



HAL
open science

Re-mobilisation des hydrocarbures aromatiques polycycliques de terres industrielles de cokerie et mécanismes impliqués dans le "vieillissement" du fluoranthène

Sandrine Vessigaud

► **To cite this version:**

Sandrine Vessigaud. Re-mobilisation des hydrocarbures aromatiques polycycliques de terres industrielles de cokerie et mécanismes impliqués dans le "vieillissement" du fluoranthène. Sciences de la Terre. Institut National Polytechnique de Lorraine - INPL, 2007. Français. NNT : 2007INPL013N . tel-01752945v2

HAL Id: tel-01752945

<https://theses.hal.science/tel-01752945v2>

Submitted on 17 Nov 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
École Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires
École Doctorale Ressources, Procédés, Produits et Environnement
Laboratoire Sols et Environnement UMR 1120 INPL(ENSAIA)/INRA

THESE

Présentée en vue de l'obtention du grade de Docteur de l'INPL
Spécialité : Sciences Agronomiques

Re-mobilisation des hydrocarbures aromatiques polycycliques de terres industrielles de cokerie et mécanismes impliqués dans le "vieillissement" du fluoranthène

par

Sandrine Vessigaud

Soutenue publiquement le 28 février 2007 devant le jury composé de :

Rémy GOURDON , Professeur, INSA Lyon	Rapporteur
Guy SOULAS , Directeur de recherches, INRA Bordeaux	Rapporteur
Laurence BELKESSAM , Ingénieur de recherches, ISSeP/CNRSSP, Colfontaine (B)	Examineur
Sébastien DENYS , Ingénieur de recherches, INERIS, Verneuil-en-Halatte	Examineur
Marie-Odile SIMONNOT , Professeur, EEIGM, Nancy	Examineur
Corinne PERRIN-GANIER , Maître de Conférences, ENSAIA, Nancy	Co-directeur de thèse
Michel SCHIAVON , Professeur, ENSAIA, Nancy	Directeur de thèse

A mes parents
A mes grands-parents

"We may never get there. But it will be fun trying"
Ian Stewart, *Nature's Numbers*.

Avant-propos

Cette thèse est le résultat d'une collaboration entre le CNRSSP, l'INERIS et l'INPL. Elle s'inscrit dans le projet GESSICA, résultat d'une collaboration entre le CNRSSP et l'ISSeP. Ce projet est soutenu financièrement par le Fonds Européen de Développement Régional (FEDER) dans le cadre du programme Interreg III, la DIREN Nord Pas-de-Calais, la Région Wallonne et le Fonds d'Industrialisation des Bassins Miniers (FIBM). Ce travail a également reçu le soutien scientifique et financier de l'INERIS (bourse de thèse) et de Charbonnages de France.

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse, réalisé dans deux laboratoires de recherche, le CNRSSP (Centre National de Recherche sur les Sites et Sols Pollués à Douai) puis le LSE (Laboratoire Sols et Environnement à Nancy), a été l'occasion de rencontres très enrichissantes. De nombreuses personnes m'ont beaucoup aidé dans la réalisation de ce travail, sur le plan scientifique comme sur le plan personnel.

Je commencerai par remercier ici Madame Marie-Odile Simonnot qui a accepté d'évaluer mon travail en tant que présidente de mon jury de thèse. Je tiens également à remercier Messieurs Rémy Gourdon et Guy Soulas qui ont bien voulu être rapporteurs de ce travail. Leurs remarques m'ont permis d'enrichir ce mémoire.

Je remercie également Madame Agnès Laboudigue, directrice du CNRSSP et Monsieur Jean Louis Morel, directeur du Laboratoire Sols et Environnement, qui m'ont accueillie dans leur centre/laboratoire de recherche et m'ont permis d'effectuer ce travail dans de bonnes conditions. J'ai apprécié l'aide et l'encouragement de Monsieur Morel dans mon projet de soumission d'article.

Je tiens également à remercier Monsieur Robert Pentel qui a suivi ce travail depuis le début en représentant Charbonnages de France aux comités de pilotage de cette thèse.

Merci à Claire Rollin et Sébastien Denys de l'INERIS qui ont pris le temps de suivre ce travail. Merci en particulier à Sébastien pour avoir obtenu une prolongation de ma bourse de thèse. Celle-ci m'a permis de terminer ce travail l'esprit plus tranquille que certain(e)s de mes collègues et ami(e)s thésards...

J'ai une pensée un peu nostalgique pour le CNRSSP qui a en partie disparu aujourd'hui, merci à toute l'équipe et en particulier à Valérie G., à Gwen, à Mélanie et à Cindy pour leur bonne humeur.

La deuxième partie de cette thèse s'est déroulée au sein du LSE. Je remercie toute l'équipe pour m'avoir bien accueillie bien que je sois arrivée en "milieu de thèse" ! Merci pour l'aide technique, le soutien moral, les bons conseils scientifiques et autres ... que j'ai reçu. Merci surtout à toute l'équipe de thésards, stagiaires et techniciens pour les bons moments partagés. Mention spéciale à Marie-France,

REMERCIEMENTS

Vanessa, la Chouchou ! et évidemment à mes compagnons du bureau "E124"; Abdul et Geoffroy, sans qui cette thèse n'aurait pas eu la même saveur ...

Je souhaite également remercier les personnes que j'ai pu croiser au cours de mes quelques participations à des colloques ou écoles d'été et qui ont su m'encourager et me redonner toute l'énergie et la confiance nécessaire pour poursuivre ce travail. Je pense particulièrement à William P. Ball et Philippe Behra. Il est particulièrement important dans un travail de thèse (entre autres) de bénéficier d'avis et de regards extérieurs au projet.

Cette thèse a été suivie de près par trois encadrants qui ont su me guider et me soutenir chacun à leur manière.

Je tiens à remercier Corinne Perrin-Ganier pour sa rigueur scientifique, ses encouragements et son aide précieuse lors de la rédaction de ce rapport.

Un grand merci à Laurence Belkessam sans qui cette thèse n'aurait pas existé et qui m'a soutenue tout au long des ces quatre années, même lorsque l'éloignement ne rendait pas les choses faciles. Ton aide et ton esprit critique lors de la relecture de ce rapport m'ont énormément aidée.

Enfin merci à Michel Schiavon, mon directeur de thèse. Comment résumer en quelques phrases tout ce qu'il m'a apporté et a apporté à ce travail ? Sa disponibilité, sa gentillesse, sa compréhension aussi (surtout quand tout n'avançait pas aussi vite que prévu !!) m'ont énormément aidée. Il a su me supporter lorsque j'avais une idée précise en tête et qu'il ne la partageait pas complètement... voire pas du tout !! Il m'a laissée libre sur beaucoup de choses, tant dans le travail expérimental que dans la rédaction, ce dont je le remercie d'autant plus que j'ai réalisé par la suite que cette liberté n'était pas toujours accordée à tous les thésards.

Michel Schiavon, un "électron libre" dans le monde de la recherche, qui lui a donné beaucoup et surtout qui a beaucoup donné à ses thésards. Je sais que nous sommes plusieurs à avoir apprécié la façon de travailler et l'état d'esprit du grand Monsieur de l'atrazine !!

Je terminerai par le meilleur : mon principal soutien pendant ces quelques années et pour longtemps encore, je l'espère ; JC, merci !!!

RESUME

Les HAP font partie de la classe des polluants organiques persistants dans les sols. Dans le cadre de la réhabilitation d'anciennes friches industrielles, il est nécessaire de comprendre l'origine de leur forte rétention et de connaître leurs possibilités de re-mobilisation à l'eau. Pour cela, une évaluation du potentiel de re-mobilisation à l'eau de matrices industrielles polluées par des HAP a été réalisée sur 6 mois à l'aide de réacteurs fermés dont la solution est renouvelée mensuellement. Des expériences d'adsorption/désorption du ^{14}C -fluoranthène sur ces mêmes matrices ainsi que sur une terre agricole ont confirmé que le fluoranthène s'adsorbe par interaction hydrophobe. L'affinité exceptionnelle des HAP pour les matrices présentant une pollution amassée est associée à leur re-mobilisation limitée par le faible contact de l'eau avec les surfaces de ces matrices hydrophobes. Notre étude met également en évidence la désorption plus lente de HAP "natifs" par rapport à des HAP ajoutés récemment, traduisant une modification du comportement de HAP au cours du temps. Afin de comprendre les mécanismes impliqués dans ce "vieillessement" au sein de terres industrielles, une expérience d'incubation de petites colonnes de sol, contaminées par du ^{14}C -fluoranthène, a été conduite sur 6 mois. Dans les matrices à pollution amassée, le fluoranthène reste sous une forme extractible. Dans les matrices présentant une pollution moins importante et non amassée, le devenir des résidus du ^{14}C -fluoranthène est contrôlé par l'activité de la microflore. Il est montré en particulier que les produits de dégradation sont en effet plus mobiles et peuvent pénétrer dans la porosité et y être séquestrés.

Mots-clefs : hydrocarbures aromatiques polycycliques, matrices industrielles, sol, fluoranthène, re-mobilisation, rétention, vieillissement, hydrophobicité.

Remobilization of polycyclic aromatic hydrocarbons of industrial soils from coke plants and mechanisms involved in the ageing of fluoranthene

PAH are persistent organic pollutants in soils. In the framework of industrial waste lands rehabilitation, one needs to understand the reasons of their strong retention and to assess their potential for water remobilization. For these purposes, the remobilization potential of industrial polluted matrices was assessed during 6 months in closed reactors with a monthly renewal of the solution. Adsorption / desorption experiments with ^{14}C -fluoranthene on the same matrices and an agricultural soils confirmed the adsorption of fluoranthene by hydrophobic interaction. The PAH dramatic affinity for matrices containing pure organic phases is combined with their hindered remobilization due to the low surface contact with water of these hydrophobic matrices. Our work also pointed out desorption differences between native and a lab-added PAH, indicating modifications of PAH behaviour in soils. In order to understand the mechanisms involved in this "ageing" in industrial soils, an incubation experiment was conducted during 6 months with small soil columns spiked with ^{14}C -fluoranthene. In matrices containing pure organic phase, fluoranthene remained in an extractable state. In less polluted matrices containing a diffuse pollution, fluoranthene fate was controlled by microflora activity. Our results demonstrated in particular that degradation products that are more mobile than the parent compound can diffuse in the porosity and be sequestered within.

Key-words : polycyclic aromatic hydrocarbons, industrial matrices, soil, fluoranthene, remobilization, retention, ageing, hydrophobicity.

LISTE DES PRINCIPALES ABBREVIATIONS

AF :	Acide Fulvique
AH :	Acide Humique
ASE :	Extraction accélérée au solvant (Accelerated Solvant Extraction)
COD :	Carbone Organique Dissous
COH :	Composé Organique Hydrophobe
COT :	Carbone Organique Total
CR :	Capacité de Rétention
FLA :	Fluoranthène
HAP :	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
H _{CR} :	Humidité à la capacité de rétention
IR :	Infra-Rouge
K _d :	coefficient de distribution
K _{OC} :	coefficient de distribution normalisé par la teneur en carbone organique
K _{OW} :	coefficient de partage octanol/eau
L/S :	rapport massique Liquide / Solide
MO :	Matière Organique
PLNA :	Phase Liquide Non Aqueuse
PLDNA :	Phase Liquide Dense Non Aqueuse
SOM :	Matière Organique du Sol (Soil Organic Matter)
S _w :	Solubilité dans l'eau
UFC :	Unité Formant Colonies
UV :	Ultra-Violet

SOMMAIRE

Avant-propos.....	7
REMERCIEMENTS.....	9
RESUME.....	11
LISTE DES ABBREVIATIONS.....	13
INTRODUCTION GENERALE.....	19
Chapitre 1 : Étude bibliographique de la rétention des HAP dans les sols....	25
1 Introduction.....	27
2 Présentation des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques.....	29
2.1 Principales caractéristiques des HAP.....	29
2.2 Origines des HAP.....	33
2.3 Bilan de la présence des HAP dans les sols.....	35
3 Devenir des HAP dans les sols	37
3.1 Le sol : un milieu hétérogène.....	37
3.2 Processus auxquels sont soumis les HAP dans les sols.....	46
4 Sorption et désorption des composés organiques dans les sols.....	53
4.1 Définition de la sorption.....	53
4.2 Notions générales sur les interactions moléculaires	54
4.3 Approche phénoménologique de la sorption et expression mathématique.....	56
4.4 Mécanismes de sorption des HAP dans les sols.....	65
5 Conclusion.....	81

Chapitre 2 : Méthodes analytiques et caractérisation des matrices.....	83
1 Introduction.....	85
2 Matériels.....	85
2.1 Matrices d'étude.....	85
2.2 Le fluoranthène, molécule modèle.....	87
3 Méthodes analytiques.....	87
3.1 Humidité à la capacité de rétention.....	87
3.2 pH.....	88
3.3 Granulométrie.....	88
3.4 Analyses physico-chimiques des échantillons aqueux.....	89
3.5 Analyses microbiologiques.....	89
3.6 Analyse de la teneur en métaux.....	90
3.7 Analyse de la teneur en HAP.....	90
3.8 Caractérisation de la matière organique.....	94
3.9 Mesure de radioactivité.....	95
3.10 Analyses statistiques des résultats.....	96
4 Résultats de la caractérisation des matrices.....	96
4.1 Humidité à la capacité de rétention.....	96
4.2 pH.....	97
4.3 Granulométrie.....	97
4.4 Microbiologie.....	98
4.5 Teneurs en métaux des terres de cokerie.....	99
4.6 Teneurs en HAP extractibles.....	99
4.7 Caractérisation de la matière organique et hydrophobicité.....	101
4.8 Récapitulatif des principales caractéristiques.....	108
5 Conclusion.....	108

Chapitre 3 : Désorption de HAP " natifs " à partir de matrices industrielles polluées.....	111
--	-----

1 Introduction.....	113
2 Matériel et méthodes.....	114
2.1 Matrices utilisées.....	114
2.2 Protocole expérimental.....	114
2.3 Méthodes d'analyses.....	116
2.4 Analyse statistique des résultats et modélisation.....	117
3 Résultats et discussion.....	117
3.1 Cinétique de re-mobilisation des 15 HAP.....	117

3.2 Équilibre thermodynamique et saturation de la solution.....	123
3.3 Re-mobilisation des 15 HAP sur 6 mois.....	126
3.4 Coefficients de distribution.....	129
3.5 Propriétés contrôlant la re-mobilisation des HAP.....	131
3.6 Influence de " l'état de pollution ".....	134
4 Conclusion.....	136

Chapitre 4 : Interactions physico-chimiques rapides des HAP re-mobilisables avec la matrice solide - Isothermes d'adsorption/ désorption..... 139

1 Introduction.....	141
2 Matériel et méthodes.....	142
2.1 Matériel d'étude.....	142
2.2 Principe des isothermes d'adsorption/désorption	142
2.3 Protocoles expérimentaux.....	142
2.4 Équation de Freundlich modifiée.....	145
3 Résultats et discussion.....	146
3.1 Isothermes d'adsorption et de désorption du fluoranthène.....	146
3.2 Comparaison de la désorption de molécules de fluoranthène natives avec la désorption de molécules de fluoranthène ajoutées	158
4 Conclusion	162

Chapitre 5 : Vieillessement d'un HAP dans les sols, influence de l'activité de la microflore..... 165

1 Introduction.....	167
2 Matériel et méthodes.....	168
2.1 Les matrices.....	168
2.2 La molécule de fluoranthène radiomarquée.....	169
2.3 Description des micro-colonnes.....	169
2.4 Préparation du sol et incubation.....	170
2.5 Traitements et analyses.....	171
3 Résultats et discussion.....	177
3.1 Maturation des HAP froids ajoutés au sol de cokerie A.....	177
3.2 Activité de la microflore lors de l'incubation.....	178
3.3 Résidus présents dans la solution du sol.....	184
3.4 Résidus extractibles au solvant.....	191
3.5 Résidus non-extractibles.....	196
4 Conclusion.....	201

INTRODUCTION GENERALE

Dans le domaine de l'environnement, et de façon plus large, dans toute la société, la tendance actuelle est enfin au "**durable**". Cependant, si ce besoin de "durabilité" est ressenti depuis plusieurs années pour l'exploitation des ressources en eau et en énergie, il a mis plus de temps à être pris en compte par la société pour une ressource indispensable à la vie, base de la production alimentaire et support du développement humain et de la plupart des écosystèmes terrestres : **le sol**. Le sol est en effet une **ressource non renouvelable**. Sa formation se fait sur des temps géologiques, donc très lentement, et il est soumis à des pressions de plus en plus fortes ; urbanisation croissante, surexploitation agricole et pollutions industrielles. Ses rôles de rétention des pollutions et d'épuration (sorte de filtre physico-chimique et biologique naturel) ont pu faire croire qu'il n'était pas nécessaire de le protéger. De plus ce rôle d'épuration n'est évidemment pas absolu, il peut céder une fraction de ses polluants aux plantes qu'il supporte et surtout à la ressource en eau, puisqu'il constitue un lieu de passage quasi obligé. Il en résulte la nécessité de protéger le sol en tant que ressource non-renouvelable, mais également pour garantir la qualité de la ressource en eau.

En avril 2002, la Commission Européenne a identifié 8 menaces de cette ressource jugées parmi les plus préoccupantes. Parmi elles,

- l'érosion,
- le tassement,
- l'imperméabilisation,
- les inondations et les glissements de terrain,
- la salinisation,
- la diminution de matières organiques,
- la réduction de la biodiversité,
- la **contamination**.

Lorsqu'en France, un site **contaminé** est identifié, sa gestion et son éventuelle réhabilitation (si elle est nécessaire) passent par une étape d'**évaluation des risques** liés à cette contamination. Les risques sont le résultat de la présence concomitante de trois facteurs :

- l'existence d'une source de pollution,
- la possibilité de transferts,
- l'existence de cibles.

L'étude de risques doit caractériser ces trois facteurs, **source, transfert et impact**. Des **outils de modélisation** sont utilisés dans le but de décrire et prévoir l'importance de ces facteurs ainsi que le risque qui en résulte, en fonction des caractéristiques du site. Ces outils sont alimentés par des paramètres, plus ou moins nombreux selon la complexité du modèle, qui sont en théorie spécifiques du site contaminé considéré. Mais devant la multiplicité des types de sites et de sols, de contaminants, de situations hydrogéologiques et de cibles potentielles, l'utilisation de ces modèles peut devenir très vite compliquée. Une meilleure **compréhension des mécanismes** impliqués dans la libération des contaminants à partir d'une source, leur transfert et leur impact permettrait de **simplifier les modèles** et de limiter la quantité des paramètres aux plus pertinents. Dans le cadre de ce travail, nous nous intéressons essentiellement aux caractéristiques de la source (capacité à libérer des polluants) et aux processus de transferts (à petite échelle, diffusion au sein de l'agrégat de sol, et dans une moindre mesure au transfert vers la nappe). La partie impact ne sera abordée que par l'angle de la biodisponibilité pour les organismes vivants du sol.

Une fois que le risque pour l'environnement est avéré, on ne parle plus de contamination et de contaminant mais de pollution et de polluant¹.

La pollution des sols et des sous-sols résulte de diverses activités humaines tant industrielles qu'agricoles, urbaines ou militaires qui se sont succédées au cours du temps sur un site donné. Cette pollution, parfois négligée jusqu'à une époque relativement récente, est préoccupante par ses possibles conséquences sanitaires, environnementales et socio-économiques. La plupart des pays industrialisés comptent sur leur territoire des **friches industrielles** dont les sols ont été pollués lors d'activités de **pyrolyse du charbon**. Généralement, ce sont les sous-produits de transformation du charbon et notamment les **goudrons** qui sont à l'origine de ces pollutions. La présence dans le sol des goudrons de houille constitue pour l'environnement un risque encore assez mal évalué, possiblement par la pollution des milieux environnants (notamment la ressource en eau ; nappes phréatiques, eaux de surface) ou par un effet nocif possible sur les organismes vivants (inhalation, ingestion, contamination des chaînes alimentaires, etc.). Parmi les composés organiques présents dans ces goudrons, les **Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques** (HAP) sont particulièrement étudiés et surveillés, à cause de leur caractère **toxique** et cancérogène pour certains d'entre eux. L'intérêt de l'étude des HAP est encore augmentée par leur caractère **ubiquiste**; on les retrouve fréquemment sur les sites industriels mais ils sont également présents dans les sols urbains et agricoles, puisqu'à un mode de contamination conduisant à une pollution localisée lié à la présence de goudrons s'ajoute un mode conduisant à une pollution diffuse, par exemple par dépôts atmosphériques pour des sols situés à proximité de zones de trafic routier important. Cette famille de molécules présente des propriétés

¹ Site de l'ADEME : <http://194.117.223.129/servlet/KBaseShow?sort=-1&cid=96&m=3&catid=10148#qst5>

physico-chimiques très spécifiques puisque les HAP sont peu réactifs chimiquement, très **hydrophobes** et ainsi relativement peu hydrosolubles. Ils sont donc généralement **fortement retenus** par la matrice solide et leur **re-mobilisation à l'eau est très lente** à tel point que certains auteurs font l'hypothèse de la possibilité d'une **rétenion irréversible** des HAP dans les sols. Sur la base, entre autres, de cette rétenion forte, une stratégie de gestion de sites pollués aux HAP suscite un grand intérêt ces dernières années, c'est l'**atténuation naturelle**. Ce mode de gestion repose sur la fonction d'épuration du sol (liée à ses capacités de rétenion et de biodégradation) et consiste, par opposition aux méthodes de réhabilitation par excavation puis traitements physico-chimiques ou thermiques, à mettre en évidence l'existence d'une diminution naturelle de la concentration en polluants permettant d'intervenir très peu sur le site, en effectuant uniquement une surveillance. De la même façon que pour la simplification des modèles de calcul de risques, le choix d'un tel mode de gestion nécessite **une meilleure compréhension des mécanismes impliqués dans le devenir des HAP dans les sols**. Dans le cas de l'atténuation naturelle, les mécanismes de rétenion et de biodégradation doivent être bien connus et compris afin de s'assurer, entre autres, que les HAP retenus ne seront pas re-mobilisés et qu'aucun métabolite toxique ne constituera une source de pollution secondaire.

L'objectif général de la thèse est de contribuer à l'amélioration de la compréhension du **devenir des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans les sols industriels** et en particulier de la compréhension des **mécanismes de rétenion/re-mobilisation**.

Ce travail vise à évaluer et à caractériser les différentes fractions de HAP du sol ainsi que l'évolution de ces fractions dans le temps. Dans une matrice polluée et à un temps donné, il est en effet possible de distinguer :

- la **fraction de HAP re-mobilisables à l'eau**, qui correspond aux HAP disponibles pour le transfert vers la ressource en eau et potentiellement disponibles pour les organismes vivants du sol,
- la **fraction de HAP fortement retenus dans la matrice** et qui dans ce travail correspond à la fraction non-extractible par des méthodes "dures" (solvant, haute température, haute pression), et donc aux HAP ni susceptibles d'être transférés avec l'eau ni disponibles pour les organismes vivants,
- la **fraction de HAP extractibles au solvant**, qui est la fraction intermédiaire entre les deux premières et qui correspond aux HAP non disponibles pour le transfert mais potentiellement disponibles pour les organismes du sol (qui sont entre autres capables d'augmenter la solubilité des HAP par la production de biosurfactants).

Au cours du temps, un HAP présent dans la matrice va évoluer au sein de ces trois fractions principales, on parle de "**vieillissement**" du HAP. Ce travail s'applique à définir cet état "vieilli" par opposition à l'état "jeune" d'un HAP récemment ajouté à une matrice. En particulier, un des effets du vieillissement peut être le passage d'un HAP de la fraction re-mobilisable à la fraction non-extractible, c'est la **séquestration**. Ce travail s'attache donc également à mettre en évidence les mécanismes de cette séquestration.

Ce travail s'est intéressé à des sols d'anciennes usines de pyrolyse du charbon, généralement contaminés par du goudron de houille et dans lesquels il est possible d'identifier deux grands **types de pollution** :

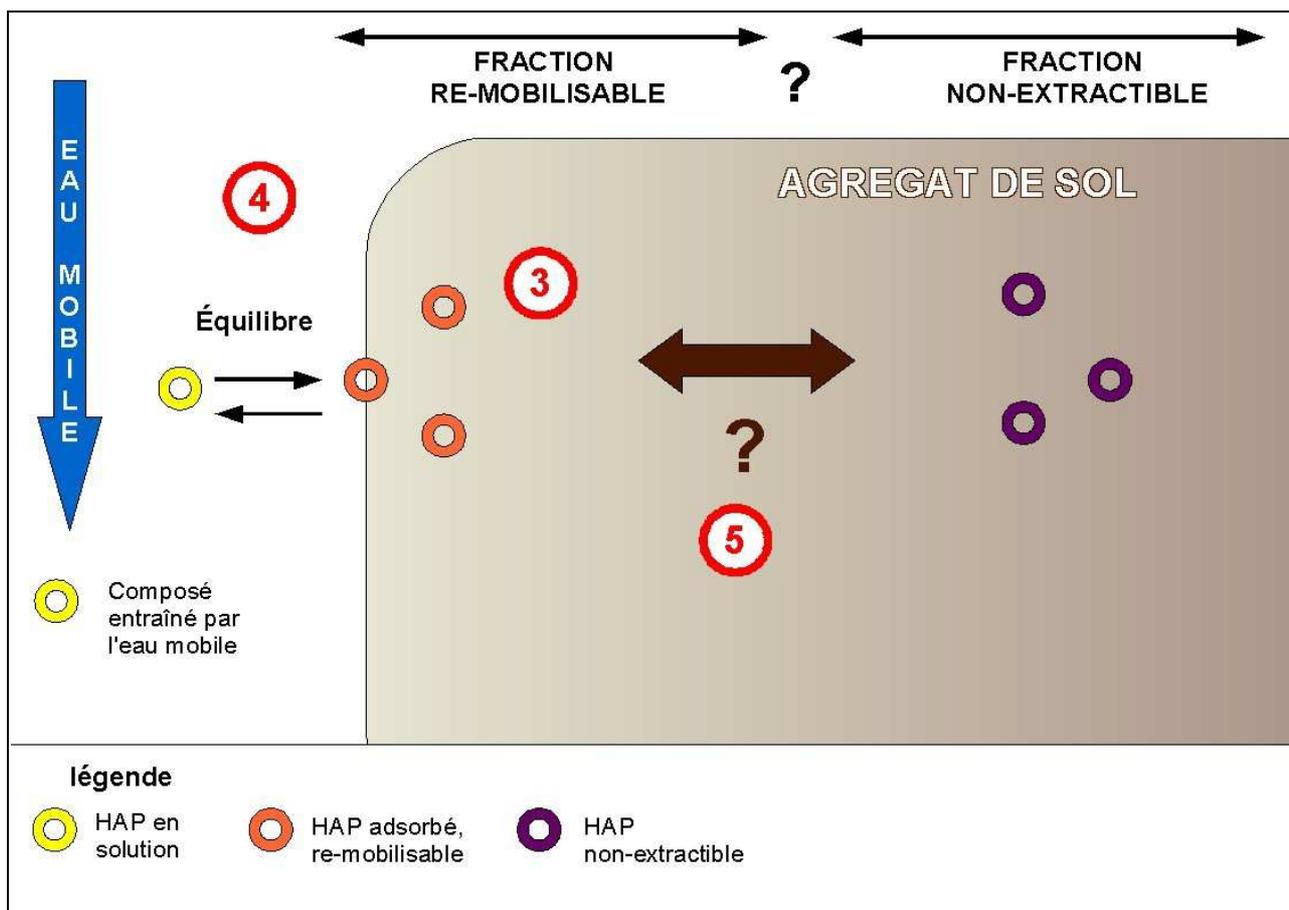
- un état de pollution **amassé** pour lequel la présence de phases organiques pures ou " nodules " est le résultat d'une saturation résiduelle suite à la migration d'un goudron (USEPA, 1992),
- un état de pollution **dispersé** pour lequel les HAP ont été entraînés par lixiviation et sont intimement liés aux particules du sol ne permettant plus de distinguer une phase organique pure.

L'évaluation et la caractérisation des différentes fractions de HAP ainsi que leur évolution avec le temps de contact avec le sol sont réalisées pour des matrices présentant des **teneurs et natures de matière organique**, des **niveaux et des types de pollution différents** afin de tester l'influence de ces paramètres sur le comportement des HAP.

Ainsi, dans cette étude, pour des matrices polluées issues d'anciens sites de la pyrolyse du charbon, nous tenterons de répondre aux questions suivantes :

- Quelle proportion de HAP peut passer en solution ?
- Que deviennent ces HAP ? Est-ce-qu'ils se ré-adsorbent sur la matrice ? Si oui, quels sont les principaux mécanismes d'adsorption ?
- Comment les HAP passent-ils de la fraction re-mobilisable à l'eau à la fraction non-extractible au cours du vieillissement et quels sont les principaux mécanismes de cette séquestration ?

La ligne directrice du travail vise donc à **évaluer et à suivre l'évolution de ces trois fractions** en gardant à l'esprit les particularités des matrices et des HAP (présences de phases organiques pures, forte hydrophobicité ...)



Ce manuscrit est structuré en cinq chapitres.

Le premier chapitre constitue une étude bibliographique relative aux mécanismes de rétention des HAP dans les sols.

Le deuxième chapitre présente les matériels et les méthodes employés dans ce travail avec une attention particulière attachée à la caractérisation de la matière organique des matrices et un essai d'évaluation de leur hydrophobicité.

3 Dans une troisième partie, la **fraction de HAP re-mobilisables** à l'eau de matrices industrielles polluées est étudiée dans des conditions de laboratoire abiotiques. Il s'agit d'évaluer le potentiel de re-mobilisation de ces matrices en fonction de la nature de leur matière organique et de leur type de pollution. Des paramètres de désorption sont obtenus et leur signification, leur corrélation avec des constantes du système ainsi que leur éventuelle utilisation dans des modèles de gestion sont discutées.

4 Dans une quatrième partie, le **devenir à très court terme des HAP re-mobilisés** dans la solution du sol est étudié en terme **d'interactions physico-chimiques** rapides avec la matrice et à l'aide d'un HAP modèle, le fluoranthène. Des isothermes d'adsorption/désorption sont réalisées. L'influence du temps de contact est examinée par la comparaison de la désorption de molécules de fluoranthène qui sont ajoutées à la matrice au laboratoire et de molécules de fluoranthène présentes dans le sol depuis l'évènement de pollution (dites molécules " natives ").

5

Enfin, dans la cinquième partie, le **vieillissement des HAP** et en particulier leur passage de la fraction re-mobilisable à la fraction non-extractible est étudié dans des conditions favorables à la biodégradation et toujours par l'intermédiaire du fluoranthène. L'étude au cours du temps de la répartition du fluoranthène au sein de petites colonnes de sol doit permettre de proposer des mécanismes impliqués dans le vieillissement des HAP. En particulier, l'évolution de **la disponibilité** à l'eau et la **séquestration** de ce HAP au sein des matrices sont suivies au cours du temps et l'influence de l'activité de la microflore sur le vieillissement est examinée.

Chapitre 1 : Étude bibliographique de la rétention des HAP dans les sols

1 Introduction

La contamination par des polluants organiques hydrophobes comme les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) concerne de nombreux sites en France, en particulier dans les régions qui possédaient une tradition d'extraction et de transformation du charbon comme le Nord-Pas de Calais ou la Lorraine. La contamination par les HAP ne touche pas seulement des sites industriels mais elle concerne également des sites urbains, agricoles voire même ruraux (Wilcke, 2000), ce sont des polluants fréquemment qualifiés d'"ubiquistes".

L'hydrophobicité, caractère prépondérant des HAP, est en partie responsable de l'hétérogénéité de leur répartition dans les sols. De plus le milieu récepteur de cette contamination, le sol, est un support fonctionnel fragile et présentant une forte hétérogénéité depuis l'échelle microscopique avec le complexe organo-minéral jusqu'à l'échelle du site agricole ou industriel. De par ce caractère doublement hétérogène, de la contamination et du milieu récepteur, combiné à un manque de moyens d'observations à l'échelle microscopique, l'étude des mécanismes moléculaires de la rétention de ces polluants dans le sol est rendue relativement complexe. Une approche multi-échelles est ainsi nécessaire pour pouvoir espérer percer tous les mystères de la rétention forte des HAP dans les sols.

Cette revue bibliographique s'est attachée à faire un point sur l'état des connaissances des mécanismes moléculaires et microscopiques de rétention des composés organiques et plus particulièrement des HAP dans les sols.

Après une première partie consacrée à la présentation générale des HAP (description de leurs principales **propriétés** physico-chimiques, de leurs **origines** et présentation d'un **bilan de leur présence dans les sols**), nous détaillons dans une deuxième partie le milieu particulier qu'est le **sol**, et que sont plus généralement les "géosorbants", en insistant sur leur **caractère hétérogène** et nous évoquons les différents processus auxquels sont soumis les HAP dans les sols et les "**devenirs**" qui en découlent.

La troisième partie est entièrement consacrée à la **sorption** des composés organiques, et notamment des HAP, dans les sols. Cette sorption est présentée par approches successives à différentes échelles. Nous commençons, dans une première sous-partie, par **définir** en détail ce que nous entendons par "sorption" dans ce document. Dans la deuxième sous-partie, la sorption est abordée à l'échelle moléculaire par un bref rappel des **forces d'interactions** mises en jeu lors de la sorption de composés à l'interface liquide/solide. L'approche classique de **description de la sorption à partir d'observations macroscopiques** est alors détaillée (dans la troisième sous-partie) avec la présentation des modèles mathématiques décrivant les **cinétiques** de sorption et les **isothermes** de sorption/désorption. Cette approche phénoménologique se termine par la présentation de l'hystérèse de sorption-désorption dont nous évoquons les mécanismes sous-jacents. Après cette approche phénoménologique, les différentes hypothèses de mécanismes de sorption des HAP dans les sols sont présentées dans la quatrième sous-partie (§ 4.4 p. 65). Nous avons privilégié une présentation des

mécanismes en fonction de la zone de sorption, porosité minérale puis matière organique, car différents mécanismes coexistent au sein du sol et c'est généralement le lieu de la sorption qui conditionne le mode de sorption. C'est ainsi que sont généralement présentés les mécanismes de sorption dans la littérature; en fonction du compartiment du sol considéré. Bien évidemment les **limites de cette approche cloisonnée** seront discutées et enfin l'influence du temps de contact du HAP dans le sol ou " **vieillessement** " sera présentée avec en particulier une brève discussion des **mécanismes à l'origine de la séquestration** (ou non-extractibilité) des HAP dans les sols.

2 Présentation des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

Les HAP font partie de la famille des composés organiques hydrophobes (COH) qui comprend de nombreux autres types de substances (composés des résidus de pétrole et de fuel, composés chlorés dont les biphényles polychlorés, PCB, certains pesticides...). De par leurs caractéristiques physico-chimiques, les COH sont des polluants persistants dans l'environnement, ce qui en fait des sujets d'étude prioritaires dans le domaine des sites et sols pollués. De plus, la mise en évidence de la génotoxicité (ou cancérogénicité) des HAP dans les années 1960 a accéléré la prise de conscience du problème posé par les sites industriels pollués et l'impact de ce type de polluant sur les ressources en eau. Cette étude s'intéresse essentiellement aux HAP issus de la pyrolyse du charbon mais de nombreuses autres activités anthropogéniques, ainsi que des phénomènes naturels, peuvent produire des HAP. De ces origines diverses découlent des formes ou compositions chimiques variées qui multiplient les possibilités de "devenir" de ces polluants complexes. Ils sont potentiellement présents dans tous les compartiments de la géosphère ; atmosphère, hydrosphère et sols ; ce sont des polluants dits ubiquistes.

2.1 Principales caractéristiques des HAP

2.1.1 Structure et propriétés physico-chimiques

Les HAP sont des **composés organiques neutres**, contenant uniquement des atomes de carbone et d'hydrogène et présentant au minimum deux cycles benzéniques² fusionnés. A l'état pur et dans les conditions thermodynamiques standards (à pression de 1 atm et une température de 25°C), ils se présentent sous la forme de solides cristallins.

La figure 1 présente les 16 HAP qui ont été retenus comme **polluants prioritaires** par l'American Environmental Protection Agency (US EPA) du fait du risque qu'ils représentent pour l'environnement. Le tableau 1 résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ces 16 HAP. De nombreuses études se concentrent sur ces 16 HAP, mais le nombre théorique de HAP susceptibles d'être rencontrés est supérieur à 1000 (Costes et Druelle, 1997).

Les caractéristiques physico-chimiques des HAP sont extrêmement liées à leur structure particulière. Les HAP sont des molécules planes composées de **cycles aromatiques à 6 ou parfois 5 carbones** qui comportent des électrons π . Ces électrons π , qui sont par définition délocalisés sur plusieurs atomes de carbone, stabilisent la structure en la rendant **moins réactive chimiquement** (Brown et al., 2003 ; Portella et al., 2005). La position des cycles de façon linéaire (anthracène) ou angulaire (phénanthrène) influence la stabilité des molécules, les HAP angulaires étant les plus stables (Bouchez et al., 1996 ; Kanaly et Harayama, 2000). De la même façon la présence de cycles à 5 carbones parmi

² Un cycle benzénique est un cycle à 6 carbones par référence à la molécule de benzène : C_6H_6 ;  , unité de base de la structure des HAP.

des cycles benzéniques augmenterait la stabilité des molécules vis à vis des attaques de micro-organismes (Wammer et Peters, 2005).

La présence de ces cycles aromatiques leur confère également la capacité à absorber un rayonnement Ultra-Violet (UV) et une partie du rayonnement visible (Lampi, 2005) ou encore à ré-émettre un rayonnement de fluorescence en réponse à une excitation par un rayonnement UV. Ces dernières propriétés sont utilisées pour la détection de ces molécules.

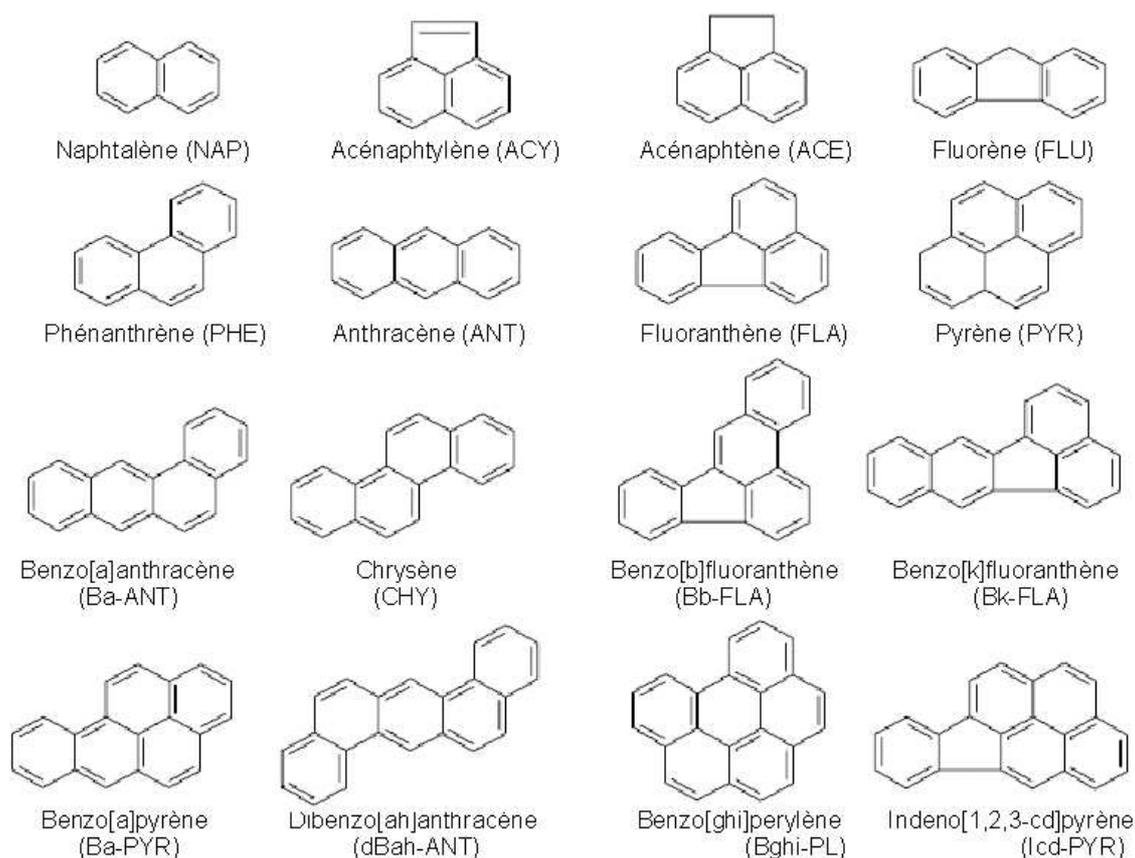


Figure 1 : Structure des 16 HAP retenus comme polluants majeurs par l'US-EPA

De la forte influence des cycles aromatiques sur les propriétés physico-chimiques découlent des différences très marquées entre les HAP à deux ou trois cycles et ceux à quatre cycles et plus. On distingue ainsi généralement deux classes de HAP (Bouchez et al., 1996), ceux à faible poids moléculaire ou "légers" (deux et trois cycles, soit inférieurs à 180 g mol^{-1}) et ceux à poids moléculaire élevé ou "lourds" (quatre cycles et plus et supérieurs à 200 g mol^{-1}).

Le naphtalène qui est le plus léger a une **solubilité** notable de 32 mg L^{-1} , mais la solubilité décroît fortement avec le nombre de cycles jusqu'à $10^{-4} \text{ mg L}^{-1}$. Il en va de même pour leur **volatilité** puisque la constante de Henry K_H qui traduit la répartition du composé entre la phase liquide et la phase gaz va de $43 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ pour le naphtalène à près de un milliard de fois moins ($50 \cdot 10^{-9} \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$) pour l'indeno-pyrène. L'**hydrophobicité** des HAP est caractérisée par une constante de partage octanol-eau

(K_{ow}) élevé. Cette constante traduit la répartition d'un composé entre une phase lipophile (octan-1-ol) et la phase hydrophile (l'eau). Cette constante est sans dimension et varie entre environ 2000 pour le naphthalène et 10 000 fois plus (soit 10^7) pour l'indéno-pyrène.

Ainsi la **structure en cycles aromatiques** des HAP **influence directement leur devenir** dans l'environnement puisqu'elle est responsable de leur faible solubilité et forte hydrophobicité et par conséquence de leur **forte adsorption sur les phases solides du sol**.

Composés	Nbre de cycles	Poids moléculaire (g mol ⁻¹)	Solubilité dans l'eau à 25°C (mg L ⁻¹)	LogK _{ow}	Constante de Henry à 20-25°C (Pa m ³ mol ⁻¹)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)
Naphtalène	2	128,2	31,8	3,4 / 3,33 ^a	48,9	80,2 ^a	218
Acénaphthylène	3	152,2 ^a	3,93 ^b	4,00 ^a	11,55 ^d	92,5 ^a	270 ^a
Acénaphthène	3	154,21	3,7	3,92 / 4,20 ^a	14,7	96,2 ^a	279
Fluorène	3	166,2	1,98	4,18 / 4,32 ^a	9,2	116,0 ^a	295
Phénanthrène	3	178,23	1,2	4,57	3,98	101,0 ^a	340
Anthracène	3	178,23	1,29	4,45 / 4,68 ^a	5,04	217,5 ^a	340,9
Fluoranthène	4	202,26	0,26	5,1	1,5	110,5 ^a	384,0 ^a
Pyrène	4	202,26	0,13	5,32 / 5,13 ^a	1,25 ^c	156,0 ^a	404
Benzo(a)anthracène	4	228,3 ^a	0,011 ^b	5,91 ^a	0,76 ^c	160,6 ^a	437,5 ^a
Chrysène	4	228,3	0,002	5,81 ^a	0,26 ^c	255,0 ^a	448
Benzo(b)fluoranthène	5	252,3	0,0012 ^b	6,57	0,051 ^d	168,3 ^b	481
Benzo(k)fluoranthène	5	252,32	0,00076	6,84	0,069	215,7 ^b	480
Benzo(a)pyrène	5	252,3	0,003	6,0 / 6,13 ^a	0,04	176,5 ^a	496 ^a
Dibenz(a, h)anthracène	5	278,35	0,0005	6,7	0,0048	262 ^b	524
Benzo(g, h, i)pérylène	6	276,3	0,00026	6,50	0,014	273 ^b	550
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	6	276,3	0,062	6,60	0,029	163,6 ^b	533

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques des 16 HAP retenus comme polluants majeurs par l'United States Environmental Protection Agency (Fiches toxicologiques de l'INERIS, sauf ^aSchwarzenbach et al., 2003; ^bATSDR, 1995, ^cFerreira, 2001 et ^dShiu et Mackay, 1997)

2.1.2 Toxicité des HAP

La toxicité des HAP peut s'exprimer selon trois mécanismes principaux :

- La **toxicité narcotique** qui affecte la fluidité et les fonctions des cellules membranaires sans la présence d'un récepteur spécifique. Cette toxicité semble être en partie liée à l'hydrophobicité des

HAP (Sverdrup et al., 2002) qui leur permettrait d'interagir avec les membranes lipidiques (qui sont lipophiles et donc hydrophobes). Cette toxicité est dite " directe " (Boese et al., 1999) par opposition entre autres à la toxicité photo-induite ou photo-toxicité.

- La **photo-toxicité** qui correspond à une toxicité indirecte des molécules de HAP sous l'effet d'un rayonnement UV. Une molécule de HAP excitée par un rayonnement UV peut transmettre son énergie à une molécule d'oxygène et former ainsi un radical oxygène. Ce radical peut alors s'attaquer aux molécules biologiques et en particulier aux membranes cellulaires par peroxydation des lipides (McDonald et Chapman, 2002). Cette toxicité est fonction à la fois de la quantité de HAP présents en surface de l'organisme et de la dose de radiations UV. Bien que les effets nocifs de cette photo-toxicité soient démontrés en laboratoire, il semble cependant que ces effets ne sont pas significatifs dans l'environnement, les espèces animales concernées ayant probablement développé des moyens de protection (McDonald et Chapman, 2002).
- La **génotoxicité** qui correspond à l'apparition d'altérations dans la structure de l'ADN. Ces lésions peuvent être ou non des mutations (agents mutagènes). Les éventuelles mutations générées peuvent provoquer ou non un cancer (agent cancérigène). Il est important de noter que les HAP ne sont pas eux-même directement mutagènes (Bouchez et al., 1996). En effet il existe chez les animaux un mécanisme physiologique de détoxification (par le cytochrome P-450) qui convertit les produits xénobiotiques ingérés en composés hydrosolubles afin de les éliminer. Dans le cas de certains HAP, les composés ainsi formés sont des composés mutagènes. Par simplicité on dira d'un HAP qu'il est mutagène s'il induit la formation de composés mutagènes par ce mécanisme de détoxification. Le pouvoir mutagène est présent dès les HAP à 3 cycles (comme le phénanthrène) alors que le pouvoir cancérigène apparaît de façon marquée à partir des HAP à 4 cycles (benzo(a)anthracène). A partir des HAP à 5 cycles, les pouvoirs mutagène et cancérigène deviennent très marqués avec une bonne corrélation entre les deux (Bouchez et al., 1996).

Une dernière toxicité indirecte est la toxicité potentielle des produits de dégradation des molécules de HAP. Que la dégradation soit physique (comme la photomodification, Lampi, 2005) ou biologique, elle est susceptible de transformer le HAP parent en un produit beaucoup plus toxique comme les HAP oxygénés (Lundstedt, 2003 ; Lampi, 2005).

2.1.3 Le fluoranthène

Le fluoranthène fait l'objet de nos travaux de recherche. Il est formé de quatre cycles et est, avec le pyrène, le plus léger des HAP dit lourds. Il présente une **hydrophobicité relative** ($\log K_{ow} = 5,1$) tout en étant près de 100 fois plus soluble que le benzo(a)pyrène ($S_w=0,26 \text{ mg L}^{-1}$). Il est **mutagène** sans présenter de caractère cancérigène avéré mais son **abondance dans l'environnement** (Salicis et al., 1999 ; Sepic et al., 2003) et sa bonne corrélation avec les teneurs des autres HAP (Jones et al., 1989)

en fait un composé de choix comme **HAP modèle**. Il est d'ailleurs choisi comme indicateur d'autres HAP plus dangereux dans la directive cadre européenne sur l'eau³ définissant 33 substances prioritaires pour la surveillance des eaux de surface.

2.2 Origines des HAP

Les HAP sont formés principalement lors de la **combustion incomplète de la matière organique**, récente ou fossile. Les HAP résultants de combustion sont dits d'**origine "pyrolytique"**. L'**activité industrielle** contribue largement à la production de ces composés, en particulier l'**industrie du charbon** (cokeries, usines à gaz), ainsi que les émissions des **véhicules** et le **chauffage** résidentiel. La formation de HAP d'origine pyrolytique est également parfois issue de **processus de combustion naturels**, comme les incendies de forêts ou les éruptions volcaniques.

Les HAP d'origine pyrolytique sont caractérisés par la prédominance des HAP non substitués par rapport à leurs homologues alkylés. Ce profil est lié à la température de combustion à laquelle se sont formés les composés. A haute température (1500-2000°C) ne subsistent que les HAP non substitués ce qui est généralement le cas des activités industrielles et des automobiles. Par contre, les températures plus basses lors des feux de forêts (400-800°C) permettent la formation de quelques HAP alkylés (Bouchez et al., 1996).

Les HAP peuvent avoir également une **origine pétrolière**. La formation du pétrole par catagenèse se produit à des températures relativement basses (50-150°C). Ainsi l'enfouissement dans les bassins sédimentaires de la matière organique et sa lente maturation conduisent à la formation de mélanges de HAP complexes où prédominent les dérivés alkylés.

Il faut cependant garder à l'esprit que l'**alimentation** (cuisson des graisses) et le **tabagisme** sont parmi les **premières sources d'exposition humaine** suivis par la pollution atmosphérique liée au transport automobile (Costes et Druelle, 1997) .

Certaines activités contribuent non pas à la formation de HAP mais à leur propagation dans l'environnement comme par exemple les industries qui emploient la **créosote** pour la préservation du bois, et en particulier l'industrie ferroviaire. La créosote, dont les impacts sont fréquemment étudiés dans la littérature (Mueller et al., 1989 ; Priddle et MacQuarrie, 1994 ; Pennie, 2000), est un dérivé du goudron de houille composé d'environ 85 % de HAP.

2.2.1 Les cokeries

Les matrices industrielles de cette étude proviennent d'anciennes friches industrielles de l'industrie du charbon et plus précisément de cokeries.

Le paragraphe qui suit reprend la description détaillée des sources de pollution en HAP et du fonctionnement et des impacts des cokeries réalisée par Darmendrail (dans Colin, 2000).

³ Directive référencée 2000/60/CE.

Le **coke**, riche en carbone, résistant et perméable est un **combustible** de choix pour les hauts fourneaux sidérurgiques et les fonderies. Le coke est produit par traitement thermique à hautes températures du charbon de houille (figure 2). Les molécules organiques de la houille sont décomposées en donnant naissance à des produits gazeux ou très volatils, à des matières goudronneuses, et à un résidu à très haute teneur en carbone, le coke.

D'une manière générale, lors de la cokéfaction d'une tonne de charbon sec, sont obtenus :

- du coke ; 740-800 kg
- des gaz (CO_2 , CH_4 , H_2); 300-350 Nm^3
- des goudrons ; 18-35 kg
- des benzols ; 7-12 kg
- de l'ammoniac ; 2-2,5 kg
- de l'hydrogène sulfuré ; 2-2,5 kg
- des phénols ; 1-1,2 kg
- de l'acide cyanhydrique ; 0,2-0,5 kg

Les premiers fours à coke, construits dans la première moitié du XIXème siècle, ne comportaient aucun système de récupération des sous-produits. Tous les produits volatils issus de la pyrogénéation du charbon étaient brûlés. La réalisation d'unités de récupération des sous-produits (premières unités à Commentry en 1856) constitua une amélioration évidente du bilan économique de la carbonisation. Après la première guerre mondiale, on ne construisait plus en France que des fours avec récupération des sous-produits.

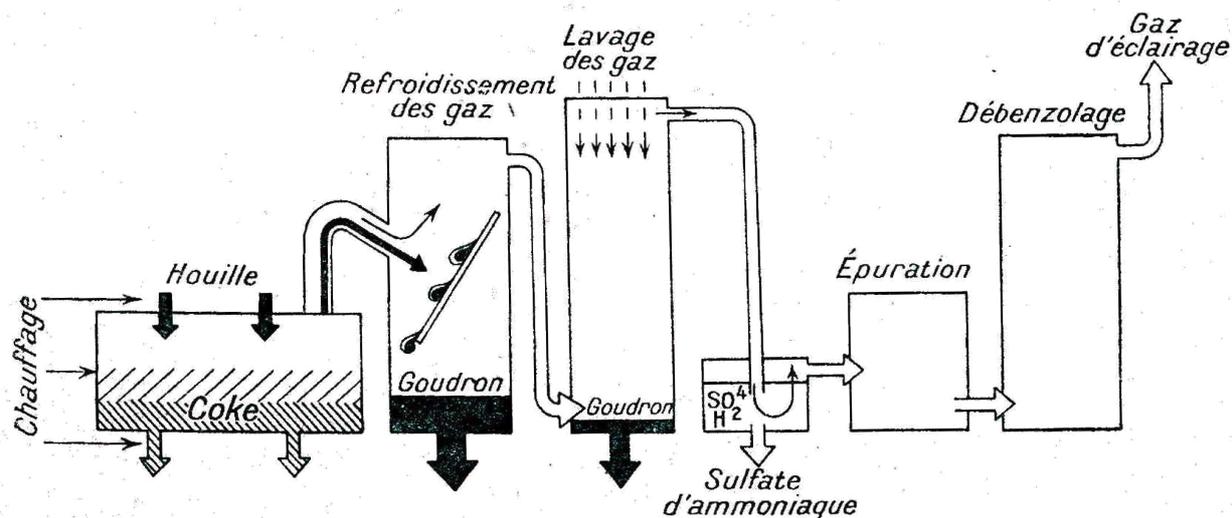


Figure 2 : Schéma de la distillation de la houille avec récupération de sous-produits (d'après Beck, 1950)

Une distillation (partielle ou totale) des goudrons permet d'en extraire le "goudron routier" et quantité de matières premières pour l'industrie chimique (benzène, toluène, xylène, anthracène, naphthalène).

L'impact des cokeries sur l'environnement (Colin, 2000) porte essentiellement sur :

- les **émissions de gaz et de poussières** (poste de déchargement des charbons, d'enfournement des pâtes à coke, de défournement et d'extinction du coke, installations de récupération des sous-produits) ;
- les rejets des **eaux résiduaires** (eaux ammoniacales, eaux d'extinction humide du coke, eaux usées des usines de récupération des sous-produits, eaux de ruissellement des parcs à charbon);
- les sous-produits (essentiellement des **goudrons**, goudrons acides des ateliers de sulfatation, huiles usées et fonds des bacs de débenzolage et de dénaphthalinage, matières solides d'épuration des gaz), dont la nature et la quantité produite ont évolué dans le temps (existence et efficacité des unités de récupération des sous-produits).

2.2.2 Les goudrons de houille

Les goudrons de houille⁴ sont des **mélanges complexes** de composés organiques et dans une moindre mesure inorganiques. La plupart de ces composés sont difficilement identifiables. Parmi les composés identifiés, on retrouve majoritairement des **HAP**, des HAP **hétérocycliques** (c'est à dire comprenant des atomes autres que C ou H, comme O ou N par exemple), des **phénols** et des hydrocarbures aromatiques monocycliques comme les **BTEX** : benzène, toluène, ethylbenzène et xylène (Mahjoub et al., 2000). Le pourcentage massique des HAP varie de 2 à 35 % environ et le carbone organique total (COT) peut varier de 40 à 90% (Lee et al., 1992). Parmi les composés inorganiques on peut retrouver principalement des cyanures, de l'arsenic, du plomb, du vanadium et du chrome (Lee et al., 1992). Concernant les propriétés physiques, la densité d'un goudron est généralement comprise entre 1,1 et 1,4 g mL⁻¹ à 24°C et sa viscosité à 40°C entre 34 et 6600 centipoises⁵ soit entre 0,034 et 6,6 Pa s (Lee et al., 1992).

2.3 Bilan de la présence des HAP dans les sols

Le sol est le compartiment le plus touché par la pollution aux HAP. Une étude réalisée en Grande Bretagne rapporte qu'il renferme plus de 90% des HAP présents dans l'environnement (Wilcke, 2000). Des données disponibles sur un site internet dépendant du ministère de l'environnement (BASOL⁶) donnent une indication de la proportion de sites touchés par une pollution aux HAP en France. Selon ces données, sur l'ensemble des sites pollués recensés en France en juin 2006 et pour lesquels une action des services de l'état est mise en place (soit 2617 sites), 40% sont pollués aux hydrocarbures et **17,4%** le sont par des **HAP**. Ces chiffres sont toutefois à prendre avec précaution puisqu'une démarche volontaire de recensement systématique de la part de certaines entreprises a conduit à une surestimation du pourcentage de sites pollués par les hydrocarbures. On peut également se référer à

⁴ La plupart des informations contenues dans ce paragraphe sont issues d'articles relatifs à des travaux sur d'anciens sites d'usine à gaz. Cependant les goudrons issus des usines à gaz et des cokeries sont générés par le même process. Il est donc raisonnable de supposer que leur composition est similaire.

⁵ Pour comparaison, la viscosité de l'eau à 25°C est de 1 centipoise soit 0,001 Pa s.

⁶ <http://basol.environnement.gouv.fr/>

une banque de données des anciens sites industriels et activités de services (BASIAS⁷) qui recense, de façon large et systématique, tous les sites industriels abandonnés ou non, susceptibles d'engendrer une pollution de l'environnement.

2.3.1 Types de pollution

Nous avons répertorié dans le paragraphe 2.2 les principales sources de HAP. Une fois ces HAP produits, il existe deux modes principaux de contamination entraînant respectivement deux états de pollution des sols (d'après Jauzein dans Colin, 2000) :

- une contamination avec dispersion (souvent atmosphérique) puis accumulation de substances dangereuses sur d'importantes surfaces de sol et qui entraîne une **pollution diffuse**,
- une contamination sans dispersion, caractérisée par la présence locale de fortes concentrations de substances dangereuses non confinées dans les sols et sous-sols et qui constitue une **pollution ponctuelle ou localisée**.

C'est ce dernier type de pollution qui va plus particulièrement nous intéresser dans cette étude.

2.3.2 Concentration totale et relative des HAP

Comme pour la plupart des polluants, la concentration des HAP dans les sols varie selon le type de pollution, la distance à la source de pollution (Gabet, 2004) et la nature de la source de pollution (Juhasz et Naidu, 2000).

Des études rapportent que les concentrations en HAP d'origine naturelle dans les sols varient de 1 à 10 µg de HAP individuel par kg de sol (Jones et al., 1989). Les concentrations en HAP dans des sols dits "typiques", n'ayant pas subi de contamination industrielle avérée, s'étend sur plusieurs ordres de grandeur. Jones et al. (Jones et al., 1989) ont en effet observé des concentrations comprises entre 0,1 et 55 mg kg⁻¹ dans 49 sols gallois. Les sols industriels pollués peuvent contenir localement jusqu'à **plusieurs dizaines de grammes de HAP par kg de sol** (Juhasz et Naidu, 2000). Enfin Wilcke (Wilcke, 2000) et Jones et al. (Jones et al., 1989) ont constaté que dans les sols de zones tempérées, les spectres de distribution des HAP (traduisant leur concentrations relatives) sont très ressemblants (figure 3).

⁷ <http://basias.brgm.fr/>

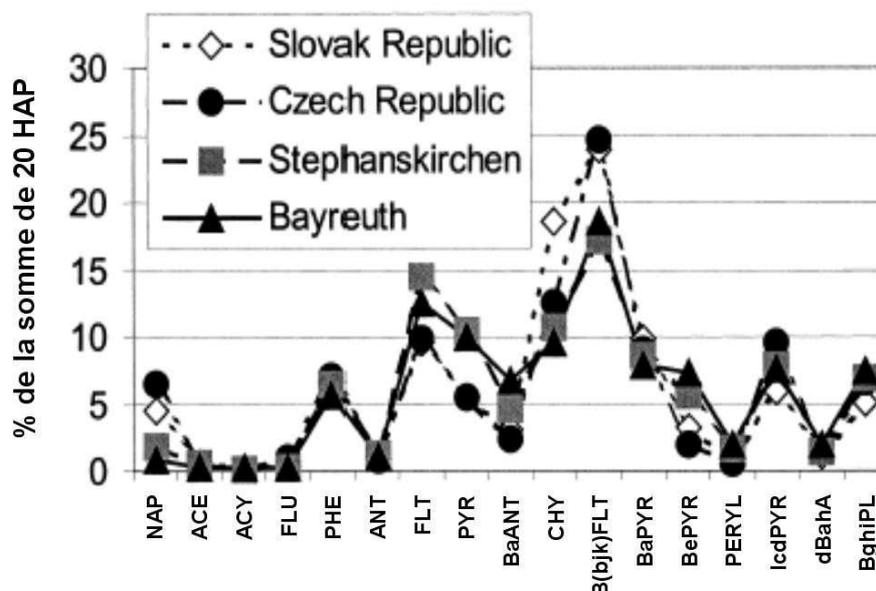


Figure 3: Moyennes de spectres de HAP dans des sols tempérés (Wilcke, 2000) :
 3 horizons A de sols de forêt en Slovaquie (◇), 9 horizons A de sols de forêt en République Tchèque (●),
 6 sols urbains à Stephanskirchen (■) et 25 sols urbains à Bayreuth (▲)

Les HAP les plus abondants sont donc les benzo-fluoranthène b, j et k ainsi que le fluoranthène (Wilcke, 2000). Dans l'étude de Jones et al. (Jones et al., 1989) portant sur 49 sites au Pays de Galles le fluoranthène est quasi systématiquement le HAP le plus abondant.

