique; Évaluation technico-économique; Prédictions.

ABSTRACT

During the last decades, the number of sites contaminated with inorganic and/or organic compounds dramatically increased. Therefore, challenges related to the rehabilitation of contaminated sites are becoming ubiquitous around the globe because of the serious health risks they represent as well as the significant costs involved. Treated wood storage sites are an example of sites of mixed contamination. The coexistence of heavy metals and organic compounds in treated wood storage sites are the result of the use of preservative agents to protect wood against insects, fungi and weathering conditions. Over the last years, the most commonly used preservative agents were Pentachlorophenol (PCP) preservative agent mainly composed of PCP and some trace of dioxins and furans (PCDD/F) as well as Chromated Copper Arsenate (CCA) preservative agent mainly composed of As, Cr and Cu.

The objective of this work was to better understand the spatial distribution of organic (PCP and PCDD/F) and inorganic (As, Cr and Cu) contaminants present in treated wood storage sites using a geostatistical approach. To study the performance of a hydrometallurgical decontamination process at pilot scale, and depending on the results, to carry out a techno-economic evaluation of the process developed in order to demonstrate its profitability compared to the other present decontamination methods on the market and finally to develop a model for predicting the performance of the hydrometallurgical process which would help decision-making and choice of the best rehabilitation strategy for this site.

In the framework of this project, various interpolation methods [Thiessen Polygon (TP) method, inverse of distance (IDW) method, ordinary kriging (OK), as well as sequential Gaussian simulations (SGS)] were used to better understand the spatial distribution of As, Cr, Cu, pentachlorophenol (PCP) and dioxins and furans (PCDD/F) found onto a specific industrial site. The results showed that ordinary kriging (OK) was a better estimator of the mean and was more advanced compared to the two other methods of interpolation (TP and IDW). However, it appeared that SGS has the same power than OK but it also permitted to calculate a reliable value of the probabilities of exceeding regulatory cut-offs of contamination.

Subsequently, the effectiveness of a hydrometallurgical decontamination process developed to simultaneously remove mixed contamination of industrial soils was evaluated at the pilot-scale, as well as operating costs associated to that process to define the best remediation approach. The results showed that the treatment of the coarse fractions (> 0.250 mm) of 40 kg of soil by attrition in countercurrent mode allowed the removal of 17–42 % of As, 3–31 % of Cr, 20–38 % of Cu, and 64–75 % of PCDD/F. Removals of 60 % for As, 2.2 % for Cr, 23 % for Cu, and 74 % for PCDD/F were obtained during the treatment of attrition sludge (< 0.250 mm) by alkaline leaching process. However, the results of the techno-economic evaluation, carried out on a fixed plant with an annual treatment capacity of 7 560 tons of soil treated (tst) showed that the estimated overall costs for the attrition process alone [scenario 1] (CAD\$ 451/tst) were lower than the costs of the process, which additionally includes an alkaline leaching step to treat attrition sludge [scenario 2] (CAD\$ 579/tst). This techno-economic evaluation also showed that the process becomes competitive with current disposal options (thermal desorption and landfilling – CAD\$ 600/tst) from a certain treatment capacity, which is around of 3 465 tst/yr for the scenario 1 and 6 930 tst/yr for the scenario 2. On the other hand, the techno-economic evaluations are crucial to selecting feasible decontamination process for a soil remediation project, with considerations of the type of contamination, site characteristics and cost effectiveness.

Finally, a new approach to predict the performance of the hydrometallurgical process was developed. This remediation process consists on an attrition step applied to the coarse fractions (> 0.250 mm) and an alkaline leaching step applied to the fine fraction (< 0.250 mm). First, a “contaminant granulometric distribution - CGD” model has been established from granulometric analyzes performed on five selected sampling points collected from the contaminated site to estimate levels of metallic and organic (PCP, PCDD/F) contamination in the coarse (> 0.250 mm) and fine fractions (< 0.250 mm) of the entire samples (24), in order to reduce analytical costs. Then, the accuracy of the CGD model was evaluated using cross-validation for each contaminant in both fractions. Thereafter, CGD model, sequential Gaussian simulation (SGS) and linear regressions have been combined to predict the performance of attrition process applied to the coarse soil fractions (> 0.250 mm) and to predict the performance of leaching

process applied to fine soil fractions (< 0.250 mm) to simultaneously remove As, PCP and PCDD/F from contaminated soil. The results showed that the attrition process was quite effective to remove the contaminants below the regulation standards to allow an industrial use of the rehabilitated site, knowing that the coarse fraction of these soils represents an average of 84 ± 2 % of the entire soil. However, the leaching process has proved ineffective in decontaminating fine fraction (< 0.250 mm), which represents on average 14 ± 1 % of the entire soil. These results make it possible to establish the most suitable strategy for this site and provide a methodology reference for similar studies in risk assessment.

Keywords: Contaminated soil; Metals; PCDD/F; Simulations; hydrometallurgical process; Techno-economic evaluation; Predictions.

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS.....	III
REMERCIEMENTS.....	V
RÉSUMÉ	VII
ABSTRACT	XI
TABLE DES MATIÈRES.....	XV
LISTE DES FIGURES.....	XIX
LISTE DES TABLEAUX.....	XXI
LISTE DES ÉQUATIONS	XXIII
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	XXV
INTRODUCTION	1
1 CHAPITRE 1: SYNTHÈSE	3
1.1 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	3
1.1.1 Contamination des sols.....	3
1.1.2 Réglementation sur les sols contaminés au Québec.....	4
1.1.3 Types de contaminants rencontrés sur les sites de stockage du bois traité	5
1.1.3.1 Arséniate de cuivre chromaté.....	5
1.1.3.2 Pentachlorophénol.....	6
1.1.3.3 Dioxines et Furanes	7
1.1.4 Mobilité des contaminants	7
1.1.5 Techniques de réhabilitation des terrains contaminés	9
1.1.6 Géostatistique appliquée aux sites contaminés	12
1.1.6.1 Méthodes d'échantillonnage	12
1.1.6.2 Analyse exploratoire des données	13
1.1.7 Algorithmes d'interpolation.....	14
1.1.7.1 Méthode des polygones	14
1.1.7.2 Inverse des distances.....	14
1.1.7.3 Krigeage.....	15
1.1.8 Analyse variographique.....	16
1.1.8.1 Validation croisée.....	18
1.1.9 Conclusion sur les interpolateurs	19
1.1.10 Simulations et estimation des volumes de sols contaminés	19
1.1.11 Optimisation des procédés.....	20
1.2 PROBLÉMATIQUE ET HYPOTHÈSE DE RECHERCHE.....	21
1.3 ORIGINALITÉ ET OBJECTIFS DU PROJET.....	22
1.4 DÉMARCHE MÉTHODOLOGIQUE	24
1.4.1 Description du site d'étude et campagne d'échantillonnage.....	24

1.4.2	<i>Caractérisation et protocoles analytiques.....</i>	25
1.4.3	<i>Étude géostatistique du site contaminé</i>	26
1.4.4	<i>Évaluation technico-économique du procédé hydrométallurgique</i>	28
1.4.4.1	Procédé de décontamination.....	28
1.4.4.2	Évaluation technico-économique du procédé de décontamination	29
1.4.5	<i>Prédiction des performances du procédé hydrométallurgique</i>	31
1.4.5.1	Prédiction des teneurs initiales en contaminants dans les fractions du sol	31
1.4.5.2	Prédiction des performances des procédés d’attrition et de lixiviation.....	31
1.5	RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	32
1.5.1	<i>Caractérisation physico-chimique des sols</i>	32
1.5.2	<i>Étude géostatistique.....</i>	33
1.5.2.1	Distribution spatiale et statistiques descriptives.....	33
1.5.2.2	Analyse géostatistique.....	34
1.5.2.3	Évaluation des risques.....	35
1.5.3	<i>Évaluation technico-économique du procédé hydrométallurgique</i>	36
1.5.3.1	Performance du procédé d’attrition et du procédé de lixiviation sur l’enlèvement simultané des contaminants	36
1.5.3.2	Analyses des coûts	37
1.5.4	<i>Prédiction des performances du procédé hydrométallurgique</i>	38
1.5.4.1	Évaluation des performances du modèle CGD.....	38
1.5.4.2	Combinaison des SSG avec des régressions linéaires	39
1.6	CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS	40
1.7	RÉFÉRENCES	43
2	CHAPITRE 2.....	53
2.1	RÉSUMÉ	55
2.2	ABSTRACT	56
2.3	INTRODUCTION.....	57
2.4	MATERIAL AND METHODS	60
2.4.1	<i>Investigation area and soil sampling</i>	60
2.4.2	<i>Analytical methods.....</i>	62
2.4.2.1	Metal analysis	62
2.4.2.2	PCP analysis	63
2.4.2.3	PCDD/F analysis	63
2.4.3	<i>Interpolation methods.....</i>	63
2.4.3.1	Thiessen Polygon (TP).....	64
2.4.3.2	Inverse distance (IDW)	64
2.4.3.3	Ordinary kriging method (OK)	65
2.4.3.4	Sequential Gaussian simulation (SGS)	66

2.5	RESULTS AND DISCUSSION	67
2.5.1	<i>Physico-chemical characterization of the soil S3</i>	67
2.5.2	<i>Spatial distribution and descriptive statistics.....</i>	69
2.5.3	<i>Geostatistical analysis</i>	75
2.5.4	<i>Risk assessment.....</i>	81
2.6	CONCLUSION	84
ACKNOWLEDGMENTS		85
2.7	REFERENCES	86
3	CHAPITRE 3.....	91
3.1	RÉSUMÉ	93
3.2	ABSTRACT	94
3.3	INTRODUCTION.....	95
3.4	MATERIAL AND METHODS	97
3.4.1	<i>Soil sampling and characterization</i>	97
3.4.2	<i>Decontamination process at pilot-scale</i>	97
3.4.3	<i>Analytical methods.....</i>	101
3.4.3.1	Determination of metal(loid)s content.....	101
3.4.3.2	Organic contaminants analysis.....	101
3.4.3.3	pH and total carbon measurements.....	102
3.4.4	<i>Technico-economic assessment of the treatment process.....</i>	102
3.4.4.1	Process diagram.....	105
3.4.4.2	Operating conditions and process exploitation.....	106
3.4.4.3	Mass and volume balance sheets.....	108
3.4.4.4	Cost modeling	110
3.5	RESULTS AND DISCUSSION	114
3.5.1	<i>Soil characteristics</i>	114
3.5.2	<i>Performance of attrition and leaching of sludge attrition for the simultaneous removal of inorganic and organic contaminants.....</i>	115
3.5.3	<i>Operating conditions and mass balance</i>	120
3.5.4	<i>Costs analysis</i>	122
3.6	CONCLUSION	127
ACKNOWLEDGEMENTS		128
3.7	REFERENCES	129
4	CHAPITRE 4.....	135
4.1	RÉSUMÉ	137
4.2	ABSTRACT	138

4.3	INTRODUCTION.....	138
4.4	MATERIAL AND METHODS.....	142
4.4.1	<i>Study site and soil sampling.....</i>	142
4.4.2	<i>Analytical methods.....</i>	143
4.4.3	<i>Attrition and leaching processes.....</i>	144
4.4.4	<i>Data analysis.....</i>	145
4.4.4.1	Prediction of the content of the initial contaminants in the soil fractions.....	145
4.4.4.2	Prediction of attrition and leaching process performances	150
4.5	RESULTS AND DISCUSSION.....	152
4.5.1	<i>Soil characteristics.....</i>	152
4.5.2	<i>Cross-validation of the CGD model</i>	154
4.5.3	<i>Prediction of attrition and leaching process performances by combining SGS with linear regressions</i>	158
4.6	CONCLUSION.....	161
4.7	REFERENCES.....	162

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Structure chimique des PCDD/F (Kulkarni et al., 2008)	7
Figure 1.2	Illustrations des trois différents types d'échantillonnage	13
Figure 1.3	Exemple de variogramme discontinu à l'origine (Record, 2013)	17
Figure 1.4	Représentation de modèles élémentaires de variogramme (Marcotte, 2011)	18
Figure 2.1	Location of the 27 exploration holes at the treated wood storage site.....	61
Figure 2.2	Implantation maps of As (a.), Cr (b.), Cu (c.), PCP (d.) and PCDD/F (e.) samples in P1(0-0.15m e value in blue) and in P2 (0.15-0.30m e value in red) (As, Cr, Cu and PCP concentrations are expressed in mg.kg ⁻¹ and PCDD/F content expressed in ng TEQ.kg ⁻¹)	71
Figure 2.3	Correlation between (As-Cr), (As-Cu) and (Cr-Cu) at P1 from 0 to 0.15m (a.) and P2 from 0.15 to 0.3m (b.), Correlation between (PCP-PCDD/F) (c.)	74
Figure 2.4	Maps of As, PCP and PCDD/F concentrations in soils obtained by OK and SGS methods at P1 from 0 to 0.15 m: (OK) As P1 (a.), (SGS) As P1 (b.), (OK) PCP P1 (c.), (SGS) PCP P1 (d.), (OK) PCDD/F P1 (e.), (SGS) PCDD/F P1 (f.)	80
Figure 2.5	Post-treatment of areas with PCDD/F concentrations exceeding 750 ngTEQ.kg ⁻¹ at P1 (a.) and P2 (b.) or 5000 ngTEQ.kg ⁻¹ at P1 (c.) and P2 (d.).....	83
Figure 3.1	Schematic representation of the counter-current attrition process (CCAP) including five attrition steps followed by a rinsing step and the treatment of the attrition water (AT1) by flocculation performed on coarse fractions (> 0.250 mm) of soil S.....	99
Figure 3.2	Schematic representation of the counter-current leaching process (CCLP) including three leaching steps followed by two rinsing steps and the treatment of the leaching L1 (AT1) by precipitation-decantation and adsorption onto activated carbon (AC) performed on fine fractions of attrition sludge (< 0.250 mm) of soil S3	100
Figure 3.3	Soil decontamination process flowsheet, scenario 1 (a.), scenario 2 (b.)	104
Figure 3.4	Mass and volume balances of sieving (a.), attrition (b.) and alkaline leaching steps(c.).....	109
Figure 3.5	PCDD/F concentrations and the corresponding removal yield obtained during 10 loops of the CCAP performed on coarse fractions (> 0.250 mm) of soil S3.....	118
Figure 3.6	Distribution of the exploitation costs of the two decontamination scenarios: scenario 1 (a.), scenario 2 (b.).....	125
Figure 3.7	Exploitation costs depending on the processing capacity of the treatment plant for the two scenarios	126
Figure 4.1	Flowsheet of the leaching and attrition process applied to the different soil fractions	145
Figure 4.2	Mass proportion of the different fractions (>12, 4-12, 1-4, 0.250-1 and <0.250 mm) of the soils B1, B2, B3, B4, B5	153

Figure 4.3	Scatter plots comparing predicted and measured contents for As, PCP and PCDD/F in the coarse soil fractions (> 0.250 mm) (a.) and in the fine soil fractions (< 0.250 mm) (b.) (As and PCP contents are expressed in mg.kg⁻¹ and PCDD/F content in ng TEQ.kg⁻¹)	157
-------------------	--	------------

LISTE DES TABLEAUX

Table 1.1	Grille des critères génériques pour les sols (MDDEP, 1999)	5
Table 2.1	Cut-offs defined for the estimation of soil contamination in rehabilitation scenario	62
Table 2.2	Soil parameters measured in the sample X11 Y12 P1 of soil S3	68
Table 2.3	Descriptive statistics of investigated data of As, Cr, Cu PCP and PCDD/F contents measured in contaminated soils	72
Table 2.4	Variogram models of As, PCP and PCDD/F: (a) OK method, (b) SGS method	76
Table 2.5	Volumes of contaminated soil estimated with TP. IDW. OK and SGS. with values (a) between cut-off 3 and cut-off 4. or (b) > cut-off 4.....	77
Table 3.1	Thresholds (TH) defined for decision making regarding contaminated soil fractions	105
Table 3.2	Basic operating parameters, market parameters and capitalization parameters of the techno-economic model.....	107
Table 3.3	Unit direct and indirect costs (CAD \$/t) of parameters related to the treatment of soil contaminated by As, Cr, Cu, PCP and PCDD/F.....	113
Table 3.4	Soil characteristics and initial metal(loid)s, PCP and PCDD/F contents in the different soil fractions	114
Table 3.5	Mass proportions, initial and final concentrations of contaminants as well as removal yields (RY) obtained after treatment of the coarse fraction (> 0.250 mm) of soil by attrition, and after the treatment of attrition sludge (< 0.250 mm) by chemical leaching.....	116
Table 3.6	Percentage of the ratio outputs/inputs calculated for the different stages of the process (sieving, attrition and alkaline leaching).....	121
Table 3.7	Nets costs (CAD\$/t) related to the treatment of soil contaminated by As, Cr, Cu, PCP and PCDD/F	123
Table 4.1	Thresholds (TH) defined for decision making regarding contaminated soil fractions	143
Table 4.2	Mass proportions, As, PCP and PCDD/F contents and percentages of contaminants in the recombined coarse fractions (> 0.250 mm) and in the fine fraction (< 0.250 mm) of the different soils studied	148
Table 4.3	Concentrations of contaminants (As, Cr, Cu, PCP and PCDD/F) measured in the different soil fractions from five different soils samples studied	152
Table 4.4	Cross-validation results of CGD-models.....	155
Table 4.5	Volumes of contaminated soil estimated with SGS in the recombined soil fraction (> 0.250 mm) after treatment by attrition and in the fine fraction (< 0.250 mm) after treatment leaching.....	159

LISTE DES ÉQUATIONS

Équation 1.1	Détermination de l'estimateur selon la méthode de l'inverse des distances	15
Équation 1.2	Détermination de la valeur interpolée selon la méthode du krigeage	16
Équation 1.3	Estimation du variogramme	16
Équation 1.4	Détermination des rendement d'enlèvement.....	26
Équation 2.1	$\hat{Z}_{S0} = i = 1/n \sum_{j=1}^n Z(S_i) - Z(S_j) $	64
Équation 2.2	$\hat{Z}_{S0} = i = 1/n \sum_{j=1}^n Z(S_j)$	65
Équation 3.1	<i>Removal yield</i> % = $1 - \frac{\text{final contaminant concentration}}{\text{initial contaminant concentration}} * 100$	102
Équation 3.2	$(Out/In) \% = 100 * \frac{\sum (\text{outputs})}{\sum (\text{inputs})}$	108
Équation 3.3	$FAMU (m^3/h) = FCAJ (m^3/d) * 1.2 FASE * 60 (\text{min/h}) TEHU (\text{min/h}) * FNHO (h/d)$	110
Équation 3.4	<i>Equipment capacity (tst/h), (lh) or (m3)</i> = $1(\text{tst/h}) * 1.2 * \text{flow in } 1000 * (\text{kg/tst})$	110
Équation 3.5	$CATE = X * (CAP)^Y * (MSECI)(a/o)$	110
Équation 3.6	$Power kW = a * (CAP)^b$	111
Équation 3.7	$Qv = m * Cv * \Delta T$	111
Équation 4.1	$MiF > 0.250 \text{ mm} = i = 1/n \sum_{j=1}^n MiFi * \text{mass proportion of } Fi \text{ Mass proportion of entire soil}$	146
Équation 4.2	$MiF < 0.250 \text{ mm} = MiF < 0.250 \text{ mm} * \text{mass proportion of } F < 0.250 \text{ mm Mass proportion of entire soil}$	146
Équation 4.3	$\% C F > 0.250 \text{ mm or } < 0.250 \text{ mm} = [Mi]Fi (> 0.250 \text{ mm or } < 0.250 \text{ mm}) Mi \text{ Entire soil} * 100$	146
Équation 4.4	$PiFi (> 0.250 \text{ mm or } < 0.250 \text{ mm}) = [Mi]Fi * (\% C) Fi \text{ Mass proportion } Fi$..	148
Équation 4.5	$ME = 1/n \sum_{i=1}^n (Mi - Pi)$	149
Équation 4.6	$MRE = 1/n \sum_{i=1}^n (Mi - Pi) Mi$	149
Équation 4.7	$RMSE = i = 1/n \sum_{j=1}^n (Mi - Pi)^2$	149
Équation 4.8	$Pi300 \text{ SGS} = Mi \text{ entire soil} * \text{average } C(\%) Fi \text{ average mass proportion}(\%) Fi$	150
Équation 4.9	$Pi300 \text{ SGS after treatment} = Pi300 \text{ SGS } Fi * a Fi$	151

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AC	Activated carbon
ACC	Arséniate de cuivre chromaté
As	Arsenic
AsH ₃	Arsine
As ₂ O ₅	Oxyde d'arsenic
AT	Attrition step
AT 1	Wastewater from the first stage of attrition
BF	Bruit de fond
BW	Cocamidopropylbétaine
C	Total carbon
CAP	Capacity of the equipment
CAS	Cocamidopropylhydroxysultaine
CATE	Cost of purchase of the various equipment's
CCA	Chromated copper arsenate
CCAP	Counter-current attrition process
CCLP	Counter-current alkaline leaching process
CCME	Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement
CCRMP	Canadian Certified Reference Materials Project
CEAEQ	Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec
CEC	Capacité d'échange cationique
CEPCI	Chemical Engineering Plant Cost Index
CGD	Contaminant granulometric distribution
CIT	Carbone inorganique total
CO ₂	Dioxyde de carbone
COAE	Annual costs in electricity of the plant
COT	Carbone organique total
Cr	Chrome (Chromium)
CrO ₃	Oxyde de chrome
CT	Carbone total
Cu	Cuivre (Copper)
Cu ₃ (AsO ₄) ₂	Arséniate de cuivre
CuO	Oxyde de cuivre
DP	Densité de pulpe
EDSS	Acide éthylènediamine-N-N'-disuccinique
EDTA	Acide éthylène-diamine-tétra-acétique (Ethylenediaminetetraacetic acid)
FAMU	Multiplicative factor

FASE	Safety Factor
FCAJ	Processing capacity of the plant
FCUE	Unit cost of electricity
FET	Facteur d'équivalence toxique
FJOA	Number of days of operation per year
FL	Flocculation
FNHO	Number of hours of operation per day
GC-MS	Gas chromatography with mass spectroscopy
GIS	Geographical information science
GTC	Gestion des terrains contaminés
H ₂ O ₂	Peroxyde d'hydrogène (Hydrogen peroxide)
H ₃ AsO ₃	Acide arsénieux
H ₃ AsO ₄	Acide arsénique
HCl	Acide chlorhydrique (Hydrochloric acid)
HDPE	High-density polyethylene
HNO ₃	Acide nitrique (Nitric acid)
HRM	Hazardous residual materials
ICP-AES	Spectrophotométrie à émission de plasma induit (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy)
IDW	Inverse de la distance (Inverse of distance)
In	Inputs
INERIS	Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
INRS	Institut National de la Recherche Scientifique
INSERM	Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale
K _{o/w}	Coefficient de partage octanol/eau
KO	Krigeage ordinaire
L	Loop
L1	First leaching step
LIX	Leaching step
LOD	Limit of detection
LOQ	Limit of quantification
MDDELCC	Ministère du développement durable de l'environnement et Lutte contre les Changements Climatiques
ME	Mean error
MeOH	Méthanol
MO	Matière organique
MRD	Matières résiduelles dangereuses
MRE	Mean relative error
NaOH	Hydroxyde de sodium (Sodium hydroxide)

Na-PCP	Pentachlorophénate de sodium
OK	Ordinary kriging
Out	Outputs
PCA	Multivariate data analysis
PCDD	Polychlorodibenzo-dioxines
PCDD/F	Dioxines et furanes (Polychlorinated dioxins and furans)
PCDF	Polychlorodibenzo-furanes
PCP	Pentachlorophénol (Pentachlorophenol)
PD	Pulp density
PEHD	Polyéthylène à haute densité
PT	Polygones de Thiessen (Thiessen Polygon)
Q	Heat energy
R	Rinsing step
RMSE	Root mean squared error
RY	Removal yield
S/L	Ratio solide/liquid
SD	Standard deviation
SGS	Sequential Gaussian simulation
SIS	Sequential indicator simulation
SSG	Simulations séquentielles gaussiennes
T	Temperature
TCDD	Tétrachlorodibenzo-p-dioxine
TCFC	Total capital costs
TEHU	Period of time used for each equipment per hour
TEQ	Toxicity equivalent quantity
TH	Threshold
TOC	Total organic carbon
TP	Thiessen Polygon (Polygones de Thiessen)
TP	Total precipitation
tst	Tonne de sol traité
TW	Tween 80
US EPA	United States Environmental Protection Agency

INTRODUCTION

La mauvaise gestion et disposition du bois traité durant ces dernières décennies a entraîné la contamination de nombreux sites de production et/ou de stockage de bois traité au Canada, comme à l'étranger. Ce lourd passé industriel doit aujourd'hui être géré. En effet, la réhabilitation de ces sites contaminés répond à des enjeux majeurs aussi bien au niveau environnemental, sanitaire, qu'économique. Ces sites présentent souvent une problématique de contamination mixte, soit à la fois par des contaminants organiques et inorganiques. Cette contamination anthropique est due aux agents de préservation de bois qui sont utilisés afin d'allonger la durée de vie du bois de 20 à 50 ans et de retarder sa dégradation qui peut être causée par son exposition aux conditions extérieures (insectes, champignons, microorganismes et conditions climatiques). Parmi les agents de préservation les plus répandus à travers le monde, nous pouvons citer le pentachlorophénol (PCP), ainsi que l'arséniate de cuivre chromaté (ACC). Les principaux contaminants rencontrés dans les sites de production ou de stockage de bois traité sont du PCP et des dioxines et furanes (PCDD/F), qui sont des sous-produits de dégradation du PCP, ainsi que de l'arsenic (As), du chrome (Cr) et du cuivre (Cu) provenant de l'ACC. Dans le processus de réhabilitation de sites contaminés, la caractérisation apparaît comme une étape déterminante car elle permet d'avoir une vision plus précise de la répartition de la contamination dans le sol, permettant de faire une description objective de l'état de pollution d'un site, et d'adapter au besoin, la filière de traitement. Notre premier objectif de recherche découle de l'importance de cette étape à savoir, un échantillonnage réfléchi basé sur les investigations antérieures couplé à l'utilisation de la géostatistique afin d'avoir une analyse cohérente des données recueillies au cours de la campagne d'échantillonnage par un traitement statistique des données spatialisées. La géostatistique va, en effet, nous permettre d'améliorer la compréhension de la répartition spatiale de ces polluants dans le sol, d'obtenir une cartographie 2D des volumes de sols contaminés à partir de différentes méthodes d'interpolation (TP, IDW et KO) et des SSG et de quantifier l'incertitude d'estimations associées aux calculs des volumes de sols contaminés afin de sélectionner la filière de traitement la plus adaptée. Par la suite, le second objectif consiste à évaluer les coûts d'un procédé hydrométallurgique appliqué à l'échelle pilote

pour enlever simultanément les contaminants organiques (PCP et PCDD/F) et inorganiques (As, Cr et Cu) du site à l'étude en établissant plusieurs scénarios de décontamination. Et finalement, d'évaluer les performances du procédé hydrométallurgique sélectionné en utilisant un modèle de prédiction qui permettra d'établir la meilleure stratégie de réhabilitation pour ce site.

1 CHAPITRE 1: SYNTHÈSE

1.1 Revue bibliographique

1.1.1 Contamination des sols

Au cours des dernières décennies, le développement industriel a entraîné la contamination de nombreux sols, eaux souterraines ou encore de l'atmosphère. La contamination des sols par des composés organiques et/ou inorganiques est devenue une préoccupation majeure à travers le monde, car elle présente des risques pour l'environnement et pour la santé publique ([Chang et al., 2018](#); [Liu et al., 2018](#)). Au Québec, 8 334 terrains contaminés ont été répertoriés en 2010 au niveau du système de gestion des terrains contaminés (Système GTC) en raison de leurs niveaux de contamination supérieurs au critère générique B. Près de 73 % de ces sites étaient des terrains aux prises avec une contamination organique, 15 % présentaient une contamination mixte et 12 % présentaient une contamination inorganique ([MDDEFP, 2013](#)). Le répertoire des terrains contaminés du Québec, mis à jour en 2013, comprend 8 971 enregistrements de terrains contaminés dont 1 815 localisés à Montréal ([Dufresne, 2013](#)). Une des parts non négligeables de la contamination mixte est due au stockage de bois traité. La contamination des sites de production et/ou de stockage de bois traité est une problématique rencontrée dans de nombreux pays et la gestion de ces sites a fait l'objet de diverses études ([US Congress, 1995](#)). En effet, la principale difficulté associée à la gestion de ces sites est la mixité des contaminants présents.

Présentement, il n'existe pas de technologies commercialisées pour le traitement simultané des sols contaminés par des métaux, du PCP et des PCDD/F. Les seules approches retenues jusqu'à présent sont : l'excavation des sols suivie d'une désorption thermique pour la destruction des contaminants organiques, suivie d'une stabilisation chimique ou solidification pour les contaminants inorganiques ou encore, l'excavation et l'enfouissement sécuritaire des sols contaminés ([Metahni et al., 2017](#)).

1.1.2 Réglementation sur les sols contaminés au Québec

La gestion des terrains contaminés repose actuellement sur le Règlement sur la protection et la réhabilitation des terrains contaminés qui fixe des valeurs seuils pour une gamme de contaminants inorganiques et organiques en vue de l'utilisation du site. Ces valeurs limites ont été introduites au Québec en 1985 et ont été officialisées en 2003. Les sols contaminés au-dessus du critère générique considéré doivent être traités jusqu'à l'obtention d'une concentration inférieure à la valeur du critère générique, ou excavés et gérés de façon sécuritaire. Le critère A définit les teneurs maximales acceptables pour des terrains à vocation agricole, le critère B représente les seuils acceptables pour un terrain à vocation résidentielle, récréative et institutionnelle, ou encore les terrains à vocation commerciale mais qui sont situés dans des zones résidentielles, et le critère C représente les terrains à vocation industrielle ou à vocation commerciale mais qui sont situés dans un secteur non résidentiel. Le [Tableau 1.1](#) montre les différentes teneurs des trois niveaux de critères génériques A, B et C associés aux principaux contaminants visés par la présente étude.

En plus des critères génériques, un Règlement sur l'enfouissement des sols contaminés est entré en vigueur le 27 mars 2003. Ce règlement interdit l'enfouissement des sols fortement contaminés sans traitement préalable en vue de réduire considérablement les volumes de sols fortement contaminés enfouis au Québec. Les valeurs du critère nommé D, présentées au [Tableau 1.1](#), représentent les concentrations maximales permises pour l'enfouissement des sols. Au-delà de ce seuil, les sols doivent normalement être gérés comme des matières résiduelles dangereuses (MRD) ou décontaminés pour atteindre l'un des critères génériques A, B ou C, excepté lors de l'obtention d'une dérogation du Ministre.

Table 1.1 Grille des critères génériques pour les sols (MDDEP, 1999)

Contaminants	As (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	PCP (mg/kg)	PCDD/F (ng TEQ/kg)
Critère A	6	85	40	0,1	-
Critère B	30	250	100	0,5	15
Critère C	50	800	500	5	750
Critère D	250	4 000	2 500	74	5 000

1.1.3 Types de contaminants rencontrés sur les sites de stockage du bois traité

1.1.3.1 Arséniate de cuivre chromaté

L'utilisation des agents de préservation pour augmenter la durée de service du bois date du 20^{ème} siècle (Janin, 2009). La formulation commerciale la plus couramment utilisée est l'ACC de type C. Celle-ci contient 18,5 % d'oxyde de cuivre (CuO); 47,5 % d'oxyde de chrome (CrO₃) et 34,0 % d'oxyde d'arsenic (As₂O₅) (AWPA, 2006).

L'arsenic (As) est un métalloïde de masse molaire 74,922 g/mol et de numéro atomique 33. La configuration électronique de l'As à l'état fondamental est [Ar] 3d¹⁰ 4s² 4p³. Il sera appelé « métal » pour des raisons de simplicité dans la suite de ce manuscrit. Il est présent dans l'environnement sous différentes formes d'oxydation : -III, 0, +III et +V (Henke, 2009). L'As peut être présent dans les eaux sous les états de valence +5, +3, 0 ou -3, alors que dans les sols, il existe principalement sous forme trivalente « Arsénite As (III) » ou pentavalente « Arséniate As (V) » (INERIS, 2006). Les espèces inorganiques d'As (III) incluent : H₃AsO₃ (acide arsénieux), H₂AsO₃⁻, HAsO₃²⁻, tandis que les espèces inorganiques d'As (V) incluent : H₃AsO₄ (acide arsénique), H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻ (Coudert 2013; Janin, 2009; Reynier, 2012). Il peut y avoir également la formation d'arsine, un gaz extrêmement toxique, dans des conditions très réductrices. En effet, l'arsenic peut être méthylié par des processus chimiques ou biologiques. Des bactéries méthanogènes peuvent former des composés organo-métalliques arséniés (Mono-Méthyl Arsine, Di-Méthyl Arsine, Tri-Méthyl Arsine) pouvant aller jusqu'à la formation d'arsine (AsH₃). Les espèces d'arsénite et l'arsine sont relativement plus toxiques que les composés d'arséniate. Il est habituel de rencontrer pour des

potentiels oxydants et à des pH alcalins, la forme d'As pentavalente, alors que pour des potentiels plus réducteurs, c'est le degré d'oxydation de l'As (III) qui prédomine.

Le chrome (Cr) est un métal de transition, de numéro atomique 24 et de masse atomique 51,996 g/mol (Avudainayagam et al., 2003). Sa configuration électronique à l'état fondamental est [Ar] 3d⁵ 4s¹. Il existe sous différents états d'oxydation 0, +II, +III, +IV, +VI et sous deux formes de valence prépondérantes : le chrome trivalent Cr (III) et le chrome hexavalent Cr (VI). Le Cr trivalent est plus stable et moins toxique que le chrome hexavalent (INERIS, 2006). Les espèces de Cr (III) incluent : CrOH²⁺, Cr(OH)₂⁺, Cr(OH)₃, Cr(OH)₄⁻, CrCl₃, Cr₂O₃, Cr(NO₃)₃, alors que les espèces de Cr (VI) incluent : HCrO₄⁻, CrO₄²⁻, H₂CrO₄, CrO₃, CrO₂Cl₂, (NH₄)₂CrO₄, Na₂Cr₂O₇ (Janin, 2009).

Le cuivre (Cu) est un métal de transition, de numéro atomique 29 et de masse atomique 63,546 g/mol. Sa configuration électronique à l'état fondamental est [Ar] 3d¹⁰ 4s¹. Il existe sous différents états d'oxydation (0, +I et +II). Le Cu (I) est moins stable en solution aqueuse que le Cu (II). Le Cu est souvent rencontré sous forme d'oxydes (CuO, Cu₂O) et sous forme de sulfures (CuS, Cu₂S). Il peut également former des composés halogénés (CuCl, CuCl₂, CuBr, CuBr₂), des composés azotés (Cu(NO₃)₂, Cu(NH₃)₆²⁺) ou bien réagir avec des espèces organiques comme l'acide humique et l'acide fulvique (Coudert, 2013, Janin, 2009).

1.1.3.2 Pentachlorophénol

Ce produit de préservation est un organochloré, de formule chimique C₆HOCl₅ et de masse molaire 266,35 g/mol. C'est un composé très hydrophobe (log K_{ow} = 5,0), avec une pression de vapeur très faible (0,002 Pa) (INRS, 1997). Le PCP est un composé peu volatil et persistant dans les sols et les sédiments (Augustijn-Beckers et al., 1994, INRS, 1997). C'est un acide faible pratiquement insoluble dans l'eau (14 mg/L), surtout à pH légèrement acide (pKa = 4,7), tandis qu'à pH basique, sa solubilité augmente sous sa forme de sel de sodium (Na-PCP, 330 g/L) (WHO, 1987). Dans l'environnement le PCP se dégrade naturellement avec une demi-vie de 45 jours (Augustijn-Beckers et al., 1994).

1.1.3.3 Dioxines et furanes

Les polychlorodibenzodioxines (PCDD) et les polychlorodibenzofuranes (PCDF), communément appelés dioxines et furanes (Verbrugge et al., 2018), sont deux groupes de composés aromatiques polychlorés oxygénés qui suscitent actuellement le plus grand débat en tant que polluants de l'environnement. Ces groupes de molécules ont des propriétés physico-chimiques semblables (MDDEP, 2011). Près de 75 composés de PCDD et 135 composés de PCDF sont dénombrés en fonction du nombre de leurs atomes de chlore et de leur position sur les cycles aromatiques (Falcu et al., 2004). Seuls 17 des 210 composés de PCDD/F suscitent un intérêt particulier (sept composés de PCDD et 10 composés de PCDF). Ces composés contiennent au moins quatre atomes de chlore aux positions 2, 3, 7 et 8 (Kulkarni et al., 2008) (Figure 1.1) et présentent une toxicité élevée, proche de la dioxine de Seveso (2,3,7,8-TCDD) qui est la molécule la plus toxique.

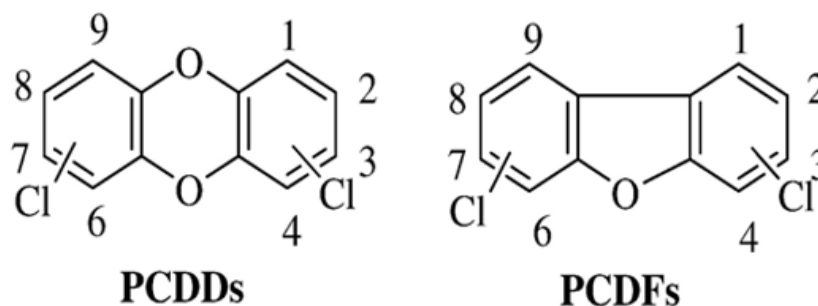


Figure 1.1 Structure chimique des PCDD/F (Kulkarni et al., 2008)

1.1.4 Mobilité des contaminants

De nombreux paramètres peuvent influencer la mobilité de l'As, du Cr, du Cu, du PCP et des PCDD/F dans les sols, tels que la nature et la texture du sol, son pH, sa température, sa composition et la quantité de matière organique présente, son activité microbienne et sa capacité d'échange ionique (Evlard, 2013). D'autres phénomènes peuvent également affecter la migration de ces contaminants dans les sols et les eaux souterraines, tels que l'adsorption et la

désorption, la précipitation, la co-précipitation, la complexation aqueuse avec des colloïdes, ou encore, l'activité microbienne (INERIS, 2006). Les teneurs en As, Cr et Cu mesurées dans les sols au niveau des sites de production ou de stockage de bois traité sont très élevées à proximité de la source de pollution qui représente les bois qui sont traités par des agents de préservation et diminuent rapidement avec la profondeur (Lespagnol, 2003). Selon Chirenje et al. (2003), les teneurs en Cr et en Cu sont limitées aux 15 premiers centimètres à partir de la surface du sol, alors que celles de l'arsenic semblent se répandre jusqu'aux 30 premiers centimètres du sol. Les propriétés du sol jouent un rôle très important sur la fixation, la transformation et la lixiviation de ces métaux. L'arsenic est principalement lixivié sous sa forme pentavalente As (V), le cuivre est lixivié sous la forme de cation divalent, alors que le chrome est lixivié sous sa forme trivalente. Cependant, si le chrome est lixivié sous sa forme hexavalente Cr (VI), il est rapidement réduit en Cr trivalent par la matière organique du sol et le Fe (II) (Lespagnol, 2003). L'adsorption de ces métaux sur les différentes phases solides rencontrées peut se faire soit par la formation d'une liaison covalente entre le métal et les groupes hydroxydes ($-OH$) terminaux des surfaces solides ou bien par des échanges d'ions avec les argiles (INERIS, 2006). L'arsenic est principalement fixé sous sa forme pentavalente par les fractions résiduelles du sol (Zagury et al., 2008), ce qui explique le fait que l'As (III) est beaucoup plus mobile que l'As (V). L'arsenic peut être également séquestré sous forme d'arséniate de cuivre $Cu_3(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$, tout comme il peut réagir avec les oxydes de fer, d'aluminium ou de manganèse. Les oxydes de fer sont les plus réactifs avec cet élément (Lespagnol, 2003). La mobilité du chrome trivalent, quant à elle, est très réduite en raison de son adsorption à la surface d'oxydes et de minéraux argileux lorsque le pH du système est inférieur à 5 (Galvez-Cloutier et al., 2005). Le cuivre est rendu peu mobile dans les sols suite à son adsorption sur la matière organique (MO), les oxydes, les carbonates, etc. (Lespagnol, 2003).

Selon Subramanian (2007), la contamination des sols par du PCP peut s'étendre jusqu'aux 60 premiers centimètres de la surface du sol. Le PCP est un contaminant hydrophobe et bioaccumulable. Son coefficient de partage octanol/eau ($\log K_{ow} = 5,0$) explique sa forte adsorption sur les groupements carboxyliques ($-COOH$) et sur la MO du sol, ainsi que sa forte interaction avec les acides organiques des sols (Doyle, 2008, Subramanian, 2007). Les études,

entreprises par [Acrand et al. \(1995\)](#), montrent les effets que le pH peut avoir sur la solubilité du PCP dans une solution aqueuse. Une augmentation du pH entraîne une augmentation de la solubilité du PCP dans l'eau (solubilité de 14 mg/L (milieu acide) à 330 g/L (milieu basique)). Ceci est expliqué par le fait qu'à pH basique le PCP se trouve essentiellement sous forme de phénolates qui interagissent moins avec les composantes intrinsèques du sol et rendent donc le PCP plus soluble dans l'eau. Les PCDD/F sont des contaminants organiques très stables dans l'environnement à cause de leur faible pression de vapeur, ainsi que de leur quasi-insolubilité dans l'eau. Leur présence dans l'eau est principalement due aux dépôts atmosphériques. Ils sont essentiellement associés aux particules en suspension, aux sédiments, ou bien à la matière organique dissoute ([Lee et al., 1998](#)). La migration verticale des PCDD/F est très faible, 90 % des PCDD/F sont présents dans les 10 premiers centimètres du sol ([INSERM, 2000](#)).

1.1.5 Techniques de réhabilitation des terrains contaminés

Comme énoncé précédemment, présentement, il n'existe pas de technologies commercialisées pour le traitement simultané des sols contaminés par des métaux, du PCP et des PCDD/F. Les seules approches retenues jusqu'à présent pour la remédiation de ce type de contamination mixte sont : 1) excavation du volume de sol contaminé et son transport vers un lieu d'enfouissement sécuritaire dans le cas où les teneurs en contaminants organiques et inorganiques sont inférieures au critère D, et 2) excavation du volume de sol contaminé suivie d'une désorption thermique, suivie de son transport vers un lieu d'enfouissement sécuritaire ou d'une stabilisation chimique/solidification ([Metahni et al., 2017](#)). Toutefois, ces options de gestion sont de moins en moins privilégiées en raison de la réglementation sur la protection et la réhabilitation des terrains contaminés qui devient de plus en plus sévère, et du fait que les sites d'enfouissement devront à leur tour être entretenus et gérés par les générations futures ([Reynier et al., 2013](#)).

Au cours de ces dernières années, plusieurs technologies de réhabilitation des sites contaminés par de l'As, du Cr, du Cu, du PCP et des PCDD/F ont été évaluées en laboratoire, soit par un procédé thermique, biologique ou encore physico-chimique ([Kumpiene et al., 2016](#); [Mouton et al., 2009](#), [Reynier, 2012](#)). Les méthodes thermiques se sont avérées efficaces pour le traitement du PCP et des PCDD//F présents dans les sols contaminés. Cependant, elles restent inefficaces

pour des contaminants inorganiques (Dufresne, 2013, Lecomte, 1998, Reynier, 2012). À l'aide de la désorption thermique, Kasai et al. (2004), ont réussi à éliminer 98,9 % des PCDD/F à l'échelle laboratoire. La désorption thermique suivie de l'incinération des gaz représente la seule option thermique autorisée au Québec pour le traitement de sols contaminés par le PCP et les PCDD/F (RécupèreSol, 2012).

La biorémédiation, quant à elle, est une technique qui fait appel aux microorganismes afin de décomposer les contaminants organiques toxiques en composés inertes tels que le CO₂, le H₂O, le méthane ou encore en éléments utiles à l'environnement (Doyle, 2008). Cependant, cette technique requiert souvent beaucoup de temps pour la dégradation des contaminants organiques, allant de quelques semaines à quelques mois et son application sur des sols contaminés par des métaux et des PCDD/F est restreinte (Lecomte, 1998).

Le lavage des sols, quant à lui, demeure la meilleure alternative pour des sols présentant une contamination mixte (US EPA, 1992). Cette technique permet l'extraction des contaminants présents dans les sols par dissolution et ceci, à l'aide de divers agents d'extraction parmi lesquels nous pouvons citer : les acides inorganiques (H₂SO₄, HCl, HNO₃), les acides organiques (acide acétique, acide citrique) (Lafond et al., 2012, Subramanian, 2007), les agents chélatants (acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), acide éthylènediaminedissunique (EDDS)) (Pociecha et al., 2012, Rivero-Huguet et al., 2011) ou encore les surfactants (Tween 80 (TW), Cocamydopropylhydroxysultaine (CAS), Cocamydopropylbétaine (BW), Brij 35, Brij 38, etc.) (Mouton et al., 2009, Reynier, 2012, Rivero-Huguet et al., 2011, Torres et al., 2012). La séparation physique, quant à elle, peut être réalisée seule ou en combinaison avec un traitement chimique afin d'améliorer l'élimination des contaminants des fractions grossières et réduire les coûts opérationnels du procédé de décontamination (Dermont et al., 2008). Afin de réduire les coûts des procédés de lavage des sols, des méthodes de séparation physique telle que l'attrition peuvent être utilisées pour traiter les fractions grossières des sols aux prises avec une contamination mixte (Bisone, 2012, Taillard, 2010). En effet, l'attrition peut être utilisée comme méthode de décontamination car cette méthode de traitement permet de détacher les particules fines qui adhèrent aux grossières (Bergeron et al., 1999), ou comme prétraitement pour améliorer l'efficacité des traitements physiques (Bergeron et al., 1999, Bisone, 2012). L'attrition

génère des frictions et des collisions entre les particules causant la suppression des films entourant les particules et la désintégration des agglomérats, produisant une boue d'attrition composée principalement de particules fines (Neil et al., 1999, Strazisar et al., 1999). L'ajout d'un surfactant permet de séparer les molécules organiques hydrophobes des particules de sol (Bisone, 2012). Récemment, le traitement de sols provenant de sites de production ou de stockage de bois a été réalisé à l'aide d'une flottation acide (acide sulfurique) en présence d'un surfactant amphotère (BW). Les résultats ont montré des rendements d'enlèvement variant entre 82 et 93 % pour l'As, entre 30 et 80 % pour le Cr, entre 79 et 90 % pour le Cu et entre 36 et 78 % pour le PCP (Reynier et al., 2013). Reynier (2012) a également démontré l'efficacité de la lixiviation basique (3 étapes de lixiviation de 2 h chacune), en présence d'hydroxyde de sodium (NaOH) et d'un surfactant (BW) sur des sols présentant une contamination organique (PCP, PCDD/F) et inorganique (As, Cr, Cu). Ces résultats ont abouti à l'enlèvement de 60 % de l'As, de 32 % du Cr, de 77 % du Cu et de 87 % du PCP (Reynier, 2012). Metahni (2013) a testé un procédé de décontamination physico-chimique sur quatre sols dont la contamination se situe dans les gammes suivantes : 65 à 142 mg As/kg, 156 à 188 mg Cr/kg et 90 à 215 mg Cu/kg, 11 à 35 mg PCP/kg et 1 210 à 12 100 ng TEQ-PCDD/F/kg. Ces essais ont été réalisés à l'échelle pilote. Les fractions grossières (> 0,125 mm) de ces sols ont été traitées par attrition (DP = 40 %, 20 min, 3 étapes d'attrition), tandis que les fractions fines (< 0,125 mm) ont été traitées par lixiviation basique (t = 2 h, T = 80°C, [NaOH] = 1 M, [BW] = 3 %, 3 étapes de lixiviation et une étape de rinçage). Le procédé d'attrition appliqué sur les fractions grossières (> 0,125 mm) des différents sols contaminés a permis l'enlèvement de 24 à 42% d'As, de 0 à 13% de Cr, de 23 à 46% de Cu, de 0 à 85% de PCP, et de 17 à 64% de PCDD/F. Alors que le procédé de lixiviation basique appliqué sur les fractions fines (< 0,125 mm) des sols a permis l'enlèvement de 87 à 95% d'As, de 50 à 72% de Cr, de 73 à 84% de Cu, de 52 à 100% du PCP, et de 27 à 73% des PCDD/F. La recombinaison des sols traités a permis de rencontrer le critère C pour tous les contaminants, à l'exception des PCDD/F. Cependant, ces travaux de recherche ont révélé que la nature du sol et/ou le niveau de contamination semble avoir une influence non négligeable sur les performances du traitement. Ces essais ont mis en évidence la nécessité de comprendre les mécanismes d'enlèvement des contaminants et les facteurs pouvant les influencer dans le but d'adapter, au besoin, la filière de

traitement pour réduire les coûts de réhabilitation des sites contaminés. De plus, une meilleure détermination du volume de sols contaminés ainsi que l'évaluation des zones les plus contaminées via l'utilisation d'outils géostatistiques s'avèrent très importantes pour adapter le scénario de traitement et réduire les coûts de réhabilitation.