3 Devenir des HAP dans les sols

Les HAP sont des composés présentant des propriétés physico-chimiques particulières en raison de leur aromaticité. Leur présence dans l'environnement, concentrée dans les sols, peut constituer un danger pour la santé publique. Il est donc nécessaire de s'intéresser à leur devenir dans les sols, devenir largement influencé par la grande hétérogénéité de ce milieu dont nous allons tout d'abord présenter les caractéristiques principales.

3.1 Le sol : un milieu hétérogène

Les sols, les sédiments, les aquifères et *a fortiori* les terres de friches industrielles sont des milieux hétérogènes à plusieurs échelles ; celles de l'échantillon, de l'agrégat et de la particule.

Dans le cadre de l'étude de processus mécanistiques ayant lieu dans ces matrices, celles-ci sont désignées sous le terme générique de "géosorbants" ou simplement sorbants (Luthy et al., 1997). Dans ce concept de géosorbant (figure 4), l'éventuelle présence de résidus de combustion (comme de la suie ou des cendres) et de phases liquides non-aqueuse adhérentes ou piégées (PLNA comme des

huiles ou des goudrons) est prise en compte. Ces matériaux peuvent en effet fonctionner comme des sorbants vis à vis des composés organiques.

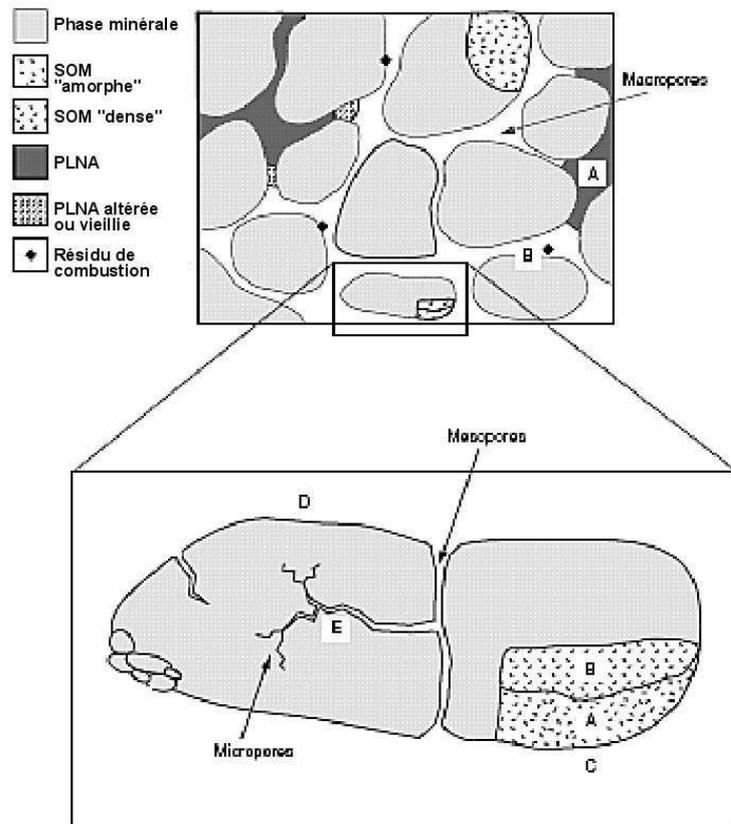


Figure 4 : Schéma du modèle conceptuel de géosorbant (d'après Luthy et al., 1997). Les lettres correspondent aux différents mécanismes de sorption proposés par Luthy et al., 1997.

Les constituants d'un géosorbant qui diffèrent en terme de structure ou de nature vont interagir différemment avec les composés organiques, avec des énergies et des vitesses de sorption variables. Ainsi la forte hétérogénéité du sol peut induire des phénomènes complexes de transferts de masse et de sorption et être à l'origine de la limitation cinétique, conduisant à des temps de sorption et désorption très lents observés dans de nombreuses expériences.

Les notions détaillées dans les paragraphes suivants sont relativement " classiques ". Elles s'appliquent de façon générale à tous les géosorbants mais par souci de simplicité, seul le terme de " sol " apparaîtra dans le discours. Il faut cependant garder à l'esprit, d'une part que la description des géosorbants n'est pas toujours aussi aisée que cette description didactique peut le laisser paraître et d'autre part que cette description n'est valable qu'à un temps donné. Des processus physico-chimiques et biologiques peuvent en effet faire évoluer au cours du temps la description d'un géosorbant. Le temps est une dimension dont l'importance sur la constitution d'un sol est rapidement évoquée dans les paragraphes concernant les évolutions de la matière organique et qui ne sera pas plus détaillée dans ce travail.

3.1.1 Structure du sol et porosité

Un sol est un **milieu poreux tri-phasique**, comprenant une phase solide, une phase liquide, qui transporte les solutés, et une phase gazeuse.

La phase solide est constituée de particules solides élémentaires structurées en agrégats. La **texture d'un sol** correspond à la distribution de la taille de particules la constituant (tableau 2).

Classe	Dimension en μm
Argile	< 2
Limon	2 à 50
Sable	50 à 2000
Graviers	> 2000

Tableau 2 : Classification granulométrique des constituants d'un sol

La **structure d'un sol** désigne le mode d'assemblage des particules; elle s'observe et se décrit à deux niveaux : à l'échelle macroscopique, structure proprement dite, observable à l'œil nu ; à l'échelle microscopique : microstructure ou micromorphologie.

3.1.1.1 Échelle macroscopique

La structure détermine la forme des agrégats et la répartition dans l'espace des vides, ou pores, occupés par de l'eau ou de l'air. L'espace poral ou porosité, à cette échelle, est constitué de pores grossiers dans lesquels l'eau s'écoule librement. Le terme de **macroporosité** est généralement employé pour désigner ces pores inter-agrégats mais sa définition varie selon les auteurs, le diamètre minimum des pores étant soit 0,05 μm (IUPAC, 1972) soit 10 μm (Duchaufour, 1997). Les pores dont le diamètre est supérieur à 50 μm correspondent à la **porosité de drainage à écoulement rapide** et ceux dont le diamètre est compris entre 50 et 10 μm correspondent à la **porosité de drainage à écoulement lent** (Duchaufour, 1997).

3.1.1.2 Échelle microscopique

L'échelle microscopique correspond au domaine intra-agrégat. La **porosité intra-agrégat** retient l'eau matricielle par opposition à l'eau libre ou de drainage circulant entre les agrégats. Cette porosité est divisée en **porosité fine** (diamètre de 10 à 0,2 μm) qui retient l'**eau capillaire**, absorbable par les racines des plantes, et la **porosité très fine** (diamètre < 0,2 μm) qui est occupée par de l'**eau liée** non absorbable par les racines (Duchaufour, 1997). En parallèle de ces porosités fines et très fines, l'IUPAC (1972) définit la mésoporosité (diamètre de pores compris entre 0,05 et 0,002 μm) et microporosité (diamètre de pores < 0,002 μm). Dans ce travail, et sauf mention contraire, nous utiliserons les définitions proposées par Duchaufour.

3.1.2 Nature des phases solides du sol

Les principales phases des sols sont les minéraux aluminosilicatés issus de l'altération des roches et la matière organique résultant de la dégradation des végétaux. Ces deux phases s'associent jusqu'à des très petites échelles et forment un support mécaniquement stable pour les végétaux.

3.1.2.1 Phase minérale

Les constituants minéraux du sol se répartissent en deux classes : les minéraux primaires et secondaires.

3.1.2.1.1 Les minéraux primaires

Ils résultent directement de l'altération physique de la roche comme le quartz, les feldspaths et les micas. Ces minéraux sont généralement dominants dans les fractions argileuses et limoneuses des sols.

De manière générale ces minéraux sont peu réactifs et retiennent moins les substances polluantes par adsorption du fait de leur surface spécifique faible.

3.1.2.1.2 Les minéraux secondaires

Ils sont le résultat de l'altération chimique des minéraux primaires. Ils sont de composition très diverses ; on distingue principalement :

- les silicates et parmi ces silicates on trouve les **phyllosilicates** qui sont les argiles minéralogiques. Les argiles présentent une structure en feuillets qui leur permet pour certaines d'entre elles, comme la montmorillonite ou la vermiculite, d'atteindre des surfaces spécifiques de l'ordre de 700-800 m² g⁻¹. Ces surfaces spécifiques très élevées font que les argiles sont supposées jouer un rôle important dans la rétention de polluants,
- les **carbonates** et les **sulfates**, qui présentent une solubilité élevée. Leurs équilibres de dissolution peuvent ainsi contrôler partiellement le pH,
- les **oxy-hydroxydes métalliques**, principalement de fer, de manganèse et d'aluminium. Ces minéraux sont présents dans la fraction argileuse des sols. Leur faible taille implique une surface spécifique élevée. Ils jouent ainsi un rôle important dans le processus de rétention de polluants dans les sols. Cependant ces minéraux présentent également une charge spécifique non négligeable du fait de la présence de groupements hydroxyles à leur surface. Cette caractéristique limite leur affinité pour les composés apolaires comme les HAP et rend une éventuelle sorption sur ces composés très dépendantes du pH.

3.1.2.2 Matière organique

Dans le contexte qui nous intéresse c'est à dire celui des sols de friches industrielles, nous devons distinguer deux types de matière organique (MO) ; la **matière organique naturelle** et la **matière organique anthropique**. Cette dernière peut comprendre des éléments naturels mais qui ont été apportés artificiellement par l'Homme sur un site, comme les combustibles fossiles et dans notre cas, le charbon. Elle peut comprendre également des éléments produits artificiellement lors de la

transformation de la matière première naturelle, et en particulier les sous-produits de la cokéfaction comme les goudrons.

3.1.2.2.1 Matière organique naturelle

Dans cette courte présentation de la matière organique présente dans les sols et les sédiments, nous allons tenter de faire apparaître la très grande hétérogénéité qui la caractérise et ce à différentes échelles.

La matière organique naturelle est surtout présente dans les horizons supérieurs des sols.

Elle comprend :

- une fraction organique **vivante** ; macrofaune, racines et microflore ; de taille grossière, non évoluée.
- une fraction organique **morte** ; débris organiques de végétaux ou d'organismes microbiens plus ou moins décomposés par l'action des micro-organismes du sol.

Les couches de surface des sols sous culture contiennent généralement entre 1 et 5 % de matière organique. Mais il existe des sols pouvant atteindre plus de 90 % de matière organique comme les sols de tourbière.

La minéralisation de la matière organique morte (ou sa décomposition complète jusqu'au CO₂) est un processus continu mais on distingue différents produits de dégradation selon l'avancement de la décomposition :

- la **litière** ou matière organique fraîche, faiblement décomposée, est composée des biopolymères de départ qui vont être peu à peu transformés et condensés en molécules plus complexes.
- **l'humus**, matière organique transformée et généralement incorporée à la phase minérale du sol, est un mélange organique amorphe contenant des biomolécules identifiables (polysaccharides, protéines, lipides...) et non identifiables (substances humiques) du point de vue composition moléculaire.

Ainsi les molécules qui constituent la MO naturelle sont en constante évolution. Les plus jeunes et donc les moins transformées se trouvent en surface et subissent les processus de **pédogenèse** (dégradation sous l'effet des micro-organismes et des conditions physico-chimiques de surface) tandis que d'autres sont piégées dans les roches sédimentaires et subissent une transformation appelée **diagenèse**.

3.1.2.2.1.1 Évolution pédologique de la MO naturelle : Substances humiques

Les substances humiques représentent la majeure fraction de la MO de la plupart des sols et sédiments (Huang et al., 2003). On distingue les **acides fulviques** (solubles dans l'eau), les **acides humiques** (solubles dans l'eau uniquement à pH basique) et **l'humine** (insoluble quel que soit le pH).

La structure hypothétique d'une macromolécule humique est décrite par Pignatello (Pignatello, 1998). C'est un réseau très ramifié de segments aliphatiques et aromatiques contenant une abondance de fonctions hydroxyles, carbonyles, éthers, esters et acides carboxyliques.

Dans la gamme de pH habituels des sols, les molécules humiques sont polyanioniques en raison de la dissociation des acides carboxyliques et des groupes phénoliques. En solution, elles s'enroulent

aléatoirement et s'agrègent pour former des colloïdes. Cette structure leur permet de présenter en surface des **fonctions polaires hydrophiles** et de posséder un **cœur hydrophobe** (Weber et Huang, 1996).

Les trois catégories de substances humiques (SH) diffèrent par leur poids moléculaire, leur degré de condensation ou polymérisation et leur hydrophobicité, ces trois caractéristiques allant en augmentant des acides fulviques (AF), aux acides humiques (AH), à l'humine. Cette augmentation de la complexité de la structure est liée à aux conditions d'humification et à la nature de la MO fraîche de départ qui fait l'objet de l'humification.

L'humine semble être la MO naturelle la plus condensée. Il existe d'autres types de matière organique ayant suivi une autre évolution et qui sont encore plus condensées que l'humine, comme les MO des roches sédimentaires qui ont subi l'altération diagénétique.

3.1.2.2.1.2 *Évolution diagénétique de la MO naturelle : kérogène*

L'évolution subie par les MO de surface, exposées aux conditions climatologiques et à l'activité microbienne, conduit à une "complexification" de celles-ci.

Les MO des roches sédimentaires, non exposées aux conditions climatologiques, subissent également une transformation sous l'effet de températures (jusqu'à 200°C) et de pressions élevées (environ 300 MPa). C'est la **diagénèse**. Ainsi des biopolymères, sous l'effet de cette altération diagénétique, vont être transformés en un "géopolymère" complexe, le **kérogène**⁸ (Allen-King et al., 2002).

Du fait de la dégradation continue de la MO dans les sols et les sédiments, les composés organiques présentent un spectre de propriétés chimiques et physiques (figure 5 et tableau 3) allant de molécules relativement simples comme les biopolymères à des **composés plus réduits chimiquement et plus condensés physiquement** comme l'humine ou le kérogène.

⁸ **Le kérogène** (du grec : source d'huile ou de cire ; Allen-King et al., 2002) est la matière organique naturelle majeure des roches sédimentaires (Huang et al., 2003). Weber et al. (Weber et al., 1992) ont étudié un sol glaciaire contenant des particules de schistes dans lesquelles se trouvait du kérogène et celui-ci constituait 30 % du carbone organique total du sédiment. C'est un complexe macro-moléculaire solide, réfractaire (insoluble dans les solvants organiques et non oxydable par les acides minéraux, HF ou HCl) qui est le précurseur des hydrocarbures fossiles. Le charbon par exemple est constitué essentiellement de macromolécules de kérogène (Weber et al., 2001). La structure moléculaire du kérogène est très différente de celle des acides humiques. Le kérogène possède une structure tridimensionnelle avec des groupes aromatiques reliés par des ponts aliphatiques. Ces groupes aromatiques seraient composés d'une vingtaine de feuillets parallèles contenant chacun jusqu'à 10 cycles aromatiques condensés. L'espacement entre les feuillets de 30 à 40 nm permet le piégeage de petites molécules organiques hydrophobes (Huang et al., 2003).

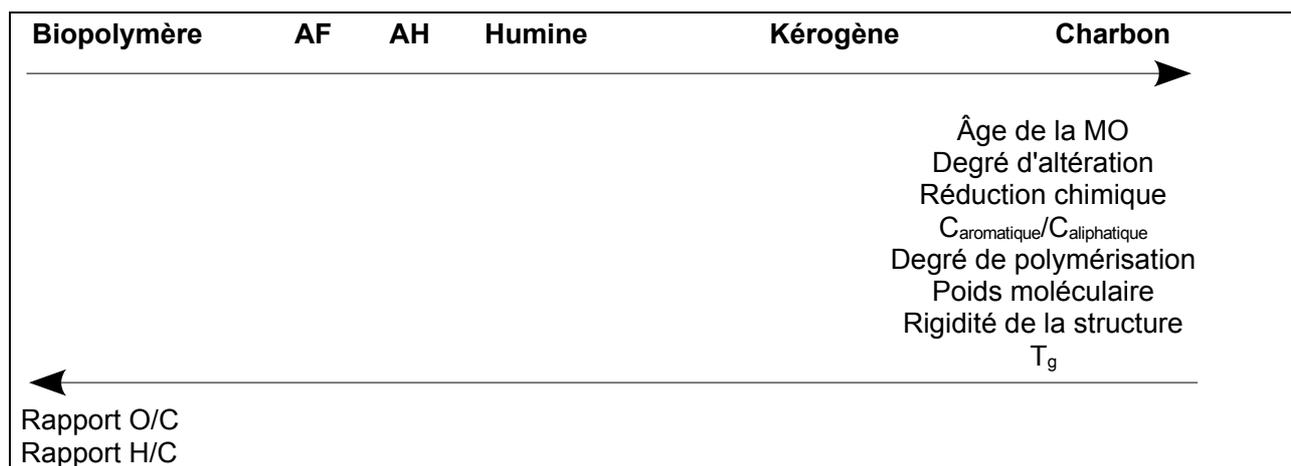


Figure 5 : Schéma illustrant l'évolution des caractéristiques de la MO au cours de son altération

MO	Age approx. (années)	Poids moléculaire (Daltons)	C (%)*	H(%)*	N(%)	O(%)*	Fonctions phénoliques (meq g ⁻¹ CO)	Fonctions carboxyliques (meq g ⁻¹ CO)
AF	10 ² -10 ³	700-2300	41-51	3,8-7	0,8	39-50	3,0	8,2
AH	10 ² -10 ³	2.10 ⁴ -10 ⁵	53-57	3-6,5	2,4	32-38,5	3,9	3,6
Humine	10 ³	10 ⁴ -10 ⁶	54	4,5	ND	33	ND	ND
Kérogène	10 ⁴ -10 ⁶	10 ⁴ -10 ⁶	82-83	5-11	2,3	6-12	ND	ND
Charbon	10 ⁴ -10 ⁶	10 ⁵ -10 ⁶	70-94	3-5	1,8	3-25	ND	ND

Tableau 3 : Caractéristiques de quelques matériaux organiques naturels (d'après Weber et al., 2001) sauf * : Allen-King et al., 2002, ND : Non déterminé

La composition chimique et la structure de la MO du sol diffèrent en fonction des caractéristiques du matériau biologique dont elle est issue et en fonction de l'altération au cours du temps de ce matériau. Ainsi, les MO rencontrées dans divers géosorbants appartiennent à un large spectre de matériaux organiques présentant des compositions chimiques et des structures distinctes ainsi que des degrés de condensation différents. La diversité de composition et de structure de la MO est encore augmentée par la présence de MO anthropogénique, qui elle, varie essentiellement en fonction de l'utilisation du site considéré. Nous considérerons ici la MO anthropogénique retrouvée dans les sols des anciennes industries du charbon.

3.1.2.2 Matière organique anthropogénique

Sur les anciennes friches industrielles, la majorité du carbone contenu dans les sols est d'origine anthropique. Il peut constituer soit :

- de la matière organique fossile comme du **charbon** qui a été apporté sur le site par l'Homme, mais il en reste généralement peu.
- des **résidus de combustion** de cette matière organique fossile,

- des phases organiques résultant de fuites ou déversements d'anciennes cuves à goudrons. Ces goudrons migrent dans le sol et forment des phases liquides denses non-aqueuses ou **PLDNA**. Le qualificatif dense est employé puisque les goudrons de la pyrolyse du charbon sont généralement plus lourds que l'eau (Lee et al., 1992).

3.1.2.2.1 Résidus de combustion

Ce sont des particules solides issues du procédé de cokéfaction. On peut distinguer les **résidus solides** comme les scories ou mâchefers et les **poussières** riche en carbone, appelées "carbone noir" ("black carbon").

Les résidus solides assez grossiers sont parfois utilisés en remblais ou sont éliminés en centres de stockage de déchets inertes. Les poussières se répandent sur tout le site, et peuvent même être entraînées au-delà par voie atmosphérique ou par du ruissellement. Huang et al. (Huang et al., 2003) ont présenté une description détaillée de ce "carbone noir". Il correspond soit à la **suie** soit aux **cendres** selon qu'il est issu respectivement de la combustion récente de combustibles liquides ou de la combustion incomplète de biomasse ou de charbon. Ses propriétés physico-chimiques peuvent varier fortement en fonction des matériaux source et des conditions de combustion. Mais il présente généralement une structure aromatique très condensée semblable à celle du kérogène. Son caractère poreux le rend relativement fragile (Huang et al., 2003).

3.1.2.2.2 Phase Liquide Dense Non-Aqueuse (PLDNA)

Le déversement sur un sol de **goudron**, mélange constitué principalement de composés organiques très peu hydrosolubles, génère une PLDNA qui va migrer verticalement et plus ou moins en profondeur selon les caractéristiques hydro-géologiques du site (présence ou non de régions peu perméables comme les argiles empêchant la migration et conduisant à la formation de "piscines" ou "pools" qui constituent des PLDNA à proprement dit) et selon ses caractéristiques physico-chimiques (densité, viscosité, tension de surface).

Lorsque la phase organique migre, elle laisse derrière elle des **nodules** ("blobs" ou "ganglia") qui sont piégés dans les pores ou dans les anfractuosités du sol par les forces de capillarité (USEPA, 1992), l'ensemble des nodules est appelée **saturation résiduelle**.

3.1.3 Phase liquide du sol

La phase solide du sol est entourée d'une phase liquide et d'une phase gazeuse et des molécules s'échangent entre ces trois phases. La phase liquide permet également le transport de solutés. Excepté lors de l'existence de Phases Liquides Non Aqueuses, PLNA, la phase liquide d'un sol est généralement majoritairement composée d'eau.

3.1.3.1 Teneur en eau

Dans les premières couches du sol (jusqu'à quelques décimètres ou quelques mètres de profondeur) se situe la zone dite "**insaturée**". L'eau n'occupe qu'une partie de la porosité, le reste étant occupé

par de l'air. Dans les couches plus profondes ou en cas de fortes précipitations, le sol peut avoir la totalité de sa porosité occupée par de l'eau, il est alors **saturé en eau**.

La teneur en eau du sol dans la zone insaturée influence le comportement des polluants organiques indirectement et directement.

- Indirectement car l'eau est un constituant principal du sol et qu'elle joue ainsi un rôle dans l'état d'agrégation du sol, dans le pH, le potentiel rédox, l'aération du sol et l'activité microbologique qui vont à leur tour influencer le devenir des polluants.
- Directement car la teneur en eau du sol influe sur la répartition des polluants organiques entre les trois phases du sol selon leur affinité pour l'eau.

De plus les molécules d'eau se sorbent également à la surface des constituants du sol entrant ainsi en compétition avec les polluants. En particulier les surfaces minérales comme les argiles ou le quartz sont généralement recouvertes d'au moins trois couches de molécules d'eau très fortement adsorbées (Huang et al., 1996) qui forment une couche d'eau très structurée dite "vicinale". Les molécules organiques hydrophobes sont supposées ne pas pouvoir traverser ces couches d'eau. Elles ne peuvent donc pas se sorber directement sur ces surfaces minérales et le volume qui leur est disponible dans la porosité est fortement diminué.

3.1.3.2 Mouvements de l'eau au sein du sol

Les mouvements de l'eau au sein d'un sol sont complexes et cette complexité est en partie la conséquence directe de l'hétérogénéité des sols.

Tout d'abord il existe différentes **zones hydrauliques** présentées au paragraphe précédent, saturées ou insaturées. On peut également distinguer les **eaux de surfaces** par opposition aux **eaux souterraines** et nappes phréatiques. Les mouvements de l'eau diffèrent selon le type d'eau considéré. Ainsi dans les eaux souterraines, le mouvement de l'eau est plus lent que pour les eaux de surface et se fait essentiellement latéralement. Les eaux de surface peuvent présenter un phénomène de **ruissellement** (mouvement latéral) en surface du sol et/ou un phénomène d'**infiltration** (mouvement vertical). La proportion de ces deux phénomènes dépend essentiellement de la **perméabilité du sol**. Ces deux types d'eau, de surface ou souterraine, ne constituent pas deux compartiments distincts mais sont liées par le cycle hydrogéologique et peuvent ainsi échanger des masses d'eau et potentiellement des polluants.

A une échelle un peu plus fine (du **pédon**⁹), on observe une nouvelle source d'hétérogénéité dans les mouvements de l'eau due à la structure du sol. Lors de l'infiltration de l'eau dans le sol, celle-ci peut rencontrer des zones d'**écoulement préférentiel** formé par des fractures (pouvant être dues à la présence de fentes de retrait suite à un dessèchement), ou des macropores biologiques formés par le passage de lombrics, de rongeurs ou de racines. Cet écoulement préférentiel se traduit par des vitesses d'infiltration très rapides et un transport facilité de polluants vers les couches profondes du sol,

⁹ Unité pédologique correspondant à une échelle de l'ordre du mètre.

pauvres en matières organiques et en micro-organismes. En conséquence, le sol ne peut plus assurer son rôle épurateur et le risque de contamination des nappes est accru.

Enfin à l'**échelle de l'agrégat**, le sol présente également des zones hydrauliques hétérogènes. Dans le domaine **inter-agrégat** l'eau est dite **gravitaire** ou **libre**. Son écoulement est contrôlé par le gradient hydraulique. Les solutés sont alors entraînés par **advection**. Dans le domaine **intra-agrégat**, et en particulier dans la porosité capillaire, se trouve l'eau **immobile** (van Genuchten et Wierenga, 1976) et l'eau **liée**. L'eau immobile est retenue par **capillarité** et l'eau liée (ou eau vicinale) est retenue beaucoup plus fortement ; par des liaisons chimiques avec le géosorbant.

3.2 Processus auxquels sont soumis les HAP dans les sols

Le devenir des molécules de HAP dans les sols dépend d'un **ensemble de processus bio-physico-chimiques** qui contrôlent leur répartition dans l'environnement. Ces processus sont valables pour les HAP mais également pour la majorité des composés organiques, et l'importance relative de chacun des processus varie avec les propriétés physico-chimiques des composés. Pour plus de clarté, il semble important de distinguer les processus qui concernent le **transfert** de la molécule elle-même, avec ou sans changement de phase, des processus qui **transforment** la molécule mère en une autre molécule, dite fille. Ces deux types de processus sont eux mêmes influencés par les processus qui contribuent à la **rétention des HAP** dans les sols.

3.2.1 Processus de transfert des HAP dans les sols

3.2.1.1 La volatilisation

La volatilisation correspond à un transfert des composés du sol vers la phase gazeuse du sol et éventuellement jusqu'à l'atmosphère. Ce phénomène est caractérisé par la loi de Henry. Cette loi décrit la distribution à l'équilibre, des molécules d'un composé entre la phase liquide et la phase gazeuse des sols. Selon les valeurs des constantes de Henry, la volatilisation n'est théoriquement significative que pour les HAP à 2 ou 3 cycles aromatiques, le **taux de volatilisation pour les HAP à 4 cycles** et plus étant **insignifiant**. Ceci est confirmé par les résultats d'une expérience de volatilisation rapportée par Wilcke (Wilcke, 2000). Dans cette expérience 30% du naphthalène ajouté au sol s'est volatilisé après deux jours alors que dans le même temps moins de 0,1% des HAP à 3 cycles (phénanthrène et anthracène) a disparu.

En plus des caractéristiques propres de la molécule, le taux de volatilisation dépend de paramètres climatiques comme la vitesse du vent, la présence de turbulences, la température...

3.2.1.2 Le transport des HAP par l'eau du sol

Dans l'eau du sol coexistent deux modes de transport de solutés. A l'échelle **macroscopique** les solutés peuvent être entraînés par l'eau mobile du sol, c'est le transport par **convection**. A l'échelle

microscopique existe le transport par **diffusion**. C'est le mode de transport principal des solutés dans les zones du sol occupées par l'eau immobile.

3.2.1.2.1 Transport macroscopique

Le transport macroscopique des HAP est mis en évidence par la présence de ces molécules dans les couches profondes du sol (Wilcke, 2000).

Ce transport peut avoir lieu selon **deux processus** ; soit le composé est **solubilisé**, on parle alors de **lixiviation**, soit il est **associé à des particules**, généralement de la Matière Organique Dissoute (MOD) ou des colloïdes¹⁰, on parle de **lessivage** (Yaron et al., 1996 ; Martinelli, 1999). La part de l'un ou l'autre de ces processus dans le transport de la molécule de polluant considérée varie selon les propriétés de la molécule et les conditions environnementales : vitesse d'écoulement, pH, nature de la MOD ou des colloïdes (Roy et Dzombak, 1997 ; Wilcke, 2000). Des expériences de lixiviation d'une terre de cokerie (Benhabib, 2005) a mis en évidence que les **HAP de deux et trois cycles, plus le fluoranthène** sont transportés **majoritairement sous forme dissoute**.

3.2.1.2.2 Transport diffusif

Nous avons vu (§ 3.1.3.2) que l'hétérogénéité d'un milieu poreux comme le sol implique des écoulements complexes. En particulier **au sein des agrégats**, il est possible de rencontrer de l'eau stagnante ou immobile par opposition à l'eau circulante ou mobile. Dans ce domaine hydraulique les mouvements microscopiques de soluté se font par diffusion essentiellement (Weber et al., 1991).

C'est également par diffusion que se font les **échanges de matière** entre les **zones d'eau libre** (avec écoulement) et les **zones d'eau immobile**. Ces échanges peuvent être **très lents**, impliquant un gradient de concentration entre les deux zones hydrauliques. Cet état de non-équilibre thermodynamique étant dû à un transfert de matière limité, il est appelé non-équilibre physique et il affecte pareillement les molécules susceptibles de se sorber et les autres (Brusseau et al., 1991a ; Pignatello et Xing, 1996). Mais la cinétique lente de diffusion dans la phase immobile est amplifiée dans le cas de composés réactifs, susceptibles de se sorber. Plus la porosité est fine et tortueuse, plus les composés auront tendance à interagir avec la matrice, ralentissant ainsi leur diffusion.

3.2.2 *Processus de transformation des HAP dans les sols*

3.2.2.1 *Transformations abiotiques*

Les phénomènes de transformation abiotique (sans intervention d'un processus biologique) des HAP peuvent se traduire principalement par :

- **l'hydrolyse**, qui est un processus de dégradation des molécules organiques sous l'action de l'eau, fortement influencé par le pH et la température du sol.

¹⁰ Les colloïdes sont des particules de petites tailles pour lesquelles l'influence des forces de gravitation est négligeable devant celle du mouvement brownien (Benhabib, 2005). Leur diamètre est généralement considéré inférieur à 10 µm. Les colloïdes naturels du sol peuvent être constitués de particules argileuses, oxydes métalliques, de matière organique ou encore de micro-organismes.

- la **photolyse**, qui correspond à la transformation d'un HAP sous l'effet d'un rayonnement lumineux, dans le domaine UV et visible (bleu). Après absorption de l'énergie lumineuse, la molécule est déstabilisée et peut réagir (généralement avec de l'oxygène) pour former une molécule oxydée, plus polaire et généralement plus toxique (Lampi, 2005). Dans le cas des sols, ce phénomène n'a lieu que dans les premiers centimètres de la surface (Park et al., 1990 dans Jayr, 2001). La photolyse est un processus extrêmement rapide (temps de demi-vie de l'ordre de la minute, Lehto et al., 2000) qui peut poser des problèmes expérimentaux.

3.2.2.2 Biodégradation par les micro-organismes du sol

La biodégradation est le processus prépondérant de transformation des HAP dans les sols (ATSDR, 1995). Elle consiste en une attaque des molécules de HAP par les micro-organismes du sol (bactéries, champignons). Les micro-organismes produisent des enzymes qui vont réagir avec les molécules de HAP pour les transformer en molécules généralement plus simples. Si la biodégradation est complète, les HAP sont entièrement décomposés en CO₂, c'est la **minéralisation**. A titre d'exemple la figure 6 représente les voies de dégradation supposées du fluoranthène par les bactéries.

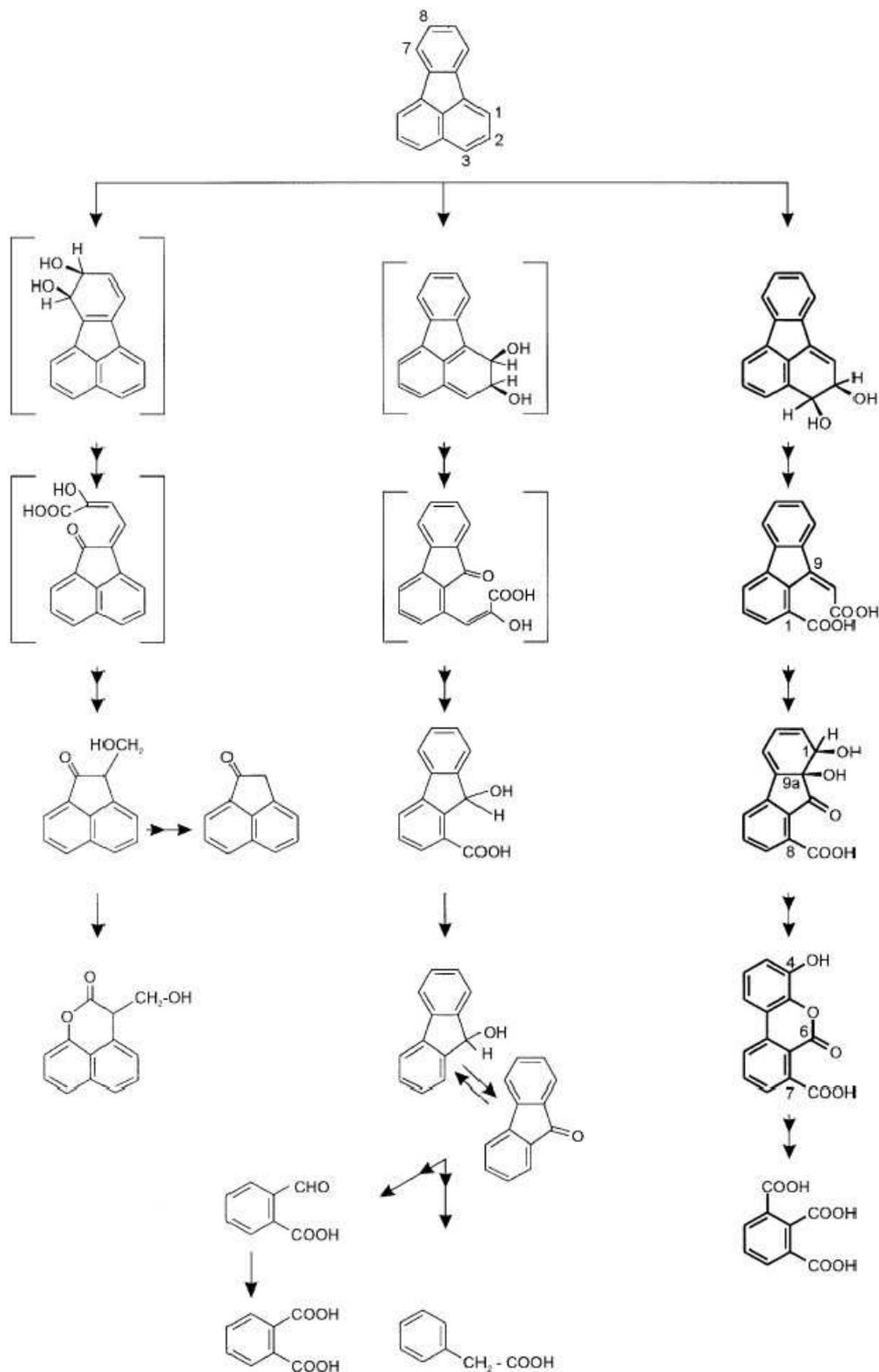


Figure 6 : Voies métaboliques proposées pour la dégradation du fluoranthène par les bactéries (Rehmann et al., 2001). Les flèches simples indiquent les réactions en une étape. Les flèches doubles indiquent les réactions en plusieurs étapes. Les composés intermédiaires hypothétiques sont représentés entre crochets.

3.2.2.2.1 Biodégradation aérobie et anaérobie

On distingue deux grandes voies métaboliques : la dégradation **aérobie**, où l'oxygène sert d'accepteur d'électrons et la dégradation **anaérobie** pour laquelle d'autres accepteurs terminaux d'électrons sont utilisés. Dans les sols, les deux principales voies anaérobiques observées (Karthikeyan et Bhandari, 2001 ; Johnsen et al., 2005) sont la dénitrification et la sulfato-réduction (avec respectivement le nitrate et le sulfate comme accepteurs terminaux d'électrons). Cependant ces voies métaboliques ne jouent un rôle important dans la dégradation des HAP que dans des environnements où la disponibilité de l'oxygène est limitée, comme les aquifères ou les sédiments marins (Karthikeyan et Bhandari, 2001). Dans la zone insaturée des sols, la dégradation en aérobie, plus rapide et plus efficace (Rockne et Strand, 1998), est largement prépondérante.

3.2.2.2.2 Co-métabolisme

En dépit de nombreux essais, seul un nombre très limité de bactéries pouvant croître en cultures pures à partir de HAP de 5 cycles aromatiques et plus comme substrats, ont été isolées (Juhasz et Naidu, 2000 ; Johnsen et al., 2005). Ces HAP peuvent par contre être dégradés par **co-métabolisme**. Le co-métabolisme consiste en la dégradation d'un HAP sans production d'énergie ni de carbone pour le métabolisme de la cellule. Le co-métabolisme est défini comme une **réaction enzymatique non-spécifique** découplée du phénomène de croissance et qui nécessite que les espèces dégradantes trouvent dans le sol un substrat nutritif appelé co-substrat (Barriuso et al., 2000). Dans le cas d'une culture pure, ce phénomène est en quelque sorte un processus parasite, sans bénéfice pour le micro-organisme. Mais dans un milieu comme le sol, la première transformation co-métabolique d'un HAP réalisée par un organisme peut être le début d'une succession d'autres transformations réalisées par d'autres souches microbiennes jusqu'à la minéralisation complète du HAP, c'est un **processus coopératif** (Barriuso et al., 2000 ; Johnsen et al., 2005). Les cinétiques de dégradation par co-métabolisme sont généralement lentes (Barriuso et al., 2000 ; Haws et al., 2006). Des composés intermédiaires sont donc susceptibles de s'accumuler dans le sol avec des effets toxiques potentiels sur les micro-organismes environnants.

3.2.2.2.3 Adaptation des micro-organismes

Dans les sols pollués aux HAP depuis longtemps, il a été mis en évidence que les micro-organismes présentent la capacité de s'adapter à la présence des polluants, leur sensibilité vis à vis des HAP peut ainsi être diminuée de plusieurs ordres de grandeur (Klimkowicz-Pawlas et Maliszewska-Kordybach, 2003). De même la dégradation des HAP dans un sol ayant déjà été exposé à ces molécules est plus rapide que dans un sol non précédemment exposé (Barriuso et al., 1996 ; Barriuso et al., 2000). Ainsi dans un sol n'ayant jamais contenu de HAP, leur minéralisation est inférieure à 5% alors qu'elle atteint 60% de la quantité de HAP ajoutée au bout de 9 semaines dans un sol pré-exposé (Carmichael et al.,

1997). Il semble également que la quantité de HAP qui doit être présent dans le sol pour maintenir ou activer une capacité de biodégradation n'a pas besoin d'être très importante. Johnsen et Karlson (Johnsen et Karlson, 2005) ont en effet montré que " le bruit de fond " de la contamination en HAP des sols danois ($0,1 \text{ mg kg}^{-1}$) était suffisant pour observer la minéralisation du pyrène alors que celle-ci reste inexistante dans des sols de forêts.

Ainsi l'historique de pollution d'un sol est un paramètre à prendre en compte lors de l'étude de la capacité de biodégradation de sa microflore.

3.2.2.2.4 Facteurs influençant la biodégradation

Le taux de biodégradation d'un composé dépend en premier lieu de la **présence de micro-organismes** et de leur activité métabolique. Cette activité dépend elle-même de **facteurs environnementaux** (ATSDR, 1995) comme la température, l'humidité du sol, le pH, la concentration en nutriments et la concentration en accepteurs d'électrons qui interviennent dans la réaction de dégradation.

La biodégradation d'un HAP dépend également du composé lui-même. Ainsi la difficulté à dégrader les HAP augmente directement avec leur **nombre de cycles et leur K_{ow}** (Juhasz et Naidu, 2000). L'oxydation des noyaux aromatiques est difficile et l'attaque initiale constitue généralement l'étape limitante de la dégradation (Juhasz et Naidu, 2000).

La biodégradation des HAP ne peut se faire que lorsque ceux-ci sont **en solution** puisque les bactéries initient généralement la dégradation des HAP par l'action d'enzymes intracellulaires (Johnsen et al., 2005). Mais cette hypothèse est remise en cause par plusieurs études qui ont montré que la biodégradation de naphthalène sorbé était possible (Guerin et Boyd, 1992 ; Park et al., 2001). En réalité, les molécules de HAP adsorbées sont toujours en équilibre avec les molécules du même HAP en solution. Les micro-organismes favorisent donc la désorption du HAP lorsqu'ils diminuent sa concentration en solution en le biodégradant (Johnsen et al., 2005). D'autres **méthodes d'optimisation de la biodégradation de HAP adsorbés** comme la formation de **biofilms** ou l'excrétion de **biosurfactants** sont décrites par Johnsen et al., 2005.

Cependant il est certain qu'un composé adsorbé est moins biodisponible que s'il était en solution (Semple et al., 2003). Il existe ainsi une **inter-corrélation forte entre les différents processus** auxquels les HAP sont soumis dans le sol. Nous allons maintenant nous intéresser à la dernière grande catégorie de processus auxquels sont soumis les HAP dans les sols : les processus de rétention.

3.2.3 Processus de rétention des HAP dans les sols

La rétention correspond de manière générale au maintien des composés dans le sol et hors des phases aqueuse ou gazeuse, par opposition au transfert hydrique ou à la volatilisation (Barriuso et al.,

2000). Elle peut être due à plusieurs phénomènes. Les plus fréquemment cités sont (Barriuso et al., 1996) :

- la **précipitation** en phase solide (qui ne sera pas abordée ici),
- l'**absorption par les végétaux** ou par la microflore du sol (ou bioconcentration),
- la **sorption** sur ou dans les phases solides (non mobiles) du sol.

La rétention des HAP dans les sols a une influence prépondérante sur leur comportement dans l'environnement. En effet, elle affecte le transport et réduit la capacité d'un composé à réagir avec son environnement. De façon générale, l'augmentation des phénomènes de rétention dans la phase solide provoque la diminution des risques de dispersion du polluant, mais rend plus difficile sa complète élimination.

3.2.3.1 Bioconcentration des HAP

L'absorption des HAP par les organismes vivants appelée bioconcentration est encore un phénomène mal connu. L'importance de la bioconcentration dépend de l'hydrophobicité du HAP et de sa sorption sur le sol. Plus un HAP est soluble plus il sera absorbé par les plantes. A l'inverse plus il sera adsorbé sur le sol, plus il sera susceptible d'être ingéré par des vers de terre (Wilcke, 2000). Ce phénomène est quantifié par les facteurs de bioconcentration qui correspondent au rapport de la concentration du HAP dans l'organisme sur la concentration du HAP dans le sol. Pour les plantes ces facteurs sont généralement faibles, ils sont majoritairement inférieurs à 0,01 (Wilcke, 2000). Par contre les vers de terre accumulent des quantités importantes de HAP en des temps très courts. Des facteurs de bioconcentration proches de 1 ont été obtenus en 14 jours avec un mélange de 4 HAP (Tang et al., 2002). Cette accumulation importante et rapide de HAP par les vers de terre en fait des organismes de choix pour les tests de biodisponibilité des HAP dans les sols (Wilcke, 2000).

3.2.3.2 Sorption des HAP

La sorption des HAP peut participer à leur rétention au niveau de la matrice solide mais elle peut également favoriser leur transfert vertical dans le sol si cette sorption se fait sur des particules mobiles. La sorption fait intervenir des phénomènes assez complexes aboutissant à plusieurs types de liaisons sorbant/polluant. Les caractéristiques de la molécule organique (structure, taille,...), la nature du sol (taux et maturation de la matière organique, acides humiques,...), l'eau contenue dans le sol et les facteurs environnementaux (pH, température,...) peuvent influencer les mécanismes de sorption/désorption.

En théorie un HAP peut connaître chacun des processus de transfert, dégradation ou rétention cités dans les paragraphes précédents. Cependant ces composés peu solubles et hydrophobes se sorbent facilement, diminuant ainsi fortement leur probabilité d'être volatilisés, dégradés chimiquement ou biodégradés. Dans un contexte d'évaluation des risques, l'estimation de l'impact de ce processus et donc la compréhension des mécanismes de sorption est primordiale.

La partie qui suit est consacrée à la description détaillée des processus de sorption / désorption des composés organiques dans les sols.

4 Sorption et désorption des composés organiques dans les sols

La sorption, que nous distinguerons dans cette étude de l'**adsorption**, est un concept qui nécessite d'être défini clairement avant d'entrer plus avant dans sa description et ses mécanismes. Cette sorption peut être étudiée à **différentes échelles**. Nous commencerons par rappeler les différents types d'**interactions microscopiques** qui peuvent avoir lieu entre un composé organique et la matrice solide. Puis nous détaillerons l'**approche phénoménologique** de la sorption, qui est effectivement souvent étudiée et décrite à partir de l'observation de phénomènes macroscopiques. Enfin dans la quatrième et dernière partie, nous retournerons à une échelle plus fine pour détailler les différents **mécanismes moléculaires** qui semblent impliqués dans la sorption de HAP dans les sols.

4.1 Définition de la sorption

La sorption est un des mécanismes de rétention de polluants organiques dans le sol.

Plus précisément la **sorption** peut se présenter sous la forme de **deux mécanismes moléculaires** distincts; l'**adsorption** et l'**absorption** (Weber et al., 1991 ; Xing et Pignatello, 1996; Huang et al., 2003 ; Schwarzenbach et al., 2003 ; Cornelissen et al., 2005 ; Haws et al., 2006).

L'**adsorption** est un processus physico-chimique rapide et réversible (Barriuso et al., 2000) correspondant à l'accumulation de molécules sur des **surfaces** ou des interfaces entre la solution et l'adsorbant.

L'**absorption**, appelée également **dissolution** ou encore **partition** (Xing et Pignatello, 1996 ; Haws et al., 2006), correspond à la pénétration de molécules au sein du **réseau tridimensionnel** plus ou moins dense de la matière organique du sol. Cette absorption ne doit pas être confondue avec l'absorption de molécules par les végétaux ou les organismes du sols. Nous privilégierons donc dans la suite de ce document le terme **dissolution** pour parler de ce mécanisme, qui est d'ailleurs considéré comme analogue à la dissolution de molécules hydrophobes dans des solvants organiques (Cornelissen et al., 2005).

La **diffusion** est un mécanisme intimement lié à la sorption puisque une molécule, avant d'atteindre un site de sorption, diffuse généralement dans le sol. De plus, la **dissolution** décrite ci-dessus est souvent assimilée à une **diffusion au sein d'un gel macromoléculaire plus ou moins rigide** (Weber et al., 2001). La diffusion est d'ailleurs parfois incluse dans les mécanismes de sorption (Barriuso et al., 2000). Cependant une **caractéristique majeure de la sorption** est la présence d'**interactions fortes avec la matrice solide**. Ainsi seule une diffusion au sein d'environnements tels que le réseau de la matière organique ou des pores de taille moléculaire seront considérés comme faisant partie des mécanismes de sorption. Une molécule diffusant au sein de la solution du sol et soumise aux seules forces d'agitation thermique ne sera pas considérée comme sorbée mais sa diffusion pourra être interrompue par sa sorption sur la matrice solide.

4.2 Notions générales sur les interactions moléculaires

Le processus d'adsorption comme celui d'absorption/dissolution font intervenir des interactions moléculaires entre les molécules de soluté, les molécules du solvant et les molécules du sorbant. Ces interactions peuvent être de nature très diverses selon les caractéristiques physico-chimiques des molécules mises en jeu. Elles agissent parfois simultanément mais, dans une situation donnée, un type de force est généralement dominant. On peut distinguer grossièrement 3 catégories de forces attractives. Les forces d'attraction **chimiques, électrostatiques et physiques** (Weber et al., 1991 ; Gevao et al., 2000) qui sont d'origine enthalpique et les interactions **hydrophobes** d'origine entropique.

- Parmi les interactions **chimiques** on peut citer la **liaison covalente**, formée par 2 atomes partageant un doublet d'électrons. L'énergie de cette liaison est très élevée, de l'ordre de 300 à 500 kJ mol⁻¹. La **liaison hydrogène** présente une énergie plus faible (de 10 à 30 kJ mol⁻¹) mais est prépondérante dans les milieux aqueux (Gevao et al., 2000).
- L'interaction **électrostatique** principale est la **liaison ionique**. Elle se forme entre des ions et des charges de signes opposés situées sur l'adsorbant. Son énergie est un peu moins élevée que celle de la liaison covalente mais elle agit sur de plus longues distances (Weber et al., 1991).
- Les interactions **physiques** correspondent à des forces entre dipôles, appelées forces de van der Waals. Ce sont des forces faibles et de courte portée mais elles concernent de nombreuses molécules. En effet si une molécule ne présente pas forcément de dipôle permanent (c'est à dire une polarisation) elle peut, par un déplacement de ces électrons, former un dipôle induit. Les **forces entre dipôles induits**, cas particulier des forces de van der Waals, sont appelées **forces de dispersion de London** (Weber et al., 1991). Ce sont les principales forces responsables de l'adsorption de polluants organiques dans les sols. (Voice et Weber, 1983, dans Jayr, 2001). Dans le cas de **polluants aromatiques comme les HAP** se sorbant sur une matrice présentant également des cycles aromatiques, ce type d'interaction se traduit par **l'entraînement réciproque des électrons π** des deux cycles considérés. Ces forces de London possèdent la plus forte énergie de liaison parmi les interactions de van der Waals, soit une dizaine de kJ mol⁻¹.

4.2.1 Chimisorption et physisorption

L'ensemble des interactions chimiques est appelé aussi **chimisorption** par opposition aux interactions physiques ou physisorption. Ces deux grandes classes d'interactions sont comparées dans le tableau 4. Les interactions électrostatiques sont parfois assimilées à de la chimisorption du fait de leurs caractéristiques très proches.

Propriété	Chimisorption	Physisorption
Energie	Energie élevée	Energie faible
Effet de la température	Augmente l'adsorption	Diminue l'adsorption
Barrière d'activation	Energie d'activation possible	Pas d'énergie d'activation (ou faible)
Désorption	Difficile	Facile
Vitesse d'adsorption	Variable	Rapide
Spécificité	Grande	Nulle ou très petite
Nombre de couches adsorbées	Une, rarement plusieurs	Plusieurs le plus souvent

Tableau 4 : Comparaison des caractéristiques principales de la chimisorption et de la physisorption

Les HAP ne sont concernés que par les mécanismes de physisorption, du fait de leur faible réactivité chimique et de la présence de cycles aromatiques se comportant comme des dipôles induits. Mais la chimisorption peut par contre concerner les produits de dégradation des HAP (ou métabolites) qui sont généralement plus polaires et plus réactifs (Johnsen et al., 2005).

Un autre phénomène, mais d'origine entropique cette fois, intervient dans la sorption des HAP dans les sols, c'est l'interaction hydrophobe.

4.2.2 Interaction ou répulsion hydrophobe

Les forces de liaison relativement faibles associées à la sorption physique sont souvent amplifiées dans le cas de molécules hydrophobes (Weber et al., 1991). En effet il apparaît des gradients thermodynamiques non négligeables de répulsion de ces molécules hors de la solution dans laquelle elles sont dissoutes.

Le lien de **sorption** est ainsi le résultat de la **combinaison des interactions entre dipôles et des forces de répulsion**, c'est "l'interaction hydrophobe ou solvophobe".

Les molécules d'eau ne sont pas capables de solvater les molécules d'un composé hydrophobe, elles sont repoussées formant ainsi une cage de solvatation (figure 7). L'interface entre les molécules d'eau et une molécule hydrophobe ainsi créée correspond à une énergie potentielle que le système tente de diminuer. Ainsi une situation favorable correspond au regroupement de toutes les molécules hydrophobes. De la même façon que des gouttelettes d'huile dans de l'eau ont tendance à se regrouper et à coalescer, les composés hydrophobes vont s'attirer. Une molécule organique tendra ainsi à se rapprocher et à s'adsorber sur une surface hydrophobe présente dans le sol.

Cette interaction hydrophobe peut aussi être vue comme une réduction d'entropie. Les molécules d'eau autour d'une molécule hydrophobe s'adaptent en se restructurant. Cette restructuration entraîne une

augmentation de "l'ordre" et ainsi une réduction de l'entropie. Cette situation est donc peu favorable énergétiquement et les molécules hydrophobes ont tendance à se regrouper (Pignatello, 1998).

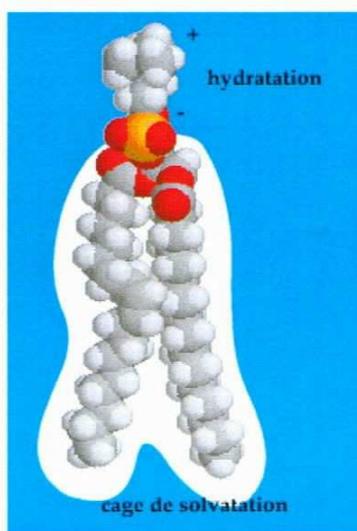


Figure 7 : Représentation schématique de l'effet de solvation (Arnaud 1990 dans Jayr, 2001

La molécule représentée dans la figure 7 présente une tête polaire et une double queue hydrophobe

4.3 Approche phénoménologique de la sorption et expression mathématique

La sorption correspond à une combinaison de processus microscopiques; interactions avec le géosorbant couplées à des transferts de matière par diffusion, qui se produisent en surface ou au sein des agrégats. Or il n'est pas possible d'observer ces processus à cette échelle pour les composés organiques. La sorption est donc étudiée à partir d'**observations macroscopiques** comme les cinétiques d'adsorption ou de désorption d'un soluté ou encore la répartition d'un soluté entre les phases solide et aqueuse à l'équilibre thermodynamique. La description des phénomènes se fait généralement à l'aide de **modèles mathématiques** qui permettent de comparer les comportements en sorption de différents solutés et vis à vis de matrices différentes. Ces modèles sont généralement empiriques ou statistiques, et donc ne permettent pas de prévoir la vitesse ou l'amplitude de la sorption ou de la désorption. Ils sont uniquement descriptifs et ne présupposent rien (ou très peu de choses) sur les mécanismes en jeu. De plus les études de cinétiques et de répartition d'un soluté entre les phases solide et aqueuse se font généralement dans des conditions stériles, où l'influence des mécanismes biologiques est d'office écartée.

4.3.1 Cinétique de sorption/désorption

La sorption et la désorption ont été très longtemps considérées comme instantanées afin de simplifier leur modélisation. Ce n'est qu'à la fin des années 1980 que l'étude approfondie des cinétiques de sorption / désorption dans les sols et les sédiments commence.

De nombreuses études portant sur le comportement de polluants organiques dans des sols ont mis en évidence qu'une **fraction des polluants se sorbe et se désorbe très lentement** (Pignatello et Xing, 1996). La fraction rapide se désorbe en quelques minutes à quelques heures seulement, tandis que la fraction lente est relarguée sur des périodes allant de plusieurs mois à plusieurs années (Luthy et al., 1997 ; Cornelissen et al., 2005 ; Doick et al., 2005). La fraction rapide pourrait correspondre à des molécules adsorbées par des forces d'interaction faibles (van der Waals, hydrophobes) en surface de la matrice. La fraction lente, aussi appelée fraction résistante, voit sa proportion varier non linéairement avec la quantité de composés sorbés initialement (Farell et al., 1999 ; Johnson et al., 2001). Elle augmente avec l'hydrophobicité du composé organique et avec le temps de contact du composé et du sol (Hatzinger et Alexander, 1995). Cet effet d'augmentation de la rémanence des composés dans le sol avec le temps de contact est évoqué au paragraphe 4.4.4 (p. 79).

4.3.1.1 Modèles de désorption

On a distingué trois grandes catégories de modèles de cinétiques de désorption.

Un premier modèle **phénoménologique empirique** rencontré très fréquemment dans la littérature (Connaughton et al., 1993 ; Pignatello et Xing, 1996 ; Cornelissen et al., 1997b ; Williamson et al., 1998 ; Johnson et al., 2001 ; Jonker et al., 2005) est un modèle à **deux exponentielles**, chacune rendant compte d'une cinétique, rapide ou lente. Il est parfois utilisé dans une version modifiée comportant une troisième cinétique rendant compte d'une désorption " très lente " (Johnson et al., 2001). Une étude de Johnson et al., 2001, portant sur 6 modèles différents a montré que ce modèle (dans la version à deux cinétiques) était très performant comparé à un modèle stochastique et à des modèles de diffusion. Il s'est révélé faire partie des 2 modèles les plus adaptés pour la modélisation de points expérimentaux de désorption du phénanthrène sur différents sols et présente l'avantage d'une expression mathématique relativement simple.

Les modèles **diffusifs**, un peu plus complexes, sont également utilisés, avec soit les modèles de diffusion à proprement parler (loi de Fick), soit les modèles dits "du premier ordre". Ces modèles sont à la limite des modèles phénoménologiques (description d'une cinétique de désorption) et des modèles mécanistiques (ici; hypothèse de diffusion dans la matrice). Ils sont présentés ici afin de pouvoir être comparés aux modèles empiriques et stochastiques mais seront à nouveau discutés dans la partie 4.4.1.1 (p.67).

- Les deux **modèles de diffusion** les plus souvent rencontrés sont la **diffusion radiale dans les pores** et la **diffusion dans le réseau " polymérique " de la matière organique**. (Brusseau et al., 1991a ; Pedit et Miller, 1994). Ces modèles supposent souvent que la sorption est contrôlée par de la diffusion dans les pores intraparticulaires de particules possédant une géométrie bien définie,

généralement sphérique. Certains auteurs (Wu et Gschwend, 1986) font également intervenir l'effet de variation des tailles de particules, en définissant dans le modèle plusieurs classes de particules.

- Les **modèles de transfert de masse au 1^{er} ordre** sont fréquemment utilisés pour représenter des données issues de systèmes expérimentaux en *batch*. Ces modèles incluent généralement une fraction de sites de sorption à l'équilibre, ils sont alors appelés modèles de **bicontinuum**. L'interprétation physique de ces modèles correspond à deux régions échangeant des solutés, l'une à phase mobile, l'autre à phase immobile (Pedit et Miller, 1994). Il semblerait que les modèles de diffusion soient plus performants dans la représentation de la désorption de molécules organiques que les modèles du 1^{er} ordre (comparaison par Pedit et Miller en 1994).

Enfin, pour mieux appréhender l'hétérogénéité du sol et donc des sites de sorption, certains auteurs utilisent des **modèles stochastiques**. La particularité de ces modèles repose sur l'utilisation d'une densité de probabilité Γ ou log normale (gaussienne) pour représenter une répartition des constantes cinétiques (Connaughton et al., 1993 ; Pedit et Miller, 1994 ; Culver et al., 1997 ; Johnson et al., 2001). Ils permettent ainsi de décrire **mathématiquement** une **distribution continue de compartiments de sorption** présentant des cinétiques différentes avec seulement deux paramètres. Bien que ces modèles permettent d'excellents ajustements aux données expérimentales (Johnson et al., 2001), ils sont relativement peu utilisés. Leurs **paramètres sont purement statistiques** et n'ont aucune signification physique, enlevant ainsi toute valeur prédictive au modèle.

4.3.1.2 Influence de la température sur les cinétiques de sorption/désorption

La température a un effet important dans le processus de sorption. Elle agit sur les propriétés intrinsèques du soluté en augmentant par exemple sa solubilité et elle agit également sur tous les processus en augmentant les vitesses de réaction. Plusieurs études (Piatt et al., 1996 ; Cornelissen et al., 1997b ; Werth et Reinhard, 1997) ont mis en évidence une augmentation de la vitesse de désorption avec l'augmentation de la température, mais cet effet restait peu marqué.

L'étude des cinétiques de sorption ou désorption à différentes températures permet de remonter à des données importantes comme les valeurs d'énergies d'activation, en utilisant la loi d'Arrhénius :

$$\ln k = \frac{\Delta E_a}{RT} + \ln C \quad (1.1)$$

avec k : constante cinétique d'adsorption ou de désorption (s^{-1})

E_a : énergie d'activation de sorption ou de désorption (Joules mole⁻¹)

R : constante des gaz parfaits (8,314 J K⁻¹ mole⁻¹)

T : température (Kelvins)

et C : constante (s^{-1}).

La température a donc un effet sur les cinétiques de sorption/désorption mais elle modifie également les équilibres (ten Hulscher et Cornelissen, 1996). Dans une expérience en *batchs* et en colonnes avec trois HAP, les coefficients de distribution K_d (traduisant la sorption de HAP sur le sol et présenté ci-

dessous) augmentent de seulement 1,1 à 1,6 fois avec une diminution de la température de 26 à 4°C (Piatt et al., 1996).

4.3.2 Sorption à l'équilibre et isothermes de sorption/désorption

Après une étude de la cinétique de sorption, il est généralement intéressant de suivre la sorption à l'équilibre thermodynamique.

Les isothermes sont une représentation graphique des relations d'équilibre entre les concentrations du composé adsorbé et les concentrations du composé en solution, à une température donnée. En **sorption**, des solutions aqueuses à diverses concentrations initiales sont mises en contact pendant un temps donné (au bout duquel on suppose que l'équilibre thermodynamique est réalisé) avec un sol considéré comme propre. En **désorption**, on part généralement du sol mis en contact avec la solution la plus concentrée. Une fraction de la solution est retirée et remplacée par une solution aqueuse "propre" (sans HAP). Cette opération est répétée jusqu'à ce que plus aucun composé ne se désorbe. La désorption décrite ci-dessus est généralement considérée comme l'opération inverse de l'adsorption, ce qui n'est pas tout à fait vrai. Elle correspond plus à un processus d'extractions successives des HAP à l'eau. Il convient donc de rester prudent dans l'interprétation de la comparaison des deux courbes.

Ces **isothermes** sont décrites par des **relations mathématiques**. Des exemples de ces courbes sont donnés à la figure 8.

La liste de modèles d'isothermes qui suit présente les trois relations les plus classiques et n'est donc évidemment pas exhaustive. Suivant les besoins des études, d'autres approches ont été mises au point. Nous pouvons par exemple citer :

- la théorie de la solution adsorbée idéale ou IAST constituant une approche thermodynamique de la sorption par la tension de surface (Weber et al., 1991) et qui permet de prendre en compte plusieurs solutés,
- le modèle Toth (Pedit et Miller, 1994), dérivant du modèle de Langmuir et intégrant un paramètre d'hétérogénéité,
- la théorie d'adsorption de Polanyi qui définit un potentiel d'adsorption (Xia et Ball, 1999).

4.3.2.1 Modèle linéaire

Un des premiers modèle de sorption à l'équilibre qui a été proposé est le modèle linéaire :

$$q_e = K_d C_e \quad (1.2)$$

avec q_e quantité de soluté adsorbé à l'équilibre en mg kg^{-1} de sol,

C_e concentration en soluté dans la phase aqueuse à l'équilibre en mg L^{-1} ,

et K_d coefficient de distribution ou partition (parfois appelé K_p) entre le sol et la phase aqueuse (L kg^{-1}).

Ce modèle correspond à une partition simple (Chiou et al., 1979 ; Karickhoff et al., 1979), c'est à dire que les molécules se répartissent entre deux phases suivant leur affinité pour chacune de ces phases.

Il a ensuite été amélioré par la prise en compte de la **teneur en Carbone Organique** : f_{oc} . De nombreux auteurs ont émis l'hypothèse que la sorption de composés organiques hydrophobes était principalement contrôlée par la MO. Nous reviendrons sur son rôle par la suite. Karickhoff et al. (Karickhoff et al., 1979) ont proposé de normaliser le coefficient de distribution par la teneur en Carbone Organique afin d'obtenir un coefficient spécifique à une molécule organique.

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} \quad (1.3)$$

Plusieurs auteurs ont tenté de corrélérer ce coefficient normalisé, K_{oc} , à des propriétés physico-chimiques de la molécule considérée. En particulier Means et al. (Means et al., 1980) ont observé une bonne corrélation entre le $\log K_{oc}$ et les valeurs " \log " de la solubilité et de la constante de partage octanol-eau, K_{ow} , pour les HAP. Les relations sont :

$$\log K_{oc} = -0,686 \log S_w + 4,273 \quad r^2=0,933 \quad (n=22) \quad (1.4)$$

$$\log K_{oc} = \log K_{ow} - 0,317 \quad r^2=0,980 \quad (n=22) \quad (1.5)$$

Une relation très proche a été récemment validée par Schwarzenbach et al. (Schwarzenbach et al., 2003) :

$$\log K_{oc} = 0,98 \log K_{ow} - 0,32 \quad r^2=0,980 \quad (n=14) \quad (1.6)$$

Malgré ces améliorations, le modèle linéaire s'est révélé inadapté, puisque de nombreuses études mettent en évidence une variation du coefficient de distribution en fonction de la concentration en soluté C_e . Les modèles présentés ci-dessous permettent tous de représenter une éventuelle non-linéarité de la sorption.

4.3.2.2 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir a été développé à l'origine pour des systèmes dans lesquels la sorption revient à déposer une **mono-couche de molécules** de soluté sur le sorbant. Dans ce modèle, les hypothèses sont les suivantes :

- l'énergie de sorption pour chaque molécule est la même et est indépendante de la surface couverte,
- la sorption se fait sur des sites localisés et il n'y a aucune interaction entre les molécules sorbées (Weber et al., 2001),
- la capacité de sorption est limitée puisqu'elle correspond à une couverture mono-couche sur des sites localisés,

Son expression mathématique est la suivante :

$$q_e = \frac{Q^o b C_e}{1 + b C_e} \quad (1.7)$$

où Q^o est la capacité de sorption, ou la valeur de maximale de q_e [mg kg^{-1}].

et b est le coefficient de sorption relié à l'enthalpie d'adsorption, il rend compte de l'affinité de la molécule pour le sorbant [$L\ mg^{-1}$].

4.3.2.3 *Modèle de Freundlich*

L'isotherme de Freundlich est le modèle non-linéaire d'équilibre de sorption le plus largement utilisé. Son origine et son utilisation sont en grande partie empirique mais son expression est relativement simple :

$$q_e = K_f C_e^{n_f} \quad (1.8)$$

K_f est le coefficient de distribution de Freundlich [$(mg\ kg^{-1})(mg\ L^{-1})^{-n_f}$].

et n_f est l'exposant de Freundlich qui traduit l'hétérogénéité d'énergie et/ou d'accessibilité des sites de sorption [sans dimensions].

Ce modèle permet la prise en compte de l'hétérogénéité des sites de sorption par le facteur n_f .

- Si n_f est égal à 1 la sorption est linéaire et tous les sites de sorption sont équivalents en énergie et en accessibilité vis-à-vis de la molécule étudiée,
- si n_f est supérieur à 1, la sorption n'est pas favorable énergétiquement,
- si n_f est inférieur à 1, la sorption est favorable énergétiquement, et plus n_f est inférieur à 1, plus la sorption sera non-linéaire traduisant un processus complexe et une hétérogénéité des sites de sorption.

L'isotherme de Freundlich avec $n_f < 1$ présenté sur la figure 8 montre qu'à faible concentration les composés présentent une très forte affinité pour la matrice et que cette affinité diminue avec l'augmentation de la concentration en soluté. Ceci s'explique par le fait que les sites de sorption les plus favorables énergétiquement sont occupés en premier et que plus la concentration en soluté est importante, plus des sites moins favorables énergétiquement sont occupés, diminuant ainsi l'affinité globale du soluté pour le sorbant.

Le nombre de sites de sorption n'est pas limité. Weber et al. (Weber et al., 1999) présentent ce modèle de Freundlich comme une somme de modèles de Langmuir d'énergies de sorption différentes.

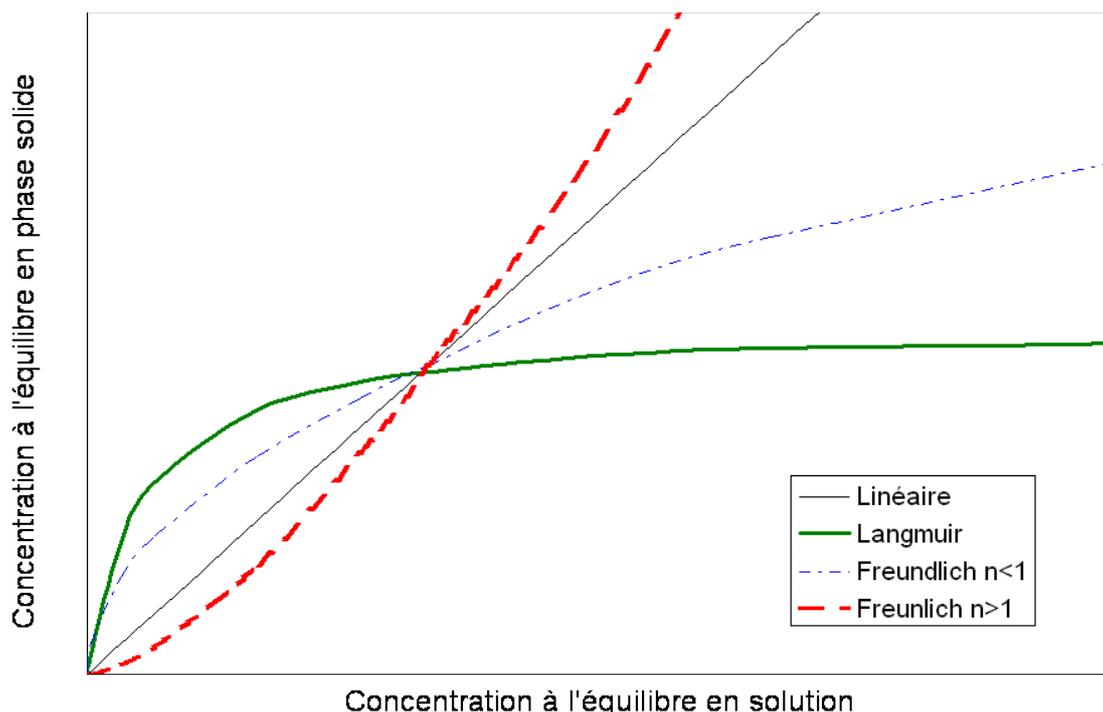


Figure 8 : Illustration de formes d'isothermes de sorption

Il est important de noter qu'avec cette équation de Freundlich (eq. 1.8), l'unité de K_f dépend de n_f . Ainsi des valeurs de K_f issues d'isothermes avec des n_f différents ne peuvent pas être comparées. Carmo et al. (Carmo et al., 2000) propose d'utiliser une concentration réduite C_r et donc sans dimension pour rétablir l'**homogénéité dimensionnelle** de cette équation. Cette concentration réduite C_r est égale à la concentration en solution à l'équilibre C_e divisée par la solubilité dans l'eau du composé considéré.

$$C_r = \frac{C_e}{S_w} \quad (1.9)$$

L'équation de Freundlich devient alors :

$$q_e = K'_f \left(\frac{C_e}{S_w} \right)^{n_f} \quad (1.10)$$

avec :

$$K'_f = K_f (S_w)^{n_f} \quad (1.11)$$

L'unité de K'_f est donc la même que celle de q_e , soit ici mg kg^{-1}

Pour les composés organiques qui sont dissous à la température considérée et donc sous forme liquide, la solubilité qu'il faut considérer est non pas la **solubilité** du composé cristallisé mais celle du **composé liquide super-refroidi** (sub ou super-cooled) afin de prendre en compte la perte d'énergie

de réseau lors du passage de l'état solide à l'état dissous (Carmo et al., 2000 ; Schwarzenbach et al., 2003). L'équation de Freundlich modifiée est donc :

$$q_e = K'_f \left(\frac{C_e}{S_{sr}} \right)^{n_f} \quad (1.12)$$

La solubilité du composé super-refroidi S_{sr} à une température T peut être estimée à partir de la solubilité du composé cristallisé à cette même température T (S_w), de la température de fusion (T_f) et de l'enthalpie de fusion (ΔH_f) grâce aux équations 1.13 et 1.14 :

$$S_{sr} = \frac{S_w}{f_s / f_L} \quad (1.13)$$

avec f_s et f_L = fugacités des états solide et super-refroidi

et :

$$\log \left(\frac{f_s}{f_L} \right) = - \frac{\Delta H_f}{2,303RT_f} \left(\frac{T_f}{T} - 1 \right) \quad (1.14)$$

R étant la constante des gaz parfaits = 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹

Pour le fluoranthène : $T_f = 107,8 \text{ °C} = 380,95 \text{ K}$

$$\Delta H_f = 18,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

et

$$S_w = 0,26 \text{ mg L}^{-1}$$

d'où

$$f_s / f_L = 0,19$$

et

$$S_w = 1,37 \text{ mg L}^{-1}$$

4.3.3 Hystérèse de sorption-désorption

De manière générale, l'hystérèse correspond à une différence de comportement d'un système suivant son évolution ; "l'histoire" du système a une importance. Dans le cas qui nous intéresse, l'hystérèse du processus de sorption correspond à la **non superposition des isothermes de sorption et de désorption**, c'est à dire que pour une même concentration en solution, la concentration sorbée pourra varier suivant "l'histoire" du système.

De nombreuses études de sorption et désorption de composés organiques ont mis en évidence l'existence d'une hystérèse de sorption-désorption (Pignatello et Xing, 1996). Weber et al. en 1998 (Weber et al., 1998) ont étudié la sorption-désorption du phénanthrène sur 12 sols ou sédiments différents. Parmi ces 12 sorbants, 10 présentaient une hystérèse de sorption-désorption significative.

Kan et al. (Kan et al., 1994) ont eux aussi mis en évidence une hystérèse de sorption-désorption pour le naphthalène et le phénanthrène. Alors que la sorption de phénanthrène sur un sédiment semblait avoir atteint un équilibre en quelques jours, des étapes de désorption successives sur un total de 178 jours n'ont permis de récupérer que 38 % du phénanthrène (bilan de masse par extraction au dichlorométhane : 90% du phénanthrène est récupéré). Ainsi non seulement les molécules de HAP en désorption ne suivent pas la même répartition (phase aqueuse/phase solide) que lors de la sorption, mais il arrive parfois que la **quantité de HAP sorbés ne se désorbe pas en totalité**.

L'hystérèse se traduit graphiquement par la non-superposition des isothermes de sorption et de désorption. L'indice d'hystérèse I_H peut alors être obtenu en comparant, à une abscisse donnée ou ici à une concentration en solution d'équilibre donnée, la différence entre les deux courbes.

Plus précisément :

$$I_H = \frac{q_e^d - q_e^s}{q_e^s} \Bigg|_{T, C_e} \quad (1.15)$$

q_e^d et q_e^s sont les concentrations de composés sorbés respectivement dans le sens de la désorption et dans le sens de la sorption.

Cet indice I_H présente l'inconvénient de ne pas être spécifique d'un couple matrice-composé puisqu'il dépend également d'une concentration en solution. Plusieurs autres indices construits à partir des exposants de Freundlich en adsorption et en désorption, n_{ads} et n_{des} , sont également retrouvés dans la littérature comme :

$$I_H = \left(\frac{n_{ads}}{n_{des}} - 1 \right) 100 \quad (1.16)$$

utilisé par Ma et al., 1993 ou plus simplement :

$$I_H = \frac{n_{ads}}{n_{des}} \quad (1.17)$$

utilisé par van Genuchten et al., 1974 et modifié (rapport inversé) par Gunasekara et Xing, 2003 et Oren et Chefetz, 2005. C'est ce dernier indice plus largement utilisé qui sera privilégié dans cette étude.

L'hystérèse correspond en théorie à un **"non-équilibre" thermodynamique**. Cependant il arrive parfois qu'une hystérèse ne soit que apparente. Les artefacts expérimentaux peuvent en effet être à l'origine d'une différence dans les isothermes. Si l'expérience de sorption a généré des pertes, par exemple par volatilisation, par sorption de composés sur les parois ou par une biodégradation non contrôlée, l'expérience de désorption sera faussée.

Les origines possibles d'une hystérèse dite "vraie" (Weber et al., 1998) sont des processus induisant un non-équilibre thermodynamique comme :

- des cinétiques de sorption et désorption très lentes, qui empêche d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Dans les temps d'expérience habituels, il est fréquent que seul un **équilibre apparent** soit atteint (Pignatello et Xing, 1996).
- l'existence de **liaisons fortes** (covalentes) sur des sites de sorption spécifiques ou d'un **piégeage dans la porosité** comme un blocage par des précipités minéraux (Farell et al., 1999) ou une reconfiguration de la matière organique (Kan et al., 1994).

Lorsque l'on parle d'hystérèse d'adsorption-désorption, les molécules de HAP sont généralement apportées (isotherme de sorption) et extraites (isotherme de désorption) dans une phase aqueuse. Mais il arrive parfois que la difficulté à désorber les HAP soit telle que l'intégralité des HAP sorbés ne peut pas non plus être récupérée par une extraction avec un solvant organique. On parle alors de fraction non-extractible. Nous reviendrons sur cette fraction et les possibles mécanismes qui en sont à l'origine au paragraphe 4.4.4 (p. 79).

Les **cinétiques très lentes** de désorption (à l'eau) posent la question du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Il est possible de réaliser des isothermes avec des temps d'expérience relativement courts (quelques heures à quelques jours) mais il est probable que l'équilibre thermodynamique ne soit alors pas atteint et que l'hystérèse soit ainsi artificiellement amplifiée. Ceci ne remet cependant pas en cause l'intérêt de telles expériences qui permettent d'étudier les interactions rapides (essentiellement physico-chimiques) mises en place entre le soluté et la matrice.

L'ensemble de ces **approches phénoménologiques** par la réalisation d'études cinétiques et d'isothermes permet de **décrire et de comparer la sorption de composés** sur les sols. Elles permettent également de formuler des hypothèses quant aux mécanismes intervenant dans la sorption des composés. Nous allons voir dans la partie qui suit que c'est essentiellement par la comparaison des phénomènes macroscopiques entre deux systèmes différant entre eux par un seul paramètre (teneur en matière organique, porosité, concentration en solution du composé...) que l'on peut remonter aux mécanismes moléculaires.

4.4 Mécanismes de sorption des HAP dans les sols

Lorsque l'on s'intéresse à la sorption de composés organiques dans les sols, plusieurs questions se posent. Dans **quelle région du géosorbant** se fait la sorption et **comment les composés sont-ils retenus** ? Ces questions sont évidemment trop simplifiées puisque le sol est un milieu très hétérogène dans lequel des éléments de natures très différentes sont intimement liés. La matière organique, en particulier, peut former des couches ou "coatings" autour de particules minérales et sur les parois des pores. Mais c'est fréquemment en terme d'**importance des différents compartiments pour la sorption** que se présentent les études qui ont été menées sur le sujet. Quelques études ont cherché à démontrer la prédominance des **surfaces minérales** dans le contrôle de la sorption, en particulier dans la microporosité. La plupart des études portant sur la sorption de composés organiques hydrophobes sur des surfaces minérales concernent des matrices poreuses et les mécanismes de sorption proposés

incluent l'influence de la porosité. Les caractéristiques de matrice minérale et matrice poreuse sont donc très liées dans la discussion qui suit.

A l'inverse, les études sur la **Matière Organique** (MO) s'affranchissent plus facilement de l'influence de la porosité de la matrice en étudiant par exemple directement des substances humiques purifiées extraites d'un sol. Il reste cependant la porosité propre du réseau macromoléculaire de la MO qui doit être évidemment prise en compte dans l'interprétation des résultats.

Cependant, du fait de l'**hétérogénéité** du sol et surtout de l'impossibilité d'observer directement les processus à l'échelle microscopique, il est difficile d'affirmer que seul tel ou tel compartiment du géosorbant participe à la sorption, ce qui n'est certainement pas le cas puisque les composés diffusant dans le sol vont successivement rencontrer **différents compartiments** et certainement interagir avec chacun d'eux.

Nous présenterons donc dans cette partie les hypothèses de mécanismes de sorption dans la porosité minérale puis dans la matière organique. Nous évoquerons ensuite les possibilités d'imbrication des phases minérales et organique et leurs implications sur les mécanismes de sorption. Enfin après avoir tenté de répondre à la question de "où sont retenus les HAP dans les sols", nous rappellerons que le **sol est un milieu vivant, en constante évolution**, et que des **paramètres autres que le compartiment "sol"** peuvent influencer fortement sur les mécanismes de sorption des HAP dans les sols.

4.4.1 Sorption dans la porosité de la phase minérale

L'importance des surfaces minérales dans la sorption est très controversée. Il existe structurellement trois grands types de surfaces minérales qui n'ont pas la même incidence sur la sorption ; les surfaces externes des particules, les surfaces internes ou parois de pores et les surfaces inter-feuillets des argiles.

De façon générale, plusieurs études comparant la sorption de composés organiques sur différents sorbants, naturels ou synthétiques, ont démontré que les composés organiques pouvaient être retenus sur ou dans les matrices minérales. Cornelissen et al. (Cornelissen et al., 1998b) par exemple ont étudié la désorption de composés organiques chlorés neutres à partir d'un sédiment oxydé au persulfate (teneur en MO après oxydation < 0,01 %). La désorption présentait une cinétique lente mais pas aussi lente que celle du sédiment initial. La matrice minérale permet donc bien de retenir les composés organiques.

Cependant les composés ne créant pas de liaisons H ont très peu d'affinités pour les surfaces hydroxylées des minéraux (Pignatello, 1998) surtout en présence d'eau. **Ainsi pour les HAP, la présence d'eau limiterait fortement leur sorption sur les surfaces minérales.** Karimi-Lotfabad et al. (Karimi-Lotfabad et al., 1996) ont montré que lorsque la teneur en eau d'un sol possédant une faible teneur de matière organique (0,62 %) passe en dessous de 1%, la quantité d'anthracène extractible chute brusquement. Ils en déduisent que les molécules d'eau sont en " concurrence " avec le HAP pour des sites de sorption sur des surfaces minérales.

4.4.1.1 Porosité minérale

Un modèle de sorption fréquemment présenté (Brusseau et al., 1991a ; Pignatello et Xing, 1996) est le modèle de **diffusion retardée par la sorption le long des pores** ou DRSP (SRPD en anglais). Il postule que le processus limitant (donc contrôlant l'ensemble de la cinétique) dans la sorption / désorption de composés organiques est la **diffusion moléculaire dans l'eau des pores**, cette diffusion étant retardée (de façon analogue à la chromatographie) par la sorption locale et instantanée le long des pores. Ce modèle a pour base mathématique les modèles de diffusion radiale (cf. p. 57).

L'hypothèse principale du modèle DRSP est que la majorité de la sorption se déroule au sein des particules poreuses de sol. Les modèles de diffusion radiale permettent ainsi, dans l'hypothèse d'une forme sphérique de particules, de modéliser la désorption de molécules situées au cœur de ces particules, sous réserve que ces modèles prennent correctement en compte l'effet de la tortuosité et de la constrictivité (effet de gêne stérique) sur la diffusion des molécules (Brusseau et al., 1991a ; Farrell et Reinhard, 1994a ; Farrell et Reinhard, 1994b). Les autres hypothèses du modèle sont :

- la sorption le long des pores est instantanée,
- la porosité des particules est uniforme,
- les paramètres de sorption K_d et D_{eff} (coefficient de diffusion effectif, tenant compte de la tortuosité et constrictivité) sont constants dans la porosité (Pignatello et Xing, 1996).

Ce modèle n'exclut pas que les pores soient recouverts de MO. Simplement l'interaction avec cette MO n'est pas considérée comme contrôlant la cinétique.

Selon le modèle DRSP, les cinétiques de désorption devraient être inversement proportionnelles au carré du rayon des particules ainsi qu'au K_d . Cette dernière corrélation est commune avec un modèle de diffusion dans la MO et ne permet donc pas de distinguer les deux mécanismes. La corrélation avec le rayon des particules est très controversée et souvent inexistante (Farrell et Reinhard, 1994b ; Pignatello et Xing, 1996).

Une limitation importante de ce modèle est l'hypothèse que la distribution des pores peut être caractérisée par des paramètres K_d et D_{eff} uniques. Cette hypothèse revient à supposer qu'il existe un continuum dans les propriétés de sorption sur tout le spectre de porosité. Or cette hypothèse de continuum n'est plus valable dès que la taille des pores approche des dimensions moléculaires (Farrell et Reinhard, 1994b ; Pignatello et Xing, 1996).

Les molécules adsorbées dans des **pores de taille moléculaire** le sont en effet beaucoup plus fortement, puisque la surface avec laquelle une molécule est en contact est environ 3,14 fois plus grande que dans un pore de taille plus importante et le potentiel d'interaction, qui est additif, est également 3,14 fois plus élevé (Huang et al., 1996 ; Pignatello et Xing, 1996 ; Farrell et al., 1999). Or Farrell et Reinhard (Farrell et Reinhard, 1994a ; Farrell et Reinhard, 1994b) ont effectué des essais de désorption sur des solides modèles (gels de silice) présentant des distributions de tailles de pores et de tailles de particules très étroites. Entre chaque essai, soit la taille de pores, soit la taille des particules variait. Ils n'ont observé aucun effet de la taille des particules sur les cinétiques de désorption. Par contre la présence de microporosité était corrélée à une augmentation significative de la fraction se

désorbant lentement. De plus le modèle DRSP ne permettait pas de modéliser à la fois la désorption des fractions rapide et lente qu'ils ont observé lors de la désorption. Ce **modèle n'est donc pas adapté** pour modéliser la sorption de composés organiques, mais cela ne signifie pas que la porosité et en particulier la microporosité, ne joue pas de rôle dans la sorption de ces composés.

4.4.1.2 Microporosité

Dans l'étude de Farrell et Reinhard (Farrell et Reinhard, 1994b) mettant en défaut le modèle de diffusion dans les pores, les **pores intra-particulaires de dimensions moléculaires** sont supposés être responsables de la désorption lente des composés organiques. Leur présence est en effet corrélée à une teneur résiduelle (après un mois de désorption) environ deux fois supérieure à la teneur résiduelle des sorbants ne présentant pas cette microporosité. De plus ils attribuent à la microporosité la dépendance à la concentration initiale en solution. En effet ils observent que la fraction se désorbant lentement augmente quand la concentration initiale diminue. Or les sites de sorption de haute énergie, situés dans la microporosité et en nombre limité, correspondent à des sites de sorption préférentielle, qui sont occupés en premier, ce qui expliquerait cette dépendance à la concentration. La **microporosité** (pores de diamètre inférieur à 20 Å) est fréquemment supposée être responsable de la sorption lente (Farrell et Reinhard, 1994b ; Luthy et al., 1997 ; Werth et Reinhard, 1997 ; Nam et Alexander, 1998 ; Farrell et al., 1999).

La diffusion dans des matériaux microporeux comme des verres ou des zéolites se fait par une série de sauts d'énergies d'activation correspondant à des barrières stériques (Luthy et al., 1997 ; Werth et Reinhard, 1997). Ainsi la **sorption lente de composés organiques sur une zéolite** (diamètre de la cavité : 1,16 nm et "cou d'entrée" : 1 nm ; Cornelissen et al., 1998b) serait due à la **diffusion, activée énergétiquement**, au travers de ces "cous". Cette diffusion activée est ainsi analogue à une sorption sur des sites localisés à énergies de sorption élevées donnant ainsi lieu à une non-linéarité puisque les énergies associées à ces diffusions activées ne sont pas uniformes (Farrell et Reinhard, 1994b).

Cette fraction de la porosité est très difficile à mesurer. Généralement la porosité est mesurée par la méthode BET¹¹ avec de l'azote gazeux (à 77K), mais il semblerait que cette température ne permette pas de pénétrer dans la microporosité où la diffusion est susceptible d'être activée. La basse température nécessitée par la méthode de mesure modifie substantiellement les conditions de diffusion à température ambiante, entraînant une sous-estimation de la microporosité.

4.4.1.3 Surfaces minérales externes

Huang et al. (Huang et al., 1996) ont montré que l'accessibilité des surfaces minérales externes et la géométrie des pores influençaient la sorption. Ils ont étudié la sorption du phénanthrène sur quatre solides inorganiques non-poreux, et sur trois gels de silice mésoporeux. Les gels mésoporeux de porosités différentes (diamètre moyen de pores de 40 à 120 Å) présentaient la même valeur de coefficient de sorption K_d lorsque celui-ci est rapporté à la surface spécifique du matériau. De plus ce

¹¹ Du nom de ses inventeurs : Brunauer, Emmett et Teller

coefficient était significativement inférieur à ceux des solides non-poreux. A partir de ces observations, auxquelles on peut ajouter l'établissement très rapide (moins de 10 min) d'un équilibre apparent de sorption sur tous ces sorbants, les auteurs ont émis l'hypothèse que la **mésoporosité était difficilement accessible au phénanthrène** et donc que cette molécule ne se sorbait pas ou peu sur les surfaces internes des sorbants mésoporeux.

4.4.1.4 Espace interfeuillet des argiles

La sorption des composés organiques hydrophobes sur les argiles est très controversée (Luthy et al., 1997). Certains de ces éléments minéraux présentent la particularité d'avoir une porosité variable. L'espace inter-feuillets (de 1,4 à 4 nm) peut en effet être augmenté en présence d'un solvant adéquat (Cornelissen et al., 1998b), on parle d'argiles gonflantes.

Selon Farrell et Reinhard les composés organiques apolaires ne peuvent pas diffuser dans les zones inter-feuillets de la montmorillonite (Farrell et Reinhard, 1994b). Ils observent en effet une seule cinétique rapide lors de la désorption de trichloroéthylène (TCE). Cependant la sorption d'un HAP, le **phénanthrène, sur une argile bentonitique** (90% de montmorillonite) présente un coefficient de sorption rapporté à la surface spécifique supérieur à ceux de plusieurs solides inorganiques amorphes et ceux de gels de silice mésoporeux (Huang et al., 1996). De plus la sorption du phénanthrène sur cette bentonite est **fortement non-linéaire** ($n_f=0,63$) contrairement à la sorption sur tous les autres solides inorganiques. Cette non linéarité indiquerait que le phénanthrène peut effectivement diffuser dans l'espace inter-feuillets (puisque n_f est un indicateur de l'hétérogénéité du sorbant, plus il est petit, plus le sorbant est hétérogène).

D'autres études corroborent cette hypothèse de **diffusion des composés organiques entre les feuillets des argiles gonflantes** associée avec une sorption accrue sur ces argiles. Cornelissen et al. observent une désorption lente (sur plusieurs semaines) de composés organiques chlorés peu polaires sur une montmorillonite (Cornelissen et al., 1998b). Et Hwang et Cutright ont montré que la sorption comme la désorption du pyrène sur 2 sols traités issus du même sol initial, l'un auquel on a retiré la MO (1,84 % de MO dans le sol initial), l'autre auquel on a retiré les argiles gonflantes (20% dans le sol initial), présente la même diminution du coefficient de distribution par rapport au sol initial (Hwang et Cutright, 2002). Il faut cependant rester prudent avec les résultats de telles études puisque les traitements mis en oeuvre pour retirer la MO ou une phase minérale sont généralement "agressifs" et donc susceptibles de modifier la matrice et son comportement vis à vis de la sorption des HAP.

4.4.1.5 Pores hydrophobes

Si l'influence de la porosité et en particulier de la mésoporosité reste controversée, plusieurs auteurs ont mis en évidence l'existence d'une sorption lente lors de la diffusion de composés organiques au travers de **pores hydrophobes**, par exemple recouverts d'une couche de MO. Ainsi Nam et Alexander ont étudié la sorption / désorption du phénanthrène sur divers sorbants (Nam et Alexander, 1998). Ils

n'ont pas observé de différences significatives entre la quantité de phénanthrène désorbé (au bout de 240 h) à partir de deux sorbants inorganiques siliceux, 100 % du phénanthrène était désorbé à partir de billes de verre non-poreuses ainsi que de billes de silice présentant des diamètres moyens de pores de 2,5 et 6 nm. Par contre une différence significative a été observée entre des billes de polystyrène (figure 9) avec ou sans porosité.

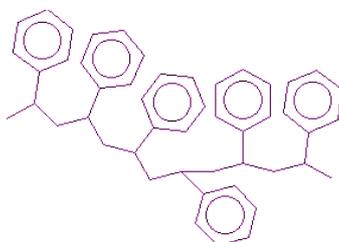


Figure 9 : Schéma du polystyrène

48 % du phénanthrène initialement sorbé est désorbé à partir de billes non-poreuses alors que seulement 3 % est désorbé avec des billes présentant un diamètre moyen de pores de 5 nm ou de 300 à 400 nm. Ainsi le rôle de la mésoporosité est démontré lorsque celle-ci présente une hydrophobicité. La sorption de composés organiques hydrophobes est d'ailleurs fréquemment expliquée par la présence de **pores combinant un caractère microporeux et une hydrophobicité**. Ainsi Cornelissen et al. expliquent la désorption lente à partir d'une résine de XAD 8 par la présence de micropores hydrophobes (Cornelissen et al., 1998b).

Pour résumer :

Les phases minérales pouvant jouer un rôle dans la **sorption des HAP** sont les argiles gonflantes et les éléments présentant une forte microporosité, dans l'hypothèse où la **teneur en eau** est suffisamment faible pour que les molécules d'eau ne gênent pas l'interaction des HAP avec ces surfaces. Mais leur importance reste très controversée et seule la **microporosité présentant des surfaces hydrophobes** constitue clairement une zone de rétention des HAP dans les sols.

On voit apparaître le rôle prépondérant de la MO et la difficulté de déduire des mécanismes de sorption simplement à partir d'observations macroscopiques (comme les isothermes et les cinétiques) sans une connaissance approfondie de la structure du sol et de la manière dont sont répartis et associés les deux compartiments minéral et organique.

4.4.2 Sorption dans la Matière Organique (MO)

La MO est très largement considérée comme étant le **principal sorbant des composés organiques dans le sol** (Chiou et al., 1979 ; Karickhoff et al., 1979 ; Weber et al., 2001) surtout lorsque la présence d'eau empêche la sorption sur les surfaces minérales (Chiou et al., 1998). Concernant les composés

hydrophobes tels que les HAP, la matière organique leur fournit un milieu organophile leur permettant de diminuer leur contact avec les molécules d'eau et donc leur énergie entropique (Pignatello, 1998). De façon générale nous parlerons de sorption **dans** la MO en incluant la sorption **sur** la MO.

D'autre part, les sols traités afin d'éliminer leur MO (au persulfate par Cornelissen et al., 1998b, ou au peroxyde d'hydrogène par Brusseau et al., 1991a) présentent une nette diminution de leur capacité de rétention alors que ceux dont la phase minérale a été retirée par un traitement HF/HCl (Xing et Pignatello, 1997 ; Karapanagioti et al., 2001) présentent peu de différences dans leur capacité de sorption. A nouveau il faut rester prudent avec ces résultats car ces traitements agressifs risquent de modifier le comportement de la matrice vis à vis de la sorption de composés.

De nombreux auteurs citent une valeur **seuil de teneur en MO du sol comprise entre 0,1 et 0,5 %** à partir de laquelle celle-ci joue un rôle prédominant dans la sorption des composés organiques hydrophobes (Weber et al., 1991 ; Carroll et al., 1994 ; Cornelissen et al., 1998b ; Kan et al., 1998 ; Johnson et al., 2001), ce seuil descendant même parfois jusqu'à 0,02 % (Pignatello, 1998).

Dans l'hypothèse où la sorption se déroule essentiellement dans la MO, la fraction minérale n'intervient pas directement sur la sorption mais elle influence la distribution spatiale et la configuration de la MO associée (Chiou et al., 1998).

4.4.2.1 Hétérogénéité des zones de sorption dans la MO

Longtemps seul un simple **modèle de partition linéaire** dans cette MO a été considéré (Chiou et al., 1979 ; Karickhoff et al., 1979 ; Grathwohl, 1990 ; Weber et al., 1992 ; Huang et al., 2003). Dans ce modèle la sorption est vue comme une distribution des COH entre une phase aqueuse et une phase de matière organique relativement homogène et amorphe qui se comporte comme un gel.

Cependant durant les dernières décennies, les études ont peu à peu démontré l'inconsistance de ce modèle avec un certain nombre de phénomènes comme :

- le coefficient de distribution normalisé à la teneur en MO, K_{oc} , qui **varie pour une même molécule** sur différents sorbants et qui dépend de la concentration en solution (Grathwohl, 1990 ; Huang et al., 1997),
- la **non-linéarité des isothermes** de sorption (Ball et Roberts, 1991a ; Ball et Roberts, 1991b ; Weber et al., 1992 ; Xing et Pignatello, 1997),
- des processus de sorption initialement très rapides puis qui se stabilisent en approchant l'équilibre avec des **cinétiques très lentes** (Ball et Roberts, 1991b ; Pignatello et Xing, 1996),
- une **hystérèse** de sorption/désorption (Kan et al., 1994 ; Huang et Weber, 1997 ; Huang et al., 1998),
- des effets de **compétition** entre solutés (McGinley et al., 1993 ; Xing et Pignatello, 1997).

Nous avons vu que la sorption sur les surfaces minérales présente généralement des isothermes linéaires (Huang et al., 1996). De plus Xing et Pignatello (Xing et Pignatello, 1997) ont observé une sorption non-linéaire directement sur des acides humiques et des humines extraits d'un sol ainsi qu'un

effet de compétition entre deux chlorobenzènes sur ces mêmes fractions démontrant ainsi le rôle non négligeable de la MO dans la sorption.

Puisque le processus de partition des composés dans la MO ne permet pas d'expliquer ces phénomènes (non-linéarité, compétition, hystérèse ...), on peut supposer qu'un autre processus de sorption est impliqué dans la rétention des composés organiques dans les sols.

Certains auteurs supposent que les énergies très élevées de sorption dans la microporosité, sous réserve que les parois soient recouvertes d'une couche de MO, sont à l'origine de cette non-linéarité. Or le phénanthrène présente des isothermes de sorption fortement non-linéaires (n_f compris entre 0,52 et 0,76) sur différents sols dont les très faibles surfaces spécifiques (4 à 14 m²g⁻¹) excluent toute hypothèse de microporosité (Young et Weber, 1995).

Une possibilité envisagée par de nombreux auteurs (Pignatello, 1998 ; Weber et al., 2001 ; Huang et al., 2003) est que la non-linéarité est due à un processus d'interaction des composés organiques avec la MO autre que la simple partition linéaire.

Cet autre processus serait lié à l'hétérogénéité de la MO. En effet, deux grandes catégories de MO ont été identifiées, dont les comportements vis à vis de la sorption des composés organiques sont très différents.

4.4.2.2 MO expansée et MO condensée

L'existence de sorptions non-linéaires de composés organiques sur différents sols, avec des valeurs de l'exposant de Freundlich, n_f , allant de 0,4 jusqu'à plus de 1 (Weber et al., 1992) traduit l'existence d'une **large gamme d'énergies d'interaction** ainsi qu'une **grande variabilité** de ces gammes d'énergies d'un géosorbant à un autre. D'autre part, les variations de plus de trois ordres de grandeur (Grathwohl, 1990) du coefficient normalisé K_{oc} entre différents géosorbants mais pour la même molécule démontrent également la très grande hétérogénéité de la nature de la MO. Certains observent dans cette hétérogénéité une variation continue des caractéristiques de la MO comme les ratios atomiques H/C ou O/C qui traduisent l'évolution de la composition de la MO (figure 5 p. 43) vers un état plus réduit et plus condensé au fur et à mesure de la maturation de la MO (Grathwohl, 1990 ; Young et Weber, 1995 ; Huang et al., 2003). Mais d'autres études (Weber et al., 1992 ; Carroll et al., 1994 ; Xing et Pignatello, 1997) ont préféré adopter une classification de la MO en deux grandes catégories ; la **MO expansée, amorphe et souple ou "tendre"** et la **MO condensée et rigide ou "dure"**. Les sols et sédiments étudiés ne contenaient en effet pas uniquement de la matière organique de type "gel", responsable du processus de dissolution (ou absorption), mais également une matière organique plus aromatique, plus condensée et plus réfractaire. Des dénominations issues de la science des polymères sont également employées : la MO souple correspond au domaine "**caoutchouteux**" par opposition à la MO "dure" qui correspond au domaine "**vitreux**".

La MO dure peut aussi bien être issue de la MO naturelle des sols (comme du **kérogène** contenu dans des particules de schiste observé par Weber et al., 1992) que de particules anthropiques (comme du

"**carbone noir**", observé par Xia et Ball, 1999 ; Kleineidam et al., 1999 ; Accardi-Dey et Gschwend, 2003 et Hong et al., 2003 ou du **charbon** observé par Ghosh et al., 2000).

Se pose alors le problème de la caractérisation de ces deux domaines. Or la caractérisation de la MO est un sujet complexe, sa structure et sa composition sont très variables et encore très mal définies. Cette caractérisation est abordée de façons très différentes selon les études. Parmi les principales propriétés jouant un rôle dans la sorption et qui ont retenu l'attention de chercheurs jusqu'ici, on trouve :

- **L'aromaticité** ou l'aliphaticité, détectées par Résonance Magnétique Nucléaire, RMN, du ^{13}C du solide avec rotation à l'angle magique CP/MAS (Weber et al., 1999 ; Chefetz et al., 2000 ; Abelman et al., 2005),
- Le caractère plus ou moins **récalcitrant** du carbone, obtenu par comparaison de deux méthodes de mesure du COT (Carbone Organique Total) ; une mesure par oxydation au persulfate à basse température (120°C) correspondant au carbone "tendre" et une mesure par oxydation à haute température (1100°C) sous flux d'oxygène correspondant au carbone total (Weber et al., 1999), la quantité de carbone "dur" ou récalcitrant est obtenue par soustraction du COT obtenu à basse température au COT obtenu à haute température. Ces auteurs ont complété cette méthode par la mesure des ratios atomiques H/C et surtout O/C fournissant une indication du degré de réduction de la MO.
- Les **caractéristiques pétrographiques** (Kleineidam et al., 1999 ; Karapanagioti et al., 2000 ; Karapanagioti et al., 2001) par observation au microscope en lumière blanche et ultra-violette. La polymérisation, la condensation et l'aromaticité qui augmentent au fur et à mesure de la maturation de la MO induisent une diminution de la fluorescence ou "quenching". Karapanagioti et al. (Karapanagioti et al., 2001) ont établi une classification binaire, dérivée de la classification palynologique, entre les particules opaques, non-fluorescentes et les particules translucides, fluorescentes ou non.

4.4.2.3 Caractéristiques de la sorption selon le domaine de la MO

La sorption des HAP est généralement plus importante dans la fraction humine que dans les acides humiques de la MO. Guthrie et al. ont observé la sorption de pyrène lors d'incubation de sédiments (Guthrie et al., 1999). Le pyrène était plus largement séquestré dans l'humine que dans les acides humiques. Or l'humine est plus condensée physiquement (p. 42) et plus réduite chimiquement (Guthrie et al., 1999) que les acides humiques. Les caractéristiques de sorption du phénanthrène sur différents sols contenant des MO plus ou moins âgées ont été comparées par Weber et al. (Weber et al., 1999). Ils ont montré que le K_{oc} d'un schiste contenant du kérogène était 10 à 15 fois plus élevé que celui d'un sédiment contenant des substances humiques essentiellement. De la même façon, l'indice d'hystérèse du même schiste vaut 0,92 pour $C_e=100 \mu\text{g L}^{-1}$ alors qu'il est nul (0,0) pour un sol de tourbe au même C_e ¹². Les constantes cinétiques varient également fortement entre un sol schisteux (k_{lent} compris entre

¹² C_e étant la concentration en solution à l'équilibre

$8,6 \cdot 10^{-4}$ et $2,3 \cdot 10^{-3}$ jour⁻¹) plus âgé qu'un sol contenant essentiellement des substances humiques (k_{lent} compris entre $1,4 \cdot 10^{-3}$ et $2,6 \cdot 10^{-3}$ jour⁻¹). Ainsi les **caractéristiques de condensation physique et de réduction chimique de la matrice** semblent influencer fortement et **favoriser la sorption de HAP**.

D'autre part, plusieurs études ont mis en évidence une **modification des propriétés de sorption en fonction de la température** validant l'hypothèse d'existence de zones amorphes et de zones vitrifiées (Young et Weber, 1995 ; Xing et Pignatello, 1997 ; Pignatello, 1998). Xing et Pignatello ont observé en 1997 un effet de la température sur la sorption de composés organiques sur un sol de tourbe cohérent avec l'analogie MO - polymères. L'exposant de Freundlich n_f se rapproche en effet de l'unité au fur et à mesure que la température augmente, passant de 0,865 à 6°C à 0,936 à 90°C.

Huang et Weber (Huang et Weber, 1997) ont établi pour le phénanthrène des corrélations entre le ratio atomique O/C de 7 sorbants organiques (3 tourbes, un acide humique et 3 kérogènes extraits de schistes) et les caractéristiques de sorption comme $\log K_{oc}$, n_f et I_H :

$$\log K_{oc} = 4,39 - 4,63 (O/C) \quad r^2 = 0,918 \quad (1.18)$$

$$n_f = 0,409 + 0,704 (O/C) \quad r^2 = 0,911 \quad (1.19)$$

$$I_H = 0,744 - 1,09 (O/C) \quad r^2 = 0,979 \quad (1.20)$$

Ils expliquent ces corrélations par le fait qu'une matrice organique présentant un faible ratio O/C est **plus réduite chimiquement et plus hydrophobe**, les molécules d'eau ont moins tendance à y pénétrer et la matrice est ainsi plus rigide. **La rigidité et l'hydrophobicité impliquent une sorption forte et hystérétique**.

Le tableau 5 présente les caractéristiques de sorption sur différentes MO purifiées.

	Log K_f	n_f	Ratio O/C	Aromaticité (%)*
Cellulose	0,183	1,025	2,69	-
Lignine	1,320	0,804	0,44	-
Acide humique	1,289	0,787	0,64	32
Kérogène	3,106	0,521	0,23	48,5
Charbon	3,337	0,571	0,17	69,0

Tableau 5 : Comparaison de données de sorption du phénanthrène et de caractéristiques de différents types de sorbants organiques (d'après Leboeuf et Weber, 2000a et Leboeuf et Weber, 2000b).

* : aire sous le spectre de ¹³C-RMN entre 108 et 165 ppm exprimée en pourcentage de l'aire totale (entre 0 et 230 ppm)

4.4.2.4 Mécanismes de sorption selon le domaine de la MO

4.4.2.4.1 Dissolution

Dans la région de MO expansée et amorphe, c'est le processus de dissolution qui domine. Les **"sites" de sorption de ce domaine sont éphémères** (Pignatello, 1998) en raison de la mobilité du réseau macromoléculaire et leur nombre n'est pas limité. Les molécules peuvent **diffuser librement au sein de ce réseau amorphe et expansé** (Huang et Weber, 1997). La sorption est indépendante de la concentration (linéaire) tant que le soluté est en concentration suffisamment faible pour ne pas avoir d'influence sur les propriétés intrinsèques du sorbant. De plus, puisque les sites de sorption ne sont pas permanents, la sorption d'un composé n'est pas perturbée par la présence d'un autre soluté en conditions diluées. Il n'y a pas d'effet de compétition.

Cette diffusion indépendante de la concentration est une diffusion dite fickienne qui selon la physique des polymères, a lieu lorsque le réseau macromoléculaire a un temps de relaxation beaucoup plus court que la cinétique de diffusion (Weber et al., 2001). La **matrice organique se reconfigure instantanément autour des molécules** qui se sorbent et n'accumule pas de tension interne.

4.4.2.4.2 Remplissage de cavités et gonflement

Le domaine de MO condensé est plus rigide physiquement et plus réduit chimiquement. Ainsi les composés hydrophobes ont une affinité plus forte pour ce domaine que pour celui de MO expansée, d'autant plus que les molécules d'eau sont peu susceptibles d'y pénétrer.

Dans ce domaine, la sorption a lieu sur des **sites de sorption bien définis** puisque la matrice est rigide. Ces sites de sorption sont en réalité des **cavités de tailles moléculaires** (Xing et Pignatello, 1997) au sein du réseau macromoléculaire dans lesquelles **les molécules organiques peuvent être piégées**. La diffusion au travers de ces cavités est activée et les énergies d'activation sont variables selon les environnements stérique et électronique. L'hétérogénéité de ces environnements associée à des fortes énergies de sorption explique la non-linéarité de la sorption dans cette MO condensée. On parle de "remplissage de cavités" ("hole-filling").

En science des polymères, il existe plusieurs cas de diffusion de solutés au sein de la matrice macromoléculaire. Dans le cas de macromolécules mobiles comme dans les polymères caoutchouteux (ou MO expansée), la reconfiguration ou "relaxation" de la matrice est très rapide par rapport à la diffusion des molécules. Par contre si cette reconfiguration est aussi rapide que la diffusion des solutés, la diffusion ne suit alors plus une loi fickienne.

Dans le cadre de l'analogie entre polymères synthétiques et macromolécules organiques naturelles, plusieurs auteurs ont supposé que cette diffusion non-fickienne intervenait dans les matrices de MO condensée (Huang et Weber, 1997 ; Weber et al., 2001 ; Huang et al., 2003). La diffusion dépend alors de la concentration en soluté et de la compatibilité de ce soluté avec la matrice organique. Plus le soluté est "compatible" et plus sa concentration est élevée, plus la matrice se relaxera vite et la diffusion semblera alors plus rapide. Cette **diffusion non-fickienne** pourrait expliquer la **dépendance à la concentration** de cinétiques de sorption du phénanthrène sur un schiste contenant du kérogène. L'équilibre de sorption semble en effet être atteint au bout de 180-365 jours à une concentration en phénanthrène de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ alors que l'équilibre n'est pas encore atteint dans le même temps pour une concentration de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ (Huang et Weber, 1998).

Cette diffusion non-fickienne rejoint l'hypothèse de "**gonflement**" ("swelling") de la matrice en présence de concentrations élevées en soluté, ce qui la rend plus flexible et plus souple (Pignatello et Xing, 1996), facilitant ainsi la diffusion des molécules de soluté. Cet effet de gonflement peut également se produire dans le domaine de MO expansé, mais il n'influe pas sur la diffusion, celle-ci n'étant pas limitée par la rigidité de la structure comme c'est le cas dans la MO condensée.

La **Matière Organique** (MO) est le compartiment du sol dans lequel les HAP sont le plus susceptibles d'être retenus. Cette rétention peut se faire selon **deux mécanismes** qui correspondent à deux régions de la MO.

La sorption des HAP dans la **MO amorphe** est **linéaire, rapide, complètement réversible** et peut être décrite par le modèle de partition linéaire. Il n'y a pas dans cette région de la MO de sites de sorption spécifiques et les HAP peuvent diffuser librement au sein de ce réseau expansé de macromolécules organiques, on parle de **dissolution**.

A l'inverse la sorption dans la **MO condensée** est **non-linéaire, lente et présente une hystérèse**. Cette région présente des **sites de sorption spécifiques** et les HAP peuvent être **piégés dans les cavités** de taille moléculaire formées au sein du réseau macromoléculaire rigide. La sorption sur ces sites bien définis est plus favorable énergétiquement que la sorption / dissolution dans le réseau amorphe. Les **résidus de combustion**, sources de carbone anthropogénique, sont associés à ce type de MO condensée.

Ainsi à **faible concentration de HAP** la sorption se fait essentiellement dans les **cavités** du réseau condensé, sur les sites de sorption les plus favorables, qui sont les premiers occupés (Haws et al., 2006). L'isotherme de sorption est ainsi fortement **non-linéaire**. Au fur et à mesure que la **concentration en HAP augmente**, les sites de sorption moins favorables sont occupés et le **phénomène de dissolution peut devenir alors majoritaire**. L'isotherme devient linéaire (Haws et al., 2006).

La prépondérance de la MO dans la sorption des HAP est cependant régulièrement remise en question et récemment une étude portant sur le devenir de deux HAP (fluoranthène et benzo(a)pyrène) dans un sol agricole 15 ans après leur ajout met clairement en évidence l'importance de la sorption sur la phase minérale (Doick et al., 2005).

4.4.3 Prise en compte des deux compartiments, minéral et organique

L'intérêt de la prise en compte de plusieurs compartiments est communément admise. Sa mise en pratique est plus délicate. Un modèle tentant d'intégrer à la fois la sorption sur les surfaces minérales et les deux types de MO est détaillé ci-dessous. Non seulement les phases minérale et organique coexistent dans le sol mais elles interagissent généralement fortement entre elles. Nous allons évoquer comment cette imbrication peut influencer sur la rétention de composés organiques dans le sol.

4.4.3.1 Modèles "composites" de sorption

A partir de ces hypothèses de l'existence de plusieurs domaines aux comportements différents vis à vis de la sorption, des modèles "composites" ont été élaborés. Weber et al. (Weber et al., 1992) ont introduit le concept de domaines réactifs discrets et multiples, aussi bien organiques que minéraux et ont défini un **modèle à réactivités distribuées** (ou distributed reactivity model ; DRM). Le sol est traité

comme une combinaison de compartiments actifs vis à vis de la sorption, qui présentent des énergies et des comportements différents (linéaires ou non) pour un soluté donné. L'isotherme globale d'un sol est ainsi la somme des isothermes de ses compartiments linéaires et de ses compartiments non-linéaires.

La sorption non-linéaire est modélisée par le modèle de Freundlich.

$$q_{eT} = x_l K_{d_T} C_e + \sum_{i=1}^m (x_{nl})_i K_{f_i} C_e^{n_i} \quad (1.21)$$

q_{eT} est la masse totale de soluté sorbé par unité de masse du sorbant,

x_l est la somme des fractions massiques des compartiments exhibant une sorption linéaire,

K_{d_T} est le coefficient de distribution moyenné sur tous les compartiments linéaires,

C_e est la concentration en solution à l'équilibre,

$(x_{nl})_i$ est la fraction massique du $i^{\text{ème}}$ compartiment non-linéaire,

K_{f_i} et n_i sont les paramètres de sorption de Freundlich pour le $i^{\text{ème}}$ compartiment non linéaire.

Parmi les compartiments linéaires se trouvent les **surfaces minérales "exposées"** et la **matrice organique expansée**. Les compartiments non-linéaires correspondent aux différentes **matrices organiques condensées**.

Ils ont ensuite simplifié leur modèle en supposant que les surfaces minérales ne jouaient qu'un rôle mineur dans la sorption (Huang et al., 1996) et surtout ils ont supposé que la fraction non-linéaire pouvait simplement être représentée par une isotherme de Langmuir. Ils considèrent ainsi la sorption dans la MO condensée comme un processus limité en nombre de sites de sorption et à énergie relativement constante. Ce modèle est alors appelé le **modèle à deux domaines réactifs** (ou dual reactive domain model ; DRDM).

Xing et Pignatello (Xing et Pignatello, 1997) ont également établi un modèle composite très proche de celui-ci, le dual-mode model (DMM). Le compartiment linéaire ne comprend également que la MO expansée (pas de surfaces minérales) mais ils conservent par contre une variabilité dans la sorption dans le domaine de MO condensée ; ils utilisent une somme d'isothermes de Langmuir :

$$q_{eT} = x_l K_D C_e + \sum_{i=1}^m (x_{nl})_i \frac{Q_i^0 b_i C_e}{1 + b_i C_e} \quad (1.22)$$

Avec Q_i^0 : constante de capacité de sorption

Et b_i : contante d'affinité de sorption pour chaque région non-linéaire homogène i .

Pignatello a utilisé le "dual mode model" pour quantifier la contribution de ces deux compartiments en fonction de la concentration en soluté (Pignatello, 1998) . Le processus de sorption non-linéaire qu'il assimile à un **remplissage de cavités** ("hole-filling") voit sa contribution augmenter au fur et à mesure que la concentration en soluté diminue. Cette observation confirme l'hypothèse que la sorption non-linéaire présente des énergies très importantes, les sites de sorption non-linéaire sont occupés en premier. Plus la concentration en soluté augmente, plus la contribution du processus de dissolution moins favorable énergétiquement augmente.

Ainsi ces modèles composites ont surtout un intérêt mécanistique. La modélisation de données de sorption est en effet déjà réalisée efficacement par le modèle de Freundlich. Mais **les modèles composites permettent d'améliorer la compréhension des mécanismes de sorption en différenciant les processus linéaires et non-linéaires.**

4.4.3.2 Imbrication des phases organiques et minérales : conséquence sur la rétention

La plupart des études sur la sorption de composés organiques dans les sols ne se concentrent que sur un compartiment de sorption, organique ou minéral. Outre les difficultés rencontrées pour extraire l'un ou l'autre des compartiments sans en modifier substantiellement les propriétés physico-chimiques, ces approches négligent les **interactions** qui peuvent exister entre ces deux compartiments.

Certains auteurs ont reporté des observations laissant supposer que cette interaction a un effet non-négligeable sur la sorption de composés organiques. Ainsi Xiao et al., 2004 (travaux également cités dans Huang et al., 2003) ont comparé les coefficients de sorption normalisés K_{oc} du phénanthrène sur les fractions "acides humiques" et "kérogène + carbone noir" d'un sédiment et le sédiment brut. Le coefficient de sorption sur le sédiment brut est très inférieur à la somme des K_{oc} des différentes fractions. Cette diminution du coefficient de sorption est interprétée par une diminution de l'accessibilité des domaines condensés "kérogène et carbone noir" du fait de la présence de couches d'oxydes métalliques et de matériaux humiques.

De nombreux auteurs supposent également que des particules organiques et inorganiques peuvent bloquer l'accès à la porosité pour les solutés (Huang et Weber, 1997 ; Farrell et al., 1999). Huang et Weber (1997) ont étudié les différences de sorption entre un échantillon de kérogène et le schiste dont il est extrait. Le kérogène présente en effet un K_{oc} supérieur à sa matrice d'origine mais un indice d'hystérèse I_H inférieur. Huang et Weber (1997) expliquent ces différences par l'élimination, durant la procédure d'isolement, de ces particules susceptibles de bloquer l'accès aux surfaces du kérogène (K_{oc} inférieur) et de piéger les solutés (I_H supérieur).

Luthy et al. invoquent un phénomène d'encapsulation de MO et d'argiles dans des précipités inorganiques (Luthy et al., 1997). Dans le cas de systèmes pollués depuis longtemps ils envisagent une co-encapsulation des polluants avec la MO comme un processus possible permettant d'expliquer la désorption très lente et l'effet de vieillissement (§ 4.4.4).

Ainsi de nombreuses études font l'hypothèse d'une **imbrication des deux phases** essentielles du sol ; **minérale et organique**. Cette imbrication limite donc la portée des modèles ne considérant que une de ces deux phases. Cette limitation est d'autant plus marquée qu'il n'existe encore que très peu d'outils simples permettant une caractérisation microscopique de la matrice.

Ce principe d'imbrication des différentes phases reste hypothétique même s'il semble justifié par la très grande hétérogénéité des géosorbants naturels. L'amélioration de la compréhension des mécanismes microscopiques se heurte à nouveau au manque d'observations directes. Les techniques de caractérisation microscopique commencent à se développer. Certaines, comme par exemple la **microspectroscopie infrarouge à transformée de Fourier** ou FTIR, qui permet d'identifier les types de carbone en fonction de leur spectre d'absorption, ont été utilisées par Ghosh et al., 2000, et Hong et al., 2003. Ces mêmes auteurs ont utilisé également une méthode de détermination de la concentration en HAP à l'échelle microscopique : la **microsonde à désorption et ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse** ou $\mu\text{L}^2\text{MS}$ (résolution de 40 μm).

4.4.4 Vieillissement et influence de l'activité microbienne

Le **sol** est un milieu complexe et qui subit des **modifications au cours du temps**. Ces modifications peuvent affecter le devenir des HAP au sein du sol comme par exemple le blocage de pores par la précipitation de minéraux (Farell et al., 1999) ou une reconfiguration de la matière organique (Kan et al., 1994). Le sol est également un milieu très **hétérogène**, de façon générale, en termes de nature de ses composants, de mouvements hydrauliques, mais également en termes de **sites de sorption** pour les HAP. Ainsi plus la durée de contact d'un HAP avec une matrice est longue, plus il aura de " chances " de rencontrer un site de sorption d'énergie très élevée et donc d'être très fortement sorbé. Le temps joue donc un rôle fondamental dans la rétention des HAP dans le sol.

Avec ces considérations, il n'est pas étonnant d'observer une **modification du comportement des HAP avec l'augmentation de leur temps de contact dans le sol** (Hatzinger et Alexander, 1995 ; Luthy et al., 1997 ; Kästner et al., 1999 ; Macleod et Semple, 2000 ; Weigand et al., 2002 ; Macleod et Semple, 2003). En toute rigueur l'ensemble des modifications liées au temps est appelé "**vieillissement**". Or la majorité des études concluent à une augmentation de la fraction de HAP se désorbant lentement ou de la fraction dite " non-extractible " avec le temps de contact. Ainsi l'effet du temps de contact ou vieillissement est fréquemment assimilé à cet effet principal et on parle souvent de vieillissement pour désigner une diminution de l'extractibilité des HAP avec le temps de contact.

Les mécanismes d'origine physico-chimique invoqués pour expliquer cette diminution de l'extractibilité (ou augmentation de la séquestration) sont ceux détaillés dans les paragraphes précédents :

- la **sorption (dissolution) dans le réseau macromoléculaire de la Matière Organique** (Hatzinger et Alexander, 1995 ; Xing et Pignatello, 1997 ; Pignatello, 1998 ; Macleod et Semple, 2003 ; Semple et al., 2003),

– la **diffusion et le piégeage dans la microporosité des agrégats de sol** (Hatzinger et Alexander, 1995 ; Nam et Alexander, 1998 ; Semple et al., 2003 ; Shor et al., 2003a).