1.1.6 Géostatistique appliquée aux sites contaminés

Les applications de la géostatistique ont longtemps été réservées aux estimations des ressources minières et pétrolières. ([Armstrong et al., 1997](#)). Aujourd'hui, la géostatistique s'exprime dans d'autres champs d'application tels que l'océanographie, la cartographie, la météorologie, le génie civil, la finance, etc. ([Ordóñez et al., 2018](#)), ainsi que l'environnement, en particulier pour l'étude des sols contaminés ([Lin et al., 2016](#); [Shen et al., 2017](#); [Xie et al., 2011](#)). En effet, le désir d'améliorer la caractérisation des sols pollués au cours de ces dernières décennies s'est traduit par l'application de la géostatistique dans le domaine environnemental. Les analyses géostatistiques permettent de comprendre le modèle de la variabilité spatiale des contaminants dans les sols, dont la connaissance est nécessaire pour traiter des valeurs en termes de valeurs moyennes ou de probabilité et d'avoir une valeur limite inférieure à un certain seuil ([Vauclin et al., 1982](#)). En effet, l'approche géostatistique est un outil permettant de décrire des phénomènes corrélés dans l'espace et éventuellement dans le temps, tout en fournissant une indication sur la précision d'estimation, ainsi que sur les incertitudes liées à l'estimation des teneurs en contaminants et à l'estimation des volumes de sols contaminés ([Jeannée, 2001](#)).

1.1.6.1 Méthodes d'échantillonnage

Les projets de réhabilitation des sites contaminés doivent reposer sur une caractérisation juste et précise de la contamination du sol pour éviter les erreurs de quantification de la pollution qui peut avoir des conséquences sanitaires et financières graves ([Boudreault et al., 2016](#)). Il est important, avant de commencer toute campagne d'échantillonnage, d'utiliser les informations liées à l'historique du site, car elles fournissent à moindres coûts des informations historiques liées à la pollution. Cependant, cet historique est souvent mal connu pour des sites ayant un long passé industriel et dont le nombre de données disponibles est parfois faible. Il faut pourtant s'en contenter pour localiser les zones contaminées et établir le meilleur plan d'échantillonnage afin

de trouver le meilleur compromis entre le coût de la campagne envisagée et les objectifs recherchés (GeoSIPOL, 2005). Une visite de reconnaissance du site contaminé est également très précieuse afin de faire un état des lieux, d'évaluer les zones de contamination potentielle et d'élaborer un plan d'échantillonnage (CCME, 1993). Trois types d'échantillonnage peuvent essentiellement être distingués : aléatoire, systématique ou ciblé (Figure 1.2) (Record, 2013). L'échantillonnage aléatoire consiste à prélever des échantillons répartis aléatoirement sur la zone à investiguer. L'échantillonnage systématique, quant à lui, consiste à effectuer les prélèvements aux noeuds d'une grille régulière. Tandis que l'échantillonnage ciblé est effectué uniquement sur la base de l'historique du site suivant des critères (odeur, texture, etc.) avec le risque potentiel de laisser en place de la contamination que l'enquête historique n'aurait pas mis en évidence (Jeannée, 2001). Le nombre d'échantillons à prélever dépend des objectifs de qualité des données pour le site contaminé à l'étude et découle aussi souvent directement du financement alloué à la campagne (Jeannée, 2001).

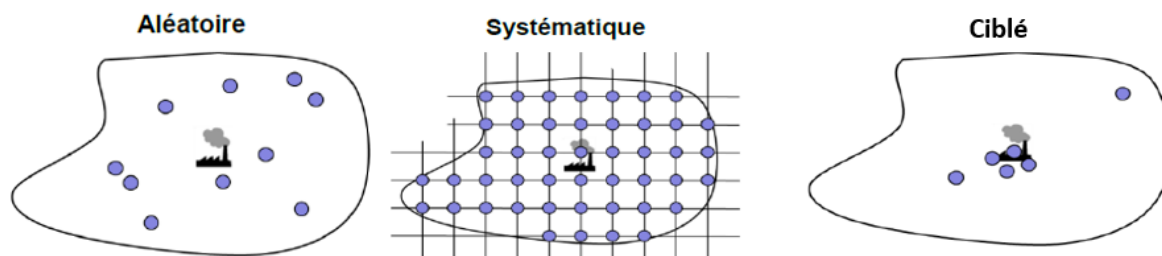


Figure 1.2 Illustrations des trois différents types d'échantillonnage

1.1.6.2 Analyse exploratoire des données

L'analyse exploratoire des données est une étape essentielle pour la compréhension des données et du phénomène de pollution à modéliser. Elle permet de déterminer les caractéristiques statistiques et spatiales des données essentielles pour décrire, par exemple, la contamination des sols. En effet, l'analyse exploratoire des données a pour but de valider les données disponibles, d'établir des statistiques de base sur les teneurs pour un support cohérent de données (nombre

d'échantillons, teneur minimum, teneur maximum, teneur moyenne, variance ou écart-type et symétrie), d'étudier la distribution des données dans l'espace et d'appréhender leur degré d'homogénéité (Arnaud et al., 2000). L'étude exploratoire des données peut être réalisée à l'aide de nombreux outils tels que les cartes, les histogrammes, les graphiques des moyennes ainsi que les nuages de corrélation entre les contaminants (GeoSIPOL, 2005).

1.1.7 Algorithmes d'interpolation

Dans ce paragraphe, seront décrits les deux interpolateurs les plus utilisés dans le domaine de la contamination ainsi que la méthode du krigeage.

1.1.7.1 Méthode des polygones

La méthode des PT consiste à partitionner l'espace géographique en polygones en traçant au tour de chaque point d'échantillonnage un polygone renfermant tous les points du plan. Ces polygones s'obtiennent en traçant des lignes bissectrices perpendiculairement aux lignes qui relient tous les points de l'échantillonnage pour lesquels l'échantillon considéré est l'échantillon le plus près. Les données groupées auront des polygones d'influence de petite surface, alors que les données isolées auront des polygones de plus grande surface (Mu, 2009). Supposons que nous souhaitons estimer la valeur en un point S_0 d'un site D. Ce point appartient nécessairement à l'un des polygones d'influence. La valeur estimée au point S_0 sera alors identique à la valeur qui a été attribuée au polygone auquel elle appartient. La méthode d'estimation par polygones est très simple étant donné qu'elle prend pour teneur d'un bloc la teneur d'un échantillon. Cependant, elle néglige un facteur extrêmement important qui est l'effet de support ainsi que le processus spatial de dissémination de la contamination. Un bon estimateur se doit de prendre en compte la différence entre le support des échantillons et celui des blocs. Ceci explique la mauvaise performance de cet estimateur si nous voulions savoir si la variable régionalisée dépasse un certain seuil (Armstrong et al., 1997).

1.1.7.2 Inverse des distances

L'inverse des distances est une méthode d'interpolation déterministe (Bhunja et al., 2016). Elle consiste à calculer pour chaque point à estimer, la moyenne des valeurs des points situés dans

les voisinages pondérés par l'inverse de la distance (1/d) au point calculé (Arnaud et al., 2000). L'estimateur ($\hat{Z}(S_0)$) est calculé selon l'Équation 1.1.

Équation 1.1 Détermination de l'estimateur selon la méthode de l'inverse des distances

$$\hat{Z}(S_0) = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} \frac{Z(S_i)}{|S_i - S_0|}}{\sum_{i=1}^{n_0} \frac{1}{|S_i - S_0|}}$$

Où $Z(S_i)$ représentent les teneurs connues aux points S_i et $S_i - S_0$ représentent les distances entre les points i et 0 .

Cette méthode permet d'obtenir des grilles rapidement, mais elle est indifférente à la configuration géométrique des sites d'observation. Seule la distance par rapport au point compte, ce qui a pour conséquence la surpondération des groupements de données.

1.1.7.3 Krigeage

Le krigeage est une méthode d'interpolation de variables aléatoires régionalisées. Elle est définie comme une méthode d'estimation linéaire optimale et non biaisée (Lin et al., 2001). En effet, elle prévoit la valeur d'une variable en des sites non échantillonnés par une combinaison linéaire de valeurs ponctuelles d'une variable régionalisée ou de moyennes sur des blocs d'une variable régionalisée (Armstrong et al., 1997), en utilisant les propriétés structurales du semi-variogramme et les données initiales des paramètres à l'étude. Contrairement aux autres méthodes précédemment décrites, elle fournit une variance d'estimation (qui permet de qualifier l'incertitude de l'interpolation) et permet d'appréhender la structure spatiale du phénomène étudié. Le krigeage ponctuel, qui est selon Trangmar et al. (1985), la procédure la plus utilisée en sciences du sol, se base sur la moyenne d'une estimation locale dans lequel chaque estimé est une moyenne pondérée des valeurs observées dans le voisinage. La valeur interpolée ($\hat{Z}(S_0)$) de la variable régionalisée z au point S_0 est donnée par l'Équation 1.2. Pour que l'estimateur soit sans biais, il faut que la somme des valeurs de λ_i soit égale à 1.

Équation 1.2 Détermination de la valeur interpolée selon la méthode du krigeage

$$\hat{Z}(S_0) = \sum_{i=1}^n \lambda_i Z(S_i)$$

Où $Z(S_i)$ désignent les variables aléatoires aux points échantillons et λ_i représentent les poids affectés par le krigeage à la valeur en x_i .

Cependant, le krigeage est un excellent interpolateur de la moyenne. Par conséquent, cette méthode d'interpolation effectue un lissage, c'est-à-dire que les estimations sont moins variables que les teneurs réelles. L'application d'un seuil sur ces valeurs ainsi estimée va donc biaiser les volumes des sols dépassant le seuil ([GeoSIPOL, 2005](#)).

1.1.8 Analyse variographique

La variabilité spatiale des teneurs en contaminants est une caractéristique importante d'un site et doit être quantifiée afin de calculer les estimés de krigeage ([GeoSIPOL, 2005](#)). Cette variabilité est étudiée à l'aide des outils variographiques. L'analyse variographique est une étape essentielle de toute étude géostatistique, puisque de sa qualité dépend tout ce qui sera réalisé en aval. L'idée fondamentale de la géostatistique est que la nature n'est pas entièrement imprévisible ([Marcotte, 2011](#)) et que deux observations situées l'une près de l'autre devraient en moyenne se ressembler davantage que deux observations éloignées. En d'autres termes, la variance entre les valeurs des échantillons devrait être plus petite lorsque les points sont rapprochés et plus grande lorsque les points sont éloignés. En contamination, il y a un lien causal spatial évident, car il y a une source et ensuite, une dispersion dans la matrice du sol. Le variogramme ($\gamma(h)$) est calculé à l'aide de l'[Équation 1.3](#).

Équation 1.3 Estimation du variogramme

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [Z(x+h) - Z(h)]^2$$

Où x et $x + h$ représentent des points dans un espace à n dimensions et $N(h)$ représente le nombre de paires de points distant de h .

Ce variogramme quantifie la variance moyenne entre des points séparés par une distance h . Si le processus à l'étude est stationnaire du second ordre, le variogramme atteint une limite supérieure, c'est-à-dire son plateau ($C_0 + C$) représenté sur la [Figure 1.3](#), il n'y a plus de corrélation entre les échantillons séparés par cette distance critique (a), appelée portée du variogramme, et qui correspond à la notion de zone d'influence. Cependant, la portée n'est pas nécessairement la même dans toutes les directions car le phénomène peut présenter une anisotropie. Le comportement du variogramme à l'origine est lié, quant à lui, au degré de continuité et de régularité de la variable. De plus, il est possible que le variogramme tende vers une valeur non nulle C_0 lorsque h tend vers 0. Cette discontinuité à l'origine porte le nom d'effet pépité par référence au domaine minier. Ceci signifie que, a) la mesure est bruitée ; b) il y a une variabilité intrinsèque de la variable étudiée ; c) l'échantillonnage n'a pas permis d'identifier une structure spatiale de faible portée. Les teneurs en métaux ont généralement ce type de comportement ([Armstrong et al., 1997](#)).

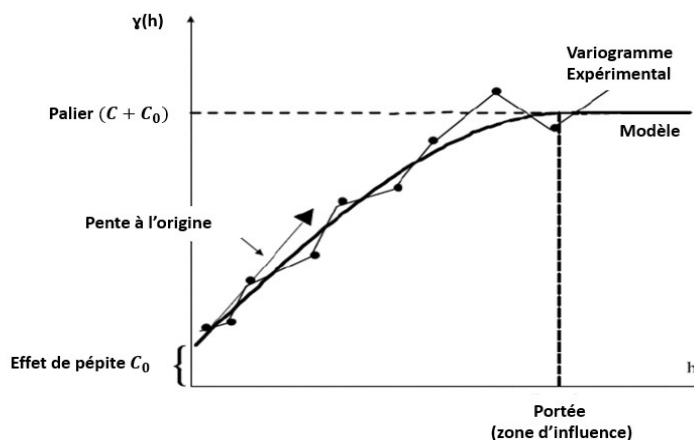


Figure 1.3 Exemple de variogramme discontinu à l'origine (Record, 2013)

Après avoir calculé les variogrammes expérimentaux à partir d'un ensemble fini de données, des modèles de variogramme doivent ensuite être modélisés grâce à des fonctions qui répondent à des critères spécifiques et qui s'ajustent au mieux aux variogrammes expérimentaux. Pour être admissible, un modèle analytique de variogramme doit être une fonction positive définie pour toutes les distances de séparation h (Marcotte, 2011). Parmi les modèles les plus couramment utilisés, nous pouvons citer le modèle effet pépite, le modèle puissance, le modèle sphérique, le modèle gaussien ou encore le modèle exponentiel (Figure 1.4).

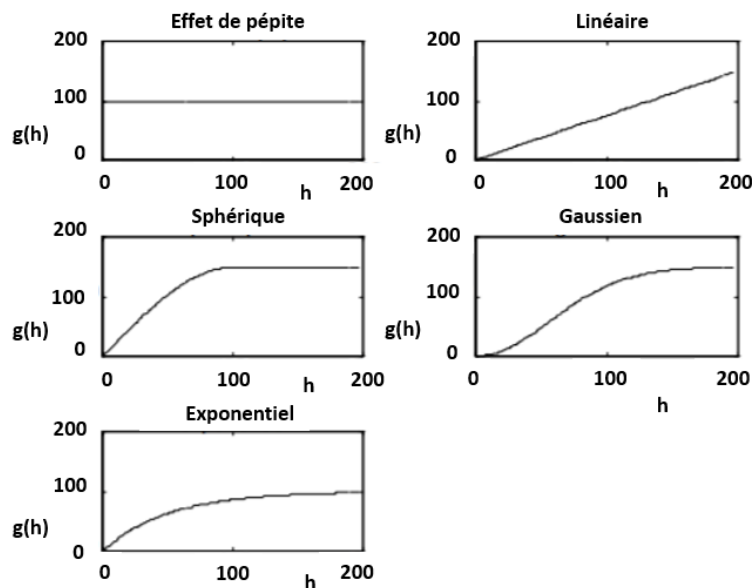


Figure 1.4 Représentation de modèles élémentaires de variogramme (Marcotte, 2011)

1.1.8.1 Validation croisée

Pour évaluer la performance de l'ajustement d'un modèle de variogramme, nous devons effectuer une validation croisée. La méthode la plus utilisée en géostatistique consiste à extraire à tour de rôle une valeur expérimentale du jeu de données et à calculer la valeur de contamination en ces points à partir des données restantes, puis à comparer la valeur estimée à

la valeur réelle. Cette comparaison permet de vérifier l'adéquation entre les données et le modèle variographique utilisé, et de comparer la performance de plusieurs modèles de variogramme (Jeannée, 2001). Un graphique représentant les teneurs réelles sur l'axe des ordonnées en fonction des teneurs estimées sur l'axe des abscisses peut ensuite être réalisé. Un estimateur est dit idéal si la variance entre les teneurs estimées et mesurées est à l'intérieur de la variance de krigeage (Arnaud et al., 2000).

1.1.9 Conclusion sur les interpolateurs

Les méthodes d'interpolation sont nombreuses et présentent une complexité et une efficacité variable. En effet, l'utilisation de différentes méthodes d'interpolation sur les mêmes données produira des résultats différents. Il est donc souvent nécessaire d'évaluer la pertinence de ces méthodes en effectuant une analyse comparative des diverses méthodes utilisables. Parmi les méthodes les plus utilisées, nous pouvons citer la méthode des TP ou encore la méthode dite « inverse de la distance pondérée ». Ces méthodes sont basées sur le principe de l'auto-corrélation spatiale, elles prédisent la valeur d'un point sur la base des valeurs des points dans le voisinage. Dans le cas des variables régionalisées, le krigeage permet d'estimer la variable étudiée en chaque point du champ d'étude à partir des données expérimentales, du variogramme et fournissent une variance de l'erreur de l'estimation associée (Jeannée, 2001). Si les conditions de base de la fonction aléatoire à l'étude sont respectées, le krigeage sera toujours un meilleur estimateur de la moyenne que les autres méthodes. Cependant, ces méthodes d'interpolation linéaire ne permettent pas le calcul de probabilités de dépassement de seuils de contamination. Dans ce cas, des méthodes non linéaires telles que le krigeage d'indicateurs ou les simulations peuvent et doivent être utilisées. En effet, les interpolateurs sont des estimateurs de la moyenne. Ils ne sont donc pas adaptés pour reproduire les quantiles supérieurs et inférieurs à la moyenne.

1.1.10 Simulations et estimation des volumes de sols contaminés

Le krigeage fournit un estimateur non biaisé de la moyenne d'une variable aléatoire régionalisée mais en contrepartie fournit une image lissée de la réalité. À l'inverse, la simulation géostatistique génère des réalisations possibles des teneurs en contaminants sur le domaine d'étude, qui reproduit la variabilité spatiale du phénomène étudié en respectant l'histogramme

et le variogramme des teneurs mesurées mais aucune n'est meilleure que les autres sans ajout d'information indépendante (GeoSIPOL, 2005). Selon Chilès et al. (1999), une simulation conditionnelle n'est pas la réalité, mais une version de la réalité parmi une myriade de réalités possibles. Il faut donc faire un nombre important de réalisations afin de couvrir la plus grande partie de l'ensemble des solutions. Le nombre de réalisations à calculer est toujours un débat. Dans notre cas, nous allons simuler des réalisations jusqu'à obtenir une stabilisation de la variance de l'ensemble des réalisations. L'avantage principal des simulations est que l'application d'un seuil de concentration à chacune des simulations conditionnelles fournit un estimateur non biaisé de volumes des teneurs en contaminants supérieures au seuil (GeoSIPOL, 2005). Il existe de nombreuses méthodes de simulation (Chilès et Delfiner, 1999). Cependant, pour des champs de taille intermédiaire comme dans le cas présent, les méthodes de simulation séquentielles sont particulièrement adaptées.

Une simulation conditionnelle séquentielle consiste à générer de manière successive une valeur en chaque noeud de la grille de simulation. Celle-ci sera utilisée pour simuler le noeud suivant. Cette approche peut produire un grand nombre de réalisations (cartes) possibles de l'état de la contamination du site.

1.1.11 Optimisation des procédés

Dans le cadre conventionnel de stratégie de réhabilitation, le travail s'arrête après l'utilisation de l'interpolateur. En effet, ces interpolateurs ne fournissent qu'une carte unique et lissée de la contamination. L'application d'un seuil, bien qu'aberrante ne fournira qu'une seule carte qui servira de guide à la stratégie de réhabilitation.

Dans le cas des simulations, visuellement, leur texture se ressemble mais en réalité il existe une variation spatiale des teneurs d'une carte à l'autre. Cet ensemble de simulations nous permet de quantifier l'incertitude spatiale de la contamination de chaque maille du site à l'étude et donc, d'avoir une valeur quantitative de l'incertitude spatiale (GeoSIPOL, 2005). En effet, à chaque simulation, l'ensemble des mailles, dont les teneurs sont supérieures aux valeurs critiques au seuil, constitue un volume global. En définissant un seuil de probabilité, il est alors possible de traduire le risque toléré de laisser en place des concentrations en contaminants supérieures au

seuil, dont dépend l'ampleur du volume de sol à décontaminer estimée ([Jeannée, 2001](#)). La filière de traitement et les coûts de décontamination peuvent, par la suite, être déterminés. En effet, les risques financiers liés à la réhabilitation du site peuvent ensuite être estimés en utilisant un modèle technico-économique, et les performances de la filière de décontamination peuvent être évaluées en utilisant un modèle de prédiction.

Finalement, un schéma de tri des sols devra être défini dans le cas d'une décontamination ex-situ des sols contaminés, car seuls les blocs montrant des concentrations en contaminants supérieures au seuil seront dirigés vers une filière de traitement.

1.2 Problématique et hypothèse de recherche

De nos jours, de nombreux pays possèdent encore des sites de production et/ou de stockage de bois traité fortement contaminés par des polluants organiques et/ou inorganiques. Cependant, il existe à ce jour peu de solutions de restauration économiquement et écologiquement viables. Étant donné l'absence de technologies appropriées pour la réhabilitation de ces sites, les seules approches retenues jusqu'à présent ont été l'excavation des sols suivie d'une désorption thermique pour la destruction des contaminants organiques, puis d'une stabilisation chimique ou solidification pour les contaminants inorganiques ou encore, l'excavation et l'enfouissement des sols contaminés dans des sites sécuritaires ([Metahni et al., 2017](#)).

L'INRS-ETE a développé un procédé de lixiviation chimique en milieu basique permettant de solubiliser simultanément les métaux, le PCP et les PCDD/F uniquement de la fraction 1 à 6 mm des sols contaminés. Ce procédé chimique s'est avéré efficace sur ce type de contamination mixte, mais onéreux (600 \$/t) vu qu'il ne permet pas de traiter le sol entier ([Reynier, 2012](#)). Un projet pilote a été, par la suite, réalisé sur quatre différents lots de sol dont la contamination en composés organiques et inorganiques étaient différentes d'un lot à l'autre. Les fractions fines (< 0,125 mm) ont été traitées par lixiviation chimique, et une filière de traitement physique par attrition a été intégrée au procédé développé afin de traiter efficacement et à moindres coûts les fractions grossières (> 0,125 mm) qui représentent 86 à 96 % des sols contaminés.

Suite aux résultats encourageants de ces travaux et à la réduction des coûts d'opération de 600 \$/t à des coûts de remédiation variant de 299 \$/t à 455 \$/t pour une usine traitant 100 t/jr (Metahni, 2013). Guemiza (2017), a poursuivi d'autres travaux de recherche qui ont permis d'optimiser les paramètres opératoires du procédé d'attrition appliqué à la fraction 1-4 mm d'un sol contaminé par de l'As, du Cr, du Cu, du PCP et des PCDD/F. Ces travaux ont également permis d'étudier l'influence des paramètres du sol (taille des particules, niveau de contamination initial, etc.) sur les performances du procédé d'attrition et de lixiviation basique.

L'équipe de recherche a décidé par la suite de poursuivre le développement de ce procédé mais cette fois-ci, en mettant l'accent plus particulièrement sur la caractérisation des sols, qui représente un enjeu majeur pour la réhabilitation des sites contaminés. En effet, une estimation erronée de l'état de la contamination d'un site (volume de sols contaminés et niveau de contamination) peut conduire à une gestion inefficace et non maîtrisée de celui-ci. De plus, une évaluation technico-économique approfondie du procédé de décontamination ainsi que l'élaboration d'un modèle de prédiction des performances du procédé s'avèrent très importants car une prise de décision inappropriée sur la filière de traitement peut alors avoir des conséquences graves en termes sanitaires et/ou financiers.

L'hypothèse de ce projet est qu'il est possible d'avoir une meilleure connaissance de l'état de la contamination des sites de production ou de stockage de bois traité à l'aide d'outils géostatistiques pour améliorer l'estimation des volumes de sols contaminés. La seconde hypothèse de ce projet de doctorat est qu'il est possible de développer des outils de décision concernant les performances des procédés physiques et chimiques pour adapter la filière de traitement en fonction du sol étudié. Si les hypothèses s'avèrent vraies, nous pourrions alors mettre en place la meilleure stratégie de restauration de ce site à appliquer sur le plan coûts de réhabilitation/efficacité.

1.3 Originalité et objectifs du projet

La réhabilitation de sols contaminés par des métaux, du PCP et des PCDD/F est devenue une problématique environnementale. Certains procédés physiques, thermiques et chimiques ont

été développés afin de traiter ces sols aux prises avec une contamination mixte. Cependant, l'application de ces procédés à une échelle industrielle est limitée en raison des coûts élevés de ces technologies et de l'hétérogénéité de la contamination sur le site. À ce jour, aucune étude ne s'est intéressée à caractériser cette contamination mixte sur site via l'utilisation d'outils géostatistiques et à évaluer l'impact de l'incertitude sur l'optimisation des procédés de réhabilitation ainsi que leurs coûts. De plus, peu d'études s'intéressent à développer des modèles de prédiction afin d'adapter au mieux la filière de traitement en fonction du sol étudié.

L'originalité de ce projet réside dans le fait d'appliquer ou de développer des outils de prédiction via les modèles géostatistiques et via les données décrivant les caractéristiques des contaminants et du sol. Ces données permettront non seulement de prévoir avec succès l'efficacité des procédés physico-chimiques pour la décontamination d'un sol donné, mais aussi d'améliorer l'estimation des volumes de sols contaminés afin d'éviter des erreurs de quantification de la pollution pouvant augmenter les coûts de réhabilitation de ces sites contaminés.

Les objectifs spécifiques de ce projet de doctorat sont :

- De cartographier la distribution spatiale des métaux, du PCP et des PCDD/F initialement présent sur le site de stockage de bois traité.
- Estimer les volumes de sols contaminés à l'aide de trois méthodes d'interpolation (TP, IDW et KO) et des SSG, et comparer leurs performances.
- Quantifier le risque associé aux estimations des volumes de sols contaminés.
- Évaluer les coûts d'un procédé hydrométallurgique appliqué à l'échelle pilote pour enlever simultanément les contaminants organiques et inorganiques du site à l'étude en établissant plusieurs scénarios de décontamination.
- Évaluer les performances du procédé hydrométallurgique en utilisant un modèle de prédiction et déterminer la meilleure stratégie de réhabilitation du site à l'étude.

1.4 Démarche méthodologique

1.4.1 Description du site d'étude et campagne d'échantillonnage

L'étude a été conduite sur une partie d'un site de production/stockage de bois traité, nommée S3 pour des raisons de confidentialité, d'une superficie de 375 m². La mauvaise gestion des bois traités a entraîné une importante contamination des sols en As, Cr, Cu, PCP et PCDD/F. La géologie, observée sur le site, indique la présence d'un remblai (gravier) au-dessus d'un sol naturel (silt argileux).

Dans ce projet de doctorat, nous avons opté pour le couplage de deux méthodes d'échantillonnage sur la zone à investiguer (site contaminé par des contaminants organiques (PCP, PCDD/F) et inorganiques (As, Cr, Cu)), à savoir systématique et aléatoire. Cette approche a été choisie afin d'optimiser la qualité d'échantillonnage et la représentativité des données. Un total de 27 trous d'exploration d'une maille de (1 m x 1 m chacun) a été effectué les 18 et 19 novembre 2014 à l'emplacement de l'aire d'entreposage de bois traité (15 m x 25 m), dont trois trous visant à déterminer le bruit de fond (BF) (B0, B2, B3). Le plan du site et l'emplacement des 27 trous d'exploration qui ont été réalisés sont représentés à la [Figure 2.1](#) du [Chapitre 2](#). Dans chacun des trous d'exploration, un premier échantillon a été prélevé de la surface jusqu'à 0,15 m de profondeur (profondeur P1) et un second a été prélevé entre 0,15 m et 0,30 m de profondeur (profondeur P2). L'échantillonnage a été réalisé à l'aide d'une mini-pelle hydraulique de marque John Deer, de modèle 35D. Pour assurer la représentativité des échantillons, l'échantillonnage a été effectué suivant la méthode des cônes et quarts en prélevant 200 g de sol/échantillon et par la suite chaque tas de sol a été transféré dans une chaudière en polyéthylène à haute densité (PEHD). Entre chaque trou d'exploration, les outils et les équipements utilisés (pelles manuelles et pelles mécaniques) ont été rincés avec de l'eau en utilisant un karcher ou du dichlorométhane avant d'être utilisés pour un autre trou.

Parmi les 27 échantillons collectés sur le même site industriel, cinq échantillons ont été recombinaés (B1, B2, B3, B4 et B5) dans le but de réduire le nombre d'échantillons de PCDD/F à analyser et afin d'effectuer les essais de traitabilité par attrition et par lixiviation basique.

Les cinq échantillons recombinaés (B1, B2, B3, B4, B5) ont par la suite été tamisés sur cinq différents tamis (0,250 mm - 0,500 mm – 2 mm – 4 mm et 12 mm). Les différentes fractions obtenues ont ensuite été homogénéisées avant d’être stockées dans des contenants différents (un contenant pour chaque fraction pour chaque échantillon de sol) en PEHD à température ambiante.

1.4.2 Caractérisation et protocoles analytiques

Dans cette études, plusieurs paramètres ont été analysés pour caractériser les différents échantillons de sol, tels que le pH, la teneur en matière organique ainsi que la distribution granulométrique des particules fines du sol par granulométrie laser. Les concentrations en métaux, PCP et PCDD/F dans chacun des échantillons de sol ont été déterminées. Les méthodes analytiques utilisées au cours de ce projet sont présentées dans les [Chapitres 2 à 4](#).

La caractérisation physico-chimique des 27 trous d’exploration dans les deux profondeurs P1 (0–0,15 m) et P2 (0,15– 0,30 m) a été effectuée sur les échantillons de sol en entier, tandis que pour les cinq échantillons recombinaés (B1 à B5), la caractérisation physico-chimique a été effectuée sur les différentes fractions grossières des sols (0,250-1 mm, 1- 4 mm, 4-12 mm et > 12 mm) ainsi que sur les fractions fines des sols (< 0,250 mm).

Le pH des sols étudiés a été déterminé en suivant la méthode du Centre d’expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ) à l’aide d’un pH-mètre (Fisher Accumet modèle 915) équipé d’une électrode double jonction de Cole-Palmer avec une cellule de référence Ag/AgCl (MA. 100 – pH 1.1) ([CEAEQ, 2014](#)). Les teneurs en matière organique (MO) ont été déterminées selon la méthode CEAEQ (MA. 1010 – PAF 1.0) ([CEAEQ, 2003](#)).

L’analyse des métaux présents dans les sols a été effectuée par spectrophotométrie d’émission atomique couplée à un plasma induit (ICP-AES) sur un appareil de type Varian après digestion des échantillons de sol par la méthode 3030I décrite dans [APHA \(1999\)](#). L’analyse du PCP dans les sols a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) après dérivation à l’anhydride acétique (Méthode MA.400 – phé1.0) selon le protocole du Centre d’expertise en analyse environnementale du Québec ([CEAEQ, 2013](#)). Le dosage des

PCDD/F a été également réalisé sur le GC-MS selon la méthode du CEAEQ (Méthode MA. 400-DF.1.0), après extraction au Soxhlet en présence de toluène et purification des échantillons à l'aide de colonnes de purification (CEAEQ, 2011). À des fins de contrôles inter-laboratoires, des échantillons ont été acheminés à des laboratoires externes accrédités.

Tous les rendements d'enlèvement des contaminants ont été calculés selon la méthode du MDDELCC décrite à l'Équation 1.4.

Équation 1.4 Détermination des rendement d'enlèvement

$$(\%) \text{ d'enlèvement} = \left[1 - \frac{\text{concentration finale}}{\text{concentration initiale}} \right] * 100$$

Où les concentrations initiales et finales en contaminants ont été exprimées en mg/kg pour l'As, le Cr, le Cu et le PCP et en ng TEQ/kg pour les PCDD/F.

1.4.3 Étude géostatistique du site contaminé

Dans cette étude géostatistique, trois méthodes d'interpolation ont été comparées avec des SSG à savoir, la méthode inverse des distances, la méthode des TP et le KO. La géostatistique permet de mieux comprendre la distribution spatiale des contaminants organiques (PCP, PCDD/F) et inorganiques (As, Cr, Cu) présents sur le site de production et/ou de stockage de bois traité et permet également d'estimer les volumes de sols contaminés selon les valeurs seuils réglementaires présentées dans le Tableau 1.1 du Chapitre 1.

Une fois les analyses des échantillons en laboratoire terminées, une analyse exploratoire des données a été effectuée. Une carte d'implantation des prélèvements pour chacun des contaminants a été réalisée en utilisant le logiciel « Matlab » afin de visualiser la localisation des contaminants sur le site pour la profondeur (P1) et pour la profondeur (P2). Ces cartes d'implantation de prélèvements ont été présentées dans la Figure 2.2 au Chapitre 2. Elles fournissent une première indication de la répartition des teneurs en contaminants sur le site. Elles fournissent également des renseignements sur la présence ou non de fortes teneurs, sur l'éventuelle variation des teneurs avec la profondeur et sur la régularité ou le contraste des

valeurs en des points d'échantillonnage voisins. Par la suite, les données de terrain ont été intégrées dans les logiciels « Isatis » ou « ArcGIS » qui vont servir à l'étude géostatistique. Tout d'abord, des études de corrélation entre les contaminants ont été réalisées. Étant donné que la contamination des sols en métaux provient de l'agent de préservation de bois (ACC) et que la contamination en PCDD/F et en PCP provient de l'agent de préservation (PCP), les corrélations qui pourraient exister entre (As-Cr), (As-Cu), (Cr-Cu) et (PCP-PCDD/F) ont été étudiées pour les profondeurs P1 et P2 ([Figure 2.3](#), [Chapitre 2](#)). Des statistiques de base ont, par la suite, été établies sur les teneurs (nombre d'échantillons, minimum, maximum, moyenne, variance et écart-type) afin de faire apparaître des zones de valeurs plus fortes. Celles-ci ont été présentées dans le [Tableau 2.3](#) au [Chapitre 2](#). L'étude de la variabilité spatiale des teneurs a été poursuivie par l'étude des histogrammes des contaminants pour les profondeurs P1 et P2. En effet, la simple lecture des axes d'un histogramme donne de l'information sur l'étendue des valeurs mesurées et sur leur distribution. Par la suite, la variabilité spatiale des teneurs en contaminants en fonction de la distance a été étudiée à l'aide du variogramme expérimental pour le krigeage et les SSG. Les variogrammes expérimentaux peuvent être modélisés suivant un modèle sphérique, exponentiel ou gaussien afin de permettre la transition des données expérimentales vers le modèle géostatistique ([Liu et al., 2008](#)). Dans cette étude, les semi-variogrammes de l'As, du PCP et des PCDD/F ont été ajustés suivant une structure gîgogne qui représente la somme d'un effet pépîte et d'un modèle sphérique. Les paramètres des différents variogrammes expérimentaux ont été présentés dans le [Tableau 2.4](#) du [Chapitre 2](#). Dans un premier temps les SSG ont nécessité une transformation gaussienne des données, et par la suite, une transformation inverse pour revenir de l'espace gaussien à l'espace réel. Les méthodes d'interpolation et les SSG ont permis d'avoir des cartographies 2D des teneurs en contaminants. Les cartographies des teneurs estimées en As, PCP et PCDD/F dans la profondeur P1 (0– 0,15 m) ont été présentées dans la [Figure 2.4](#) du [Chapitre 2](#), tandis que le post-traitement des surfaces de sols contaminés dont les concentrations en PCDD/F dépassent le critère C et le critère D pour les profondeurs P1 et P2 a été présenté dans la [Figure 2.5](#) du [Chapitre 2](#).

1.4.4 Évaluation technico-économique du procédé hydrométallurgique

1.4.4.1 Procédé de décontamination

Ce projet de doctorat a permis de tester à l'échelle pilote l'efficacité d'un procédé hydrométallurgique permettant l'enlèvement simultané des métaux, du PCP et des PCDD/F d'un site contaminé. Le schéma complet du procédé de décontamination des sols a été présenté à la [Figure 3.3b](#) du [Chapitre 3](#). Le procédé hydrométallurgique consiste à appliquer un procédé d'attrition (traitement physique) en mode contre-courant avec recirculation des effluents pour traiter les fractions grossières ($> 0,250$ mm) des sols contaminés, qui représentent 87 % (p/p) du sol entier et un procédé de lixiviation basique en mode contre-courant pour décontaminer les fractions fines des boues d'attrition ($< 0,250$ mm) générées par le procédé d'attrition. Ces fractions fines représentent 13 % (p/p) du sol en entier.

Le procédé d'attrition, appliqué aux fractions grossières du sol (> 12 mm, 4–12 mm, 1–4 mm, 0,250–1 mm) consiste en l'application de cinq étapes d'attrition ($t = 20$ min, $T = 25^{\circ}\text{C}$, $[\text{BW}] = 2$ % (p/p) et la densité de pulpe (DP) = 40 % (p/p), suivies d'une étape de rinçage (eau propre, (DP) = 40 % (p/p, $T = 25^{\circ}\text{C}$) ([Guemiza et al., 2017](#)). Celui-ci génère des boues d'attrition qui sont séparées de la pulpe et du sol traité par attrition en utilisant différents tamis dépendamment de la taille de la fraction à traiter, puis par floculation-décantation ([Figure 3.3, Chapitre 3](#)). Les boues d'attrition ($> 0,250$ mm) ont été retraitées avec les fractions grossières ($> 0,250$ mm) du sol, tandis que les boues d'attrition ($< 0,250$ mm) ont été traitées par lixiviation basique. Pour l'attrition en mode contre-courant (CCAP), 10 boucles d'attrition (L1 à L10) ont été effectuées en utilisant 40 kg de fractions grossières ($> 0,250$ mm), où 4 kg de sol ont été utilisés pour chacune des boucles ([Figure 3.1, Chapitre 3](#)). Comme mentionné par [Guemiza et al. \(2017\)](#), les effluents issus de la première étape d'attrition ont été traités par floculation-coagulation avant d'être recirculés dans la 4^{ème} étape d'attrition des boucles. Les effluents issus des autres étapes d'attrition ont été recirculés afin de réduire la consommation en eau. Le sol collecté à la fin de chaque boucle d'attrition (cinq étapes d'attrition) a été séché dans un four à 60°C . Les concentrations en métaux et PCDD/F ont été mesurées pour évaluer les performances du CCAP. Dans cette étude le PCP après traitement par attrition n'a pas été suivi car les concentrations initiales en PCP étaient faibles, allant de 0,30 à 0,40 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour les fractions grossières

(> 0,250 mm). Pour le procédé de lixiviation en mode contre-courant (CCLP) (Figure 3.2, Chapitre 3), un total de cinq boucles a été réalisé (L1 à L5). Chaque boucle de lixiviation comprend trois étapes de lavage ([NaOH = 0,85 M, [BW] = 3 % (p/p), DP = 10 % (p/p) et T = 80 ± 7°C), suivies par deux étapes de rinçage (eau propre, DP = 10 % (g/g), T = 20°C. Après chaque étape de lixiviation, les fractions solides et liquides ont été séparées par centrifugation. Le procédé de lixiviation génère une grande quantité d'effluents chargés en contaminants organiques (PCP, PCDD/F et inorganiques (As, Cr, Cu). Les lixiviats issus de la première étape de lixiviation (Lix 1) ont été traités par précipitation puis adsorption sur charbon actif, puis déversés dans les réseaux d'égout. Les lixiviats issus des autres étapes de lixiviation sont recirculés dans les autres boucles de lixiviation. Pour les fractions fines (< 0,250 mm) du sol, qui ne représentent que 13 % de la totalité du sol, elles ont été gérées directement comme étant des MRD, étant donné que les teneurs initiales en PCDD/F étaient très élevées (30 110 ng TEQ/kg).

1.4.4.2 Évaluation technico-économique du procédé de décontamination

L'évaluation technico-économique a été effectuée au terme des essais menés à l'échelle pilote, ceci afin de cibler le procédé de décontamination le plus performant, d'un point de vue économique et environnemental, pour le traitement des sols contaminés par des métaux, du PCP et des PCDD/F. Pour cette étude, un progiciel a été développé pour évaluer les coûts d'exploitation de la filière de décontamination sous différentes conditions d'opération et de marché. Ce modèle technico-économique comprend plus de 260 variables d'entrée permettant de définir les caractéristiques du sol, les étapes de traitement, les paramètres de marché et d'exploitation, les paramètres de capitalisation, les paramètres opératoires, etc. Une fois définis, les paramètres d'entrée ont été utilisés pour établir les bilans massiques et volumiques, le dimensionnement des équipements, le coût d'acquisition des équipements, les coûts en capitaux, les coûts en main d'œuvre, les coûts en produits chimiques, les coûts en électricité et en carburant, les coûts de gestion (transport et disposition) des sous-produits et extrants du procédé et les autres coûts directs (entretien et réparation, matériaux courants, frais de laboratoire, brevets et redevances, etc.). Ce modèle a été utilisé pour évaluer deux scénarios de décontamination différents. Ces scénarios ont été envisagés dans les conditions de fonctionnement les plus similaires possibles, mais pour deux options de traitement différents. Ils

ont été présentés dans la [Figure 3.3](#) du [Chapitre 3](#). Le scénario 1, consiste à traiter les fractions grossières ($> 0,250$ mm) du sol par attrition et à gérer les fractions fines ($< 0,250$ mm) du sol ainsi que les boues d'attrition ($< 0,250$ mm) comme des MRD ([Figure 3.3a](#), [Chapitre 3](#)). Le scénario 2 quant à lui consiste à traiter les fractions grossières ($> 0,250$ mm) du sol par attrition, les boues d'attrition ($< 0,250$ mm) par lixiviation basique et à gérer les fractions fines ($< 0,250$ mm) du sol comme des MRD ([Figure 3.3b](#), [Chapitre 3](#)).

Avant d'établir les deux scénarios, un test préliminaire de lixiviation basique a été effectué sur les fractions fines ($< 0,250$ mm) du sol S3 en appliquant les mêmes conditions de lixiviation que celles des boues d'attrition, à savoir, trois étapes de lavage ($[\text{NaOH}] = 0,85$ M, $[\text{BW}] = 3\%$ (p/p), $\text{DP} = 10\%$ (p/p) et $T = 80 \pm 7^\circ\text{C}$), suivies par deux étapes de rinçage (eau propre, $\text{DP} = 10\%$ (g/g), $T = 20^\circ\text{C}$). Les résultats ont montré que malgré un rendement d'enlèvement de $37,5\%$ de PCDD/F, la lixiviation basique n'était pas assez efficace pour réduire les niveaux de PCDD/F ($18\,815$ ng TEQ/kg) en dessous du seuil réglementaire pour l'enfouissement (critère D = $5\,000$ ng TEQ/kg). En effet, les teneurs initiales en PCDD/F ($30\,110$ ng TEQ/kg) dans les fractions fines ($< 0,250$ mm) du sol étaient 2,3 fois supérieures à celles des boues d'attrition ($< 0,250$ mm). Par conséquent, quel que soit le scénario appliqué (scénario 1 ou 2), la fraction fine ($< 0,250$ mm) du sol doit être gérée comme une MRD.

Les paramètres de marché et d'exploitation ainsi que les paramètres de capitalisation du modèle technico-économique ont été présentés dans le [Tableau 3.2](#) du [Chapitre 3](#). Tous les scénarios tiennent compte d'une usine fixe ayant une capacité de traitement de 24 tst/j, ainsi que d'une période de traitement de 350 j/an à raison de 24 h/j. Les coûts directs et indirects ($\text{\$ CAN/tst}$) liés aux traitements des sols contaminés par des métaux, du PCP et des PCDD/F ont été présentés dans le [Tableau 3.3](#) du [Chapitre 3](#), tandis que les estimations des coûts nets liés aux traitements du site contaminé pour les deux scénarios, ont été présentées dans le [Tableau 3.7](#) du [Chapitre 3](#).