En plus d'être un milieu complexe et hétérogène, le sol est également un **milieu vivant**. Un effet direct de la microflore sur le devenir des HAP est leur transformation en d'autres molécules (généralement plus polaires : figure 6) par **biodégradation** (Johnsen et al., 2005). Cette transformation est encore rarement intégrée dans les études sur le devenir des molécules de HAP. Sauf dans quelques rares cas (Guthrie et Pfaender, 1998 ; Käcker et al., 2002), les études sur les HAP sont généralement découplées des études sur leurs produits de dégradation. Or dans un contexte de **bioremédiation** de sites contaminés, il semble pertinent de **suivre non seulement le devenir des HAP mais également celui de leur produits de dégradation**. En effet ceux-ci peuvent être parfois aussi, voire plus toxiques, que les composés parents (Phillips et al., 2000).

De plus l'**activité de la microflore** semble avoir une influence importante sur le devenir des HAP et de leurs produits de dégradation (l'ensemble molécules mère + filles étant généralement appelé résidus), et en particulier sur leur séquestration dans les sols (Carmichael et al., 1997 ; Guthrie et Pfaender, 1998 ; Kästner et al., 1999 ; Macleod et Semple, 2003). Nous avons vu plus haut que des mécanismes abiotiques (dissolution dans la MO et piégeage dans la microporosité) pouvaient entraîner la séquestration de HAP dans les sols et cette séquestration a d'ailleurs été observée dans des sols stériles (Hatzinger et Alexander, 1995 ; Macleod et Semple, 2003). Mais la **quantité de résidus séquestrés est supérieure dans des sols non-stériles**, qui présentent une activité minéralisatrice du HAP considéré (Guthrie et Pfaender, 1998 ; Macleod et Semple, 2003). Une explication possible serait la possibilité de former des **liaisons covalentes** entre les produits de dégradation des HAP et la matière organique du sol (Richnow et al., 1998 ; Richnow et al., 2000 ; Käcker et al., 2002). Cependant dans une étude en colonne avec du ¹³C-anthracène, Weigand et al. ont observé une augmentation de la mobilité des résidus liée à une biodégradation incomplète du HAP (Weigand et al., 2002).

L'influence de l'activité microbienne ainsi que les mécanismes impliqués sont encore controversés et leur compréhension nécessite d'autres recherches (Macleod et Semple, 2003).

La **diminution de l'extractibilité** des HAP avec le temps de contact est corrélée à une **diminution de leur biodisponibilité** vis à vis des organismes vivants du sol. Dans le cadre d'une gestion des risques liés au transfert de polluants vers les nappes phréatiques ou vers la chaîne alimentaire, ce phénomène peut sembler intéressant, en particulier pour des stratégies de gestion du type de "l'**atténuation naturelle** contrôlée" ou de "l'**atténuation naturelle** stimulée". Cependant il est indispensable de connaître la **durabilité de cette faible disponibilité** ainsi que les conditions de cette durabilité, afin de s'assurer que, soit spontanément, soit sous l'influence de facteurs extérieurs (fortes pluies, températures plus élevées....), le stock de HAP ne risque pas d'être à nouveau biodisponible. Il est donc impératif de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de la séquestration des résidus de HAP dans les sols.

5 Conclusion

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont des composés organiques hydrophobes présentant un caractère **toxique** et pour certains, **cancérigène**. Ils sont dits polluants "**ubiquistes**" car très largement représentés dans l'environnement, tant sur des **sites de friches industrielles** contaminés localement par des goudrons, que sur des **sites agricoles** contaminés de façon diffuse par les dépôts atmosphériques.

Dans les sols, ces composés peuvent subir des **processus très variés**, allant de leur volatilisation à leur transfert vers les couches profondes du sol, en passant par leur dégradation ou leur rétention dans le sol. Mais les processus prépondérants sur le devenir de ces composés peu volatils et très hydrophobes sont leur **rétention** et, selon l'activité de la microflore, leur **biodégradation**.

Les forces d'interactions de ces molécules avec la matrice solide sont relativement bien connues : les HAP sont retenus sur la matrice solide par des **forces de faible intensité et peu spécifiques** (forces de van der Waals et interaction hydrophobe). Par contre les mécanismes plus détaillés de leur rétention sont plus controversés et ce d'autant plus que les méthodes d'observations à l'échelle microscopique ne sont pas encore très développées. La grande majorité des études consistent en une **observation macroscopique des phénomènes de sorption/désorption** afin d'en déduire des hypothèses sur les mécanismes de rétention.

La désorption des HAP à partir des sols fait apparaître au minimum **deux cinétiques distinctes**. La première correspond à des molécules se désorbant quasi-instantanément et qui seraient donc très certainement **adsorbées en surface de la matrice**. La deuxième cinétique est qualifiée de lente et correspond aux molécules qui peuvent poser des problèmes de gestion environnementale du site en se **désorbant lentement**. On distingue parfois une troisième fraction ; celle de HAP se désorbant encore plus lentement, voire qui seraient liés à la matrice irréversiblement (liaisons covalentes ?). Cette fraction correspond, à un instant donné, aux HAP ne pouvant être extraits ni à l'eau ni au solvant et n'étant pas ou peu disponibles pour les organismes du sol, c'est la **fraction récalcitrante ou séquestrée**. Cette dernière fraction voit généralement son importance augmenter avec le temps de contact de la molécule dans le sol, c'est le principal effet du "**vieillissement**". Bien que cette fraction des HAP soit très peu disponible, elle pose également un problème de gestion du site contaminé dans la mesure où, pour l'instant, aucune garantie n'existe sur la durabilité de cette faible disponibilité.

Concernant les deux dernières fractions, la rétention des molécules concernées semble avoir principalement lieu soit dans la **porosité minérale** avec une diffusion retardée par la sorption sur les parois, soit dans la **Matière Organique (MO)**. Mais une incertitude subsiste sur la prédominance de la MO sur la porosité minérale dans la sorption des HAP.

La rétention des HAP dans la MO peut se faire selon **deux mécanismes** selon la région considérée. Dans la **MO amorphe**, il n'existe pas de sites de sorption spécifiques et les HAP peuvent diffuser au sein de ce réseau expansé de macromolécules organiques. La rétention dans ce domaine est alors le résultat, comme pour la porosité minérale, d'une diffusion ralentie par une sorption rapide et réversible.

La fraction de HAP **se désorbant lentement** provient certainement de cette région du sol. A l'inverse dans la **MO condensée**, il existe des **sites de sorption spécifiques** et les HAP peuvent être **piégés dans les cavités** de taille moléculaire formées au sein du réseau macromoléculaire rigide. La sorption y est donc fortement **hystérétique**. Cette région est supposée participer à la **séquestration** des HAP par le phénomène de piégeage physique décrit ci-dessus. Il semble enfin également que l'**activité microbienne** joue un rôle important dans l'augmentation de la fraction de composés séquestrés avec le temps de contact. Mais du fait de cette activité dégradante de la microflore, les composés séquestrés ne sont plus seulement le HAP parent mais aussi et surtout ses produits de dégradation. Cet effet de l'activité de la microflore sur le devenir, et en particulier la séquestration, des résidus de HAP dans les sols est encore peu compris.

Dans ce travail de thèse nous allons donc tenter de répondre aux questions qui restent en suspens :

- quelles proportions de HAP se désorbent rapidement et se désorbent plus lentement ?
- quelle est l'influence de la nature de la matière organique et du carbone anthropogénique sur la sorption/désorption ?
- Quelle est l'influence du type de pollution; pollution diffuse et faible (sol agricole), pollution diffuse et élevée (sol industriel), pollution amassée (sol industriel présentant des agrégats imbibés d'une phase goudronneuse) sur la sorption/désorption ?
- quelle est l'influence du vieillissement sur la désorption de HAP ?
- Quels sont les mécanismes impliqués dans le vieillissement des HAP et quelle est l'influence de l'activité de la microflore ?

Nous nous attacherons dans cette étude à étudier et quantifier les fractions de HAP désorbables (ou re-mobilisables à l'eau) rapidement et lentement et ce, à partir de matrices présentant des teneurs et natures de matières organique très diverses. Nous étudierons également les interactions physico-chimiques rapides qui interviennent lors de la sorption-désorption d'un HAP modèle, le fluoranthène, sur deux sols d'origines très différentes, industrielle ou agricole. La désorption de ce HAP modèle sera ensuite comparée entre des molécules de fluoranthène qui viennent d'être mises en contact avec la matrice et des molécules de fluoranthène qui sont présentes dans la matrice depuis plusieurs années et qui sont donc "vieilles". Après l'étude de l'effet du "vieillissement" sur le comportement en désorption, nous tenterons de comprendre les mécanismes physico-chimiques et biologiques intervenant lors de ce vieillissement et leur conséquence sur le devenir du fluoranthène et de ses produits de dégradation. L'effet du vieillissement dans quatre sols différents sera étudié afin de déterminer l'influence de la matière organique (teneur et nature) mais également et surtout, l'influence de l'activité microbienne.

Chapitre 2 : Méthodes analytiques et caractérisation des matrices

1 Introduction

Les différentes expérimentations réalisées dans le cadre de cette thèse présentent des caractères communs, en particulier concernant les matrices solides et les méthodes analytiques utilisées. La **présentation des matériels et méthodes communs** aux trois expériences principales de ce travail, a donc été regroupée au sein de ce chapitre 2, dans le but principal d'alléger les chapitres suivants. La dernière partie de cette présentation concerne les résultats de la **caractérisation des matrices** et met l'accent sur la matière organique et son caractère plus ou moins hydrophobe.

2 Matériels

2.1 Matrices d'étude

Des matrices très diverses ont été utilisées dans ce travail. Trois matrices industrielles ; deux terres et un goudron, ont été choisies pour couvrir une gamme de pollution relativement étendue. Une matrice ne provenant pas d'un site industriel, une terre agricole, a également été utilisée comme point de comparaison pour l'étude du devenir d'un HAP, le fluoranthène, dans un sol biologiquement actif et différant par sa matière organique (teneur et nature) et sa pollution aux HAP (étendue et histoire).

Les deux terres industrielles ont été prélevées sur le même site d'une ancienne cokerie du nord de la France, dans un même profil vertical (figure 10). Le lieu de cette ancienne cokerie n'est pas précisé par souci de confidentialité. Le prélèvement effectué dans la partie supérieure du profil constitue un échantillon appelé **Matrice A**. Le prélèvement effectué dans la zone du profil noircie par du goudron constitue la **Matrice B**. Une troisième matrice de contamination en HAP intermédiaire a été constituée à partir de la matrice A. **Trois HAP majoritaires des matrices A et B** (fluorène, phénanthrène et fluoranthène) ont en effet été choisis pour être **ajoutés à une partie de la terre A**. Les quantités ajoutées ont conduit à des concentrations qui sont respectivement de 180, 470 et 280 mg kg⁻¹. Cette nouvelle matrice, dénommée **A'**, a subi un processus de maturation afin de faire "vieillir" les HAP ajoutés. Ce processus de maturation, durant lequel la respiration microbienne a été suivie, a consisté à alterner des phases d'humectation et de dessiccation tant que la microflore était active, c'est-à-dire pendant 4 mois environ. Lorsque la minéralisation est devenue négligeable la matrice a subi une dernière dessiccation et a été laissée "au repos" pendant 9 mois.

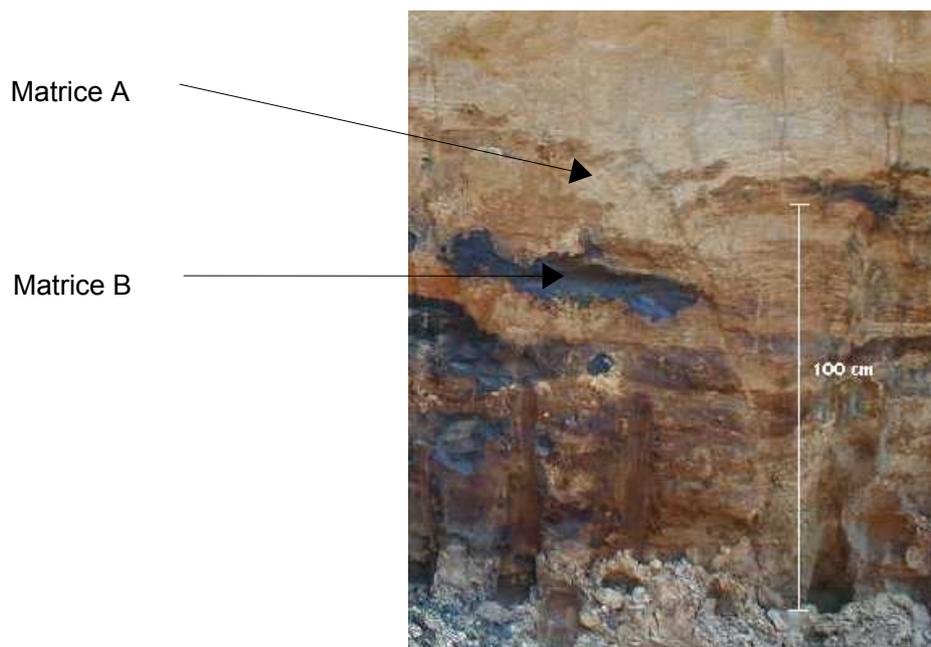


Figure 10 : Profil de sol situé sur le site d'une ancienne cokerie dans lequel ont été prélevées les deux matrices industrielles

Le **goudron** est issu d'un autre site de cokerie du nord de la France qui était encore en activité au moment du prélèvement (2003). Il sera noté **G**.

Une **terre agricole, dénommé sol T**, a été prélevée dans l'horizon de surface d'une parcelle située à proximité d'axes autoroutiers dans le Bas-Rhin, près d'Obernai. Ce sol a été choisi car il présente des caractéristiques texturales et de pH proches des deux autres terres (tableau 15, page 108), tout en contenant une matière organique très différente. Il servira de point de comparaison .

Après leur prélèvement, les deux terres de cokeries A et B ont été tamisées à 5 mm puis homogénéisées par quartage. Elles ont ensuite été stockées à 4°C et à l'obscurité.

Le sol agricole a été séché à l'air après prélèvement puis tamisé à 5 mm et stocké à température ambiante et à l'obscurité.

2.2 Le fluoranthène, molécule modèle

Le HAP dont le comportement dans ces diverses matrices fait l'objet de notre étude, est le fluoranthène (FLA), de formule brute $C_{16}H_{10}$. La structure chimique présentée dans la figure 11 ci-dessous correspond au fluoranthène marqué sur l'atome de carbone n°3 qui a été utilisé dans une partie de ce travail (chapitre 4 et 5).

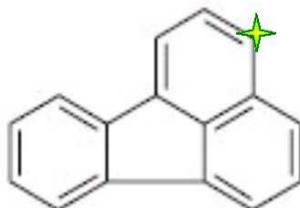


Figure 11 : Formule chimique du fluoranthène et marquage radioactif sur l'atome de carbone n°3 schématisé par le signe 

Sa masse molaire est de $202,3 \text{ g mole}^{-1}$ et sa solubilité dans l'eau à 25°C est $0,26 \text{ mg L}^{-1}$. D'autres propriétés physico-chimiques sont répertoriées dans le tableau 1 avec les propriétés des autres HAP de la liste de l'US-Environmental Protection Agency (US-EPA).

La molécule radiomarquée utilisée est le fluoranthène [$3\text{-}^{14}\text{C}$] (ISOTOPCHIM Ganagobie-Peyruis, pureté de 99,6%). Sa radioactivité spécifique est de $1665 \cdot 10^6 \text{ Bq}$ par millimole de fluoranthène¹³.

3 Méthodes analytiques

3.1 Humidité à la capacité de rétention

La capacité de rétention est l'équivalent en laboratoire de la "capacité au champ". Elle correspond à la **quantité maximale d'eau retenue par le sol après une période de pluie et un ressuyage de 2 ou 3 jours** (Duchaufour, 1997).

Compte tenu de la granulométrie des sols (§ 4.3 page 97), l'**humidité à la capacité de rétention (H_{CR})** a été déterminée à pF 2 sur le principe de la presse à membrane (figure 12).

¹³ Le becquerel (Bq) est l'unité standard de radioactivité et $1 \text{ Bq} = 1 \text{ dps}$ (désintégration par seconde).

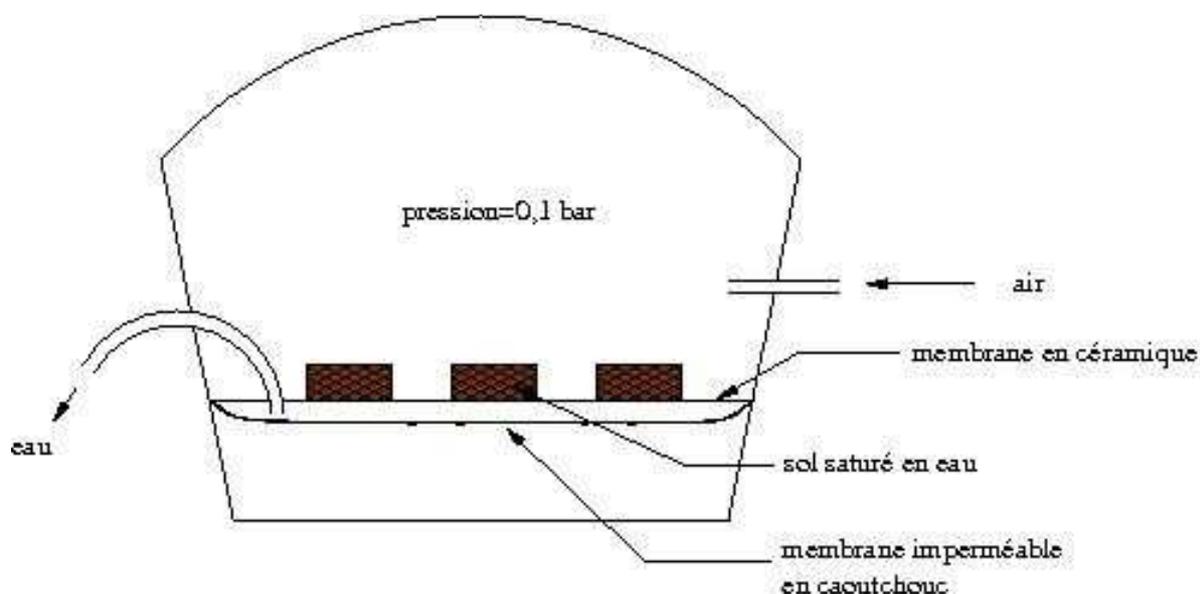


Figure 12 : Schéma de la presse à membrane permettant la mesure de la capacité de rétention en eau d'un sol

Quelques grammes de terre regroupés à l'intérieur d'une bague métallique sont placés sur un support en céramique qui présente la particularité d'être perméable à l'eau et imperméable à l'air. Cette céramique sur laquelle sont posés les bagues avec les échantillons de terre, préalablement saturés en eau, est placée dans une chambre hermétique de façon à séparer l'enceinte en deux compartiments. Une pression de 0,1 bar qui correspond à un potentiel matriciel (pF) de 2 (assimilé au potentiel matriciel à la capacité de rétention pour ces échantillons) est appliquée dans le compartiment supérieur de l'enceinte et s'exerce donc sur les échantillons de terre. L'eau retenue dans les terres par des forces inférieures à pF=2 s'écoule donc au travers de la céramique vers le compartiment inférieur de l'enceinte et l'eau retenue par des forces supérieures à pF=2 (forces de capillarité) reste dans l'échantillon. Le système est maintenu sous pression jusqu'à stabilisation. Les échantillons de terre sont pesés puis séchés à 105°C et à nouveau pesés. La différence de masse entre les deux pesées correspond à la masse de l'eau retenue à la capacité de rétention en eau.

3.2 pH

Le pH à l'eau des deux terres de cokerie et du sol agricole a été mesuré selon la norme ISO 10390 (1994) à l'aide pH-mètre (SCHOTT). Le pH du goudron est déterminé au CaCl_2 .

3.3 Granulométrie

La granulométrie (distribution des tailles de particules) des échantillons de terres industrielles est mesurée par granulométrie laser (Beckman Coulter LS 230, module petit volume). Après extraction de la matière organique par lavage au solvant (à l'ASE 200, Dionex, avec un mélange dichlorométhane/acétone, 50:50, v/v), l'échantillon de terre est mis en suspension dans une solution

d'hexamétaphosphate de sodium (5%) puis injecté dans un circuit fermé. Les particules de terre passent alors devant une cellule de détection éclairée par un faisceau laser et diffractent plus ou moins le faisceau selon leur taille. Des cellules de détection placées à différents angles de diffraction recueillent le signal lumineux. L'intensité lumineuse reçue étant fonction du nombre de particules qui ont diffracté le signal, la mesure des intensités lumineuses reçues par les différentes cellules permet de tracer une courbe de distribution de la taille des particules. La mesure est réalisée sur trois réplicats. La granulométrie laser a été réalisée au département Génie Civil de l'école des Mines de Douai.

La granulométrie de la terre agricole T a été réalisée au LSE, par sédimentation et tamisage, après destruction de la matière organique humifiée par l'eau oxygénée et dispersion dans l'hexamétaphosphate.

3.4 Analyses physico-chimiques des échantillons aqueux

Le pH et la conductivité sont mesurés à l'aide d'un pH-mètre Consort C-832. Le Carbone Organique Dissous (COD) est analysé à l'aide d'un module liquide du COT-mètre SHIMADZU 5000A. Ces analyses ont été réalisées au CNRSSP.

3.5 Analyses microbiologiques

3.5.1 Dénombrement de la microflore bactérienne totale

Le dénombrement de la microflore bactérienne totale est réalisé par une méthode indirecte sur un milieu gélosé (milieu Nutriment Agar dilué au 1/10) avec ajout d'un antifongique, l'actidione (concentration de $0,2 \text{ g L}^{-1}$). On parle de microflore totale mais en toute rigueur ce dénombrement ne concerne que la microflore cultivable sur milieu nutritif. Le dénombrement bactérien pour les matrices de terre nécessite une étape préalable d'extraction des bactéries par mise en suspension de quelques grammes de terre dans une solution de Ringer diluée au $\frac{1}{4}$ (solution saline évitant l'éclatement des cellules par osmose, rapport massique terre sèche/solution de Ringer=1/10). L'extrait ainsi obtenu est dilué plusieurs fois (de 10^0 à 10^{-4}) et 0,1 ml de ces différentes dilutions servent ensuite à ensemercer les boîtes de Pétri. Celles-ci sont mises à incuber à 30°C pendant 7 à 14 jours. Les Unités Formant Colonies (UFC) détectées à l'issue de l'incubation sont comptées. Ce dénombrement a été réalisé au CNRSSP.

3.5.2 Dénombrement de la microflore bactérienne dégradante

Une méthode en plaques de microtitrations de 96 puits (microplaques Microwell) est utilisée pour le dénombrement de la microflore bactérienne dégradant spécifiquement un HAP. Les HAP testés sont : le naphthalène, le fluorène, le phénanthrène, l'anthracène et le fluoranthène.

Un HAP donné (quantité de 0,5 mg sauf 0,3 mg pour l'anthracène), un milieu minéral (MSM, $250 \mu\text{L}$) et une suspension de terre à différentes dilutions ($30 \mu\text{L}$ de 10^{-1} à 10^{-8}) sont déposés dans les puits d'une microplaque. Les plaques ainsiensemencées sont mises à incuber à 20°C pendant 10 à 30 jours. Le

comptage se fait ensuite en fonction de l'apparition d'une coloration (indicatrice d'un mécanisme bactérien) selon la dilution de la suspension de terre (méthode du nombre le plus probable). Le dénombrement a été réalisé au CNRSSP.

3.6 Analyse de la teneur en métaux

Les teneurs en métaux des deux terres industrielles issues de la cokerie (A et B) sont analysées par ICP-AES¹⁴ (appareil Jobin Yvon, modèle Ultrace avec torche radiale et détecteur séquentiel entre 170 et 700 nm), après minéralisation (attaque à l'acide nitrique et chauffage par micro onde à 180°C et 1200 W, appareil CEM Mars 5) des échantillons broyés et tamisés à 200 µm.

3.7 Analyse de la teneur en HAP

Les teneurs en 16 HAP des trois **matrices solides** A, B et G ont été déterminées par Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) sur une chaîne Alliance – Waters 2690 avec détection par barrettes de diodes UV (Waters 996). Cette analyse est réalisée après, soit une extraction au solvant (dichlorométhane/acétone) pour les matrices de terre, soit une dissolution complète dans le dichlorométhane pour le goudron. Cette étape d'extraction est suivie d'une étape de changement de solvant (évaporation du solvant d'extraction puis reprise de l'extrait dans l'acétonitrile). La même méthode d'extraction au solvant a été employée pour le sol agricole. Mais sa teneur en HAP a été analysée sur une autre chaîne HPLC (Varian).

La teneur en 16 HAP contenus dans les **échantillons aqueux** (lixiviats du chapitre 3) est analysée par HPLC sur la chaîne Alliance – Waters 2690 avec une détection par fluorimétrie (détecteur Waters 474). Cette analyse est réalisée après une extraction liquide/liquide au dichlorométhane suivie d'une étape d'évaporation du solvant pour reprendre l'extrait dans l'acétonitrile.

Les conditions d'analyse de ces différentes procédures sont détaillées dans les paragraphes suivants.

3.7.1 Extraction et changement de solvant

3.7.1.1 Conditions d'extraction des matrices solides

L'extraction des matrices solides est réalisée avec un appareil ASE 200 (Accelerated Solvent Extractor, Dionex). Une masse de terre connue est disposée dans des cellules en acier et mélangée à du sable (préalablement calciné pour retirer toute trace de matière organique) afin d'éviter tout risque de colmatage. Un mélange de solvants (acétone/dichlorométhane, 50:50 v:v) est alors injecté dans la cellule et l'extraction est obtenue par mise sous pression (140 bars) à haute température (100°C) pendant environ 15 min avec :

- Remplissage et chauffage des cellules : 5 min

¹⁴ Inductively-Coupled Plasma, Atomic Emission Spectrometry

- Extraction statique : 5 min
- Purge à l'azote : 90 secondes à 10,5 bars

Le volume de purge est égal à 60% du volume d'extraction de la cellule. Les extraits sont récupérés dans des tubes en verre de 60 mL.

Le volume total de l'extrait est compris entre 30 et 40 mL et varie en fonction de la taille des cellules et de l'espace resté libre lors du remplissage.

Cette méthode d'extraction ASE, validée par l'US-EPA sous la référence 3545¹⁵, a été choisie pour son efficacité (équivalente ou supérieure aux autres méthodes) et sa faible consommation de solvant (Höfler et al., 1995).

Il est important de noter que l'efficacité d'extraction des HAP ne peut pas être garantie à 100%, en particulier avec des sols dont la pollution est présente depuis plusieurs années. Ainsi lorsqu'il sera fait mention dans la suite du document de teneurs en HAP, il s'agira des HAP extractibles par cette méthode, sauf mention contraire.

3.7.1.2 Conditions d'extraction pour les matrices liquides

Des extractions liquide/liquide sont réalisées avec du dichlorométhane sur les matrices aqueuses afin de concentrer les HAP. Les HAP sont des composés hydrophobes qui ont plus d'affinité pour la phase organique (dichlorométhane) que pour la phase aqueuse dans laquelle ils se trouvent. Ils sont donc transférés de la phase aqueuse vers le dichlorométhane lors du mélange intime de ces deux phases.

L'échantillon aqueux de 50 ml est placé dans une ampoule à décanter de 250 mL avec 10 mL de dichlorométhane. L'ensemble est agité à la main pendant 3 min puis laissé à décanter 6 min. La phase organique (10 mL de dichlorométhane) est alors recueillie dans un tube en verre de 60 mL. Un deuxième puis un troisième cycle d'agitation/décantation sont effectués. Une étude préalable a montré qu'au bout de 3 cycles d'agitation/décantation, la quantité de HAP restant dans la phase aqueuse est négligeable. Ainsi l'ensemble des HAP contenus dans l'échantillon aqueux de 50 mL est transféré dans un volume de 30 mL de dichlorométhane.

3.7.1.3 Conditions de changement de solvant

La concentration des extraits des échantillons solides ou liquides (dans un mélange acétone/dichlorométhane pour les extraits des échantillons solides et dans le dichlorométhane seul pour les extraits d'échantillons liquides) se fait à l'aide d'une station d'évaporation ZYMARK Turbo Vap LV. Les tubes en verre de 60 mL contenant les extraits sont plongés dans un bain thermostaté à 22°C et soumis à un flux d'azote avec effet vortex conduisant à l'évaporation des solvants. Lorsqu'il ne reste plus qu'un " film " de solvant tapissant le fond du tube en verre, quelques millilitres d'acétonitrile sont ajoutés et l'ensemble est remis à évaporer entre 2 et 5 min. A la fin de cette deuxième évaporation le volume de reprise dans l'acétonitrile peut être ajusté en fonction de la concentration supposée de l'échantillon.

¹⁵ <http://www.epa.gov/sw-846/pdfs/3545a.pdf>

3.7.2 Séparation HPLC

3.7.2.1 Conditions de l'analyse HAP des matrices A et B et des lixiviats

La colonne utilisée (SUPELCOSIL LC-PAH, SUPELCO) est une colonne en phase inverse, greffée d'octadécylsilane (C18), remplie de particules de silice de 5 µm, de longueur 250 mm et de diamètre interne 2,1 mm. L'éluant est un gradient eau ultrapure/acétonitrile qui démarre à 50:50 (v:v) pendant 2 min. La proportion d'acétonitrile augmente ensuite progressivement jusqu'à 95% à 20 min puis jusqu'à 100% à 30 min et reste à 100% jusqu'à la fin de l'analyse (40 min). Le débit est de 0,3 mL min⁻¹.

3.7.2.2 Conditions de l'analyse du fluoranthène ¹²C et ¹⁴C dans les micro-colonnes de terre et de l'analyse HAP du sol agricole et des micro-colonnes de terre avant et après incubation

La colonne utilisée (Nova-Pak[®], Waters) est une colonne en phase inverse, greffée d'octadécylsilane (C18), remplies de particules de silice de 4 µm, de longueur 250 mm et de diamètre interne 4,6 mm. L'éluant est un gradient (eau ultrapure acidifiée à pH 2,5)/(acétonitrile) qui démarre de 40:60 (v:v), augmente progressivement à 15:85 à 17 min, atteint 05:95 à 25 min et reste à 05:95 jusqu'à la fin de l'analyse (40 min). Le débit est de 0,8 mL min⁻¹.

3.7.3 Détection HPLC

3.7.3.1 Paramètres de la détection par absorption UV

Les analyses des teneurs en HAP des matrices de terre A et B ainsi que du goudron ont été réalisées sur la chaîne Alliance – Waters 2690 avec la colonne Supelcosil par détection UV. Les temps de rétention et les longueurs d'onde de détection utilisés sont reportés dans le tableau 7.

Les analyses des teneurs en HAP du sol agricole et des microcolonnes de terre (chapitre 5) ont été réalisées dans des conditions différentes sur la chaîne HPLC Varian avec la colonne Nova-Pak par détection UV. Les temps de rétention des HAP et les longueurs d'onde utilisés sont réunis dans le tableau 6.

HAP	Temps de rétention (min)	Longueur d'onde de détection UV (nm)
Naphthalène	8,760	210
Acénaphthylène	9,848	224
Fluorène	11,946	210
Acénaphthène	12,278	224
Phénanthrène	13,048	249
Anthracène	13,876	249
Fluoranthène	15,574	236
Pyrène	16,721	239
Benzo(a)anthracène*	19,284	287
Chrysène*	19,284	266
Benzo(b)fluoranthène	22,581	297
Benzo(k)fluoranthène	23,102	248
Benzo(a)pyrène	24,200	297
Dibenz(a,h)anthracène	25,529	297
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	27,666	248
Benzo(g,h,i)pérylène	27,996	297

Tableau 6 : Temps de rétention et longueurs d'onde de détection UV des HAP associés à la chaîne HPLC Varian. *Ces deux molécules sont co-éluées.

3.7.3.2 Paramètres de la détection par fluorescence

Les analyses des teneurs en 16 HAP des lixiviats ont été réalisées sur la chaîne Alliance – Waters 2690 avec la colonne Supelcolsil. Les longueurs d'onde d'émission et d'excitation utilisées sont reportées dans le tableau 7.

HAP	Temps de rétention (min)	Longueur d'onde de détection UV (nm)	Longueur d'onde d'excitation (nm)	Longueur d'onde d'émission (nm)
Naphtalène	10,389	210	224	330
Acénaphthylène*	12,01	210		
Acénaphthène	13,695	210	280	340
Fluorène	14,45	254	280	340
Phénanthrène	15,684	254	280	355
Anthracène	17,169	254	250	420
Fluoranthène	18,583	254	250	420
Pyrène	19,734	254	250	420
Benzo(a)anthracène	23,305	254	270	390
Chrysène	24,285	254	270	390
Benzo(b)fluoranthène	27,014	254	270	410
Benzo(k)fluoranthène	28,755	254	290	410
Benzo(a)pyrène	30,428	254	290	410
Dibenz(a,h)anthracène	33,129	297	300	465
Benzo(g,h,i)pérylène	35,086	297	300	465
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	36,864	254	300	465

Tableau 7 : Temps de rétention et longueurs d'onde utilisées en UV et fluorescence pour la détection des HAP sur la chaîne HPLC Waters. *L'acénaphthylène n'est pas quantifié par détection en fluorescence.

3.8 Caractérisation de la matière organique

3.8.1 Carbone Organique Total

La teneur en Carbone Organique Total (COT) des terres est obtenue par différence entre les mesures du carbone total, CT, et du carbone inorganique, CI. Les mesures du CT et du CI sont effectuées à l'aide d'un COT-mètre 5000A de SHIMADZU. Le CT est obtenu par oxydation et combustion d'une quantité connue d'échantillon de terre finement broyée sous flux d'oxygène à 900°C. La quantité de CO₂ ainsi dégagé est mesurée par absorption Infra-Rouge (IR). La teneur en CI est approchée par une attaque acide (avec H₃PO₄) suivie d'une combustion (à 200°C sous flux d'oxygène) d'une quantité connue d'échantillon. La quantité de CO₂ ainsi dégagé par décomposition des carbonates est également mesurée par absorption IR. Cette technique fait l'objet de la norme NF EN 1484, (1997). Cette analyse a été réalisée au CNRSSP.

La teneur en COT du goudron est obtenue par une méthode d'oxydation sensiblement différente détaillée dans le paragraphe suivant (Pollut-Eval).

3.8.2 Caractérisation des familles d'hydrocarbures

Des méthodes issues de la pétrochimie ont été utilisées pour compléter la caractérisation des matrices. La méthode **Pollut-Eval** dérivée de la méthode Rock-Eval (destinée à la caractérisation des roches mères sources d'hydrocarbures) a été utilisée pour les **matrices A, B et G**. Cette méthode consiste à

chauffer un échantillon selon une programmation de température afin de libérer progressivement les différents types de carbone organique. Cette libération se fait en deux étapes successives.

La première étape est une **pyrolyse** sous flux d'hélium avec chauffage de l'échantillon de 80 à 650°C. Cette étape permet de libérer les hydrocarbures volatils, semi-volatils ou distillables (fraction dite S1) puis lourds ou thermocrackables (fraction S2). Ils sont quantifiés en continu à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Un détecteur infrarouge (IR) permet également de quantifier le dégagement de CO et de CO₂ provenant de la pyrolyse de la matière organique naturelle (fraction S3). Le **carbone pyrolysable (CP)** prend donc en compte à la fois les **hydrocarbures** (contenant des atomes de C et H qui sont détectés par FID) et la **matière organique naturelle** (contenant de l'oxygène et détectée par IR).

La deuxième étape consiste en une **oxydation** sous flux d'air entre 300 et 850°C. Elle permet d'oxyder en CO et CO₂ le **carbone résiduel (CR)** qui n'a pas été pyrolysé. Cette dernière fraction (fraction S4) est quantifiée par détection IR. Un pic de CO et CO₂ peut apparaître au delà de 720°C. Il correspond à l'oxydation du carbone minéral et n'est pas pris en compte dans le carbone résiduel.

Sur ces mêmes matrices une **procédure d'extraction et de séparation (SAR)** avec un solvant cyclohexane:acétone (85:15, v:v) suivie d'une analyse gravimétrique a permis de distinguer les parts des **hydrocarbures Saturés, Aromatiques et des Résines**. La combinaison de ces deux méthodes de caractérisation (Pollut-Eval et procédure SAR) est inspirée de l'article de Haeseler *et al.* (Haeseler et al., 1999a) dans lequel sont fournies des informations plus détaillées sur les protocoles employés.

3.8.3 Caractérisation de l'hydrophobicité

Un essai de comparaison de l'hydrophobicité des terres employées dans ce travail a été réalisé d'après le test de " temps de pénétration d'une goutte d'eau " ou " Water Drop Penetration Time ", **WDPT** (Doerr et al., 2002). Environ 8 g de terre sont étalés sur un petit cristalliseur (80 mm de diamètre). Des gouttes d'eau d'environ 10 µL sont déposées de façon aléatoire sur la surface des agrégats de terre. Le temps moyen mis par les gouttes pour pénétrer dans le sol renseigne sur l'hydrophobicité de celui-ci. Il existe une classification selon laquelle un temps de pénétration inférieur à 5 s correspond à un sol non hydrophobe et un temps supérieur à 3600 s correspond à un sol extrêmement hydrophobe (Doerr et al., 2002).

Pour la **matrice B** l'estimation de son hydrophobicité a été poursuivie par la réalisation d'une mesure de **l'angle de contact** formé entre une goutte d'eau (de quelques microlitres) et la surface d'un agrégat de terre séchée à l'air.

3.9 Mesure de radioactivité

Dans les expériences d'adsorption / désorption et de vieillissement (détaillées dans les chapitre 4 et 5), un HAP radiomarké, le ¹⁴C-fluoranthène, est utilisé afin de pouvoir suivre le comportement des molécules qui ont été ajoutées. L'analyse des solutions radioactives se fait par comptage β avec scintigraphie liquide. Un millilitre de la solution à compter est ajouté à 10 millilitres d'un cocktail

scintillant (Ultima Gold, PerkinElmer), le tout est agité puis mis à compter dans un appareil de comptage type Packard Tri-Carb 1900 CA.

Dans les analyses réalisées par HPLC, un détecteur de radioactivité Flo-One (Varian) est couplé à la chaîne analytique. Ce détecteur comprend une cellule de détection d'une capacité de 500 μL placée en sortie de la colonne C18 NovaPack[®]. Cette cellule est alimentée en un cocktail scintillant (Ultima-Flo, PerkinElmer) au débit de 1,2 ml min⁻¹.

3.10 Analyses statistiques des résultats

Les valeurs présentées dans le texte et les tableaux correspondent à une valeur moyenne (généralement sur trois réplicats) ± 1 écart-type (1σ). Les intervalles présentés sur les graphes correspondent également à ± 1 écart-type autour de la valeur moyenne. Les écarts-type sont calculés sous Excel par la méthode des biais (fonction ECARTYPE).

Les comparaisons de moyennes sont réalisées avec le test t de Student à l'aide du logiciel StatBox (version 6.40 Pro, Grimmersoft). Le seuil de signification est de 0,05.

Les analyses en composantes principales (ACP) sont également réalisées à l'aide du logiciel StatBox (version 6.40 Pro, Grimmersoft).

4 Résultats de la caractérisation des matrices

4.1 Humidité à la capacité de rétention

L'humidité à la capacité de rétention correspond à la teneur maximale en eau retenue dans la porosité intra-agrégat par les forces de capillarité. Les valeurs d'humidité à la capacité de rétention en eau (H_{CR}) en pourcentage de la masse de terre sèche (à 105°C) mesurées sur les fractions 1-5 mm sont représentées dans le tableau 8.

Matrices	Terre A	Terre B	Sol agricole T
H_{CR} (%)	26,7 \pm 0,3	16,9 \pm 0,3	35,3 \pm 1,4

Tableau 8 : Humidités à la capacité de rétention en pourcentage de la masse de terre sèche

La terre B a demandé beaucoup de temps avant d'être saturée en eau (environ une semaine contre quelques heures pour les matrices A et T) et présente une H_{CR} de 1,6 à 2 fois plus faible que les autres matrices. Sa faible H_{CR} pourrait être en partie le résultat de sa forte hydrophobicité. Le goudron est une matrice ne présentant pas de structure en agrégat ni de porosité capillaire, donc pas de capacité de rétention d'eau. Son H_{CR} est considérée comme nulle.

4.2 pH

Le pH à l'eau des deux terres de cokerie et du sol agricole a été mesuré selon la norme ISO 10390 (1994). Le pH du goudron est déterminé au CaCl₂. Les résultats sont reportés dans le tableau 9. Le pH mesuré pour toutes les matrices est basique.

Matrices	Matrice A	Matrice B	Goudron	Sol agricole T
pH	8,01 ± 0,02	7,44 ± 0,02	8,72 ± 0,13 ^a	8,40 ± 0,01

Tableau 9 : Valeurs de pH pour les trois matrices de terre et le goudron. ^a: déterminé au CaCl₂

4.3 Granulométrie

Pour les matrices A et B, la comparaison de la distribution des tailles de particules a été effectuée par granulométrie laser. Cette méthode, rapide d'utilisation, a permis de mettre en évidence une similarité entre les deux matrices avec cependant, une distribution sensiblement plus grossière pour la matrice B (figure 13). La répartition des tailles de particules en classes granulométriques des matrices A, B et T est rapportée dans le tableau 10.

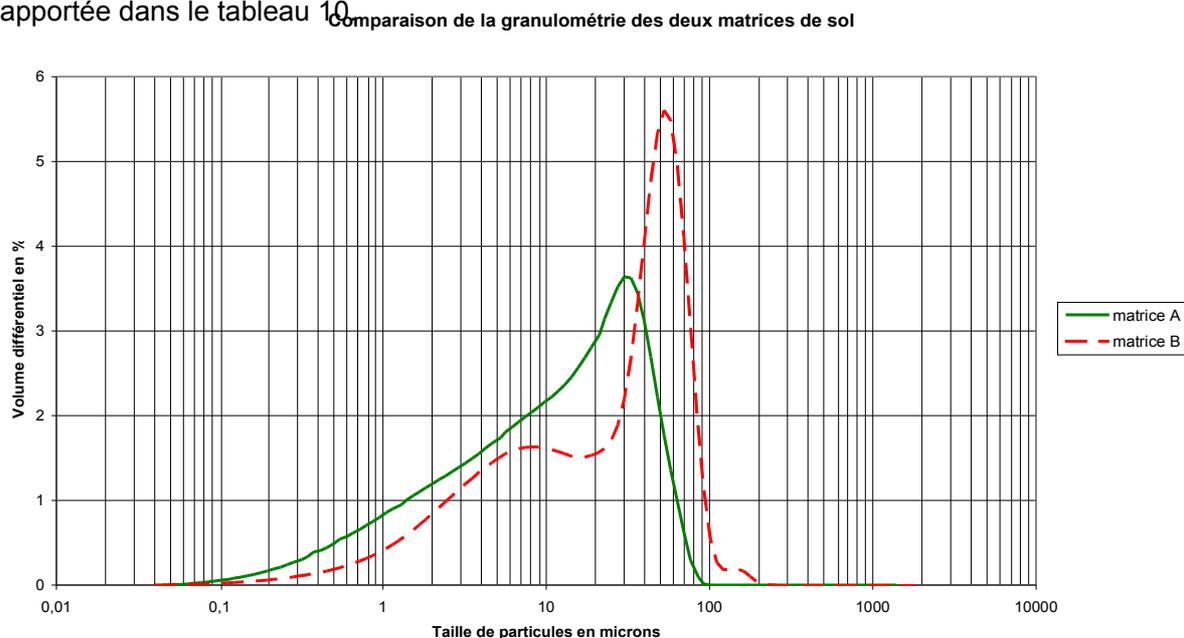


Figure 13 : Répartition des tailles de particules des deux matrices A et B

Fraction	Matrice A (%)	Matrice B (%)	Matrice T (%)
Argiles (< 2 µm)	17 ± 1,0	9 ± 0,5	31
Limons fins (2 à 20 µm)	49 ± 2,7	37 ± 2,0	30,5
Limons grossiers (20 à 50 µm)	31 ± 3,3	32 ± 1,6	29,5
Sables (> 50 µm)	3 ± 0,4	22 ± 1,3	8

Tableau 10 : Répartition en classes granulométriques des trois matrices de terre

D'après le triangle des textures USDA¹⁶, les matrices de terre de cokerie A et B peuvent être qualifiées de **limoneuses** et la terre agricole T présente quant à elle une texture **limono-argileuse fine**.

4.4 Microbiologie

4.4.1 Microflore totale des matrices de terre

La **matrice de cokerie A** contient une population bactérienne non négligeable évaluée à **$1,4 \cdot 10^6 \pm 0,6$ U.F.C. g⁻¹ de terre sèche** (Unité Formant des Colonies g⁻¹ de terre sèche). Cette population reste cependant bien inférieure à celle contenue dans **la terre agricole**, qui présente **$1,3 \cdot 10^8 \pm 0,3$ U.F.C. g⁻¹ de terre sèche**. Dans la matrice de terre B aucune colonie n'a été dénombrée. Il est possible que ce résultat soit influencé par la forte hydrophobicité de la matrice (mauvaise exploration du sol lors de l'extraction des populations microbiennes) et/ou que cette matrice soit dépourvue d'activité bactérienne significative en raison d'une toxicité due à sa très forte teneur en HAP.

4.4.2 Microflore dégradante des matrices de terre

Les bactéries dégradant spécifiquement cinq HAP, le naphthalène (NAP), le fluorène (FLU), le phénanthrène (PHE), l'anthracène (ANT) et le fluoranthène (FLA) ont été dénombrées pour la matrice A. Pour le sol agricole seule la dégradation spécifique du fluoranthène a pu être testée. Les résultats de la microflore dégradante de la terre de cokerie A sont présentés dans le tableau 11. Concernant le NAP, les résultats n'ont pas pu être pris en compte car les témoins (sans NAP) présentaient une réponse positive. Le sol agricole ne contient aucune microflore cultivable spécifique du fluoranthène.

	Fluorène	Phénanthrène	Anthracène	Fluoranthène
Nb de dégradeurs par g de terre sèche	$6 \cdot 10^4$ $\pm 1 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^5$ $\pm 2 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^4$ $\pm 1 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$ $\pm 2 \cdot 10^4$

Tableau 11 : Nombre de bactéries de la matrice A dégradant spécifiquement quatre HAP

Il existe donc dans la matrice A une microflore relativement abondante capable de dégrader ces quatre HAP et en particulier le phénanthrène puisque les bactéries capables de le dégrader sont plus nombreuses d'un ordre de grandeur.

4.5 Teneurs en métaux des terres de cokerie

Les concentrations en éléments trace métalliques (ETM) et cations majeurs ont été déterminées dans les deux terres de cokerie par ICP-AES.

Les concentrations en ETM sont voisines pour les deux terres et sont proches du fond géochimique de la région de prélèvement. Excepté pour le titane ($\sim 1200 \mu\text{g g}^{-1}$), les concentrations n'excèdent pas $50 \mu\text{g g}^{-1}$.

¹⁶ <http://soils.usda.gov/technical/aids/investigations/texture/>

Concernant les cations majeurs, on observe une différence très importante entre les deux matrices pour deux éléments. Le magnésium est présent à $9,2 \text{ mg g}^{-1}$ dans la matrice A contre seulement $3,5 \text{ mg g}^{-1}$ dans la matrice B et le calcium est à 81 mg g^{-1} dans la matrice A contre $4,5 \text{ mg g}^{-1}$ dans la matrice B. La teneur en calcium très supérieure dans la matrice A est certainement due à une présence plus importante de particules de craies dans cette matrice.

4.6 Teneurs en HAP extractibles

Les matrices de terre ont des niveaux de pollution très différents puisque la matrice la moins polluée du site industriel, matrice A, présente une teneur en somme des 16 HAP (liste US-EPA) d'environ **$0,15 \text{ g kg}^{-1}$** alors que la matrice la plus polluée, matrice B, présente une teneur en somme des 16 HAP d'environ **30 g kg^{-1}** , soit 200 fois plus (figure 14).

Le goudron G présente une teneur en HAP d'environ **350 g kg^{-1}** . Cette teneur correspond au haut de la fourchette des teneurs rapportées dans la littérature pour des goudrons de cokerie.

La teneur en HAP de la terre agricole T est de **$0,17 \text{ mg kg}^{-1}$** .

Les **teneurs en HAP extractibles** sont donc très différentes mais les **profils de concentration** en HAP des trois matrices A, B et G sont très **proches** (figure 14), excepté pour le naphthalène qui n'est présent en grande quantité que dans le goudron et dans la matrice B. La matrice A étant située plus en surface que la matrice B, sa teneur en naphthalène a très certainement diminué par volatilisation de ce HAP léger. Les autres HAP majoritaires sont le phénanthrène et le fluoranthène. Mis à part le phénanthrène qui est nettement plus représenté dans ces matrices, ces profils sont relativement proches de ceux de diverses matrices issues de la pyrolyse du charbon (Juhasz et Naidu, 2000).

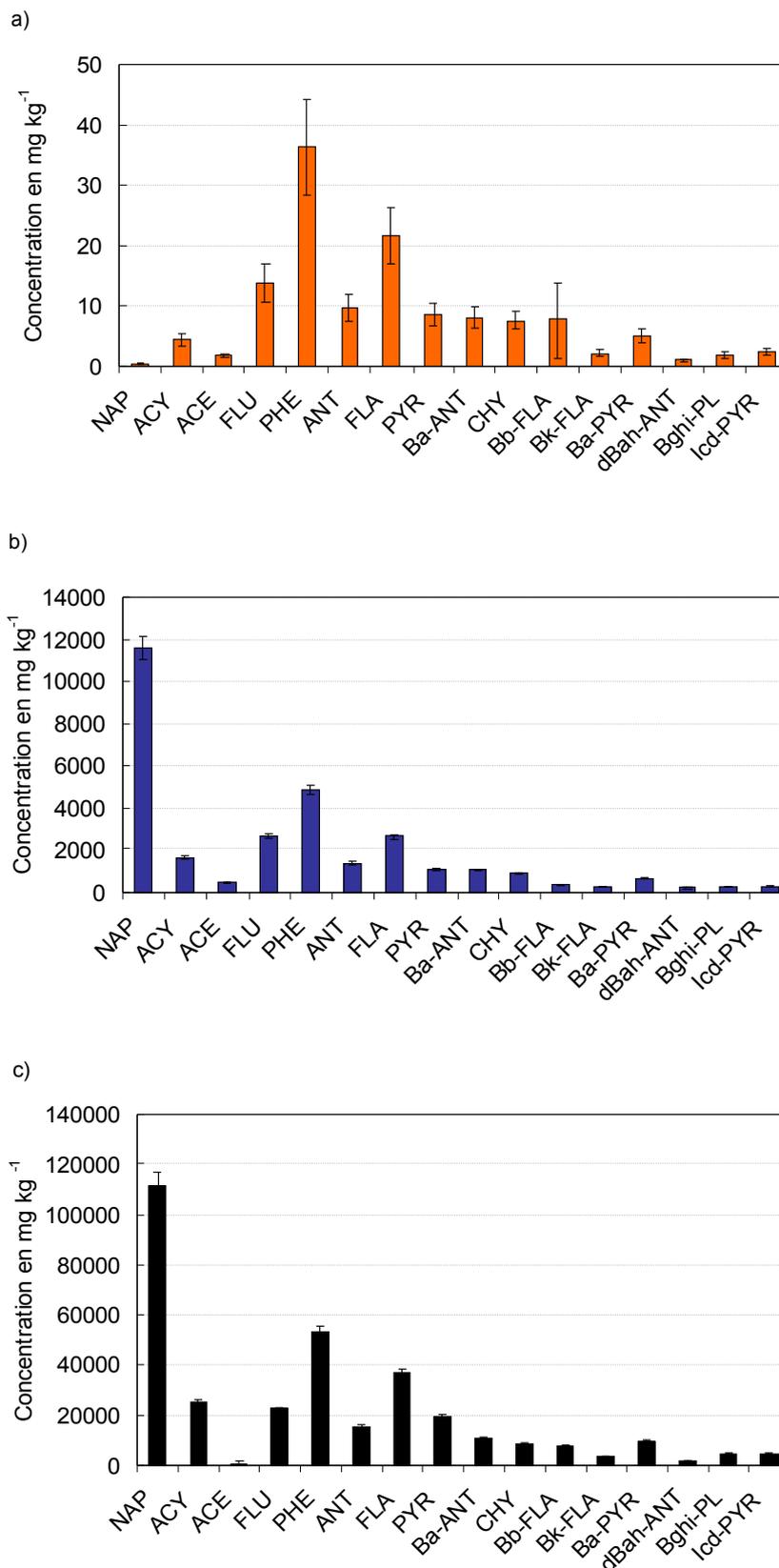


Figure 14 : Profils de concentration en HAP pour a) la matrice A, (b) la matrice B et (c) le goudron

La matrice A dopée ou A' présente une teneur en somme des 16 HAP avant le processus de maturation environ dix fois supérieure à celle de la matrice A. En effet l'ajout de fluorène, phénanthrène et fluoranthène a permis de ramener la teneur totale 16 HAP à environ 1 g kg^{-1} . La figure 15 représente sur un même graphe en échelle logarithmique les concentrations en 16 HAP des matrices A, A dopée (avant maturation) et la matrice B.

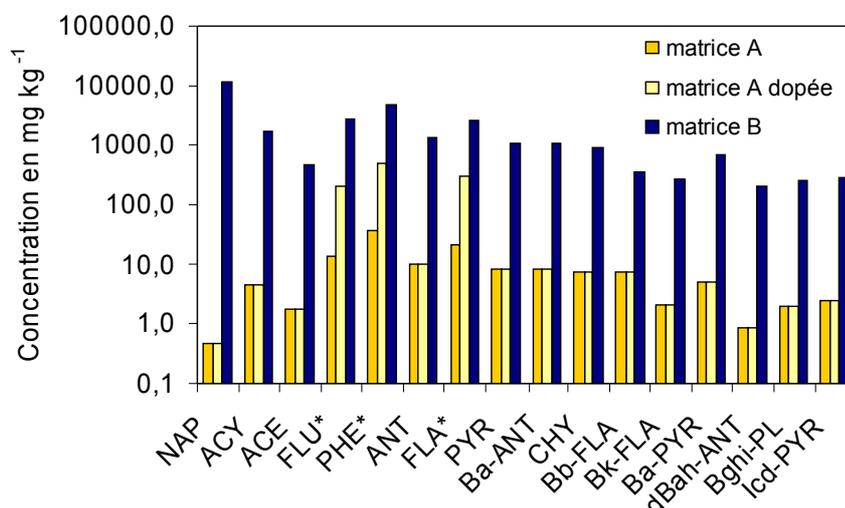


Figure 15 : Comparaison des compositions en HAP des matrices A (sol de cokerie), A' (sol de cokerie dopé) avant maturation et B (sol de cokerie très pollué). HAP* : HAP ajouté lors du dopage

4.7 Caractérisation de la matière organique et hydrophobicité

4.7.1 Carbone Organique Total

La matrice A présente une teneur de 0,5 % massique de Carbone Organique contre 8,6% pour la matrice B. Il peut être intéressant de noter que la somme des 16 HAP représente 3 % du COT de la matrice A alors qu'elle atteint près de 35 % du COT de la matrice B.

Le sol T présente une teneur en COT voisine de la matrice A de 1,1 % mais probablement de nature très différente puisqu'il est issu d'une terre agricole et n'a donc pas été autant exposé que la matrice A aux sources de carbone anthropique.

La teneur en COT du goudron de 83,3% est logiquement très supérieure aux autres matrices.

4.7.2 Nature de la matière organique, répartition en familles d'hydrocarbures

La caractérisation de la Matière Organique (MO) de matrices industrielles est complexe. Cette MO est en effet composée d'une fraction anthropogénique (huiles, goudron, résidus de combustion...) et éventuellement d'une fraction naturelle (substances humiques). Ces deux MO comprennent une part de molécules non identifiables.

L'analyse gravimétrique des extraits issus de la procédure de séparation SAR fournit directement des quantités d'hydrocarbures saturés, aromatiques et de résines. Mais la fraction non-extractible reste non analysée. A l'inverse, la méthode Pollut-Eval présente l'avantage d'une analyse de l'échantillon dans son intégralité. Par contre, les données obtenues sont généralement difficile à associer à un type de composé.

Les données principales obtenues par la méthode Pollut-Eval sont fournies en annexe 2.1 et synthétisées sous forme de graphique dans la figure 16. Elles mettent en évidence les fortes différences de nature de MO entre les trois matrices industrielles, la matrice B étant intermédiaire entre la matrice A et le goudron, en particulier concernant la quantité de carbone non pyrolysable (ou résiduel).

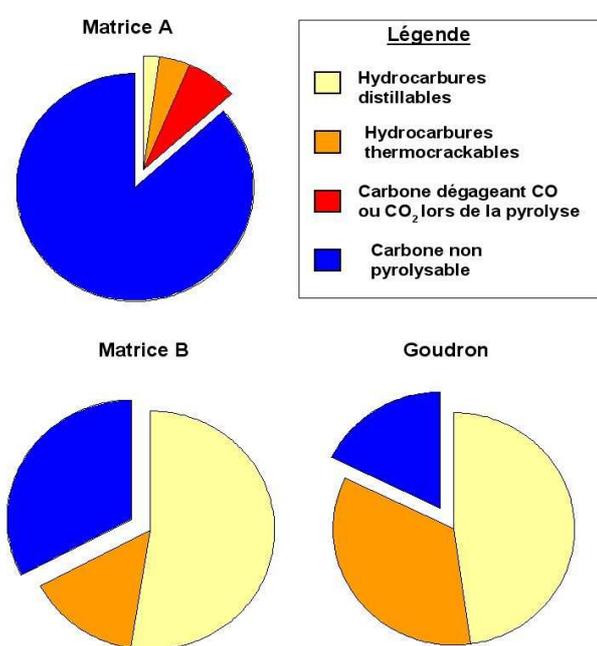


Figure 16 : Répartition des différents types de carbone organique pyrolysables et non pyrolysables (% du COT)

La proportion importante des hydrocarbures (distillables et thermocrackables) dans la matrice B et le goudron est à relier directement à la forte teneur en pollution (MO anthropogénique) de ces matrices. A l'inverse, la proportion de carbone dégageant du CO ou du CO₂ lors de la pyrolyse est à relier à la proportion de MO contenant des atomes d'oxygène et donc essentiellement à une MO naturelle. En effet la pyrolyse par définition se fait sous atmosphère non oxydante (gaz inerte : hélium) par opposition à la phase d'oxydation sous air. Les atomes d'oxygène des gaz CO et CO₂ ne peuvent donc provenir que des composés pyrolysés eux-même. Cette proportion de MO naturelle est très variable entre les matrices et décroît dans le sens matrice A > matrice B > goudron avec des valeurs de 6,82 > 0,14 > 0,02 respectivement (en % du COT).

Les données de répartition entre hydrocarbures saturés, insaturés et résines obtenues par la méthode d'extraction SAR sont présentées dans le tableau 12.

Répartition des familles d'hydrocarbures (% massique)			
Matrices	Hydrocarbures saturés	Hydrocarbures aromatiques	Résines
Matrice A	0,00	58,33	41,67
Matrice B	3,72	82,16	14,12
Goudron	1,41	85,20	13,38

Tableau 12 : Répartition des familles d'hydrocarbures (% massique) obtenue par la procédure d'extraction-séparation SAR et analyse gravimétrique

Cette classification en famille d'hydrocarbures est adaptée à l'analyse de produits complexes comme les goudrons ou les dérivés du pétrole. Cependant elle ne correspond pas à des structures chimiques définies mais a pour origine des classes de polarité ou de solubilité. Ainsi les frontières entre ces familles sont variables et dépendent des solvants utilisés pour la séparation.

Dans les trois matrices, les hydrocarbures aromatiques sont majoritaires. Ils le sont très largement (>80 %) pour les deux matrices les plus polluées par les HAP. Par contre on observe une **proportion importante de résines¹⁷ dans la matrice A**. Cette teneur importante en résines serait à rapprocher de la proportion importante pour cette matrice de carbone résiduel ou non pyrolysable. De telles proportions sont fréquemment retrouvées dans des sols industriels (pourcentages de résines compris entre 47,4 et 63,8 pour 5 sols de sites d'anciennes usines à gaz, Haeseler et al., 1999a) alors qu'elles sont habituellement beaucoup plus faibles pour les goudrons (Haeseler et al., 1999a). La **matrice B** présente clairement au vu des résultats de la procédure d'extraction-séparation SAR, des **caractéristiques plus proches d'un goudron que d'une terre polluée**.

4.7.3 Hydrophobicité

Les HAP sont des composés très hydrophobes. Dans un solvant polaire comme l'eau, ils ont une forte tendance à s'adsorber sur les surfaces solides généralement moins polaires. Ainsi il est important d'évaluer l'hydrophobicité des matrices de cette étude. Or **l'hydrophobicité d'un sol est une notion complexe** et en particulier cette caractéristique physico-chimique est très difficile à mesurer.

Une première estimation de l'hydrophobicité est réalisée en étudiant la composition chimique du sol. A partir des proportions respectives des hydrocarbures aromatiques et aliphatiques, il est possible d'estimer une hydrophobicité "chimique" puisque les composés aromatiques sont plus hydrophobes que les composés aliphatiques (ceci est vrai uniquement en l'absence de groupes fonctionnels pouvant

¹⁷ Les résines sont des molécules complexes présentant une partie aromatique et une partie polaire (Spiecker et al., 2003) et qui contiennent fréquemment des hétéroatomes comme de l'azote, de l'oxygène ou du soufre.

modifier la polarité). Le rapport "aromatiques/aliphatiques" est d'ailleurs utilisé pour évaluer la balance lipophile/lipophobe de matières humiques (Perminova et al., 1999).

La matrice B et le goudron présentent des proportions de composés aromatiques équivalentes et élevées par rapport à celle de la matrice A. Cette première analyse permet de supposer que les matrice B et goudron sont plus hydrophobes que la matrice A.

Diverses analyses permettent d'obtenir les proportions de composés aromatiques et aliphatiques (procédure SAR et gravimétrie, analyse par chromatographie gazeuse, spectre ^{13}C -RMN) mais ces analyses ne portent généralement pas sur l'ensemble de la matrice mais seulement sur un extrait ou un échantillon purifié.

Derrière l'hydrophobicité des matrices, c'est bien ici leur capacité à retenir sur leur phase solide des composés organiques hydrophobes qui nous intéresse. Or la proportion des différentes familles de composés organiques ne semble pas être le paramètre principal contrôlant la sorption. De plus, le rôle respectif des fractions aliphatiques et aromatiques sur la sorption est très controversé. Alors que plusieurs études présentent la fraction aromatique comme la famille prépondérante dans la sorption des HAP (Chiou et al., 1998 ; Xing, 2001), d'autres indiquent que la fraction aliphatique semble avoir un rôle équivalent à celui de la fraction aromatique (Chefetz et al., 2000 ; Gunasekara et Xing, 2003). Une étude récente (Abelmann et al., 2005) réaffirme l'importance de la fraction aromatique sur la sorption des HAP puisqu'une corrélation entre cette fraction aromatique et les K_{oc}^{18} de cinq composés organiques (dont le phénanthrène) est observée avec $r^2=0,84$ pour 16 matrices. Mais cette étude met surtout en lumière un problème de définition qui pourrait expliquer des résultats apparemment contradictoires. La fraction aromatique selon Abelmann et al. (2005) ne contient pas d'hétéroatomes (O ou N) et se limite à la fraction aromatique non-substituée (contenant uniquement des atomes C ou H) contrairement à la plupart des autres études. Cette étude démontre également l'importance de la polarité¹⁹ sur la sorption. Le **caractère apolaire et condensé de la MO** serait donc prédominant dans le processus de sorption. Or les deux fractions aromatiques comme aliphatiques peuvent participer à ce caractère apolaire et condensé (Gunasekara et Xing, 2003 ; Abelmann et al., 2005) et donc peuvent toutes deux contribuer aux capacités de sorption élevées ainsi qu'au caractère non-linéaire de la sorption. Les **proportions d'hydrocarbures aromatiques et aliphatiques** (et l'estimation d'une hydrophobicité qui peut en découler) ne **suffisent donc pas à estimer le potentiel de sorption** des matrices.

L'**analyse de la composition atomique** d'un échantillon présente l'avantage de ne pas nécessiter d'extraction ni de purification tout en fournissant également des indications sur l'hydrophobicité de la matrice, **plus complètes** que la simple analyse aromatique/ aliphatique. Les **rapports atomiques H/C, O/C** sont fréquemment cités comme indicateurs d'un **état hydrophobe, apolaire, condensé** et d'une plus grande affinité de la MO pour la sorption des composés organiques hydrophobes (Luthy et al.,

¹⁸ K_{oc} : coefficient de sorption de Freundlich normalisé par la teneur en carbone organique, cf. Chap 1.

¹⁹ Polarité définie comme le ratio des composés présentant des hétéroatomes sur les composés ne contenant que du carbone et de l'hydrogène.

1997 ; Perminova et al., 1999 ; Leboeuf et Weber, 2000b ; Huang et al., 2003). La diminution de ces rapports atomiques correspond en effet respectivement à une diminution du degré de saturation²⁰ et d'oxydation du squelette carboné, entraînant une augmentation du caractère condensé et apolaire (Perminova et al., 1999 ; Huang et al., 2003). A partir des données Pollut-Eval il est possible d'obtenir des indices hydrogène et oxygène qui sont corrélés aux ratio atomiques H/C et O/C (Disnar et al., 2003). Les indices obtenus pour les matrices de cette étude ainsi que des valeurs de la littérature sont réunies dans le tableau 13.

Matrices	Indice hydrogène	Indice oxygène	Source
	mg de HC* thermocrackables g ⁻¹ de COT	mg de CO ₂ dégagé lors de la pyrolyse g ⁻¹ de COT	
Matrice A	52,31	250,20	cette étude
Matrice B	176,46	4,95	-
Goudron	414,19	0,67	-
Sol de forêt	72	330	Disnar et al., 2003, 812
Sol de montagne	164	196	Disnar et al., 2003, 207
Roche pétrolière	532	25	Hetenyi et al., 2005, Rc

Tableau 13 : Indices hydrogène et oxygène obtenus par la méthode Pollut-Eval (ou équivalent : Rock-Eval pour les données de la littérature). *HC : hydrocarbures.

L'indice hydrogène augmente dans le sens **Matrice A < Matrice B < Goudron** tandis que l'indice oxygène augmente dans le sens inverse. Ainsi on observe une **diminution du degré d'insaturation associée à une diminution de l'oxygénation** pour les matières organiques des matrices étudiées.

L'indice oxygène est directement lié (de part le mode de calcul) au pourcentage de carbone dégageant du CO₂ lors de la pyrolyse présenté sur la figure 16. Le commentaire est donc le même que précédemment ; la **MO de la matrice A est plus oxygénée** et donc très certainement en plus grande proportion d'origine naturelle par opposition aux deux autres matrices. Si l'indice hydrogène reste dans des gammes retrouvées dans la littérature, il n'en est pas de même pour l'indice oxygène. Les indices oxygène de la matrice B et du goudron sont extrêmement faibles par rapport aux indices observés pour des sols non anthropisés (Disnar et al., 2003) et même pour des roches sédimentaires (Hetenyi et al., 2005). Les MO de ces deux matrices sont donc très peu oxydées.

La **MO de la matrice A** posséderait un **squelette carboné plus oxygéné mais plus insaturé** (indices hydrogène, tableau 13) que les MO des deux autres matrices. Le degré d'insaturation plus important semble en contradiction avec les résultats de l'extraction SAR (tableau 12). L'analyse gravimétrique des extraits montre en effet que la MO de cette matrice A présente certes la plus faible proportion de composés saturés mais également la plus faible proportion de composés aromatiques. Il est donc possible que dans cette matrice les **insaturations** existent non pas **sous la forme** de cycles aromatiques, mais **de liaisons multiples ou de cycles non aromatiques**. Ces insaturations seraient

²⁰ La saturation du squelette carboné correspond au "taux" de remplissage du squelette carboné par les atomes d'hydrogène. Une insaturation correspond à une liaison multiple (double, triple...) ou à un cycle (aromatique ou non).

essentiellement présentes dans la fraction de **résines**, bien représentée dans cette matrice (tableau 12).

Ces analyses ne permettent d'estimer ou de comparer qu'une hydrophobicité "chimique" et néglige **l'influence de la structure**. Or la structure d'un matériau joue un rôle dans son hydrophobicité. En effet, l'hydrophobicité d'un matériau présentant une surface texturée est modifiée par rapport au même matériau avec une surface lisse (McHale et al., 2005). Ainsi à l'hétérogénéité des constituants chimiques d'un sol s'ajoute celle de la structure du sol rendant encore plus délicate la définition et la mesure de l'hydrophobicité d'un sol.

Afin de prendre en compte à la fois les caractéristiques chimiques et structurales des sols influant sur l'hydrophobicité, le test **Water Drop Penetration Time (WDPT)** a été réalisé sur les trois matrices de terre. Le temps de pénétration d'une goutte dans un agrégat de sol permet en effet de caractériser l'hydrophobicité "globale" de la surface de l'agrégat. Ce test n'a pas pu être effectué sur le goudron du fait de l'absence de porosité de cette matrice. Il faut noter que ce test ne fournit pas de mesure quantitative mais renseigne sur la classe d'hydrophobicité d'un sol. En particulier, pour les sols extrêmement hydrophobes (temps > 3600 s), le phénomène d'évaporation de la goutte d'eau peut perturber les résultats.

Matrices	Matrice T, agricole	Matrice A, cokerie	Matrice B, cokerie
Temps de pénétration d'une goutte d'eau	< 1 s	< 1 s	> 3600 s
Classe d'hydrophobicité (selon Doerr et al., 2002)	Hydrophobicité limitée	Hydrophobicité limitée	Hydrophobicité extrême

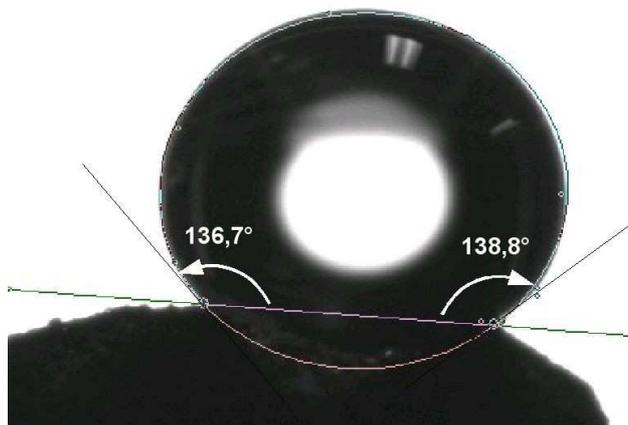
Tableau 14 : Classes d'hydrophobicité des terres selon le test WDPT

Les résultats présentés dans le tableau 14 démontrent clairement le **statut très particulier de la matrice de terre B** par rapport aux deux autres matrices de terre.

L'aspect **"imbibé"** par une phase organique anthropogénique des agrégats et sa forte odeur constituent des caractéristiques qualitatives qui, avant toute autre analyse, laissaient présager d'un comportement particulier. Les résultats de l'analyse de la composition en HAP ainsi que les résultats du test WPDT confirment la place particulière de cette matrice de terre parmi les autres sols de l'étude. Cette matrice présente en effet une **très forte hydrophobicité associée à une nature de MO qui se rapproche de celle d'un goudron** (figure 16, tableau 12).

Les classes d'hydrophobicité associées au test WDPT (Doerr et al., 2002) ne permettent pas de distinguer les degrés d'hydrophobicité pour des temps de pénétration de la goutte d'eau supérieurs à 3600 s. Le degré d'hydrophobicité est toujours qualifié d'"extrême". Afin d'obtenir une **mesure plus précise de l'hydrophobicité "globale"** telle que définie ci-dessus – c'est à dire prenant en compte à

la fois l'influence de la nature et de la structure du sol – des **mesures d'angles de contact** statiques ont été réalisées sur des agrégats de la matrice B. Ces mesures n'ont pu être réalisées qu'avec la matrice B puisque les gouttes d'eau mises en contact avec les matrices A et T pénètrent quasi-instantanément dans le sol. La figure 17 présente un exemple de photo dont le contraste a été optimisé afin de permettre la mesure des angles formés entre la goutte d'eau et la surface de l'agrégat de sol.



*Figure 17 : Exemple de photo utilisée pour la mesure des angles de contact formés par une goutte d'eau déposée sur un agrégat de la matrice B
(Crédit photo : J.C. Baret, Philips Research Laboratories, Eindhoven, NL)*

La **moyenne sur 4 mesures de l'angle de contact** formé entre une goutte d'eau et la surface d'un agrégat de la matrice B est de **$131^{\circ} \pm 6^{\circ}$** . Ces mesures, qui sont semi-quantitatives du fait du nombre limité de mesures et de l'absence de test de reproductibilité, permettent cependant de confirmer l'hydrophobicité extrême de cette matrice. En effet, à partir d'une valeur d'angle de contact de 90° , les gouttes d'eau ne pénètrent plus instantanément dans la matrice et celle-ci est considérée comme très hydrophobe. De plus, des angles de contact compris entre 115 et 120° sont obtenus lors du dépôt d'une goutte d'eau sur une surface lisse de Téflon® (McHale et al., 2005) et un angle de plus de 130° a été obtenu sur des grains de sable rendus hydrophobes par un traitement de surface au fluorocarbone (McHale et al., 2005). Très peu d'études portent sur la mesure de l'hydrophobicité de sols industriels pollués (Andrade et al., 2002 ; Roy et al., 2003) et il n'existe pas à notre connaissance de mesures d'angles de contact sur ces sols. Par contre des mesures d'angles de contact pour des sols agricoles ou de forêt ont été réalisées avec une méthode modifiée (agrégats calibrés posés sur une bande adhésive; Bachmann et al., 2000 ; Woche et al., 2005). Les angles de contact les plus élevés sont obtenus pour les sols de forêt (pinèdes) mais ne dépassent pas 125° . Ainsi, cette mesure semi-quantitative d'angle de contact de la matrice B permet donc de mettre en évidence **l'hydrophobicité extrême de ce sol par rapport à d'autres sols hydrophobes**.

4.8 Récapitulatif des principales caractéristiques

Le tableau ci-dessous récapitule les différentes propriétés des matrices solides de cette étude.

	Matrice A	Matrice B	Goudron	Sol T
Origine	Site de cokerie	Site de cokerie	Site de cokerie	Site agricole
H_{CR} (%)	26,7 ± 0,3	16,9 ± 0,3	ND	35 ± 1
pH	8,01±0,02	7,44 ± 0,02	-	8,40 ± 0,01
Argiles (< 2 µm) en %	17 ± 1,0	9 ± 0,5	-	31
COT (%)	0,50 ± 0,02	8,6 ± 0,3	83	1,18 ± 0.03
UFC/g de terre sèche	1,4.10 ⁶ ± 6.10 ⁵	0 ^a	ND	1,3.10 ⁸ ± 3.10 ⁷
Σ 16 HAP (g kg⁻¹)	0,15	30	335	0,00017
Ca²⁺ (mg g⁻¹)	81 ± 0,8	4,5 ± 0,2	ND	ND
Fe²⁺ (mg g⁻¹)	24 ± 0,5	19 ± 0,7	ND	ND
Al³⁺ (mg g⁻¹)	24 ± 2	24 ± 2	ND	ND

Tableau 15 : Récapitulatif des principales caractéristiques des matrices solides.
0^a : aucune colonie ne s'est développée dans les conditions de culture adoptées, ND : non déterminé

5 Conclusion

Pour cette étude, nous disposons de matrices couvrant une gamme de propriétés intéressantes. En particulier concernant la **teneur et la nature de la matière organique**, cette gamme va du sol agricole (dont la teneur en HAP est à la limite des capacités de détection des appareils) jusqu'au goudron, en passant par des terres industrielles plus ou moins polluées. A l'inverse, un **grand intérêt des matrices choisies** vient des **similarités qui existent entre certaines d'entre elles**. En effet, la matrice A (industrielle moins polluée) et la matrice B (industrielle fortement polluée) ont été prélevées dans le même profil de sol et bien qu'il ne soit pas possible d'affirmer qu'elles proviennent du même sol, elles présentent tout de même de fortes similarités en terme de granulométrie et de pH. Elles présentent également un spectre en HAP similaire (excepté pour le naphthalène) mais avec une teneur 200 fois plus importante dans la matrice B. Les teneurs en HAP très importantes de la matrice B sont très certainement le résultat d'une imprégnation par une phase goudronneuse. Ces teneurs élevées modifient profondément les caractéristiques de cette matrice B, en particulier en la rendant extrêmement hydrophobe et en limitant le développement de la microflore. En **comparant ces deux matrices A et B**, on observe donc directement l'influence de la pollution aux hydrocarbures sur les caractéristiques physiques et microbiologiques du sol. De la même façon la comparaison de ces deux

matrices A et B devrait nous permettre de mettre en évidence **l'influence d'une forte pollution sur le comportement des HAP** vis à vis d'une matrice de sol.

Nous détaillerons dans le chapitre 5 le comportement de la matrice A', qui est la matrice issue de la matrice A à laquelle quelques HAP ont été ajoutés. Là encore les similarités entre la matrice A " brute " et la même matrice après cette procédure d'ajout et de maturation devraient nous permettre d'observer une éventuelle modification de ses caractéristiques suite à cette procédure (comme l'activité de la microflore par exemple). Si une modification est mise en évidence, il sera ensuite possible d'étudier l'influence du (de ces) paramètre(s) modifié(s) sur le comportement des HAP en s'affranchissant de l'influence de tout autre paramètre puisque les matrices sont par ailleurs identiques.

Chapitre 3 : Désorption de HAP " natifs " à partir de matrices industrielles polluées

1 Introduction

En présence d'une source de pollution et dans l'hypothèse de l'existence de voie(s) de transfert et de cibles, **l'évaluation du risque pour l'environnement** que peut constituer une matrice polluée nécessite l'estimation de la capacité de cette matrice à " délivrer " des composés xénobiotiques et/ou toxiques à un milieu récepteur. Cette capacité ou "**potentiel**" de re-mobilisation est, en théorie, indépendante de facteurs extérieurs et ne dépend que des propriétés intrinsèques de la matrice et des substances considérés. A l'inverse, l'expression de cette capacité, et donc la re-mobilisation de polluants, est évidemment dépendante de facteurs extérieurs, essentiellement climatiques comme les précipitations ou la température. Ce potentiel correspond à la **quantité maximale** théorique de substances que la matrice peut relarguer dans des **conditions réalistes** et en un temps non limité (soit jusqu'à épuisement de ce potentiel). Cette estimation du potentiel de re-mobilisation n'est qu'un premier pas dans l'évaluation du risque qui nécessite également l'identification des voies de transfert et d'exposition des cibles puis, si besoin est, la proposition de solutions de protection.

Toute la difficulté de l'évaluation expérimentale de ce potentiel réside dans l'association des notions de quantité maximale et de conditions réalistes. " Quantité maximale " car en matière de gestion de risques, l'application du principe de précaution conduit à sur-estimer plutôt qu'à sous-estimer un danger et " conditions réalistes " car la première qualité d'une bonne estimation consiste à essayer de représenter au mieux la réalité. La définition des conditions expérimentales est donc un point sensible et qui est encore trop souvent soumis à l'arbitraire, en raison de fortes contraintes techniques. Mais cette difficulté peut être en partie surmontée lorsque l'intérêt de l'étude ne porte non plus sur l'estimation du potentiel de re-mobilisation d'une matrice mais sur la comparaison des potentiels de re-mobilisation de matrices différentes.

Le potentiel de re-mobilisation de phases goudroneuses a été beaucoup étudié. De nombreuses études expérimentales (Lee et al., 1992 ; Bayard et al., 2000 ; Mahjoub et al., 2000 ; Eberhardt et Grathwohl, 2002) et de modélisation (Peters et al., 1999 ; Jauzein et Amer, 2004) ont tenté de comprendre et de prédire la dissolution de HAP à partir de goudron. A l'inverse, très peu d'études (Jonker et Koelmans, 2002 ; ten Hulscher et al., 2003) portent sur la re-mobilisation de HAP à partir de terres polluées sur site (par opposition aux terres polluées artificiellement en laboratoire). Or il semble que le comportement des HAP présents dans le sol depuis l'évènement de pollution ou HAP " natifs " diffère du comportement de HAP ajoutés au sol au laboratoire, bien que les molécules chimiques soit les mêmes (Jonker et Koelmans, 2002 ; ten Hulscher et al., 2003). Nous reviendrons sur ce point dans la suite du document.

Dans ce contexte ont été abordées :

- la cinétique de re-mobilisation de HAP natifs lors des premiers jours de mise en contact matrice contaminée – phase aqueuse,
- le potentiel de re-mobilisation d'une pollution par des HAP natifs sur le long terme.

Les objectifs du travail présenté dans ce chapitre se déclinent en quatre points :

de façon générale,

- développer les connaissances sur le potentiel de re-mobilisation de HAP à partir de terres polluées sur site,

et plus particulièrement,

- évaluer l'influence de niveaux et de types de pollution différents — pollution dispersée pour les terres contaminées et pollution amassée pour les goudrons — sur la re-mobilisation des HAP.
- tenter de quantifier la re-mobilisation par des constantes cinétiques et des coefficients de distribution,
- et enfin, tenter de relier les coefficients de distribution à des propriétés des HAP eux-mêmes et de la matrice.

2 Matériel et méthodes

2.1 Matrices utilisées

Trois matrices polluées, avec une pollution " native ", sont utilisées pour cette expérience : la matrice de sol moins polluée A, la matrice de sol plus polluée B et le goudron. Les caractéristiques de ces trois matrices sont présentées dans le chapitre 2. Pour cette étude les matrices de sol ont été tamisées à 2 mm. La matrice goudron utilisée est sous forme liquide légèrement visqueuse. Cependant par commodité, dans la suite du document, elle sera parfois qualifiée de phase solide par opposition à la phase liquide en contact avec cette matrice lors de la lixiviation (par exemple, nous définirons pour le goudron, comme pour les matrices de terre, un rapport liquide/solide, qui est dans ce cas et en toute rigueur, un rapport liquide/liquide).

2.2 Protocole expérimental

Dans une étude de re-mobilisation de composés, le choix des conditions expérimentales peut influencer fortement les résultats. Il n'existe pas de norme pour l'évaluation d'un potentiel de re-mobilisation et même s'il est possible de s'inspirer de normes existantes pour la lixiviation de déchets (Norme X31-210, Afnor, 1992), les matrices polluées peuvent avoir des natures si différentes (terre ou goudron, niveau de pollution) qu'il est difficile de créer une norme adaptée à toutes les matrices.

Les **conditions expérimentales** choisies sont en général le résultat d'un **compromis** entre la volonté de se rapprocher le plus possible des **conditions du terrain** et les **moyens** à disposition. L'intérêt premier de cette étude est bien ici la comparaison des potentiels de re-mobilisation entre des terres plus ou moins polluées et un goudron.

Un premier choix important concernant le système expérimental a été l'utilisation de **batchs** plutôt que de colonnes. Ce choix découle du besoin de comparaison avec la matrice de goudron qui, pure, ne peut pas être utilisée dans une colonne. De plus la littérature fait souvent état de résultats comparables (en terme de coefficient de distribution, K_d) entre les expériences en *batchs* et en colonnes (MacIntyre et al., 1991 ; Walter et al., 2000) même s'il existe des exceptions pour lesquelles les K_d en colonnes sont plus faibles que les K_d en *batchs* (Piatt et al., 1996).

Le système de *batchs* consiste à mettre en contact pendant un temps déterminé une matrice solide avec une solution et ce dans un système fermé, sans échanges avec l'extérieur. Toujours dans un souci de ne pas trop s'éloigner de conditions de terrain, nous avons choisi comme solution de "contact" une solution aqueuse saline. Lorsque nous parlons de re-mobilisation dans la suite du texte, il s'agit bien de **re-mobilisation à l'eau**.

La matrice est donc saturée en eau. Or les matrices de terre utilisées dans cette étude sont issues de la zone non saturée du sol. Cette modification sera prise en compte dans la discussion.

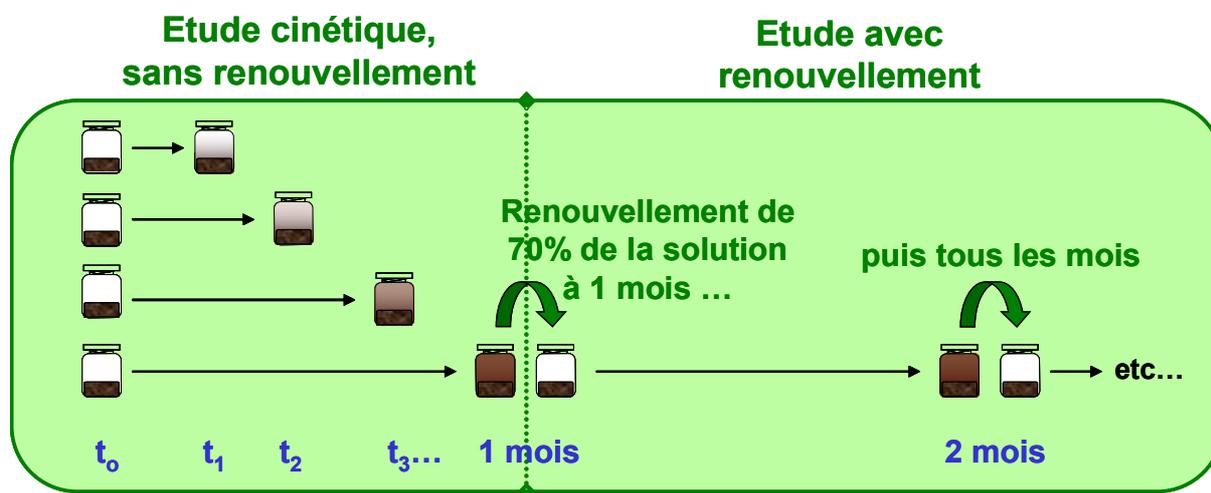


Figure 18 : Schéma du protocole expérimental de l'expérience de re-mobilisation présentant les deux étapes, sans puis avec renouvellement.

L'expérience en *batch* réalisée dans ce travail se décompose en **deux étapes**. Une première partie consiste en une **étude cinétique** à l'aide d'un système de *batch* classique fermé. Un deuxième essai correspond à une **étude avec renouvellement** de la solution (figure 18).

2.2.1 Étude cinétique de 0 à 1 mois

La solution de contact est constituée d'eau ultra-pure à laquelle on a ajouté de l'azoture de sodium à 200 mg L⁻¹ afin d'inhiber la microflore et du chlorure de calcium à 0,01 M afin de limiter la désagrégation de la matrice.

La matrice solide et la solution saline sont mises en contact dans un flacon de 250 mL en verre brun (pour limiter l'altération photochimique des HAP) avec un rapport Liquide sur Solide (L/S) de 10 ou de 100 (avec 200 mL de solution et respectivement 20g ou 2g de sol). La modalité L/S=100 est une

modalité complémentaire qui a été réalisée dans un second temps et pour des temps de contact différents (tableau 16). Elle ne concerne que les matrices les plus polluées : matrice B et goudron et a été conduite afin de fournir des éléments de réponses aux questions du § 3.4.

Les flacons sont agités horizontalement dans un mouvement de va-et-vient à 60 cycles par minute. Cette agitation est effectuée à deux températures : 4 et 30°C. Les temps de contact choisis pour les deux modalités L/S sont présentés dans le tableau 16. Environ 40 min avant la fin du temps de contact considéré, les flacons sont sortis de l'agitateur et centrifugés à 1500 g pendant 30 min. Le liquide surnageant est ensuite prélevé à l'aide d'une seringue en verre munie d'une aiguille métallique. Les analyses des 15 HAP sont ensuite effectuées sur ce liquide. Pour un temps de contact donné, trois répétitions sont effectuées, c'est-à-dire que trois flacons sont préparés puis analysés séparément.

Temps de contact	45 min	1h30	6h	1 jour	3 jours	7 jours	1 mois	3 mois	6 mois
Modalité									
L/S=10 A, B et G	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓ (à 4°C)
L/S=100 B et G	✓		✓	✓		✓	✓	✓	

Tableau 16 : Récapitulatif des temps de contact choisis pour les deux modalités de rapport liquide/solide

2.2.2 Étude avec renouvellement sur 6 mois

Sur le terrain, la solution du sol est renouvelée régulièrement soit par infiltration des pluies (en zone non saturée) soit par mouvement de la nappe (proche de la zone saturée ou en zone saturée). Or le système en *batch* qui est fermé ne permet pas de rendre compte des échanges qui peuvent avoir lieu en conditions naturelles.

Afin d'étudier la re-mobilisation des HAP en incluant ce processus, la solution en contact avec la matrice est renouvelée tous les mois et 6 fois, soit pendant 6 mois. Chaque mois le flacon est donc centrifugé (dans les mêmes conditions que pour l'étude cinétique) puis 70 % de la solution de contact est retirée pour être ensuite analysée. Une solution saline "neuve" est ajoutée de façon à conserver le rapport L/S. Le sol est remis en suspension et le flacon agité comme précédemment. Un protocole de renouvellement similaire a été utilisé par Kan et al. (Kan et al., 1994) pour l'étude de la désorption de HAP à partir d'un sédiment. Cette procédure de renouvellement n'est pas mise en place avec la modalité L/S=100.

2.3 Méthodes d'analyses

Les analyses effectuées sur les solutions aqueuses prélevées dans le cadre de cette expérience sont les suivantes :

- pH et conductimétrie,
- Carbone Organique Dissous,
- Dosage de 15 HAP après extraction liquide/liquide (l'acénaphthylène n'est pas quantifié),

Le mode opératoire de ces analyses est détaillé dans le chapitre 2.

2.4 Analyse statistique des résultats et modélisation

Les analyses en composantes principales (ACP) et les régressions linéaires multiples sont réalisées avec le logiciel StatBox (version 6.40 Pro, Grimmersoft).

Les données expérimentales ont été ajustées à un modèle cinétique avec le logiciel Grace (<http://plasma-gate.weizmann.ac.il/Grace/>).

3 Résultats et discussion

3.1 Cinétique de re-mobilisation des 15 HAP

Pour les trois matrices étudiées, les courbes de cinétique de mise en solution entre 0 et 1 mois présentent une allure similaire avec une phase de re-mobilisation rapide de HAP jusqu'à un jour environ, puis une phase de re-mobilisation lente jusqu'à une stabilisation de la teneur en solution (figure 19). La présence de ces deux phases de désorption, rapide et lente est fréquemment observée (Xing et Pignatello, 1996 ; Cornelissen et al., 1997b ; Mahjoub et al., 2000 ; Jonker et al., 2005).

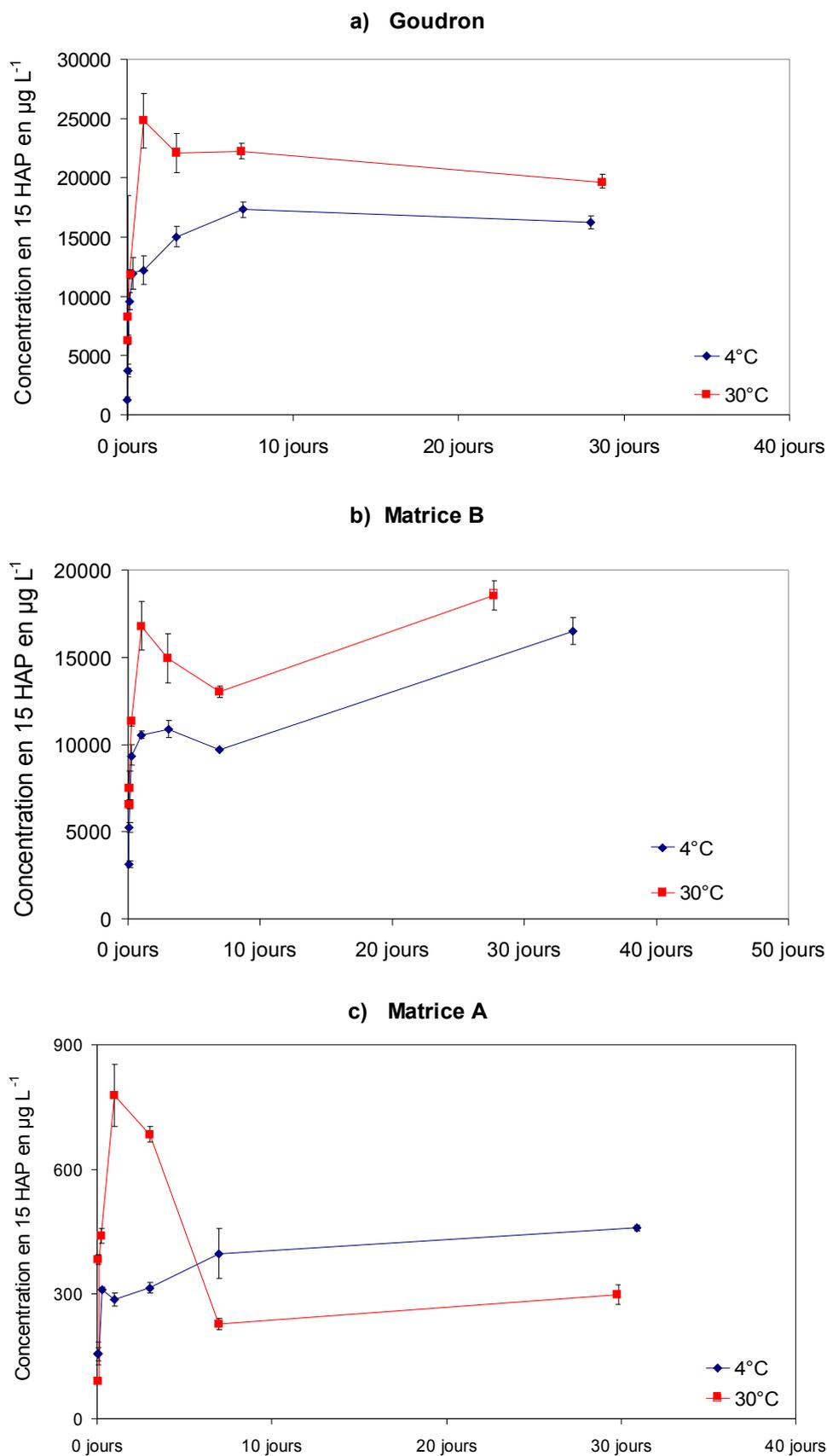


Figure 19 : Re-mobilisation des 15 HAP à 2 températures et à partir des différentes matrices :
 a) goudron, b) matrice B et c) matrice A pour le rapport L/S de 10

Les teneurs en somme des 15 HAP des solutions de contact du goudron et de la matrice B sont très proches et équivalentes à 1 mois. Par contre les teneurs en somme des 15 HAP des solutions en contact avec ces deux matrices fortement polluées sont 4 à 6 fois supérieures aux teneurs des solutions en contact avec la matrice A.

Les courbes cinétiques de la matrice B aux 2 températures ainsi que la courbe de la matrice A à 4°C présentent une diminution temporaire de la concentration en solution au bout d'environ une semaine pour la matrice B et un peu plus tôt et de façon moins marquée pour la matrice A. Cette diminution pourrait correspondre à une **désagrégation du sol**, qui offrirait ainsi de nouvelles surfaces sur lesquelles les HAP pourraient se **ré-adsorber**. Concernant le goudron à 30°C, la diminution qui se produit entre 1 et 7 jours n'est pas significative.

La re-mobilisation à partir du goudron et de la matrice B est **plus importante à 30°C qu'à 4°C**. Cette augmentation de la re-mobilisation des HAP avec la température, observée dans d'autres expériences de désorption de HAP (He et al., 1995 ; Piatt et al., 1996 ; Mahjoub et al., 2000 ; Enell et al., 2005), est cohérente thermodynamiquement. Les solubilités des HAP dans l'eau sont en effet multipliées par un facteur compris entre 2 et 3 quand la température passe de 4 à 26°C (Piatt et al., 1996).

La matrice A à 30°C présente un comportement très différent puisque, après 3 jours, la teneur chute brutalement pour passer en dessous de celle obtenue à 4°C. Cette observation est certainement due à un phénomène de **biodégradation**. Une microflore cultivable et dégradant spécifiquement le phénanthrène²¹ a en effet été observée dans le lixiviat de la matrice A à 30°C alors que pour les lixiviats des autres modalités, aucune microflore n'a pu être cultivée. La figure 20 montre que ce sont essentiellement les HAP à 3 cycles qui sont biodégradés, en particulier le phénanthrène (qui n'est plus détectable en solution dès 1 semaine), le fluorène et dans une moindre mesure l'anthracène. La disparition rapide du phénanthrène en solution est cohérente avec la détection d'une microflore capable de dégrader spécifiquement ce HAP. Concernant le fluorène et l'anthracène, la diminution de leur concentration en solution, alors qu'aucune microflore dégradant spécifiquement ces HAP n'a été détectée, pourrait être le résultat d'une dégradation de ces deux HAP par co-métabolisme (une souche bactérienne serait capable de les dégrader mais sans pouvoir les utiliser comme substrat de croissance). Afin de valider cette hypothèse de dégradation par cométabolisme, il aurait été souhaitable d'effectuer des dénombrements de microflore dégradante avec adjonction d'une autre source de carbone autre que le HAP testé.

L'azoture de sodium ajouté dans les solutions de contact (§ 2.2.1) ne semble pas avoir suffi pour inhiber le développement de micro-organismes. Ce produit qui ne tue pas les micro-organismes mais

²¹ Test en microplaques décrit dans le chapitre 2 § 3.5.2. Le test a été réalisé également pour le fluorène, l'anthracène, le fluoranthène et le pyrène mais aucune microflore dégradante autre que spécifique du phénanthrène n'a été observée.

possède simplement un effet d'inhibition de croissance semble perdre en partie son efficacité au bout de quelques jours, certainement en raison d'une oxydation du composé en acide hydrazoïque (Enell et al., 2004). Une autre explication viendrait des conditions expérimentales qui favoriseraient la microflore anaérobie, moins sensible à l'action de l'azoture de sodium.

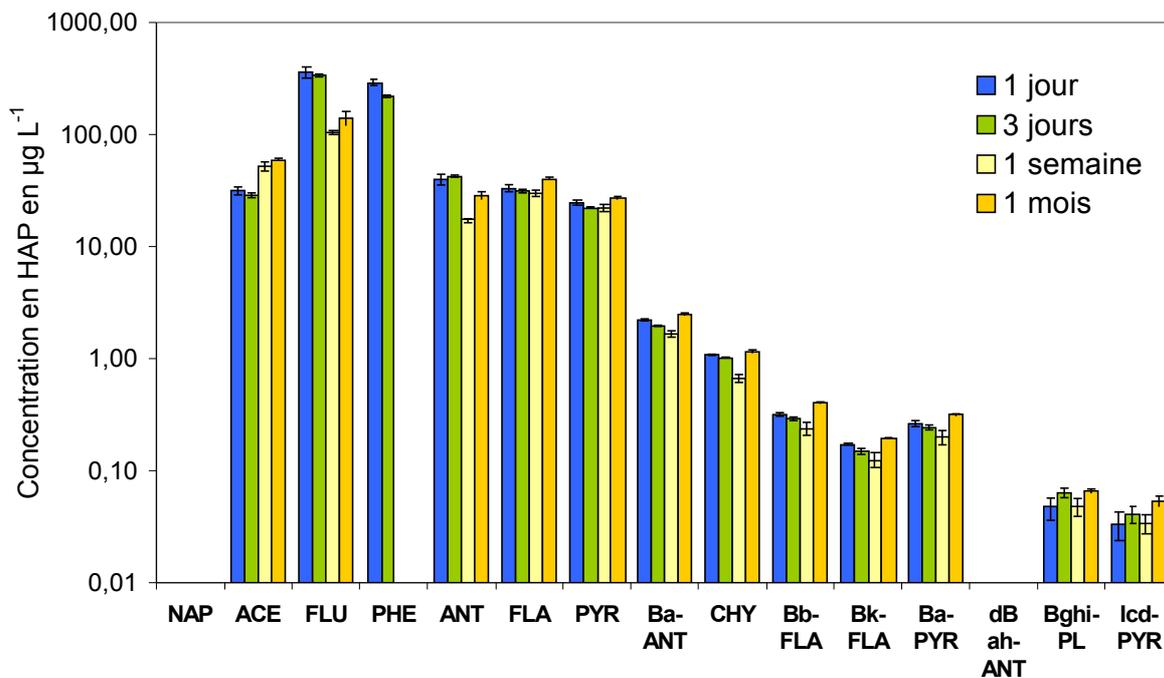


Figure 20 : Évolution des 15 HAP dans le lixiviat de la matrice A à 30°C

La figure 21 présente les courbes cinétiques pour les HAP de 3 et 4 cycles dans la solution en contact avec la matrice A à 30°C. Les HAP de 3 cycles, largement majoritaires en solution contrôlent l'allure de la courbe cinétique pour la somme des 15 HAP. Mais si on observe pour cette matrice les courbes cinétiques des HAP qui n'ont pas fait l'objet d'une biodégradation comme les HAP à 4 cycles, l'allure est similaire aux courbes cinétiques des autres matrices.

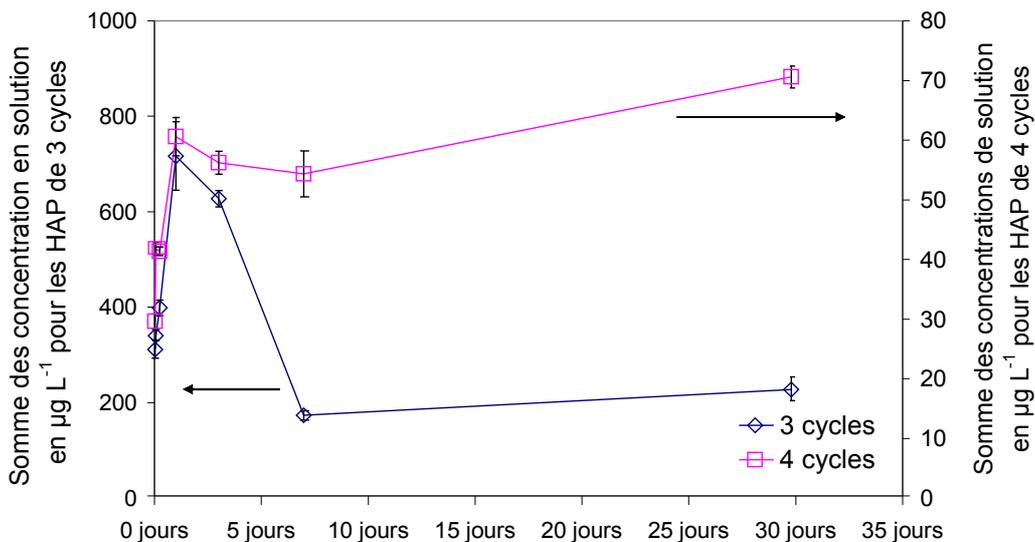


Figure 21 : Comparaison des cinétiques des HAP de 3 et 4 cycles dans le lixiviat de la matrice A à 30°C. Les concentrations des HAP de 3 et 4 cycles sont reportées sur deux axes des ordonnées séparés.

L'observation des courbes cinétiques par cycles ne fournit pas d'informations supplémentaires par rapport à la cinétique de la somme des 15 HAP, excepté pour la matrice A à 30°C comme nous venons de le voir. Pour toutes les autres modalités matrice - température, les cinétiques sont similaires quel que soit le nombre de cycles.

Un essai d'ajustement du modèle cinétique à deux exponentielles (Cornelissen et al., 1997b) aux données expérimentales de désorption de 6 HAP (naphtalène, acénaphène, fluorène, anthracène, phénanthrène, fluoranthène et pyrène) a été réalisé avec le logiciel Grace. L'équation du modèle est la suivante :

$$\frac{S_t}{S_o} = F_{rap} e^{-k_{rap}t} + F_{lent} e^{-k_{lent}t} \tag{3.1}$$

avec S_t et S_o : quantité de HAP adsorbés sur la matrice respectivement au temps t et au début de l'expérience (g),

F_{rap} et F_{lent} : les fractions de HAP présents dans les compartiments se désorbant rapidement et lentement (sans dimension),

et k_{rap} et k_{lent} : les constantes cinétique de désorption rapide et lente (s).

Cet essai d'ajustement ne s'est pas avéré concluant pour plusieurs raisons. Pour la matrice A à 30°C, l'intervention de processus biologiques a faussé la courbe cinétique de désorption (surtout concernant le fluorène, le phénanthrène et l'anthracène). Pour les deux matrices de terre, l'effet de désagrégation, qui n'est pas pris en compte dans le modèle, n'a pas permis d'obtenir un ajustement aux données

expérimentales totalement satisfaisant (malgré des moyennes de r^2 (pour les 6 HAP et les deux températures) de 0,933 ; 0,906 et 0,830 pour le goudron, la matrice B et la matrice A respectivement). La figure 22 ci-dessous, qui représente deux essais d'ajustements du modèle (3.1) aux données expérimentales du fluoranthène, illustre les difficultés rencontrées, liées à cette désagrégation.

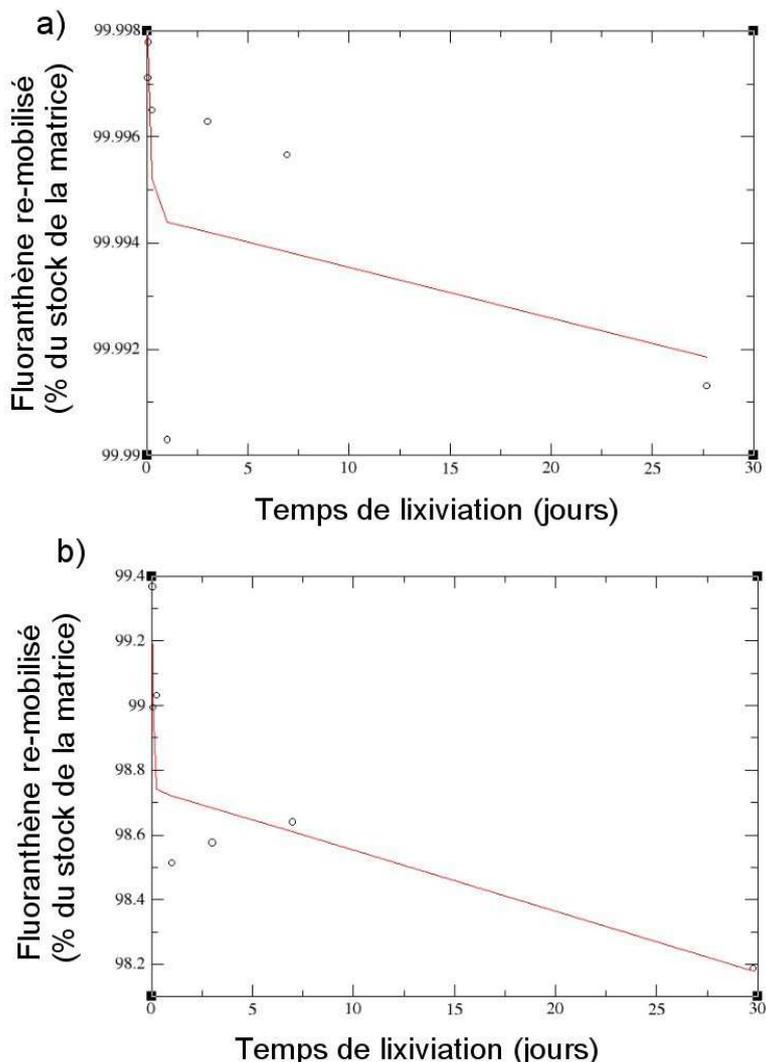


Figure 22 : Exemple d'essai d'ajustement du modèle à deux exponentielles (ligne continue) aux données expérimentales de re-mobilisation (o). Re-mobilisation du fluoranthène à partir de :
a) la matrice B à 30°C, b) la matrice A à 30°C

De plus, ce modèle est généralement utilisé dans la littérature avec des expériences de désorption utilisant des résines adsorbantes. Ces résines jouent le rôle de puits infini, déplaçant ainsi continuellement l'équilibre thermodynamique vers la désorption des HAP. Les constantes cinétiques que nous avons obtenues ne sont donc pas comparables à celles de la littérature.

L'utilisation de résines adsorbantes comme le Tenax® (Cornelissen et al., 1997b ; ten Hulscher et al., 2003) ou le XAD2 (Williamson et al., 1998) n'était pas adapté dans le cas du goudron qui risquait d'imbiber la résine. De plus il nous semblait préférable d'étudier dans un premier temps la cinétique de désorption des HAP sans déplacement de l'équilibre. Il existe en effet des zones dans le sol où l'eau en contact avec la phase solide est immobile. Cette eau immobile se renouvelle extrêmement lentement,

les mécanismes d'échanges étant contrôlés par la diffusion et non par la convection. L'établissement de l'équilibre thermodynamique est une question complexe qui est traitée dans la partie qui suit.

3.2 Équilibre thermodynamique et saturation de la solution

Une étude cinétique consiste à observer les variations temporelles de variables d'intérêt, ici par exemple la concentration en solution de HAP, dans un système fermé, en déséquilibre thermodynamique (exemple : matrice polluée en contact avec une solution non polluée) jusqu'à l'établissement de l'équilibre thermodynamique. Si l'on souhaite obtenir et interpréter des paramètres liés à la re-mobilisation comme des constantes cinétiques ou des coefficients de distribution, il faut s'intéresser aux conditions thermodynamique du composé d'intérêt : l'équilibre est-il atteint, le composé en solution est-il en conditions diluées ou saturées ?

3.2.1 Équilibre thermodynamique apparent

Concernant les HAP et beaucoup d'autres composés organiques hydrophobes, il est difficile d'atteindre l'équilibre thermodynamique. L'équilibre qui semble s'établir au bout de quelques jours à quelques semaines d'expérimentation est parfois le résultat d'un artefact dû aux limites de sensibilité des appareils de mesure et à des problèmes de reproductibilité. Si une mesure est réalisée dans ces systèmes en équilibre apparent après un laps de temps de plusieurs mois, les appareils détectent alors des variations de concentration, démontrant que l'équilibre thermodynamique "vrai" n'était pas atteint. Nous parlerons donc par la suite d'équilibre "apparent".

Dans le protocole expérimental tel qu'il est conçu, une hypothèse implicite est que le temps de contact de 1 mois suffit pour atteindre l'équilibre apparent pour tous les HAP et dans les trois matrices. Ce choix de 1 mois s'est fait sur la base d'une expérience préliminaire pour le goudron et des résultats de la littérature. Des études utilisant des matrices issues du terrain (ten Hulscher et al., 1999 ; Mahjoub et al., 2000) indiquaient qu'un temps de 1 mois était suffisant.

L'allure des courbes cinétiques nous renseigne sur l'établissement ou non d'un équilibre apparent de re-mobilisation des HAP. Des tests statistiques sont également réalisés afin de comparer les moyennes des concentrations à une semaine et un mois de façon à savoir si elles sont statistiquement différentes. Ces tests permettent de conclure que **l'équilibre apparent est atteint** (moyennes non statistiquement différentes) pour le **goudron** aux deux températures et pour la matrice A à 4°C. La cinétique de re-mobilisation des HAP à partir de la matrice A à 30°C n'est pas discutée car faussée par l'intervention de la biodégradation. Concernant la matrice B, les concentrations en solution pour les deux températures sont significativement supérieures à un mois par rapport à celles obtenues à 1 semaine. Ce résultat implique que l'équilibre n'est pas atteint au bout d'une semaine mais il n'est pas possible de conclure pour le temps d'un mois. Des informations supplémentaires sont fournies grâce au temps de contact de 6 mois réalisé à 4°C. Pour les trois matrices la somme des concentrations en solution des 15 HAP après 6 mois de contact est inférieure à celle obtenue en solution après 1 mois. Ce résultat pourrait

confirmer l'établissement de l'équilibre apparent, mais il est à prendre avec précautions du fait de la présence probable de pertes sur une si longue durée d'expérience. La modalité L/S=100 avec des temps de contact de 1 et 3 mois permet de compléter ces informations pour la matrice B. Pour cette modalité et aux deux températures, la concentration en solution des 15 HAP ne varie pas entre 1 et 3 mois. L'équilibre apparent peut donc être considéré comme atteint à 1 mois pour L/S=100. On suppose qu'il l'est donc également à L/S=10.

Pour résumer, concernant la modalité L/S=10, **l'équilibre apparent est atteint pour toutes les matrices et toutes les températures excepté la matrice A à 30°C** dont le comportement particulier est lié à la présence de processus biologiques.

3.2.2 Saturation possible de la solution

Il faut distinguer la saturation vis-à-vis des 15 HAP avec une **saturation globale de la solution** par tous les composés organiques présents dans ces matrices fortement polluées. Ce sont les matrices B et G (goudron) qui nous intéressent ici puisque les concentrations des solutions en contact avec ces matrices sont équivalentes alors que les teneurs en HAP des phases solides diffèrent de plus d'un facteur 10. Concernant le goudron, le calcul de la concentration théorique à saturation par la loi de Raoult indique que la solution n'est pas saturée pour les 15 HAP analysés. Cela n'exclue pas que la solution soit saturée par d'autres composés organiques issus du goudron et possédant des cinétiques de dissolution plus rapide que celles des HAP. Toutefois, cette loi ne semble pas s'appliquer pour les mélanges complexes tels que les goudrons (Mahjoub et al., 2000) et n'est pas applicable aux sols. A moins de connaître la composition exacte des solutions et les relations de solubilité des composés organiques entre eux (co-solubilité ou compétition), il n'est donc pas possible à partir d'une expérience avec un seul rapport L/S testé de déduire si la solution est saturée ou non.

La comparaison des résultats entre les **deux modalités L/S=10 et L/S=100** apporte quelques informations pour la matrice B. A 30°C les concentrations des 15 HAP en solution pour les deux rapports L/S (et à 1 mois) sont équivalentes alors que à 4°C la concentration pour L/S=100 est légèrement inférieure à celle pour la modalité L/S=10. La différence entre les concentrations pour les deux modalités à 4°C correspond à la différence prévue par le calcul si les deux modalités ne sont pas saturées (cf. annexe 3.1), soit pour L/S=10 la concentration est 1,123 fois celle pour L/S=100. Par contre si les deux concentrations sont égales, comme c'est le cas à 30°C, alors le système peut être considéré comme saturé. On peut donc supposer que, pour L/S=10, **la solution en contact avec la matrice B n'est pas saturée à 4°C et qu'elle l'est à 30°C**. Cependant malgré le facteur 10 entre les deux rapports L/S, la différence entre les concentrations en solution pour ces deux modalités est très faible (puisque les K_d sont très importants pour ces matrices, cf. équation (3.1) en annexe 3.1). Ce raisonnement est très sensible aux incertitudes de mesures. Il est donc nécessaire de confirmer ces conclusions par d'autres observations.

Après l'étude cinétique, la solution en contact avec les matrices a été renouvelée. Or après ce **renouvellement**, il s'avère que, pour certaines modalités, la concentration en solution est supérieure à la concentration en solution après le premier mois de contact. Il est très probable que pour ces modalités la solution en contact avec la matrice après 1 mois d'agitation était saturée en composés organiques. Le renouvellement de la solution a permis de diminuer la concentration de ces composés organiques au profit des HAP. Mais d'autres modifications résultant de ce renouvellement (pH qui chute de 0,5 unité pour le goudron et conductivité qui diminue de 0,5 mS/cm pour les matrices de sol) peuvent aussi influencer la composition de la solution et peuvent permettre une solubilisation plus importante de HAP. Cette augmentation de concentration après renouvellement ne permet pas à elle seule de conclure à une saturation de la solution en composés organiques (saturation antérieure au renouvellement). Mais l'ensemble d'indications convergentes incite à conclure que, au rapport L/S de 10, **les solutions en contact avec le goudron aux deux températures et avec la matrice B à 30°C sont saturées en composés organiques (autres que les HAP). Pour la matrice B à 4°C et la matrice A aux deux températures les solutions ne semblent pas être saturées.**

Pour résumer (tableau 17), on suppose que l'équilibre thermodynamique est atteint pour toutes les combinaisons {matrices-températures} testées au rapport L/S=10, excepté pour la matrice A à 30°C pour laquelle des processus biologiques viennent perturber le système. La saturation de la solution (rapport L/S=10) en composés organiques est supposée atteinte pour le goudron aux deux températures et pour la matrice B à 30°C alors qu'elle ne semble pas être atteinte pour la matrice A aux deux températures.

	Goudron 4°C	Goudron 30°C	Matrice B 4°C	Matrice B 30°C	Matrice A 4°C	Matrice A 30°C
Équilibre apparent atteint	oui	oui	oui	oui	oui	-
Saturation de la solution	oui	oui	non ?	oui	non	non

Tableau 17 : Récapitulatif des conclusions concernant l'équilibre thermodynamique et la saturation des solutions.

La saturation de certaines solutions complique l'interprétation des résultats. Tout d'abord, concernant la notion d'équilibre thermodynamique, lorsque la solution n'est pas saturée, l'équilibre atteint correspond bien à l'équilibre de distribution des HAP entre la matrice solide et la phase aqueuse. Par contre dans les matrices pour lesquelles la solution est saturée, l'équilibre atteint n'est plus celui qui nous intéresse, soit celui de la distribution des HAP mais celui plus général de la distribution de tous les composés de la matrice entre la phase solide et la phase aqueuse.

Concernant maintenant les cinétiques, celles-ci sont biaisées par la saturation. Il est probable que l'équilibre thermodynamique correspondant à la saturation de la solution soit atteint plus rapidement

que l'équilibre de distribution des HAP entre les phases solides et liquides. Les coefficients de partition également sont modifiés et ne traduisent plus une distribution " sans contrainte " des HAP entre les deux phases.

Au delà des inconvénients pour l'interprétation des résultats et surtout l'obtention de constantes de re-mobilisation, il faut garder à l'esprit qu'il est possible de rencontrer ce type de saturation sur le terrain, par exemple dans la zone d'eau immobile entourant une matrice très polluée. Les paramètres obtenus, bien qu'ils ne soient pas directement comparables à la littérature, ne sont pas forcément éloignés d'une situation réelle.

Une solution pour s'affranchir des inconvénients de la saturation des solutions est le renouvellement de celles-ci. Par contre une étude cinétique n'est plus possible puisqu'elle dépend de la fréquence et de l'importance du renouvellement.

3.3 Re-mobilisation des 15 HAP sur 6 mois

Le renouvellement de la solution en contact avec la matrice permet de s'affranchir en partie des inconvénients du système en *batch*, qui est un système fermé et qui ne prend donc pas en compte les éventuels échanges que le système peut avoir avec l'extérieur. Après ce renouvellement, le système qui avait atteint un équilibre apparent est déstabilisé et la re-mobilisation favorisée.

Pour les matrices qui présentent une saturation de leur solution (§ 3.2.2), on observe une augmentation de la concentration en solution dès le premier renouvellement (point à 2 mois, figure 23). Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 3.2.2, cette augmentation traduit l'existence d'une saturation de la solution à 1 mois de contact. Le renouvellement permet notamment de faire diminuer la quantité de composés organiques (autres que les HAP) en solution laissant ainsi la place à ces derniers. La teneur en Carbone Organique Dissous diminue d'ailleurs régulièrement après le premier renouvellement (annexe 3.2). Les **composés organiques** qui sont en **compétition** avec les HAP pour le passage en solution sont très certainement des composés présents à la surface des matrices polluées, qui passent donc en solution plus rapidement et qui ne sont plus (ou sont moins) présents après le renouvellement.

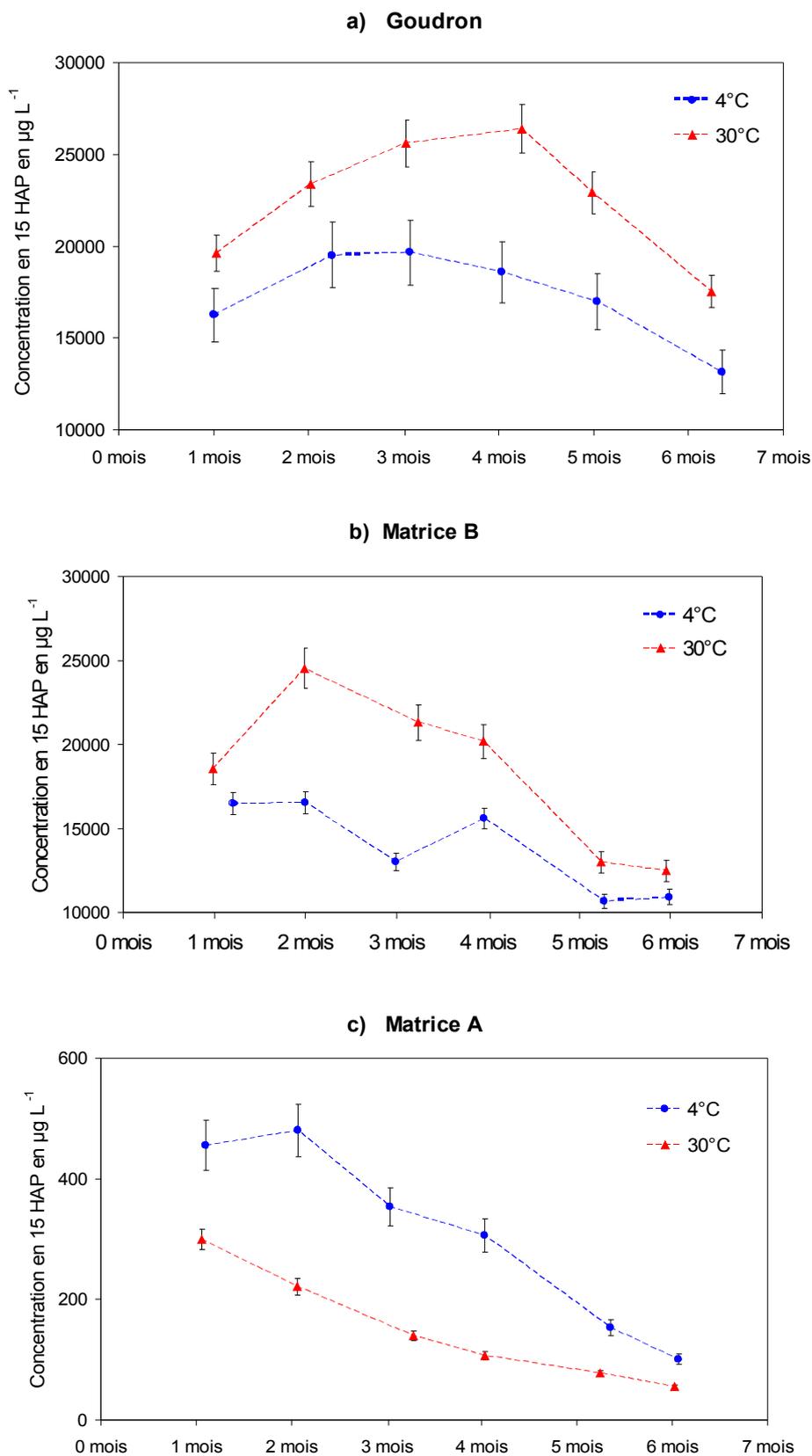


Figure 23 : Re-mobilisation des 15 HAP sur 6 mois avec renouvellement mensuel de la solution à partir des trois matrices de cokerie : a) goudron, b) matrice B et c) matrice A.