1.4.5 Prédiction des performances du procédé hydrométallurgique

1.4.5.1 Prédiction des teneurs initiales en contaminants dans les fractions du sol

Dans cette étude, une nouvelle approche a été développée afin de prédire les performances du procédé hydrométallurgique permettant l'enlèvement simultané des métaux, du PCP et des PCDD/F du site contaminé. Tout d'abord un modèle de distribution granulométrique des contaminants (CGD) a été établi à partir des analyses granulochimiques des différents points d'échantillonnage (B1, B2, B3, B4 et B5) afin de prédire les teneurs en contaminants dans les fractions grossières ($> 0,250$ mm) recomposées des sols et les fractions fines ($< 0,250$ mm) des sols. Le calcul des teneurs en contaminants (As, PCP et PCDD/F) a été effectué selon l'Équation 4.4 du Chapitre 4. Par la suite une validation croisée a été effectuée à l'aide du logiciel « R » afin d'évaluer la précision du modèle CGD. Les calculs de l'erreur de la moyenne (EM), de l'erreur relative de la moyenne (ERM) et de l'erreur quadratique moyenne (RMSE) ont été réalisés respectivement, suivant les Équations (4.5, 4.6 et 4.7) du Chapitre 4. Les coefficients de détermination (R^2) ont également été déterminés entre les teneurs en contaminants mesurées et les teneurs en contaminants prédites. Après la validation croisée, le modèle CGD a été combiné avec les sorties des 300 réalisations qui ont été générées par les SSG effectuées par Metahni et al. (2019) sur le même site contaminé. Ces SSG ont initialement été générées à partir de 24 points d'échantillonnage prélevés sur la profondeur P1 de 0 à 0,15 m. Les analyses en As, PCP et PCDD/F des 24 points d'échantillonnages utilisées pour effectuer les SSG, ont été effectuées sur le sol en entier. Dans cette étude, les prédictions des teneurs en contaminants (As, PCP et PCDD/F) dans chacune des fractions ($> 0,250$ mm et $< 0,250$ mm) à partir des 300 SSG de chaque contaminant ont été effectuées suivant l'Équation 4.8 du Chapitre 4.

1.4.5.2 Prédiction des performances des procédés d'attrition et de lixiviation

Afin de prédire les performances du procédé hydrométallurgique pour la réhabilitation du site contaminé, les sorties des multiples réalisations (300 réalisations) générées par les SSG pour chacun des contaminants (As, PCP et PCDD/F) ont été combinées avec des régressions linéaires mises en évidence par Guemiza et al. (2017a) et Guemiza et al. (2019) dans le but de prédire les performances du procédé d'attrition appliqué sur les fractions grossières ($> 0,250$ mm) du sol,

ainsi que les performances du procédé de lixiviation appliqué sur les fractions fines ($< 0,250$ mm) du sol. En effet, [Guemiza et al. \(2017a\)](#) et [Guemiza et al. \(2019\)](#) ont récemment étudié la corrélation entre les quantités en contaminants (As, PCP et PCDD/F) enlevées (y) et les quantités en contaminants initiales (x) ($y = a x$). Les résultats de ces études ont mis en évidence des équations permettant d'estimer les quantités d'As, de PCP et de PCDD/F qui peuvent être éliminées par attrition et par lixiviation basique. Dans cette étude, les prédictions des performances des procédés d'attrition et de lixiviation ont été réalisées respectivement selon l'Équation (4.9) du Chapitre 4. Les scripts utilisés pour les prédictions ont été codés sur « Matlab ». Ces prédictions ont été utilisées dans le but d'estimer les volumes de sols contaminés dépassant les seuils réglementaires après traitement par attrition (fraction $> 0,250$ mm) et par lixiviation basique (fraction $< 0,250$ mm). Dans notre cas il est important que les volumes de sols contaminés dont les teneurs en contaminants sont comprises entre le critère C et le critère D définis dans le Tableau 1.1 du Chapitre 1, ainsi que les volumes de sols contaminés dont les teneurs sont supérieures aux critères D. Ceci a permis non seulement de prédire les performances des procédés d'attrition et de lixiviation, mais aussi à établir la meilleure stratégie de réhabilitation pour ce site dépendamment des résultats.

1.5 Résultats et discussion

1.5.1 Caractérisation physico-chimique des sols

Les sols utilisés durant cette étude présentent une contamination mixte à la fois par des contaminants organiques (PCP et PCDD/F) et inorganiques (As, Cr et Cu). La caractérisation physico-chimique du site S3 a été présentée au Chapitre 2. Un échantillon a été choisi (X11 Y12) en raison de sa faible teneur en contaminants organiques. Celui-ci a été prélevé à la profondeur P1 (0– 0,15 m). Les paramètres physico-chimiques de cet échantillon ont été présentés au Tableau 2.2 du Chapitre 2. Les résultats de la caractérisation ont montré que cet échantillon de sol contenait initialement 9 mg/Kg d'As, 22 mg/Kg de Cr, 23 mg/Kg de Cu, 0,09 mg/Kg de PCP et 340 ng TEQ/Kg de PCDD/F, 0,5 % de MO et une capacité d'échange cationique estimée à 8,5 $m_{eq}.100/g$. Le pH de cet échantillon s'est montré neutre ($pH = 7,4$). L'étude de la distribution de

la taille des particules ($< 0,125$ mm) de cet échantillon a révélé une texture de sol de type loam limoneux.

En ce qui concerne le sol B5 (utilisé pour effectuer les essais de traitabilité par attrition et par lixiviation basique en mode contre-courant à l'échelle pilote), les résultats ont été présentés au [Chapitre 3](#). Les analyses granulochimiques de ce sol ont été présentées dans le [Tableau 3.4](#) du [Chapitre 3](#). Les résultats ont montré que les fractions grossières ($> 0,250$ mm) du sol représentaient 87 % du sol entier avec des teneurs en As, Cr, Cu, PCP et PCDD/F allant de 10,5 à 32,7 mg/kg, de 26,2 à 38,8 mg/kg, de 47,9 à 91,1 mg/kg, de 0,30 à 4,10 mg/kg et de 1450 à 7741 ng TEQ/kg, respectivement, tandis que la fraction fine ($< 0,250$ mm) du sol représentait 13 % du sol avec des teneurs en PCDD/F très élevées (30 110 ng TEQ/kg).

Les sols recomposés B1, B2, B3, B4 et B5 qui ont servi à prédire les teneurs initiales en contaminants ont été présentés dans le [Chapitre 4](#). Ils ont été échantillonnés sur le même site industriel à une profondeur de 0–0,15m. La distribution massique des différentes fractions granulométriques de ces sols a été présentée dans la [Figure 4.1](#) du [Chapitre 4](#). Tandis que les concentrations en métaux, PCP et PCDD/F dans les différentes fractions des sols ($> 12,4$ – $12,1$ – 4 , $0,250$ – 1 et $< 0,250$ mm), ont été présentées dans le [Tableau 4.3](#) du [Chapitre 4](#). Comme l'a montré le [Tableau 4.3](#), les cinq sols présentaient des niveaux de contamination différents allant de 5,2 à 243 mg/kg pour l'As, de 7,4 à 192 mg/kg pour le Cr, de 42 à 312 mg/kg pour le Cu, de 0,3 à 48,3 mg/kg pour le PCP et de 612 à 30 110 ng TEQ/kg pour les PCDD/F.

1.5.2 Étude géostatistique

1.5.2.1 Distribution spatiale et statistiques descriptives

Pour effectuer l'étude géostatistique qui a été présentée au [Chapitre 2](#), un total de 27 trous d'exploration a été prélevé pour chacune des profondeurs P1 (0–0,15 m) et P2 (0,15–0,30 m), dont trois trous visant à déterminer le BF (B0, B2 et B3). La localisation des 27 trous d'exploration sur le site de stockage de bois traité a été présentée dans la [Figure 2.1](#) du [Chapitre 2](#). Afin de mieux comprendre la distribution spatiale des contaminants, une carte d'implantation des prélèvements a été réalisée pour chacun des contaminants (As, Cr, Cu, PCP et PCDD/F). Celles-ci ont été présentées dans la [Figure 2.2](#) du [Chapitre 2](#). Les résultats ont mis en évidence une

contamination en métaux, PCP et PCDD/F inférieure au critère B pour les échantillons (B0, B2 et B3) servant à déterminer le BF. Les cartes d'implantation ont permis de visualiser une contamination élevée (> critère D) en PCP et en PCDD/F dans la partie nord-ouest du site. Il est apparu également que les concentrations en contaminants organiques et inorganiques étaient plus importantes dans les 15 premiers centimètres et avaient tendance à diminuer avec la profondeur (excepté pour l'échantillon X8Y0 où la teneur en PCP était plus importante dans P2 que dans P1). Étant donné que la contamination en As, en Cr et en Cu, provient de l'agent de préservation ACC et que la contamination en PCP et PCDD/F provient de l'agent de préservation PCP, des études de corrélation ont été réalisées sur les variables suivantes : (As-Cr), (As-Cu), (Cr-Cu), (PCP- PCDD/F) et ce, pour les profondeurs P1 et P2. Les nuages de corrélation entre les variables ont été illustrés dans la [Figure 2.3](#) du [Chapitre 2](#). La [Figure 2.3](#) a montré une corrélation satisfaisante entre (As-Cr), (As-Cu), (Cr-Cu) dans P1 avec des coefficients de corrélation respectifs de 0,885– 0,889 et 0,897. Ces résultats ont mis en évidence une légère diminution des corrélations existantes entre ces contaminants avec la profondeur. Les nuages de corrélation entre les deux variables PCP et PCDD/F, ont montré quant à eux, un bon niveau de corrélation entre le PCP et les PCDD/F pour P1. Cependant, une diminution de 50,9 % du niveau de corrélation a été observée dans P2. Les statistiques descriptives (les minima, les maxima, les moyennes et les écarts types établis pour les 5 contaminants aux deux profondeurs) ont été représentées dans le [Tableau 2.3](#) du [Chapitre 2](#). Dans le cas des PCDD/F, les résultats ont indiqué des teneurs en PCDD/F variant de 295 à 12 620 ng TEQ/kg pour P1 et 29,5 à 1716 ng TEQ/kg pour P2. La moyenne des teneurs en PCDD/F estimée était de $3\,410 \pm 1$ ng TEQ/kg pour P1 et de 663 ± 1 ng TEQ/kg pour P2.

1.5.2.2 Analyse géostatistique

Une bonne estimation des volumes de sols contaminés permet de décider des zones à excaver et/ou à traiter. Dans cette étude, les volumes de sols contaminés par de l'As, du PCP et des PCDD/F ont été estimés aux deux profondeurs P1 et P2 à l'aide de trois méthodes d'interpolation (TP, IDW, OK) et des SSG. Ces derniers ont été présentés dans le [Tableau 2.5](#) du [Chapitre 2](#). Ces méthodes ont été choisies car elles sont les plus couramment utilisées en réhabilitation des terrains contaminés. Les volumes de sols contaminés dont les teneurs en contaminants étaient

comprises entre le critère C et le critère D ont été présentés dans le [Tableau 2.5a](#), tandis que les volumes de sols contaminés dont les teneurs étaient supérieures au critère D ont été présentés dans le [Tableau 2.5b](#). Les résultats ont montré que dans ce cas, la contamination en PCDD/F dans P1 était la plus problématique, avec des volumes de sols contaminés allant de 26 à 45 m³ lorsque les teneurs sont comprises entre 750 et 5 000 ng TEQ/kg et de 6,65 à 8,55 m³ lorsque les teneurs en PCDD/F sont supérieures à 5 000 ng TEQ/kg. Les résultats ont également montré que la contamination avait tendance à diminuer avec la profondeur (moins de volume de sols contaminés pour P2 comparativement à P1). Par ailleurs, les résultats ont montré des similitudes dans l'estimation des volumes de sols contaminés par le KO et les SSG contrairement aux autres méthodes d'interpolation. En effet le KO est considéré comme un meilleur estimateur de la moyenne et est plus avancé par rapport aux deux autres méthodes d'interpolation ([Cui et al., 2016](#)). Cependant les estimations des volumes de sols contaminés par de l'As se sont avérées différentes selon la méthode utilisée, variant de 0,30 à 0,90 m³. Celles-ci peuvent être expliquées par une très forte variation des teneurs en As, souvent lissées par la méthode du KO. Cet effet de lissage peut être observé en comparant les cartes krigées de l'As, du PCP et des PCDD/F avec les cartes simulées dans P1 ([Figure 2.4, Chapitre 2](#)). Les méthodes d'interpolation linéaires tels que TP, IDW et KO ne permettent pas le calcul des probabilités de dépassement des seuils réglementaires, car elles ne sont pas adaptées à reproduire les quantiles supérieurs et inférieurs à la moyenne. C'est la raison pour laquelle les SSG sont dans ce cas les plus adaptées pour l'estimation des volumes de sols contaminés.

1.5.2.3 Évaluation des risques

Le post-traitement des surfaces dont les teneurs en PCDD/F sont supérieures à 750 ng TEQ/kg et dont les teneurs en PCDD/F sont supérieures à 5 000 ng TEQ/kg pour les deux profondeurs P1 et P2 a été illustré dans la [Figure 2.5](#) du [Chapitre 2](#). La [Figure 2.5a](#) a montré que dans le cas où les teneurs en PCDD/F étaient supérieures au critère C, la probabilité P50 des surfaces raisonnables à traiter a été estimée à 330 m² pour P1 et à 116 m² pour P2, avec un intervalle de confiance de 90 % compris entre 310 m² et 346 m² pour PCDD/F P1 et entre 86 et 148 m² pour PCDD/F P2. Cependant lorsque les teneurs en PCDD/F sont supérieures au critère D, il est prévu de traiter uniquement une superficie de 49 m² pour P1 avec un intervalle de confiance de 90 % compris

entre 30 et 73 m² ([Figure 2.5b](#), [Chapitre 2](#)). Ces informations sont cruciales pour déterminer les zones qui peuvent être directement disposées dans un site d'enfouissement sécuritaire (zones comprises entre le critère C et D) et les zones qui nécessiteraient un traitement par désorption thermique pour détruire les contaminants organiques (PCP et PCDD/F), suivi par une stabilisation/solidification dans le cas où les teneurs en contaminants inorganiques (As, Cr, Cu) sont supérieures au critère D et finalement suivi par un enfouissement sécuritaire.

1.5.3 Évaluation technico-économique du procédé hydrométallurgique

1.5.3.1 Performance du procédé d'attrition et du procédé de lixiviation sur l'enlèvement simultané des contaminants

Pour évaluer la performance du CCAP avec recirculation des effluents, dix boucles de CCAP (4 kg de sol pour chaque boucle) ont été appliquées sur 40 kg de fractions grossières (> 0,250 mm) du sol S3 en présence du surfactant BW. Celles-ci ont entraîné l'enlèvement de 17 à 42 % d'As, de 3,0 à 31 % de Cr, de 20 à 38 % de Cu et de 64 à 75 % de PCDD/F.

Les résultats présentés dans le [Tableau 3.5](#) du [Chapitre 3](#) ont permis de mettre en évidence des performances satisfaisantes du procédé d'attrition pour éliminer simultanément les contaminants organiques (PCP et PCDD/F) et inorganiques (As, Cr et Cu) à partir des fractions grossières (> 0,250 mm) du sol. En effet, le CCAP a permis non seulement de réduire la contamination de 58 % des fractions grossières (> 12 mm, 4-12 mm) en dessous du critère C, ce qui permet de réduire considérablement les quantités de sols à enfouir dans un site sécuritaire, mais aussi de réduire la contamination de 29 % des fractions grossières (1-4 mm, 0,250-1 mm) en dessous du critère D, ce qui permet de disposer ces fractions dans un site d'enfouissement sécuritaire. Dans cette étude le suivi du PCP après attrition n'a pas été effectué car le sol présentait des teneurs initiales faibles en PCP allant de 0,30 à 4,10 mg/kg dans toutes les fractions grossières (> 0,250 mm) du sol. Les teneurs finales en PCDD/F et les rendements d'enlèvement correspondant mesurés dans les différentes fractions grossières du sol (>12, 4-12, 1-4, 0,250-1 mm) durant les 10 boucles du CCAP, incluant le traitement des effluents issus de la première étape d'attrition (AT1), ont été présentés dans la [Figure 3.5](#) du [Chapitre 3](#). Les résultats ont montré de très bons rendements d'enlèvement de PCDD/F au fur et à mesure des 10 boucles. De

plus, la recirculation des effluents ne semble pas réduire l'efficacité d'enlèvement des PCDD/F des fractions grossières du sol tout au long des boucles de décontamination.

Le procédé d'attrition appliqué aux fractions grossières ($> 0,250$ mm) du sol génère des boues d'attrition ($< 0,250$ mm) hautement contaminées. Celles-ci représentent 8,2 % du sol entier et ont été traitées par lixiviation basique via le CCLP en présence du surfactant BW qui améliore l'enlèvement des contaminants hydrophobes tels que les PCDD/F. D'après le [Tableau 3.5](#) du [Chapitre 3](#), les rendements d'enlèvement moyen après cinq boucles de CCLP, sont de 60 ± 3 % pour l'As, $2,2 \pm 0,9$ % pour le Cr, 23 ± 1 % pour le Cu et 76 ± 2 % pour les PCDD/F. Les résultats du CCLP, ont montré que la lixiviation basique était assez efficace pour éliminer les contaminants problématiques, dans ce cas, à savoir l'As et les PCDD/F de boues d'attrition hautement contaminées.

1.5.3.2 Analyses des coûts

Le coût représente un facteur déterminant dans le succès et l'application pratique d'un procédé de remédiation de sols contaminés. Les coûts nets (\$ CAN/tst) reliés au traitement des sols contaminés par de l'As, du Cr, du Cu, du PCP et des PCDD/F selon les différents scénarios (scénario 1 ou 2), ont été présentés dans le [Tableau 3.7](#) du [Chapitre 3](#). Ces coûts ont été estimés pour une usine fixe d'une capacité de traitement 7 560 tst/an. L'évaluation technico-économique du scénario 1, a montré que les coûts liés aux traitements des fractions grossières ($> 0,250$ mm) et à la gestion des boues d'attrition ($< 0,250$ mm) ainsi que des fractions fines ($< 0,250$ mm) du sol en tant que MRD, ont été estimés à 451 \$CAN/tst. Ces coûts sont inférieurs à ceux qui ont été estimés pour le scénario 2 (578 \$CAN/tst), qui consiste à traiter les fractions grossières ($> 0,250$ mm) par attrition, les boues d'attrition ($< 0,250$ mm) par lixiviation basique et à gérer les fractions fines du sol ($< 0,250$ mm) comme étant des MRD. Considérant le coût de la désorption thermique qui est d'environ 600 \$CAN/tst, un profit de 149 \$CAN/tst a été estimé pour le scénario 1 contre un profit de 21 \$CAN/tst en utilisant le procédé hydrométallurgique. Les distributions des coûts d'exploitation pour les deux scénarios 1 et 2 ont été présentées dans la [Figure 3.6](#) du [Chapitre 3](#). Celles-ci ont révélé que le coût de la main d'œuvre ainsi que le coût de gestion des déchets mixtes (organiques et inorganiques) constituaient une proportion importante des coûts d'exploitation. Les coûts d'exploitation en fonction de différentes capacités

de traitement de l'usine pour les deux scénarios 1 et 2 ont été illustrés à la [Figure 3.7](#) du [Chapitre 3](#). Pour le scénario 1, les résultats ont montré qu'un tonnage égal ou supérieur à 11 tst/jr (3 465 tst/an) est nécessaire pour que le procédé de décontamination par attrition devienne compétitif à la désorption thermique, alors que pour le scénario 2, un tonnage égal ou supérieur à 22 tst/jr (6 930 tst/an) est nécessaire pour que le procédé hydrométallurgique devienne compétitif.

1.5.4 Prédiction des performances du procédé hydrométallurgique

1.5.4.1 Évaluation des performances du modèle CGD

Dans cette étude, un modèle CGD a été établi à partir des analyses granulochimiques des différents points d'échantillonnage (B1, B2, B3, B4 et B5) afin de prédire les teneurs en contaminants dans les fractions grossières recomposées (> 0.250 mm) des sols et dans les fractions fines ($< 0,250$ mm) des sols. Le calcul des teneurs en contaminants (As, PCP et PCDD/F) a été effectué selon l'Équation 4.4 du [Chapitre 4](#). Une validation croisée a été réalisée afin d'évaluer la performance du modèle CGD pour chacun des contaminants séparément et ceci pour les deux fractions ($> 0,250$ mm et $< 0,250$ mm). Les résultats de cette validation croisée ont été présentés dans le [Tableau 4.4](#) du [Chapitre 4](#). Les analyses statistiques ont démontré que l'EM de tous les contaminants dans les deux fractions était inférieure à zéro, ce qui indique que les valeurs prédites étaient supérieures aux valeurs mesurées. L'ERM, le R^2 et le RMSE peuvent caractériser la précision du modèle. Dans tous les modèles de régression, seul le PCP dans la fraction ($< 0,250$ mm) avait un R^2 faible de l'ordre de 0,402 avec un $P_{\text{value}} > 0,05$, ce qui indique que le modèle CGD n'est pas significatif pour le PCP dans la fraction fine ($< 0,250$ mm) du sol. Ceci est dû à l'hétérogénéité de la distribution du PCP dans les différentes fractions du sol. En ce qui concerne le modèle CGD de l'As dans les deux fractions et le modèle CGD du PCP dans la fraction grossière ($> 0,250$ mm) du sol, tous les RSME étaient inférieurs à 2,5 avec des coefficients linéaires (a) variant entre 0,981 et 1,214, et un R^2 variant entre 0,996 et 1,000, suggérant une grande précision des résultats de prédiction pour chaque modèle. Le RMSE des PCDD/F dans les fractions grossières ($> 0,250$ mm) du sol et dans la fraction fine ($< 0,250$ mm) du sol étaient respectivement de 509 et 684 ng TEQ/kg. Comme illustré dans la [Figure 4.2](#) du [Chapitre 4](#), l'analyse des tendances entre les valeurs mesurées et prédites des PCDD/F dans les deux

fractions, a présenté un écart par rapport à la ligne de concordance parfaite (ligne 1:1, [Figure 4.2](#)). Les coefficients linéaires pour les PCDD/F dans les fractions grossières (> 0,250 mm) du sol et dans la fraction fine (< 0,250 mm) du sol étaient respectivement, $a = 1,139$ et $a = 1,019$, avec des coefficients de corrélation respectifs, $R^2 = 0,989$ et $R^2 = 0,992$. Ceci indique que le modèle CGD pour les PCDD/F pourrait servir d'outil utile pour la prédiction, sachant que dans cette étude la contamination en PCDD/F est la plus problématique.

1.5.4.2 Combinaison des SSG avec des régressions linéaires

Afin de prédire les performances du procédé hydrométallurgique pour la réhabilitation du site contaminé, les sorties des multiples réalisations (300 réalisations) générées par les SSG pour chacun des contaminants (As, PCP et PCDD/F) ont été combinées avec des régressions linéaires mises en évidence par [Guemiza et al. \(2017a\)](#) et [Guemiza et al. \(2019\)](#). Le [Tableau 4.5](#) du [Chapitre 4](#) a présenté les volumes de sols contaminés par de l'As, du PCP et des PCDD/F après traitement par attrition des fractions grossières (> 0,250 mm) du sol et après traitement par lixiviation basique de la fraction fine (< 0,250 mm) du sol. Ce [Tableau 4.5](#) a mis en évidence les volumes de sols dont les teneurs en contaminants sont comprises entre le critère C et D, et dont les teneurs en contaminants sont supérieures au critère D. Selon le règlement sur l'enfouissement des sols contaminés, au-delà du critère D, les sols doivent être gérés comme des MRD ou être traités pour atteindre l'un des critères génériques A, B, C ou D. Les résultats présentés au [Tableau 4.5](#) ont montré que le procédé d'attrition appliqué aux fractions grossières (> 0,250 mm) du sol, a permis de réduire de 41 % les volumes de sols dont les teneurs en PCDD/F étaient comprises entre le critère C et le critère D, tandis que la lixiviation basique appliquée sur la fraction fine (< 0,250 mm) du sol, a permis de réduire de 18 % les volumes de sols contaminés par des PCDD/F compris entre les critères C et D. Cela permet de réduire considérablement les volumes de sols à disposer dans un site d'enfouissement sécuritaire et par conséquent à diminuer les coûts liés à leur gestion. Le procédé d'attrition s'est montré suffisamment efficace pour traiter les fractions grossières (> 0,250 mm) du sol qui représentent en moyenne 84 ± 2 % du sol entier, en faisant passer les volumes de sols contaminés par de l'As, du PCP et des PCDD/F de (> critère D) à (< critère D), tandis que les prédictions des performances du procédé de lixiviation appliqué à la fraction fine (< 0,250 mm) du sol, ont montré qu'en dépit de la lixiviation basique, un volume

de 2,03 m³ dépassait encore le critère D (Tableau 4.5). Cette fraction du sol ne peut pas être disposée dans un site d'enfouissement sécuritaire et nécessite donc un traitement par désorption thermique. Ces résultats de prédiction ont permis de définir le schéma de décontamination le plus adapté aux volumes de sols dont la concentration dépasse les critères réglementaires (critère C < x < critère D; x > critère D). Celui-ci consiste à traiter par attrition les fractions grossières (> 0,250 mm) du sol et à gérer directement les fractions fines (< 0,250 mm) de ce site en tant que MRD.

1.6 Conclusions et recommandations

De nos jours, la caractérisation des sols représente un défi majeur pour la réhabilitation des terrains contaminés. En effet, une interprétation erronée de l'état de la contamination peut avoir des conséquences graves tant économiques que sanitaires.

Cette étude vise tout d'abord à montrer la pertinence de l'application de la géostatistique dans le cas d'un sol provenant d'un site de production et/ou de stockage de bois traité présentant une contamination mixte à la fois par des contaminants organiques (PCP et PCDD/F) et inorganiques (As, Cr et Cu). L'analyse exploratoire des données à l'aide de l'outil géostatistique a révélé une parfaite corrélation entre (As-Cr), (As-Cu) et (Cr-Cu) dans la profondeur P1, qui diminuait légèrement avec la profondeur, et un bon niveau de corrélation entre le PCP et les PCDD/F pour P1, qui a diminué de 50,9 % pour P2. Les variogrammes expérimentaux ont montré un effet pépité lié à l'hétérogénéité des niveaux des contaminants dans le site étudié.

Dans le premier chapitre de ce projet de recherche, une étude comparative de trois méthodes d'interpolations conventionnelles (T, IDW, KO) avec des SSG a été menée afin d'évaluer les performances de chacune des méthodes d'estimation de volumes de sols contaminés. Les méthodes TP et IDW sont des méthodes d'interpolation qui prédisent la valeur d'un point uniquement sur la base des valeurs des points du voisinage et ne prennent pas en compte la structure spatiale des données. Pour cette raison, le KO reste toujours un meilleur estimateur de la moyenne comparativement aux deux autres méthodes d'interpolation si la variable étudiée montre une corrélation spatiale. Cependant, le KO fournit une image lissée de la réalité ne

permettant pas le calcul des probabilités de dépassement des seuils réglementaires de contamination. Les SSG se sont avérées être les plus appropriées pour estimer les volumes de sols contaminés par de l'As, du PCP et des PCDD/F, et pour quantifier l'incertitude des estimations associées aux calculs des volumes de sols contaminés. Ces estimations seront pertinentes pour sélectionner le traitement le plus approprié dans notre cas et évaluer le risque financier de ce projet de réhabilitation.

Par la suite, cette étude s'est concentrée sur une évaluation technico-économique détaillée d'un procédé hydrométallurgique permettant l'enlèvement simultané des contaminants organiques (PCP et PCDD/F) et inorganiques (As, Cr et Cu) du site à l'étude. À des fins de comparaison, deux options de traitement ont été envisagées dans les conditions les plus similaires possibles: une sans lixiviation des boues d'attrition et l'autre avec lixiviation basique. La faisabilité du procédé de décontamination proposé pour la réhabilitation de ce site a été démontrée avec succès. En effet, les résultats ont montré que pour une usine disposant d'une capacité de traitement de 7 560 tst/an, l'attrition des fractions grossières ($> 0,250$ mm) seules avec l'élimination des boues d'attrition ($< 0,250$ mm) ainsi que des fractions fines ($< 0,250$ mm) du sol comme des MRD était beaucoup plus économique que le procédé comprenant la lixiviation des boues d'attrition ($< 0,250$ mm). L'évaluation technico-économique du procédé de décontamination a démontré que celui-ci pouvait être compétitif par rapport à d'autres méthodes de décontamination des sols déjà disponibles sur le marché telle que la désorption thermique pour une usine capable de traiter 3 465 tst/an pour le scénario 1 et 6 930 tst/an pour le scénario 2.

Le dernier chapitre de ce projet de recherche, présente quant à lui un modèle de prédiction qui a été établi afin d'évaluer les performances du procédé d'attrition appliqué sur les fractions grossières ($> 0,250$ mm) du sol, et du procédé de lixiviation appliqué sur la fraction fine ($< 0,250$ mm) du sol permettant l'enlèvement simultané des contaminants organiques et inorganiques du site contaminé. Les niveaux initiaux en contaminants ont d'abord été estimés en établissant un modèle CGD à partir des analyses granulochimiques des points d'échantillonnage. Ce modèle réduit considérablement le nombre d'échantillons à analyser et nécessaires pour évaluer la distribution spatiale des contaminants dans les deux fractions ($< 0,250$ mm et $> 0,250$ mm). Par la suite, la précision du modèle CGD a été vérifiée par validation croisée.

Ensuite, le modèle CGD a été combiné avec la sortie des multiples réalisations générées par les SSG et avec des régressions linéaires afin de prédire les performances du procédé de décontamination. Les résultats ont souligné que le procédé d'attrition est efficace pour éliminer les contaminants en dessous des normes réglementaires afin de permettre une utilisation industrielle du site réhabilité. Cependant, le procédé de lixiviation appliqué à la fraction fine ne réduit pas la contamination des PCDD/F en dessous du critère D. Par conséquent, cette fraction ne peut pas être disposée dans un site d'enfouissement sanitaire et doit être gérée comme une MRD. Ce modèle de prédiction permet de réduire les coûts du projet en établissant la meilleure stratégie de réhabilitation de ce site en fonction de la localisation des zones contaminées et de leur niveau de contamination.

À la suite de ce projet de recherche, quelques recommandations peuvent être apportées afin de confirmer/infirmier ou compléter les observations effectuées :

- Intégrer des informations indirectes (techniques géostatistiques multivariées), qui peuvent renseigner indirectement sur l'état de contamination des sols (exemple : analyse par fluorescence X des métaux *in-situ*). Lorsque des corrélations sont mises en évidence entre les teneurs mesurées au laboratoire et des informations indirectes, ces dernières peuvent être exploitées pour réduire le nombre d'échantillons à prélever sur le site et par conséquent, réduire le coût alloué à la campagne d'échantillonnage.
- Prévoir un nombre d'échantillons supplémentaires pour les zones incertaines afin de diminuer l'incertitude associée aux estimations des volumes de sols contaminés.
- Contrôler l'état de pollution résiduelle après traitement.
- Mettre en place plusieurs scénarios de décontamination pour définir la meilleure stratégie de réhabilitation du site.
- Ajouter un plus grand nombre d'échantillons dans le modèle de prédiction des performances du procédé pour diminuer les erreurs de prédiction.

1.7 Références

- Acrand, Y., Hawari, J., & Guiot, S. (1995). Solubility of pentachlorophenol in aqueous solutions: The pH effect. *Water Research*, 29(1), 131-136.
- APHA (1999). Standards methods for examination of water and wastewaters. 20^{ième} éd. American Public Health Association. Washington, DC, États-Unis, 19 p.
- Armstrong, M., & Garignan, J. (1997). Géostatistique linéaire: Application au domaine minier. Sciences de la terre et de l'environnement. École des mines de Paris, Les Presses, Paris, France, 112 p.
- Arnaud, M., & Emery, X. (2000). Estimation et interpolation spatiale : Méthodes déterministes et méthodes géostatistiques. Hermes science publications, Paris, France, 217 p.
- Augustijn-Beckers, P.W.M., Hornsby, A.G., & Wauchope, R.D. (1994). SCS/ARS/CES pesticide properties database for environmental decision making II. Additional compounds. *Review of Environmental Contamination and Toxicology*, (137), 6-16.
- Avudainayagam, S., Megharaj, M., Owens, G., Kookana, R., Chittlebrought, D., & Naidu, R. (2003). Chemistry of chromium in soils with emphasis of tannery waste sites. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 178, 53-91.
- AWPA (2006). American Wood Preserver's Association, P05-06 Standards for Waterbone Preservatives.
- Bergeron, M., Blackburn, D., & Gosselin, A. (1999). Protocole d'évaluation de la traitabilité des sédiments, des sols et des boues à l'aide des technologies minéralurgiques. Ministère des travaux publics et services gouvernementaux du Canada, Québec, QC, Canada, 134 p.
- Bhunja, G.S., Shit, P.K., & Maiti, R. (2016). Comparison of GIS-based interpolation methods for spatial distribution of soil organic carbon (SOC). *J. Saudi Soc. Agric.Sci.*, 17(2), 114-126.
- Bisone, S. (2012). Décontamination de sols contaminés par du cuivre du zinc et des HAP provenant des déchets métallurgiques. Thèse de doctorat, Université de Québec, Institut National de la Recherche Scientifique, Centre Eau Terre Environnement, Québec, QC, Canada, 209 p.

- Blais, J.F., Djedidi, Z., Cheikh, R.B., Tyagi, R.D., & Mercier, G. (2008). Metals precipitation from effluents: Review. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 12(3), 135-149.
- Boudreault, J.P., Dubé, J.S., & Marcotte, D. (2016). Quantification and minimization of uncertainty by geostatistical simulations during the characterization of contaminated sites: 3-D approach to a multi-element contamination. *Geoderma*, 264, 214-226.
- CCME (1993). Le conseil canadien des ministres de l'environnement. Guide pour l'échantillonnage, l'analyse des échantillons et la gestion des données des lieux contaminés. Volume I : Rapport principal, Rapport CCME EPC NCS62F, Programme national des lieux contaminés, Canada, 90 p.
- CEAEQ (2011). Détermination des dibenzo-para-dioxines polychlorés et dibenzofuranes polychlorés : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. MA. 400 – D.F. 1.1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Québec, QC Canada, 33 p.
- CEAEQ (2013). Détermination des composés phénoliques : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse après dérivation avec l'anhydride acétique. MA. 400 – Phé 1.0, Rév. 3. Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Québec, QC, Canada, 20 p.
- Chang, M.B., Hsu, Y.C., & Chang, S.H. (2018). Removal of PCDD/Fs, PCP and mercury from sediments: Thermal oxidation versus pyrolysis. *Chemosphere*, 207, 10-17.
- Chilès, J., & Delfiner, P. (1999). *Geostatistics: Modelling spatial uncertainty*, Wiley Interscience, NY, États Unis, 381 p.
- Chirenje, T., Ma, L.Q., Clark, C., & Reeves, M. (2003). Cu, Cr and As distribution in soils adjacent to pressure-treated decks, fences and poles. *Environmental Pollution*, 124(3):407-417.
- Coudert, L. (2013). Décontamination de déchets de bois traité à base de composés cuivrés en vue de leur revalorisation. Thèse de doctorat, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, Centre eau terre et environnement, Québec, QC, Canada, 291 p.

- Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., & Richer-Lafleche, M. (2008). Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), 1-31.
- Doyle, C. (2008). La phytoremédiation: une solution à la contamination des sites de traitement du bois ? Maîtrise en environnement, Université de Sherbrooke, Centre Universitaire de Formation en Environnement, Sherbrooke, QC, Canada, 85 p.
- Dufresne, M. (2013). Les technologies de traitement des sols contaminés : Lesquelles sont durables. Mémoire de Maîtrise, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, QC, Canada, 61 p.
- Evlard, A. (2013). Le potentiel du saule pour la phytostabilisation des sols pollués par les éléments-traces métalliques. Thèse de doctorat en sciences, Faculté des sciences, Département des Sciences et Gestion de l'Environnement, Gembloux Agro Bio Tech, Laboratoire de Toxicologie Environnementale, Gembloux, Belgique, 189 p.
- Falcy, M., Poisson, N., Protois, J., & Dornier, G. (2004). Point des connaissances ED 5024 : Dioxines et Furanes. Institut national de la recherche scientifique, Paris, France, 4 p.
- Galvez-cloutier, R., & Lefrançois, P.J. (2005). Les sols contaminés par des métaux lourds: Distribution géochimique et techniques de restauration (Première Partie), *Sols et eaux souterraines*. Vecteur Environnement, 38(3), 30-38.
- GeoSIPOL (2005). Les pratiques de la géostatistique dans le domaine des sites et sols pollués. Géostatistique appliquée aux sites et sols pollués. Manuel méthodologique et exemple d'applications, GeoSIPOL, France, 139 p.
- Henke, K.R. (2009). Arsenic: Environmental chemistry, health threats and waste treatment, John Wiley and Sons Ltd, ISBN: 978-0470-027585, New Jersey, États Unis, 569 p.
- INERIS (2006). Éléments traces métalliques-Guide méthodologique: Recommandations pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines. N°INERIS-DRC-06-66246/DESP-R01a, INERIS, France, 119 p.
- INRS (1997). Fiche toxicologique N°11: Pentachlorophénol et sel de sodium. Institut national de la recherche et de sécurité. INRS, France, 6 p.

- INSERM (2000). Dioxines dans l'environnement: Quels risques pour la santé ? Rapport. Les éditions Inserm, Paris, France, 406 p.
- Janin, A. (2009). Développement d'un procédé chimique de décontamination de bois usagé traité à l'arséniate de cuivre chromaté. Thèse de doctorat, Université du Québec, Institut de la recherche scientifique, Centre Eau Terre et Environnement, Québec, QC, Canada, 205 p.
- Jeannée, N. (2001). Caractérisation géostatistique de pollutions industrielles de sols: Cas des hydrocarbures aromatiques polycycliques sur les anciens sites de cokeries. Thèse de doctorat. École des mines de Paris, Paris, France, 201 p.
- Guemiza, K. (2017). Décontamination de sols pollués par des métaux, du pentachlorophénol et des dioxines et furanes à l'aide d'un procédé physico-chimique. Thèse de doctorat, Université du Québec, Institut de la recherche scientifique, Centre Eau Terre et Environnement, Québec, QC, Canada, 278 p.
- Kasai, E., Harjanto, S., Terui, T., Nakamura, T., & Waseda, Y. (2004). Thermal remediation of PCDD/Fs contaminated soil by zone combustion process. *Chemosphere*, 41(6), 857-864.
- Kulkarni, P.S., Crespo, J.G., & Afonso, CAM, (2008). Dioxins sources and current remediation technologies — A review. *Environment International*, 34(1), 139-153.
- Kumpiene, J., Nordmark, D., Hamberg, R., Carabante, I., Simanavičienė, R., & Aksamitauskas, V.Č. (2016). Leaching of arsenic, copper and chromium from thermally treated soil. *Journal of Environmental Management*, 183, 460-466.
- Lafond, S., Blais, J.F., Martel, R., & Mercier, G. (2012). Chemical leaching of antimony and other metals from small arms shooting range soil. *Water Air and Soil Pollution*, 224, 1371.
- Lecomte, P. (1998). Les sites pollués: Traitement des sols et des eaux souterraines, Lavoisier, New York, NY, États-Unis, 204 p.
- Lee, M.R., Yeh, Y.C., Hsiang, W.S., & Hwang, B.H. (1998). Solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry for determining chlorophenols from landfill leaches and soil. *Journal of Chromatography A*, 806(2), 317-324.
- Lespagnol, G. (2003). Lixiviation du chrome, du cuivre et de l'arsenic (CCA) à partir de sols

- contaminés sur des sites de traitement du bois. Thèse de doctorat en sciences de la terre et de l'environnement, École Nationale Supérieure Des Mines De Saint-Etienne, Saint-Étienne, France, 182 p.
- Lin, W.C., Lin, Y.P., & Wang, Y.C. (2016). A decision-making approach for delineating sites which are potentially contaminated by heavy metals via joint simulation. *Environmental Pollution*, 211 (Suppl. C), 98-110.
- Lin, Y.P., Chang, T.K., & Teng, T.P. (2001). Characterization of soil lead by comparing sequential Gaussian simulation, simulated annealing simulation and kriging methods. *Environmental Geology*, 41, 189-199.
- Liu, L., Li, W., Song, W., & Guo, M. (2018). Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability. *Science of the Total Environment*, 633, 206-219.
- Marcotte, D. (2011). Cours de géostatistique minière, GML6402A, École polytechnique de Montréal, Département de génie minéral, Disponible à l'adresse suivante : <http://www.groupe.polymtl.ca/geo/marcotte/gml6402.html>, Consulté le 01 avril 2020.
- MDDEFP (2013). Bilan sur la gestion des terrains contaminés au 31 décembre 2010. Ministère du développement durable de l'environnement, de la faune et des parcs Québec, Québec, QC, Canada, 61 p.
- MDDEP (1999). Terrains contaminés : Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés. Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs, Québec, QC, Canada, 124 p.
- MDDEP (2011). Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. Détermination des dibenzo-para-dioxines polychlorés et dibenzofuranes polychlorés : Dosage par chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse, MA. 400 – D.F. 1.1. Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Québec, QC, Canada, 33 p.
- Metahni, S. (2013). Décontamination à l'échelle pilote des sols pollués par des métaux, du pentachlorophénol et des dioxines et furanes. Mémoire de maîtrise, Université du

- Québec, Institut de la recherche scientifique, Centre Eau Terre et Environnement, Québec, QC, Canada, 179 p.
- Mouton, J., Mercier, G., & Blais, J.F. (2009). Amphoteric surfactants for PAH and lead polluted-soil treatment using flotation. *Water Air & Soil Pollution*, 197(1), 381-393.
- Mu, L. (2009). Thiessen Polygon. *International Encyclopedia of Human Geography*, Kitchin R. & Thrift N. (Eds), Elsevier, Oxford, Royaume-Uni, pp. 231-236.
- Neil, A., & Bridgwater, J. (1999). Towards a parameter characterising attrition. *Powder Technology*, 106, 37-44.
- Ordóñez, J.A., Bandyopadhyay, D., Lachos, V.H., & Cabral, C.R.B. (2018). Geostatistical estimation and prediction for censored responses. *Spatial Stat.*, 23, 109-123.
- Pociecha, M., & Lestan, D. (2012). Washing of metal contaminated soil with EDTA and process water recycling. *Journal of Hazardous Materials*, 235-236, 384-387.
- RécupèreSol (2012). Site internet: <http://www.recupersol.com/procede.html>, Consulté le 01 avril 2020.
- Record (2013). Retour d'expérience critique sur l'utilisation de méthodes géostatistiques pour la caractérisation des sites et sols pollués. 135, n°11-0514/1A.
- Reynier, N. (2012). Décontamination des sols pollués par des métaux, du pentachlorophénol et des dioxines et furanes. Thèse de doctorat, Université du Québec, Institut de la recherche scientifique, Centre Eau Terre et Environnement, Québec, QC, Canada, 255 p.
- Reynier, N., Blais, J.F., Mercier, G., & Besner, S. (2013). Treatment of Arsenic-, Chromium-, Copper- and Pentachlorophenol-Polluted Soil Using Flotation. *Water, Air & Soil Pollution* 224, 1514-1526.
- Rivero-Huguet, M., & Marshall, W.D. (2011). Scaling up a treatment to simultaneously remove persistent organic pollutants and heavy metals from contaminated soils. *Chemosphere*, 83(5), 668-673.
- Shen, F., Liao, R., Ali, A., Mahar, A., Guo, D., Li, R., Xining, S., Awasthi, M.K., Wang, Q., & Zhang,

- Z., 2017. Spatial distribution and risk assessment of heavy metals in soil near a Pb/Zn smelter in Feng County, China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 139, 254-262.
- Strazisar, J., & Sešelj, A. (1999). Attrition as a process of comminution and separation. *Powder Technology* 105, 205–209.
- Subramanian, B. (2007). Exploring neoteric solvent extractants: Applications in the removal of Sorbates from solid surfaces and regeneration of automotive catalytic converters. *Mémoire de Maîtrise, Université de Cincinnati, Ohio, États-Unis*, 79 p.
- Taillard, V. (2010). Démonstration à l'échelle pilote d'un procédé d'extraction simultanée des HAP et du Plomb. *Mémoire de maîtrise, Université du Québec, Institut de la recherche scientifique, Centre Eau Terre et Environnement, Québec, QC, Canada*, 273 p.
- Torres, L.G., Lopez, R.B., & Beltran, M. (2012). Removal of As, Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn from a highly contaminated industrial soil using surfactant enhanced soil washing. *Physics and Chemistry of the Earth. Parts A/B/C* 37–39, 30-36.
- Trangmar, B., Yost, R., & Uehara, G. (1985). Application of geostatistics to spatial studies of soil properties. *Advances in Agronomy* 38, 45-94.
- Triki, I., Hentati, I., Trabelsi, N., & Zairi, M. (2014). Évaluation de techniques d'interpolation spatiale à l'aide de l'extension Geostatistical Analyst d'ArcGis: Cas du système aquifère phréatique de sfax (Tunisie). *Géomatique Expert*, 99, 55-63.
- US Congress (1995). Cleaning up contaminated wood-treating sites. OTA-BP-ENV-164-GPOStock#052-003-0135, Washington, DC, États-Unis, 39 p.
- USEPA (1992). Biotrol soil washing system for treatment of a wood preserving site applications analysis report. EPA/540/A5-91/003, Cincinnati, Ohio, United States, 76 p.
- Vauclin, M., Vieira, S., Bernard, R., & Hatfield, J. (1982). Spatial variability of surface temperature along two transects of a bare soil. *Water Resources Research* 18(6), 1677-1686.
- Verbrugge, L.A., Kahn, L., & Morton, J.M. (2018). Pentachlorophenol, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzo furans in surface soil surrounding pentachlorophenol-treated utility poles on the Kenai National Wildlife Refuge, Alaska

- USA. Environmental Science and Pollution Research 25, 19187–19195.
- WHO (1987). Pentachlorophenol: Environmental Health Criteria 71. IPCS International Program on Chemical Safety, Genève, Suisse, 20 p.
- Xie, Y., Chen, T.B., Lei, M., Yang, J., Guo, Q.J., Song, B., & Zhou, X.Y. (2011). Spatial distribution of soil heavy metal pollution estimated by different interpolation methods: accuracy and uncertainty analysis. Chemosphere, 82(3), 468-476.
- Zagury, G.J., Dorban, S., Estrela, S., & Deschênes, L. (2008). Inorganic arsenic speciation in soil and groundwater near in-service chromated copper arseniate- treated wood poles. Environmental Toxicology and Chemistry, 27(4), 799–807.

Partie 2 : Articles

2 CHAPITRE 2

Comparaison de différentes méthodes d'interpolations et des simulations séquentielles gaussiennes pour estimer des volumes de sols contaminés par de l'As, du Cr, du Cu, du PCP et des dioxines et furanes

Environmental Pollution

Soumis le 1 février 2019, Accepté le 22 mai 2019, Publié le 25 mai 2019

Auteurs

Sabrine Metahni Étudiante au doctorat, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-5648, Fax: (418) 654-2600, email: sabrine.metahni@ete.inrs.ca

Lucie Coudert professeure assistante , Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (Institut de Recherche en Mines et Environnement), Université du Québec, 445 Boulevard de l'Université, Rouyn-Noranda, Qc, Canada, J9X 5E4, tel: (819) 762-0971 ext. 2572, Fax: (819) 797-4727, email: lucie.coudert@uqat.ca

Erwan gloaguen Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-2637 Fax: (418) 654-2600, email: erwan.gloaguen@ete.inrs.ca

Karima Guemiza Coordinatrice, Centre technologique des résidus industriels en Abitibi-Témiscamingue, 433 boulevard du collège, Rouyn-Noranda, Qc, Canada, J9X 0E1, tel: (819) 762-0931 ext. 1702, Fax: (819) 762- 2071, email : Karima.guemiza@cegepat.qc.ca

Guy Mercier Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-2633, Fax: (418) 654-2600, email: Guy.Mercier@ete.inrs.ca

Jean-Francois Blais Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-2575, Fax: (418) 654-2600, email: blaisjf@ete.inrs.ca

Note

L'étudiante est le premier auteur de cet article. Toutes les manipulations, le traitement des données ainsi que la rédaction ont été effectués par l'étudiante sous la supervision des autres co-auteurs.