Au bout de 1 à 5 mois selon les couples matrice - température la concentration en solution diminue. Cette diminution de la quantité de HAP passés en solution traduirait l'**épuisement du stock de HAP re-mobilisables à l'eau**, cet épuisement intervenant plus tard pour le goudron qui présente logiquement un stock de HAP re-mobilisables plus important. Il faut bien comprendre que l'on considère ici le stock de HAP re-mobilisables lors d'une lixiviation à l'eau et non du stock total de HAP. La diminution dans le temps de la quantité de HAP re-mobilisables à l'eau observée dans cette étude pour les matrices B et G met en avant l'existence de limitations cinétiques des transferts plus ou moins importantes conduisant à la distinction de différents stocks de HAP.

Dans le cas de la matrice A, le phénomène de biodégradation se superpose durant toute l'expérience à la solubilisation malgré l'ajout mensuel d'azoture de sodium avec la solution de renouvellement et ne permet pas une comparaison directe des résultats. La figure 24 montre à nouveau que l'allure de la courbe de re-mobilisation des HAP à 3 cycles est similaire à celle de la somme des 15 HAP. Au contraire la courbe de re-mobilisation des HAP à 4 cycles présente comme la courbe de re-mobilisation des 15 HAP à 4°C une stagnation entre 1 et 2 mois suivie d'une diminution. Ceci montre que mis à part le phénomène de dégradation (dont on s'affranchit partiellement en observant les HAP de 4 cycles sur la figure 24) la matrice A présente bien un comportement similaire à 4 et 30°C et que la diminution rapide du potentiel de re-mobilisation est due essentiellement à cette biodégradation.

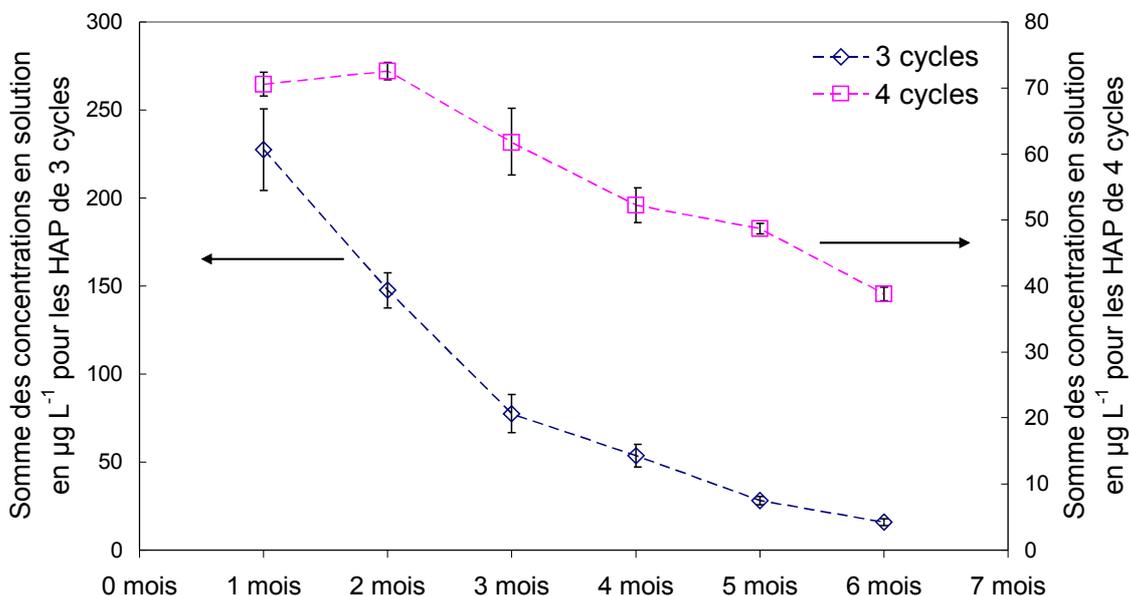


Figure 24 : Comparaison de l'évolution des concentrations des HAP de 3 et 4 cycles dans la solution en contact avec la matrice A à 30°C. Les concentrations des HAP de 3 et 4 cycles sont reportées sur deux axes des ordonnées séparés.

L'étude de la re-mobilisation des HAP par cycles n'apporte pas d'informations majeures pour le goudron et la matrice B (annexe 3.3). Pour ces matrices, on peut noter qu'à 30°C, il semble y avoir un

décalage entre les maxima de re-mobilisation entre les HAP de 2 à 4 cycles et les HAP les plus lourds (5 et 6 cycles). La concentration de ces derniers n'augmentent qu'après celles des HAP de 2 à 4 cycles. Ce phénomène semble lié aux solubilités différentes des composés suivis, les HAP de 2 à 4 cycles étant significativement plus solubles que les HAP plus lourds, à 5 et 6 cycles. Cette même séquence, légers puis lourds, a été observée dans des études modélisant la désorption de HAP à partir de goudrons (Peters et al., 1999 ; Jauzein et Amer, 2004²²). Jauzein et Amer (2004) émettent l'hypothèse que la présence de composés ioniques dans la solution limite la solubilité des hydrocarbures hydrophobes (donc des HAP lourds) et augmente celle des HAP plus solubles.

Le fait que la diminution du stock de HAP remobilisables à l'eau du goudron n'intervienne qu'après 4 mois à 30°C (soit après 3 renouvellements de solution dans nos conditions expérimentales) tend à confirmer que des **temps très longs sont nécessaires pour une disparition des HAP** dans ce type de matrice. Eberhardt et Grathwohl (Eberhardt et Grathwohl, 2002) font l'hypothèse de durées comprises entre 10 et 100 ans pour des goudrons dispersés en nodules dans le sol (" blobs ") et supérieures à 1000 ans pour des " piscines " de goudrons (" pools ").

3.4 Coefficients de distribution

Les coefficients de distribution peuvent varier au cours de la désorption, généralement dans le sens d'une augmentation (ten Hulscher et al., 2003), qui traduit une augmentation de la difficulté à désorber les molécules avec le temps. Dans cette étude, nous observons une tendance à l'augmentation des K_d au cours du renouvellement mais qui n'est pas significative statistiquement pour la durée de l'étude. La figure 25 ci-dessous illustre l'évolution des K_d au cours de la désorption.

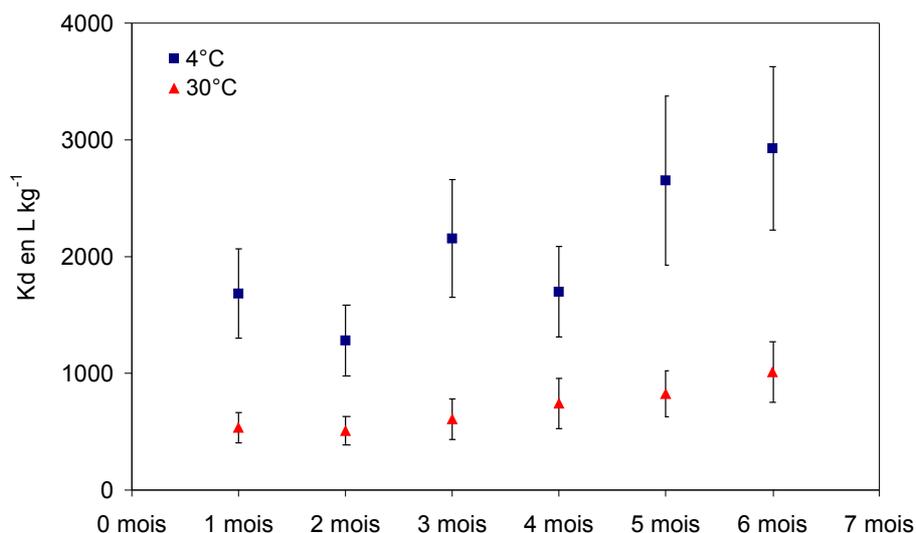


Figure 25 : Évolution des K_d du fluoranthène sur la matrice A au cours de la désorption (avec renouvellement de la solution tous les mois).

²² Travaux également présentés dans le rapport GISFI 2005 : www.gisfi.prd.fr/fr/resultat.php

Dans le paragraphe 3.5, les valeurs des K_d après 6 mois de désorption ont été choisies pour tenter de déterminer quelles caractéristiques des molécules de HAP ou des matrices contrôlent la re-mobilisation. Cependant il est communément admis qu'une des caractéristiques jouant un rôle prépondérant dans la rétention/re-mobilisation des HAP dans les sols est la **matière organique** (Karickhoff et al., 1979 ; Pignatello, 1998 ; Weber et al., 2001). Ainsi nous allons tout d'abord nous intéresser aux valeurs de K_d normalisées par la teneur en carbone organique, c'est à dire aux valeurs de K_{oc} obtenues dans notre étude et à leur comparaison avec la littérature.

Cette étude nous a permis d'obtenir des valeurs de **coefficients de distribution normalisés, K_{oc}** , pour tous les HAP étudiés (annexe 3.4). Les valeurs obtenues sont toutes **supérieures aux valeurs généralement rencontrées dans la littérature**. Concernant le fluoranthène, les valeurs de $\log K_{oc}$ obtenues à partir du goudron, de la matrice B et de la matrice A sont respectivement de $6,12 \pm 0,04$; $6,33 \pm 0,07$ et de $5,31 \pm 0,02$ (à 6 mois et à 30°C). Or dans la littérature, les valeurs de $\log K_{oc}$ du fluoranthène sont généralement comprises entre 4,5 et 5,3 (Delle Site, 2000). Cette fourchette ne comprend que des résultats issus d'expériences avec du fluoranthène ajouté en laboratoire aux matrices (qui constituent la grande majorité des expériences s'intéressant à la distribution de HAP dans les sols). Si on considère maintenant les résultats d'une étude s'intéressant à la distribution de HAP " natifs " (c'est à dire présents dans le sol depuis l'évènement de pollution) par opposition aux HAP ajoutés récemment, les valeurs de $\log K_{oc}$ pour le fluoranthène sont de 6,23 et 6,44 (désorption par une technique de purge au gaz sur 1 mois à partir d'un sédiment, ten Hulscher et al., 1999). Les valeurs de K_{oc} obtenues dans notre étude sont donc **du même ordre de grandeur** que celles obtenues dans une étude concernant **spécifiquement les molécules de fluoranthène natives** qui se désorbent à partir d'un sédiment. L'étude de la différence de re-mobilisation entre les molécules natives et ajoutées sera approfondie dans le chapitre 4.

Le paramètre "quantité de matière organique" seul ne suffit pas à expliquer la distribution des HAP entre les phases liquide et solide puisque les coefficients de distribution normalisés par la teneur en carbone organique sont encore différents pour un même HAP (tableau $\log K_{oc}$ en annexe 3.4). Dans le cas du fluoranthène comme des autres HAP, les valeurs des **$\log K_{oc}$ du goudron et de la matrice B sont, certes, relativement proches** mais supérieures à celles de la matrice A. Cette observation est à rapprocher de la caractérisation des matières organiques (MO) présentées dans le chapitre 2. Cette caractérisation a mis en évidence les **similitudes importantes entre la MO de la matrice B et celle du goudron**. D'autre part les MO de ces deux matrices présentent un **caractère aromatique** plus marqué ainsi qu'une plus faible oxygénation du squelette carboné et donc certainement une **plus faible polarité** que la MO de la matrice A. Les différences de $\log K_{oc}$ entre les matrices de notre étude sont cohérentes avec les résultats de Abelmann et al. (2005), qui ont démontré que le **K_{oc} augmentait avec l'aromaticité et diminuait avec la polarité** pour plusieurs composés organiques hydrophobes (dont le

phénanthrène) en interaction avec divers géosorbants. Ainsi, la teneur en MO mais également ses propriétés ont une influence sur l'intensité de la rétention des HAP dans les sols.

Nous allons tenter de faire ressortir dans le paragraphe suivant les paramètres des matrices et des HAP qui contrôlent la distribution de ces derniers entre la matrice et le lixiviat.

3.5 Propriétés contrôlant la re-mobilisation des HAP

Les **relations linéaires d'énergie libre** (ou Linear Free Energy Relationships, LFER) sont beaucoup utilisées pour tenter de prédire des coefficients de partition tels que le K_d ou le K_{oc} à partir de constantes connues comme la solubilité dans l'eau, S_w , ou la constante de partage octanol-eau, K_{ow} (Schwarzenbach et al., 2003). Avec l'amélioration de la compréhension des mécanismes de sorption et la mise en évidence de l'importance de la matière organique puis de la nature de la matière organique, de nombreuses études ont tenté de relier les K_d non plus aux seules propriétés des HAP eux-mêmes, mais également aux propriétés des sorbants. Récemment Jonker et Koelmans (Jonker et Koelmans, 2002) ont recherché une corrélation entre les K_d de HAP et des combinaisons linéaires de propriétés de ces molécules (comme la surface ou le volume molaire des molécules) et des propriétés de la matrice (comme la fraction de carbone de type suie ou le diamètre moyen des pores).

Sur la base des propriétés des HAP et des matrices dont nous disposons, nous avons cherché à mettre en évidence des tendances. Une analyse en composantes principales a été réalisée avec les valeurs de K_d (obtenues pour 15 HAP et 3 matrices, à 30°C et 6 mois, sauf pour les cas où la biodégradation intervient) et en incluant les paramètres suivants :

- pour les HAP : log de la solubilité dans l'eau, $\log S_w$, log de la constante de partage octanol-eau, $\log K_{ow}$, masse moléculaire, M_w , température de fusion, T_f , et constante de Henry, K_h ,
- pour les matrices : Carbone Organique Total, COT, Indice Oxygène, IO et Indice Hydrogène, IH.

La représentation de la figure 26 explique 81% de la variabilité totale sur tous les paramètres considérés. Dans cette représentation les **paramètres des HAP et des matrices sont bien séparés** puisque le premier axe qui explique 50% de la variabilité correspond essentiellement à des propriétés des HAP tandis que le deuxième axe, expliquant 31% de la variabilité, correspond majoritairement à des propriétés des matrices.

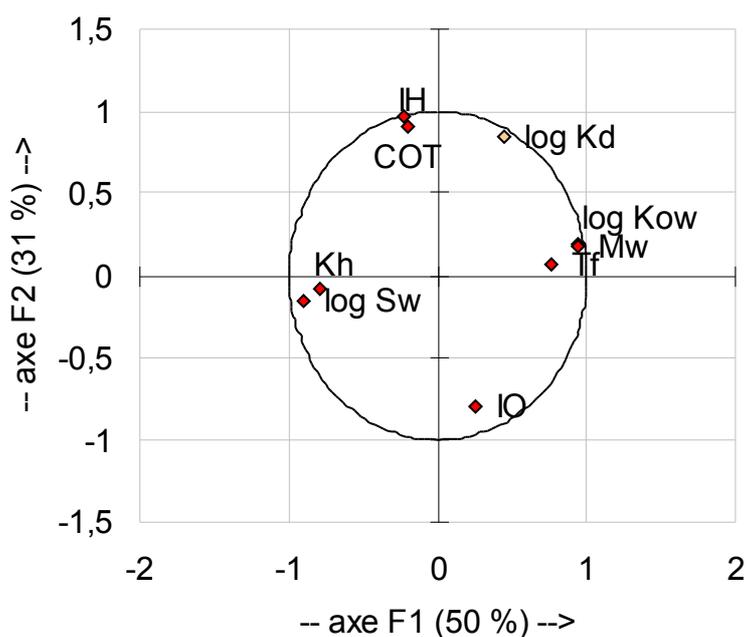


Figure 26 : Représentation dans le plan principal de paramètres liés aux HAP et aux matrices pouvant influencer le coefficient de distribution K_d .

Le premier axe est surtout représenté par le $\log S_w$, le $\log K_{ow}$ et la masse moléculaire, paramètres par ailleurs corrélés entre eux. Le deuxième axe est représenté par le COT et l'indice hydrogène.

Certains paramètres corrélés entre eux sont redondants dans l'analyse, comme M_w avec $\log K_{ow}$ et IH avec COT. En ne reprenant que les paramètres pertinents, une régression multiple a permis d'établir la relation suivante :

$$\log K_d = -1,558 - 0,012 \log S_w + 0,684 \log K_{ow} - 0,02 K_h + 0,013 \text{COT} - 0,006 \text{IO} \quad (3.2)$$

avec un r^2 de 0,925 (n=42).

Il est important tout d'abord de noter qu'un coefficient de corrélation de 0,925 est certes équivalent à ceux obtenus par Jonker et Koelmans (r^2 compris entre 0,86 (n=60) et 0,93 (n=99) , Jonker et Koelmans, 2002) mais reste faible du fait du grand nombre de variables (5) et donc de possibilités d'ajustement.

Mais il est possible de diminuer encore le nombre de paramètres pris en compte sans que le coefficient de corrélation ne diminue de beaucoup :

$$\log K_d = -2,441 + 0,831 \log K_{ow} + 0,013 \text{COT} - 0,006 \text{IO} \quad (3.3)$$

avec un r^2 de 0,912 (n=42).

La figure 27 ci-dessous représente graphiquement les écarts entre valeurs des $\log K_d$ observées (mesurées) et estimées par le modèle ci-dessus (équation 3.3) pour les 15 HAP et les 3 matrices

étudiés (soit 45 échantillons, moins les 3 échantillons où de la biodégradation intervient ; fluorène, phénanthrène et anthracène pour la matrice A, donc n=42).

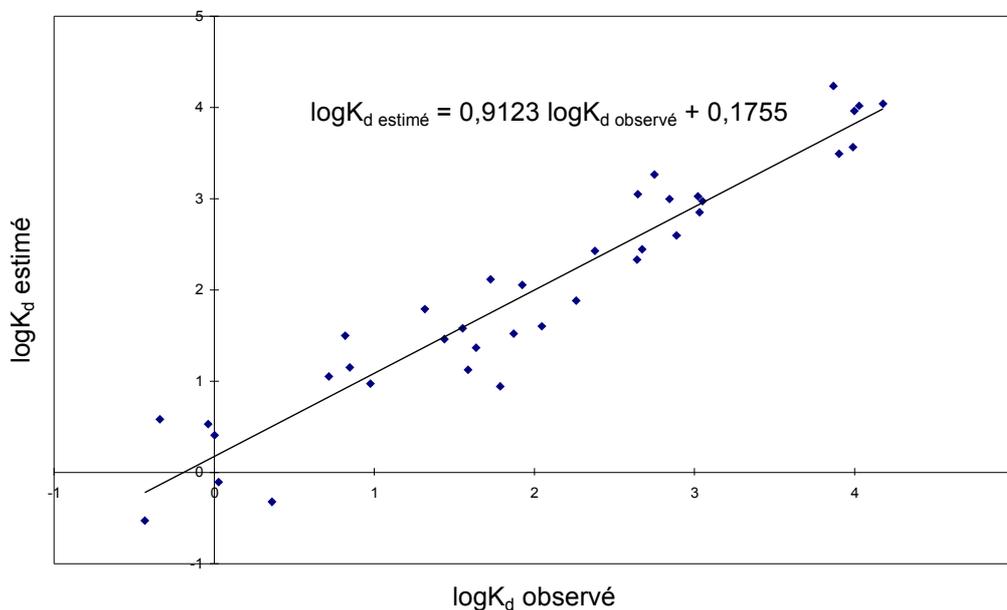


Figure 27 : Carte des erreurs d'estimation

Dans cette relation ne contenant plus que 3 paramètres, si IO est remplacé par IH, le r^2 varie peu et a pour valeur 0,910 au lieu de 0,912. Par contre si le $\log K_{ow}$ est remplacé par $\log S_w$ le r^2 chute à 0,83 et si le paramètre IO est retiré le r^2 devient 0,723. Il semble donc que le **logK_{ow} soit un paramètre plus pertinent que le logS_w** pour estimer les coefficients de distribution de HAP. De plus l'utilisation d'un **paramètre caractérisant la nature de la matière organique** (soit son degré d'oxygénation, IO, soit son degré de saturation, IH, d'importance sensiblement équivalente) **améliore considérablement** l'estimation des coefficients de distribution par rapport à une estimation ne prenant en compte que la teneur en carbone organique.

Dans cette étude nous avons réalisé des équilibres successifs de désorption en renouvelant la solution en contact avec les matrices. Au cours des 6 mois d'expérience et donc des 5 renouvellements, les valeurs de K_d , et donc les équilibres, n'ont pas significativement été modifiés (figure 25), même si on observe une tendance à l'augmentation du K_d . Si les renouvellements étaient poursuivis, il est probable que l'équilibre ne serait plus le même. Cette variation du K_d au cours du temps est liée aux limites du modèle linéaire (qui sera illustrée dans le chapitre suivant), puisque celui-ci suppose que au bout d'un nombre fini de renouvellements de solution, tous les HAP auront été re-mobilisés. Ceci revient à supposer que tous les HAP d'une matrice sont potentiellement re-mobilisables. Cette hypothèse est discutée dans le paragraphe suivant.

La relation numérique que nous avons établie n'est donc valable que pour notre système, dans nos conditions expérimentales, avec un nombre de renouvellements compris entre 0 et 5. De plus, ce type de relation doit être utilisé avec prudence car les incertitudes sur les valeurs des propriétés physico-chimiques des HAP sont généralement importantes (Gustafson et al., 1997 ; Renner, 2002 ; Jauzein et Amer, 2004). Néanmoins, cette analyse des relations existantes entre les K_d et les paramètres des HAP ou des matrices met en évidence l'importance d'un paramètre lié à l'hydrophobicité des HAP, qui est le K_{ow} . Elle permet surtout de confirmer l'influence non seulement de la teneur en matière organique mais surtout de la nature de cette matière organique sur les équilibres de sorption/désorption des HAP.

3.6 Influence de " l'état de pollution "

Dans le paragraphe précédent, nous avons proposé une relation pour estimer, à partir de propriétés des HAP eux-mêmes et de la matrice considérée, les coefficients de distribution linéaire, K_d . Mais ce modèle linéaire présente l'inconvénient de faire l'hypothèse que tous les HAP d'une matrice sont potentiellement re-mobilisables. Or, non seulement tous les HAP ne sont pas tous re-mobilisables (une fraction peut être séquestrée ; Hatzinger et Alexander, 1995), mais la quantité totale de HAP d'un sol (qui est fréquemment assimilée à la quantité de HAP extractibles au solvant) n'est pas un paramètre pertinent pour évaluer la quantité de HAP re-mobilisables à l'eau, ni la quantité de HAP biodisponibles (Semple et al., 2003). Certains auteurs ont d'ailleurs établi une relation pour l'évaluation de la fraction re-mobilisable à l'eau (McGroddy et al., 1996 ; Jonker et Koelmans, 2002) à partir de résultats de désorption de HAP natifs et de HAP ajoutés. Cette évaluation pour les matrices de cette étude sera réalisée en fin du chapitre 4, qui traite de la désorption de HAP ajoutés en laboratoire. Nous allons pour l'instant simplement considérer la fraction des HAP " totaux " (quantité de HAP extractibles au solvant au début de l'expérience) qui se sont re-mobilisés au cours des 6 mois d'expérience.

Près de **10 %** de la somme des 15 HAP présents initialement dans la **matrice A sont passés en solution**, alors que ce pourcentage est respectivement de **2 et 0,2 %** pour la **matrice B et le goudron** (figure 28). Ainsi le pourcentage de HAP potentiellement re-mobilisable semble diminuer lorsque la teneur en HAP de la matrice augmente. Deux hypothèses permettent d'expliquer ce phénomène.

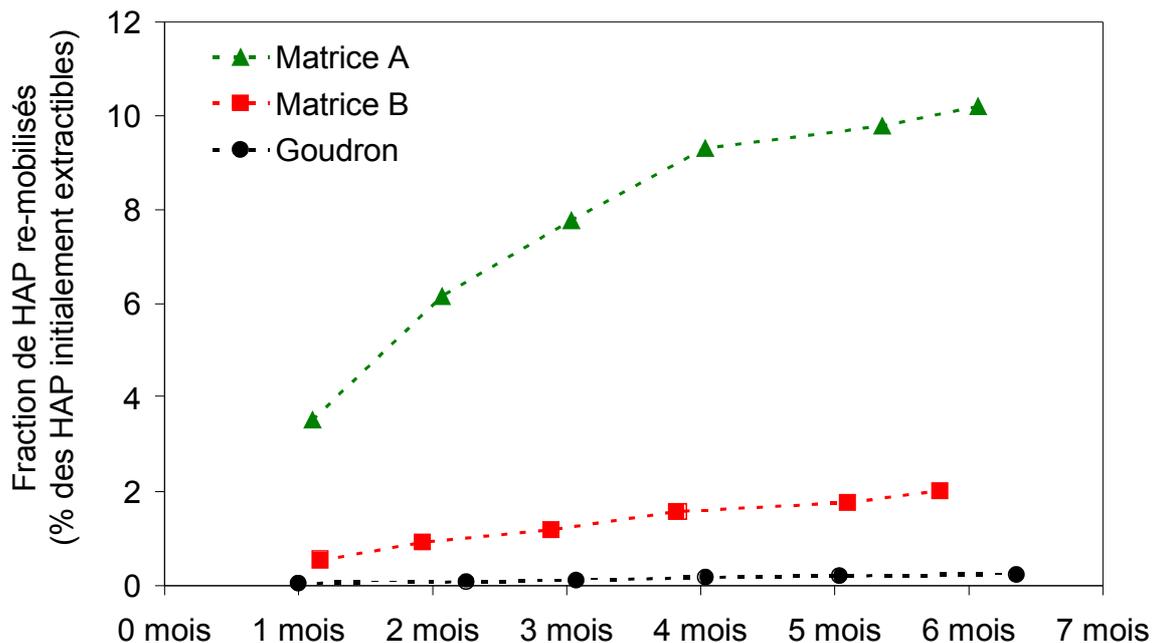


Figure 28 : Comparaison entre les trois matrices des quantités de HAP re-mobilisés à 4°C rapportées aux quantités initialement extractibles, exprimées en pourcentage

Premièrement, plus une matrice est constituée de phases organiques hydrophobes, plus l'eau a de difficulté à pénétrer dans cette matrice, moins elle rencontre de surfaces et moins elle entraîne de HAP. Le **rapport "surface exposée à l'eau sur volume de matrice"** va en décroissant entre la matrice peu polluée A et le goudron, expliquant en partie la re-mobilisation plus importante (en pourcentage) pour la matrice A. Il est intéressant de noter que la matrice B dont les agrégats semblent recouverts et imbibés d'une phase organique présente un comportement plus proche d'un goudron que d'un sol. L'autre explication viendrait de la **très forte affinité des HAP** pour ces **phases organiques hydrophobes**, l'équilibre serait donc déplacé en faveur de la rétention de ces composés. Nous avons vu dans les paragraphes précédent que les coefficients de distribution pour la matrice B et le goudron étaient supérieurs à celui de la matrice A, même une fois normalisés par la teneur en matière organique. Dans une expérience d'ajout d'huile (pétrole) à un sédiment, Jonker et al. (2003) ont d'ailleurs proposé de séparer le K_d de HAP sur le sédiment contaminé en 2 composantes; une correspondant à la sorption sur la matière organique du sol, K_{oc} , et l'autre correspondant à la sorption sur la fraction " huileuse ", K_{oil} , les valeurs de K_{oil} étant globalement supérieures aux valeurs de K_{oc} (Jonker et al., 2003). Ils ont observé une augmentation importante du K_d lorsque la fraction d'huile qu'ils ajoutaient à un sédiment atteignait l'équivalent de 15% en masse du carbone organique du sédiment. Ils ont supposé que cette augmentation était due à la formation par l'huile d'une phase distincte, sous forme de gouttes ou films répartis dans le sédiment. Ainsi il est possible que la matrice B présente des zones avec des phases organiques pures, type nodules de goudron (non visibles à l'oeil) et que la présence de ces phases augmente considérablement l'affinité des HAP pour la matrice solide.

L'étude plus détaillée des interactions physico-chimiques entre les HAP et les matrices, et en particulier avec la matière organique des matrices, est présentée dans le chapitre 4.

4 Conclusion

Les **études** portant sur la désorption de **HAP dits " natifs "**, c'est à dire présents dans le sol depuis l'évènement de pollution, soit plusieurs années, sont encore **rare**s. La mise en place d'un protocole expérimental adapté n'est donc pas chose aisée, du fait du manque de références. Dans ce travail, la capacité de mise en solution de HAP à partir des deux matrices les plus polluées ont été sous-estimés, conduisant à une **saturation rapide de la solution par des composés organiques** lors de la désorption en réacteurs fermés. L'ouverture du système par renouvellement de la solution a permis de s'affranchir du phénomène de saturation de la solution. Cependant certains paramètres de désorption et en particulier les constantes cinétiques de désorption n'ont pas pu être obtenus. Mais l'apparition de cette saturation permet surtout de supposer que des zones d'eau saturée en composés organiques peuvent exister sur le terrain, dans les sols en place, en particulier dans les zones d'eau immobile. **La re-mobilisation des HAP est donc limitée par cette éventuelle saturation et certainement contrôlée par les échanges entre eau immobile et eau mobile.**

L'étude de la désorption avec renouvellement a montré le potentiel important de re-mobilisation de HAP à partir de matrices du type goudron ou sol industriel fortement pollué (imbibé d'une phase goudronneuse). Mais les conditions expérimentales choisies peuvent induire une surestimation du potentiel de re-mobilisation, même si les quantités de HAP re-mobilisés ne sont pas irréalistes. S'il est possible de comparer ces quantités de HAP re-mobilisées entre les matrices étudiées, il est plus **difficile d'extrapoler ces quantités** pour des matrices soumises à des conditions de terrain. Par exemple, les matrices et les solutions en contact sont agitées selon un mouvement et une vitesse qui ne reflète pas les conditions du terrain (où les écoulements tant en zone saturée qu'insaturée sont plus lents). De plus, les matrices de terre utilisées sont issues de la zone insaturée d'un ancien site de cokerie. Une partie des surfaces de ces matrices n'avaient probablement pas encore été en contact avec de l'eau. Les conditions saturées de l'expérience peuvent donc favoriser la désorption des HAP sur ces surfaces. A l'inverse nous avons négligé dans cette expérience l'influence du transport particulaire (microparticules, colloïdes) qui peut être à l'origine, pour certains HAP, d'une re-mobilisation favorisée. Enfin, si on s'intéresse à la re-mobilisation dans la zone insaturée, nous n'avons pas pris en compte des paramètres importants dans cette zone, comme la vitesse d'infiltration de l'eau, son mode de circulation et l'importance des surfaces explorées, qui dépendent de l'aménagement du site (existence ou non d'une imperméabilisation de surface), de la structure du sol et des conditions climatiques et qui influent sur les équilibres de désorption et les quantités transportées.

Si on considère non plus le potentiel de re-mobilisation en tant que tel mais plutôt l'équilibre de sorption/désorption, des relations ont pu être obtenues entre les coefficients de distribution et certains paramètres caractéristiques des HAP et des matrices. Les relations obtenues confirment l'hypothèse que cette distribution dépend essentiellement de la **teneur et la nature de la matière organique**. Concernant les propriétés des HAP, leur équilibre de sorption/désorption dépend d'un paramètre lié à leur **hydrophobicité**, le $\log K_{ow}$.

Cette expérimentation a également mis en évidence l'importance de "**l'état de pollution**" et plus précisément **l'importance de la présence de phases organiques** limitant la surface de contact avec l'eau et présentant une forte affinité vis-à-vis des HAP. Cette plus ou moins grande affinité des HAP pour les différentes matrices est étudiée en terme d'interactions physico-chimiques dans le chapitre suivant.

Enfin l'étude de la matrice A à 30°C a permis de confirmer que les phénomènes de **biodégradation** avaient une influence sur la re-mobilisation des HAP légers. Ils seront pris en compte dans le chapitre 5.

**Chapitre 4 : Interactions physico-chimiques rapides des HAP
re-mobilisables avec la matrice solide - Isothermes
d'adsorption/ désorption**

1 Introduction

Les mécanismes de rétention des HAP dans les sols sont des mécanismes moléculaires qui ont lieu à une échelle où l'observation directe est quasiment impossible. Diverses méthodes d'investigation de ces mécanismes par des approches macroscopiques ont été développées et parmi elles, la réalisation d'isothermes de sorption et de désorption. La réalisation de ces isothermes revient à observer et à mesurer des variables macroscopiques (quantité de HAP adsorbés) résultant de mécanismes microscopiques (adsorption sur la matrice) en fonction d'un paramètre que l'on fait varier et qui est la concentration du HAP dans la solution en contact avec la matrice. Le comportement d'un HAP en contact avec une matrice dépend bien évidemment à la fois des propriétés physico-chimiques du HAP lui-même et également des caractéristiques de la matrice. Ainsi les isothermes de sorption et de désorption renseignent-elles non seulement sur les mécanismes mais également sur les propriétés de la matrice.

Après avoir évalué la quantité de HAP pouvant être re-mobilisée à partir de matrices polluées issues du terrain et avoir tenté de relier cette quantité re-mobilisée à des paramètres facilement mesurables se rapportant aux molécules de HAP ou aux matrices, cette étude s'est intéressée au devenir à très court terme de ces HAP après leur passage en solution. Nous présentons dans ce chapitre l'étude des **interactions physico-chimiques** qui se mettent en place à très **court terme** entre un HAP, le **fluoranthène**, et une matrice donnée. Les isothermes d'adsorption et de désorption constituent une méthode d'analyse adaptée pour tenter de mettre en évidence des mécanismes d'adsorption du fluoranthène similaires ou non entre les matrices. Un sol agricole a été utilisé en plus des matrices industrielles étudiées dans le chapitre précédent afin de servir de point de comparaison et de permettre de faire ressortir les éventuelles **particularités de ces mécanismes dans les sols industriels**.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous comparerons les **isothermes de désorption à partir d'une terre industrielle**, réalisées soit avec des molécules de fluoranthène récemment **ajoutées**, soit avec les molécules de fluoranthène présentes dans la matrice depuis plusieurs années, dites "**natives**". Cette comparaison devrait donner une indication sur la **différence** de comportement en **re-mobilisation à l'eau** (et donc de disponibilité au transfert) entre les **molécules** généralement utilisées en **laboratoire** pour la recherche sur les sites pollués, et les molécules qui constituent la **pollution sur le terrain** et qui sont en contact avec la matrice depuis généralement plusieurs années.

2 Matériel et méthodes

2.1 Matériel d'étude

Les matrices utilisées sont les matrices présentées dans le chapitre 2 soit les deux terres de cokerie A et B, le goudron et le sol agricole T. Les **isothermes d'adsorption/désorption** sont réalisées pour la **terre de cokerie A** et le **sol agricole T**. Pour la terre de cokerie B et le goudron, seule une expérimentation de partage entre les phases liquide et solide a pu être réalisée, permettant de déterminer le coefficient de partage à faible concentration en HAP. L'adsorption sur ces matrices était en effet trop importante pour pouvoir réaliser des isothermes dans de bonnes conditions avec le matériel à notre disposition.

La molécule radiomarquée choisie est le fluoranthène [$3\text{-}^{14}\text{C}$] présentée au § 2.2 du chapitre 2.

2.2 Principe des isothermes d'adsorption/désorption

Les isothermes sont des courbes obtenues expérimentalement avec un système de réacteurs fermés. Elles permettent de caractériser l'adsorption et la désorption de molécules dans les sols. L'interprétation de ces courbes peut permettre d'émettre des hypothèses sur les **mécanismes physico-chimiques rapides** impliqués dans les processus d'adsorption/désorption.

Ces courbes représentent, pour une température donnée, les valeurs d'**équilibre de la concentration du polluant adsorbé en fonction de sa concentration en solution**. L'expérience consiste à mettre en contact la matrice solide avec des solutions contenant le polluant à plusieurs concentrations initiales. Après un temps de contact permettant d'atteindre l'équilibre apparent, la **concentration en solution à l'équilibre, C_e** , est mesurée et la **concentration adsorbée à l'équilibre, q_e** , est déduite par différence avec la concentration initiale en solution, C_i .

Les isothermes peuvent être réalisées en sorption et également en désorption. Il faut noter cependant que l'isotherme de désorption n'est pas l'exact opposé de l'isotherme d'adsorption et comporte un biais du fait que les différents points de l'équilibre sont, non plus obtenus à partir de flacons différents comme pour l'adsorption, mais par désorptions successives à partir d'un même flacon. Cette "isotherme" ou "courbe" de désorption peut permettre de mettre en évidence une éventuelle hystérèse, voire une non réversibilité des phénomènes.

2.3 Protocoles expérimentaux

2.3.1 Isothermes d'adsorption du fluoranthène

Le protocole mis en oeuvre correspond à une adaptation d'une méthode normalisée (OCDE, 2000).

Avant la mise en contact d'une solution contenant le fluoranthène radiomarqué ou ^{14}C -FLA, il est nécessaire d'effectuer une humidification du sol avec la solution saline utilisée, soit une solution de CaCl_2 à 0,01 M. Cette humidification préalable permet d'éviter des artefacts expérimentaux liés à la pénétration de l'eau entraînée par capillarité au sein d'un sol sec. Cette eau risquerait en effet d'introduire par convection des molécules de fluoranthène.

Dans un tube en verre Corex[®], fermé par un bouchon recouvert de papier aluminium sur sa face interne, 0,5 grammes de sol sont mis en contact avec la solution saline de CaCl_2 (10 mL). Le tube est agité pendant 1 heure, temps estimé suffisant pour une humidification " complète " du sol. Le tube est alors centrifugé à 2300 g (centrifugeuse Beckman Avanti[™] J-25, rotor JA-18) pendant 25 min afin de sédimenter les particules de sol. La solution surnageante (9 mL) est retirée et remplacée par une solution saline radioactive (CaCl_2 0,01 M). La concentration de cette dernière prend en compte le millilitre de solution de CaCl_2 qui reste dans le sol après cette étape d'humidification. Plusieurs solutions salines radioactives (SR*) à différentes concentrations de fluoranthène (FLA) sont préparées (tableau 18).

Concentration en fluoranthène ($\mu\text{g L}^{-1}$)	SR1*	SR2*	SR3*	SR4*	SR5*	SR6*
Fluoranthène radioactif (FLA*)	20	20	20	20	20	20
Fluoranthène froid (FLA)	0	20	60	80	130	180
Fluoranthène total	20	40	80	100	150	200

Tableau 18 : Concentrations en fluoranthène des différentes solution radioactives utilisées pour la réalisation des isothermes d'adsorption

La radioactivité de toutes les solutions est de 167 Bq ml^{-1} . Les concentrations totales en fluoranthène varient entre $20 \mu\text{g L}^{-1}$ (valeur minimale pour obtenir une radioactivité suffisante) et $200 \mu\text{g L}^{-1}$ (valeur maximale à 77 % de la limite de solubilité du fluoranthène dans l'eau).

Le sol préalablement humidifié et en contact avec une de ces solutions radioactives est alors agité à une température de $21^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ pendant 24 h. Le temps d'agitation choisi pour les isothermes ne doit pas dépasser 24 heures pour éviter l'intervention des phénomènes de biodégradation (puisque aucun inhibiteur de microflore n'est ajouté contrairement aux expérimentations du chapitre 3). Le temps de 24 heures a été choisi sur la base d'une étude cinétique préliminaire réalisée avec le sol agricole T (annexe 4.1) démontrant qu'il permet d'atteindre l'équilibre thermodynamique apparent. Nous avons émis l'hypothèse que l'équilibre thermodynamique d'adsorption du fluoranthène était également atteint en 24 heures pour la matrice A. Cette matrice présente en effet une teneur en matière organique proche de celle du sol agricole et surtout une nature de matière organique a priori plus

anthropogénique qui permet de supposer que l'adsorption d'un composé hydrophobe comme le fluoranthène sera au moins aussi rapide que pour le sol agricole.

Pour chaque concentration, 3 tubes sont préparés. Des "blancs", tubes ne contenant pas de sol, sont également préparés afin d'estimer la quantité de fluoranthène s'adsorbant sur les parois du tube.

A la fin des 24 heures d'agitation les tubes sont centrifugés dans les mêmes conditions que précédemment (2300 g, 25 min) et la radioactivité du surnageant est comptée à l'aide d'un appareil à scintillation liquide (description § 3.9 du chapitre 2). On obtient alors pour chaque concentration initiale une concentration de fluoranthène (^{12}C et ^{14}C) en solution à l'équilibre (obtenue par proportionnalité à partir de la concentration de fluoranthène radiomarqué en solution à l'équilibre). On suppose en effet que la proportion de FLA- ^{14}C en solution par rapport au FLA- ^{14}C total, adsorbé et en solution, est égale à la proportion de FLA-($^{12}\text{C}+^{14}\text{C}$) en solution par rapport au FLA-($^{12}\text{C}+^{14}\text{C}$) adsorbé et en solution :

$$\frac{FLA-^{14}\text{C en solution}}{FLA-^{14}\text{C adsorbé et en solution}} = \frac{(FLA-^{14}\text{C} + FLA-^{12}\text{C}) en solution}{(FLA-^{14}\text{C} + FLA-^{12}\text{C}) adsorbé et en solution} \quad (4.1)$$

On obtient également une concentration en fluoranthène (^{12}C et ^{14}C) adsorbé à l'équilibre (par différence entre la concentration initiale et la concentration en solution). La courbe de l'isotherme d'adsorption peut alors être tracée.

2.3.2 Isothermes de désorption du fluoranthène

A partir d'un échantillon de sol sur lequel on a procédé à une sorption du fluoranthène, il est possible de réaliser une expérience de désorption par étapes successives. A chaque étape la solution en contact avec le sol est retirée (après centrifugation) et remplacée par la solution saline pure. Le sol est remis en suspension puis le tube est agité 24 heures au bout desquelles il est centrifugé (2300 g, 25 min) et la radioactivité de la solution surnageante est comptée. Un autre pas de désorption peut alors commencer. La quantité totale de fluoranthène dans le système initial (à la fin de l'adsorption) est connue. A chaque étape la concentration de fluoranthène radioactif en solution est mesurée, la concentration en solution de fluoranthène (^{12}C et ^{14}C) est alors obtenue par proportionnalité (équation 4.1) et la concentration adsorbée de fluoranthène (^{12}C et ^{14}C) est obtenue par différence. Sept étapes de désorption successives ont été réalisées pour les matrices T et A.

2.3.3 Expérience de partage liquide-solide avec L/S = 2000

Les essais de réalisation d'isothermes d'adsorption du fluoranthène sur la matrice B de sol de cokerie ont montré qu'un rapport L/S de 20 comme dans le protocole présenté ci-dessus ne permettait pas d'obtenir un équilibre liquide/solide fiable. En effet pour des rapports L/S de 20, 40 et 330 le pourcentage de fluoranthène qui est adsorbé est toujours supérieur ou égal à 99 %. Ces conditions

expérimentales ne sont pas satisfaisantes puisqu'il n'est pas possible de distinguer l'effet de la distribution entre les deux phases d'un artefact expérimental. Pour pouvoir obtenir des pourcentages de fluoranthène adsorbé plus faibles, le rapport L/S a été augmenté.

Dans un flacon en verre brun d'une contenance d'un litre et fermé par un bouchon recouvert de papier aluminium sur sa face interne, 0,5 grammes de sol ou de goudron sont mis en contact avec 2 mL d'une solution saline (CaCl_2 à 0,01M) pendant une heure. Puis 998 mL d'une solution saline radioactive à très faible concentration en fluoranthène (SR1*, tableau 18) sont ajoutés. L'ensemble est agité pendant 24h. A la fin de l'agitation deux fois 1 mL sont prélevés et la radioactivité est comptée. Dix millilitres sont ensuite prélevés et transvasés dans un tube Corex® de 25 mL. Deux fois 1 mL sont à nouveau prélevés et leur radioactivité comptée puis le flacon est centrifugé à 2300 g et 25 min. La solution surnageante est ensuite prélevée (deux fois 1 mL) et sa radioactivité comptée. La comparaison des concentrations de la solution directement prélevée dans le flacon de un litre et de celle qui a été transvasée dans le tube Corex® avant centrifugation donne une indication sur la perte due à l'adsorption du fluoranthène sur les parois du tube en verre Corex®. La concentration mesurée dans le tube Corex® après centrifugation et corrigée en fonction des pertes estimées donne la valeur de la concentration du fluoranthène resté en solution, C_e . La concentration adsorbée, q_e , est obtenue par calcul selon l'équation 4.1 page 144. Il est alors possible de calculer K_d ($K_d = q_e / C_e$).

2.4 Équation de Freundlich modifiée

Chacune des isothermes a été ajustée à l'équation de Freundlich modifiée (Carmo et al., 2000) à l'aide du logiciel StatBox V6.40 (Copyright Grimmer Logiciels 1997-2002, www.grimmersoft.com) :

$$q_e = K'_f \left(\frac{C_e}{S_w} \right)^{n_f} \quad (4.2)$$

q_e est la concentration en solution à l'équilibre (mg L^{-1})

C_e est la concentration adsorbée à l'équilibre (mg kg^{-1})

S_w est la solubilité dans l'eau du composé considéré, pour le fluoranthène c'est la solubilité du liquide sur-refroidi qui est utilisée (mg L^{-1})

K'_f est le coefficient de partition de Freundlich modifié (mg kg^{-1}), il représente la concentration adsorbée lorsque C_e s'approche de la saturation.

et n_f est l'exposant de Freundlich qui traduit l'hétérogénéité d'énergie et/ou d'accessibilité des sites de sorption [sans dimension].

Le choix de l'utilisation de ce modèle de Freundlich modifié se justifie par le caractère adimensionnel de la concentration réduite ($C_r = C_e / S_w$) élevée à la puissance n_f , ce qui simplifie la dimension de K'_f . Plus de détails sont fournis dans le chapitre 1 (§ 4.3.2.3).

3 Résultats et discussion

3.1 Isothermes d'adsorption et de désorption du fluoranthène

3.1.1 Isothermes d'adsorption des matrices T et A

L'isotherme d'adsorption du fluoranthène sur le sol T est relativement linéaire avec $n_f = 0,90 \pm 0,02$ et présente un coefficient de Freundlich K'_f de 364 ± 1 (mg kg^{-1}) (figure 29).

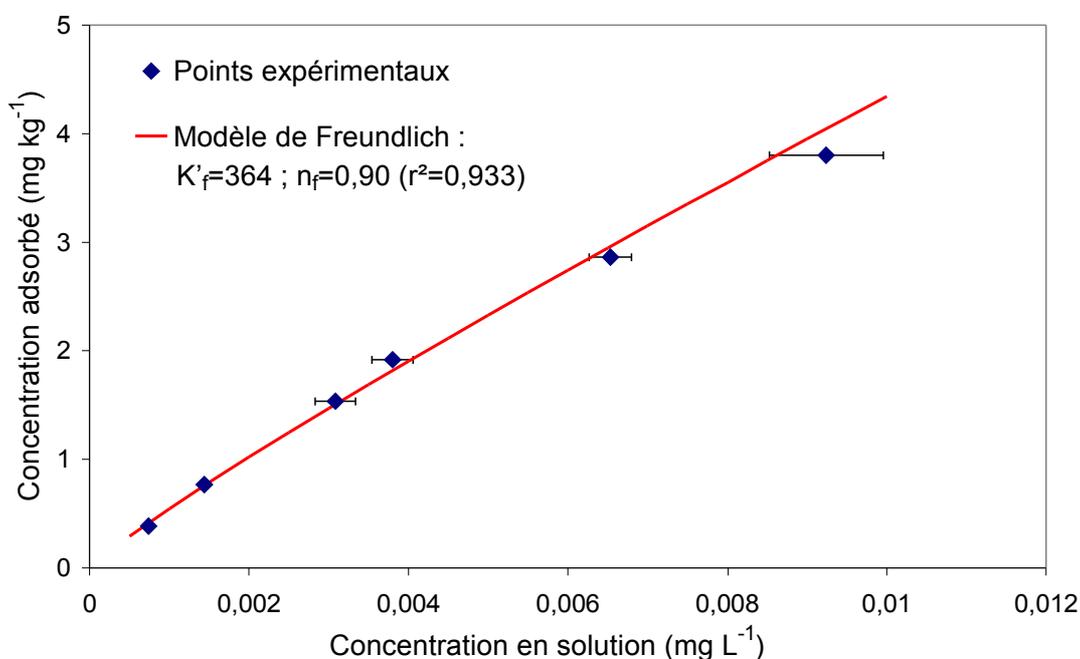


Figure 29 : Isotherme d'adsorption du fluoranthène sur le sol T. Les écarts-type sont portés sur le graphe ($n=3$).

L'isotherme d'adsorption du fluoranthène sur la matrice A se rapproche encore plus de la linéarité ($n_f=0,99 \pm 0,05$) et présente un coefficient de Freundlich $K'_f = 585 \pm 1$ (mg kg^{-1}) (figure 30).

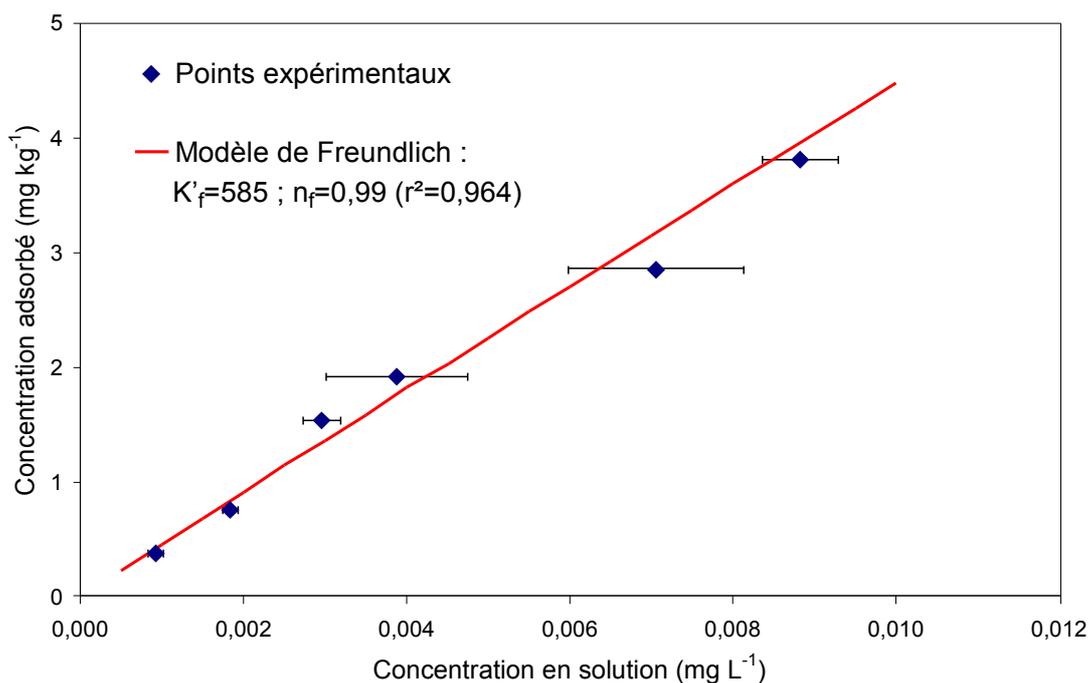


Figure 30 : Isotherme d'adsorption du fluoranthène sur la matrice de sol A. Les écarts-type sont portés sur le graphe (n=3).

Les barres d'erreur sont plus importantes pour cette matrice, certainement du fait de sa plus grande hétérogénéité.

Le tableau 19 présente un récapitulatif des paramètres d'adsorption du fluoranthène sur les deux matrices A et T.

Matrices	Paramètres d'adsorption K'_f (mg kg ⁻¹)	n_f	r^2	K_d (kg L ⁻¹) à $C_e=1\mu\text{g L}^{-1}$	Log K_{oc}
Sol agricole T	364 ± 1	0,90 ± 0,02	0,993	520 ± 6	4,64 ± 0,01
Terre industrielle A	585 ± 1	0,99 ± 0,05	0,964	410 ± 50	4,92 ± 0,05

Tableau 19 : Récapitulatif des paramètres d'adsorption du fluoranthène sur les deux matrices A et T

Avant de discuter ces résultats, il est important de noter que ces isothermes ont été réalisées avec une variation de la concentration en solution à l'équilibre sur uniquement un ordre de grandeur (de 0,001 à 0,01 mg L⁻¹ environ). Ceci correspond à la plage de concentration maximale qui pouvait être explorée avec le fluoranthène, sa faible solubilité limite en effet fortement cette plage vers les grandes valeurs. La borne inférieure est limitée par la sensibilité des appareils de détection, cette limite étant considérablement abaissée grâce à l'utilisation de molécules radiomarquées. Une plage d'exploration

trop petite pourrait biaiser les résultats en ne permettant pas l'observation d'une éventuelle courbure (ou non-linéarité) de l'isotherme.

L'isotherme d'adsorption sur la **matrice industrielle est linéaire** ($n_f=0,99 \pm 0,05$) alors que celle sur le **sol agricole** montre une **légère non-linéarité** ($n_f=0,90 \pm 0,02$).

La valeur de l'exposant de Freundlich obtenu pour le **sol agricole** semble cohérente avec les valeurs de la littérature. En particulier, des valeurs de n_f proches de 0,9 ont déjà été observées sur des sols agricoles pour le phénanthrène, un HAP légèrement moins hydrophobe que le fluoranthène (Amellal et al., 2006).

Concernant les paramètres obtenus pour la **matrice industrielle**, des valeurs de K'_f similaires ont été obtenues avec le phénanthrène dans des sols de zones industrielles par Abelmann et al. (Abelmann et al., 2005). Par contre les valeurs de n_f obtenues dans l'étude d'Abelmann et al. traduisent un plus grand écart à la linéarité, puisqu'elles sont comprises entre 0,65 et 0,88. La **valeur de n_f très proche de l'unité obtenue pour la matrice A** semble en **contradiction** avec l'idée largement répandue que la sorption sur les sols et les sédiments de composés organiques hydrophobes, et en particulier de HAP, est **non-linéaire** (Huang et al., 2003). De plus l'exposant de Freundlich pour cette matrice industrielle est supérieur à celui du sol agricole. Si on considère que cette matrice industrielle présente une matière organique anthropogénique plus condensée et aromatique que la matière organique du sol agricole, cette observation semble en contradiction avec de nombreuses études démontrant la **diminution de l'exposant de Freundlich n_f avec l'augmentation de l'aromaticité des matrices** (Xing, 2001 ; Abelmann et al., 2005) ou avec la diminution des ratios O/C et de la polarité (Huang et al., 2003 ; Abelmann et al., 2005).

Nous allons rappeler les mécanismes de sorption généralement invoqués pour expliquer ces écarts à la linéarité (détaillés dans le chapitre 1) afin d'analyser s'ils peuvent effectivement intervenir pour le fluoranthène dans la matrice A et si oui, pourquoi celle-ci présente alors une isotherme de sorption du fluoranthène linéaire.

Un exposant de Freundlich proche de l'unité signifie que le processus de sorption se fait majoritairement par partition linéaire (ou dissolution) et cette partition linéaire a lieu dans une matière organique dite amorphe ou tendre ("soft") ; (Luthy et al., 1997 ; Huang et al., 2003 ; Haws et al., 2006). A l'opposé, un exposant de Freundlich très inférieur à l'unité traduit un processus de sorption combinant partition linéaire et adsorption sur des sites de sorption spécifiques comme des cavités moléculaires (Xing et Pignatello, 1997). C'est cette adsorption et l'existence de sites de sorption

spécifiques, de haute énergie et limités en nombre qui entraîne une sorption non-linéaire (Xing et Pignatello, 1997 ; Haws et al., 2006). Cette adsorption forte a lieu dans une matière organique condensée et " dure ", essentiellement rencontrée dans des matériaux carbonés type kérogène, schiste ou encore suie ou carbone noir (Young et Weber, 1995 ; Chiou et Kile, 1998 ; Huang et al., 2003 ; Schwarzenbach et al., 2003 ; Abelmann et al., 2005 ; Cornelissen et al., 2005 ; Haws et al., 2006).

La plupart des études corroborant ces mécanismes (absorption linéaire et adsorption non linéaire) utilisent généralement des sols ou des sédiments peu ou pas pollués mais contenant des matériaux carbonés. En outre, le HAP d'étude est ajouté en laboratoire, seul ou en mélange (Cornelissen et al., 2005). Les recherches concernant les isothermes d'adsorption de HAP sur des **sols contaminés issus du terrain** (et donc contenant des HAP " natifs "²³) sont rares. L'augmentation de la linéarité d'isothermes de sorption du pyrène lorsque celui est mélangé à d'autres HAP (de $n_f=0,67$ à $n_f=0,88$, sorption sur de la suie, Bucheli et Gustafsson, 2000) pourrait fournir une explication de la linéarité de l'isotherme du fluoranthène sur la matrice A. Plusieurs auteurs concluent à l'existence de **mécanismes de compétition** entre composés apolaires pour des sites de sorption spécifiques (Xing et Pignatello, 1997 ; Chiou et Kile, 1998 ; White et Pignatello, 1999). Si les sites de sorption de haute énergie sont déjà tous occupés par des molécules présentant une forte affinité pour ces sites, un HAP ajouté, présentant une plus faible affinité, ne se sorbera alors que par le mécanisme linéaire de partition. Ainsi, en supposant que la matrice industrielle A présente des sites de sorption de "haute énergie"²⁴ correspondant à de la matière organique anthropogénique (particules de schiste, de charbon, de coke ou de goudron), il est probable que des HAP " natifs " ait déjà saturé tous ces sites de sorption avant l'ajout du fluoranthène au laboratoire, **linéarisant ainsi l'isotherme de sorption** de ce dernier.

Les études qui proposent ces hypothèses de mécanismes de sorption utilisent dans la majorité des cas des HAP de 2 ou 3 cycles comme le naphthalène ou le phénanthrène et très rarement des HAP plus lourds. En particulier, il existe à notre connaissance très peu d'études fournissant des valeurs d'exposants de Freundlich pour les HAP de plus de 4 cycles. Ces mécanismes n'ont donc **pas été validés avec des HAP lourds**. He et al. ont d'ailleurs observé en 1995 (He et al., 1995) des isothermes d'adsorption du fluoranthène sur différents sols qui étaient linéaires sur la plage de concentration de 0 à 0,03 mg L⁻¹. Cependant aucune explication de la linéarité n'a été fournie dans cette étude.

Cette étude de He et al. a de commun avec notre expérimentation un temps d'équilibre (et d'agitation) relativement court (13h et 24h pour notre étude, annexe 4.1) contre des temps d'agitation dans les

²³ Nous entendons par HAP " natifs " des HAP présents dans le sol depuis l'évènement de pollution et donc *a priori* depuis plusieurs années.

²⁴ La notion de sites de sorption de "haute énergie" doit être nuancée dans le cadre de cette étude sur les mécanismes de sorption rapides. De par la nature hydrophobe du fluoranthène et sa faible réactivité chimique (absence de groupes fonctionnels), et sans présager des mécanismes précis de sorption, la gamme de mode de sorption est relativement limitée et concerne des énergies faibles (type van der Waals, soit quelques kJ par mole).

études observant des isothermes fortement non linéaires variant de 1 semaine (Young et Weber, 1995, phénanthrène ; Abelmann et al., 2005, phénanthrène) à 1 mois (Cornelissen et al., 2005, récapitulatif d'expériences de sorption du phénanthrène avec des temps d'équilibre d'1 mois minimum). Ainsi il est possible que la sorption du **fluoranthène soit plus rapide** que pour d'autres HAP plus légers comme le **phénanthrène**. Il est également envisageable que les auteurs de ces études aient fait le choix d'attendre un temps plus long que celui nécessaire pour atteindre l'équilibre apparent. Les paramètres de sorption qu'ils obtiennent pourraient ainsi être modifiés par l'**apparition d'autre(s) mode(s) de sorption** que ceux intervenant dans notre étude et qui serai(en)t à l'origine de la non-linéarité des isothermes.

En combinant ces deux hypothèses, on voit apparaître l'idée qu'un mécanisme de sorption rapide, important pour le fluoranthène et peut-être moins prépondérant pour le phénanthrène, se mettrait en place dans les premières heures de contact de la molécule avec la matrice. Ce mécanisme serait ensuite occulté par l'apparition des processus d'absorption/dissolution dans la matière organique amorphe et/ou d'adsorption/fixation dans la matière organique condensée et ses éventuelles cavités moléculaires. On suppose alors logiquement que ce premier mécanisme rapide est celui d'**adsorption par interaction hydrophobe sur les surfaces facilement accessibles de la matrice**.