Modifications exigées par le comité de lecture de la revue

L'article a été accepté avec des modifications majeures. Les commentaires les plus importants demandaient une amélioration de l'introduction, ainsi que l'amélioration de la discussion des résultats.

2.1 Résumé

Comprendre la répartition spatiale des contaminants organiques et/ou inorganiques est crucial pour faciliter la prise de décision des stratégies de réhabilitation afin d'assurer la gestion la plus appropriée des sites contaminés en termes d'efficacité d'enlèvement des contaminants et de coûts d'exploitation. Pour ces raisons, diverses méthodes d'interpolation [méthode des polygones de Thiessen (PT), méthode de l'inverse des distances (IDW), krigeage ordinaire (KO), ainsi que des simulations séquentielles gaussiennes (SSG) ont été utilisées pour mieux comprendre la distribution spatiale de l'As, du Cr, du Cu, du pentachlorophénol (PCP) et des dioxines et furanes (PCDD/F) trouvés sur un site industriel spécifique. Ces méthodes varient non seulement en complexité et en efficacité, mais conduisent également à des résultats différents lors de l'utilisation de valeurs provenant de la même campagne de caractérisation. Par conséquent, il est souvent nécessaire d'évaluer leur pertinence en effectuant une analyse comparative. Les résultats ont montré que le KO était un meilleur estimateur de la moyenne et était plus avancé par rapport aux deux autres méthodes d'interpolation (TP et IDW). Cependant, il est apparu que les SSG avaient le même pouvoir que le KO mais ont permis également de déterminer les probabilités de dépassement des seuils réglementaires de contamination.

Mots clés: Site contaminé; Métaux lourds; PCDD/F; Krigeage ordinaire; Simulations séquentielles gaussiennes; Évaluation des risques.

2.2 Abstract

Understanding the spatial distribution of organic and/or inorganic contaminants is crucial to facilitate decision-making of rehabilitation strategies in order to ensure the most appropriate management of contaminated sites in terms of contaminant removals efficiencies and operating costs. For these reasons, various interpolation methods [Thiessen Polygon (TP) method, inverse of distance (IDW) method, ordinary kriging (OK), as well as sequential Gaussian simulations (SGS)] were used to better understand the spatial distribution of As, Cr, Cu, pentachlorophenol (PCP) and dioxins and furans (PCDD/F) found onto a specific industrial site. These methods do not only vary in complexity and efficiency but also lead to different results when using values coming from the same characterization campaign. Therefore, it is often necessary to evaluate their relevance by performing a comparative analysis. The results showed that ordinary kriging (OK) was a better estimator of the mean and more advanced compared to the two other methods of interpolation (TP and IDW). However, it appeared that SGS has the same power than OK but it also permitted to calculate a reliable value of the probabilities of exceeding regulatory cut-offs of contamination.

Keywords: Contaminated site; Heavy metals; PCDD/F; Ordinary kriging; Sequential Gaussian simulations; Risk assessment.

2.3 Introduction

During the last decades, the amount of sites contaminated with inorganic and/or organic compounds dramatically increased. Therefore, challenges related to the rehabilitation of contaminated sites are becoming ubiquitous around the globe because of the serious health risks they represent as well as the significant costs involved ([Guemiza et al., 2017](#)). Treated wood storage sites are an example of areas of mixed contamination and are the subject of several studies. The coexistence of heavy metals and organic compounds in treated wood storage sites are the result of the use of preservative agents to protect wood against insects, fungi and weathering conditions ([PCA, 2009](#)). Over the last years, the most commonly used preservative agents were Pentachlorophenol (PCP) preservative agent mainly composed of PCP and some trace of dioxins and furans (PCDD/F) as well as Chromated Copper Arsenate (CCA) preservative agent mainly composed of As, Cr and Cu. Several studies demonstrated that the contents of As, Cr, Cu, PCP and/or PCDD/F found in soils are significantly higher near the pollution source (treated wood storage sites). Many factors can affect the amount of contaminants leached from treated wood. Such factors include how long the wood has been exposed to the environment, the size and type of wood that was treated and the type of soil ([Coudert et al., 2013](#)). Studies have shown that these contaminants are mainly distributed and immobilized during the first 30 cm and that the migration of PCP can be up to 60 cm ([Khodadoust et al., 2005](#); [Lespagnol, 2003](#)). Despite the results of these studies, the spatial distribution of such contaminants in soils surrounding industrial activities is poorly understood. An incorrect estimate of the contamination's situation of a site (volume of contaminated soil and level of contamination) can lead to a mismanagement of its efficiency and controllability as well as important increases of rehabilitation costs if the contamination is underestimated.

For this reason, it would be of interest to develop strategies to better evaluate the spatial distribution of both organic and inorganic contaminants through the combination a systematic sampling strategy with a geostatistical data processing. In fact, conventional statistical methods do not give an accurate description of the spatial variability of contaminants in soils, whose knowledge is necessary to efficiently treat values in terms of average values or probability and to have a limit value lower than a certain cut-off ([Vauclin et al., 1982](#)). [Goovaerts \(1999\)](#) reported

that when the phenomena studied is complex, classical statistics are quickly abandoned in favor of the geostatistical models. Geostatistical datamodeling has now virtually permeated all areas of oceanography, cartography, meteorology, agriculture, fisheries resources, civil engineering, finance ([Ordóñez et al., 2018](#)) as well as the environment, especially for the rehabilitation of contaminated soils ([Lin et al., 2016](#); [Shen et al., 2017](#); [Xie et al., 2011](#)). During the past years, significant effort has been invested to improve the characterization of contaminated soils and to reduce the costs related to the rehabilitation of these sites by applying geostatistical techniques within the characterization phase. Indeed, rehabilitation of contaminated sites should be based on a precise and accurate characterization of soil contamination to avoid errors in the quantification of pollution, which can have serious consequences for both health and rehabilitation costs ([Boudreault et al., 2016](#)). Before starting any sampling campaign, it is important to use the information related to the history of the site, when available, because it provides historical information related to the nature and sometimes the potential location of the pollution (inorganic and/or organic) at a lower cost compared to a systematic characterization campaign on the entire site. A visit of the contaminated site is also very valuable in order to make an inventory of the infrastructures present on this site, to evaluate the zones of potential contamination and to define a more appropriate sampling plan ([CCME, 1993](#)). The history of site and the site visit allows to build a conceptual model of the contamination both spatially but also in time. This conceptual model will then guide the sampling strategy. The number of samples that will be collected usually depends on the sampling area and the allocated budget ([Cui et al., 2016](#)). In general, a more important number of samples will produce a more accurate description (map) of the pollution and its spatial distribution ([Mueller et al., 2004](#)). The choice of the sampling mesh, as well as the interpolation method, are considered as key factors since they strongly affect the pollution mapping ([Kravchenko, 2003](#)). In recent years, a growing number of studies have combined geographical information science (GIS) and multivariate statistical analysis techniques to examine the spatial distribution of heavy metals in soils at a regional scale ([Hou et al., 2017](#); [McGrath et al., 2004](#)). GISbased geostatistics were proved to be a powerful tool in studying soil contamination ([Facchinelli et al., 2001](#)). [Jin et al. \(2019\)](#) showed through their study that a systematic combination of GIS with multivariate statistical analysis proved valuable for

elucidating anthropogenic and natural sources of heavy metals in soil and dust at children's playgrounds in Beijing (China). In the same context, [Zawadzki et al. \(2016\)](#) demonstrated that it is possible to use a magneto-geochemical data set in order to discriminate the origins of soil contamination between natural and anthropogenic sources. [Henriksson et al. \(2013\)](#) successfully coupled GIS and multivariate data analysis (PCA) in order to assess the levels of PCDD/F contamination in soil from a sawmill site. Their results showed that GIS and PCA are powerful tools in decision-making on future investigations, risk assessments and remediation of contaminated sites.

Actually, interpolation methods are numerous and they vary in complexity and efficiency ([Bobbia et al., 2001](#)). Therefore, it is often necessary to evaluate the relevance of these methods by performing a comparative analysis of the various methods used. Indeed, Saito and [Goovaerts \(2000\)](#) conducted a comparative study of four classical interpolation methods including ordinary kriging, lognormal kriging, multi-Gaussian kriging, and indicator kriging in order to accurately delineate a site highly contaminated with dioxins and furans in Michigan (USA). This study revealed that lognormal kriging gave the best results with smaller prediction errors as well as lower characterization costs compared to the other geostatistical algorithms. [Fabijanczyk et al. \(2017\)](#) studied the magnetometric assessment of soil contamination by using three advanced geostatistical methods, namely indicator kriging, empirical Bayesian kriging, and indicator cokriging. Their results showed that properly chosen geostatistical methods can greatly improve the effectiveness of magnetometric screening of soil pollution, even in problematic areas. [Zawadzki et al. \(2008\)](#) studied the spatial distribution of lead concentrations in soils by using ordinary kriging and sequential Gaussian simulation (SGS). According to these authors, the results showed that unlike kriging, the simulation reproduced the maximum values of lead concentrations in soils without smoothing effect. The most commonly used interpolation methods are: i) the Thiessen Polygon (TP) method and the inverse of distance (IDW) and the most used geostatistical method is ordinary kriging (OK). As long as the basic conditions of the random function under study are met, kriging will always be a better estimator of the mean than the other methods ([Cui et al., 2016](#)). This interpolator has been used in many cases of soils contaminated with metals. For example, [Atteia et al. \(1994\)](#) used OK to identify the distribution

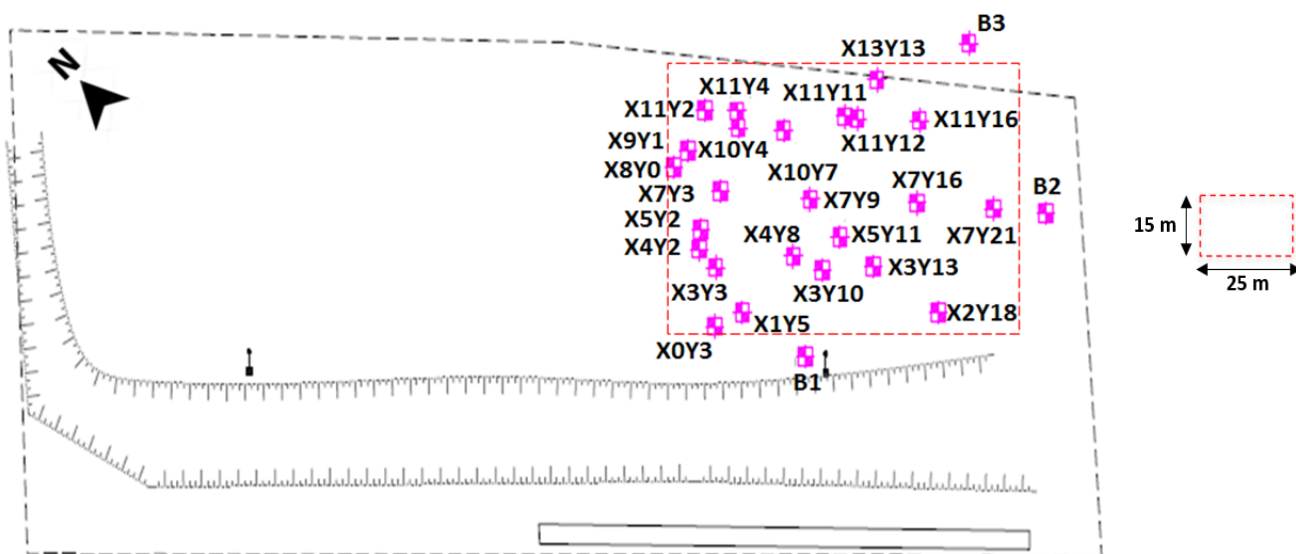
of seven potentially toxic metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn) on a contaminated area of 14.5 km² region of the Swiss Jura. Other authors like [McGrath et al. \(2004\)](#) have used kriging to measure the spatial variability of Pb in the Silvermines region of Ireland. [Burgos et al. \(2006\)](#) demonstrated that the kriging-interpolated maps are considered as very valuable tool in studying pollution and monitoring soil parameters after amendment application at field scale. However, these linear interpolation methods do not allow the calculation of probabilities of exceeding contamination cut-offs. In this case, non-linear methods such as the indicator kriging or geostatistical simulations are recommended to be used ([Juang et al., 2004](#); [Lin et al., 2016](#)). In recent years, many studies have focused on SGS to generate probability maps for assessment of soil pollution and to optimize of sampling plans during the characterization of contaminated sites ([Boudreault et al., 2016](#); [Demougeot-Renard et al., 2004](#)). The main objective of this study is to determine if geostatistical techniques can be used to adequately determine the volumes of soils contaminated by both inorganic (As, Cr, Cu) and organic contaminants (PCP, PCDD/F) and to compare the predictive ability of these methods. Therefore, specific objectives of the present study were to: (1) map the spatial distribution of As, Cr, Cu, PCP, and PCDD/F initially present on an industrial contaminated site; (2) determine the volumes of soils contaminated using different interpolation methods (TP, IDW and OK) and by the SGS method and to compare their performances; and (3) quantify the risk assessment of the evaluation of spatial distribution of these contaminants.

2.4 Material and methods

2.4.1 Investigation area and soil sampling

The present study was conducted on an industrial site where treated wood samples were stored for different period of time, named S3 for confidentiality reasons, with a total area of 375m². The inappropriate management and/or disposal of treated wood led to heterogeneous soil contamination by As, Cr, Cu, PCP and PCDD/Fs. History of industrial activities on this site is poorly documented, increasing challenges related to the definition of an appropriate sampling campaign to adequately identify contaminants spatial distribution. The geology, observed on the site, indicates the presence of an embankment (gravel) above a natural soil (clayey silt). In this study, two sampling methods (systematic and random) were coupled over the area. This approach was

chosen in order to optimize the sampling quality and the representativeness of the data. Sampling was done on a grid of (15m x 25 m), on two depths: P1 (depth 0-15 cm) and P2 (15-30 cm). A total of 27 exploration holes (1m x 1m each) were dug up on each depth (P1 and P2) on November 2014 on the industrial site using a John Deer miniexcavator, model 35D. Among the 27 samples collected on the site, 3 holes (B1, B2, and B3) were dug up outside of the industrial site to determine the background noise. The site plan and location of the 27 exploration holes that have been completed are shown in Fig.2-1 In each of the exploration holes, a first sample was taken from the surface up to 15 cm of depth (depth P1) and a second one was taken between 15 cm and 30 cm depth (depth P2). The sampling was done by excavating soil from the hole and collecting 200 g of soils using the “cone and quartering” method to ensure the representability of the sample. Between each soil samples, all the equipment used (dipper, manual showels, etc.) were rinsed with water using a Karcher or dichloromethane to avoid any contamination.



 Sampling points; Easting (X); Northing (Y); P1 (depth 0 to 0.15 m); P2 (depth 0.15 to 0.30 m)

Figure 2.1 Location of the 27 exploration holes at the treated wood storage site

Table 2.1 presents the different cut-offs defined for each contaminant (As, Cr, Cu, PCP and PCDD/F) that were used in the exploratory analysis of the data. These cut-off values (cut-off 1, cutoff 2, cut-off 3 and cut-off 4) have been defined according to regulatory criterion of industrialized countries, depending of the intended use of the site once rehabilitated.

Table 2.1 Cut-offs defined for the estimation of soil contamination in rehabilitation scenario

Contaminants	As (mg.kg ⁻¹)	Cr (mg.kg ⁻¹)	Cu (mg.kg ⁻¹)	PCP (mg.kg ⁻¹)	PCDD/F (ng TEQ.kg ⁻¹)
Cut-off 1	6	85	40	0.1	-
Cut-off 2	30	250	100	0.5	15
Cut-off 3	50	800	500	5	750
Cut-off 4	250	4,000	2,500	74	5,000

2.4.2 Analytical methods

Several parameters were used to characterize the contaminated soil samples collected on the industrial site. For example, pH was determined according to the method described by the Quebec Expertise Center for Environmental Analysis (CEAEQ) (MA.100 – pH 1.1) by using a pH-meter (Accumet Research AR25 Dual Channel pH/Ion meter, Fischer Scientific Ltd., Nepean, Canada) equipped with a double junction Cole-Parmer electrode with an Ag/AgCl reference cell. Organic matter content was analyzed according to CEAEQ method (MA. 1010 - PAF 1.0) (CEAEQ, 2003). The particle size distribution of the fine fraction (less than 0.125 mm) of the X11 Y12 sample was determined using a laser particle sizer (Partica Laser Scattering LA-950V2-Laser Particle Size Analyser, ATS Burlington, ON, Canada). The cation exchange capacity (CEC) was determined according to Metson method (AFNOR X 31-130) (Metson, 1956).

2.4.2.1 Metal analysis

Metal and metalloid analyses were performed in triplicate in our laboratories using an inductively coupled plasma - atomic emission spectroscopy (ICP-AES) (Varian, Mississauga, ON, Canada), after partial digestion performed according to the Method 3030I (APHA, 1999). The detection

limits (LOD) and limit of quantification (LOQ) were estimated at 0.15 and 0.50 mg As.kg⁻¹, 3.00 and 10.0 mg Cr.kg⁻¹, 1.00 and 3.33mg Cu.kg⁻¹. For each series of experiments, the quality of the results was controlled using certified soil samples (CNS 392-050, PQ-1, lot # 7110C513, CANMET, Canadian Certified Reference Materials Project (CCRMP)) and certified standard solutions (Multi-elements standard, Catalogue No.C00-061-403, SCPScience, Lasalle, QC, Canada).

2.4.2.2 PCP analysis

PCP analysis was performed in triplicate according to the CEAEQ method MA. 400 - Phe. 1.0 (CEAEQ, 2013) using gas chromatography with mass spectroscopy (GC-MS) (PerkinElmer, model Clarus 500, column type Rxi-17, 30m 0.25mm x 0.25 mm). The LOD and LOQ are estimated at 0.003 and 0.009 mg PCP.kg⁻¹. Contaminants present in soil samples were extracted using Soxhlet extraction in the presence of methylene chloride, followed by liquid/liquid extraction using sodium hydroxide. Then, a derivatization step of PCP was performed overnight using anhydrous acetate and carbonate calcium. Finally, PCP-acetates were extracted from the aqueous solution using methylene chloride. Certified soil samples (CMR 143, BNAs-Sandy Loam) were also analyzed to confirm the adequacy of the extraction and analytical methods. Internal and recovery standards were also used to follow the behavior of PCP during the preparation and/or analysis steps.

2.4.2.3 PCDD/F analysis

The determination of PCDD/F content was done in our laboratories according to the CEAEQ method MA. 400-D.F. 1.1. (CEAEQ, 2011) using GC-MS (Thermo Scientific, model Trace 1310 Gas Chromatograph coupled with mass spectrometer detector ISQ, column type ZB Semi-volatile, 60m x 0.25mm x 0.25 mm). The LOD vary between 0.1 and 3 ng kg⁻¹ while the LOQ vary between 0.3 and 9 ng/kg⁻¹ according to the congeners of PCDD/F. In order to validate the PCDD/F analysis method and results, recovery standards were used and some samples were sent to accredited laboratories for analyses checking.

2.4.3 Interpolation methods

Once sampling was done and contaminant concentrations determined, an exploratory analysis of the data was performed to: (1) validate the available data, (2) establish baseline levels of data

for consistent data support (number of samples, minimum, maximum and mean content values, variance or standard deviation, symmetry, etc.), (3) study the spatial distribution of the data and understand their degree of homogeneity (Arnaud et al., 2000).

2.4.3.1 Thiessen Polygon (TP)

The Thiessen polygons (TP) method consists on dividing the geographical space into polygons by plotting at the turn of each sampling point a polygon containing all the points of the plane. These polygons are obtained by plotting bisecting lines perpendicularly to the lines, connecting all sampling points for which the sample considered is the nearest sample. The clustered data will have small-area influence polygons, whereas the isolated data will have larger polygons (Mu, 2009). Supposing that one wants to estimate the value at a point S_0 of a site D, this point necessarily belongs to one of the influence polygons. The value estimated at point S_0 will then be identical to the value that has been assigned to the polygon to which it belongs. The TP method was performed using ArcGIS software.

2.4.3.2 Inverse distance (IDW)

The inverse of distances (IDW) is one of the most applied and deterministic interpolation method (Bhunja et al., 2016). For each point to be estimated, it consists on calculating the average of the values of the points situated in the neighborhood weighted by the inverse of the distance ($1/d$) at the calculated point (Bartier et al., 1996). The estimator ($\hat{Z}(S_0)$) is calculated according to Eq. (2.1).

$$\text{Équation 2.1} \quad \hat{Z}(S_0) = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} \frac{Z(S_i)}{|S_i - S_0|}}{\sum_{i=1}^{n_0} \frac{1}{|S_i - S_0|}}$$

Where $\hat{Z}(S_0)$ is the interpolated value at location S_0 , n representing the total number of neighbour data values, $Z(S_i)$ represents the known samples at the points S_i ; $|S_i - S_0|$ represents the distances between the points i and 0 .

2.4.3.3 Ordinary kriging method (OK)

Ordinary Kriging (OK) is a method interpolating regionalized random variables. It is defined as an optimal and unbiased linear estimation method (Lin et al., 2001). It predicts the value of a variable at non-sampled sites by a linear combination of point values of a regionalized variable or averages on blocks of a regionalized variable using the structural properties of the semi-variogram and the data of the considered parameters (Armstrong et al., 1997). First step of OK consists in computing an experimental semivariogram to measure the spatial correlation of the variable under study. The semivariogram is then modeled using a variogram function parametrized with three parameters consisting of a sill ($C_0 + C$), a range (R) and a nugget effect (C_0). The sill represents the spatial variance of the random field. The range is a distance at which data is no longer autocorrelated and the nugget effect represents the micro-scale variation or measurement error. Several standard models are available to fit the experimental semivariogram, e.g., spherical, exponential, Gaussian, linear and power models (Liu et al., 2008). In the present study, after the cross validation, the semivariograms of As, PCP and PCDD/F have been modeled using a combination of a small nugget effect and spherical models, using Istatis software. Information generated through variogram was used to calculate sample weighing factors for spatial interpolation by OK, using nearest 15 sampling points and a maximum searching distance equal to the range distance of the variable (Lark et al., 2004). The interpolated value ($\hat{Z}(S_0)$) of the regionalised variable z at the point S_0 is given by Eq. (2.2).

Équation 2.2 $\hat{Z}(S_0) = \sum_{i=1}^n \lambda_i Z(S_i)$

Where $\hat{Z}(S_0)$ is the predicted value at location S_0 , $Z(S_i)$ is the measured value of a soil attribute at position x_i . λ_i is the corresponding weight obtained from the OK system with $\sum_{i=1}^N \lambda_i = 1$; and N is the number of sample data within the neighborhood.

Kriging estimates are calculated as weighted sums of the adjacent sampled concentrations. These weights depend on the exhibited correlation structure. That is, if data appear to be highly

continuous in space, the points closer to those estimated receive higher weights than those farther away. These weights are selected based upon a minimization of the estimation variance. By construction, OK is an estimator of the mean. It thus won't reproduce the histogram and the variogram of the measured data. It is then not mathematically consistent to apply cut-off or nonlinear manipulation of the kriged maps in order to infer probabilities or reliable decision maps.

2.4.3.4 Sequential Gaussian simulation (SGS)

A simulation is a possible realization of the contaminant contents on the field of interest, which reproduces the spatial variability of the studied phenomenon while respecting the histogram and the variogram of the measured contents (GeoSIPOL, 2005). SGS is one of the most used simulation algorithms because its ease to be conditioned to measured data values.

The SGS is based on multi-Gaussian assumption of a random function variable (Delbari et al., 2009). It consists on defining a regular spaced grid, covering the region of interest and establishing a random path through all grid nodes, such that each node is visited only once in each sequence (Delbari et al., 2009). This approach can produce a large number of possible realizations (equally probable solutions) of pollution distribution through original sampling data from the considered site contaminated by organic and inorganic compounds. However, the number of realizations to calculate is debatable. In this case, we simulated realizations until we obtained a stabilization of the variance of the simulated blocks (300 realizations for all the contaminants). Similarly, to OK, the same semi-variograms must be computed and modeled before the calculation of SGS. Nevertheless, the SGS often requires more assumptions, in particular a multigaussian framework: each variable must be transformed into a normal distribution beforehand and the simulation result must be back-transformed to the raw distribution afterwards. So, the data that were not normally distributed were transformed (Gaussian anamorphosis transformation) in this study. By using a gaussian transformed data set, an experimental, an omni-directional semi-variograms of As, PCP and PCDD/F have been calculated and then modelled. In this case, the model was composed of two structures, nugget effect and spherical model. Thereafter, the conditional simulation step using SGS can be

performed. A conditional simulation corresponds to a grid of values having a normal distribution and obeying the model. Moreover, it honors the data points as it uses a conditioning step based on kriging which requires the definition of a neighborhood.

In this study, SGS have been performed on a grid of (15m x 25 m), the same pollution neighborhood parameters as in the kriging was chosen. The number of 300 realizations has been fixed and the Gaussian back transformation has been done using the anamorphosis function. The determination of the cut-off maps giving the probability PCDD/F exceeds different thresholds has been done using Simulation Post processing on Isatis software.

2.5 Results and discussion

2.5.1 Physico-chemical characterization of the soil S3

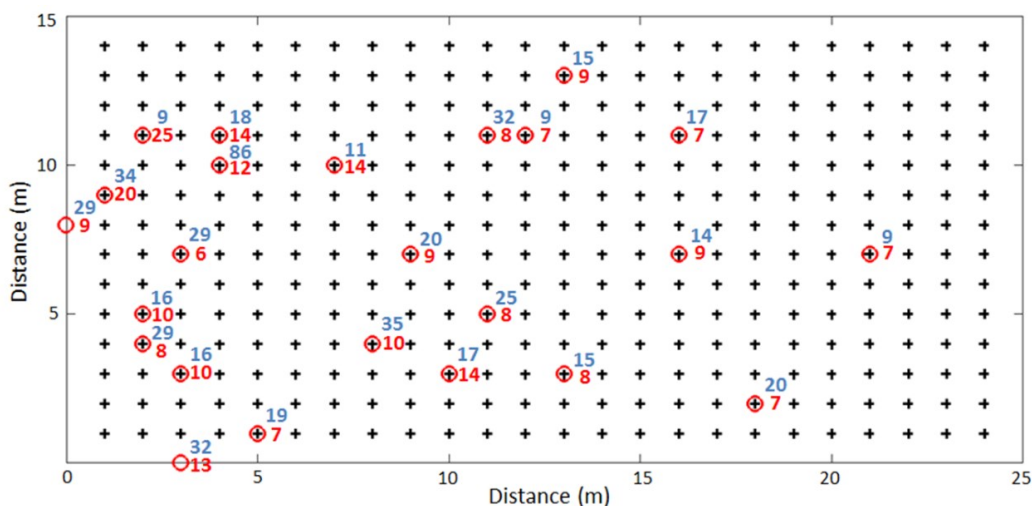
[Table 2.2](#) presents some parameters of the sample X11Y12 of soil S3 and the initial concentrations of both organic and inorganic contaminants. This sample contained 0.5 % of organic matter and its CEC was estimated at 8.5 meq.100 g⁻¹. The pH value of this soil was quite neutral (pH=7.4). The elemental analysis of this sample revealed relatively low calcium, phosphorus, potassium and sodium contents with values reaching 3524; 0.017; 0.107 and 0.017 mg kg⁻¹, respectively, and a concentration in iron and aluminum of 416 mg kg⁻¹ and 387 mg kg⁻¹, respectively. This entire soil sample was chosen because it contained a low concentration of organic contaminants. Indeed, it contained 9 mg As.kg⁻¹, 22 mg Cr.kg⁻¹, 23 mg Cu.kg⁻¹, 0.09 mg PCP.kg⁻¹ and 340 ng TEQ.kg⁻¹ (PCDD/F). The distribution study of the particles' size by laser granulometry of the fraction less than 0.125 mm of the X11 Y12 sample, revealed that 14 % of these particles were less than 2 mm, 69 % were between 2 and 50 mm and 17 % were between 50 and 2000 mm. The texture of entire soil is silty loam ([CEPP, 1987](#)).

Table 2.2 **Soil parameters measured in the sample X11 Y12 P1 of soil S3**

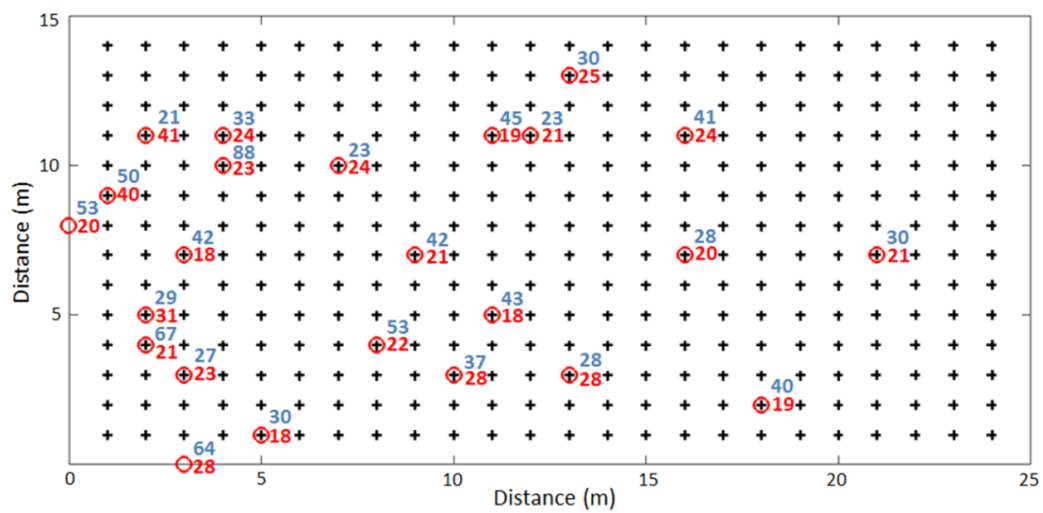
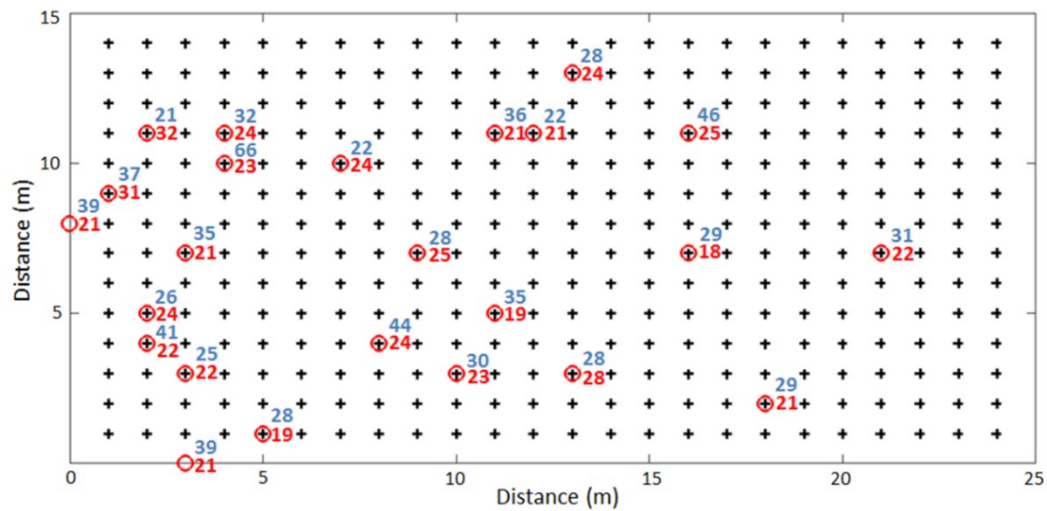
Soil	Values
<i>Parameters</i>	
CEC (m _{eq} .100 g ⁻¹)	8.5
pH in water at 25°C	7.4
Organic Matter (%)	0.5
Elements (mg.kg⁻¹)	
Ca	3,524
P	0.017
K	0.107
Na	0.017
Al	416
Fe	387
Contaminants (mg.kg⁻¹)	
As	9
Cr	22
Cu	23
PCP	0.09
PCDD/F (ng TEQ.kg ⁻¹)	340
Textural class	
Clay (%)	14
Sand (%)	17
Silt (%)	69

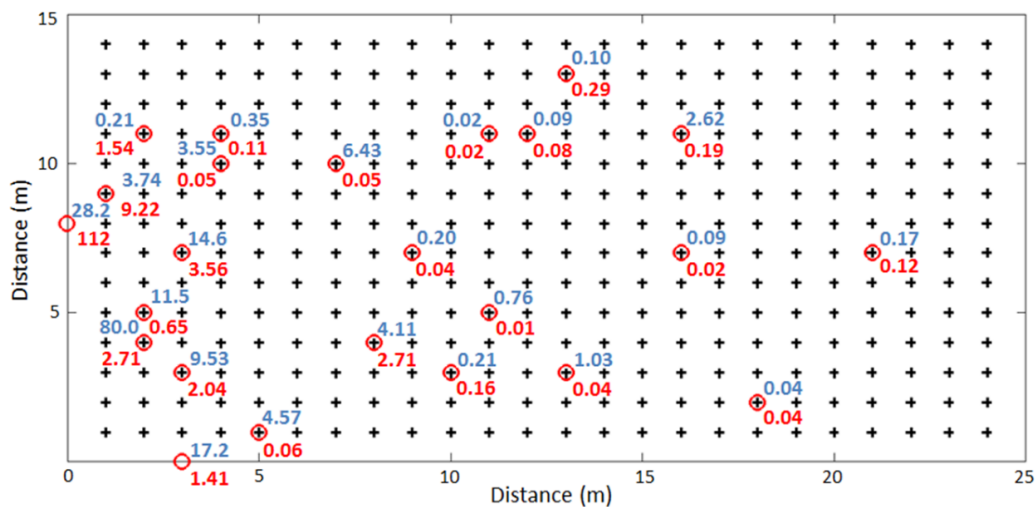
2.5.2 Spatial distribution and descriptive statistics

An implementation map (Fig. 2.2) as well as a descriptive table (Table 2.3) of the exploratory statistics have been established for each contaminant (As, Cr, Cu, PCP and PCDD/F) present on the site. A quick visualization of the data on the implantation maps established for the different contaminants gave a first idea of the spatial distribution of the contaminants. For the samples B1, B2 and B3 (background noise), the results highlighted a contamination inferior than cut-off 2 for the five contaminants, supporting the choice of their location. High contamination of PCP and of PCDD/F, exceeding cut-off 3 could be detected in the northwestern part of the site as well as a slight contamination of As ($>$ cut-off 2). Moreover, it appeared that the concentration of both organic and inorganic contaminants were more important in the first 15 centimeters in almost location (except X8Y0P1 of PCP) and had tendency of decreasing with the depth, which is in accordance with the results obtained by Lespagnol (2003).

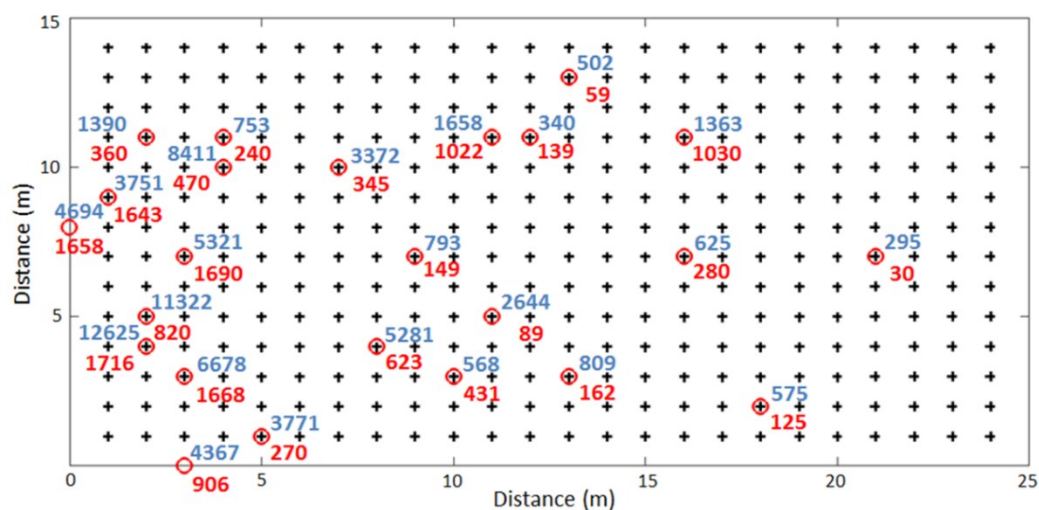


a.





d.



e.



Sampling points; samples in P1 (0 to 0.15 m – value in blue) and in P2 (0.15 to 0.30 m – value in red)

Figure 2.2 Implantation maps of As (a.), Cr (b.), Cu (c.), PCP (d.) and PCDD/F (e.) samples in P1(0-0.15m e value in blue) and in P2 (0.15-0.30m e value in red) (As, Cr, Cu and PCP concentrations are expressed in mg.kg⁻¹ and PCDD/F content expressed in ng TEQ.kg⁻¹)

Table 2.3 Descriptive statistics of investigated data of As, Cr, Cu PCP and PCDD/F contents measured in contaminated soils

Contaminants	Depth	Min	Max	Mean	SD*	CV*
As (mg.kg ⁻¹)	P1	8.85	86.4	23.3	15.4	0.66
	P2	6.02	25.1	10.6	4.39	0.41
Cr (mg.kg ⁻¹)	P1	20.9	66.1	33.2	9.65	0.29
	P2	18.5	31.7	23.1	3.21	0.14
Cu (mg.kg ⁻¹)	P1	21.1	87.6	40.5	15.7	0.40
	P2	17.7	41.5	23.6	6.05	0.26
PCP (mg.kg ⁻¹)	P1	0.02	79.9	7.89	16.5	2.09
	P2	0.01	112	5.71	22.2	3.88
PCDD/F (ng TEQ.kg ⁻¹)	P1	295	12,620	3,410	3,400	0.99
	P2	29.5	1,716	663	592	0.89

*CV : Coefficient of Variation; *SD : Standard deviation

Following As contamination, the results indicated that As contents varied from 8.85 to 86.4 mg.kg⁻¹ for P1 and from 6.02 to 25.1 mg.kg⁻¹ for P2. Average contents and standard deviation were estimated at 23.3 ± 15.4 mg.kg⁻¹ for P1 and 10.6 ± 4.4 mg.kg⁻¹ for P2. The implementation map indicated an excess of the cut-off 3 (50 mg.kg⁻¹) for a single sample (X10Y4P1) and an excess of the cut-off 2 (30 mg.kg⁻¹) for only 4 samples among the 54 samples collected (X9Y1P1, X0Y3P1, X4Y8P1 and X11Y11P1). Moreover, no contamination was observed for the depth 2 (15-30 cm), indicating that the mobility of As was restricted to the first 15 cm, which is in accordance with the results obtained by [Lespagnol \(2003\)](#). The established implementation maps for the Cr and the Cu revealed a contamination superior to the cut-offs 2 (250 mg.kg⁻¹ for Cr and 100 mg.kg⁻¹ for Cu) for both depths P1 and P2, with average contents of 33.2 mg Cr.kg⁻¹ for P1 and 23.1 mg Cr.kg⁻¹ for P2. For Cu, average contents were estimated at 40.5 mg.kg⁻¹ and 23.6 mg.kg⁻¹ for P1 and P2, respectively, indicating that the contamination was more important at the surface (0-15 cm).

The PCP implantation map showed an excess of the cut-off 4 (74 mg.kg^{-1}) of PCP for samples X4Y2P1 and X8Y0P2 and an excess of the cut-off 3 (5 mg.kg^{-1}) for 6 samples derived from P1 and for 1 sample derived from P2, with average contents estimated at 7.89 mg.kg^{-1} for P1 and 5.71 mg.kg^{-1} for P2. According to the PCDD/F implementation map, an important contamination of the northwestern part of the site was observed. Indeed, 5 samples found in P1 revealed contents above the cut-off 4 ($5000 \text{ ng TEQ.kg}^{-1}$) for P1 and several samples in P1 and P2 revealed levels above cut-off 3 ($750 \text{ ng TEQ.kg}^{-1}$). According to the results presented in [Table 2.3](#), PCDD/F contents varied from 295 to $12,620 \text{ ng TEQ.kg}^{-1}$ for P1 and from 29.5 to $1716 \text{ ng TEQ.kg}^{-1}$ for P2, indicating a huge heterogeneity of PCDD/F contamination on the considered site.

Considering that the contamination of As, of Cr and of Cu come from the CCA-treated wood and that the PCP and PCDD/F contamination come from the PCP-treated wood, correlation studies have been performed on the following variables: (As-Cr), (As-Cu), (Cr-Cu), (PCP- PCDD/F) for both depth P1 and P2. The scatterplots between the variables (As, Cr and Cu), illustrated in [Fig. 2.3](#), showed a satisfactory correlation between (As-Cr), (As-Cu) and (Cr-Cu) in P1 with respective correlation coefficients of 0.885-0.889 and 0.897. These results also highlighted a slight decrease in the correlations existing between these contaminants with depth. Considering contamination coming from PCP-treated wood, the scatterplots obtained between PCP and PCDD/F variables showed a good correlation level for P1 ([Fig. 2.3](#)). This correlation level decreases by 50.9 % in P2. This decrease of correlation between the contaminants with the observed depth in both clouds of points can be explained by the fact that the contaminants do not migrate in the same way in soils. In fact, several studies have demonstrated that the As, Cr, Cu and PCDD/F are distributed and immobilized during the first 30 cm, unlike PCP can migrate up to 60 cm ([Khodadoust et al., 2005](#); [Lespagnol, 2003](#); [Subramanian, 2007](#)). Besides, these studies have shown that these organic and inorganic contaminants are significantly higher near the source of pollution and tend to decrease rapidly with the depth.

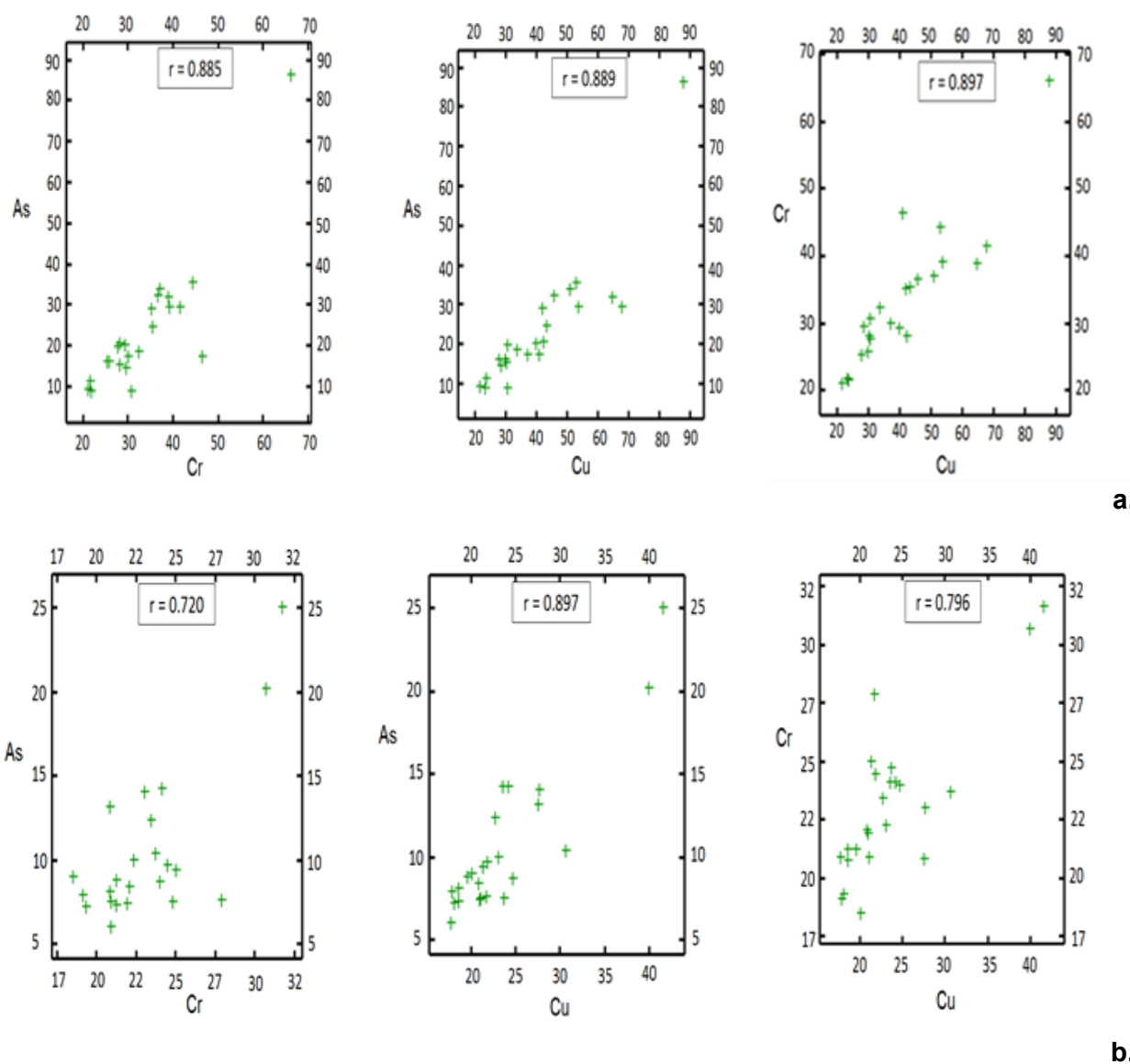


Figure 2.3 Correlation between (As-Cr), (As-Cu) and (Cr-Cu) at P1 from 0 to 0.15m (a.) and P2 from 0.15 to 0.3m (b.), Correlation between (PCP-PCDD/F) (c.)

Based on these results, interpolations were computed for As, PCP and PCDD/F as the contamination of the site by Cr and Cu was very low (cut-off 2) compared to As (cut-off 3), PCP (cut-offs 3 and 4) and PCDD/F (cut-offs 3 and 4).

2.5.3 Geostatistical analysis

The parameters of the semivariograms and variogram models chosen for As, PCP and PCDD/F that were used for OK and SGS methods, are presented in [Table 2.4 \(a\)](#) and [\(b\)](#), respectively. Unlike for OK method, a Gaussian transformation of the data was performed for SGS method before the semi-variogram calculation and back-transformed to original space after simulation in Gaussian space. The absence of contamination by As in P2 and by Cr and Cu in P1 and P2 is noticed in [Table 2.4 \(a\)](#) and [\(b\)](#). This absence is due to the low contents of these contaminants (contents < cut-off 3). All experimental variograms for either OK or SGS were adjusted to a spherical model for each of the contaminants in P1 and P2. Besides, in all the variograms of contaminants, a nugget effect was observed (a discontinuity at the origin of the variograms representing noise level or short spatial structures not sampled). This nugget effect is probably due to the fact that soil pollution generally develops in a complex and heterogeneous environment ([Jeannée, 2001](#)). The ratio (Nugget/Sill) is considered as a criterion for classifying the spatial dependence of contaminant content ([Chang et al., 1998](#); [Chien et al., 1997](#)). This ratio ranged from 9 to 56 % for OK ([Table 2.4 \(a\)](#)) and from 30 % to 39 % for SGS ([Table 2.4 \(b\)](#)). Contaminant contents for As – P1, PCP e P1 and PCDD/F – P1 from OK had a strong spatial dependence since the ratio (Nugget/Sill) is less than 25 %.

Table 2.4 Variogram models of As, PCP and PCDD/F: (a) OK method, (b) SGS method**(a)**

Contaminant - Depth	Model	Nugget effect (C ₀) (mg. kg ⁻¹) ² or (ng TEQ. kg ⁻¹) ²	Sill (C ₀ +C) (mg. kg ⁻¹) ² or (ng TEQ. kg ⁻¹) ²	Nugget/Sill C ₀ /(C ₀ +C) (%)	Range (a) (m)
As - P1	Spherical	25.1	273	0.09	9.75
PCP - P1	Spherical	23.5	256	0.09	5.39
PCDD/F - P1	Spherical	1.22	7.44	0.16	3.59
PCP - P2	Spherical	107	330	0.32	15.6
PCDD/F - P2	Spherical	1.66	2.97	0.56	3.86

(b)

Contaminant - Depth	Model	Nugget effect (C ₀) (mg. kg ⁻¹) ² or (ng TEQ. kg ⁻¹) ²	Sill (C ₀ +C) (mg. kg ⁻¹) ² or (ng TEQ. kg ⁻¹) ²	Nugget/Sill C ₀ /(C ₀ +C) (%)	Range (a) (m)
As - P1	Spherical	0.225	0.708	0.31	4.65
PCP - P1	Spherical	0.149	0.440	0.38	3.79
PCDD/F - P1	Spherical	0.149	0.393	0.39	3.48
PCP - P2	Spherical	0.152	0.506	0.30	4.05
PCDD/F - P2	Spherical	0.170	0.476	0.36	3.31

However, for PCP – P2 and PCDD/F – P2, this ratio was moderate with values between 25 and 75 %. For SGS, this ratio ranged from 30 to 39 %, indicating that the spatial dependence of the contents was moderate for each contaminant in both P1 and P2.

In the present study, soil volumes contaminated by As, PCP and PCDD/F were estimated from three interpolation methods (TP, IDW, OK) versus SGS, for both P1 and P2, except for As e P2 because the contamination was proven to be non-existent. Actually, these interpolation methods were chosen since they are the most commonly used to estimate volumes of contaminated sites. [Table 2.5](#) presents the volume of soils contaminated by As, PCP or PCDD/F calculated using these

methods. [Table 2.5 \(a\)](#) shows the volume of soil contaminated with values between cut-off 3 and cutoff 4 whereas [Table 2.5 \(b\)](#) shows the volume of soil contaminated with values that are above cut-off 4.

Table 2.5 Volumes of contaminated soil estimated with TP, IDW, OK and SGS, with values (a) between cut-off 3 and cut-off 4, or (b) > cut-off 4

(a)

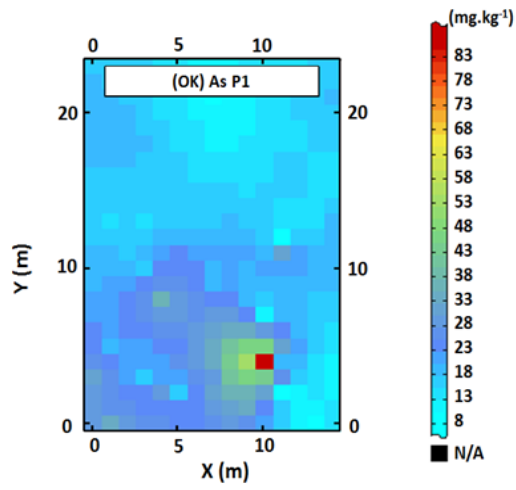
Volume of contaminated soils (m ³)	TP	IDW	OK	SGS P(50)	SGS P(90)
As - P1	0.90	0.45	0.30	0.75	0.00
PCP - P1	9.25	13.6	15.1	16.9	13.3
PCP - P2	1.05	7.20	7.50	8.25	5.70
PCDD/F - P1	26.0	35.0	43.8	44.5	44.7
PCDD/F - P2	15.3	10.9	11.1	17.7	13.5

(b)

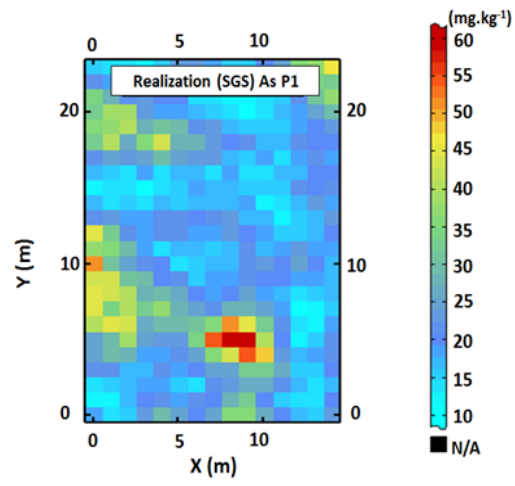
Volume of contaminated soils (m ³)	TP	IDW	OK	SGS P(50)	SGS P(90)
As - P1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PCP - P1	1.35	0.15	0.15	0.00	0.00
PCP - P2	1.05	0.15	0.15	0.00	0.00
PCDD/F - P1	6.75	8.55	7.80	7.35	5.10
PCDD/F - P2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

According to the guide we referred to, the management of these soils is different depending on the cut-off value considered. In fact, beyond the cut-off 4 defined in [Table 2.1](#), soils must be managed as dangerous residual materials, or treated to reach one of the cut-offs 1, 2, 3 or 4. Nowadays, the only available option for the remediation of these sites dealing with mixed contamination includes thermal treatment to destroy organic contaminants (PCP, PCDD/F) followed by immobilization of inorganic contaminants (As, Cr, Cu) through stabilization/solidification or landfilling ([Kumpiene et al., 2016](#); [Metahni et al., 2017](#)).

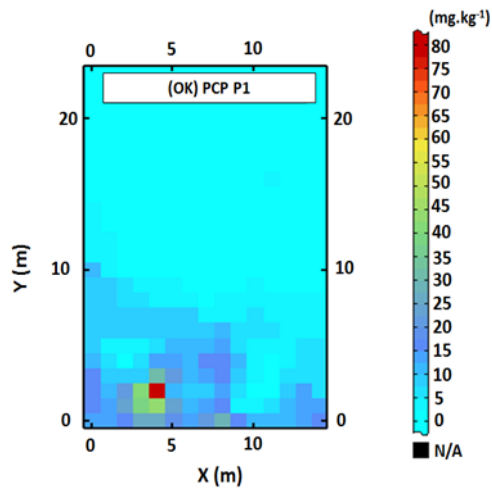
The cost of managing volumes of contaminated soils exceeding the cut-offs 4 is very expensive compared to volumes of contaminated soils between the cut-offs 3 and cut-offs 4. A good estimation of volumes of contaminated soils allows for deciding about areas to be excavated and/or treated. Consequently, the cost of treatment can be accurately estimated. Results presented in [Table 2.5](#) showed that PCDD/F contamination in P1 is the most problematic in this case, with volumes ranging from 26 to 45 m³ for P1 when the cut-off is between 750 and 5000 ng TEQ.kg⁻¹ and from 6.65 to 8.55 m³ when the cut-off is greater than 5000 ng TEQ.kg⁻¹. These results also showed that the contamination tends to decrease with depth (volume of contaminated soils less important in P2 compared with P1). These results can be explained by the fate and transport of metals, PCP and PCDD/F when they are released to the environment, due to the different physical and chemical properties of these contaminants and their different degree of affinity for the intrinsic components of soils ([Guemiza et al., 2017](#)). Besides, the results showed similarities in the estimations of the amounts of contaminated soils obtained by OK and SGS for PCP and PCDD/F unlike the other interpolation methods. Indeed, OK is considered as a better estimator of the mean and is more advanced than other interpolation methods such as TP and IDW ([Cui et al., 2016](#)), since kriging considers two sets of distances (the distance between two sample locations and the distance between a location of interest and a sample location) ([Ha et al., 2014](#); [Hou et al., 2017](#)). However, the estimations of volume of soils contaminated by As was proven to be different depending on the method used, varying from 0.30 to 0.90 m³ and this can be explained by a very strong variation in the contents of As, which is often smoothed by the OK method. This smoothing effect can be observed when comparing kriged map of As, PCP and PCDD/F with the simulated map in the depth P1 ([Fig. 2.4](#)).



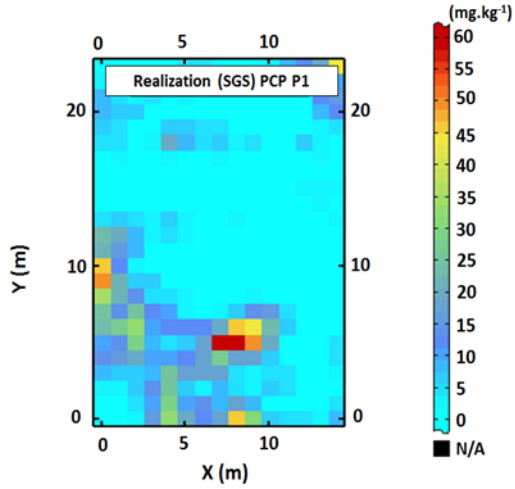
a.



b.



c.



d.

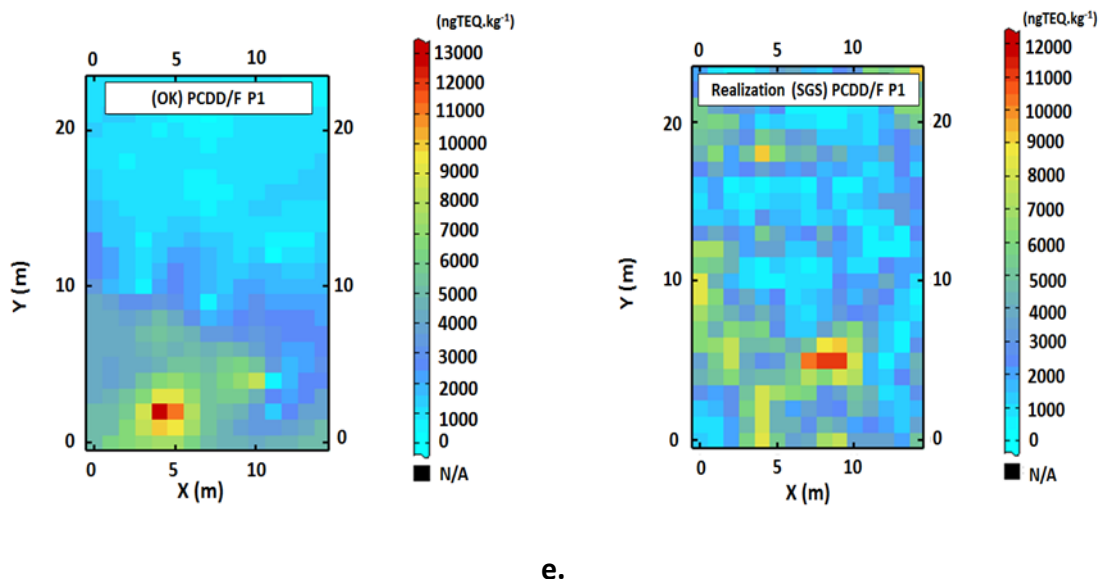


Figure 2.4 Maps of As, PCP and PCDD/F concentrations in soils obtained by OK and SGS methods at P1 from 0 to 0.15 m: (OK) As P1 (a.), (SGS) As P1 (b.), (OK) PCP P1 (c.), (SGS) PCP P1 (d.), (OK) PCDD/F P1 (e.), (SGS) PCDD/F P1 (f.)

Both interpolations methods TP and IDW gave different volume estimations than OK and SGS considering the limitations of each of these methods. Even if TP estimation method is considered as a very simple method since it takes into account the content of a sample as block content, it neglects an extremely important factor which is the support effect ([Armstrong et al., 1997](#)), which often leads to an underestimation or an overestimation of contaminated soil volumes. Considering the IDW method, it is one of the most used spatial interpolation methods due to its fast implementation, ease of use and straightforward interpretation ([Bhunja et al., 2016](#)). However, it is indifferent to the geometric configuration of the observation sites. Indeed, only the distance with respect to the point counts, which results in the overweighting of the data groups. Unlike the OK in the case of regionalized variables, this method allows the estimation of the variable studied at each point of the considered field from the experimental data, the variogram and provides a variance of the error of the associated estimate ([Juang et al., 2004](#)). If the baseline conditions of the random function are met, OK will always be a better estimator of

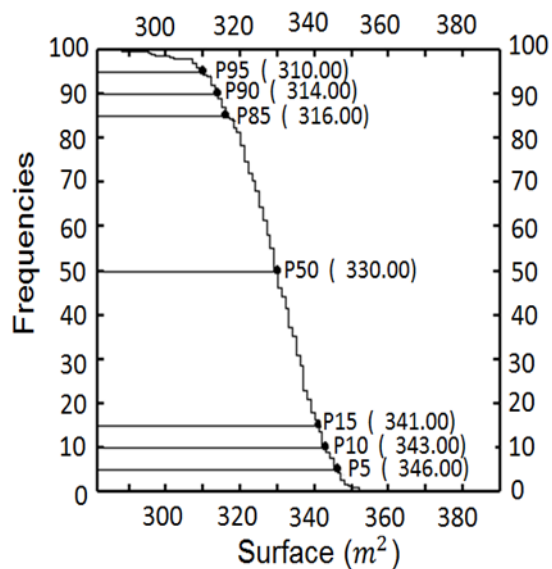
the mean than the other methods previously described (Cui et al., 2016). Numerous studies have demonstrated the performance of kriging compared to IDW for mapping soil properties (Kravchenko and Bullock, 1999; Mueller et al., 2004).

However, OK tends to smooth out local details of the spatial variation in contaminant concentration. This is the reason why these linear interpolation methods do not allow the calculation of probabilities of exceedance of contamination thresholds. Indeed, smooth interpolated maps of soil contamination might cause unnecessary remediation of clean areas or overlook health hazards in contaminated areas. This smoothing effect has been clearly demonstrated in the study of Zawadzki et al. (2008), which was conducted for reassessment of soil contamination with lead. According to their results, the lead content maps showed that kriged values were smoothed from the range of 1–286 mg.kg⁻¹ to the range of 1–90 mg.kg⁻¹, unlike simulated map who reproduced better the range of variability of lead contents in soils. In this case, non-linear methods such as indicator kriging or simulations can and should be used. Indeed, the interpolators are estimators of the mean. Therefore, they are not suitable for reproducing the upper and lower quantiles. While a simulation is a possible realization of the contaminant contents on the studied field, which reproduces the spatial variability of the studied phenomenon while respecting the histogram and the variogram of the measured contents. Applying a concentration threshold to a conditional simulation provides an unbiased estimator of contaminant levels above the defined threshold (Boudreault et al., 2016). This is why SGS is the most appropriate method to use in order to estimate the volumes of contaminated soil.

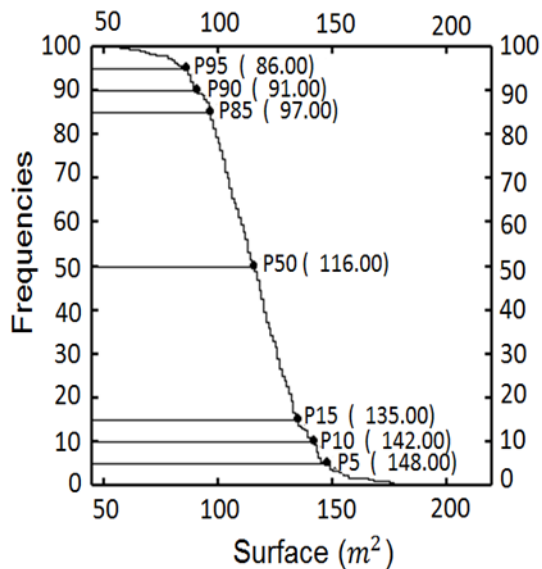
2.5.4 Risk assessment

The SGS interest lies in the fact of calculating a large number of scenarios, allowing a reasoning in probabilities. In each estimated mesh, we have a histogram of the possible values (equi-probable), whose average converges towards the kriging. By calculating point by point, the proportion of realization exceeds a certain cut-off. As a result, it produces a map estimating the probability of exceeding the risk cut-offs, which will be used for risk assessment and decision-making. Actually, Fig.2-5 illustrates the post-treatment of surfaces whose PCDD/F concentrations exceed the cut-off 3 (750 ng TEQ.kg⁻¹) and the cut-off 4 (5000 ng TEQ.kg⁻¹) for both P1 and P2. Fig. 2.5a proved that in the case where the PCDD/F concentrations exceed cut-off 3, the P50

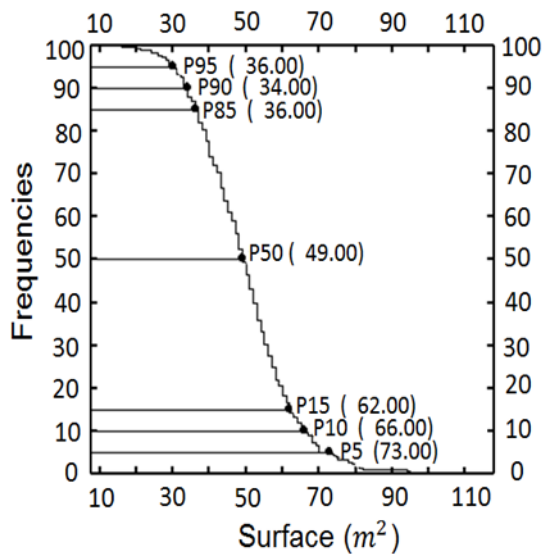
shows reasonable surfaces to be treated were estimated at 330 m² for P1 and 116 m² for P2, with a 90 % confidence interval between 310 and 346 m² for PCDD/F–P1 and between 86 and 148 m² for PCDD/F–P2. However, when PCDD/F concentrations exceed cut-off 4, it is expected to treat an area of approximately 49m² only for P1 with a 90 % confidence interval between 30 and 73 m² (Fig. 2.5b).



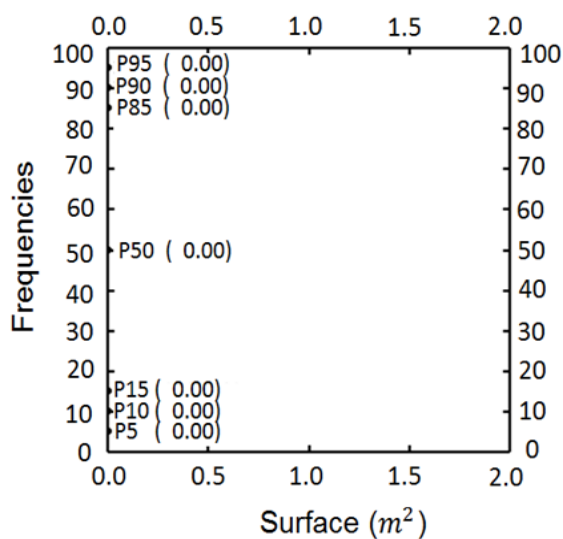
a.



b.



c.



d.

Figure 2.5 Post-treatment of areas with PCDD/F concentrations exceeding 750 ngTEQ.kg⁻¹ at P1 (a.) and P2 (b.) or 5000 ngTEQ.kg⁻¹ at P1 (c.) and P2 (d.)

This information is critical for decision-makers to determine which contaminated areas can be disposed directly in a sanitary landfill (areas between cut-off 3 and cut-off 4), and which areas require treatment by thermal desorption to destroy organic contaminants (PCP, PCDD/F) followed by solidification/stabilization of inorganic contaminants (As, Cr, Cu –areas exceeding cut-off 4) or landfilling (areas exceed cut-off 3).

Once defined, these risk curves will be used to assess the financial risks associated with the rehabilitation of this site. These risks will be estimated by applying a cost function to geostatistical estimates of soil volumes to be treated and their accuracy. Then, a sorting scheme has to be defined considering that only the blocks showing concentrations of contaminants above the cut-offs will be sent to a treatment channel or to be disposed in landfills.

2.6 Conclusion

Nowadays, soil characterization is a major challenge for the rehabilitation of contaminated sites. In fact, an erroneous interpretation of the state of contamination of a site may have serious consequences such as health issues and/or financial losses. This study aims to show the relevance of the geostatistics application in the case of industrial soils contaminated by both organic (PCP and PCDD/F) and inorganic (As, Cr, Cu) contaminants.

The exploratory analysis of the experimental data using the geostatistical tool revealed a perfect correlation between (As–Cr), (As–Cu) and (Cr–Cu) in P1, which slightly decreased with depth and a good level of correlation between PCP and PCDD/F for P1, which decreased by 50.9 % in P2. Experimental variograms showed a nugget effect related to the heterogeneity of contaminant levels in the studied site.

In this project, a comparative study of two conventional interpolation methods versus geostatistical OK and SGS methods was conducted in order to evaluate the performance of each of these methods in estimating volumes of contaminated soils. The TP and IDW methods are interpolation methods that predict the value of a point only on the basis of the values of the points in the neighborhood and do not take into account the spatial structure of the data.

For this reason, OK always remains a better estimator of the mean comparing to both other methods of interpolation if the variable under study shows a spatial correlation. However, OK provides a smoothed image of reality while also not allowing the calculation of probabilities of exceeding regulatory cut-offs of contamination. SGS had been proved to be the most suitable method for estimating volumes of soils contaminated with As, PCP and PCDD/F, and to quantify the uncertainty of estimates associated with the volume's calculations. These estimates will be relevant to select the most appropriate treatment in our case and to accurately assess the financial risk of this rehabilitation project. Sample density by SGS depends on the sampling area and allocated budget. In the case of mixed contamination by organic (PCP, PCDD/F) and inorganic (As, Cr, Cu) compounds, the choice of the number of samples and the geostatistical approach is often guided by the budget allocated to the analysis of PCDD/F. The industrials are often forced to adopt other approaches than SGS like TP, to minimize the number of samples and to avoid the costly analyzes of organic contaminants.

Supplemental research will be done to optimize the location and the number of sampling holes during a sampling campaign in order to reduce the cost of PCDD/F analysis and to establish the best strategy for the rehabilitation of these sites. It would also be interesting to combine GIS with multivariate data analysis in this case of contamination, because GIS and PCA represent powerful tools in decision-making on future investigations, risk assessments and remediation of contaminated sites.

2.7 Acknowledgments

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and IREQ under grant RDC 463019-14 and the Canada Research Chairs Program.

2.8 References

- APHA, 1999 Standards methods for examination of water and wastewaters. 20th Edition. American Public Health Association. Washington, DC, USA, 541 p.
- Armstrong, M., Garignan, J., 1997. Géostatistique linéaire: Application au domaine minier. Sciences de la terre et de l'environnement. École des mines de Paris, Les Presses, Paris, France, 112 p.
- Arnaud, M., Emery, X., 2000. Estimation et interpolation spatiale : Méthodes déterministes et méthodes géostatistiques. Hermes science publications, Paris, France, 217 p.
- Atteia, O., Dubois, J.P., Webster, R., 1994. Geostatistical analysis of soil contamination in the Swiss Jura. *Environmental Pollution* 86(3), 315-327, [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(94\)90172-4](https://doi.org/10.1016/0269-7491(94)90172-4).
- Bartier, P.M., Keller, C.P., 1996. Multivariate interpolation to incorporate thematic surface data using inverse distance weighting (IDW). *Computers & Geosciences* 22(7), 795-799, [https://doi.org/10.1016/0098-3004\(96\)00021-0](https://doi.org/10.1016/0098-3004(96)00021-0).
- Bhunja, G.S., Shit, P.K., Maiti, R., 2016. Comparison of GIS-based interpolation methods for spatial distribution of soil organic carbon (SOC). *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences* 17(2), 114-126, <https://doi.org/10.1016/j.jssas.2016.02.001>.
- Bobbia, M., Pernelet, V., Roth, C., 2001. L'intégration des informations indirectes à la cartographie géostatistique des polluants. *Pollution atmosphérique* N° 170, 251-262, <https://doi.org/10.4267/pollution-atmospherique.2757>.
- Boudreault, J.P., Dubé, J.S., Marcotte, D., 2016. Quantification and minimization of uncertainty by geostatistical simulations during the characterization of contaminated sites: 3-D approach to a multi-element contamination. *Geoderma* 264, 214-226, <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.10.019>.
- Burgos, P., Madejón, E., Pérez-de-Mora, A., Cabrera, F., 2006. Spatial variability of the chemical characteristics of a trace-element-contaminated soil before and after remediation. *Geoderma* 130(1), 157-175, <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2005.01.016>.
- CCME, 1993. Guide pour l'échantillonnage, l'analyse des échantillons et la gestion des données des lieux contaminés. Volume I : Rapport principal. Rapport CCME EPC NCS62F, Programme national des lieux contaminés, Le conseil canadien des ministres de l'environnement, Ottawa, ON, Canada, 90 p.
- Chang, Y.H., Scrimshaw, M.D., Emmerson, R.H.C., Lester, J.N., 1998. Geostatistical analysis of sampling uncertainty at the Tollesbury managed retreat site in Blackwater Estuary, Essex, UK: kriging and cokriging approach to minimise sampling density. *Science of the Total Environment* 221, 43-57, <https://www.sciencebase.gov/catalog/item/5053d8d2e4b097cd4fcf35ba>.

- Chien, Y.L., Lee, D.Y., Guo, H.Y., Houn, K.H., 1997. Geostatistical analysis of soil properties of mid-west Taiwan soils. *Soil Science* 162, 291-297, <http://dx.doi.org/10.1097/00010694-199704000-00007>.
- CEAEQ, 2003. Détermination de la matière organique par incinération : Méthode de perte de feu (PAF), MA. 1010 – PAF 1.0. Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, Québec, QC, Canada, 9 p.
- CEAEQ, 2011. Détermination des dibenzo-para-dioxines polychlorés et dibenzofuranes polychlorés : Dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse, MA. 400 – D.F. 1.1. Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, Québec, QC, Canada, 33 p.
- CEAEQ, 2013. Détermination des composés phénoliques : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse après dérivation avec l'anhydride acétique, MA. 400 – Phé 1.0, Rév. 3. Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, Québec, QC, Canada, 20 p.
- CEPP, 1987. Le système Canadien de classification des Sols (3^{ième} Édition). Publication 1646, Comité d'Experts sur la Prospection Pédologique, Agriculture Canada, Ottawa, ON, Canada, 187 p.
- Coudert, L., Blais, J.F., Mercier, G., Cooper, P., Morris, P., Gastonguay, L., Janin, A., Zaviska, F., 2013. Optimization of copper removal from ACQ-, CA-, and MCQ-treated wood using an experimental design methodology. *Journal of Environmental Engineering - ASCE* 139(4), 576-587, <https://doi.org/10.1533/9780857096906.4.526>.
- Cui, Y.Q., Yoneda, M., Shimada, Y., Matsui, Y., 2016. Cost-effective strategy for the investigation and remediation of polluted soil using geostatistics and a genetic algorithm approach. *Journal of Environmental Protection* 7, 99-115, <https://doi.org/10.4236/jep.2016.71010>.
- Delbari, M., Afrasiab, P., Loiskandl, W., 2009. Using sequential Gaussian simulation to assess the field-scale spatial uncertainty of soil water content. *CATENA* 79(2), 163-169, <https://doi.org/10.1016/j.catena.2009.08.001>.
- Demougeot-Renard, H., De Fouquet, C., 2004. Geostatistical approach for assessing soil volumes requiring remediation: validation using lead-polluted soils underlying a former smelting works. *Environmental Science and Technology* 38(19), 5120-5126, <https://doi.org/10.1021/es0351084>.
- Fabijańczyk, P., Zawadzki, J., Magiera, T., 2017. Magnetometric assessment of soil contamination in problematic area using empirical Bayesian and indicator kriging: A case study in Upper Silesia, Poland. *Geoderma* 308, 69-77, <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.08.029>.
- Facchinelli, A., Sacchi, E., Mallen, L., 2001. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environmental Pollution* 114(3), 313-324, [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00243-8](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00243-8).

- GeoSIPOL, 2005. Les pratiques de la géostatistique dans le domaine des sites et sols pollués. Géostatistique appliquée aux sites et sols pollués. Manuel méthodologique et exemple d'applications, GeoSIPOL, France, 139 p.
- Goovaerts, P., 1999. Geostatistics in soil science: state-of-the-art and perspectives. *Geoderma* 89(1), 1-45, [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(98\)00078-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(98)00078-0).
- Guemiza, K., Coudert, L., Metahni, S., Mercier, G., Besner, S., Blais, J.F., 2017. Treatment technologies used for the removal of As, Cr, Cu, PCP and/or PCDD/F from contaminated soil: A review. *Journal of Hazardous Materials* 333, 194-214, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.03.021>.
- Ha, H., Olson, J.R., Bian, L., Rogerson, P.A., 2014. Analysis of heavy metal sources in soil using kriging interpolation on principal components. *Environmental Science and Technology* 48(9), 4999-5007, <https://doi.org/10.1021/es405083f>.
- Henriksson, S., Hagberg, J., Bäckström, M., Persson, I., Lindström, G., 2013. Assessment of PCDD/Fs levels in soil at a contaminated sawmill site in Sweden – A GIS and PCA approach to interpret the contamination pattern and distribution. *Environmental Pollution* 180, 19-26, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.05.002>.
- Hou, D., O'Connor, D., Nathanail, P., Tian, L., Ma, Y., 2017. Integrated GIS and multivariate statistical analysis for regional scale assessment of heavy metal soil contamination: A critical review. *Environmental Pollution* 231, 1188-1200, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.07.021>.
- Jeannée, N., 2001. Caractérisation géostatistique de pollutions industrielles de sols: Cas des hydrocarbures aromatiques polycycliques sur l'anciens sites de cokeries. PhD report, École des mines de Paris, Paris, France, 201 p.
- Jin, Y., O'Connor, D., Ok, Y.S., Tsang, D.C.W., Liu, A., Hou, D., 2019. Assessment of sources of heavy metals in soil and dust at children's playgrounds in Beijing using GIS and multivariate statistical analysis. *Environment International* 124, 320-328, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.024>.
- Juang, K.W., Chen, Y.S., Lee, D.Y., 2004. Using sequential indicator simulation to assess the uncertainty of delineating heavy-metal contaminated soils. *Environmental Pollution* 127(2), 229-238, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2003.07.001>.
- Khodadoust, A.P., Reddy, K.R., Maturi, K., 2005. Effect of different extraction agents on metal and organic contaminant removal from a field soil. *Journal of Hazardous Materials* 117(1), 5-24, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.05.021>.
- Kravchenko, A.N., 2003. Influence of spatial structure on accuracy of interpolation methods. *Soil Science Society American Journal* 67, 1564-1571, <https://doi.org/10.2136/sssaj2003.1564>.
- Kravchenko, A., Bullock, D.G., 1999. A comparative study of interpolation methods for mapping soil properties. *Agronomy Journal* 91, 393-400, <https://doi.org/10.2134/agronj1999.00021962009100030007x>.

- Kumpiene, J., Nordmark, D., Hamberg, R., Carabante, I., Simanavičienė, R., Aksamitauskas, V.Č. 2016. Leaching of arsenic, copper and chromium from thermally treated soil. *Journal of Environmental Management* 183, 460-466, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.08.080>.
- Lark, R.M., Ferguson, R.B., 2004. Mapping risk of soil nutrient deficiency or excess by disjunctive and indicator kriging. *Geoderma* 118(1), 39-53, [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(03\)00168-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(03)00168-X).
- Lespagnol, G., 2003. Lixiviation du chrome, du cuivre et de l'arsenic (CCA) à partir de sols contaminés sur des sites de traitement du bois. Ph.D. Thesis, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne et de l'Université Jean Monnet, France, 212 p.
- Lin, W.C., Lin, Y.P., Wang, Y.C., 2016. A decision-making approach for delineating sites which are potentially contaminated by heavy metals via joint simulation. *Environmental Pollution* 211(Supplement C), 98-110, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.12.030>.
- Lin, Y.P., Chang, T.K., Teng, T.P., 2001. Characterization of soil lead by comparing sequential gaussian simulation, simulated annealing simulation and kriging methods. *Environmental Geology* 41, 189-199, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.12.030>.
- Liu, X., Zhao, K., Xu, J., Zhang, M., Si, B., Wang, F., 2008. Spatial variability of soil organic matter and nutrients in paddy fields at various scales in southeast China. *Environmental Geology* 53, 1139-1147, <https://doi.org/10.1007/s00254-007-0910-8>.
- McGrath, D., Zhang, C., Carton, O.T., 2004. Geostatistical analyses and hazard assessment on soil lead in Silvermines area, Ireland. *Environmental Pollution* 127(2), 239-248, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2003.07.002>.
- Metahni, S., Coudert, L., Chartier, M., Blais, J.F., Mercier, G., Besner, S., 2017. Pilot-scale decontamination of soil polluted with As, Cr, Cu, PCP, and PCDDF by attrition and alkaline leaching. *Journal of Environmental Engineering ASCE* 143(9), 04017055, [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001255](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001255).
- Metson, A.J., 1956. Methods of chemical analysis for soil survey samples. NZ Soil Bur Bull n°12.
- Mu, L., 2009. Thiessen Polygon. *International Encyclopedia of Human Geography*, Kitchin R & Thrift N (Édit.) Elsevier, Oxford. p 231-236. <https://doi.org/10.1016/B978-008044910-4.00545-9>.
- Mueller, T.G., Pusuluri, N.B., Mathias, K.K., Cornelius, P.L., Barnhisel, R.I., Shearer, S.A., 2004. Map quality for ordinary kriging and inverse distance weighted interpolation. *Soil Science Society of America Journal* 68, 2042-2047, <https://doi.org/10.2136/sssaj2004.2042>.
- Ordoñez, J.A., Bandyopadhyay, D., Lachos, V.H., Cabral, C.R.B., 2018. Geostatistical estimation and prediction for censored responses. *Spatial Statistics* 23, 109-123, <https://doi.org/10.1016/j.spasta.2017.12.001>.
- PCA, 2009. Guidelines for the use, handling and disposal of treated wood. Parks Canada Agency, Ottawa, ON, Canada, 25 p.

- Saito, H., Goovaerts, P., 2000. Geostatistical Interpolation of Positively Skewed and Censored Data in a Dioxin-Contaminated Site. *Environmental Science Technology* 34(19), 4228–4235, <https://doi.org/10.1021/es991450y>
- Shen, F., Liao, R., Ali, A., Mahar, A., Guo, D., Li, R., Xining, S., Awasthi, M.K., Wang, Q., Zhang, Z., 2017. Spatial distribution and risk assessment of heavy metals in soil near a Pb/Zn smelter in Feng County, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 139, 254-262, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.01.044>.
- Subramanian, B., 2007. Exploring Neoteric Solvent Extractants: Applications in the Removal of Sorbates From Solid Surfaces and Regeneration of Automotive Catalytic Converters. Division of research and advanced studies, University of Cincinnati, Ohio, USA, 82 p.
- Vauclin, M., Vieira, S.R., Bernard, R., Hatfield, J.L., 1982. Spatial variability of surface temperature along two transects of a bare soi. *Water Resources Research* 18(6), 1677-1686, <https://doi.org/10.1029/WR018i006p01677>.
- Xie, Y., Chen, T.B., Lei, M., Yang, J., Guo, Q.J., Song, B., Zhou, X.Y., 2011. Spatial distribution of soil heavy metal pollution estimated by different interpolation methods: Accuracy and uncertainty analysis. *Chemosphere* 82(3), 468-476, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.09.053>.
- Zawadzki, J., Fabijańczyk, P., 2008. The geostatistical reassessment of soil contamination with lead in metropolitan Warsaw and its vicinity. *International Journal of Environment and Pollution* 35(1), 1-12, <https://doi.org/10.1504/IJEP.2008.021127>.
- Zawadzki, J., Szuszkiewicz, M., Fabijańczyk, P., Magiera, T., 2016. Geostatistical discrimination between different sources of soil pollutants using a magneto-geochemical data set. *Chemosphere* 164, 668-676, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.08.145>.

3 CHAPITRE 3

Techno-economic assessment of an hydrometallurgical process to simultaneously remove As, Cr, Cu, PCP and PCDD/F from contaminated soil

Revue : Journal of Environmental Management

Soumis le 18 août 2019, Accepté le 27 Février 2020, Publié le 12 mars 2020.

Auteurs

Sabrine Metahni Étudiante au doctorat, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-5648, Fax: (418) 654-2600, email: sabrine.metahni@ete.inrs.ca

Lucie Coudert professeure assistante , Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (Institut de Recherche en Mines et Environnement), Université du Québec, 445 Boulevard de l'Université, Rouyn-Noranda, Qc, Canada, J9X 5E4, tel: (819) 762-0971 ext. 2572, Fax: (819) 797-4727, email: lucie.coudert@uqat.ca

Jean-Francois Blais Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-2575, Fax: (418) 654-2600, email: blaisif@ete.inrs.ca

Lan Huong Tran Associée de recherche, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-2550, Fax: (418) 654-2600, email: lan.huong.tran@ete.inrs.ca

Erwan gloaguen Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-2637 Fax: (418) 654-2600, email: erwan.gloaguen@ete.inrs.ca

Gabrielle Mercier Étudiante en maîtrise, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-4457, Fax: (418) 654-2600, email: gabrielle.mercier@ete.inrs.ca

Guy Mercier Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-2633, Fax: (418) 654-2600, email: Guy.Mercier@ete.inrs.ca

Note

L'étudiante est le premier auteur de cet article. Lan Huog Tran et Gabrielle Mercier ont contribué aux manipulations. Le traitement des données, ainsi que la rédaction ont été effectués par l'étudiante sous la supervision des autres co-auteurs.

Modifications exigées par le comité de lecture de la revue

L'article a été accepté avec des modifications majeures. Les commentaires les plus importants demandaient une amélioration de l'introduction et de la section résultats et discussion.

3.1 Résumé

Les activités industrielles conduisent à la contamination de grandes quantités de sols pollués par des composés inorganiques et organiques, difficiles à traiter en raison de propriétés chimiques différentes. L'efficacité d'un processus de décontamination mis au point pour éliminer simultanément la contamination mixte des sols industriels a été évaluée à l'échelle pilote, ainsi que les coûts d'exploitation associés à ce procédé pour définir la meilleure approche d'assainissement. Les résultats ont montré que le traitement des fractions grossières (> 0,250 mm) de 40 kg de sol par attrition en mode contre-courant a permis d'éliminer 17 à 42 % d'As, 3 à 31 % de Cr, 20 à 38 % de Cu, et 64 à 75 % des dioxines et furannes polychlorés (PCDD/F). Des éliminations de 60 % pour As, 2,2 % pour Cr, 23 % pour Cu et 74 % pour PCDD/F ont été obtenues lors du traitement des boues d'attrition (< 0,250 mm) par lixiviation basique. Cependant, les résultats de l'évaluation technico-économique, réalisée sur une usine fixe d'une capacité de traitement annuelle de 7560 tonnes de sols traités (tst), ont montré que les coûts globaux estimés pour le processus d'attrition seul [scénario 1] (CAD \$ 451/tst) étaient inférieurs aux coûts du procédé, qui comprend en outre une étape de lixiviation basique pour traiter les boues d'attrition [scénario 2] (579 \$ CAD/tst). Cette évaluation technico-économique a également montré que le procédé devient compétitif avec les options de traitements actuelles (désorption thermique et mise en décharge - 600 \$ CAD/tst) à partir d'une certaine capacité de traitement, qui est d'environ 3465 tst/an pour le scénario 1 et 6930 tst/an pour le scénario 2. D'un autre côté, les évaluations technico-économiques sont cruciales pour sélectionner un processus de décontamination réalisable pour un projet d'assainissement des sols, en tenant compte du type de contamination, des caractéristiques du site et de l'efficacité du procédé.

Mots clés: Contamination du sol; PCDD/F; Attrition ; Lixiviation; Surfactant; Évaluation technico-économique

3.2 Abstract

Industrial activities lead to the contamination of large amounts of soils polluted by both inorganic and organic compounds, which are difficult to treat due to different chemical properties. The efficiency of a decontamination process developed to simultaneously remove mixed contamination of industrial soils was evaluated at the pilot-scale, as well as operating costs associated to that process to define the best remediation approach. The results showed that the treatment of the coarse fractions (> 0.250 mm) of 40 kg of soil by attrition in countercurrent mode allowed the removal of 17–42 % of As, 3–31 % of Cr, 20–38 % of Cu, and 64–75 % of polychlorinated dioxins and furans (PCDD/F). Removals of 60 % for As, 2.2 % for Cr, 23 % for Cu, and 74 % for PCDD/F were obtained during the treatment of attrition sludge (< 0.250 mm) by alkaline leaching process. However, the results of the techno-economic evaluation, carried out on a fixed plant with an annual treatment capacity of 7560 tons of soil treated (tst), showed that the estimated overall costs for the attrition process alone [scenario 1] (CAD\$ 451/tst) were lower than the costs of the process, which additionally includes an alkaline leaching step to treat attrition sludge [scenario 2] (CAD\$ 579/tst). This techno-economic evaluation also showed that the process becomes competitive with current disposal options (thermal desorption and landfilling – CAD\$ 600/tst) from a certain treatment capacity, which is around of 3465 tst/yr for the scenario 1 and 6930 tst/yr for the scenario 2. On the other hand, the techno-economic evaluations are crucial to selecting feasible decontamination process for a soil remediation project, with considerations of the type of contamination, site characteristics and cost effectiveness.

Keywords: Soil contamination; PCDD/F; Attrition; Leaching; Surfactant; Techno-economic evaluation

3.3 Introduction

The contamination of soils by both metal(loid)s and organic compounds is one of the most important environmental problems as it negatively impacts the economy and threatens public safety ([Chang et al., 2018](#); [Liu et al., 2018](#)). Industrial activities are the main source of this mixed contamination ([Mao et al., 2015](#)). In December of 2010, the number of sites listed in the inventory of contaminated sites « Système de gestion des terrains contaminés » in the province of Quebec (Canada) reached 8334 sites and this number is still growing. Organic pollution was found in 73 % of inventoried sites, whereas metal(loid)s and organic contamination were found in 15 % of the listed sites and the rest of the sites were contaminated by metal(loid)s only ([MDDEFP, 2013](#)). Wood preserving sites are examples of areas that are contaminated by metal(loid)s (e.g. As, Cr, Cu) and organic compounds such as pentachlorophenol (PCP) and polychlorinated dioxins and furans (PCDD/F) ([Kumpiene et al., 2016](#)). The coexistence of metal(loid)s and organic compounds at wood preserving sites are the result of the use of preservatives to extend the wood's life-time and protect it from fungi, insects and weathering ([PCA, 2009](#)). The most commonly used preservatives are chromated copper arsenate (CCA) and PCP. PCPs, which were frequently used as wood preservatives in the past, contain high concentrations of PCDD/F as impurities ([Verbrugge et al., 2018](#)). Contaminated site is some of the other factors to be considered when choosing a decontamination process ([Khalid et al., 2017](#)).

This article focuses on the techno-economic assessment of a physico-chemical decontamination process applied at pilot scale to treat soil contaminated by As, Cr, Cu, PCP and PCDD/F. Several decontamination scenarios have been simulated to The leaching of these preservatives from treated wood when exposed to rainwater can cause an increase in the soil contamination of wood preserving and/or storage sites. The rehabilitation of soils contaminated by both metal(loid)s and organic compounds is a difficult challenge due to the radically different chemical properties of these compounds ([Reynier et al., 2013](#)).

Nowadays, the only available option for the remediation of industrial soils dealing with mixed contamination includes thermal desorption to destroy organic contaminants followed by the immobilization of inorganic contaminants or landfilling ([Metahni et al., 2017](#)). Chemical leaching with an appropriate solution is one of the most efficient and rapid soil cleaning techniques to

remove contaminants from the soil matrix (Piccolo et al., 2019). Indeed, chemical leaching is a technology based on the mixing of contaminated soil with a water-based solution to solubilize the contaminants initially present in the soil. Numerous researchers have investigated different types of leaching solutions to remove organic and/or inorganic contaminants from soils (Befkadu and Chen, 2018; Tokunaga and Hakuta, 2002). Inorganic acids, particularly sulfuric, nitric and hydrochloric acids, are commonly used to solubilize metal(loid)s from soils or solids (Coudert et al., 2013; Guemiza et al., 2014). Several chelating agents, such as EDTA and citric acid, have also been tested for metal(loid)s removal from soils (Jiang et al., 2017; Qiao et al., 2017). Recently, the use of chemical leaching under alkaline conditions ($\text{pH} > 7$) has been studied at the laboratory scale. More than 90 % of PCP was removed from contaminated soils when exposed to a solution of a sodium hydroxide (NaOH) with a pH of less than 12.5 for 20 min at a solid/liquid ratio at 1/8 (g/mL) (Xiao et al., 2008). Reynier (2012) also showed that more than 60 % of As, 32 % of Cr, 77 % of Cu and 87 % of PCP could be simultaneously removed from contaminated soils (operating conditions: 3 leaching steps of 2 h each, $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, pulp density (PD) = 10 % - w/w, $[\text{NaOH}] = 0.5\text{ M}$, and [cocamidopropyl betaine -BW] = 2 % w/w). However, this leaching process is expensive due to the application of severe leaching conditions (high concentration of leaching agent, temperature, retention time, etc.) to the entire soil, even though the coarse fractions are usually less contaminated than the finer ones.

The chemical leaching process may be preceded by a physical separation step to reduce the volume of contaminated soils requiring chemical treatment, significantly decreasing remediation costs. Soil washing is a physical separation based on mineral processing technologies such as flotation or attrition (Fedje and Strömvall, 2019). For example, Guemiza et al. (2017a) have demonstrated the removal of 56 % of As, 55 % of Cr, 50 % of Cu, 67 % of PCP and 62 % of PCDD/F from the 1–4 mm soil fraction using an attrition process in the presence of BW at a concentration of 2 % (w/w). Depending on the initial level of contamination of each size fraction, it is possible to define an efficient, robust and economically viable remediation strategy taking into account the efficiency of a treatment process, operating costs, investment capital, as well as the total time required to rehabilitate the site.