En effet, le fluoranthène est une molécule neutre (peu réactive chimiquement) et très hydrophobe dont le mécanisme d'adsorption majoritaire est probablement l'interaction hydrophobe (Jonker et Koelmans, 2002). La rapidité de son adsorption sur les matrices de sol s'explique par sa forte hydrophobicité. De plus, l'adsorption hydrophobe était fréquemment invoquée comme mécanisme de la sorption des composés organiques hydrophobes (Xing et Pignatello, 1997) avant que n'apparaisse cette hypothèse de " dual mode " ; absorption linéaire et " adsorption " non-linéaire (Young et Weber, 1995 ; Xing et Pignatello, 1997 ; Huang et al., 2003 ; Haws et al., 2006). Weissenfels et al. (1992) introduisent la notion d'accessibilité des sites d'adsorption et décrivent la sorption de HAP sur un sol en deux étapes : une adsorption rapide sur des sites facilement accessibles suivie d'une adsorption plus lente avec migration des HAP vers des sites moins accessibles (Weissenfels et al., 1992). Les deux descriptions mécanistiques (l'hypothèse dual-mode de ces 10 dernières années et l'adsorption en deux étapes décrite par Weissenfels et al., 1992) ne sont pas incompatibles puisque les deux processus du dual-mode peuvent correspondre à la deuxième étape d' "adsorption lente " décrite par Weissenfels et al. (1992).

Pour éviter toute confusion nous utiliserons dans la suite du document les termes de **dissolution/remplissage de cavité** (ou de micropores) plutôt que ceux d'absorption/adsorption, parfois privilégiés dans la littérature pour faire référence à la sorption " dual-mode ". En effet, le terme d'adsorption se limite en toute rigueur à un processus de surface (à deux dimensions). Or le mécanisme " d'adsorption " de la sorption " dual-mode " correspond certes à l'adsorption de molécules sur la surface de particules de carbone noir mais également à la pénétration dans ces particules ou dans tout autre matrice organique " condensée " ainsi qu'au piégeage dans des cavités ou micropores

présents au sein de ces matrices. A l'inverse, le terme d'absorption correspond à la pénétration ou dissolution d'une molécule dans une matrice organique à 3 dimensions (Schwarzenbach et al., 2003).

Nous avons volontairement utilisé dans cette étude des temps de contact courts (mais suffisants pour atteindre l'équilibre apparent) afin de nous limiter aux **mécanismes de sorption rapides du fluoranthène et donc à cette adsorption hydrophobe**. Il ne nous a pas semblé judicieux d'étudier les mécanismes de sorption sur des temps plus longs sans faire intervenir une catégorie de processus majeurs dans le devenir des molécules organiques : les processus biologiques. Les mécanismes intervenant sur des temps plus longs et dans des conditions non stériles seront détaillés dans le chapitre 5.

Pour résumer les paragraphes précédents, nous avons supposé que, pour la matrice A, la présence d'une pollution non négligeable par des **HAP " natifs "** pouvait avoir un **effet de linéarisation** de l'isotherme de sorption du fluoranthène " ajouté ". De plus, l'idée selon laquelle la sorption de composés organiques hydrophobes est nécessairement non-linéaire ne s'appliquerait pas pour des molécules très hydrophobes comme le fluoranthène. Pour ces molécules en effet, l'**interaction hydrophobe** serait **prépondérante**, au moins dans un premier temps. Or ce mécanisme d'adsorption rapide et réversible fournit des isothermes d'adsorption linéaires si les sites d'adsorption sont en nombre suffisant.

La différence entre les valeurs d'exposants de Freundlich entre le sol agricole et la matrice industrielle A pourrait alors s'expliquer par une **différence d'accessibilité** des sites d'adsorption hydrophobe entre ces deux matrices, liée aux **différences de leurs matières organiques (MO)**. Un sol agricole contient essentiellement de la MO naturelle alors qu'un sol industriel contient généralement majoritairement de la MO dite anthropogénique. Généralement cette dernière est physiquement plus condensée et chimiquement plus réduite (ou moins oxydée) que la MO naturelle (Huang et al., 2003) et présente plus de zones favorables à l'adsorption hydrophobe (en raison d'une plus grande proportion de macromolécules aromatiques et apolaires). Ainsi dans la **matrice industrielle**, les sites d'adsorption sont **nombreux et facilement accessibles** car très probablement proches de la surface des agrégats en raison du mode de contamination par imprégnation d'une phase organique.

Dans le **sol agricole**, plusieurs hypothèses peuvent être invoquées pour expliquer la légère non-linéarité de l'isotherme. Tout d'abord, il est envisageable que les sites d'adsorption hydrophobes soient en nombre limité et qu'ils soient donc tous occupés pour les concentrations de fluoranthène en solution les plus élevées, entraînant l'apparition d'un plateau et donc d'une non-linéarité. Mais cet effet de **saturation** est rarement aussi net. Il est possible que les molécules de fluoranthène qui n'ont pas pu s'adsorber sur des sites d'énergie favorable (occupés en priorité), ne soient non pas restées en solution, mais se soient adsorbées sur des sites d'énergie moins favorable. La différence d'énergie des

sites d'adsorption hydrophobe peut provenir de la structure complexe du réseau macromoléculaire de la MO naturelle. Les sites d'adsorption hydrophobe peuvent être en effet plus ou moins bien " définis " entraînant des effets de **gêne stérique** et une adsorption plus ou moins " efficace ".

Ainsi un nombre de sites d'adsorption hydrophobe plus limité dans le sol agricole associé à une hétérogénéité des énergies de sorption liée à des effets de gêne stérique pourrait expliquer la non-linéarité de l'isotherme d'adsorption du fluoranthène dans ce sol.

L'hypothèse de nature différente des MO est corroborée par les écarts entre les valeurs de $\log K_{oc}$ (tableau 19 page 147). Les valeurs des $\log K_{OC}$ pour les sols A et T sont cohérentes avec les valeurs de la littérature : les $\log K_{OC}$ observés concernant l'adsorption du fluoranthène sur des sols pas ou peu pollués varient entre 4,16 et 4,82, ils peuvent atteindre 5,32 pour les sédiments (Delle Site, 2000). La valeur de $\log K_{oc}$ obtenue pour le sol agricole ($4,64 \pm 0,01$) est très proche de la valeur calculée par la relation proposée par Schwarzenbach et al. (Schwarzenbach et al., 2003) :

$$\log K_{oc} = 0,98 \log K_{ow} - 0,32 ,$$

puisque $\log K_{oc}$ calculé = 4,68.

Le $\log K_{oc}$ obtenu avec la matrice industrielle ($\log K_{oc}=4,92 \pm 0,05$) est statistiquement supérieur à celui du sol agricole ($\log K_{oc}=4,64 \pm 0,01$). La MO de la matrice industrielle présente donc une plus grande affinité vis-à-vis du fluoranthène. Cette observation est cohérente avec l'hypothèse de la présence d'une MO plus " condensée " et réduite chimiquement dans cette matrice par rapport au sol agricole.

3.1.2 Isothermes de désorption des matrices T et A

L'étude de la réversibilité de l'adsorption fournit des informations supplémentaires sur les interactions polluant-matrice et permet également de confirmer ou d'infirmer les hypothèses concernant les propriétés structurales de la matrice réalisées à partir des résultats d'adsorption.

Les expériences de désorption du fluoranthène à partir des matrices T et A ont été réalisées pour deux concentrations initiales adsorbées différentes ($q_2 \cong 0,75 \text{ mg kg}^{-1}$ et $q_5 \cong 3,0 \text{ mg kg}^{-1}$).

Le comportement en désorption du fluoranthène sur les deux matrices (figure 31) est un peu plus contrasté que pour l'adsorption. La désorption à partir de la matrice agricole semble plus difficile, l'écart entre les courbes d'adsorption et de désorption (qui traduit l'hystérèse du processus) est en effet plus marqué pour cette matrice.

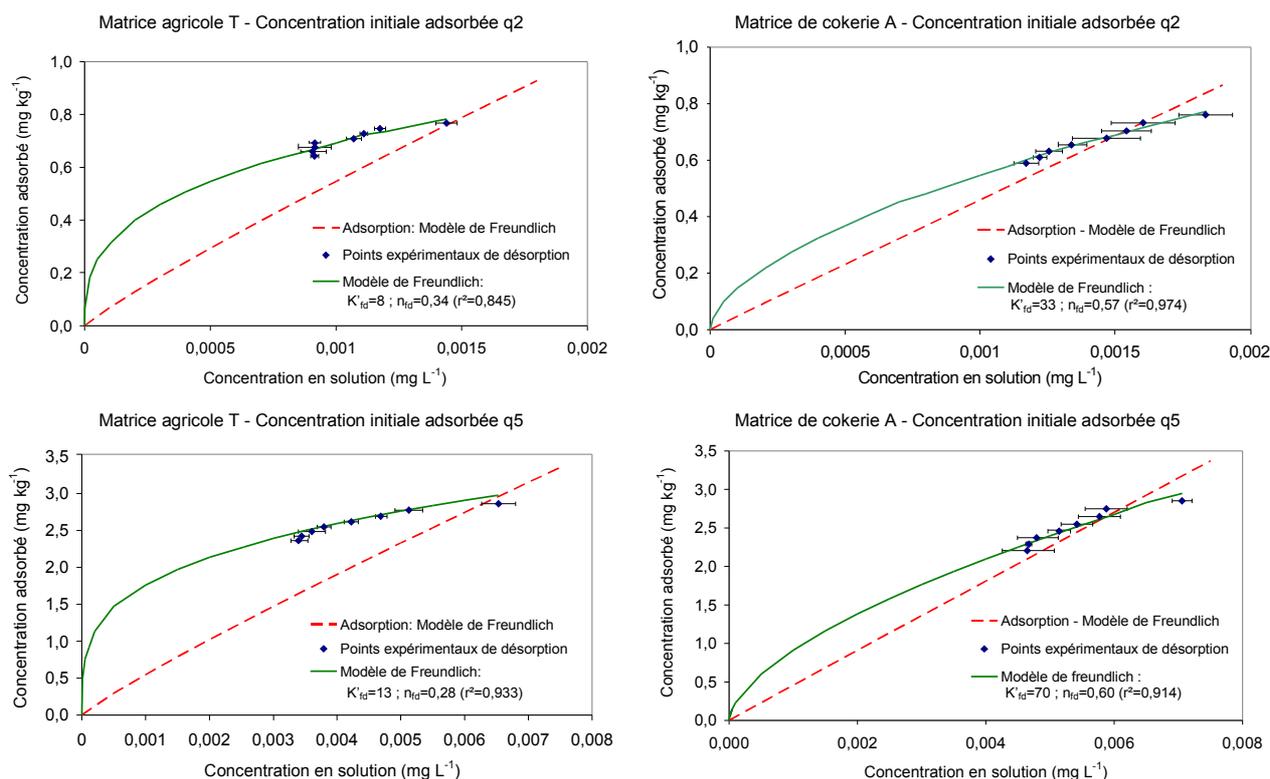


Figure 31 : Expériences de désorption du fluoranthène à partir des matrices T et A à deux concentrations initiales adsorbées q2 et q5. Les écarts-type sont portés sur le graphe (n=3).

Les points expérimentaux ont été ajustés au modèle de Freundlich. On obtient ainsi des exposants et des coefficients de Freundlich en désorption ; n_{fd} et K'_{fd} (tableau 20).

Ce modèle empirique ne permet pas d'obtenir des paramètres ayant une signification physique mais sert à la comparaison du comportement du fluoranthène en désorption à partir des différentes matrices,

avec en particulier la possibilité d'obtenir un indice d'hystérèse I_H : $I_H = \frac{n_{f-adsorption}}{n_{f-désorption}}$ (van Genuchten et al., 1974).

Il ne semble pas y avoir d'unanimité dans la littérature sur l'expression de l'indice d'hystérèse, car des expressions très diverses sont employées. Le rapport des exposants de Freundlich présente l'avantage de la simplicité et est fréquemment utilisé mais dans la forme inverse que celle utilisée dans ce travail, soit n_{des}/n_{ads} (Gunasekara et Xing, 2003 ; Oren et Chefetz, 2005). Nous avons préféré la forme utilisée par van Genuchten et al. car ainsi l'indice d'hystérèse et la difficulté à se désorber varient dans le même sens ; plus l'indice d'hystérèse est grand, plus le composé adsorbé a de difficultés à passer en solution.

Paramètres de désorption	Sol agricole T				Terre industrielle A			
	Concentration initiale en phase solide	K'_{fd} (mg kg ⁻¹)	n_{fd}	r^2	I_H	K'_{fd} (mg kg ⁻¹)	n_{fd}	r^2
$q_2 = 0,75 \text{ mg kg}^{-1}$	$8 \pm 1,7$	$0,34 \pm 0,006$	0,845	$2,65 \pm 0,03$	$33 \pm 1,6$	$0,57 \pm 0,04$	0,974	$1,74 \pm 0,09$
$q_5 = 3,0 \text{ mg kg}^{-1}$	$13 \pm 1,3$	$0,28 \pm 0,03$	0,933	$3,21 \pm 0,05$	$70 \pm 1,8$	$0,60 \pm 0,08$	0,914	$1,7 \pm 0,1$

Tableau 20 : Paramètres de désorption du fluoranthène à partir des matrices T et A

Les valeurs des indices d'hystérèse obtenus pour ces deux matrices sont cohérentes avec les valeurs de la littérature bien qu'elles soient un peu faibles pour la matrice industrielle. Nous ne disposons pas de valeurs de comparaison pour le fluoranthène mais concernant le naphtalène et le phénanthrène, des indices compris entre 1,8 et 16,7 ont été observés par Gunasekara et Xing (2003) et Oren et Chefetz (2005).

L'**hystérèse dans le sol agricole** est légèrement **plus marquée** (tableau 20) que dans la matrice industrielle. Les deux hypothèses invoquées pour l'explication de la non-linéarité de l'isotherme d'adsorption du fluoranthène sur ce sol ne permettent pas d'expliquer cette hystérèse. Ni la saturation des sites de sorption, ni l'existence de sites d'adsorption moins bien " définis " et moins " efficaces " ne devraient entraîner de difficulté plus importante à la désorption qu'en sorption, au contraire. Une autre explication est donc nécessaire. En conservant l'hypothèse d'un **nombre plus faible de sites d'adsorption** hydrophobe dans cette matrice agricole, il est possible d'envisager que tous les sites d'adsorption situés en surface sont rapidement occupés, des molécules de fluoranthène sont donc susceptibles de **migrer au sein des agrégats** avant d'atteindre d'autres sites de sorption hydrophobes²⁵. La désorption est alors plus difficile par rapport à des molécules restées en surface des agrégats et l'hystérèse de désorption est plus marquée. La matière organique anthropogénique de la matrice A présente des sites de sorption hydrophobe certainement suffisamment nombreux pour que les molécules de fluoranthène soient toutes adsorbées en surface de la matrice. De plus, le mode de contamination implique certainement une quantité importante de sites hydrophobes en surface des agrégats. L'hystérèse d'adsorption/désorption est donc plus faible.

Pour la **terre industrielle**, l'hystérèse obtenue avec une concentration initiale en fluoranthène adsorbé faible (q_2) n'est pas significativement plus importante que pour une concentration plus élevée (valeurs

²⁵ Cette hypothèse ne correspond donc plus au mécanisme d'adsorption hydrophobe rapide à proprement parler puisqu'on suppose également l'existence d'une migration du fluoranthène dans la matrice.

de n_{fd} et I_H , tableau 20). Cependant il est généralement admis (Gunasekara et Xing, 2003 ; Oren et Chefetz, 2005 ; Haws et al., 2006) que si la concentration initiale est faible, le ratio "nombre de sites de basse énergie occupés / nombre de sites de haute énergie occupés" est faible. Lorsque la concentration initiale augmente, ce ratio augmente également et la désorption devient plus facile et l'hystérèse plus faible (puisque que proportionnellement plus de sites de basse énergie sont occupés). Cet effet est observé par Gunasekara et Xing (2003) avec le naphthalène. Il est donc probable que dans le cas de l'adsorption du fluoranthène sur la matrice A, **l'hétérogénéité des énergies des sites de sorption soit faible** puisqu'aucune différence d'hystérèse n'est observée entre les deux concentrations. Ce résultat confirme l'existence d'un **seul mécanisme d'adsorption : l'interaction hydrophobe**. Les sites d'adsorption du fluoranthène sont majoritairement des sites hydrophobes facilement accessibles dans cette matrice industrielle.

Dans le **sol agricole**, il existe une différence significative entre les indices d'hystérèse pour les deux concentrations mais cette différence va dans le sens d'une **désorption plus difficile à concentration initiale plus élevée**, ce qui est contraire à l'effet attendu. Ce résultat confirmerait l'hypothèse de **migration des molécules de fluoranthène** au sein des agrégats du sol agricole. Plus les molécules sont nombreuses, plus elles doivent diffuser au sein de la matrice avant de pouvoir atteindre un site de sorption. La désorption est donc globalement plus difficile à concentration initiale adsorbée élevée car plus de molécules de fluoranthène ont pénétré dans la matrice qu'à concentration initiale faible. Cette hypothèse de pénétration pose cependant un problème concernant la distance de diffusion du fluoranthène dans la matrice pendant le temps de l'expérience (24h). Cette distance est en effet *a priori* très faible (quelques dizaines de μm).

3.1.3 Adsorption du fluoranthène sur la matrice B et sur le goudron

La **terre de cokerie B** très hydrophobe se démarque nettement des deux autres matrices de sol et nécessite un protocole expérimental modifié. En effet, dans les conditions expérimentales utilisées pour réaliser les isothermes des matrices A et T, la matrice B adsorbe tout le fluoranthène (99,5%) qui est initialement en solution. Un rapport liquide/solide (L/S) 100 fois supérieur à celui utilisé pour les matrices A et T (L/S=2000 contre L/S=20) est donc choisi pour l'adsorption du fluoranthène sur cette matrice. Au bout de 24 heures, **95,9% du fluoranthène est adsorbé**. Le fluoranthène présente donc une affinité exceptionnelle pour cette matrice ($\log K_{oc}=5,73$). Il s'adsorbe certainement par un mécanisme d'interaction hydrophobe quasi instantané. Le K_d obtenu est extrêmement élevé puisqu'il atteint 46500 L kg^{-1} , soit un **$\log K_d$ de 4,67**.

De la même façon le rapport L/S=2000 est utilisé pour l'adsorption du fluoranthène sur le **goudron**. Après 24 heures d'agitation **99,3% du fluoranthène** initialement introduit est **adsorbé** sur la matrice. Le rapport L/S ne semble pas encore suffisamment élevé pour se situer dans des conditions

expérimentales satisfaisantes. Les valeurs obtenues en particulier pour le K_d et le K_{oc} sont d'autant plus entachées d'incertitudes que le pourcentage adsorbé est proche de 100%. Elles seront donc utilisées à titre d'indication. Cette expérience démontre tout de même la très forte capacité d'adsorption du goudron. Le K_d obtenu est extrêmement élevé puisqu'il atteint 284000 L kg^{-1} , soit un **log K_d de 5,45**.

Une **expérience complémentaire** et qualitative d'adsorption de fluoranthène sur une **goutte de goudron** tend à montrer que l'adsorption du fluoranthène pourrait se faire en multi-couches. Une goutte de goudron est déposée au bout d'une aiguille en acier inoxydable puis est séchée 50 jours à l'air. La surface de la goutte est évaluée à 6 mm^2 (figure 32) tandis que la surface d'une molécule de fluoranthène est évaluée à 100 \AA^2 (d'après les dimensions moléculaires du phénanthrène et du benzo(a)pyrène dans Jayr, 2001).

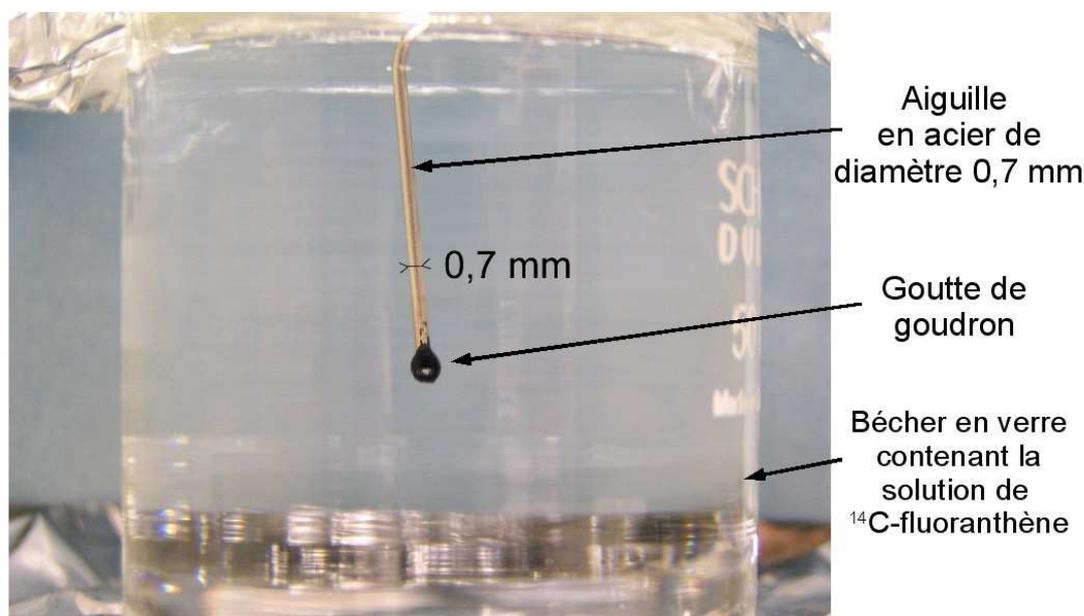


Figure 32 : Goutte de goudron plongée dans une solution de ^{14}C -fluoranthène

La goutte de goudron est plongée pendant 24 h dans une solution de fluoranthène radiomarqué (48 mL à $16,6 \mu\text{g L}^{-1}$ de fluoranthène). Au bout de ces 24 h, on constate que 37,5 % du fluoranthène de la solution est adsorbé, soit environ $0,3 \mu\text{g}$. L'adsorption sur l'aiguille et sur les parois en verre est certainement négligeable par rapport à l'adsorption sur le goudron (qui présente un K_d très élevé, cf. page 155). Cependant même si l'on suppose que 15 % du fluoranthène adsorbé l'est sur les parois de l'aiguille ou du bécher, les 85 % restants du fluoranthène adsorbé permettent de recouvrir 128 fois la surface de la goutte de goudron. Il est peu probable que tout le fluoranthène ait eu le temps de pénétrer au sein de la goutte en 24h. Il semble donc que le fluoranthène puissent **s'adsorber en multi-couches** sur une surface de goudron, expliquant en partie sa capacité d'adsorption très élevée. Cependant, si cette adsorption peut se faire en multi-couches, il est probable que la force d'adsorption diminue

rapidement après que se sont adsorbées les premières couches de molécules. Ce résultat pourrait en partie expliquer les $\log K_{oc}$ très élevés obtenus avec la matrice B et le goudron.

3.1.4 Comparaison des coefficients de distribution

Les valeurs de K_d et de $\log K_{oc}$ pour les molécules de fluoranthène ajoutées sont récapitulées dans le tableau 21 ci-dessous. Les valeurs de $\log K_{oc}$ obtenues pour les molécules de fluoranthène natives (chapitre 3) sont également reportées dans le tableau et ne concernent donc que les matrices A, B et G. Ces dernières valeurs correspondent, d'une part, à un type de molécules différent (natives / ajoutées) et d'autre part, elles correspondent à des conditions expérimentales très différentes, puisqu'elles sont obtenues, en désorption, à 30°C et après un temps d'équilibre de 1 mois.

Matrices	T (sol agricole)	A (sol de cokerie)	B (sol de cokerie)	G (goudron)
K_d (L kg ⁻¹) (FLA ajouté)	520 ± 6	410 ± 50	46500	284000
$\log K_{oc}$ (FLA ajouté)	4,64 ± 0,01	4,92 ± 0,05	5,73	5,53
$\log K_{oc}$ (FLA natif)	-	5,31 ± 0,02	6,33 ± 0,07	6,12 ± 0,04

Tableau 21 : Récapitulatif des K_d et des $\log K_{oc}$ des différentes matrices vis à vis du fluoranthène (FLA)

Concernant les données du fluoranthène ajouté, les écarts-type pour les valeurs de $\log K_{oc}$ pour le **sol B et le goudron** n'ont pas pu être déterminées (un seul réplicat). Il est tout de même intéressant de noter que les $\log K_{oc}$ pour ces deux matrices sont proches tant pour les molécules ajoutées que pour les molécules natives. Alors que le K_d du goudron est plus de 6 fois supérieur à celui de la matrice B, la normalisation par les teneurs en COT, très différentes entre ces matrices (8,6% pour la matrice B et 83,3% pour le goudron), ramène les coefficients d'adsorption à des valeurs du même ordre.

La **comparaison avec les données de la littérature** est difficile pour ces deux matrices très polluées, puisque très peu d'expériences concernant l'adsorption du fluoranthène sur des matrices similaires au goudron ont été réalisées. Toutefois une expérience d'adsorption de fluoranthène deutéré sur un sédiment contaminé par une huile de pétrole ("oil"), réalisée par Jonker et al. (Jonker et al., 2003)

permet de valider l'ordre de grandeur obtenu. Les $\log K_{oc}$ obtenus par Jonker sont de $5,63 \pm 0,04$ et $5,34 \pm 0,04$ selon que le sédiment est laissé ou non "maturer" pendant 27 mois après l'ajout du pétrole. Il est difficile d'aller plus loin qu'une simple comparaison en terme d'ordre de grandeur, du fait des différences de techniques employées et de l'incertitude des mesures pour le sol B et le goudron.

Les valeurs de $\log K_{oc}$ pour le **sol B et le goudron** sont également nettement **supérieures à celles des matrices moins polluées** (sol A et T). Bien que les matières organiques des deux matrices de sol de cokerie A et B aient *a priori* la même origine (pollution par goudron), leurs différences de composition peuvent expliquer le $\log K_{oc}$ supérieur pour la matrice B. En effet nous avons vu au chapitre 2 que la MO de la matrice A présentait une plus grande oxygénation et donc une polarité plus importante avec un indice d'oxygène plus élevé. Or il a été démontré que le K_{oc} diminue lorsque la polarité de la matrice augmente (Abelmann et al., 2005).

Les valeurs de $\log K_{oc}$ obtenues avec les molécules de fluoranthène natives sont toutes supérieures à celles obtenues avec les molécules ajoutées. Ce résultat, déjà observé avec plusieurs HAP sur des matrices carbonées (Jonker et Koelmans, 2002), laisse supposer une augmentation des forces d'interactions avec le temps de présence de la molécule dans la matrice.

3.2 Comparaison de la désorption de molécules de fluoranthène natives avec la désorption de molécules de fluoranthène ajoutées

Les expérimentations présentées ci-dessus concernent uniquement les mécanismes rapides d'adsorption / désorption pour une molécule de fluoranthène que l'on vient d'ajouter au système. Le temps d'équilibre de 24 heures ne permet d'atteindre qu'un équilibre "apparent" et le protocole a également été construit de façon à ce que les processus biologiques n'interviennent pas. Les isothermes de désorption de ces molécules de fluoranthène "ajoutées" ont permis d'obtenir des informations sur les énergies des sites de sorption et sur des caractéristiques structurales des matrices mais elles ne rendent pas compte *a priori* des mécanismes de désorption qui interviennent sur le terrain. Il semble, au vu des comparaisons entre les valeurs de K_{oc} de molécules ajoutées et de molécules natives, que les interactions de ces molécules avec la matrice soient différentes.

Pour connaître la différence de comportement en désorption d'une molécule ajoutée récemment à la matrice et d'une molécule qui est **restée plusieurs années en contact avec la matrice**, nous avons comparé pour la matrice A l'isotherme de désorption des molécules de fluoranthène dites "ajoutées" et

la courbe²⁶ de désorption des molécules de fluoranthène dites "natives" (figure 33). La courbe de désorption des molécules natives est obtenue à partir des résultats de l'expérience de désorption de HAP natifs du chapitre 3. L'étude avec renouvellement de la solution en contact avec les matrices est en effet équivalente à des pas successifs de désorption permettant la construction d'une courbe de désorption pour les molécules de fluoranthène natives. Mais si le principe du renouvellement des *batches* (étude du chapitre 3 concernant les molécules natives) est équivalent à l'isotherme de désorption (étude de ce chapitre, concernant les molécules ajoutées), les conditions choisies ne sont pas les mêmes et favorisent plus la désorption dans le premier cas.

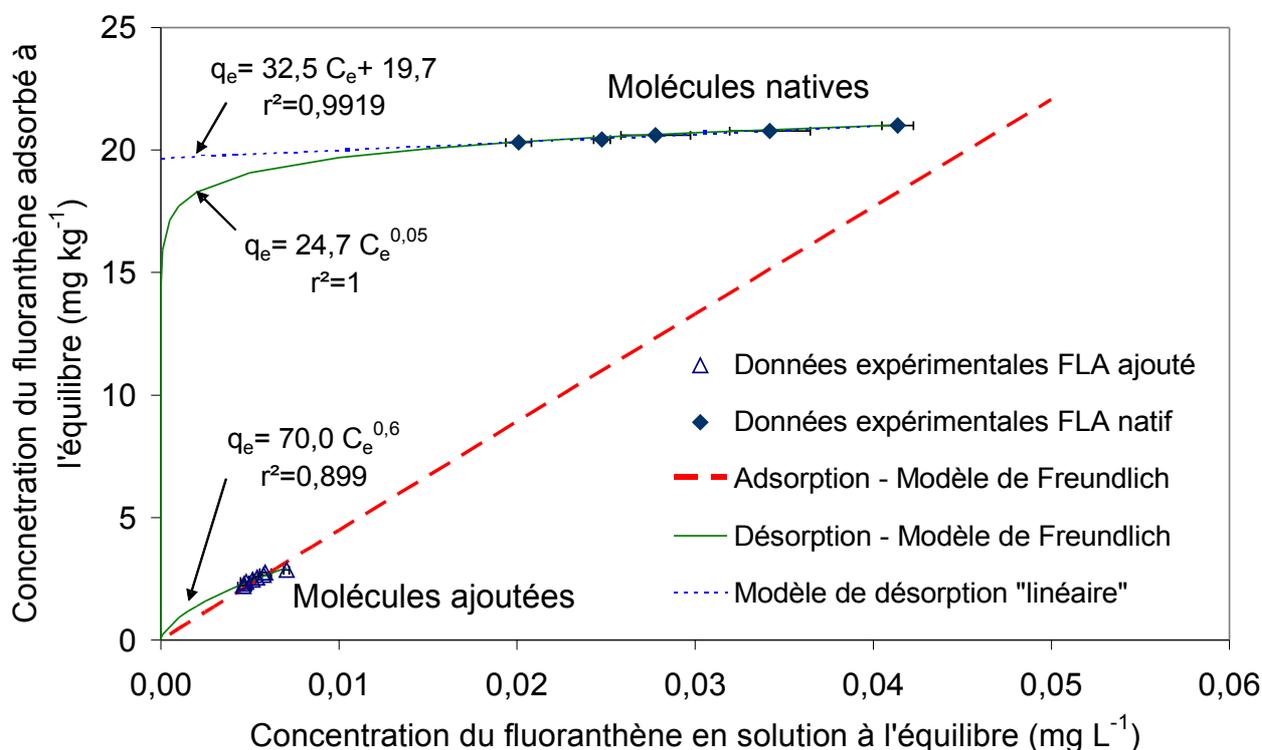


Figure 33 : Courbes de désorption des molécules de fluoranthène natives (◆) et ajoutées (Δ). Les écarts-type sont portés sur le graphique (n=3). Le modèle de Freundlich est ajusté aux points expérimentaux (lignes pleines, équations et r^2 sur le graphe). L'isotherme d'adsorption des molécules ajoutées est représentée (ligne en tirets). Un modèle de désorption linéaire est ajusté aux données des molécules natives (ligne en pointillés, équation et r^2 sur le graphe).

En effet, dans le cas de l'étude avec les molécules natives, le temps d'équilibre est choisi plus long (1 mois contre 1 jour) et la température est un peu plus élevée (30°C contre 20°C). Malgré ces conditions plus favorables, la désorption des molécules natives semble plus difficile.

²⁶ Nous parlons ici de "courbe" de désorption et non d'isotherme de désorption car, en toute rigueur, le terme isotherme sous entend que le temps d'adsorption est égal au temps de désorption, ce qui n'est pas le cas pour les molécules natives.

Après quatre pas de désorption, seulement **3%** du stock initial de **molécules de fluoranthène natives** est désorbé, tandis qu'avec le même nombre de pas, près de **15%** des **molécules ajoutées** est désorbé. De plus la courbe de désorption des molécules natives présente un exposant de Freundlich beaucoup plus faible ($n_f=0,05 \pm 0,003$) que celui de l'isotherme de désorption des molécules ajoutées ($n_f=0,6 \pm 0,08$). L'indice d'hystérèse I_H , qui est choisi comme étant le ratio $n_f(\text{adsorption})/n_f(\text{désorption})$, peut être calculé pour les molécules de fluoranthène natives si on suppose que l'exposant de Freundlich en adsorption est le même que pour les molécules de fluoranthène ajoutées²⁷. Cet indice d'hystérèse est supérieur d'un ordre de grandeur pour les molécules natives, puisque I_H (FLA natif)=19,8 et I_H (FLA ajouté)=1,65. Même si le calcul de l'indice d'hystérèse pour les molécules natives est en partie biaisé par le fait que le temps d'adsorption n'est pas comparable au temps de désorption, ces résultats permettent de conclure que **la désorption des molécules de fluoranthène natives est beaucoup plus lente**. Cette observation est cohérente avec l'observation d'une diminution de l'extractibilité avec le temps de contact matrice-molécule (Hatzinger et Alexander, 1995 ; Luthy et al., 1997 ; Macleod et Semple, 2000 ; Macleod et Semple, 2003). Si les études qui s'intéressent à la désorption, à l'extractibilité et à la biodisponibilité de molécules vieilles artificiellement au sein d'une matrice sont nombreuses, celles qui étudient la désorption de molécules vieilles " naturellement " sur site (c'est à dire des molécules " natives ") sont beaucoup plus rares. Aucune autre étude à notre connaissance n'a comparé de courbes de désorption de molécules natives avec celles de molécules ajoutées. Mais les études sur ces molécules natives tendent à se multiplier car les chercheurs ont peu à peu pris conscience du fossé qui sépare les caractéristiques de désorption des molécules ajoutées en laboratoire de celles des molécules natives. C'est bien le comportement de ces dernières qui nous intéresse puisque ce sont elles qui sont susceptibles de poser un risque sanitaire. Cependant ces études ne portent pour l'instant que sur les coefficients de distribution (McGroddy et al., 1996 ; Jonker et Koelmans, 2002 ; ten Hulscher et al., 2003). Il n'est donc pas possible de comparer les paramètres de la courbe de désorption obtenue dans ce travail avec la littérature. Par contre les coefficients de distribution, en particulier les $\log K_{oc}$ ont été comparés dans le chapitre précédent.

Reprécisons ici que, dans ces expériences, le **modèle de Freundlich** sert essentiellement à une **comparaison simple et rapide des isothermes** de désorption. Il n'est pas forcément le plus adapté pour la modélisation de la désorption des molécules de fluoranthène et en particulier il n'est **pas possible d'extrapoler** l'équation de Freundlich pour les **concentrations en solution très faibles**

²⁷ Cette hypothèse se justifie dans la mesure où une molécule de fluoranthène native, au moment où elle s'est adsorbée sur la matrice, était nécessairement dans le même état physico-chimique et donc équivalente à une molécule " ajoutée " au moment où elle s'adsorbe. Par contre il est probable que les conditions expérimentales dans lesquelles l'adsorption est réalisée ne reflètent pas complètement les conditions du terrain. Mais ce biais est le même pour les deux types de molécules.

puisque le modèle suppose que toutes les molécules sont désorbables ; selon ce modèle, à une concentration en solution nulle, il ne peut pas y avoir de molécules de fluoranthène adsorbées sur la matrice.

Ce modèle est donc d'autant moins adapté qu'il semble, en observant la figure 33, que l'on puisse séparer les molécules natives en deux catégories. Une première partie présenterait une désorption linéaire (ligne en pointillés) et une deuxième partie semble ne pas pouvoir se désorber. Dans cette hypothèse, il est possible de lire sur le graphe la concentration de fluoranthène ne pouvant pas se désorber, qui correspond à l'ordonnée à l'origine de la droite de désorption linéaire (soit 19,7 mg kg⁻¹). Cette **fraction non re-mobilisable représenterait ainsi environ 94% des molécules de fluoranthène natives**. Le reste des molécules (6%) appartiendrait à la fraction re-mobilisable.

Les quelques études s'intéressant au comportement des HAP natifs ont évoqué l'existence d'une fraction " non disponible à la partition à l'équilibre " (McGroddy et al., 1996 ; Jonker et Koelmans, 2002). Jonker et Koelmans proposent le calcul suivant :

$$f_{NDDE} = \left(1 - \frac{K_d^{HAP\text{ ajouté}}}{K_d^{HAP\text{ natif}}}\right) \quad (4.3)$$

avec f_{NDDE} : fraction de HAP non disponible pour la distribution à l'équilibre.

Selon ce calcul, 59% du fluoranthène contenu dans matrice industrielle A est non disponible pour la distribution et n'est donc pas re-mobilisable à l'eau avant plusieurs années, voire plusieurs décades, selon les auteurs. Mais ce calcul suppose que la fraction re-mobilisable des HAP natifs se comporte exactement comme les HAP ajoutés. Or la désorption du fluoranthène natif (figure 33) montre bien que si une désorption est possible pour une fraction du fluoranthène natif, celle-ci ne suit pas la courbe de désorption (proche de celle d'adsorption) du fluoranthène ajouté (dans les conditions expérimentales choisies pour ce travail).

Cette comparaison entre comportement de molécules ajoutées et molécules natives confirme que les résultats de **désorption de molécules radiomarquées** (par conséquent ajoutées au système) doivent être interprétés avec **précaution**. Ils ne peuvent généralement pas être extrapolés à des molécules natives, donc présentes sur le terrain.

De plus l'hystérèse d'adsorption/désorption élevée pour les molécules natives confirme la difficulté de re-mobilisation pour des molécules en contact avec la matrice depuis plusieurs mois à plusieurs années. Cette observation implique donc que le "**vieillessement**" de molécules au sein d'une matrice correspond soit à des **modifications des interactions** des molécules avec leur environnement soit à une diffusion vers le cœur des agrégats, diminuant ainsi leur disponibilité à l'eau, soit encore à l'intervention de processus biologiques. Ces mécanismes intervenant au cours du " vieillissement " vont être étudiés dans le prochain chapitre

Même si certains auteurs parlent d'une fraction disponible pour la distribution à l'équilibre (McGroddy et al., 1996 ; Jonker et Koelmans, 2002), il semble que la fraction de HAP natifs re-mobilisables ne se

distribue pas entre la phase aqueuse et la phase solide selon le même coefficient de distribution que les molécules ajoutées. Toutes les molécules natives sont " touchées " par l'effet de vieillissement et voient leur disponibilité à l'eau diminuer par rapport à des molécules qui viendraient d'être ajoutées à la matrice. Cependant cet effet de vieillissement affecte les molécules natives à des degrés différents, si certaines sont encore re-mobilisables à l'eau (mais dans une moindre mesure que des molécules récemment ajoutées), d'autres ne semblent être plus du tout disponibles et donc potentiellement retenues irréversiblement dans la matrice.

4 Conclusion

Les objectifs de ce chapitre étaient :

- de fournir des informations sur les mécanismes d'interactions physico-chimiques rapides auxquels peuvent être soumises des molécules de HAP qui viennent de se désorber d'une matrice polluée,
- de dégager d'éventuelles particularités des matrices industrielles vis à vis de ces mécanismes physico-chimiques,
- d'étudier la différence de désorption entre une molécule de HAP qui vient d'être ajoutée à la matrice et une molécule qui est en contact avec la matrice depuis plusieurs années.

De par ses propriétés physico-chimiques et sa structure plane formée de noyaux aromatiques (sans fonction chimique particulière) qui lui confère sa forte hydrophobicité, le fluoranthène est prédisposé à s'adsorber selon un **mécanisme d'interaction hydrophobe**. La **rapidité de son adsorption** (Annexe 4.1) et la linéarité de son isotherme d'adsorption sur une terre industrielle confirme la prépondérance de ce mécanisme d'adsorption rapide pour ce HAP. Cependant il semble que dans le **sol agricole**, les caractéristiques de la matière organique naturelle soient moins favorable à l'adsorption hydrophobe, avec des **sites d'adsorption moins nombreux et/ou moins accessibles**, entraînant une isotherme d'adsorption légèrement non-linéaire et une désorption plus difficile que dans la matrice industrielle.

La linéarité de l'isotherme d'adsorption du fluoranthène sur la matrice industrielle semble en contradiction avec les résultats de la littérature. De nombreux auteurs (Young et Weber, 1995 ; Chiou et Kile, 1998 ; Huang et al., 2003 ; Schwarzenbach et al., 2003 ; Abelman et al., 2005 ; Cornelissen et al., 2005 ; Haws et al., 2006) affirment en effet que dans une matrice industrielle présentant vraisemblablement une matière organique condensée, aromatique et/ou des matériaux carbonés (type résidus de combustion), la sorption des HAP est fortement non-linéaire. Mais parmi les mécanismes de sorption considérés par ces auteurs, l'adsorption hydrophobe de surface n'occupe pas une place importante alors qu'elle est prépondérante dans les premiers temps de l'adsorption de HAP très hydrophobes tels que le fluoranthène.

Les isothermes d'adsorption et de désorption du fluoranthène sur le sol agricole et sur la terre de cokerie " peu " polluée, présentent donc quelques différences qui permettent de faire des hypothèses sur la structure de ces matrices, hypothèses qui nécessiteraient, pour être validées, une caractérisation comparative plus complète de la matière organique de ces matrices. Cependant, en terme d'affinité du fluoranthène pour la matière organique, ces deux matrices présentent des caractéristiques relativement proches (valeurs de $\log K_{oc}$ qui ne diffèrent que de 4%).

Le comportement de la matrice industrielle peu polluée vis à vis du fluoranthène est finalement plus proche du sol agricole que d'autres matrices industrielles plus fortement polluées. La **terre industrielle " fortement polluée "** ainsi qu'un **goudron** présentent en effet une **affinité très élevée** vis à vis de l'adsorption du fluoranthène. Une molécule de fluoranthène qui viendrait à se désorber d'une telle matrice serait donc susceptible de se ré-adsorber très rapidement. Cette forte affinité de sorption associée à une grande disponibilité des sites d'adsorption en surface de ces matrices très polluées limite certainement le transfert macroscopique rapide des HAP.

Enfin la comparaison des courbes de désorption du fluoranthène à partir de la matrice de cokerie " peu polluée " illustre **l'effet du " vieillissement "**. Les molécules de fluoranthène natives (en contact avec la matrice depuis plusieurs années) semblent présenter une hystérèse d'adsorption/désorption beaucoup plus importante que les molécules de fluoranthène récemment ajoutées au système. Cette comparaison confirme la **diminution de disponibilité des molécules de fluoranthène avec le temps de contact avec la matrice**. Même si cette diminution de disponibilité semble affecter toutes les molécules " natives ", celles-ci semblent se répartir en deux catégories ; une première fraction reste re-mobilisable tandis que l'autre fraction, largement majoritaire ne semble pas être disponible à l'eau. Les molécules de fluoranthène de cette fraction passeraient au cours du vieillissement d'un état re-mobilisable à un état piégé ou lié à la matrice, réversiblement ou non. Les conséquences de ce vieillissement des HAP sont présentées en détail dans le chapitre suivant.

Chapitre 5 : Vieillessement d'un HAP dans les sols, influence de l'activité de la microflore.

1 Introduction

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) font partie de la famille des polluants organiques persistants, les POP. Au début de la prise en charge d'un site pollué par ces molécules organiques hydrophobes, les HAP sont la plupart du temps présents dans le sol depuis plusieurs années. Les interactions de ces molécules avec la matrice solide, leur biodisponibilité et plus généralement leur comportement dans le sol sont le résultat d'un **ensemble de processus physiques, chimiques et biologiques** qui se sont mis en place, développés, succédés **au cours du temps**, on parle de "**vieillissement**". Afin de pouvoir faire le choix d'une stratégie de remédiation adaptée, il est intéressant de comprendre dans quel état physique, chimique et de biodisponibilité se trouvent les molécules de HAP et donc de connaître ces processus participant au vieillissement. L'étude bibliographique menée dans le cadre de ce travail de thèse indique que l'effet principal du vieillissement semble être une diminution d'extractibilité et donc une séquestration d'une partie des molécules de HAP. Cette diminution d'extractibilité est mise en évidence à la fin du chapitre précédent par la comparaison des isothermes de désorption de molécules de HAP récemment ajoutées à la matrice et de molécules dites "natives", c'est à dire présentes dans la matrice depuis l'évènement de pollution. D'autre part, il semble que la microflore influence fortement les processus de vieillissement sans que soient précisément compris ses mécanismes d'action.

Cette partie a donc pour objectif **la compréhension des mécanismes de vieillissement des HAP dans les sols**. Les sols utilisés diffèrent principalement par deux caractéristiques : la **matière organique** (nature et teneur) et **l'activité de la microflore**. Nous avons tenté de discerner et d'évaluer l'influence de ces deux caractéristiques.

Dans le cadre de l'étude des risques de contamination des sous-sols et des nappes phréatiques par les HAP, il est important non seulement de prendre en compte la biodégradation comme devenir majeur des HAP mais également de considérer la nature et le devenir des produits de dégradation eux-mêmes. Les métabolites des HAP peuvent en effet être parfois plus toxiques que les HAP parents (Phillips et al., 2000).

Afin d'étudier le devenir des HAP dans les sols, la **répartition au sein du système {matrice solide – solution du sol}** d'un HAP modèle radiomarké, le ^{14}C -fluoranthène, et de ses produits de dégradation (l'ensemble fluoranthène - produits de dégradation étant par la suite désigné sous le terme de "**résidus**"), est suivie au cours du temps à l'aide d'un dispositif expérimental constitué de petites colonnes de sol. Les colonnes de sol sont mises à incuber pendant différents temps au cours desquels la minéralisation du ^{14}C -fluoranthène introduit est suivie. A l'issue de la période d'incubation, elles subissent une série de traitements afin d'établir une "carte" de la répartition du fluoranthène et de ses produits de dégradation au sein du système. Les résidus en surface des agrégats et facilement remobilisables sont récupérés par la **percolation** des colonnes. Les résidus situés dans l'eau capillaire, dans la porosité intra-agrégat, sont récupérés lors de la **centrifugation** des colonnes effectuée à la

suite de la percolation. Les résidus sorbés dans la matrice mais dans un état extractible sont récupérés par **extraction** au solvant du sol. Et enfin les résidus non-extractibles et donc séquestrés sont quantifiés par **combustion** de la matrice.

L'évolution, au cours de 165 jours d'incubation, de la répartition des ¹⁴C-résidus entre ces différents "états" (en solution, sorbés, séquestrés...) correspond au vieillissement du ¹⁴C-fluoranthène et des ses métabolites. Les différences de vieillissement entre les sols étudiés sont interprétées en fonction des propriétés de la matière organique des matrices et surtout en fonction de l'activité de leur microflore.

Les travaux présentés dans ce chapitre ont fait l'objet d'une publication : S. Vessigaud et al. (2007). Direct link between fluoranthene biodegradation and the mobility and sequestration of its residues during aging. *Journal of Environmental Quality*, 36:1412-1419.

2 Matériel et méthodes

2.1 Les matrices

Quatre matrices de sol (décrites dans le chapitre 2) sont utilisées dans cette étude :

- un sol **agricole**, T,
- deux matrices de **cokerie**, A et B,
- une matrice de **cokerie "dopée"** avec des HAP froids, dénommée "A dopée" ou A'.

Ces sols ont été tamisés de façon à ne conserver que la fraction comprise entre 1 et 5 mm²⁸. La fraction inférieure à 1 mm n'a pas été conservée pour cette expérience car elle présentait un risque de colmatage des micro-colonnes.

Les HAP ajoutés à la matrice A pour former la matrice A dopée sont les trois **HAP majoritaires** des deux matrices de cokerie, soit le **fluorène**, le **phénanthrène** et le **fluoranthène**. Une solution de méthanol contenant ces trois HAP a été ajoutée en goutte à goutte à 500 g de sol sec de façon à multiplier leur concentration dans la matrice A par un facteur 12. Les quantités ajoutées sont respectivement : 180 mg kg⁻¹, 470 mg kg⁻¹ et 280 mg kg⁻¹. La concentration totale en HAP atteint ainsi un **niveau de contamination intermédiaire** entre la matrice A "brute" et la matrice B avec une teneur totale de **1 g kg⁻¹** (chapitre 2, figure 15).

Cette matrice a ensuite subi un processus de maturation afin de faire "vieillir" artificiellement les HAP ajoutés. Ce processus a consisté à alterner des phases d'humectation et de dessiccation tant que la microflore était active, c'est-à-dire pendant 4 mois environ. Lorsque la minéralisation est devenue négligeable la matrice a subi une dernière dessiccation et a été laissée "au repos" pendant 9 mois, jusqu'au début de l'expérience d'incubation en micro-colonnes à proprement parler. La figure 34 représente sur un même graphe en échelle logarithmique les concentrations en HAP des matrices A, A dopée avant maturation et A dopée après maturation.

²⁸ La plupart des analyses physico-chimiques présentées au chapitre 2 ont été réalisées sur le sol total. Seul le dosage des HAP par ASE a été réalisé à la fois sur le sol total et la fraction 1-5 mm. Aucune différence significative n'a été observée.

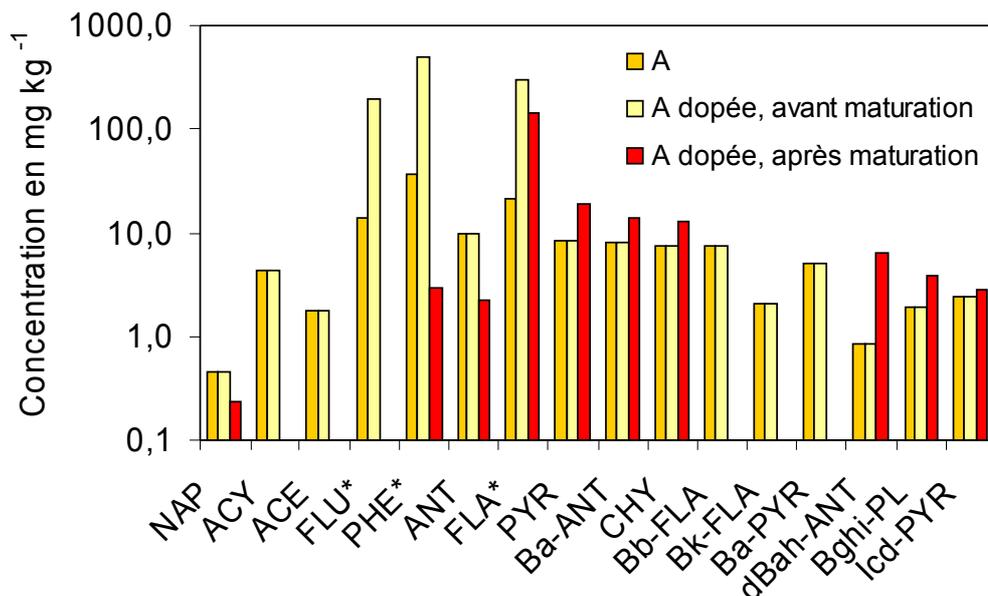


Figure 34 : Comparaison des teneurs en HAP de la matrice A et de la matrice A dopée (avant et après maturation des HAP ajoutés). HAP* : HAP ajouté lors du dopage

2.2 La molécule de fluoranthène radiomarquée

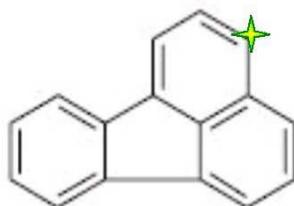


Figure 35 : Formule chimique du fluoranthène et marquage radioactif schématisé par le signe

La molécule radiomarquée utilisée est le fluoranthène [3-¹⁴C] (ISOTOPCHIM Ganagobie-Peyruis, pureté de 99,6%) présentée sur la figure 35. Sa radioactivité spécifique est de 45 mCi/mmol, soit 1665 10⁶ Bq/mmol. L'atome de carbone numéro 3 (ou 5 par symétrie de la molécule) a été choisi pour être radiomarqué car il appartient au cycle aromatique le plus susceptible d'être attaqué en premier par les bactéries (pour 2 voies métaboliques sur 3 proposées, Rehmann et al., 2001, cf. figure 6).

2.3 Description des micro-colonnes

L'expérience d'incubation de sols dopés avec du ¹⁴C-fluoranthène et de récupération des résidus dans les différents compartiments du sol nécessite l'emploi de **colonnes de petites tailles, facilement manipulables** (figure 36). Des colonnes en polypropylène d'une capacité de 12 ml (Autovial[®],

Whatman) appelées micro-colonnes sont donc utilisées. Un dispositif complémentaire en PVC permet d'ajuster un flacon en verre en sortie de la colonne et de caler l'ensemble lors de la **centrifugation**. Le polypropylène (PP) comme la plupart des plastiques présente l'inconvénient d'adsorber fortement les HAP, un film en aluminium est donc disposé contre les parois des micro-colonnes et celles-ci sont rincées à l'acétone en fin d'expérimentation.

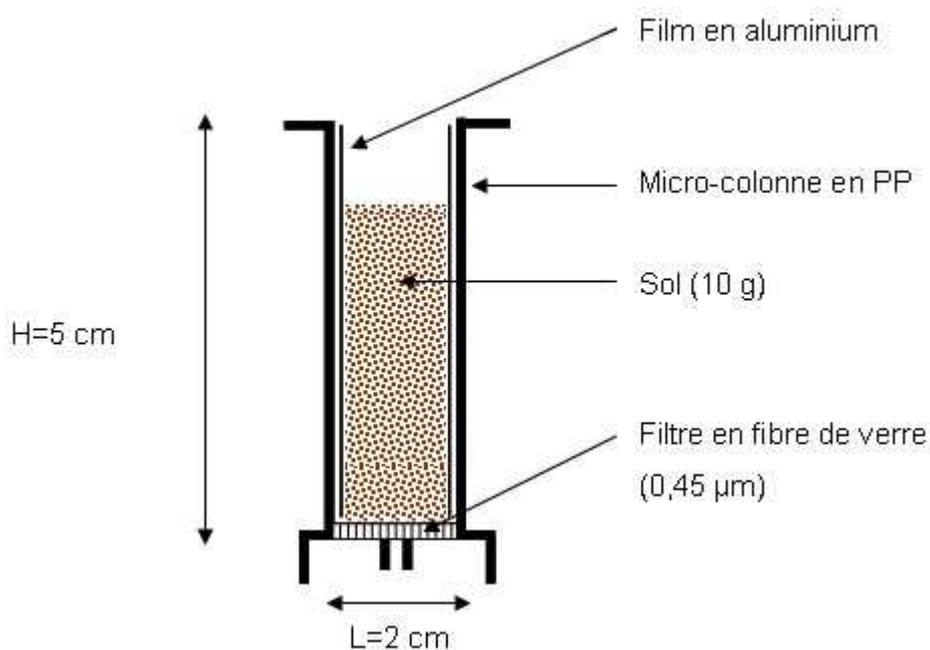


Figure 36 : Schéma d'une micro-colonne

2.4 Préparation du sol et incubation

Une solution de fluoranthène radiomarqué dans du méthanol est préparée de sorte qu'un volume de 270 μL de cette solution contienne 100 000 Bq. Ces 270 μL sont apportés en goutte à goutte²⁹ à 10 g de sol préalablement séchés à l'air et étalés dans un petit cristalliseur. Après séchage à l'air pour évaporer le méthanol, le sol est mélangé avec une spatule afin d'homogénéiser la répartition des molécules de HAP radiomarqué. On obtient ainsi un sol présentant une **radioactivité de 10 000 Bq g⁻¹** et contenant **1,2 μg de ¹⁴C-fluoranthène par gramme de sol**. Les 10 grammes de sol sont ensuite transvasés dans une micro-colonne et ramenés à un **taux d'humidité de 100 %** de la "capacité au champ" ou capacité de rétention (H_{CR}), c'est-à-dire à 100% de la quantité d'eau que le sol peut retenir après un évènement pluvieux abondant dans les conditions de terrain.

Trois colonnes de la même modalité (réplicats) sont disposées dans un **bocal hermétique** contenant également un **flacon d'eau déminéralisée** (afin de maintenir un niveau d'humidité constant) et un **flacon de soude à 0,5 M** (qui sert de piège pour le CO_2 éventuellement dégagé par l'activité microbienne). Les bocaux sont mis à incuber pendant des durées variables à **30 \pm 2 °C et à l'obscurité** (figure 37) afin d'éviter la photolyse des HAP. Des bocaux témoins sans ajout de ¹⁴C-fluoranthène sont

²⁹ Volume de goutte approximativement de 10 μL

réalisés pour chaque sol et trois bocaux sans sol sont également préparés pour servir de témoins aux mesures de minéralisation.

Les conditions expérimentales et en particulier le taux d'humidité de 100% de la capacité de rétention et la température de 30°C sont choisies de façon à favoriser la diffusion des molécules et l'activité microbienne.



Figure 37 : Photos des bocaux d'incubation

Les différents temps d'incubation, qui correspondent donc à des points de prélèvement des colonnes, sont de 0, 5, 9, 19, 39, 82, 132 et 165 jours.

2.5 Traitements et analyses

Pendant l'incubation le CO₂ dégagé est mesuré. A la fin de l'incubation, les colonnes sont sorties des bocaux pour subir une série de traitements et d'analyses (figure 38). Toutes les colonnes ne subissent pas les mêmes traitements. On distingue en effet trois classes de colonnes (tableau 22) : des colonnes dites " **standard** " qui seront percolées, centrifugées, extraites au solvant et passées en combustion, les colonnes dites de " **contrôle** " qui elles, seront directement extraites au solvant puis passées en combustion et enfin les colonnes dites de " **suivi** " qui seront simplement percolées à chaque temps de prélèvement mentionné ci-dessus puis remises à incuber. Lorsque le type de colonnes ne sera pas précisé dans la suite du texte, il s'agira par défaut de colonnes standards.

Traitements				
Type de colonne	Percolation	Centrifugation	Extraction ASE	Combustion
Colonnes standard	✓	✓	✓	✓
Colonnes de contrôle			✓	✓
Colonnes de suivi	✓			

Tableau 22 : Récapitulatif des traitements subis par les différents type de colonnes

Dans les paragraphes suivants on parle non plus de fluoranthène mais de molécules radiomarquées ou de **résidus radioactifs** car au cours de l'incubation, la molécule mère, le fluoranthène, a pu être dégradée ou biodégradée, donnant naissance ainsi à des molécules filles ou produits de dégradation (ou métabolites quand il s'agit de biodégradation). Ces molécules filles ne peuvent pas être distinguées de la molécule mère lors des dosages de radioactivité.

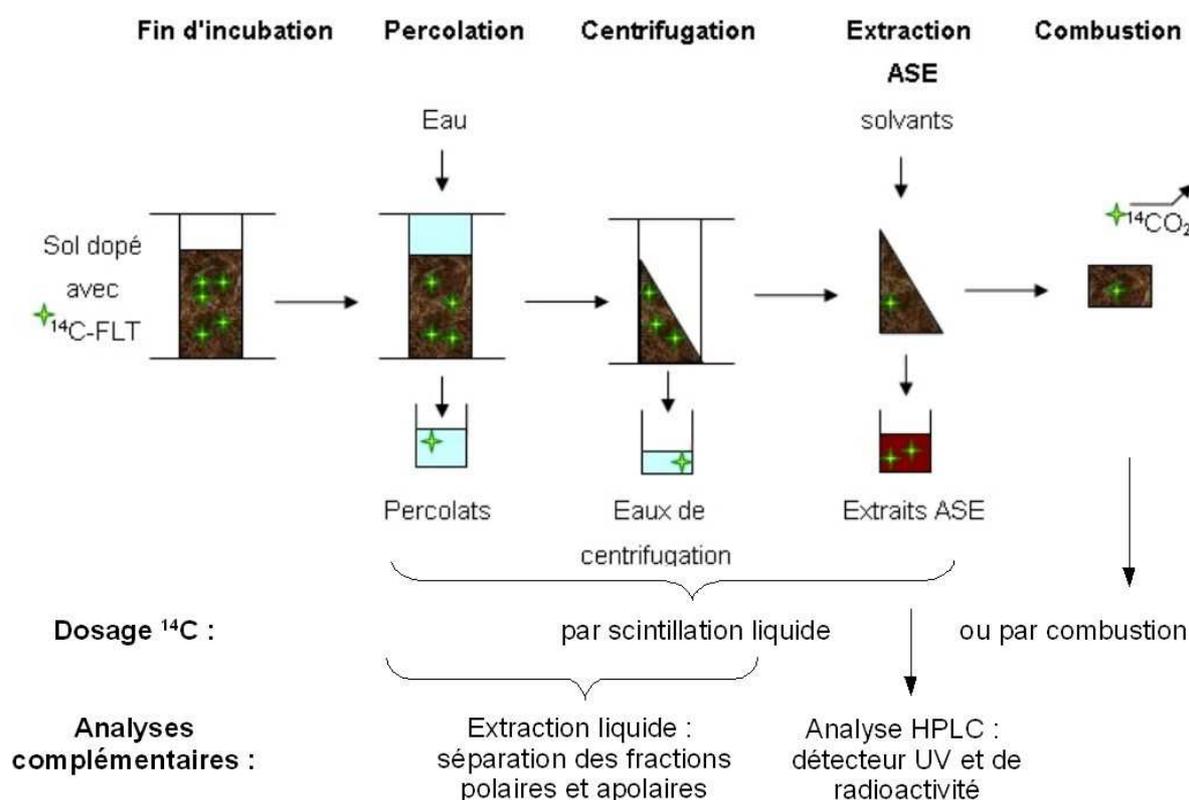


Figure 38 : Schéma des différentes étapes du protocole expérimental

2.5.1 Dosage du CO₂ dégagé

Durant l'incubation les solutions de soude (NaOH 0,5 M) sont dosées à intervalles variables et remplacées afin de suivre d'une part, le dégagement de CO₂ radioactif, qui traduit la **minéralisation du**

fluoranthène introduit, et, d'autre part, le CO₂ non radioactif, qui traduit la **minéralisation d'autres substrats carbonés** et donc l'activité microbienne globale.