3.4 Material and methods

3.4.1 Soil sampling and characterization

For confidentiality reasons, soil samples are only identified as coming from an industrial area and are referred to as S3. The industrial activity generated a spatially heterogeneous soil contamination by As, Cr, Cu, PCP and PCDD/F ([Metahni et al., 2019](#)). Sampling was conducted on the first 0–15 cm depth interval over an area of 16 m² (4 m × 4 m). This area was chosen because of its high PCDD/F contamination, based on a previous sampling campaign completed in November of 2014 ([Metahni et al., 2019](#)). This sampling campaign, revealed initial PCDD/F levels of 6678 –11,322 and 12,625 ng dioxin toxicity equivalence (ng TEQ/kg), for exploration holes of 1 m² each (1 m × 1 m) located in the area of interest.

For the present study, a volume of soils of 2.4 m³ was collected and homogenized on wooden plates using a mechanical shovel before being stored in high-density polyethylene (HDPE) containers. Subsequently, 100 kg of soil were then wet-sieved through four different sieves (12 mm, 4 mm, 1 mm and 0.250 mm) using a mechanical Sweco™ to determine the particle size distribution of the soil. Soil samples were then crushed using a Frish ball mill (Pulverisette model 6) in order to obtain homogenous samples to subsequently determine the inorganic (As, Cr, Cu) and organic contaminant (PCP and PCDD/F) contents in the different fractions obtained (> 12 mm, 4–12 mm, 1–4 mm, 0.250–1 mm and < 0.250 mm).

3.4.2 Decontamination process at pilot-scale

The attrition process applied to the coarse soil fractions (> 12 mm, 4–12 mm, 1–4 mm, 0.250–1 mm) is composed of five attrition steps ([BW] = 0–2 % (w/w), T = 25 °C, PD = 40 % (w/w), t = 20 min), followed by a rinsing step (PD = 40 % (w/w), T = 25 °C) ([Guemiza et al., 2017a](#)). This process generates an attrition sludge, which is separated from the pulp and treated soil by sieving on different sieves depending on the size of the fraction to be treated and then by flocculation-decantation. The attrition sludge, which is > 0.250 mm, was reprocessed by attrition with the coarse fractions (> 0.250 mm) of the contaminated soil, while the fine attrition sludge (< 0.250 mm) was treated by alkaline leaching. Ten attrition cycles (L1 to L10) were conducted

using a counter–current attrition process (CCAP) on 40 kg of the coarse fractions (>0.250 mm), where 4 kg of material was used for each loop, as shown in [Fig. 3.1](#).

The loops L1 to L4, L5 to L7, L8, and L9 to L10 were conducted on the > 12 mm, 4–12 mm, 1–4 mm and 0.250–1 mm size fractions, respectively. The first series of the five attrition steps (L1) was conducted using fresh water. As mentioned by [Guemiza et al. \(2017b\)](#), wastewater from the first stage of attrition is treated by flocculation-decantation in order to remove some of the contaminants (e.g. suspended matter). The wastewaters from other attrition steps were recycled into the CCAP to reduce the consumption of freshwater. At the end of each attrition cycle (five attrition steps), the remaining soil was collected and dried at 60 °C in an oven, and the concentrations of metals and PCDD/F were measured to evaluate the performance of the CCAP. In this study, post-attrition PCP monitoring was not performed as this soil had a low initial PCP concentration, ranging from 0.30 to 4.10 mg/kg in the coarse fractions (> 0.250 mm). A counter-current alkaline process (CCLP) was applied to the fine fraction (< 0.250 mm) of the sludge generated by the attrition process. In total five leaching cycles (L1 to L5) were completed throughout the experiment, as shown in [Fig. 3.2](#).

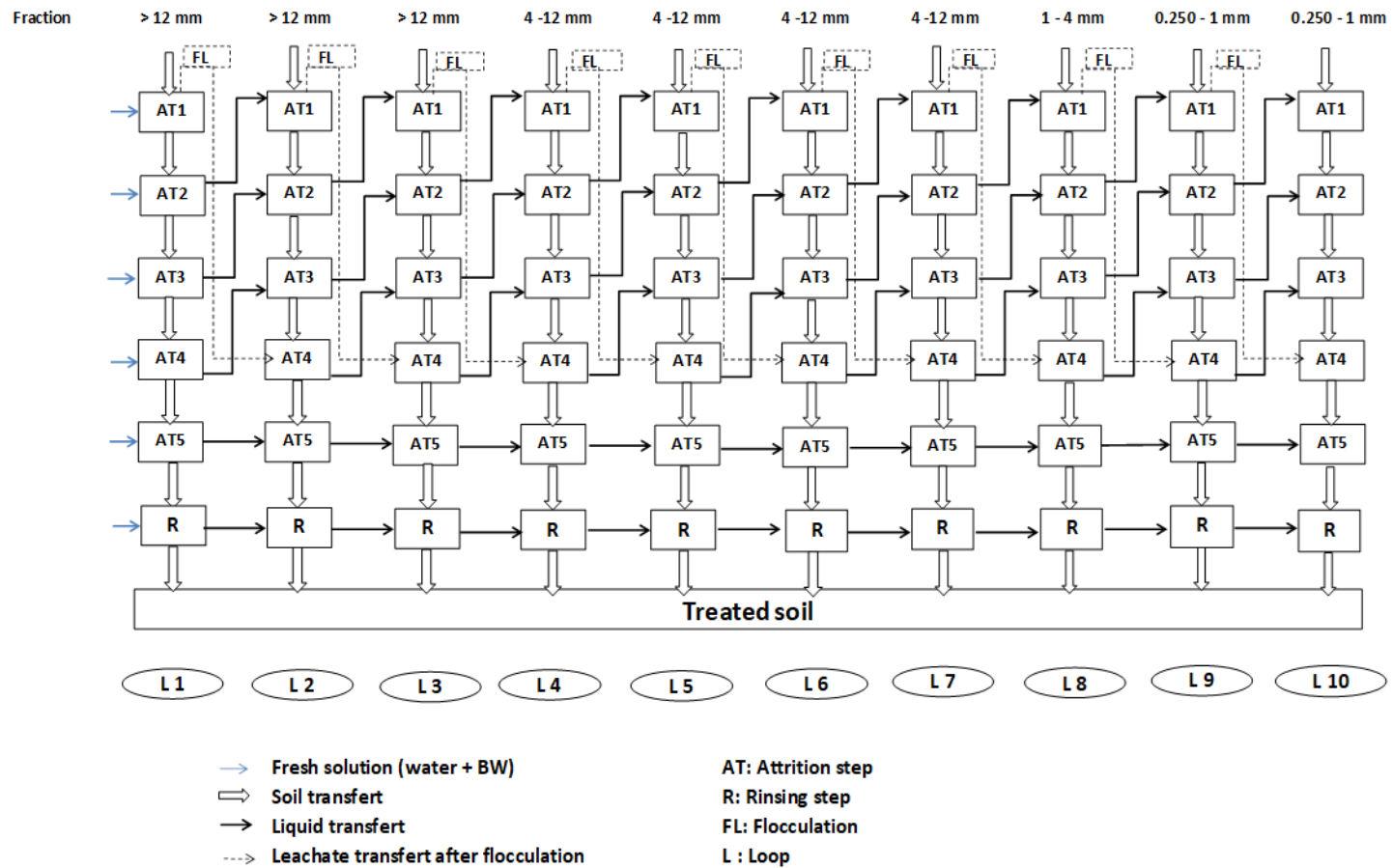


Figure 3.1 Schematic representation of the counter-current attrition process (CCAP) including five attrition steps followed by a rinsing step and the treatment of the attrition water (AT1) by flocculation performed on coarse fractions (> 0.250 mm) of soil S

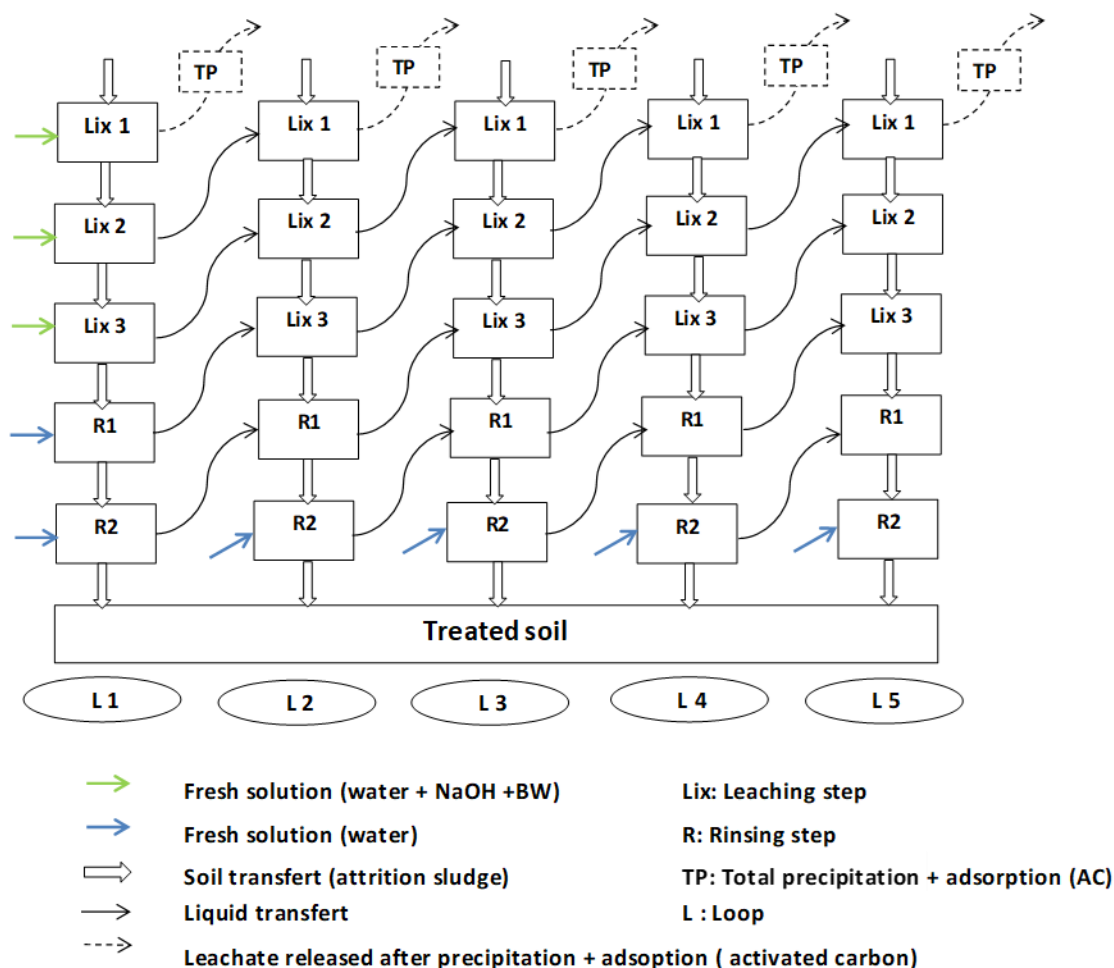


Figure 3.2 Schematic representation of the counter-current leaching process (CCLP) including three leaching steps followed by two rinsing steps and the treatment of the leaching L1 (AT1) by precipitation-decantation and adsorption onto activated carbon (AC) performed on fine fractions of attrition sludge (< 0.250 mm) of soil S3

This leaching process consisted of three leaching steps carried out in the presence of a surfactant (PD = 10 % (w/w), [BW] = 3 % (w/w), [NaOH] = 0.85 M, t = 2 h and T = 80 °C) followed by two rinsing steps with clean water (PD = 10 % (w/w), T = 80 °C and t = 15 min). Following each leaching step, the solid and liquid fractions were separated via centrifugation. The leaching process generated large amounts of alkaline effluents with concentrations of As, Cr, Cu, PCP and

PCDD/F higher than the regulation for the discharge of effluents in sewers. In this study, leachates produced in the first stage of leaching process (Lix1) were treated by precipitation followed by adsorption on activated carbon before being discharged into municipal sewers. First, a solution of sulfuric acid (93 % H₂SO₄) was used to reduce the pH of the leaching solution from 13.0 to 13.5 to 7.5–8.0. Then, 0.04 g/L of activated carbon (AC) (Norit ®C GRAN, Cabot Norit Activated Carbon, Belgium) was added to the solution under agitation for 20 min to improve the adsorption of metal(loid)s and organic contaminants. The wastewaters generated from the other leaching steps were re-circulated into the leaching process. The fine fraction (< 0.250 mm) of the soil, which represents only 13 % of the entire soil, was directly managed as hazardous residual materials (HRM) considering it's very high PCDD/F contamination (30,110 ng TEQ/kg).

3.4.3 Analytical methods

3.4.3.1 Determination of metal(loid)s content

The determination of total As, Cr or Cu concentrations before and after soil treatment was performed by ICP-AES (inductively plasma coupled to atomic emission spectroscopy, Vista Ax CCO simultaneous ICP-AES, Varian, Mississauga, ON, Canada) at the Institut National de la Recherche Scientifique (INRS) laboratory. The metal(loid) concentrations were determined after digestion of 0.5 g of dry soil samples in the presence of nitric and hydrochloric acids (HNO₃ and HCl) according to the Method 3030I (APHA, 1999). Each soil sample was digested in triplicate to get an average value of metal content. The accuracy of the results was addressed with the use of standard certificate soil samples (CNS 392–050, PQ-1, lot # 7110C513, CANMET, Canadian Certified Reference Materials Project, Ottawa, ON, Canada) and certified standard solutions (Multi-elements standard, Catalogue No.C00-061-403, SCP Science, Lasalle, QC, Canada).

3.4.3.2 Organic contaminants analysis

The PCP concentrations were determined at INRS laboratory after a Soxhlet extraction of 20 g of dry soil samples with 300 mL of methylene chloride followed by a liquid/liquid extraction step performed in the presence of sodium hydroxide at 20 g/L. Then, a PCP derivatization step was performed using anhydrous acetate and a solution of potassium carbonate (75 %, v/v). After 12 h of agitation, a liquid/liquid extraction step was carried out using methylene chloride. A solution

of surrogate standard (PCP– $^{13}\text{C}_6$ and 2,4,6-tribromophenol) was added during the Soxhlet extraction step and the first liquid/liquid extraction step to ensure the quality of PCP recoveries. Before analysis, a solution of Phenanthrene-D10 was added as internal standard. Finally, the samples were analyzed by gas chromatography with mass spectroscopy (GC-MS) (PerkinElmer, model Clarus 500, column type Rxi-17, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) according to CEAEQ method (CEAEQ, 2013).

The analysis of PCDD/F concentrations was performed by the accredited Wellington Laboratory, Guelph, ON, Canada, following the CEAEQ method MA. 400-D.F. 1.1 (CEAEQ, 2011).

All contaminant removal yields (RY) were calculated using the following equation (Eq. (3.1)):

$$\text{Équation 3.1} \quad \text{Removal yield (\%)} = \left[1 - \frac{\text{final contaminant concentration}}{\text{initial contaminant concentration}} \right] * 100$$

The initial and final concentrations of contaminants are expressed in mg/kg for As, Cr, Cu and PCP and in ng TEQ/Kg for PCDD/F.

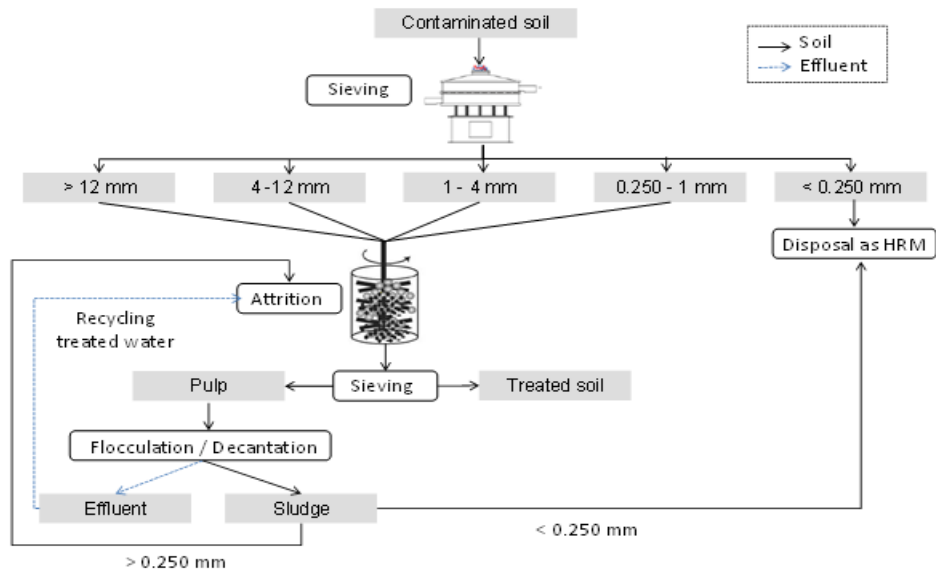
3.4.3.3 pH and total carbon measurements

The pH of the attrition, leaching and rinsing solutions were measured using a pH-meter (Accumet Model 915, USA), equipped with a double junction Cole-Parmer electrode with an Ag/AgCl reference cell. Before each series of measurements, certified buffer solutions (pH = 2, 4, 7, and 10) were used to calibrate the pH-meter. The total solid contents were measured according to the APHA method 2540D (APHA, 1999). The total carbon (C) and organic carbon concentrations were analyzed according to the method CSNH 412.1 using a CHNS Leco analyzer (LECO TruSpec® Micro CHNS 932, Michigan, USA) (Hedges and Stern, 1984).

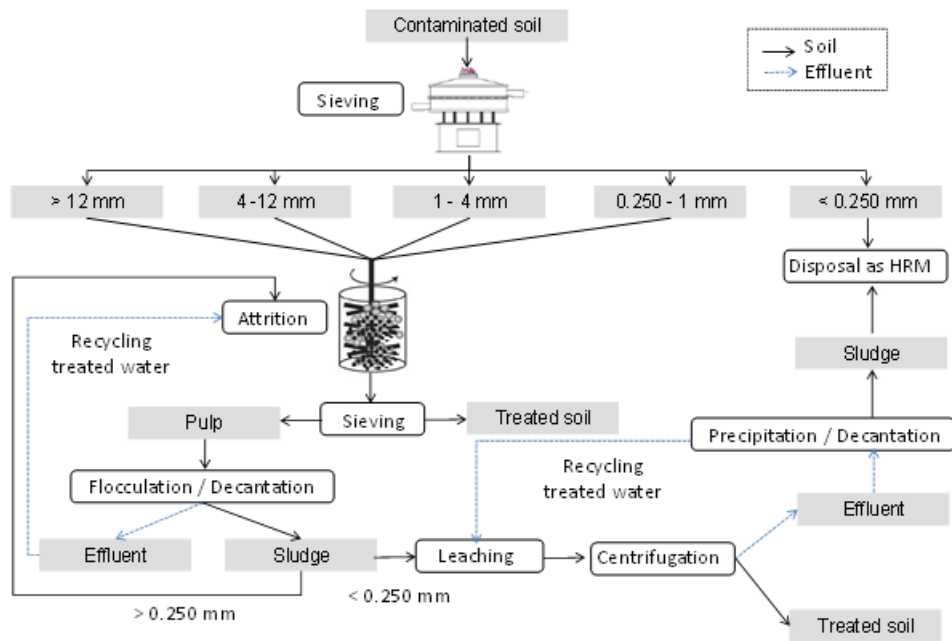
3.4.4 Technico-economic assessment of the treatment process

For this study, a software was modeled to evaluate the direct and indirect costs of the process discussed in the previous section to treat soils contaminated by As, Cr, Cu, PCP and PCDD/F. This model includes more than 260 input variables used to define soil characteristics, processing

steps, market parameters and exploitation, capitalization parameters, operating parameters, etc. This model was used to evaluate two different decontamination scenarios. These scenarios were considered under the most similar possible operating conditions, but for two different treatment options. Both treatment scenarios include wet-sieving. Scenario 1 consists of treating only the coarse fractions (> 0.250 mm) of soil S3 by attrition and disposing of the fine fraction (< 0.250 mm) and the attrition sludge (< 0.250 mm) as HRM (Fig. 3.3a). Scenario 2 consists of treating the coarse fractions (> 0.250 mm) by attrition and the attrition sludge (< 0.250 mm) by alkaline leaching, whereas the fine fraction of the soil (< 0.250 mm) is disposed of as HRM (Fig. 3.3b).



a.



b.

Figure 3.3 Soil decontamination process flowsheet, scenario 1 (a.), scenario 2 (b.)

Prior to establishing the two scenarios to be tested, a preliminary alkaline leaching test on the fine fractions (< 0.250 mm) of the soil S3 was performed applying the same leaching conditions used for the attrition sludge. Three leaching steps were carried out in the presence of a surfactant (PD = 10 % (w/w), [BW] = 3 % (w/w), [NaOH] = 0.85 M, t = 2 h and T = 80 °C) followed by two rinsing steps with clean water (PD = 10 %, T = 80 °C and t = 15 min). The results showed that despite a removal yield of 37.5 % of PCDD/F, alkaline leaching was not sufficient to reduce the levels of PCDD/F (18,815 ng TEQ/Kg) present in the soil to below the threshold (TH 4 = 5000 ng TEQ/kg for PCDD/F) (Table 3.1).

Table 3.1 **Thresholds (TH) defined for decision making regarding contaminated soil fractions**

Contaminants	As	Cr	Cu	PCP	PCDD/F
	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(ng TEQ/kg)
TH 1	6	85	40	0.1	-
TH 2	30	250	100	0.5	15
TH 3	50	800	500	5	750
TH 4	250	4,000	2,500	74	5,000

Indeed, the initial content of PCDD/F contamination (30,110 ng TEQ/Kg) in the fine fractions of the soil (< 0.250 mm) is 2.3 times higher than that of the attrition sludge (< 0.250 mm) (12,780 ng TEQ/Kg). Hence, no matter the treatment scenario applied (Scenario 1 or 2), the fine fraction (< 0.250 mm) must be disposed of as HRM.

3.4.4.1 Process diagram

The first step in the techno-economic evaluation of a treatment system is to draw up a complete process scheme describing all the stages of the treatment chain while identifying all the inputs and outputs. Inputs include the soil to be treated, water, chemical products, etc., while the

outputs include the treated soil, final effluents, as well as attrition sludge, precipitation sludge, etc. A complete depiction of the decontamination process for soils contaminated with As, Cr, Cu, PCP and PCDD/F is shown in [Fig. 3.3](#). Scenario 1, presented in [Fig. 3.3a](#), involves the application of an attrition treatment (physical treatment) to decontaminate the coarse fractions (>0.250 mm), representing approximately 87 % (w/w) of the entire soil weight and the disposal of the fine fraction (< 0.250 mm) and the attrition sludge (< 0.250 mm) as HRM. Scenario 2, presented in [Fig. 3.3b](#), involves the application of an attrition treatment to decontaminate the coarse fractions (> 0.250 mm) combined with an alkaline leaching treatment (chemical treatment) to treat the fine fraction of attrition sludge (< 0.250 mm). The operating conditions for both the attrition and alkaline leaching processes have been optimized by [Guemiza et al. \(2017a\)](#) and [Mercier et al. \(2017\)](#) using a surface response method.

3.4.4.2 Operating conditions and process exploitation

The development of a techno-economic evaluation model for a treatment system requires the definition of a large number of parameters (variables) that can be modified if necessary in order to evaluate their effect on the economic performance of the decontamination process. The variables to be defined first include operating parameters such as the operating period (d/yr), the processing capacity of the plant (tst/d), the number of hours of operation per day (h/d), the operating efficiency factor (%), as well as unit processing income (\$/tst).

Basic market parameters must also be identified as variables. The main parameters of this category are: annual inflation rate (%/yr), annual interest rate (%/yr), annual discount rate (%/yr), income tax (% of gross revenue), exchange rate (US\$/CAD\$), and the Marshall and Swift Equipment Cost Index. An exhaustive techno-economic evaluation must also consider certain parameters related to the initial investment (capitalization parameters) such as: the amortization period (yr), the useful life of equipment (yr) as well as the working capital (% of fixed capital costs). The evaluation of the direct and indirect costs of operation requires the definition of a set of parameters. The most common ones are taken from the actual Canadian market, as well as from literature ([Peters and Timmerhaus, 1991](#); [Ulrich, 1984](#)) and are described in [Table 3.2](#).

Table 3.2 Basic operating parameters, market parameters and capitalization parameters of the techno-economic model

Parameters	Values	Units
Basic operating parameters		
Operating period	350	d/y
Processing capacity of a plant	24	tst/d
Daily operation period	24	h/d
Operating time of the equipment	60	min/h
Operational efficiency factor	90	%
Factor of safety (for equipment)	20	%
Market parameters		
Annual inflation rate	2.0	%/yr
Annual interest rate	5.0	%/yr
Annual discount rate	6.0	%/yr
Income tax	30	% of gross income
Exchange rate	1.30	\$US/\$CAD
Chemical Engineering Plant Cost Index	567.5	dec-17
Capitalization parameters		
Amortization period	10	yr
Lifetime of equipment	10	yr
Direct (dir.) costs		
Equipment		
<i>Insulation installation equipment</i>	19	%
<i>Instrumentation and control</i>	3	%
<i>Piping and pipeline systems</i>	7	%
<i>Electrical system</i>	8	%
Building process and services	18	%
Landscaping	3	%
Facilities and services	14	%
Land acquisition	0	%
Taxes on equipment	0	%
Indirect (indir.) costs		
Engineering and supervision	32	%
Construction spending	10	%
Construction management fees	9	% cap. (dir. + indir.)
Contingent fees	26	% cap. (dir. + indir.)
Working capital	15	% fixed capital costs

Finally, the model should also include a set of specific technical parameters defined for each step of the process, such as hydraulic retention time, solid content, consumption of chemical reagents, sludge dryness, etc.

3.4.4.3 Mass and volume balance sheets

Once the process scheme has been prepared and the variables have been defined, the next step is to prepare a table containing a mass and volume balance sheet, which is generated for a volume (m³) or a specific mass of treated matrix (tst). The table ends with the calculation of the volumes balance sheet, wet masses and dry weights of all inputs and outputs. The sums of the inputs and outputs are then compared using the simple relationship presented in the (Eq. (3.2)):

$$\text{Équation 3.2} \quad (Out/In)(\%) = 100 * \frac{\Sigma (outputs)}{\Sigma (inputs)}$$

A value close to 100 % is desired, although a difference of $\pm 10\text{--}15\%$ is often acceptable. Fig. 3.4 shows the mass and volume balance sheets for each step of the S3 soil remediation process, including the alkaline leaching of the attrition sludge (< 0.250 mm).

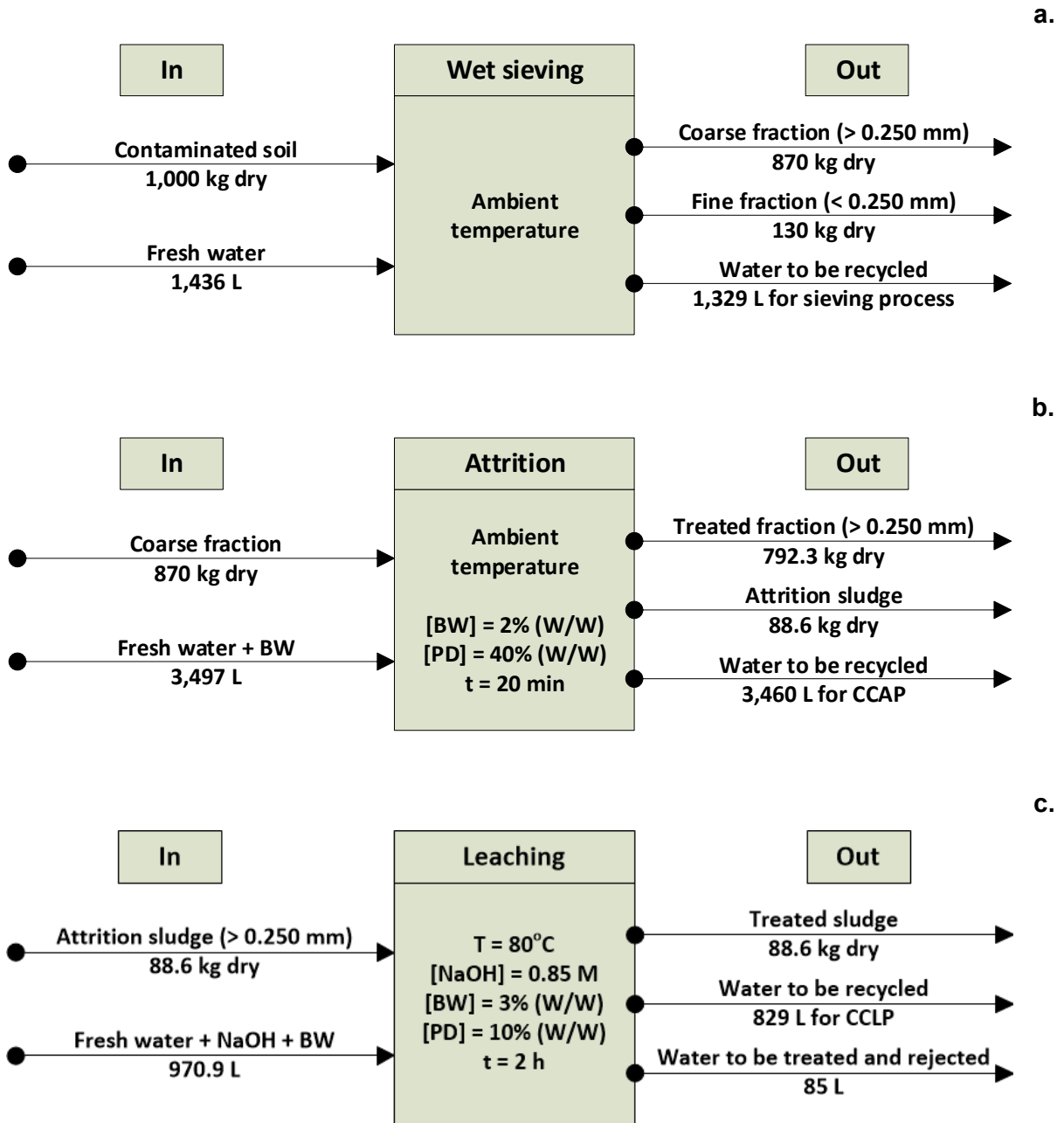


Figure 3.4 Mass and volume balances of sieving (a.), attrition (b.) and alkaline leaching steps(c.)

3.4.4.4 Cost modeling

Once the mass balance sheet has been established, it is then possible to switch to the dimensioning of the required equipment according to a specific scenario (e.g. for a given processing capacity). For this reason, it is necessary to specify the period of time used for each equipment per hour (TEHU) (min/h), the processing capacity of the plant (m³/d) (FCAJ), as well as the number of hours of operation per day (FNHO) (h/d). To take into account the operational fluctuations that can be encountered at the industrial scale, a 20 % Safety Factor (FASE) is often used while sizing the equipment (Remer and Chai, 1990). The multiplicative factor (FAMU) presented in (Eq. (3.3)), must be applied to the dimensioning of all equipment:

$$\text{Équation 3.3} \quad \text{FAMU (m}^3/\text{h)} = \frac{(\text{FCAJ}) (\text{m}^3/\text{d}) * 1.2 (\text{FASE}) * 60 (\text{min/h})}{\text{TEHU (min/h)} * \text{FNHO (h/d)}}$$

This multiplicative factor identifies the factor to be applied for each cubic meter of soil matrix processed per hour. The sizing takes into account the mass balance sheet to calculate the capacity of different equipment, which must be established according to the equipment type to be considered. The capacity of the different equipment is calculated using Eq. (3.4).

$$\text{Équation 3.4} \quad \text{Équipement capacity (tst/h), (l/h) or (m}^3\text{)} = \frac{1(\text{tst/h}) * 1.2 \times \text{flowin}}{1000 * (\text{kg/tst})}$$

Equipment capacity is expressed in (tst/h) for solids, in (L/h) for liquids and in (m³) for tanks and reactors. The flowin is determined from the mass balance and is expressed in (kg) for solids and in (L) for liquids. The reactors and reservoirs are multiplied by the hydraulic retention time and the liquid flows are converted using their densities. The cost of purchase (including transport) of the various equipments (CATE) constituting the treatment chain can be estimated using Eq. (3.5):

$$\text{Équation 3.5} \quad \text{CATE} = X * (\text{CAP})^Y * (\text{MSECI})(a/o)$$

where « X » is the constant determined from a power law regression of equipment prices for different capacities (CAP), and the exponent « Y » is a scale factor. The constants « X » and « Y » are taken from the website (www.matches.com). Exponent values « Y » for other types of equipment can be obtained from other documents such as Chauvel (1981) and Remer and Chai. (1990). $MSECI_a$ is the Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI) (567.5 in December 2017) and $MSECI_o$ is the original CEPCI value for the year in which equipment costs were evaluated (Chemical Engineering, 2016).

The electricity cost is based on the electric consumption of each piece of equipment (kW) multiplied by the number of hours the equipment is in use (h/d), giving the energy consumption per day (kWh/d) for each piece of equipment. The total energy consumption is obtained by summing the individual consumption of each piece of equipment. This consumption value is then multiplied by the number of days of operation per year (FJOA) and the unit cost of electricity (FCUE), which makes it possible to obtain the annual costs in electricity (COAE) of the plant. Electric and thermal requirements were calculated separately using Eq. (3.6) and Eq. (3.7), respectively.

Équation 3.6 $Power (kW) = a * (CAP)^b$

Équation 3.7 $Q_v = m * C_v * \Delta T$

The energy consumption of some basic equipment in environmental technologies is based on Eq. (3.6). Where « CAP » (t/h) represents the capacity of the equipment, « a » is the constant determined from a power law regression of energy consumption of the equipment for different capacities (CAP), and the exponent « b » is a scale factor. Depending on the equipment, the variables « a » and « b » are pulled from the literature, or using supplier's data for specialized equipment.

The heat energy « Q_v (Joules) » presented in Eq. (3.7) is obtained by multiplying the mass of balance « m (kg) » by the specific heat « C_v (J/kg.K) » and by « ΔT (Kelvin) », which represents a change of temperature.

Once equipment costs are established, the other components of the total investment costs are estimated using multiplying factors called Lang Factors. The sum of direct, indirect, construction management costs and the quota fees are combined to give the total capital costs (TCFC). Therefore, the total investment cost is obtained by adding the amount of working capital to the amount of TCFC. Table 3.3 presents the main units of direct and indirect costs used for the estimation of total costs of both scenarios 1 and 2 studied.

Table 3.3 Unit direct and indirect costs (CAD \$/t) of parameters related to the treatment of soil contaminated by As, Cr, Cu, PCP and PCDD/F

Direct operating costs		
Chemicals		
Sulfuric acid	0.08	CAD \$/kg
Sodium hydroxide	0.35	CAD \$/kg
Cationic polymer	7.00	CAD \$/kg
Surfactant (BW)	1.00	CAD \$/kg
Activated carbon	1.00	CAD \$/kg
Labor		
Unit cost	25	CAD \$/h
Supervision	20	% (labor cost)
Utilities		
Unit cost of electricity	0.07	CAD \$/kWh
Unit cost of water process	0.50	CAD \$/m ³
Unit cost of fuel	3.50	CAD \$/M Btu
Solids and concentrates management		
Loading cost	2.5	CAD \$/tst
Transportation cost	0.15	CAD \$/tst/km
Transport distance		
<i>Regular waste</i>	50	km
<i>Organic hazardous wastes</i>	50	km
<i>Metallic hazardous wastes</i>	50	km
<i>Mixed hazardous wastes</i>	500	km
<i>Soil (TH* 3-TH 4)</i>	25	km
Unit cost of landfill or treatment		
<i>Regular waste</i>	75	CAD \$/tst
<i>Organic hazardous wastes</i>	500	CAD \$/tst
<i>Metallic hazardous wastes</i>	300	CAD \$/tst
<i>Mixed hazardous wastes</i>	600	CAD \$/tst
<i>Soil (TH 2-TH 3)</i>	37.5	CAD \$/tst
<i>Soil (TH 3-TH 4)</i>	37.5	CAD \$/tst
Maintenance and repairs	2.00	% fixed capital costs/yr
Current materials	0.75	% fixed capital costs/yr
Laboratory charges	10	% operating labor
Patents and royalties	5.00	CAD \$/tst
Indirect and General costs		
Administrative expenses	15	% operating labor + supervision
Marginal social benefits	22	% operating labor + supervision
General plant overhead	10	% operating labor + supervision
Insurance and taxes	4.0	% fixed capital costs/yr
Marketing and sales	2.0	% total costs
Research and development	5.0	% total costs

*TH: threshold defined by industrialized countries for both organic and inorganic contaminants depending on the expected use of the soil. - Scenario 1: attrition (> 0.250 mm) and disposal of the fine fractions (< 0.250 mm) and attrition sludge (< 0.250 mm); Scenario 2: attrition (> 0.250 mm) with alkaline leaching of attrition sludge (< 0.250 mm) and disposal of the fine fractions (< 0.250 mm).

3.5 Results and discussion

3.5.1 Soil characteristics

Table 3.4 shows the initial concentrations of As, Cr, Cu, PCP and PCDD/F measured in each soil fraction (> 12, 4–12, 1–4, 0.250–1 and < 0.250 mm).

Table 3.4 Soil characteristics and initial metal(loid)s, PCP and PCDD/F contents in the different soil fractions

Soil characteristics	Soil proportion (%)	As (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	PCP (mg/kg)	PCDD/F (ng TEQ/kg)
<i>Particle size</i>						
x > 12 mm	15.9	10.5	28.3	47.9	0.30	1,450
4 < x < 12 mm	34.6	20.4	26.2	52.7	0.50	2,213
1 < x < 4 mm	12.9	32.7	38.8	88.4	1.30	5,345
0.250 < x < 1 mm	23.6	32.0	33.3	91.1	4.10	7,741
x < 0.250 mm	13.0	243	192	312	41.7	30,110
Entire soil	100	52.1	51.4	99.3	6.78	7,427
pH in water at 25°C	7.11					
Organic carbon (%)	0.59					
Inorganic carbon (%)	0.48					
Dry matter (%)	94.0					

The particle size distribution of the soil shows that coarse fractions (> 0.250 mm) represent the majority of the entire soil (87 %), with levels of As, Cr, Cu, PCP and PCDD/F ranging from 10.5 to 32.7 mg/kg, from 26.2 to 38.8 mg/kg, from 47.9 to 91.1 mg/kg, from 0.30 to 4.10 mg/kg and from 1450 to 7741 ng TEQ/kg, respectively. Although the fine fraction (< 0.250 mm) only represents 13 % of the soil, its initial PCDD/F concentration is very high (30,110 ng TEQ/kg). These results also showed that the concentration of both inorganic and organic contaminants increases as

particle size decreases. These findings are in accordance with those of [Huang et al. \(2014\)](#), who reported that fine soil aggregates retain more inorganic contaminants due to their larger surface area and due to the presence of clay minerals, organic matter, and Fe/Mn/Al oxides forming fine-sized aggregates. The results presented in [Table 3.4](#) show that the soil pH is neutral, with low amounts of organic (0.59 %) and inorganic carbon (0.48 %). These parameters are of great importance since they strongly influence the fixation and behavior of contaminants in the soil ([Charlatchka and Cambier, 2000](#); [Subramanian, 2007](#); [Xiao et al., 2016](#)). Recent studies have also shown that the nature of the soil and the initial level of contaminants seem to influence the performance of both attrition and alkaline leaching processes ([Metahni et al., 2017](#); [Guemiza et al., 2019](#)). Indeed, [Metahni et al. \(2017\)](#) have evaluated the performance of attrition (without surfactant) and alkaline leaching in the presence of a surfactant (BW) processes for the treatment of four different soils polluted by organic and inorganic contaminants. They highlighted that the attrition process is effective in simultaneously removing inorganic and organic contaminants from the coarse fractions (> 0.125 mm) of the different soils studied, with removal yields varying from 24 to 42 % for As, 0–13 % for Cr, 23–46 % of Cu, 0–85 % for PCP and 17–64 % for PCDD/F. Removal yields of 87–95 % of As, 50–72 % of Cr, 73–84 % of Cu, 52–100 % of PCP, and 27–73 % of PCDD/F were obtained after three leaching steps conducted on the fine fraction (< 0.125 mm). However, the nature of the soil and the initial level of contamination seemed to influence performance of both attrition and alkaline leaching processes. [Guemiza et al. \(2019\)](#) also demonstrated that although the content of organic matter and the initial concentrations of PCP and PCDD/F in the soil to be treated influenced the performance of the leaching process, 96–98 % of PCP and 57 %–81 % of PCDD/F were simultaneously removed from the fine fraction (< 0.250 mm) through alkaline leaching.

3.5.2 Performance of attrition and leaching of sludge attrition for the simultaneous removal of inorganic and organic contaminants

[Table 3.5](#) shows the mass proportions of the different coarse fractions (> 12, 4–12, 1–4 and 0.250–1 mm) of soil S3, as well as the mass proportion of the fine attrition sludge (< 0.250 mm) (8.2 %) generated by the attrition process.

Table 3.5 Mass proportions, initial and final concentrations of contaminants as well as removal yields (RY) obtained after treatment of the coarse fraction (> 0.250 mm) of soil by attrition, and after the treatment of attrition sludge (< 0.250 mm) by chemical leaching

Fraction		> 12 mm	4-12 mm	1-4 mm	0.250-1 mm	Attrition sludge (< 0.250 mm)
Mass proportion	(%)	15.9	34.6	12.9	23.6	8.2
As	Before (mg/kg)	10.5	20.4	32.7	32.0	123
	After (mg/kg)	8.68 ± 0.89	13.5 ± 4.40	21.1	18.7 ± 0.07	49.2 ± 6
	RY (%)	17	34	35	42	60 ± 3
Cr	Before (mg/kg)	28.3	26.2	38.8	33.3	985
	After (mg/kg)	22.3 ± 3.64	25.5 ± 0.42	27.6	23 ± 0.57	963 ± 69
	RY (%)	13	3	29	31	2.2 ± 0.9
Cu	Before (mg/kg)	47.9	52.7	88.4	91.1	254
	After (mg/kg)	37.1 ± 0.92	42.1 ± 3.25	54.7	58.6 ± 1.90	196 ± 0.07
	RY (%)	23	20	38	36	23 ± 1
PCDD/F	Before (ng TEQ/kg)	1,450	2,213	5,345	7,741	12,780
	After (ng TEQ/kg)	528 ± 18.0	692 ± 27	1,452	1,923 ± 78	3,321 ± 222
	RY (%)	64	69	73	75	76 ± 2

The initial concentrations (mean value) of organic (PCDD/F) and inorganic (As, Cr, Cu) contaminants and the removal yields (mean value) obtained following the treatment of coarse fractions (> 0.250 mm) by CCAP and the treatment of attrition sludge (< 0.250 mm) by CCLP are presented in [Table 3.5](#). In this study, post-attrition PCP monitoring was not performed for the soil as it had a low initial contamination, ranging from 0.30 to 4.10 mg PCP/kg in all coarse fractions (> 0.250 mm).

Ten loops of the CCAP (4 kg of soil for each loop) with effluent recirculation were applied to 40 kg of the coarse fractions (> 0.250 mm) in the presence of the BW surfactant resulted in the

removal of 17–42 % of As, 3.0–31 % of Cr, 20–38 % of Cu and 64–75 % of PCDD/F. Although the coarse fractions, which represent the majority of the entire soil (87 %), had low initial metal(loid)s concentrations, the CCAP was efficient enough to reduce them below the criteria to allow an industrial use of the remediated coarse fractions. In comparison, [Guemiza et al. \(2017b\)](#) evaluated the performance of CCAP to remove metals, PCP and PCDD/F from the 1–4 mm fraction of contaminated soil. The results showed that the contaminant removal yields obtained during 15 loops of the CCAP varied between 32 and 52 % for As, 17 and 37 % for Cr, 15 and 37 % for Cu and 41 % and 50 % for PCDD/F. The removal yields of attrition observed in the present study were similar than those obtained by [Guemiza et al. \(2017b\)](#) for the removal of metal(loid)s but higher for PCDD/F. The higher removal yields of organic contaminants in the current study can be explained by the higher initial concentration of PCDD/F in the S3 soil.

[Fig. 3.5](#) presents the final concentrations and the corresponding removal yields of PCDD/F measured in the coarse fractions (> 0.250 mm) of soil S3 following the 10 loops of the CCAP that included the treatment of the wastewater from the first stage of attrition (AT1).

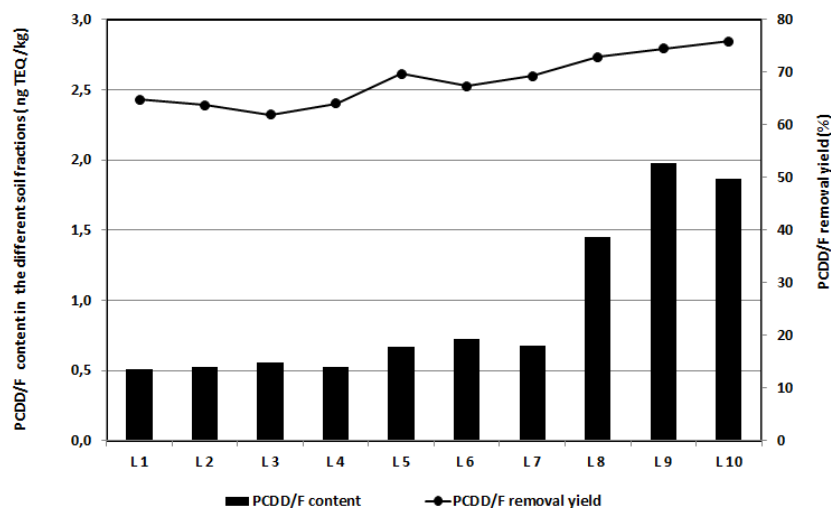


Figure 3.5 PCDD/F concentrations and the corresponding removal yield obtained during 10 loops of the CCAP performed on coarse fractions (> 0.250 mm) of soil S3

The removal yields obtained for the PCDD/F ranged from 62 to 65 % with an average value of 64 ± 1 % in the >12 mm soil fraction, ranged from 67 to 70 % with an average value of 69 ± 1 % in the 4–12 mm soil fraction, was equal to 73 % in the 1–4 mm soil fraction and ranged from 64 to 76 % with an average value of 75 ± 1 % in the 0.250–1 mm soil fraction. Under these conditions, PCDD/F is most efficiently removed from coarse fractions (> 0.250 mm). Furthermore, the recirculation of the attrition wastewater does not appear to reduce the removal yield of PCDD/F from the different fractions. These results also showed that beginning the CCAP with the less contaminated fraction and finishing with the most contaminated fraction reduces the accumulation of contaminants in the leachates during the 10 CCAP loops. Similar inorganic contaminants (As, Cr, Cu) removal evolutions were observed during the CCAP for the coarse fractions (> 0.250 mm) of soil S3 without any loss of efficiency. Inorganic contaminants and PCPs were no monitored in the recirculated waters since the coarse fractions (> 0.250 mm) were initially only very slightly contaminated by As, Cr, Cu and PCP. The leachates generated from the 10 CCAP loops were, however, analyzed before and after treatment by activated carbon. Indeed, adsorption onto activated carbon is one of the most common techniques for the treatment of

wastewater contaminated with organic contaminants (Reynier et al., 2015). The leachates initially contained 12.04 ng TEQ PCDD/F/L and 1.85 ng TEQ PCDD/F/L following the treatment with activated carbon, resulting in a removal of 84.6 % of PCDD/F.

The attrition process applied to the coarse fractions generated a highly contaminated attrition sludge (<0.250 mm), but representing only 8.2 % of the entire soil treated. To reduce this contamination, attrition sludges were submitted to the alkaline leaching via the CCLP in the presence of a surfactant (BW) to improve the removal of hydrophobic contaminants such as PCDD/F. The average removal yields, calculated after five loops of the CCLP, were 60 ± 3 %, 2.2 ± 0.9 %, 23 ± 1 % and 76 ± 2 %, respectively for As, Cr, Cu and PCDD/F. The low removal rates obtained for Cr (2.2 %) during alkaline leaching are in accordance with the results obtained by Metahni et al. (2017) and Mercier et al. (2017) and can be explained by the low availability of chromium present in the soil in mineral form. Despite low Cr and Cu removals, alkaline leaching is efficient in removing the most problematic contaminants, such as As and PCDD/F, from the highly contaminated attrition sludge.

In soil rehabilitation, removal yields are not the most important parameters under considered when determining the efficiency of a decontamination process. Most industrial countries have defined different thresholds (TH) for both organic and inorganic contaminants below which particular uses of these soils (Table 3.1) are authorised. For highly contaminated sites, these thresholds are crucial because they dictate which fractions of the soil can be disposed of directly in a sanitary landfill (contaminant content between TH 3 and TH 4) and which fractions must be disposed of as HRM (contaminant content > TH 4). Indeed, the cost of managing soil fractions exceeding TH 4 is very expensive compared to soil fractions with contaminant contents between TH 3 and TH 4. According to our results, the CCAP applied to the coarse fractions (> 0.250 mm) allowed to treat all fractions greater than 4 mm, representing 50.5 % of the entire soil, being below TH 3. This significant decrease in contamination will allow the reuse of these fractions in industrial applications, effectively reducing by half the amount of contaminated soils to be disposed in a sanitary landfill and therefore significantly reducing the rehabilitation costs. However, for 36.5 % of coarse fractions (> 0.250 mm), residual concentrations of PCDD/F remain above TH 3, requiring disposal in a sanitary landfill. The CCLP applied to the highly contaminated

attrition sludge (< 0.250 mm) decreased the PCDD/F content from $x > \text{TH } 4$ to $\text{TH } 3 < x < \text{TH } 4$, which makes it possible to dispose of this treated attrition sludge in a sanitary landfill, reducing costs related to its management.

3.5.3 Operating conditions and mass balance

According to the basic operating parameters presented in [Table 3.2](#), both scenarios 1 and 2 take into account a fixed treatment plant, with a processing capacity of 24 tst/d, during an operation period of 350 d/y, running full time (24 h/d). An efficiency factor of 90 % was used with a factor of safety on equipment sizing of 20 % to be able to adjust operation in case of mechanical breakdowns of equipment. Concerning the market parameters used, they have been defined as follows: an inflation rate of 2 %, an annual interest rate of 5 % and an annual discount rate of 6 %. The capitalization parameters taken into account in this model are a 10-year depreciation period and a 10-year equipment life, as well as a working capital of 15 % of fixed capital costs. In both scenarios, it was considered that all soil fractions, as well as final waste contaminated by inorganic or organic contaminants (e.g. fine soil fraction (< 0.250 mm), attrition sludge) will be transported over a 50 km distance, while the transport distance of the mixed waste (organic and inorganic contaminants) to be sent for thermal desorption was fixed at 500 km. Disposal costs vary from CAD\$ 75 to 600 per ton, depending on the nature of the soil or waste as well as the nature and the level of contaminants.

The soil remediation process comprises: i) a sieving step, ii) an attrition step to treat coarse fractions (> 0.250 mm) and iii) a leaching step of the attrition sludge (< 0.250 mm – Scenario 2 only) according to the different scenarios. The mass and volume balance sheets of inputs and outputs defined for each step are presented in [Fig. 3.4](#). The results of the mass and volume balance sheets showed that 870 kg of the dry coarse fractions (> 0.250 mm) and 130 kg of the dry fine fractions (< 0.250 mm) were recovered at the end of the wet-sieving performed at ambient temperature. This pre-treatment step used 1436 L of fresh water that can be recovered and recirculated without prior treatment (1329 L) for the attrition process, except for the first attrition step that was treated by flocculation-decantation with 0.07 kg of cationic polymer (CMX 123) in order to remove some of the contaminants and organic matter. Subsequently, these treated waters, as well as all the effluents coming from the other attrition steps were recirculated

in the attrition steps. Based on this water consumption/use, approximately 3497 L of fresh water have been used to treat the coarse soil fractions (> 0.250 mm) using five attrition steps followed by a rinsing step in counter-current mode. At the end of the attrition process, 792 kg of dry treated soil, 88.6 kg of dry attrition sludge (< 0.250 mm) and 3460 L of effluents were collected. The attrition sludge generated was separated into two fractions by sieving: i) the coarse attrition sludge (> 0.250 mm), which represent approximately 11 % of the total soil, was sent to the contaminated soil fraction to be treated by attrition, whereas ii) the fine attrition sludge (< 0.250 mm), which represent 8.2 % of the total soil, was identified as HRM in scenario 1 and treated by alkaline leaching in scenario 2. The final step of the process, which consists of treating the fine attrition sludge (< 0.250 mm) by alkaline leaching in the presence of a surfactant, yielded 88.6 kg of dry treated sludge and 914 L of contaminated effluent. Approximately 829 L of these effluents were recycled into the CCLP, while 85 L of leachates from the first leaching step (L1) were subsequently treated by precipitation-decantation followed by an adsorption step on activated carbon to be rejected in the sewers. [Table 3.6](#) presents the mass and volume balance sheets of all inputs and outputs at each stage of the process obtained using the techno-economic software developed. The results of these reports showed an output/input ratio of 100.0 %, 100.4 % and 100.2 % for the sieving, attrition and alkaline leaching steps, respectively.

Table 3.6 Percentage of the ratio outputs/inputs calculated for the different stages of the process (sieving, attrition and alkaline leaching)

Mass and volume balance	Sieving		Attrition		Leaching	
	Volume (L)	Mass (dry kg)	Volume (L)	Mass (dry kg)	Volume (L)	Mass (dry kg)
Inputs	541	1,000	476	877	2,915	2,048
Outputs	541	1,000	476	881	2,915	2,052
Out/In (%)	100.0	100.0	100.0	100.4	100.0	100.2

3.5.4 Costs analysis

The management of soil pollution is a major economic challenge worldwide ([Khalid et al., 2017](#)). There exist several important factors to consider when selecting an appropriated method of a soil remediation, including the site, type of contamination present, remediation objectives, remediation efficiency, cost-effectiveness, time, and public acceptability ([Liu et al., 2018](#)). According to [Khalid et al. \(2017\)](#), cost is the key factor determining the success and practical application of remediation process under field conditions.

[Table 3.7](#) presents the costs, including the direct, indirect and estimated capital costs for a plant with a processing capacity of 7560 tst/yr, related to the removal of As, Cr, Cu, PCP and PCDD/F from the contaminated soil S3 according to the different treatment scenarios 1 and 2.

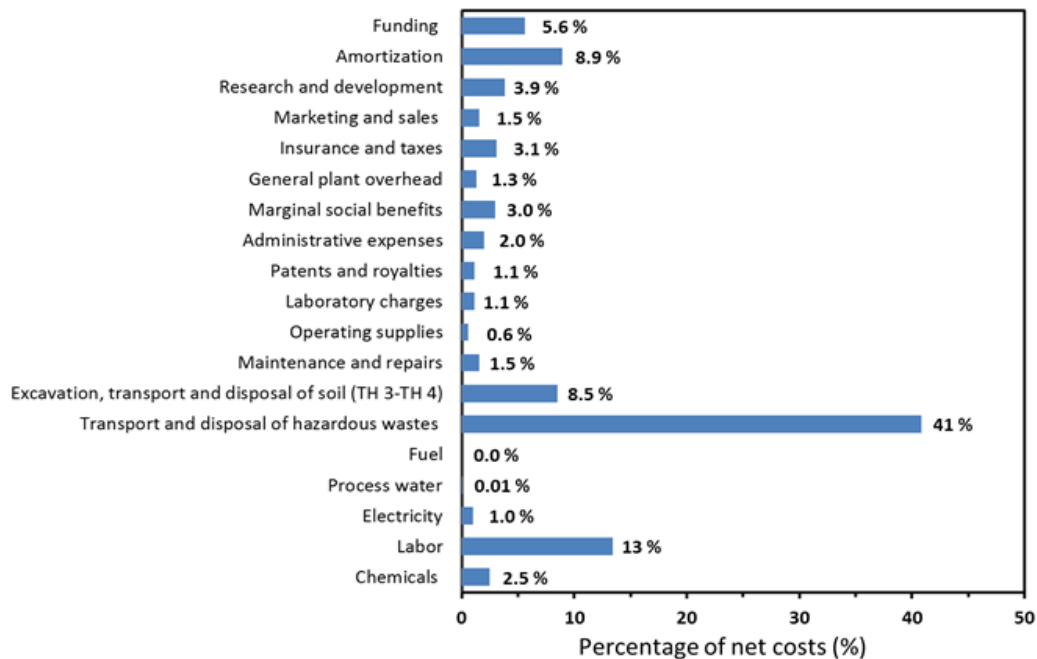
Table 3.7 **Nets costs (CAD\$/t) related to the treatment of soil contaminated by As, Cr, Cu, PCP and PCDD/F**

Soil sample	Scenario 1	Scenario 2	Units
Direct operating costs			
Chemicals			
Sulfuric acid	0.00	1.98	CAD\$/kg
Sodium hydroxide	0.00	9.70	CAD\$/kg
Cationic polymer (CMX123)	0.50	0.50	CAD\$/kg
Surfactant (BW)	10.81	13.3	CAD\$/kg
Activated carbon	0.00	4.60	CAD\$/kg
Labor			
Operating labor	50.50	85.62	CAD\$/h
Operating Supervision	10.10	17.12	% (labor cost)
Utilities			
Electricity	4.43	6.9	CAD\$/kWh
Process water	0.05	0.44	CAD\$/m3
Fuel	0.00	21.58	CAD\$/M Btu
Transport of mixed hazardous wastes (Récupère-sol)	13.52	13.61	CAD\$/tst/km
Excavation and transport of soil (TH 3- TH 4) (\$120/t)	5.50	6.21	CAD\$/tst/km
Disposal of mixed hazardous wastes	170.77	105.39	CAD\$/tst
Disposal of soil (TH 3- TH 4)	33.01	37.23	CAD\$/tst
Maintenance and repairs	6.99	12.89	% fixed capital costs/y
Operating supplies	2.62	4.83	% fixed capital costs/y
Laboratory charges	5.05	8.56	% operating labor
Patents and royalties	5.00	5.00	CAD\$/tst
Total direct operating costs	318.86	355.47	CAD\$/tst
Indirect and General costs			
Administrative expenses	9.09	15.41	% operating labor + supervision
Marginal social benefits	13.33	22.60	% operating labor + supervision
General plant overhead	6.06	10.27	% operating labor + supervision
Insurance and taxes	13.98	25.78	% fixed capital costs/y
Marketing and sales	6.96	8.14	% total costs
Soil sample	Scenario 1	Scenario 2	Units
Research and development	17.40	20.35	% total costs
Amortization	40.19	74.12	CAD\$/tst
Funding	25.28	46.62	CAD\$/tst
Total indirect and capital costs	132.29	223.30	CAD\$/tst
Net costs	451.15	578.76	CAD\$/tst
Thermal desorption cost	600.00	600.00	CAD\$/tst
Profit	148.85	21.24	CAD\$/tst

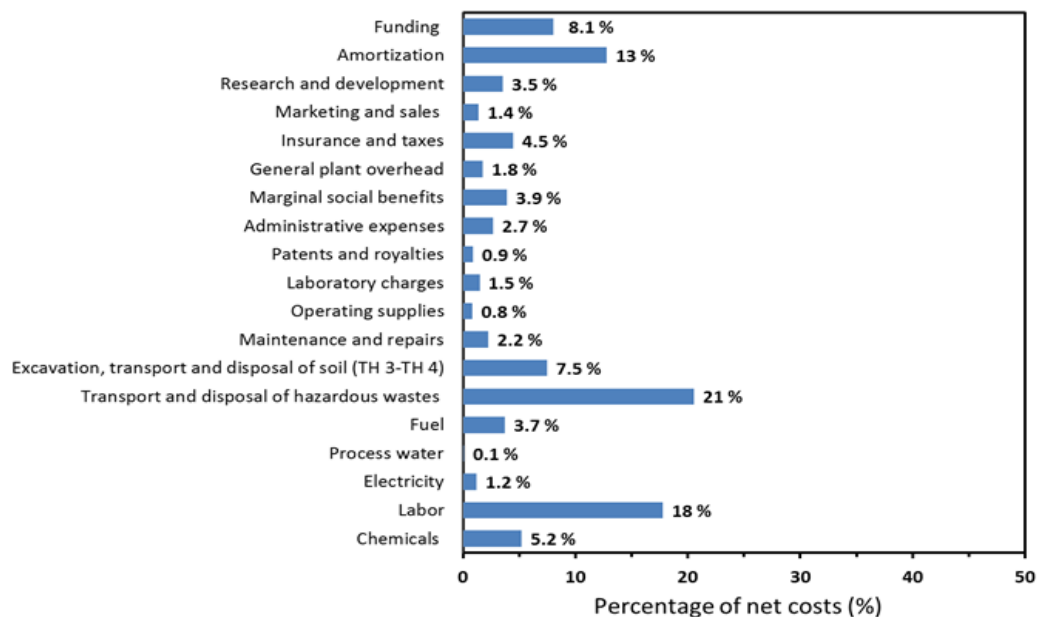
*Scenario 1 (attrition (> 0.125 mm) and disposal of the fine fractions (< 0.125 mm) and attrition sludge (< 0.125 mm); Scenario 2 (attrition (> 0.125 mm) with alkaline leaching of attrition sludge (< 0.125 mm) and disposal of the fine fractions (< 0.125 mm).

The techno-economic assessment of scenario 1 showed that the total costs related to the treatment of coarse fractions (> 0.250 mm) by attrition and the disposal of the fine fraction (< 0.250 mm) of the soil and the attrition sludge (< 0.250 mm) as HRM were estimated at CAD\$ 451/tst. These costs are lower than those estimated for the scenario 2 (CAD\$ 579/tst), which consisted of treating the coarse fractions (> 0.250 mm) by attrition and the fine attrition sludge (< 0.250 mm) by alkaline leaching, while disposing of the fine fraction (< 0.250 mm) as HRM. Considering the thermal desorption cost, which is around CAD\$ 600/tst, a profit of CAD\$ 149/tst and CAN\$ 21/tst was estimated for scenarios 1 and 2, respectively, using the hydrometallurgical process.

Percentages of direct and indirect costs are presented in [Fig. 3.6\(a\)](#) and [\(b\)](#) for scenarios 1 and 2, respectively.



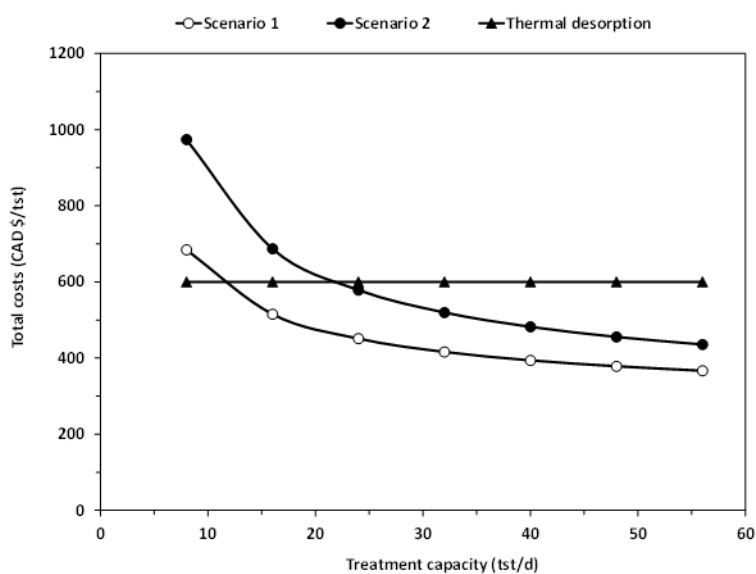
a.



b.

Figure 3.6 **Distribution of the exploitation costs of the two decontamination scenarios: scenario 1 (a.), scenario 2 (b.)**

These results showed that the direct operating costs represent the major part (from 61 % to 71 %) of the net costs related to the treatment of soil contaminated by metal(loid)s and organic compounds. These results also highlight the impact of labor costs, as well as disposal costs associated with mixed waste on the total costs of the process, no matter which scenario is considered. Indeed, labor costs represent 13–18 % of the process costs while transport and disposal costs of hazardous waste (organic and inorganic) represent 21–41 % of the operating costs. But before designing a techno-economic model, it is very important to take into account the plant's processing capacity per year, the equipment service life, as well as the amortization period. The model used in the present study was designed for a fixed plant dealing with large quantities of contaminated soils. Fig. 3.7 shows the results of various simulations that have been performed on different processing capacities ranging from 8 to 56 tst/d.



*Scenario 1: attrition (> 0.125 mm) and disposal of the fine fractions (< 0.125 mm) and attrition sludge (< 0.125 mm); Scenario 2: attrition (> 0.125 mm) with alkaline leaching of attrition sludge (< 0.125 mm) and disposal of the fine fractions (< 0.125 mm).

Figure 3.7 **Exploitation costs depending on the processing capacity of the treatment plant for the two scenarios**

For scenario 1, the results showed that a tonnage equal to or greater than 11 tst/d (3465 tst/yr) is required for the attrition decontamination process to become competitive with thermal desorption, while for scenario 2, a tonnage equal to or greater than 22 tst/d (6930 tst/yr) is required to be competitive. These results also showed the positive impact of increasing the treatment capacity of the treatment plant on the total cost of the process for both scenarios. By increasing the treatment capacity of the plant from 24 to 56 tst/d, it is possible to generate a profit of CAD\$ 84/tst and CAD\$ 143/tst for scenarios 1 and 2, respectively. These results are in accordance with those obtained by [Metahni et al. \(2017\)](#), which demonstrated that an increase the treatment capacities of the decontamination plant to treat different soils polluted by As, Cr, Cu, PCP and PCDD/F from 15,000 tst/yr to 31,500 tst/yr resulted in a reduction in the total costs ranging from US\$ 21/tst to US\$ 69/tst depending on the nature of the contaminated soil and the decontamination process applied. [Pasquier et al. \(2016\)](#) also carried out a technical and economic evaluation of a mineral carbonation process developed to treat raw flue gas issued from an industrial plant. They demonstrated that a variation in the plant treatment capacity had a significant impact on the global cost of the process.

The depreciation period and the equipment service life included in the 10-year model also need to be considered. It is necessary to predict a recurrent tonnage during the entire period of operation of the plant. This would render the total costs of the decontamination process economically and comprehensively more attractive than thermal desorption.

3.6 Conclusion

This study focused on a detailed techno-economic evaluation of a decontamination process applied to sites contaminated by both organic (PCP and PCDD/F) and inorganic (As, Cr and Cu) pollutants. For comparison purposes, two treatment options were considered within this study under the most similar conditions possible: one without leaching of attrition sludge and the other one with alkaline leaching. The technical feasibility of the proposed method for the rehabilitation of a site contaminated by both As, Cr, Cu, PCP and PCDD/F has been successfully demonstrated. Indeed, the results showed that for a plant with a processing capacity of 7560 tst/yr, the attrition of the coarse fractions (> 0.250 mm) alone and the disposal of fine residues (< 0.250 mm) as HRM was much more economic than the process including alkaline leaching of the attrition sludge

(< 0.250 mm). The technical and economic evaluations have shown that this decontamination process could be competitive to other soil decontamination methods already available on the market such as thermal desorption for a plant able to treat 3465 tst/yr for the scenario 1 and 6930 tst/yr for the scenario 2. This opens the door to the economically feasible application of this process into the market for the rehabilitation of contaminated soil.

3.7 Acknowledgements

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and IREQ under grant RDC 463019-14 and the Canada Research Chairs Program.

3.8 References

- APHA, 1999. Standards methods for examination of water and wastewaters. 20th Edition, Washington, DC, USA.
- Befkadu, A.A., Chen, Q., 2018. Surfactant-Enhanced Soil Washing for Removal of Petroleum Hydrocarbons from Contaminated Soils: A Review. *Pedosphere*. 28(3), 383-410.
- Brown, T., 2007. Engineering economics and economic design for process engineers. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida, USA, p. 347.
- CEAEQ, 2011. Détermination des dibenzo-para-dioxines polychlorés et dibenzofuranes polychlorés: Dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse MA. 400-D.F. 1.1. Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Québec, QC, Canada.
- CEAEQ, 2013. Détermination des composés phénoliques: Dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse après dérivation avec l'anhydride acétique MA. 400-Phé 1.0. Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Québec, QC, Canada.
- Chang, M.B., Hsu, Y.C., Chang, S.H., 2018. Removal of PCDD/Fs, PCP and mercury from sediments: Thermal oxidation versus pyrolysis. *Chemosphere* 207,10-17.
- Charlatchka, R., Cambier, P., 2000. Influence of reducing conditions on solubility of trace metals in contaminated soils. *Water Air Soil Pollut.* 118(1-2), 143–168.
- Chauvel, A., 1981. Manual of economic analysis of chemical process: Feasability studies in refinery and petrochemical processes. McGraw-Hill, New York, NY, USA, p. 462.
- Chemical Engineering, 2016. Chemical Engineering Plant Cost Index. <http://www.che.com/pci/>.
- Coudert, L., Blais, J.F., Mercier, G., Cooper, P., Morris, P., Gastonguay, L., Janin, A., Zaviska, F., 2013. Optimization of copper removal from ACQ-, CA-, and MCQ-treated wood using an experimental design methodology. *J. Environ. Eng. Div. ASCE* 139(4), 576-587.
- Fedje, K.K., Strömvall, A.M., 2019. Enhanced soil washing with copper recovery using chemical

- precipitation. *J. Environ. Manag.* 236, 68-74.
- Guemiza, K., Coudert, L., Mercier, G., Tran, L.H., Metahni, S., Blais, J.F., Besner, S., Mercier, G., 2019. Removal of potential toxic inorganic and organic compounds from contaminated soils by alkaline leaching with surfactant. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* 28(5), 513-527.
- Guemiza, K., Coudert, L., Tran, L.H., Metahni, S., Blais, J.F., Besner, S., Mercier, G., 2017a. Optimizing removal of arsenic, chromium, copper, pentachlorophenol and polychlorodibenzo-dioxins/furans from the 1-4 mm fraction of polluted soil using an attrition process. *Environ. Technol.* 38(15), 1862-1877.
- Guemiza, K., Coudert, L., Tran, L.H., Metahni, S., Blais, J.F., Besner, S., Mercier, G., 2017b. Counter-current attrition process (CCAP) to remove metals, pentachlorophenol (PCP), dioxins and furans (PCDDF) from the 1-4-mm fraction of contaminated soil. *Soil Sediment Contamination* 26(6), 636-650.
- Guemiza, K., Coudert, L., Tran, L.H., Metahni, S., Blais, J.F., Besner, S., Mercier, G., 2017c. Influence of soil parameters on the efficiency of the attrition process to remove metals, PCP, Dioxins and Furans from contaminated soils. *Water, Air, & Soil Pollution* 228(12), 466.
- Guemiza, K., Mercier, G., Blais, J.F., 2014. Pilot-scale decontamination of small-arms shooting range soil polluted with copper, lead, antimony, and zinc by acid and saline leaching. *J. Environ. Eng. Div. ASCE*. 141(1), 1943-7870.
- Hedges, J.L., Stern, J.H., 1984. Carbon and nitrogen determination of carbonate-containing solids. *Limnol. Oceanography* 29(3), 657-663.
- Huang, B., Li, Z., Huang, J., Guo, L., Nie, X., Wang, Y., Zhang, Y., Zeng, G., 2014. Adsorption characteristics of Cu and Zn onto various size fractions of aggregates from red paddy soil. *J. Hazard. Mater.* 264, 176-183.
- Jiang, J., Yang, M., Gao, Y., Wang, J., Li, D., Li, T., 2017. Removal of toxic metals from vanadium-contaminated soils using a washing method: Reagent selection and parameter

- optimization. *Chemosphere* 180, 295-301.
- Khalid, S., Shahid, M., Niazi, N.K., Murtaza, B., Bibi, I., Dumat, C., 2017. A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils. *J. Geochem. Explor.* 182, 247-268.
- Kumpiene, J., Nordmark, D., Hamberg, R., Carabante, I., Simanavičienė, R., Aksamitauskas, V.Č., 2016. Leaching of arsenic, copper and chromium from thermally treated soil. *Journal of Environmental Management* 183, 460-466.
- Liu, L., Li, W., Song, W., Guo, M., 2018. Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability. *Sci. Total Environ.* 633, 206-219.
- Mao, X., Jianga, R., Xiaoa, W., Yu, J., 2015. Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review. *J. Hazard. Mater.* 285, 419-435.
- MDDEFP, 2013. Inventory of contaminated sites. Ministry of Sustainable Development, Environment, Wildlife, and Parks, Government of Quebec, Quebec, QC, Canada, 37 p.
- Mercier, G., Blais, J.F., Guemiza, K., Metahni, S., Mercier, G., Chartier, M., Coudert, L., Tran, L.H., Besner, S., 2017. Decontamination process of soils and effluents polluted by inorganic and/or organic contaminants. Canadian patent No. CA 2,961,444.
- Metahni, S., Coudert, L., Chartier, M., Blais, J.F., Mercier, G., Besner, S., 2017. Pilot-scale decontamination of soil polluted with As, Cr, Cu, PCP, and PCDDF by attrition and alkaline leaching. *J. Environ. Eng. Div. ASCE* 143(9), 04017055.
- Metahni, S., Coudert, L., Gloaguen, E., Guemiza, K., Mercier, G., Blais, J.F., 2019. Comparison of different interpolation methods and sequential Gaussian simulation to estimate volumes of soil contaminated by As, Cr, Cu, PCP and dioxins/furans. *Environ. Pollut.* 252, 409-419.
- Pasquier, L.C., Mercier, G., Blais, J.F., Cecchi, E., Kentish, S., 2016. Technical & economic evaluation of a mineral carbonation process using southern Québec mining wastes for CO₂ sequestration of raw flue gas with by-product recovery. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 50, 147–157.
- PCA, 2009. Guidelines for the use, handling and disposal of treated wood. Parks Canada Agency,

- Canada, 25 p.
- Peters, M.S., Timmerhaus, K.D., 1991. Plant design and economics for chemical engineers. 4th Edition, McGraw-Hill, New York, NY, USA.
- Piccolo, A., Spaccini, R., De Martino, A., Scognamiglio, F., di Meo, V., 2019. Soil washing with solutions of humic substances from manure compost removes heavy metal contaminants as a function of humic molecular composition. *Chemosphere* 225, 150-156.
- Qiao, J., Sun, H., Luo, X., Zhang, W., Mathews, S., Yin, X., 2017. EDTA-assisted leaching of Pb and Cd from contaminated soil. *Chemosphere* 167, 422-428.
- Remer, D.S., Chai, L.H., 1990. Design cost factors for scaling-up engineering equipment. *Chem. Eng. Prog.* 86(8), 77-82.
- Reynier, N., 2012. "Décontamination des sols pollués par des métaux, du pentachlorophénol et des dioxines et furanes" (Decontamination of soils polluted by metals, pentachlorophenol and dioxins and furans). Ph.D. thesis, INRS-ETE, University of Quebec, Quebec, 284 p.
- Reynier, N., Blais, J.F., Mercier, G., Besner, S., 2013. Treatment of arsenic-, chromium-, copper and pentachlorophenol-polluted soil using flotation. *Water Air Soil Pollut.* 224(4), 1514-1521.
- Reynier, N., Coudert, L., Blais, J.F., Mercier, G., Besner, S., 2015. Treatment of contaminated soil leachate by precipitation, adsorption and ion exchange. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3(2), 977-985.
- Subramanian, B., 2007. Exploring neoteric solvent extractants: Applications in the removal of sorbates from solid surfaces and regeneration of automotive catalytic converters. Division of research and advanced studies, University of Cincinnati, Cincinnati, Ohio, USA, 82 p.
- Tokunaga, S., Hakuta, T., 2002. Acid washing and stabilization of an artificial arsenic-contaminated soil. *Chemosphere* 46(1), 31-38.
- Ulrich, G.D., 1984. A guide to chemical engineering process design and economics. John Wiley & Sons, New York, NY, USA, p. 472.

- Verbrugge., L.A., Kahn, L., Morton, J.M., 2018. Pentachlorophenol, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzo furans in surface soil surrounding pentachlorophenol-treated utility poles on the Kenai National Wildlife Refuge, Alaska USA. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 19187–19195.
- Xiao, R., Zhang, M., Yao, X., Ma, Z., Yu, F., Junhong, B., 2016. Heavy metal distribution in different soil aggregate size classes from restored brackish marsh, oil exploitation zone, and tidal mud flat of the Yellow River Delta. *Journal of Soils and Sediments* 16(3), 821-830.
- Xiao, Y.F., Liu, G.M., Dong, Y.L., Yin, L.L., 2008. Rapid determination of pentachlorophenol in soil samples. *Yankuang Ceshi* 14(8), 117-119.

4 CHAPITRE 4

Combining sequential Gaussian simulation with linear regressions to develop rehabilitation strategies using an hydrometallurgical process to simultaneously remove metals, PCP and PCDD/F from a contaminated soil

Revue : and Sediment Contamination : An International Journal

Soumis le 4 avril 2020.

Auteurs

Sabrine Metahni Étudiante au doctorat, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-5648, Fax: (418) 654-2600, email: sabrine.metahni@ete.inrs.ca

Lucie Coudert professeure assistante , Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (Institut de Recherche en Mines et Environnement), Université du Québec, 445 Boulevard de l'Université, Rouyn-Noranda, Qc, Canada, J9X 5E4, tel: (819) 762-0971 ext. 2572, Fax: (819) 797-4727, email: lucie.coudert@uqat.ca

Erwan gloaguen Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-2637 Fax: (418) 654-2600, email: erwan.gloaguen@ete.inrs.ca

Lan Huong Tran Associée de recherche, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-2550, Fax: (418) 654-2600, email: lan.huong.tran@ete.inrs.ca

Karima Guemiza Coordinatrice, Centre technologique des résidus industriels en Abitibi-Témiscamingue, 433 boulevard du collège, Rouyn-Noranda, Qc, Canada, J9X 0E1, tel: (819) 762-0931 ext. 1702, Fax: (819) 762- 2071, email : Karima.guemiza@cegepat.qc.ca

Jean-Francois Blais Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-2575, Fax: (418) 654-2600, email: blaisjf@ete.inrs.ca

Guy Mercier Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-2633, Fax: (418) 654-2600, email: Guy.Mercier@ete.inrs.ca

Note

L'étudiante est le premier auteur de cet article. Toutes les manipulations, le traitement des données ainsi que la rédaction ont été effectués par l'étudiante sous la supervision des autres co-auteurs.

Modifications exigées par le comité de lecture de la revue

L'article sera réévalué après avoir effectué les modifications majeures. Les commentaires les plus importants demandaient une amélioration de l'introduction, ainsi qu'une amélioration de la du procédé d'attrition.

4.1 Résumé

Ce travail développe une nouvelle approche pour prédire les performances d'un procédé hydrométallurgique qui permet d'enlever simultanément les métalloïdes, le pentachlorophénol (PCP) et les polychlorodibenzodioxines et furannes (PCDD/F) du sol contaminé. Ce procédé de remédiation consiste en une étape d'attrition appliquée aux fractions grossières ($> 0,250$ mm) du sol et une étape de lixiviation basique appliquée à la fractions fine ($< 0,250$ mm) du sol. Tout d'abord, un modèle de « distribution granulométrique des contaminants - CGD » a été établi à partir des analyses granulochimiques effectuées sur 5 points d'échantillonnage sélectionnés et collectés sur le site contaminé pour estimer les niveaux de contamination métallique et organique (PCP, PCDD/F) dans les fractions grossières ($> 0,250$ mm) et les fractions fines ($< 0,250$ mm) d'un ensemble de 24 échantillons, afin de réduire les coûts d'analyse. Ensuite, la précision du modèle CGD a été évaluée en utilisant la validation croisée pour chaque contaminant dans les deux fractions. Par la suite, le modèle CGD, les simulations séquentielles gaussiennes (SSG) et les régressions linéaires ont été combinés pour prédire la performance du procédé d'attrition appliqué aux fractions grossières ($> 0,250$ mm) du sol et pour prédire la performance du procédé de lixiviation appliqué à la fraction fine ($< 0,250$ mm) du sol pour enlever simultanément l'As, le PCP et les PCDD/F du sol contaminé. Les résultats ont montré que le procédé d'attrition était assez efficace pour réduire les teneurs en contaminants en dessous des normes réglementaires afin de permettre une utilisation industrielle du site réhabilité, sachant que la fraction grossière de ces sols représente en moyenne 84 ± 2 % du sol entier. Cependant, le procédé de lixiviation s'est révélé inefficace pour décontaminer la fraction fine ($< 0,250$ mm) du sol, qui représente en moyenne 14 ± 1 % du sol entier. Ces résultats permettent d'établir la stratégie de réhabilitation la plus adaptée à ce site et fournissent une référence méthodologique pour des études similaires en évaluation de risques.

Mots clés: Site contaminé; métaux lourds; PCDD/F; Simulations séquentielles gaussiennes; Régression linéaire; Prédiction.

4.2 Abstract

This work develops a new approach to predict the performance of a hydrometallurgical process to simultaneously remove metal(loid)s, pentachlorophenol (PCP) and polychlorodibenzodioxins and furans (PCDD/F) from contaminated soil. This remediation process consists of an attrition step applied to the coarse fractions(> 0.250 mm) and an alkaline leaching step applied to the fine fraction (< 0.250 mm). First, a “contaminant granulometric distribution - CGD” model has been established from granulo-chemical analyzes performed on 5 selected sampling points collected from the contaminated site to estimate levels of metallic and organic (PCP, PCDD/F) contamination in the coarse (> 0.250 mm) and fine fractions (< 0.250 mm) of the entire samples (24), in order to reduce analytical costs. Then, the accuracy of the CGD model was evaluated using cross-validation for each contaminant in both fractions. Thereafter, CGD model, sequential Gaussian simulation (SGS) and linear regressions have been combined to predict the performance of attrition process applied to the coarse soil fractions (> 0.250 mm) and to predict the performance of leaching process applied to fine soil fractions (< 0.250 mm) to simultaneously remove As, PCP and PCDD/F from contaminated soil. The results showed that the attrition process was quite effective to remove the contaminants below the regulation standards to allow an industrial use of the rehabilitated site, knowing that the coarse fraction of these soils represents an average of 84 ± 2 % of the entire soil. However, the leaching process has proved ineffective in decontaminating fine fraction (< 0.250 mm), which represents on average 14 ± 1 % of the entire soil. These results make it possible to establish the most suitable strategy for this site and provides a methodology reference for similar studies in risk assessment.

Keywords: Contaminated site; Heavy metals; PCDD/F; Sequential Gaussian simulations; Linear regression; Prediction.

4.3 Introduction

Rapid industrialization and urbanization have exerted tremendous pressure on the environment (Rathna et al., 2018; Zhao et al., 2019). Both organic and/or inorganic contaminants can be found

in industrial contaminated sites (Kumpiene et al., 2016). These contaminants present a real threat to human health and to the ecosystems (Coronas et al., 2016; Huysegoms et al., 2019). The presence of mixed contamination is challenging for their efficient and economic rehabilitation (Bonelli et al., 2017). Treated wood storage sites are often subject to mixed contamination due to the variety of wood preservative agents used in recent decades (Kumpiene et al., 2016). Over the last years, the most commonly used preservative agents were pentachlorophenol (PCP) and chromated copper arsenate (CCA) mainly composed of As, Cr and Cu (Janin et al., 2011; Verbrugge et al., 2018). Commercial PCP mixtures used to treat wood are known for containing impurities such as the PCDD/F (Verbrugge et al., 2018). Recently, a new Cu-based preservative formulation, without Cr and As, have been introduced into the treated wood market. These agents are expected to have a much lesser environmental impact when compared to heavy-metal containing formulations (Kartal et al., 2015). However, the inappropriate management and/or disposal of treated wood led to heterogeneous soil contamination by As, Cr, Cu, PCP and PCDD/F (Metahni et al., 2017). Currently, the chosen approaches for this type of contamination are limited to excavation, thermal desorption followed by stabilization/solidification to immobilize the inorganic contaminants (Harbottle et al., 2007), or excavation followed by landfill in a secure site (Fedje and Strömvall, 2019). During the last few years, several studies have been conducted to simultaneously remove inorganic and/or organic compounds from contaminated soil using biological, physical and/or chemical processes (Mouedhen et al., 2018; Reynier et al., 2015). Among the physical treatment processes developed, the attrition process is the most commonly used technology to remove both organic and inorganic contaminants (Bisone et al., 2013; Metahni et al., 2017).. Indeed, the attrition process creates collisions and abrasions between particles themselves, the impeller, the attrition cell walls and the deflectors causing scrubbing, scouring, and particle disintegration as well as removing of the thick films containing the contaminants around the particles soil by abrasion. This allows to that released the contaminants and to concentrated them into the fine fraction called attrition sludge (Jiang et al., 2009; Jobin et al., 2015). Several parameters can influence the efficiency of the attrition processes such as the nature and the initial concentrations of contaminants, the pulp density (PD), the temperature (T), the number of attrition steps, the concentration of a surfactant, the retention time and the

stirring mode and speed (Stražičar and Sešelj., 1999). Recently, [Guemiza et al. \(2018\)](#) have evaluated the influence of the soil parameters (particle size, initial contamination level, etc.) on the performances of an attrition process to remove As, Cr, Cu, PCP PCDD/F from the coarse fraction (> 0.250 mm) of contaminated soils. According to the results, the attrition process which included five attrition steps (cocamidopropyl betaine [BW] = 2 % (w.w⁻¹), T = 25°C, PD = 40 % (w.w⁻¹), t = 20 min) followed by one rinsing step (PD = 40 % (w.w⁻¹), T = 25°C) allowed an efficient removal of both PCP and PCDD/F from the coarse fraction of contaminated soil, despite the nature of the soil (granulometric distribution, pH, organic matter and diverse industrial origin). The results showed also that the amounts of removed contaminants were significantly correlated (p-value < 0.05 , $R^2 = 0.96$) with the initial amounts of PCP and PCDD/F, regardless of the particle size of the soils studied. [Guemiza et al. \(2019\)](#) have also evaluated the influence of initial contaminant levels on the performance of a leaching process including three leaching steps (pulp density (PD) = 10 % (w.w⁻¹), [BW] = 3 % (w.w⁻¹), [NaOH] = 0.85 M, t = 2 h and T = 80°C) followed by two rinsing steps (PD = 10 % (w.w⁻¹), T = 20°C, t = 15 min) to remove organic (PCP, PCDD/F) and inorganic (As, Cr, Cu) contaminants from the fine fractions (< 0.250 mm) of various contaminated soils. The results showed a good performance of the leaching process used to simultaneously remove PCP (96–98 %) and PCDD/F (57–81 %). These results also highlighted that the initial concentration of PCP and PCDD/F slightly influenced the performance of the leaching process. Therefore, it is important for the management of contaminated sites, to develop appropriate rehabilitation strategies based on the contamination levels of soils ([Metahni et al., 2020](#)).

In contaminated sites, the extent and level of the potential contamination should be as precise as possible, without any doubt ([Pannecoucke et al., 2019](#); [Xie et al., 2011](#)). This is an essential condition for environmental management and decision-making ([Boudreault et al., 2016](#); [Chen et al., 2019](#)). Therefore, accurate interpolation of the contaminant at unsampled locations is needed for better planning and management of contaminated sites ([Bhunia et al., 2018](#)). Over the last years, modeling spatial uncertainty of contaminated sites through geostatistics has gained significant importance. Indeed, geostatistical methods based on estimation as well as on simulation are widely used for making predictions at unsampled locations and to estimate the

volumes of soil whose concentrations exceed a regulatory criterion (Boudreault et al., 2016; Lin et al., 2016; Metahni et al., 2019). Previous studies in many contaminated sites showed that volumes excavated and/or remediated during sites decontamination projects significantly exceeded the correct contaminated soil volumes (RECORD, 2013). In recent years, geostatistical simulation, such as sequential Gaussian simulation (SGS) and sequential indicator simulation (SIS) has been popularly applied in contaminated site characterization (Lin et al., 2001; Qu et al., 2013). Unlike kriging, the simulation approaches reproduce the variance and variogram of the data which is critical when applying cut-off like in contaminated volume estimation (Juang et al., 2004). More recently, the application of SGS to describe the spatial distribution and to estimate the volumes of soils contaminated with As, Cr, Cu, PCP and PCDD/F has already been demonstrated by Metahni et al. (2019). A techno-economic assessment of an hydrometallurgical process to simultaneously remove metals, PCP and PCDD/F has also been carried out by Metahni et al. (2020). However, further research is needed because there is no study on using SGS combined with linear regressions to predict the efficiency of a decontamination process serving as a tool for decision making and for the contaminated soil risk assessment.

The main objectives of this study are: (1) to establish linear regressions from granulo-chemical analyses to predict the initial content of both organic (PCP, PCDD/F) and inorganic contaminants (As, Cr, Cu) in the coarse fractions (> 0.250 mm) and in the fine fractions (< 0.250 mm) from contaminated soil to reduce analytical costs of characterization phases; (2) to combine the output of the multiple realizations generated by SGS with linear regressions in order to predict the performance of a hydrometallurgical process to simultaneously remove metal(loid)s, PCP and PCDD/F from contaminated site; (3) to develop a protocol which allows to predict the applicability of physical and/or chemical process, which will serve as a tool for other contaminated site management projects.

4.4 MATERIAL AND METHODS

4.4.1 Study site and soil sampling

Twenty four soil samples used in this study were collected at 0-0.15 m depth from an industrial site named S3, for confidentiality reasons, to perform the SGS ([Metahni et al., 2019](#)). The study site is about 375 m² in area. The geology, observed on the site, indicates the presence of an embankment (gravel) above a natural soil (clayey silt). A history survey of the site revealed that the heterogeneous soil contamination by As, Cr, Cu, PCP and PCDD/Fs was the result of storage of treated wood. Thereafter, composite soil samples (B1, B2, B3, B4 and B5) have been prepared in order to reduce the cost of granulo-chemical characterization and to perform the treatability tests of the attrition and alkaline leaching process.

Contamination thresholds exist for a wide range of contaminants (heavy metals, metalloids and organics). [Table 4.1](#) presents the different thresholds (TH) defined for each contaminant (As, Cr, Cu, PCP and PCDD/F) that were used in contaminated site characterization. These threshold values (TH1, TH2, TH3 and TH4) have been defined according to the regulatory criterion of industrialized countries, depending on the intended use of the site once rehabilitated.

Table 4.1 **Thresholds (TH) defined for decision making regarding contaminated soil fractions**

Contaminants	Inteded use	As	Cr	Cu	PCP	PCDD/F
		(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(ng TEQ*.kg ⁻¹)
TH1	Agricultural	6	85	40	0.1	-
TH2	Residential	30	250	100	0.5	15
TH3	Industrial	50	800	500	5	750
TH4	Landfilling	250	4,000	2,500	74	5,000

*TEQ : toxic equivalency.

4.4.2 Analytical methods

Several parameters were used to characterize the contaminated soil samples collected on the industrial site. The pH was determined using a pH-meter (Accumet Research AR25 Dual Channel pH/Ion meter, Fischer Scientific Ltd., Nepean, Canada) equipped with a double junction Cole-Parmer electrode with an Ag/AgCl reference cell according to the method described by the Quebec Expertise Center for Environmental Analysis (CEAEQ) (MA. 100 - pH 1.1) ([CEAEQ, 2014](#)). Organic matter content was analyzed according to CEAEQ method (MA. 1010 – PAF 1.0) ([CEAEQ, 2003](#)). Metal(loid) analyses were performed in triplicate in our laboratories using an inductively coupled plasma - atomic emission spectroscopy (ICP-AES) (Varian, Mississauga, ON, Canada) after partial digestion performed according to the Method 3030I ([APHA et al., 1999](#)). For each series of experiments, the analytical results were controlled using certified soil samples (CNS 392-050, PQ-1, lot # 7110C513, CANMET, Canadian Certified Reference Materials Project (CCRMP)) and certified standard solutions (Multi-elements standard, Catalogue No.C00-061-403, SCP Science, Lasalle, QC, Canada).

PCP analysis was performed in triplicate according to the CEAEQ method MA. 400 – Phe. 1.0 (CEAEQ, 2013) using a gas chromatography coupled with mass spectroscopy (GC-MS) (Perkin Elmer, model Clarus 500, column type RXi-17, 30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m). Contaminants present in soil samples were extracted using Soxhlet extraction in the presence of methylene chloride (300 mL), followed by liquid/liquid extraction using sodium hydroxide (20 g.L⁻¹). Then, a derivatization step of PCP was performed overnight using anhydrous acetate and carbonate calcium. Finally, PCP-acetates were extracted from the aqueous solution using methylene chloride. Certified soil samples (CMR 143, BNAs-Sandy Loam) were also analyzed to confirm the adequacy of the extraction and analytical methods. Internal and recovery standards were also used to follow the behaviour of PCP during the preparation and/or analysis steps.

The analysis of the 17 toxic congeners of PCDD/F was done in our laboratories according to the CEAEQ method MA. 400-D.F. 1.1. (CEAEQ, 2011) using GC-MS (Thermo Scientific, model Trace 1310 Gas Chromatograph coupled with mass spectrometer detector ISQ, column type ZB Semi-volatile, 60 m x 0.25 mm x 0.25 μ m). In order to validate the PCDD/F analysis method and results, recovery standards were used and some samples were sent to accredited laboratories for analyses checking.

4.4.3 Attrition and leaching processes

In this study, the attrition process was applied to the coarse fractions (> 12, 4–12, 1–4, and 0.250–1 mm) of soil contaminated by As, PCP and PCDD/F, which represented an average value of 84 ± 2 % of entire soil. The attrition process is composed of five attrition steps ([BW] = 2 % (w.w⁻¹), T = 25°C, PD = 40 % (w.w⁻¹), and t = 20 min), followed by a rinsing step (T = 25°C, PD = 40 % (w.w⁻¹)) (Guemiza et al., 2017a). Attrition process were performed using a stainless reactor with a capacity 10 L equipped with internal baffles in triplicates. For each attrition step, 4 kg of coarse fraction (> 12, 4–12, 1–4, and 0.250–1 mm) were mixed with tap water during 20 min using a mechanical stirrer (Light EV1 P25, AXFLOW, New York, NY, USA) and a stainless-steel axial propeller (6 cm diameter). Agitation was set at 1,700 rotations per minute (rpm). This process generates an attrition sludge, which is separated from the pulp and treated soil by sieving on different sieves depending on the size of the fraction to be treated and then by flocculation-decantation. The leaching process was applied to the fine fraction (< 0.250 mm) of the studied

soil, which represented an average value of $14 \pm 1 \%$ of entire soil. The leaching process is composed of three leaching steps carried out in the presence of a surfactant (PD = 10 % (w.w⁻¹), [BW] = 3 % (w.w⁻¹), [NaOH] = 0.85 M, T = 80°C, and t = 2 h) followed by two rinsing steps with clean water (PD = 10 % (w.w⁻¹), T = 80°C, and t = 15 min). Fig.1 presents the detailed flowsheet of the leaching and attrition process applied to the different soil fractions. Following each leaching step, the solid/liquid separation was carried out by centrifugation. The operating parameters of the leaching process were previously optimized using a Box-Behnken design by [Mercier et al. \(2016\)](#). The leaching process were carried out in 10 L-capacity reactors made of stainless and equipped with internal baffles. The leaching steps were performed in triplicate with 2 kg of soil fraction (< 0.250 mm) and a mechanical agitation was set at 1,500 rpm.

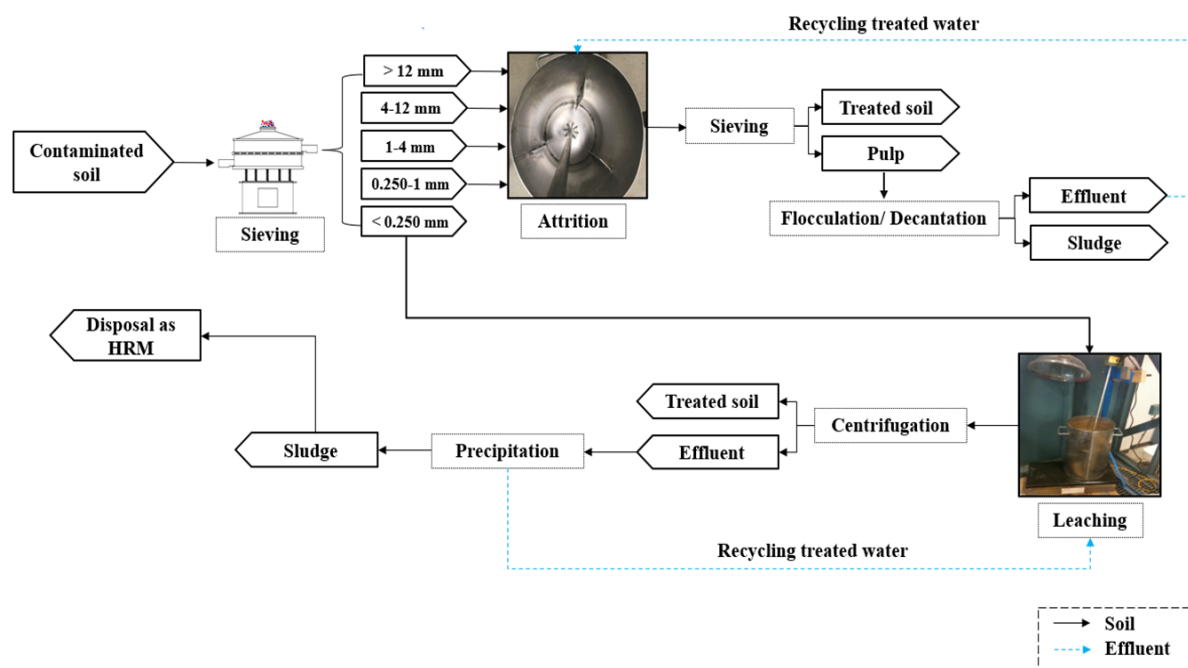


Figure 4.1 Flowsheet of the leaching and attrition process applied to the different soil fractions

4.4.4 Data analysis

4.4.4.1 Prediction of the content of the initial contaminants in the soil fractions

In order to predict the initial content of As, PCP and PCDD/F in the two recombined fractions (> 0.250 mm) and (< 0.250 mm) of the different soil samples (B1, B2, B3, B4 and B5). The

measured contaminant contents $[M_i]$ in the coarse soil fractions $F_{(>0.250\text{ mm})}$ and in the fine soil fraction $F_{(<0.250\text{ mm})}$ were then calculated separately for each soil sample according to the equations Eq. (4.1) and Eq. (4.2), respectively.

$$\text{Équation 4.1} \quad [M_i]_{F_{>0.250\text{ mm}}} = \sum_{i=1}^n \frac{[M_i]_{F_i} * \text{mass proportion of } F_i}{\text{Mass proportion of entire soil}}$$

$$\text{Équation 4.2} \quad [M_i]_{F_{<0.250\text{ mm}}} = \frac{[M_i]_{F_{<0.250\text{ mm}}} * \text{mass proportion of } F_{<0.250\text{ mm}}}{\text{Mass proportion of entire soil}}$$

In the Eq. (4.1), measured contaminant contents $[M_i]$ (mg.kg^{-1} or ng TEQ.kg^{-1}) in the coarse soil fractions ($F_{>0.250\text{ mm}}$) for each soil is the ratio of the summation over all the possible $[M_i]$ (mg.kg^{-1} or ng TEQ.kg^{-1}) in each soil fraction F_i ($>12, 4-12, 1-4, 0.250-1\text{mm}$) multiplied by the mass proportion of the corresponding F_i (%) divided by the mass proportion of the entire soil (%), where n represents sample numbers. While, the $[M_i]$ (mg.kg^{-1} or ng TEQ.kg^{-1}) in the fine soil fraction ($F_{<0.250\text{ mm}}$) presented in the Eq. (4.2) has been calculated by multiplying the $[M_i]$ (mg.kg^{-1} or ng TEQ.kg^{-1}) in the fine fraction ($F_{<0.250\text{ mm}}$) for each sample point by the mass proportion of the $F_{<0.250\text{ mm}}$ (%), divided by the mass proportion of the entire soil (%).

Subsequently, percentages of different contaminants (% C) in the coarse soil fractions ($F_{>0.250\text{ mm}}$) and in the fine soil fraction ($F_{<0.250\text{ mm}}$) of the different soils were determined separately by dividing the measured contaminants content $[M_i]$ on the fraction F_i ($>0.250\text{ mm}$ or $<0.250\text{ mm}$) by the measured contaminants content in the entire soil, multiplied by 100 according to Eq. (4.3).

$$\text{Équation 4.3} \quad \% C_{(F_{>0.250\text{ mm}} \text{ or } F_{<0.250\text{ mm}})} = \frac{[M_i]_{F_i} (>0.250\text{ mm or } <0.250\text{ mm})}{[M_i]_{\text{Entire soil}}} * 100$$

The percentage of each contaminant (As, PCP and PCDD/F) in the recombined coarse soil fractions ($F_{> 0.250 \text{ mm}}$) and in the fine soil fraction ($F_{< 0.250 \text{ mm}}$) of the different soils studied are presented in [Table 4.2](#).

Table 4.2 Mass proportions, As, PCP and PCDD/F contents and percentages of contaminants in the recombined coarse fractions (> 0.250 mm) and in the fine fraction (< 0.250 mm) of the different soils studied

Soil sample	Mass proportion (% w/w)	As		PCP		PCDD/F	
		(mg.kg ⁻¹)	(%)	(mg.kg ⁻¹)	(%)	(ng TEQ.kg ⁻¹)	(%)
B1							
> 0.250 mm	85.0	10.1	37.0	2.95	50.0	1,941	51.0
< 0.250 mm	13.7	16.9	63.0	2.96	50.0	1,884	49.0
Entire soil	98.7	27.0	100	5.91	100	3,825	100
B2							
> 0.250 mm	85.0	10.1	41.0	2.79	29.0	2,328	42.0
< 0.250 mm	14.0	14.6	59.0	6.83	71.0	3,258	58.0
Entire soil	99.0	24.7	100	9.60	100	5,586	100
B3							
> 0.250 mm	81.0	10.2	47.0	3.93	43.0	3,304	47.0
< 0.250 mm	13.5	11.4	53.0	5.24	57.0	3,654	53.0
Entire soil	94.5	21.6	100	9.18	100	6,959	100
B4							
> 0.250 mm	83.0	14.2	45.0	13.4	64.0	3,342	52.0
< 0.250 mm	16.0	17.3	55.0	7.61	36.0	3,051	48.0
Entire soil	99.0	31.5	100	21.0	100	6,393	100
B5							
> 0.250 mm	87.0	20.5	39.0	1.36	20.0	3,513	47.0
< 0.250 mm	13.0	31.6	61.0	5.42	80.0	3,914	53.0
Entire soil	100	52.1	100	6.78	100	7,427	100

Finally, to predict the initial contaminants' content [P_i] in the fraction F_i (> 0.250 or < 0.250 mm) for each soil sample studied, a “contaminant granulometric distribution - CGD” model had been established between measured contaminants contents [M_i] in F_i multiplied by the percentages of different contaminants (% C) and the mass proportion of the fraction F_i using Eq. (4.4).

$$\text{Équation 4.4} \quad [P_i]_{F_i (> 0.250 \text{ mm or } < 0.250 \text{ mm})} = \frac{[M_i]_{F_i} * (\% C)_{F_i}}{\text{Mass proportion } F_i}$$

Afterwards, the accuracy of the CGD model was tested by cross-validation on five sample points. These sample points were chosen according to the history of the site. These sampling points are not numerous due to the small area of the study site which is 375 m², due to the cost of analysis of PCDD/F which is very high and so that the tool developed can be used for other decontamination companies with reasonable sampling costs. The parameters of mean error (ME), mean relative error (MRE) and root mean squared error (RMSE) were calculated using Eq. (4.5), Eq. (4.6) and Eq. (4.7), respectively.

$$\text{Équation 4.5} \quad ME = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (M_i - P_i)$$

$$\text{Équation 4.6} \quad MRE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{M_i - P_i}{M_i}$$

$$\text{Équation 4.7} \quad RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (M_i - P_i)^2}{n}}$$

Where M_i and P_i are the measured and predicted contaminant contents of the sample; i , and n are sample numbers.

If $ME < 0$, then it indicates that the predicted contaminant content is larger than the measured contaminant content; otherwise, the predicted contaminant content is smaller than the measured value. While, MRE and RMSE were carried out to assess the performance quality of the models, which can determine the models' accuracy. Coefficient of determination (R^2) between measured and predicted contaminant contents was also computed. Ideal values of MRE and RMSE are zero (Sun et al., 2019), while the ideal value of the correlation coefficient is 1. The cross-validation was performed using R statistical software.

After cross-validation, the CGD-model has been combined with the outputs of the 300 realizations generated by sequential Gaussian simulations (SGS) carried out by Metahni et al. (2019) on the same site and contaminants. These SGS were originally generated from 24

exploration holes (1m x 1m each) taken from the same site at a depth of 0 to 0.15 m on a grid of (15m x 25 m). The As, PCP and PCDD/F analyzes of the 24 sample points used for SGS were performed on the entire soil. By using a gaussian transformed data set, an experimental, an omni-directional semi-variograms of As, PCP and PCDD/F have been calculated and then modelled. Semi-variograms of contaminants have been modeled following a model composed of two structures, nugget effect and spherical model (Metahni et al., 2019). In particular, Three parameters of a semivariogram were analysed, namely a nugget effect (C0) that is related to the micro-scale variation or measurement error, whereas a sill (C0+C) represents a total variability of measured value, a range (R) of correlation corresponds to the maximum distance at which the measured values are still spatially correlated. In this study, the predictions of the initial contents for each contaminant [C] (As, PCP and PCDD/F) in the two fractions F_i (> 0.250 mm and < 0.250 mm) were carried out for the 300 SGS according to the Eq. (4.8).

Équation 4.8
$$[P_i]_{300\text{ SGS}} = \frac{[M_i]_{\text{entire soil}} * \text{average } C(\%)_{F_i}}{\text{average mass proportion}(\%)_{F_i}}$$

In this Eq. (4.8), $[M_i]$ of entire soil represents the initial contaminants' content of As, PCP and PCDD/F measured in the entire soil. These $[M_i]$ are multiplied by the average of the percentage of different contaminants present in the fraction F_i (> 0.250 mm or < 0.250 mm), divided by the average of the mass proportion of the fraction F_i (> 0.250 mm or < 0.250 mm), which are presented in Table 4.2.

4.4.4.2 Prediction of attrition and leaching process performances

In order to predict the performances of the process developed to rehabilitate the contaminated site under study, the output of the multiple realizations (300 realizations) generated by SGS for each contaminant was combined with the linear regressions which have been established by Guemiza et al. (2017a) and Guemiza et al. (2019) to predict the performance of the attrition process (> 0.250 mm) and to predict the performance of the leaching process (< 0.250 mm). Indeed, in a previous study done on the same contaminated site, Guemiza et al. (2017a) and Guemiza et al. (2019) have studied the correlation between the amounts of contaminant

removed (y) and the initial amounts (x) ($y = a x$) of the different contaminants (As, PCP and PCDD/F). The results of these studies have highlighted equations that allow to estimate the amounts of As, PCP and PCDD/F that can be removed from the coarse soil fractions (> 0.250 mm) using attrition process and that allows to estimate the amounts of both contaminants that can be removed from the fine soil fraction (< 0.250 mm) using leaching process. In this study, the predictions of the performance of the attrition and leaching processes were performed respectively according to the [Eq. \(4.9\)](#).

Équation 4.9 $[P_i]_{300\text{ SGS after treatment}} = [P_i]_{300\text{ SGS } F_i} * a_{F_i}$

Where $[P_i]_{300\text{ SGS } F_i}$ are the results of the [Eq. \(4.8\)](#) multiplied by « a » which represents the linear coefficients determined by [Guemiza et al. \(2017a\)](#) and [Guemiza et al. \(2019\)](#). Knowing that « a » is estimated at 0.574, 0.772 and 0.652 respectively for As, PCP, PCDD/F in the coarse soil fraction (> 0.250 mm) and « a » is estimated at 0.688, 0.974 and 0.745 respectively for As, PCP, PCDD/F in the fine soil fraction.

The routines used for the predictions of this study were coded under Matlab. These predictions have been used to estimate the volumes of contaminated soil samples whose concentration exceeds a regulatory criterion, to calculate the probabilities of exceeding regulatory criteria. In our case, it is important to estimate the volumes of contaminated soil whose concentrations are between TH3 and TH4 and whose concentrations exceeds the TH4 defined in [Table 4.1](#). This allows not only to predict the effectiveness of the attrition and leaching processes but also to establish the best rehabilitation strategy for this site based on the results.

4.5 RESULTS AND DISCUSSION

4.5.1 Soil characteristics

Table 4.3 presents the concentration of both organic (PCP and PCDD/F) and inorganic (As, Cr and Cu) contaminants measured in each soil fraction (>12, 4–12, 1–4, 0.250–1, and <0.250 mm) of the five different soils studied.

Table 4.3 Concentrations of contaminants (As, Cr, Cu, PCP and PCDD/F) measured in the different soil fractions from five different soils samples studied

Soil sample	Fraction	As (mg.kg ⁻¹)	Cr (mg.kg ⁻¹)	Cu (mg.kg ⁻¹)	PCP (mg.kg ⁻¹)	PCDD/F (ng TEQ.kg ⁻¹)
B1	> 12 mm	5.7	7.4	47	0.9	612
	4-12 mm	7.9	18	57	4.0	1,130
	1-4 mm	14	27	45	1.1	1,795
	0.250-1 mm	16	24	70	7.6	5,025
	< 0.250 mm	122	97	162	21.3	13,570
B2	> 12 mm	8.7	13	53	1.9	713
	4-12 mm	7.5	25	62	4.2	1,180
	1-4 mm	14	30	46	2.9	2,795
	0.250-1 mm	15	23	73	3.4	5,200
	< 0.250 mm	103	92	156	48.3	23,040
B3	>12 mm	5.2	11	46	2.8	1,220
	4 mm-12 mm	10	19	64	6.2	1,690
	1- 4 mm	13	28	47	5.1	3,130
	0.250-1 mm	16	24	73	2.8	8,970
	< 0.250 mm	80	76	129	36.7	25,580
B4	>12 mm	13	8.9	42	5.3	970
	4 mm-12 mm	11	26	59	15	2,970
	1-4 mm	21	31	61	13	3,805
	0.250-1 mm	19	26	84	26	6,575
	< 0.250 mm	107	96	182	47.1	18,875
B5	>12 mm	10.5	28.3	47.9	0.3	1,450
	4 mm-12 mm	20.4	26.2	52.7	0.5	2,213
	1-4 mm	32.7	38.8	88.4	1.3	5,345
	0.250-1 mm	32	33.3	91.1	4.1	7,741
	< 0.250 mm	243	192	312	41.7	30,110

As shown in Table 4.3, the five different soils have different contamination levels ranged from 5.2 to 243 mg As.kg⁻¹, from 7.4 to 192 mg Cr.kg⁻¹, from 42 to 312 mg Cu.kg⁻¹, from 0.3 to 48.3 mg PCP.kg⁻¹ and 612 to 30,110 ng TEQ PCDD/F.kg⁻¹. For all the soils, the finest fraction (< 0.250 mm) is the most heavily contaminated by As (TH3 < x < TH4), PCP (TH3 < x < TH4) and PCDD/F (> TH4). Indeed, the fixation of contaminants to fine particles is preferred due to their large surface area (Subramanian, 2007). The results also highlighted that the PCP contamination was very heterogeneous in the different fractions of the five soil samples, especially for B3 and B4. High contamination of PCDD/F, exceeding TH4 has been detected in the coarse fractions (0.250-1 mm) and in fine fraction (< 0.250 mm) of different soil samples. Fig. 4.2 presents the mass proportion of the different soil fractions for each soil studied.

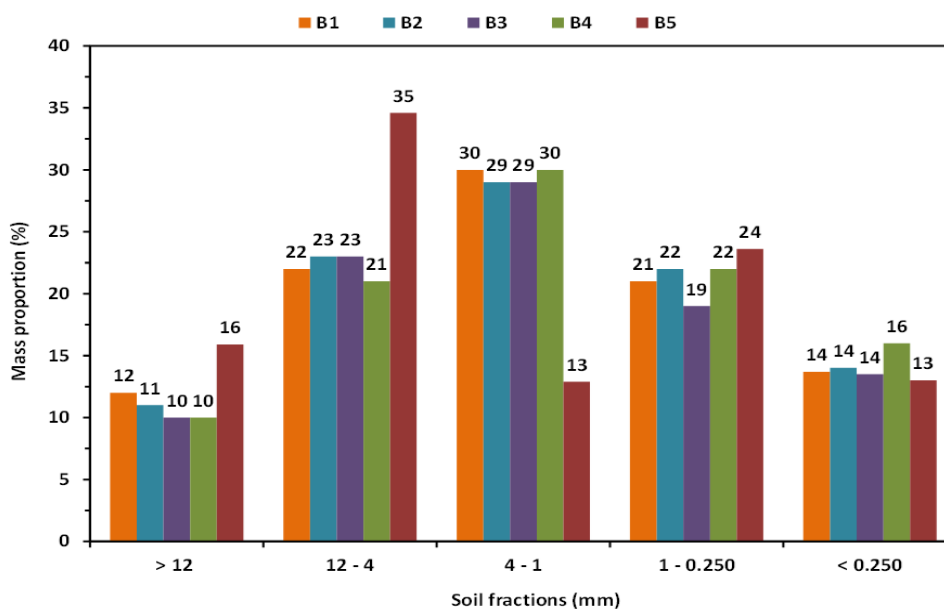


Figure 4.2 Mass proportion of the different fractions (>12, 4-12, 1-4, 0.250-1 and <0.250 mm) of the soils B1, B2, B3, B4, B5

The results showed important differences between the mass proportion of the different soil fractions, which varied from 10 to 16 %, from 21 to 35 % , from 13 to 30 %, from 19 to 24 % and from 13 to 16 % for the >12, 4–12, 1–4, 0.250–1, and < 0.250 mm soil fractions, respectively. Indeed, the coarse fraction (> 0.250 mm) represented the majority of the soils with proportions ranging from 81 to 87 % with an average value of 84 ± 2 %, whereas fine fraction (< 0.250 mm) only represented between 13 and 17 % of the entire soils with an average value of 14 ± 1 % (Table 4.2). It is noticeable that all soil samples studied had a neutral pH (7.0–7.2). The inorganic content measured in the different soil samples was relatively low with a variation between 0.05 and 0.48 %. The organic content measured of the soil samples B1, B2, B3, B4 and B5 was estimated at 0.35 %, 0.42 %, 0.45 %, 0.57 % and 0.59 %, respectively. Previous studies showed that the performances of decontamination processes might be influenced by the initial level of contaminants as well as other soil characteristics (Guemiza et al., 2017a, b, 2019). Therefore, an adequate characterization of the initial concentration of the different soil fractions to be treated is required to determine the best strategy of rehabilitation. However, such exhaustive characterization can be quite expensive, so, it might be of interest to determine relationship between the concentration of contaminants on the entire soil sample and their distribution in the coarse and fine fractions to reduce analytical costs.

4.5.2 Cross-validation of the CGD model

In contaminated site characterization, the quantification and minimization of uncertainty rely strongly on the quality, the quantity and the location of concentration measurements (Boudreault et al., 2016). However, due to high costs related to PCDD/F analysis and to the long period of time required to realize them, only a small number of samples can be analyzed (Bhunja et al., 2018). According to Sun et al. (2019), the model's performance quality is defined according to the R^2 between the measured and predicted values, MRE and RMSE. Lower RMSE value and greater R^2 indicate a better performance of the model (Sun et al., 2019). In this study, a better performance of the model makes it possible to have good predictions of the initial contaminant levels in the fine (<0.250 mm) coarse (>0.250 mm) fractions of the contaminated site and therefore to avoid errors in the characterization and in the quantification of pollution, which can have serious consequences for both health and rehabilitation costs.

In this study, as shown in Eq. (4.4), a CGD model was established from the granulo-chemical analysis of the sampled soils (5) between the measured contaminant contents $[M_i]$ in the soil fraction $F_i(> 0.250 \text{ mm or } < 0.250 \text{ mm})$, the percentages of different contaminants (% C) and the mass proportion of the fraction F_i presented in Table 4.2. Cross-validation was used to test the accuracy of this prediction model for each contaminant (As, PCP, and PCDD/F), separately, in the coarse fractions ($> 0.250 \text{ mm}$) and in the fine fraction ($< 0.250 \text{ mm}$). This approach is widely used in geostatistics to assess the goodness and precision of models of local uncertainty (Horta et al., 2015). Based on the measured values of the contaminants, the model's performance quality atested according to the R^2 between the measured and predicted values, MRE and RMSE. Lower RMSE value and greater R^2 indicate a better performance of the model (Sun et al., 2019).

The statistical analysis showed that the ME of all contaminants in both fractions was less than zero, indicating that their predicted values were higher than the measured values (Table 4.4).

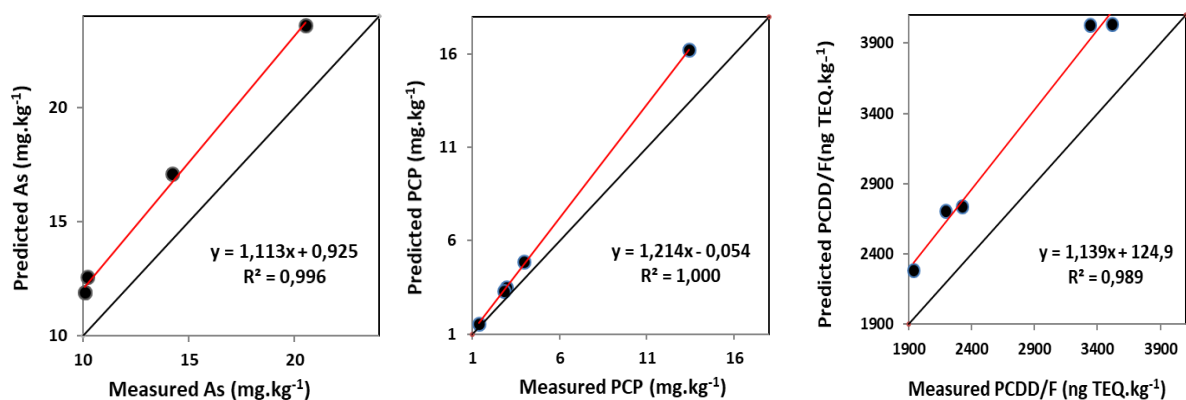
Table 4.4 Cross-validation results of CGD-models

Parameters	p-value	R^2	ME	MRE	RMSE
> 0.250 mm					
As	$1.48 \cdot 10^{-3}$	0.99	-2.40	-0.19	2.46
PCP	$1.06 \cdot 10^{-6}$	0.99	-0.99	-0.02	1.36
PCDD/F	$4.64 \cdot 10^{-4}$	0.98	-496	-0.19	509
< 0.250 mm					
As	$4.04 \cdot 10^{-6}$	0.99	-1.74	-0.27	2.37
PCP	0.251	0.40	-12.5	-0.19	27.2
PCDD/F	$3.23 \cdot 10^{-4}$	0.99	-418	-0,02	684

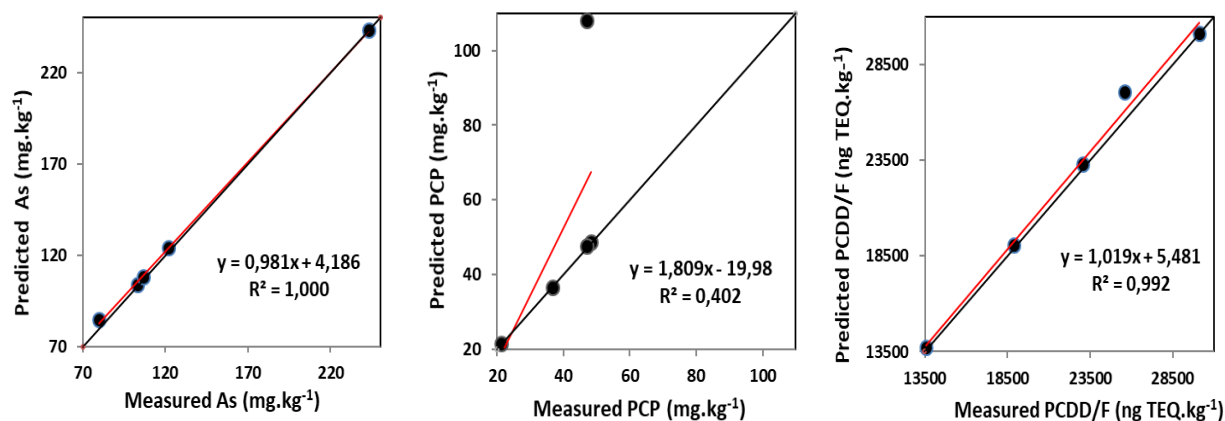
The MRE, the R^2 , and RMSE can characterize the accuracy of the model. In both regression models, only PCP in the fine fraction ($< 0.250 \text{ mm}$) had a low R^2 of 0.402, with a P-value > 0.05 (Table 4.4), which indicates that the CGD-model is not significant for PCP in fine soil fraction

(< 0.250 mm). This is due to the heterogeneity of the distribution of PCP in the different fractions of the soil samples. This heterogeneity has been observed especially in sample B4, where all the fractions of this sample have PCP contents between TH3 and TH4 (Table 4.3). Often, soil contaminants are very heterogeneous and show a large degree of spatial variation, which increases the burden of sampling costs (Horta et al., 2015). Regarding the As CGD model in both fractions and the PCP CGD-model in the coarse soil fractions (> 0.250 mm), all RSME was lower than 2.5, with linear coefficients (a) varying between 0.981 and 1.214 and with R^2 varying between 0.996 and 1.000 suggesting high accuracy of the prediction results for each model. The RMSE of PCDD/F in the coarse soil fractions (> 0.250 mm) and in the fine soil fraction (< 0.250 mm) were 509 and 684 ng TEQ.kg⁻¹, respectively. As shown in Fig. 4.3, the trend analysis of the predicted and measured values of PCDD/F in both fractions presented a deviation from the line of perfect concordance (1:1 line, Fig. 4.3).

Indeed, predicted PCDD/F contents in the both fractions were slightly above the line 1:1, which resulted from slightly overestimated contents. A slight overestimation of the initial contaminant levels can generate a slight overestimation of the volumes of contaminated soil and consequently have repercussions on the costs of rehabilitation of the contaminated site. The linear coefficients of PCDD/F CGD-model (a) were $a = 1.139$ and $a = 1.019$, respectively in the coarse soil fractions (> 0.250 mm) and in the fine soil fraction (< 0.250 mm), with the correlation coefficient of $R^2 = 0.989$ and $R^2 = 0.992$, respectively, indicating that PCDD/F CGD-models could serve as useful tools for prediction. In this study, PCDD/F contamination is the most problematic.



a.



b.

Figure 4.3 Scatter plots comparing predicted and measured contents for As, PCP and PCDD/F in the coarse soil fractions (> 0.250 mm) (a.) and in the fine soil fractions (< 0.250 mm) (b.) (As and PCP contents are expressed in mg.kg⁻¹ and PCDD/F content in ng TEQ.kg⁻¹)

4.5.3 Prediction of attrition and leaching process performances by combining SGS with linear regressions

There are various approaches for estimating unknown contents of organic and/or inorganic contaminants. Recently, faster methods have gained popularity such as geostatistics, the artificial neural networks (ANN) and multi-spectral data to estimate the unknown concentration of contaminants ([Bonelli et al., 2017](#); [Guan et al., 2019](#); [Metahni et al., 2019](#)).

During this study, in order to predict the performance of attrition and leaching processes to remediate a contaminated site, soil volumes contaminated by As, PCP and PCDD/F were estimated after treatment of coarse soil fractions (> 0.250 mm) by attrition process and after the treatment of fine soil fraction (< 0.250 mm) by leaching process. These estimates were performed by combining the outputs of 300 SGS generated for each contaminant (As, PCP, and PCDD/F) ([Metahni et al., 2019](#)) with linear regressions highlighted by [Guemiza et al. \(2017a\)](#) and [Guemiza et al. \(2019\)](#). This approach was used for all the contaminants, except for PCP in the fine soil fraction (< 0.250 mm) where the CGD-model was not significant, due to the heterogeneity of the distribution of PCP in the different fractions. [Table 4.5](#) presents the volumes of soils contaminated by As, PCP and PCDD/F in the coarse fraction (> 0.250 mm) and in the fine fractions (< 0.250 mm) calculated after treatment.

Table 4.5 Volumes of contaminated soil estimated with SGS in the recombined soil fraction (> 0.250 mm) after treatment by attrition and in the fine fraction (< 0.250 mm) after treatment leaching

Between TH3 and TH4			
Contaminated soils (m ³)	Before treatment Entire soil	After attrition > 0.250 mm	After leaching < 0.250 mm
As	0.75	0.00	0.30
PCP	16.9	3.16	-
PCDD/F	44.5	18.37	7.89
> TH4			
Contaminated soils (m ³)	Before treatment Entire soil	After attrition > 0.250 mm	After leaching < 0.250 mm
As	0.00	0.00	0.00
PCP	0.00	0.00	-
PCDD/F	7.35	0.00	2.03

Table 4.5 shows the volume of soil contaminated with values between TH3 and TH4 and the volume of soil contaminated with values that are above TH4 defined in Table 4.1. According to the guide we referred to, beyond the TH4, soils must be considered as dangerous residual materials or treated to reach one of the TH1, TH2, TH3 or TH4. Results presented in Table 4.5 showed that the attrition process applied to the coarse fractions (> 0.250 mm) allowed to reduce volumes of contaminated soil whose PCDD/F concentrations are between TH3 and TH4 by 41 %. Whereas alkaline leaching process applied to the fine fractions (< 0.250 mm) allowed to reduce volumes of contaminated soil by PCDD/F by 18 %, which considerably reduces the volumes of soil to be disposed of in a sanitary landfill, reducing costs related to its management. According to Metahni et al. (2019) PCDD/F contamination in this site after treatment is the most problematic, with a probable P50 volume exceeding TH4 of 7.35 m³ with a 90 % confidence interval between 4.50 and 10.6 m³. Below TH4 (Table 4.5), estimates of the volumes of soil contaminated by As,

PCP and PCDD/F in the coarse soil fractions (> 0.250 mm) before the treatment, attrition process has been shown to be efficient enough to pass the volumes of contaminated soils from $> \text{TH4}$ to $< \text{TH4}$ for PCDD/F, knowing that the coarse fraction of these soils represents an average of 84 ± 2 % of the entire soil. However, the leaching process has proved to be ineffective in decontaminating fine fraction (< 0.250 mm) which represents an average of 14 ± 1 % of entire soil, due to very high initial PCDD/F contamination in the fine soil fraction (< 0.250 mm). Predictions of the performance of the leaching process have shown that despite the leaching treatment, a volume of 2.03 m^3 exceeded TH4 ([Table 4.5](#)). This fraction cannot be disposed of directly in a sanitary landfill (volumes between TH3 and TH4) and requires treatment by thermal desorption. These predictions are in accordance with those obtained by [Metahni et al. \(2020\)](#) at a pilot scale. The results of this study showed that the treatment of the coarse fractions (> 0.250 mm) of 40 kg of soil coming from the same site by attrition in countercurrent mode allowed the removal of 17 to 42 % of As, 3 to 31 % of Cr, 20 to 38 % of Cu, and 64 to 75 % of PCDD/F, which made it possible to reach PCDD/F concentrations lower than TH4 of all fractions (> 0.250 mm). However, regarding the leaching process which includes three leaching steps (pulp density (PD) = 10 % (w.w⁻¹), [BW] = 3 % (w.w⁻¹), [NaOH] = 0.85 M, t = 2 h and T = 80°C) followed by two rinsing steps (PD = 10 % (w.w⁻¹), T = 20°C, t = 15 min) carried out on the fine fraction (< 0.250 mm), the results showed that despite a removal yield of 37.5 % of PCDD/F, leaching was insufficient to reduce the levels of PCDD/F present in the soil to below the threshold (TH4 = 5,000 ng TEQ/kg for PCDD/F), due to very high initial PCDD/F contamination.

These prediction results made it possible to define the most suitable decontamination scheme for the volumes of soils whose concentration exceeds a regulatory criterion ($\text{TH3} < x < \text{TH4}$; $x > \text{TH4}$), which consists of treating coarse fractions (> 0.250 mm) by attrition and directly manage the fine fractions (< 0.250 mm) of this site as hazardous residual materials (HRM). This rehabilitation strategy significantly decrease rehabilitation costs around CAD\$ 149/tst ([Metahni et al., 2020](#)).

4.6 CONCLUSION

A robust decision-making process, which considers model predictions of the rehabilitation process, is crucial in any remediation initiative. The current study predicted the performances of decontamination process able to simultaneously remove inorganic and organic contaminants using an attrition process for the coarse particles and an alkaline leaching process for the fine particles. Initial contaminant levels were first estimated by establishing a CGD-models from the granulochemical analyzes of the sampling points. These models considerably reduce the number of samples to be analyzed and needed to assess the spatial distribution of the contaminants in the two fractions (< 0.250 mm and > 0.250 mm). Thereafter, the accuracy of the CGD-models has been verified using cross validation. Then, CGD-models have been combined with the output of the multiple realizations generated by SGS and with linear regressions in order to predict the performance of the decontamination process. The results highlighted that attrition process is efficient to remove the contaminants below the regulation standards to allow an industrial use of the rehabilitated site. However, the leaching process applied to the fine fraction does not reduce PCDD/F contamination below TH4. Therefore, this fraction cannot be disposed in a sanitary landfill and must be managed as hazardous residual materials. This model makes it possible to reduce the costs of the project in establishment the best rehabilitation strategy for this site depending on the localization of the contaminated soil and their levels of contamination. In order to acquire a more reliable pollution assessment, more exploratory samples should be taken and the model iteratively updated and refined.

4.7 ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and IREQ under grant RDC 463019-14 and the Canada Research Chairs Program.

4.8 REFERENCES

- American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF). 1999. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, APHA, AWWA and WEF, Washington, DC.
- Bhunja, G.S., Shit, P.K., and Maiti, R. 2018. Comparison of GIS-based interpolation methods for the spatial distribution of soil organic carbon (SOC). *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences* 17 (2), 114-126.
- Bisone, S., Mercier, G., and Blais, J.F. 2013. Decontamination of metals and polycyclic aromatic hydrocarbons from slag-polluted soil. *Environmental Technology* 34 (17-20), 2633-2648.
- Bonelli, M.G., Ferrini, M., and Manni, A. 2017. Artificial neural networks to evaluate organic and inorganic contamination in agricultural soils. *Chemosphere* 186, 124-131.
- Boudreault, J.P., Dubé, J.S., and Marcotte, D. 2016. Quantification and minimization of uncertainty by geostatistical simulations during the characterization of contaminated sites: 3-D approach to a multi-element contamination. *Geoderma* 264, 214-226.
- CEAEQ, 2003. Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec et ministère de l'agriculture, des pêcheries et de l'alimentation du, détermination de la matière organique par incinération : Méthode de perte de feu (PAF), MA. 1010 – PAF 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, Québec, QC, Canada, 9 p.
- CEAEQ. 2011. Détermination des dibenzo-para-dioxines polychlorés et dibenzofuranes polychlorés: Dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse MA. 400-D.F. 1.1. Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs du Québec, Québec, QC, Canada, 33 p.
- CEAEQ. 2013. Détermination des composés phénoliques: Dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse après dérivation avec l'anhydride acétique MA. 400-Phé 1.0. Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Québec, QC, Canada, 20 p.
- CEAEQ. 2014. Détermination du pH: méthode électrométrique. MA. 100 – pH 1.1, Centre

- d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, QC, Canada, 11 p.
- Chen, I. C., Chuo, Y.Y., and Ma, H.W. 2019. Uncertainty analysis of remediation cost and damaged land value for brownfield investment. *Chemosphere* 220, 371-380.
- Coronas, M.V., Vaz Rocha, J.A., Favero Salvadori, D.M., and Ferrão Vargas, V.M. 2016. Evaluation of area contaminated by wood treatment activities: Genetic markers in the environment and in the child population. *Chemosphere* 144, 1207-1215.
- Fedje, K.K., and Strömvall, A.M. 2019. Enhanced soil washing with copper recovery using chemical precipitation. *Journal of Environmental Management* 236, 68-74.
- Guan, Q., Zhao, R., Wang, F., Pan, N., Yang, L., Song, N., Xu, C., and Lin, J. 2019. Prediction of heavy metals in soils of an arid area based on multi-spectral data. *Journal of Environmental Management* 243, 137-143.
- Guemiza, K., Coudert, L., Mercier, G., Tran, L.H., Metahni, S., Blais, J.F., Besner, S., and Mercier, G. 2019. Removal of potential toxic inorganic and organic compounds from contaminated soils by alkaline leaching with surfactant. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* 28 (5), 513–527.
- Guemiza, K., Coudert, L., Tran, L.H., Metahni, S., Blais, J.F., Besner, S., and Mercier, G. 2018. Influence of soil parameters on the efficiency of the attrition process to remove metals, PCP, dioxins and furans from contaminated soils. *Water, Air and Soil Pollution* 228 (466), 1-17.
- Guemiza, K., Coudert, L., Tran, L.H., Metahni, S., Blais, J.F., Besner, S., and Mercier, G. 2017a. Influence of soil parameters on the efficiency of the attrition process to remove metals, PCP, dioxins and furans from contaminated soils. *Water, Air and Soil Pollution* 228 (12), 466.
- Guemiza, K., Coudert, L., Tran, L.H., Metahni, S., Blais, J.F., Besner, S., and Mercier, G. 2017b. Counter-current attrition process (CCAP) to remove metals, pentachlorophenol (PCP), dioxins and furans (PCDDF) from the 1-4-mm fraction of contaminated soil. *Soil and*

Sediment Contamination 26 (6), 636-650.

- Harbottle, M.J., Al-Tabbaa, A., and Evans, C.W. 2007. A comparison of the technical sustainability of in situ stabilisation/solidification with disposal to landfill. *Journal of Hazardous Materials* 141 (2), 430-440.
- Horta, A., Malone, B., Stockmann, U., Minasny, B., Bishop, T.F.A., McBratney, A.B., Pallasser, R., and Pozza, L. 2015. Potential of integrated field spectroscopy and spatial analysis for enhanced assessment of soil contamination: A prospective review. *Geoderma* 241-242, 180-209.
- Huysegoms, L., Rousseau, S., and Cappuyns, V. 2019. Indicator use in soil remediation investments: Views from policy, research and practice. *Ecological Indicators* 103, 70-82.
- Janin, A., Coudert, L., Riche, P., Mercier, G., Cooper, P., and Blais, J.F. 2011. Application of a CCA-treated wood waste decontamination process to other copper-based preservative-treated wood after disposal. *Journal of Hazardous Materials* 186 (2), 1880-1887.
- Jiang, X.M., Zhou, L.S., Liu, J.G., and Han, X.X. 2009. A model on attrition of quartzite particles as a bed material in fluidized beds. *Powder Technology* 195 (1), 44-49.
- Jobin, P., Mercier, G., Blais, J.F., Taillard, V. 2015. Understanding the effect of attrition scrubbing on the efficiency of gravity separation of six inorganic contaminants. *Water, Air, & Soil Pollution*, 226, 1-13.
- Jones, A.S, Marini, J., Solo-Gabriele, H.M., Robey, N.M., and Townsend, T.G. 2019. Arsenic, copper, and chromium from treated wood products in the U.S. disposal sector. *Waste Management* 87, 731-740.
- Juang, K.W., Chen, Y.S., and Lee, D.Y. 2004. Using sequential indicator simulation to assess the uncertainty of delineating heavy-metal contaminated soils. *Environmental Pollution* 127 (2), 229-238.
- Kartal, S.N., Terzi, E., Yilmaz, H., and Goodell, B. 2015. Bioremediation and decay of wood treated with ACQ, micronized ACQ, nano-CuO and CCA wood preservatives. *International Biodeterioration & Biodegradation* 99, 95-101.

- Kumpiene, J., Nordmark, D., Hamberg, R., Carabante, I., Simanavičienė, R., and Aksamitauskas, V.Č. 2016. Leaching of arsenic, copper and chromium from thermally treated soil. *Journal of Environmental Management* 183, 460-466.
- Lin, W.C., Lin, Y.P., and Wang, Y.C., 2016. A decision-making approach for delineating sites which are potentially contaminated by heavy metals via joint simulation. *Environmental Pollution* 211 (Supplement C), 98-110.
- Lin, Y.P., Chang, T.K., and Teng, T.P. 2001. Characterization of soil lead by comparing sequential gaussian simulation, simulated annealing simulation and kriging methods. *Environmental Geology* 41, 189-199.
- Mercier, G., Blais, J.F., Guemiza, K., Metahni, S., Mercier, G., Chartier, M., Coudert, L., Tran, L.H., and Besner, S. 2016. Decontamination process of soils and effluents polluted by inorganic and/or organic contaminants. Canadian patent No. CA 2,961,444.
- Metahni, S., Coudert, L., Chartier, M., Blais, J.F., Mercier, G., and Besner, S. 2017. Pilot-scale decontamination of soil polluted with As, Cr, Cu, PCP, and PCDDF by attrition and alkaline leaching. *Journal of Environmental Engineering* 143 (9), Art. 04017055.
- Metahni, S., Coudert, L., Gloaguen, E., Guemiza, K., Mercier, G., and Blais, J.F. 2019. Comparison of different interpolation methods and sequential Gaussian simulation to estimate volumes of soil contaminated by As, Cr, Cu, PCP and dioxins/furans. *Environmental Pollution* 252, 409-419.
- Metahni, S., Coudert, L., Blais, J.F., Tran, L.H., Gloaguen, E., Mercier, G., and Mercier, G. 2020. Techno-economic assessment of an hydrometallurgical process to simultaneously remove As, Cr, Cu, PCP and PCDD/F from contaminated soil. *Journal of Environmental Management* 263, 110371.
- Mouedhen, I., Coudert, L., Blais, J.F., and Mercier, G. 2018. Study of factors involved in the gravimetric separation process to treat soil contaminated by municipal solid waste. *Journal of Environmental Management* 209, 23-36.
- Pannecoucke, L., Le Coz, M., Freulon, X., and de Fouquet, C. 2019. Combining geostatistics and

- simulations of flow and transport to characterize contamination within the unsaturated zone. *Science of the Total Environment* 699, 134216.
- Qu, M., Li, W., and Zhang, C. 2013. Assessing the risk costs in delineating soil nickel contamination using sequential Gaussian simulation and transfer functions. *Ecological Informatics* 13, 99-105.
- Rathna, R., Varjani, S., and Nakkeeran, E. 2018. Recent developments and prospects of dioxins and furans remediation. *Journal of Environmental Management* 223, 797-806.
- RECORD. 2013. Retour d'expérience critique sur l'utilisation de méthodes géostatistiques pour la caractérisation des sites et sols pollués. n°11-0514/1A, France, 135 p.
- Reynier, N., Coudert, L., Blais, J.F., Mercier, G., and Besner, S. 2015. Treatment of contaminated soil leachate by precipitation, adsorption and ion exchange. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3 (2), 977-985.
- Stražičar, J., Sešelj, A. 1999. Attrition as a process of comminution and separation. *Powder Technology* 105, 205-209.
- Subramanian, B. 2007. Exploring neoteric solvent extractants: Applications in the removal of sorbates from solid surfaces and regeneration of automotive catalytic converters. Thesis report, Division of Research and Advanced Studies, University of Cincinnati, Cincinnati, Ohio, USA, 82 p.
- Sun, X.L., Wu, Y.J., Zhang, C., and Wang, H.L. 2019. Performance of median kriging with robust estimators of the variogram in outlier identification and spatial prediction for soil pollution at a field scale. *Science of the Total Environment* 666, 902-914.
- Verbrugge, L.A., Kahn, L., and Morton, J.M. 2018. Pentachlorophenol, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzo furans in surface soil surrounding pentachlorophenol-treated utility poles on the Kenai National Wildlife Refuge, Alaska USA. *Environmental Science and Pollution Research* 25, 19187–19195.
- Xie, Y., Chen, T.B., Lei, M., Yang, J., Guo, Q.J., Song, B., and Zhou, X.Y. 2011. Spatial distribution of soil heavy metal pollution estimated by different interpolation methods: Accuracy and

uncertainty analysis. Chemosphere 82 (3), 468-476.

Zhao, C., Dong, Y., Feng, Y., Li, Y., and Dong, Y. 2019. Thermal desorption for remediation of contaminated soil: A review. Chemosphere 221, 841-855.