Au moment du dosage, une aliquote de 1 mL de la solution de soude est prélevée et la radioactivité mesurée afin d'obtenir la **quantité de ¹⁴CO₂ issu de la minéralisation du ¹⁴C-fluoranthène** qui a été piégé dans la soude. Dans la solution de soude restante (9 mL), du chlorure de baryum (BaCl₂, 3 mL à 20 %) est ajouté de façon à piéger les carbonates en formant un précipité blanc BaCO₃ plus stable que Na₂CO₃. La quantité de soude qui n'a pas réagit avec le CO₂ peut alors être dosée avec de l'acide chlorhydrique (HCl 0,2 M) après ajout de thymol phtaléine (indicateur coloré). La **quantité de CO₂ dégagé** par les micro-organismes du sol est alors calculée en tenant compte du bruit de fond (CO₂ de l'atmosphère mesuré dans les bocal témoins). Ces mesures sont réalisées à chaque temps de prélèvement sur l'ensemble des bocaux et tous les flacons de soude sont remplacés. Quatre bocaux dits " indicateurs " (un pour chaque sol) sont mesurés plus régulièrement afin de s'assurer que les flacons de soude ne sont pas saturés en CO₂.

2.5.2 Résidus passés en solution

2.5.2.1 Percolation

A la fin de la durée d'incubation, les trois colonnes d'une même modalité sont sorties du bocal, pesées et percolées simultanément grâce à un système initialement destiné à la Séparation en Phase Solide (Visiprep-DL™ de chez Supelco) sur lequel elles sont disposées (figure 39, photos en annexe 5.1). Pour chaque colonne, la sortie est connectée à une valve de réglage du débit et l'entrée est fermée par un bouchon (recouvert d'aluminium). Ce dernier est traversé par une seringue métallique qui est reliée à une seringue d'alimentation, dans laquelle sont versés 20 mL d'une solution de CaCl₂ 10⁻² M. Cette solution va percoler à travers le sol. Le dosage du ¹⁴C dans la solution percolée a pour objectif d'évaluer les quantités de fluoranthène ou de produits de dégradation du fluoranthène **entraînés à l'eau**.

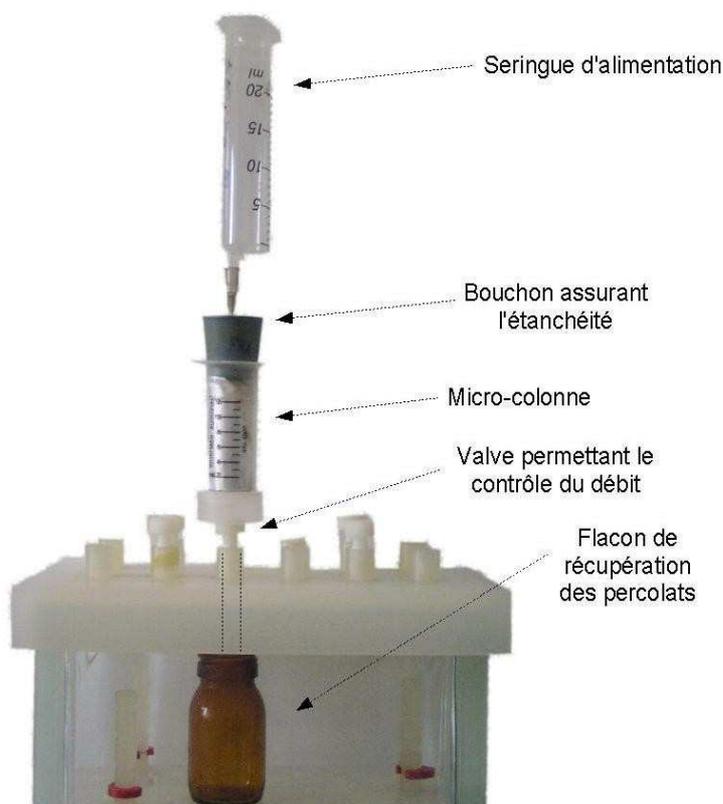


Figure 39 : Dispositif de percolation

En début de percolation le sol est saturé en eau³⁰ de façon à former une couche d'eau en surface du sol. Cette couche assure ensuite une percolation homogène sur toute la section de la colonne de sol. Le débit est ensuite réglé de façon à ce que les 20 mL percolent en une heure, soit **0,33 mL min⁻¹**. Ces 20 mL reçus par la colonne de sol en une heure sont équivalents à une pluie intense (Guimont et al., 2005).

Une purge à l'air est effectuée à la fin de la percolation de façon à récupérer l'eau gravitaire qui serait restée piégée dans la macro-porosité. Cependant le taux d'humidité à la fin de la percolation est généralement légèrement supérieur à 100% de H_{CR} ($111 \pm 5\%$ de H_{CR}) ce qui signifie qu'il reste un peu d'eau gravitaire (à drainage lent) en plus de l'eau retenue par capillarité.

Deux aliquotes de 1 mL sont prélevées sur le percolat pour comptage de la radioactivité.

En fin de percolation les conduits en PTFE sont rincés avec du méthanol. Deux aliquotes de 1 mL de la solution de rinçage sont également prélevées pour comptage de la radioactivité.

2.5.2.2 Centrifugation

Après la percolation, les micro-colonnes sont centrifugées (Centrifugeuse Beckman Avanti™ J-25, rotor JA-18) afin d'évaluer les quantités de fluoranthène ou de produits de dégradation du fluoranthène présents dans **l'eau de porosité** (par opposition à l'eau libre ou gravitaire récupérée lors de la percolation). Les micro-colonnes sont soumises à deux centrifugations successives de force croissante.

³⁰ La quantité d'eau utilisée pour saturer le sol est prise en compte dans les 20 mL de volume d'eau percolée.

La première centrifugation est effectuée à **333 g pendant 5 min** pour récupérer l'eau de drainage lent ou faiblement retenue par les forces de capillarité. Elle permet de s'affranchir des éventuelles incertitudes introduites par la purge réalisée en fin de percolation et de pouvoir ainsi strictement comparer les résultats de la centrifugation suivante. Cette centrifugation ramène le **taux d'humidité à un peu moins de 100 % de la capacité au champ** (entre 90 et 103 % pour les sols A, A dopé et T, le sol B étant considéré à part).

La deuxième centrifugation est effectuée à **8316 g pendant 7 min** afin de récupérer l'eau plus fortement retenue dans la porosité. Cette force de centrifugation correspond à la force maximale que peut supporter le dispositif (colonne + flacon en verre). Cette centrifugation permet de récupérer une proportion importante de l'eau retenue par capillarité puisqu'elle ramène le taux d'humidité à environ **60 % de la capacité au champ** (entre 55 et 65 % selon les sols). L'eau restant dans le sol à l'issue de cette centrifugation correspond certainement à l'eau liée et éventuellement à une partie de l'eau capillaire la plus fortement retenue.

Par commodité, cette eau de centrifugation récupérée à 8316 g sera appelée **eau capillaire**, bien qu'une partie de l'eau capillaire au sens strict ait pu soit être récupérée lors de la première centrifugation soit être retenue dans le sol malgré la centrifugation.

2.5.2.3 Analyse de la polarité des résidus "entraînables" à l'eau

La mesure de la radioactivité recueillie dans les différents compartiments donne une indication sur le devenir du fluoranthène dans le système mais ne permet pas de dire s'il s'agit ou non de fluoranthène ou de produits de dégradation. Il a donc été procédé à des **extractions liquide/liquide avec du dichlorométhane** sur les percolats et sur les eaux de la deuxième centrifugation. L'extraction liquide/liquide avec du dichlorométhane permet de récupérer dans la phase organique les molécules apolaires présentes dans l'échantillon aqueux. Or le fluoranthène est une molécule apolaire et les produits de dégradation sont généralement polaires.

Un protocole d'extraction a été mis en place pour chacune des deux solutions à extraire et ces protocoles ont été adaptés aux petits volumes mis en jeu. Ils comprennent **trois cycles successifs d'agitation – décantation** (3 min d'agitation puis 9 min de décantation). Entre chaque cycle, la phase apolaire (qui correspond au dichlorométhane dans lequel sont venus s'ajouter les molécules apolaires de la solution aqueuse) est prélevée et un nouveau volume de dichlorométhane est ajouté pour le cycle suivant. Dans le cas des percolats, l'extraction se fait sur 17 ml de solution aqueuse avec 3 fois 10 ml de dichlorométhane dans des ampoules à décanter de 50 ml. Pour les eaux de percolation, l'extraction se fait sur un volume variant entre 0,56 et 0,70 mL avec 3 fois 400 µL de dichlorométhane dans le flacon de récupération. Le dichlorométhane est alors prélevé après chaque "étape d'agitation-décantation" à l'aide d'une seringue en verre munie d'une aiguille métallique. A la fin de l'extraction la radioactivité contenue dans les phases polaire et apolaire est analysée par comptage en scintillation liquide.

Un test préliminaire avec une solution de fluoranthène pur a été effectué afin de valider les protocoles. Le pourcentage de fluoranthène passé dans la phase apolaire est de $99,37 \pm 0,02$ et $99,3 \pm 0,1$ % pour

le protocole d'extraction des percolats et des eaux de centrifugation respectivement. On peut considérer que **tout le fluoranthène se retrouve dans la phase apolaire**. Concernant les produits de dégradation, ils sont généralement plus polaires que la molécule mère car la biodégradation du fluoranthène commence généralement par une oxydation suivie de l'ouverture d'un cycle aromatique (Kanaly et Harayama, 2000 ; Rehmann et al., 2001). Cette oxydation conduisant à la création de deux fonctions alcools (dihydrodiol) combinée à la perte d'un cycle aromatique augmente la polarité de la molécule. Cependant il n'est pas possible d'affirmer que tous les produits de dégradation restent dans la phase aqueuse lors de cette extraction liquide-liquide. Les pourcentages de résidus polaires obtenus avec cette technique correspondent donc à une estimation.

2.5.3 Résidus extractibles au solvant

Après l'étape de centrifugation, les colonnes de sol sont mises à sécher à l'air. Les 10 grammes de sol sont alors sortis de chaque colonne et concassés de façon à détruire un éventuel compactage dû à la force de centrifugation. Ils sont ensuite disposés dans des cellules ASE (Accelerated Solvent Extractor 200, DIONEX) en acier et mélangés à du sable de grosse granulométrie (200-1000 µm, rapport sol/sable : 1,25) afin d'éviter le colmatage de la cellule et permettre la diffusion du solvant dans le sol lors de l'extraction. **Deux extractions successives** sont réalisées. Chaque extraction se fait dans les conditions décrites au chapitre 2, avec un mélange **dichlorométhane/acétone** (50:50 v:v), à une **pression de 140 bars et une température de 100°C**. On récupère deux extraits contenant la fraction de résidus dits extractibles au solvant. Deux aliquotes de 1 mL sont prélevées pour comptage de la radioactivité. Les deux extraits sont ensuite réunis et évaporés afin de reprendre cette fraction extractible dans un solvant compatible avec l'analyse en HPLC, ici l'acétonitrile.

2.5.4 Résidus non-extractibles

Après extraction au solvant, le sol subit une combustion afin de quantifier la radioactivité correspondant aux résidus qui n'ont pas été extraits précédemment, ce sont les résidus non-extractibles. Une aliquote d'environ 450 mg du mélange sol/sable est déposée avec 150 mg de poudre de cellulose dans une nacelle en cellulose. Cette nacelle subit une **combustion complète sous flux d'oxygène** dans un Oxidizer (Model 307, Packard). Le $^{14}\text{CO}_2$ dégagé est piégé par un adsorbant chimique du CO_2 (CarboSorb, PerkinElmer) et est mélangé à un liquide scintillant (Permafluor, PerkinElmer) avant d'être compté par scintillation liquide.

2.5.5 Rinçage des micro-colonnes

Malgré la présence d'une feuille d'aluminium recouvrant les parois des micro-colonnes, des résidus s'adsorbent très probablement sur les parois lors de l'incubation et plus certainement encore lors de la percolation. Un rinçage des parois des colonnes ainsi que de la feuille d'aluminium a donc été effectué avec 2 mL d'acétone. Le volume de rinçage récupéré est ensuite mis à compter en scintillation liquide.

3 Résultats et discussion

Avant de présenter les résultats de l'expérience d'incubation en micro-colonnes, les résultats du processus de maturation de la matrice A dopée vont être présentés.

3.1 Maturation des HAP froids ajoutés au sol de cokerie A

Trois HAP (fluorène, phénanthrène et fluoranthène) ont été ajoutés à la matrice A, initialement dans le but d'obtenir une matrice présentant un niveau de concentration en HAP intermédiaire entre le sol A et le sol B. On a tenté de faire " vieillir " artificiellement ces HAP au sein de la matrice par une succession de cycles d'humectation / dessiccation, de façon à ce qu'ils présentent un comportement plus proche de HAP natifs que de HAP récemment ajoutés. Lors de ces cycles, une activité minéralisatrice de la microflore s'est manifestée par un dégagement de CO₂ (figure 40).

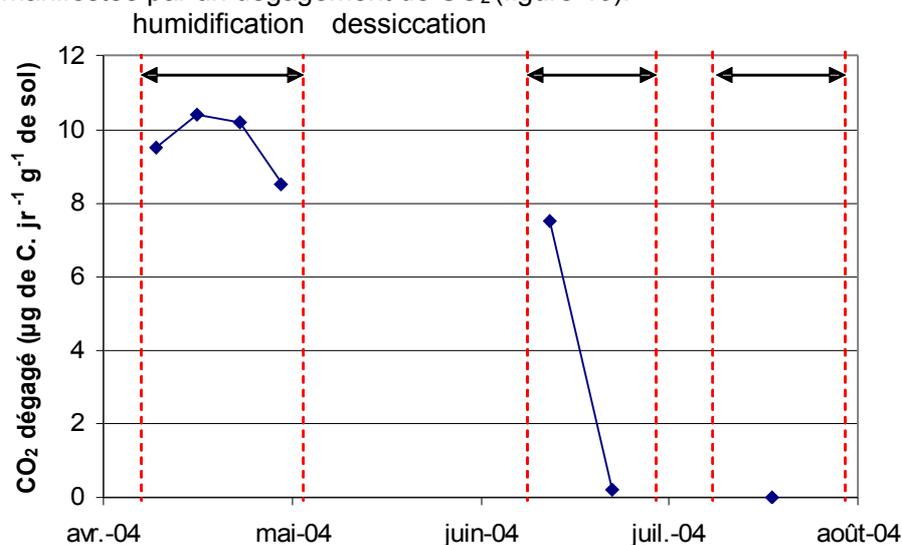


Figure 40 : Minéralisation du carbone organique par la matrice A dopée lors du processus de maturation (les doubles flèches indiquent les périodes d'humidification)

Le **taux de minéralisation** est d'environ **10 µg de C par jour et par gramme de sol** après la première humidification puis diminue très rapidement lors de la deuxième humidification pour être ensuite négligeable. La quantité totale de CO₂ dégagé correspond à 160 mg de carbone. De la matière organique a donc été dégradée et il semble raisonnable de supposer que ce sont les HAP ajoutés qui ont fourni une source de carbone facilement biodisponible. Si l'on compare les concentrations des trois HAP fluorène, phénanthrène, fluoranthène, dans la matrice A, dans la matrice A dopée avant maturation et après maturation (tableau 23), on constate que **100% du fluorène et du phénanthrène ajoutés et près de 50% du fluoranthène ajouté ne sont pas récupérés** par une extraction à l'ASE dans la matrice A dopée après maturation. Or cette quantité de HAP manquant correspond à environ 370 mg de carbone, valeur qui est supérieure à la quantité de carbone minéralisé (160 mg de C). La différence de quantité de HAP extractibles au solvant avant et après maturation ne peut pas être uniquement due à de la minéralisation ; les molécules de HAP ont pu être dégradées de façon incomplète, une partie a pu être piégée dans la matrice ou encore se volatiliser.

Concentrations (mg kg ⁻¹) HAP	Matrice A	Matrice A dopée avant maturation	Matrice A dopée après maturation
fluorène	16,70	196,70	0,00
phénanthrène	45,80	513,80	2,32
fluoranthène	30,17	312,17	143,29

Tableau 23 : Évolution des concentrations des HAP ajoutés dans la matrice A dopée

Une proportion des molécules ajoutées (au maximum un tiers du carbone ajouté) a donc été minéralisée tandis qu'une autre a été dégradée, séquestrée et/ou volatilisée. Parmi les trois HAP ajoutés, **seul le fluoranthène** est resté en partie dans le sol dans un **état extractible**. Cet état extractible correspond également à un état non biodisponible pour les micro-organismes de ce sol puisqu'il existe dans ce sol une microflore capable de dégrader spécifiquement le fluoranthène (chapitre 2, tableau 11). Il est donc probable que les molécules de fluoranthène extractibles au solvant après maturation soient fortement **adsorbées sur la matrice**, limitant ainsi leur biodégradation (Johnsen et al., 2005).

3.2 Activité de la microflore lors de l'incubation

3.2.1 Minéralisation du carbone organique des sols

Le dégagement de CO₂ (radioactif ou non) par les sols sert d'indicateur de l'activité minéralisatrice de la microflore. La figure 41 présente les taux de minéralisation du carbone organique au cours de l'incubation. Chaque point correspond à une moyenne sur l'ensemble des bocaux d'un même sol et les écarts-type sont représentés.

Tout d'abord la minéralisation du carbone organique dans les matrices ayant reçu un apport de ¹⁴C-fluoranthène ne diffère pas significativement de la minéralisation dans les matrices témoins, c'est à dire sans apport de ¹⁴C-fluoranthène (données non présentées). Cette observation indique que la méthode de contamination par ajout dans du méthanol ne modifie pas le niveau d'activité de la microflore. Le méthanol a, très certainement, été totalement volatilisé à la suite du traitement.

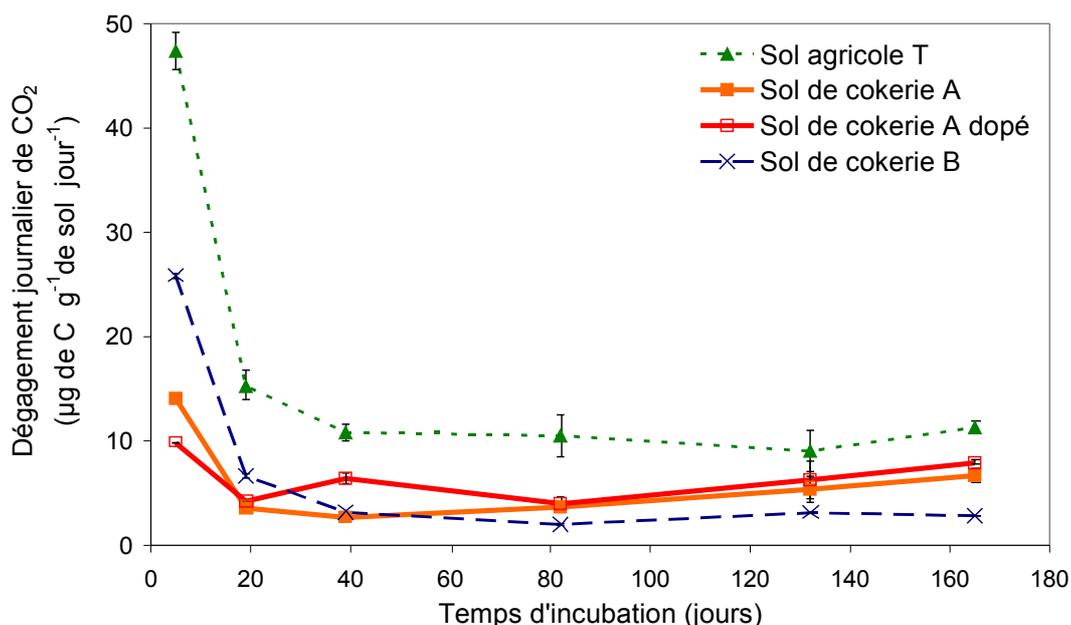


Figure 41 : Taux de minéralisation du carbone au cours de l'incubation

Toutes les matrices présentent une **microflore active** avec une activité de minéralisation importante dès les premiers jours. La microflore s'est donc ré-activée dans chaque sol dès la ré-humectation. Les taux de minéralisation diminuent ensuite rapidement jusqu'à un palier puis restent constants et non négligeables pendant toute la durée de l'incubation. Dans des expériences similaires d'incubation de sol agricole ou de cokerie (Saison, 2001 ; Amellal, 2004) l'activité de la microflore diminue généralement rapidement, entre 20 et 40 jours, et est négligeable après 120 jours. Cette **activité prolongée dans tous les sols** de notre étude peut être le résultat de **conditions expérimentales favorables aux micro-organismes**. Le **taux d'humidité de 100% de la capacité de rétention en eau** des sols semble favoriser l'activité dégradante des micro-organismes, ce qui est cohérent avec les résultats d'expériences d'incubation avec des sols agricoles dans lesquelles l'activité minéralisatrice était plus importante à 100% qu'à 50% de la capacité de rétention. De même la **température relativement élevée (30°C)** est également un facteur favorable (Sartoros et al., 2005). Le **sol agricole T** présente tout au long de l'expérience un **taux de minéralisation supérieur** aux autres matrices alors qu'il contient seulement 2 fois plus de carbone organique que le sol de cokerie A (COT de 1,14% pour T contre 0,5% pour A) et environ 7 fois moins que le sol de cokerie B (8,6 %). La quantité de carbone organique n'est donc pas un paramètre pertinent dans ce cas. La matière organique de ce sol agricole est certainement plus facilement dégradable que la matière organique anthropogénique des sols industriels. L'autre hypothèse possible concerne la **microflore** de ce sol agricole qui est **100 fois plus abondante** que dans la matrice A ($1,3 \cdot 10^8$ contre $1,4 \cdot 10^6$ UFC g⁻¹ de sol) et qui pourrait présenter une

plus grande efficacité de ses **systèmes enzymatiques**, moins spécialisés et **plus diversifiés** (Andreoni et al., 2004).

La **matrice de cokerie B** présente une activité minéralisatrice qui est limitée mais significative alors qu'aucune microflore cultivable n'avait pu être identifiée. On voit ici les limites des techniques de comptage en milieux de culture. Cette matrice présente certainement une **activité enzymatique plus faible** que le sol de cokerie A du fait de son niveau de contamination très élevé (Andreoni et al., 2004). Sa teneur élevée en carbone organique total (8,6%) pourrait compenser cette activité limitée en fournissant une plus grande quantité de substrats pour les micro-organismes que la matrice A, expliquant ainsi son taux de minéralisation globalement équivalent.

La **matrice de cokerie A brute et la matrice A dopée** présentent une activité minéralisatrice similaire. Excepté les points à 5 et 40 jours, les dégagements de CO₂ de ces deux matrices **ne diffèrent pas significativement**. L'ajout de HAP froids suivi de leur maturation ne semble donc pas avoir modifié significativement la quantité de carbone biodisponible. Les cycles d'humectation-dessiccation du processus de maturation ont en effet été poursuivis jusqu'à ce que la microflore du sol ne minéralise plus. Ainsi la source de carbone facilement disponible constituée par les HAP ajoutés a soit été entièrement consommée soit est devenue non biodisponible.

3.2.2 Minéralisation du ¹⁴C-fluoranthène

Le dégagement de ¹⁴CO₂ par les sols sert d'indicateur de la minéralisation du ¹⁴C-fluoranthène introduit. En toute rigueur, le dégagement de ¹⁴CO₂ provient de la minéralisation de la partie du fluoranthène qui contient le carbone radiomarqué et ne signifie donc pas que la molécule a été entièrement minéralisée. Il indique une dégradation de la molécule de ¹⁴C-fluoranthène libérant le carbone radiomarqué sous forme de ¹⁴CO₂.

La figure 42 présente le taux de minéralisation du carbone 14 au cours de l'incubation. Chaque point correspond à une moyenne sur l'ensemble des bocaux d'un même sol et les écarts-type sont représentés. La figure 43 présente la quantité totale de ¹⁴C-fluoranthène minéralisé au cours des 165 jours d'incubation. Les points expérimentaux proviennent des mesures réalisées avec les bocaux indicateurs (cf. page 171). Ces données sont représentatives de celles obtenues dans les bocaux contenant les colonnes "standards" mais les mesures plus rapprochées permettent de mieux suivre l'évolution de la minéralisation et les éventuels temps de latence. Chaque point correspond à une mesure.

Seules deux matrices, A dopée et T, présentent un dégagement journalier de $^{14}\text{CO}_2$ et donc un taux de

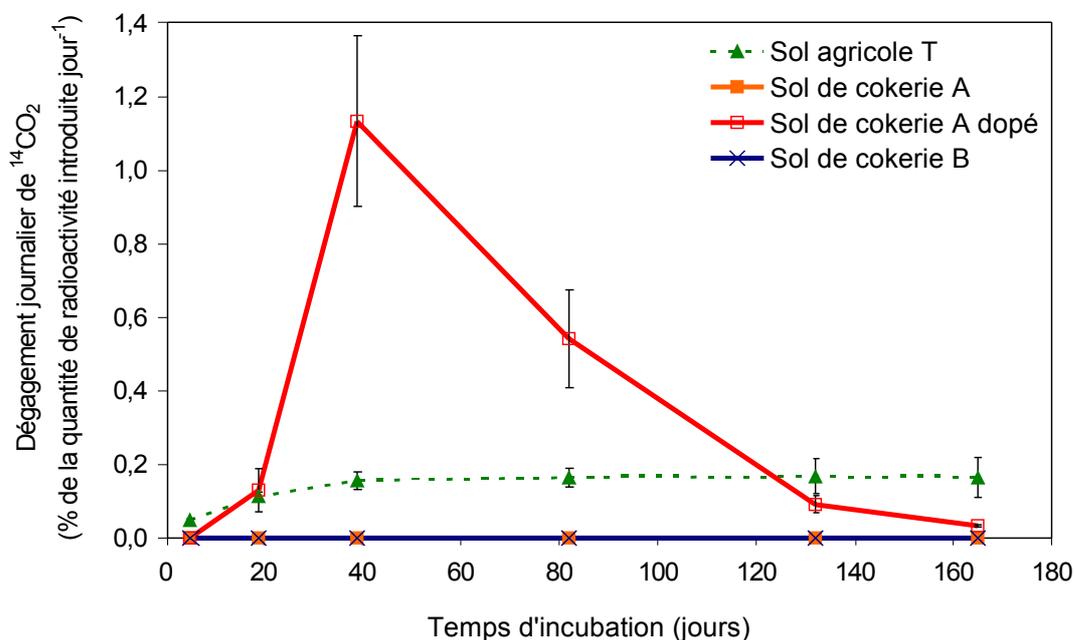


Figure 42 : Taux de minéralisation du carbone 14 au cours de l'incubation

minéralisation du ^{14}C -fluoranthène significatif (figures 42 et 43). La minéralisation observée dans la **matrice A dopée** est nettement supérieure à celle des autres matrices, avec un pic de minéralisation observé vers 40 jours (figure 42) et une **minéralisation d'environ 60% du ^{14}C -fluoranthène** introduit au bout de 165 jours d'incubation (figure 43a). Après le pic de minéralisation, le taux diminue rapidement.

La **matrice T** par contre présente un taux de minéralisation inférieur à la matrice A dopée mais constant à partir du 40^{ème} jour, ceci certainement en raison de sa **microflore diversifiée** qui peut dégrader le fluoranthène par métabolisme "fortuit" (Soulas et Lagacherie, 2001 ; Haws et al., 2006). La part de ^{14}C -fluoranthène minéralisé au bout de 165 jours dans ce sol agricole est d'environ 25% (figure 43a).

Concernant ces deux matrices A dopée et T, on observe une période de latence d'une quinzaine de jours dans le sol de cokerie A dopé alors qu'elle est quasi-inexistante dans le sol agricole T (figure 43a). Cette période de latence plus courte pour un sol agricole par rapport à un sol de cokerie a déjà été observée dans une expérience d'incubation similaire avec le phénanthrène (Saison, 2001). Cette **période de latence courte** dans le **sol agricole** est cohérente avec l'hypothèse que de **dégradation du fluoranthène par métabolisme fortuit** dans ce sol. En effet, dans ce type de métabolisme la faible spécificité de certaines enzymes est mise à profit pour participer à la dégradation d'autres molécules que leur substrat naturel. Ce processus implique une dégradation plus lente (Soulas et Lagacherie, 2001 ; Haws et al., 2006) mais plus rapidement opérationnelle qu'une **dégradation spécifique du HAP**, comme celle très certainement mise en place dans le **sol de cokerie A dopé**.

Cependant pour ce sol le temps de latence ne semble pas correspondre à la période de production des enzymes spécifiques. En effet, la figure 43b semble indiquer un départ immédiat de minéralisation du sol A dopé qui signifierait que les systèmes enzymatiques sont déjà opérationnels. Ils ont certainement été mis en place lors de la maturation de ce sol. Une **microflore dégradante est donc déjà présente** dans ce sol A dopé et le temps de latence plus important que dans le sol agricole s'expliquerait par la **compétition** qu'il existe entre la microflore dégradante spécifique et la microflore non spécifique. La croissance de la microflore spécifique ne peut démarrer que lorsque le substrat nécessaire au maintien de la microflore non spécifique (molécules organiques naturelles) devient moins biodisponible.

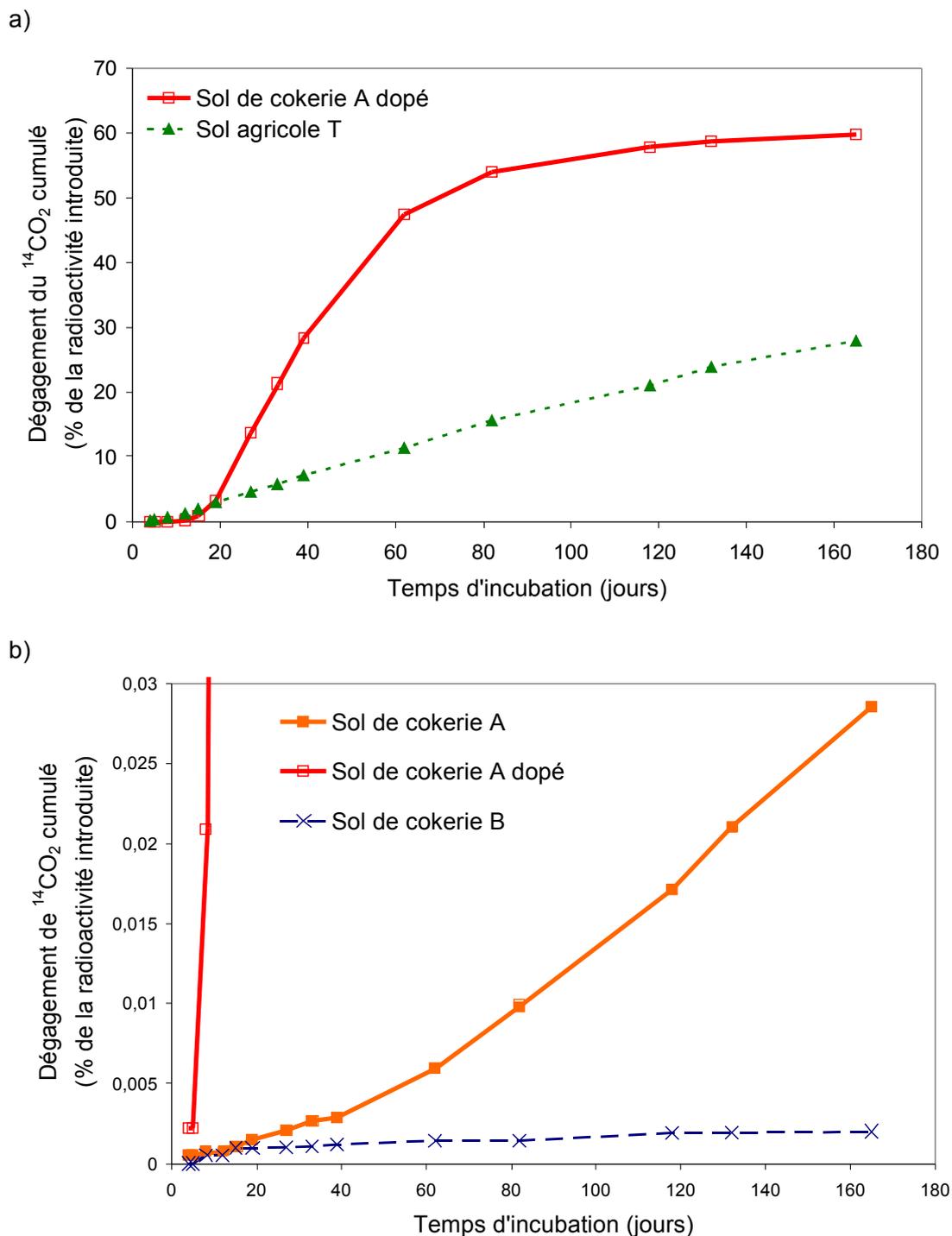


Figure 43 : Minéralisation du ^{14}C -fluoranthène au cours de l'incubation pour a) le sol de cokerie A dopé et le sol agricole et pour b) les sols de cokerie A et B

Les matrices de cokerie A et B présentent un taux de minéralisation très faible voire négligeable pour la matrice B. La minéralisation est légèrement mais significativement supérieure dans la matrice A par rapport à B (figure 43b). Cette différence peut être due à la très forte adsorption du fluoranthène sur la matrice B (chapitre 4) qui le rend moins disponible. Johnsen et al. précisent que dans les sols fortement contaminés, où les HAP sont typiquement présents sous la forme de " gouttes de goudron ", le faible rapport surface/volume limite l'accès des HAP aux bactéries (Johnsen et al.,

2005). La minéralisation négligeable du fluoranthène dans ce sol peut enfin également résulter d'un effet de compétition entre substrats organiques ou d'inhibition entre voies métaboliques (Bouchez et al., 1995), les micro-organismes préférant par exemple utiliser des substrats plus facilement biodégradables que ce HAP de 4 cycles aromatiques.

La **différence importante de minéralisation entre les matrices A brute et dopée** indique que l'ajout de HAP froids dans la matrice A a eu un effet **stimulant** sur la microflore de cette matrice. Lors de l'ajout de fluoranthène froid, les dégradeurs spécifiques du fluoranthène contenus dans cette matrice ont en effet pu être stimulés. Cette stimulation se traduit par un enrichissement sélectif des dégradeurs spécifiques par rapport aux autres micro-organismes et/ou par une augmentation de la production d'enzymes spécifiques (Semple et al., 2003), et donc par une **minéralisation du fluoranthène plus efficace**. Dans la suite du document cette matrice A dopée sera désignée **matrice A bio-stimulée**.

En résumé, le processus de maturation des HAP froids ajoutés à la matrice A a permis de bio-stimuler la microflore de cette matrice plutôt que de réellement augmenter sa teneur en HAP. On dispose ainsi dans cette expérience :

- d'une **matrice de cokerie bio-stimulée (A' ou A dopée)** qui minéralise efficacement le fluoranthène, ayant mis en place un **métabolisme spécifique**,
- de la même **matrice A** sans bio-stimulation qui ne présente qu'une très **faible activité minéralisatrice** du fluoranthène,
- d'une **matrice agricole T** avec une microflore diversifiée qui minéralise le fluoranthène **par métabolisme fortuit**, donc plus lentement et moins efficacement que la matrice A dopée,
- d'une **matrice de cokerie très polluée, B**, dans laquelle **l'activité enzymatique** de la microflore est certainement **inhibée** du fait de sa concentration importante en HAP.

3.3 Résidus présents dans la solution du sol

Le terme "résidus susceptibles de passer dans l'eau du sol" désigne l'ensemble des molécules radioactives, ¹⁴C-fluoranthène ou produits de dégradation, soit qui ont été entraînées par l'eau gravitaire, soit qui ont diffusé dans les eaux de porosité. Ces résidus sont présents respectivement dans les percolats et les eaux de centrifugation à la fin des différents temps d'incubation. L'analyse quantitative et qualitative des résidus présents dans les eaux de percolation peut donner une indication sur la quantité et la nature des résidus du fluoranthène qui sont susceptibles d'être entraînés lors d'une pluie intense vers les horizons plus profonds du sol. Elle permet également d'améliorer la compréhension des mécanismes de rétention de HAP dans les sols et en particulier d'envisager les échanges de matière possibles entre la surface des agrégats et l'eau immobile intra-agrégat.

Le fluoranthène est une molécule très hydrophobe et donc peu disposée à passer en solution aqueuse. Nous raisonnons donc ici avec des valeurs très faibles. A peine quelques pourcents de la radioactivité

introduite sont récupérés en solution (1% de la radioactivité introduite correspond à 0,12 µg de ¹⁴C-fluoranthène). Il faut garder à l'esprit que le fluoranthène utilisé est pur à 99,6% et il faut donc nuancer les interprétations qui concernent quelques dixièmes de pourcents de la radioactivité introduite. De plus, une proportion de la radioactivité introduite, plus ou moins importante selon les matrices (entre 0,02 et 1,2%, valeurs en annexe 5.2), a été récupérée par rinçage au solvant des colonnes (§ 2.5.5). La radioactivité récupérée lors de ce rinçage peut provenir soit du contact du sol avec la feuille d'aluminium, soit plus vraisemblablement du passage en solution et de la ré-adsorption sur les parois plastiques (lors de l'incubation ou de la percolation) de molécules de fluoranthène ou de produits de dégradation apolaires. La détermination exacte de la provenance de cette radioactivité n'étant pas possible, les ¹⁴C-résidus correspondant n'ont été ajoutés ni aux résidus des percolats ni à ceux extraits au solvant dans les résultats présentés ici. Par contre, l'annexe 5.2 présente les résultats de la radioactivité et de la fraction polaire dans les percolats lorsque ces résidus de rinçage sont ajoutés aux résidus des percolats. Cette modification se justifierait dans l'hypothèse la plus probable où ces résidus seraient passés en solution puis adsorbés sur les parois plastiques (donc apolaires) des colonnes. Ces résultats modifiés ne sont pas en contradiction avec les hypothèses formulées dans ce chapitre, elles semblent les renforcer au contraire.

3.3.1 Volumes recueillis

Les **volumes de solution** aqueuse recueillie lors de la percolation et de la centrifugation sont relativement constants et **identiques** pour toutes les matrices, **excepté la matrice B**, pour laquelle la quantité d'eau recueillie par centrifugation est plus faible, certainement en raison de la très grande **hydrophobicité** de cette matrice qui **limite la pénétration de l'eau** dans sa porosité.

Entre 18 et 20 mL de solution sont recueillis pour toutes les matrices lors de la percolation.

Lors la première centrifugation (à 333 g) les volumes recueillis sont très variables entre les matrices (entre 100 et 800 µL) et au sein d'une même matrice (coefficients de variation compris entre 20 et 34%). Ils sont généralement nuls pour la matrice B.

La deuxième centrifugation (à 8316 g) permet de récupérer environ 1,2 mL pour les matrices A, A bio-stimulée et T (coefficients de variation inférieurs à 5%) contre 0,2 mL environ pour la matrice B. Une partie de ce volume (500 µL) ou l'intégralité (pour le sol B) est utilisée pour le comptage de la radioactivité. Le reste (soit environ 700 µL) sert à estimer les parts des résidus polaires et apolaires dans la radioactivité récupérée dans l'eau capillaire des matrices A, A bio-stimulée et T. Le tableau 24 ci-dessous récapitule les moyennes sur les différents temps d'incubation des volumes de solution recueillie.

Matrices	Volumes (mL)	Percolats	Centrifugation 333g	Centrifugation 8316g
Sol de cokerie A		19,53 ± 0,13	0,24 ± 0,16	1,16 ± 0,03
Sol de cokerie A bio-stimulé		19,45 ± 0,30	0,32 ± 0,07	1,14 ± 0,02
Sol agricole T		19,35 ± 0,17	0,64 ± 0,22	1,15 ± 0,06
Sol de cokerie B		19,63 ± 0,53	0,01 ± 0,01	0,19 ± 0,18

Tableau 24 : Moyennes des volumes de percolats et eaux de centrifugation recueillis pour les différents temps d'incubation

3.3.2 Processus contrôlant le passage des ¹⁴C-résidus dans la solution du sol

La solution récupérée par la première centrifugation, qui correspond certainement à un mélange non défini d'eau à drainage lent et d'eau capillaire faiblement retenue, ne sera pas considérée ici (résultats en annexe 5.3). Cette centrifugation a en effet pour unique but de s'affranchir des éventuelles incertitudes introduites par la purge réalisée en fin de percolation et de pouvoir ainsi strictement comparer les résultats de la deuxième centrifugation pour les différentes matrices. La concentration en ¹⁴C-résidus contenus dans cette solution est du même ordre de grandeur que dans l'eau de la centrifugation plus rapide et la quantité de ¹⁴C-résidus est donc nettement inférieure puisque le volume est plus faible (tableau 24).

3.3.2.1 Résidus dans les percolats

La radioactivité retrouvée dans les percolats de la **matrice B** (figure 44) est **négligeable** puisqu'elle correspond à moins de 0,015% de la radioactivité introduite initialement.

La radioactivité récupérée dans les eaux de percolation de la **matrice A** est **faible** mais non négligeable (environ 0,2 %) et reste **constante** tout au long de l'incubation. La différence de quantité de ¹⁴C-résidus récupérés dans les percolats de ces deux matrices peut s'expliquer d'une part par minéralisation du ¹⁴C-fluoranthène légèrement plus importante dans la matrice A puisque cette minéralisation conduit à la formation de molécules plus polaires que le fluoranthène et donc plus susceptibles de passer en phase aqueuse. Mais la principale explication vient certainement de la très **forte adsorption du fluoranthène sur la matrice B**. Cette forte adsorption déplace l'équilibre entre les deux états du fluoranthène adsorbé/en solution vers l'état adsorbé, diminuant ainsi la concentration du fluoranthène en solution. Cet effet est nettement plus marqué dans la matrice B que dans la matrice A puisque son coefficient de partage normalisé, K_{OC} , est près de 10 fois supérieur (chapitre 4 § 3.1.4). Dans les matrices présentant une **minéralisation** du ¹⁴C-fluoranthène **faible ou négligeable**, le **passage des ¹⁴C-résidus dans la solution du sol** semble donc essentiellement **contrôlé par les processus d'adsorption** sur la matrice solide. Ces processus d'adsorption limitent à la fois le passage en solution du fluoranthène et sa biodégradation, donc sa transformation en produits plus polaires et plus solubles.

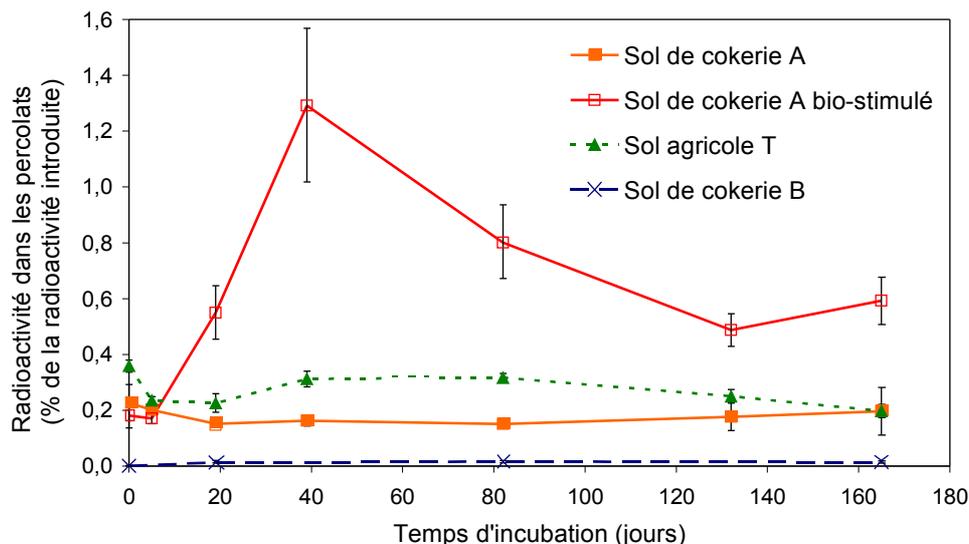


Figure 44 : Évolution du pourcentage de radioactivité retrouvée dans les percolats avec le temps d'incubation (moyennes et écart-type sur trois réplicats)

Concernant les deux matrices présentant une minéralisation du ^{14}C -fluoranthène non négligeable, soient le **sol de cokerie A bio-stimulé** et le **sol agricole T** (figure 43), on voit se succéder au cours de l'incubation **plusieurs phases**.

Au **tout début de l'incubation** ($t=0$ jours), avant que la microflore ait eu le temps de transformer le ^{14}C -fluoranthène, le processus contrôlant le passage des résidus dans les percolats est **l'adsorption**. En effet, la concentration en ^{14}C -fluoranthène dans les percolats à $t=0$ jour (figure 44) varie dans le sens inverse des coefficients d'adsorption :

$$\text{sol B} < \text{sol A brut} = \text{sol A bio-stimulée} < \text{sol T.}$$

La prépondérance des phénomènes d'adsorption dans le passage de HAP dans les percolats en tout début d'incubation a également été observée dans des expériences d'incubations similaires avec le phénanthrène (Amellal, 2004), avec l'antracène (Kästner et al., 1999) et avec le pyrène (Macleod et Semple, 2003).

Ensuite la **dégradation du ^{14}C -fluoranthène** se met en place et en transformant le fluoranthène en molécules plus polaires (Johnsen et al., 2005) donc plus solubles, elle contribuerait à **contrôler le passage des résidus dans l'eau**. Il existe en effet pour ces deux matrices une **corrélation temporelle** entre l'évolution des quantités de résidus présents dans les percolats (figure 44) et le taux de carbone 14 minéralisé (figure 42). Cette corrélation est plus visible dans la matrice A bio-stimulée puisque, dans les percolats de cette matrice, un pic de résidus apparaît à 40 jours d'incubation au même moment que le pic de dégagement de $^{14}\text{CO}_2$.

3.3.2.2 Résidus dans l'eau capillaire

L'augmentation de la quantité de résidus récupérés dans l'eau capillaire dans les matrices A bio-stimulée et T (figure 45) apparaît corrélée temporellement à l'augmentation de la quantité de résidus

présents dans les percolats (figure 44) et donc également à l'augmentation du dégagement de $^{14}\text{CO}_2$ (figure 42). Toutes ces variables atteignent leur maximum vers le 40^{ème} jour d'incubation.

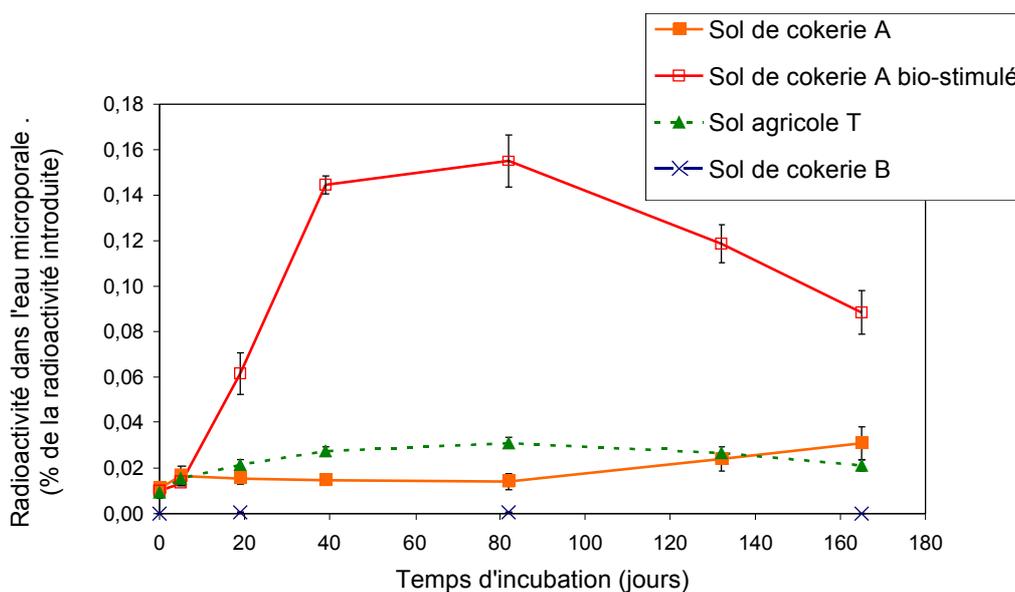


Figure 45 : Évolution du pourcentage de radioactivité retrouvée dans l'eau capillaire avec le temps d'incubation (moyennes et écart-type sur trois réplicats)

Ces similitudes entre l'évolution des ^{14}C -résidus dans les percolats et dans l'eau capillaire peuvent traduire l'existence de **transferts diffusifs de ^{14}C -résidus** entre le compartiment **intra-agrégat** (porosité fine) et le compartiment **inter-agrégat** (porosité de drainage). Le scénario le plus probable pour expliquer ces corrélations est que les ^{14}C -résidus qui diffusent vers la porosité fine sont majoritairement des produits de dégradation du ^{14}C -fluoranthène. La biodégradation transforme généralement la molécule mère en composé plus polaires (Johnsen et al., 2005) et donc plus solubles et plus susceptibles de diffuser dans l'eau immobile. L'**hypothèse à la base** de ce " scénario " est donc que les **résidus retrouvés dans les percolats et surtout dans l'eau capillaire sont essentiellement des produits de dégradation du ^{14}C -fluoranthène.**

La diffusion de molécules aussi hydrophobes que le fluoranthène est rarement un processus prépondérant dans le devenir de la molécule lorsque celle-ci est également soumise à des processus de sorption ou de biodégradation. De nombreuses études démontrent que la diffusion du phénanthrène et du benzo[a]pyrène dans la porosité fine de matrices crayeuses (Jayr, 2001) comme dans celles de sols à teneur en COT comprises entre 0,8 et 6% (Saison, 2001 ; Amellal, 2004) est très limitée par gêne stérique et/ou par leur hydrophobicité. Quelques auteurs cependant supposent l'existence d'une diffusion des HAP au sein de la microporosité des sols à partir d'expériences sur des sorbants modèles (Nam et Alexander, 1998) ou suite à l'adéquation de résultats expérimentaux avec un modèle de diffusion " macro-mésopores " (Shor et al., 2003a). Mais ces résultats ne concernent que des HAP peu

hydrophobes (respectivement pour les deux études citées : phénanthrène et HAP à $\log K_{OW} < 6$) et des sorbants à teneur en MO élevée.

La diffusion du fluoranthène dans la porosité ne peut pas être totalement écartée avec nos seuls résultats mais elle est très certainement moins importante que la diffusion des produits de dégradation. Ainsi **l'hypothèse d'une diffusion majoritaire des produits de dégradation du fluoranthène de l'extérieur vers l'intérieur de l'agrégat** est privilégiée dans ce travail. Cette hypothèse implique que les résidus présents **dans la porosité fine ou capillaire** sont majoritairement des **produits de dégradation polaires** du ^{14}C -fluoranthène. C'est ce qui va être vérifié dans le paragraphe suivant.

3.3.3 Polarité des résidus dans la solution du sol

Les **contributions relatives du fluoranthène et de ses produits de dégradation** à la radioactivité retrouvée dans les solutions aqueuses (percolats et eaux capillaires) peuvent être distinguées en supposant que le fluoranthène est retrouvé uniquement dans la fraction apolaire (validé par le test préalable § 2.5.2.3) et que les produits de dégradation contribuent majoritairement à la fraction polaire. Il faut cependant garder à l'esprit que, dans les premières étapes de la dégradation du fluoranthène, lorsque un des quatre cycles aromatiques a été ouvert, les produits de dégradation formés sont encore relativement apolaires (figure 6 du chapitre 1). Ils peuvent donc contribuer pour partie à la fraction apolaire. Les figures 46 et 47 ci-dessous présentent respectivement l'évolution au cours de l'incubation du pourcentage de résidus polaires dans les percolats et les eaux capillaires.

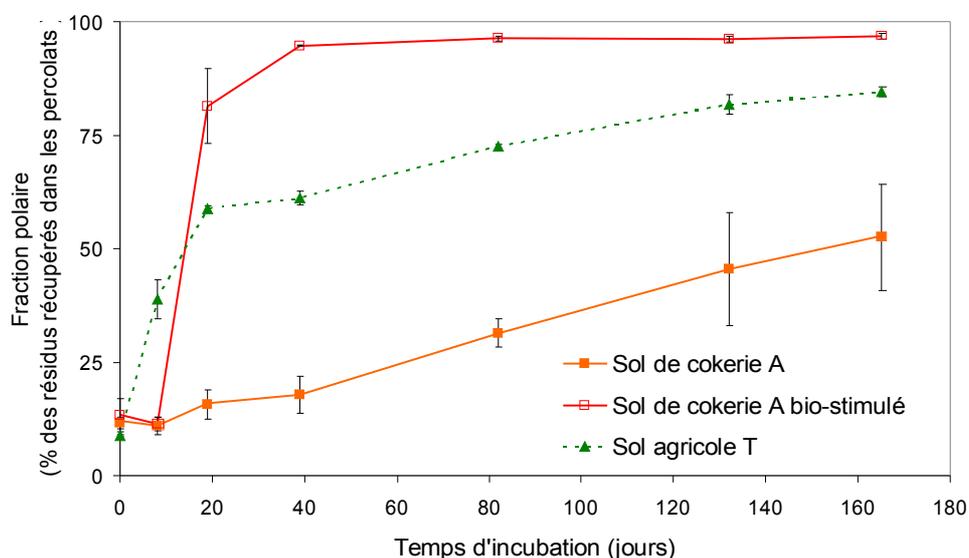


Figure 46 : Évolution de la fraction polaire retrouvée dans les percolats au cours de l'incubation (moyennes et écart-type sur trois réplicats)

On observe pour les deux **matrices A bio-stimulée et T** qui minéralisent le ^{14}C -fluoranthène une augmentation de la polarité des résidus dans les percolats au cours de l'incubation. Le début de cette augmentation coïncide avec la mise en route de la minéralisation du ^{14}C -fluoranthène (figure 43a).

Ainsi, dès que des produits de dégradation sont formés dans ces matrices, ils constituent plus de 50% des ¹⁴C-résidus retrouvés dans les percolats.

Pour ces deux matrices aux différents temps d'incubation, on retrouve environ la même proportion de résidus polaires dans l'eau capillaire que dans les percolats (figure 47). Ces observations confirment l'hypothèse que dans les matrices où la **dégradation du ¹⁴C-fluoranthène** est importante, elle **contrôle le passage des ¹⁴C-résidus en solution** en les transformant en produits plus polaires, qui était notre hypothèse de départ. Cependant ces résultats ne permettent pas de démontrer la diffusion majoritaire des produits de dégradation vers la porosité fine.

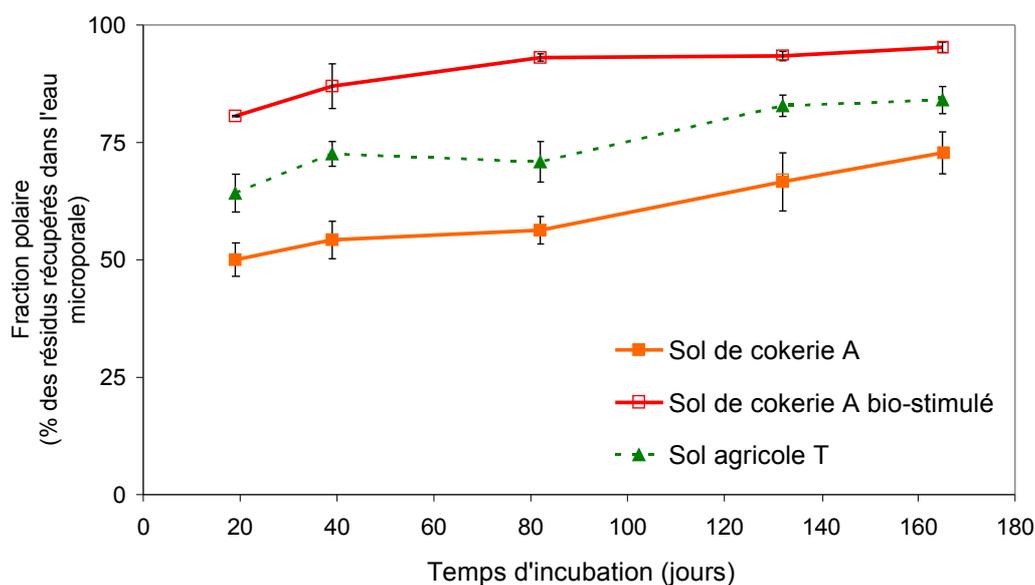


Figure 47 : Évolution au cours de l'incubation de la polarité des résidus récupérés dans l'eau capillaire (moyennes et écart-type sur trois réplicats)

Si l'on considère maintenant la **matrice A**, la proportion faible (inférieure à 35%) de résidus polaires dans les percolats de cette matrice dans la première moitié de l'incubation (jusqu'à 80 jours) indique la **présence majoritaire de fluoranthène** (ou de produits de dégradation apolaires). L'augmentation lente mais régulière de la polarité des résidus dans les percolats (figure 46) rappelle également l'allure de la courbe de minéralisation du ¹⁴C-fluoranthène dans cette matrice (figure 43b). Cependant, contrairement aux matrices A bio-stimulée et T, la polarité des résidus dans l'eau capillaire n'est pas équivalente à celle des résidus dans les percolats. On observe une **augmentation significative de la polarité des résidus entre l'extérieur et l'intérieur des agrégats** de cette matrice A. Si on suppose alors que le fluoranthène peut migrer vers la porosité fine, la seule explication possible de la polarité plus importante des résidus dans l'eau immobile est que le fluoranthène s'adsorbe plus fortement sur les parois des pores fins que sur les surfaces des agrégats de la matrice A. Dans la matrice A bio-stimulée, ce phénomène devrait être également visible puisque les deux matrices A et A bio-stimulée

ne diffèrent essentiellement que par leur microflore. Or la polarité des résidus récupérés dans l'eau capillaire de la matrice A bio-stimulée n'est pas significativement différente de celle observée dans les percolats. La migration du fluoranthène vers la porosité fine est donc peu probable et de toute façon négligeable devant la diffusion des produits de dégradation.

Enfin, si les résultats de la **matrice B** ne confirment pas cette hypothèse de diffusion majoritaire des produits de dégradation vers la porosité fine, ils ne l'infirmement pas non plus. Dans cette matrice très polluée, nous avons vu (figures 44 et 45) que la quantité de ¹⁴C-résidus récupérés dans la solution du sol était négligeable. Cette trop faible quantité biaise les résultats de polarité des résidus en surestimant la fraction polaire (résultats non présentés).

Pour résumer :

La **capacité d'un sol à dégrader le ¹⁴C-fluoranthène** est le paramètre principal **déterminant la répartition de ses résidus entre la solution du sol et la matrice solide**. Si la minéralisation du fluoranthène est inexistante ou **faible**, le passage en solution de ce composé très hydrophobe est contrôlé par son **affinité pour la matrice solide**. Lorsque la minéralisation du fluoranthène est **importante**, la quantité de résidus retrouvés en solution augmente et ce sont essentiellement des **produits de dégradation polaires**. Le passage du fluoranthène en tant que molécule mère dans la solution du sol est certainement toujours contrôlé par les processus d'adsorption mais sa contribution aux résidus en solution est négligeable face aux produits de dégradation, plus solubles.

D'autre part, il semble exister dans les sols agricole et industriels présentant une pollution modérée ($\Sigma 16 \text{ HAP} < \text{quelques g kg}^{-1}$) une possibilité **de migration des produits de dégradation du fluoranthène de la surface vers l'intérieur des agrégats**. La molécule mère, le **fluoranthène**, semble être nettement moins présente au sein de la porosité qu'en surface des agrégats. Sa **diffusion au sein de la porosité**, si elle n'est pas impossible, semble beaucoup **plus difficile** que pour les produits de dégradation, plus polaires.

3.4 Résidus extractibles au solvant

L'extraction de HAP d'un sol est généralement réalisée pour l'un ou l'autre des deux objectifs suivant : mesure de la concentration totale en HAP " froids " d'un sol, ou évaluation de la quantité de HAP faiblement retenus dans un sol et susceptibles d'être bio-disponibles (Semple et al., 2003). Si une technique d'extraction la plus efficace possible doit être employée dans le premier cas, des techniques plus " douces " ou moins agressives sont employées dans le second (Thiele-Bruhn et Brümmer, 2004). Dans le cadre de cette expérience d'incubation, l'étape d'extraction n'a pas pour objectif de réellement évaluer une fraction biodisponible mais plutôt **d'extraire le maximum de HAP possible par une méthode physico-chimique**.

Les résidus extractibles correspondent au **fluoranthène ou à ses produits de dégradation qui ont été récupérés lors de deux extractions successives** avec un mélange dichlorométhane:acétone, à température et pression élevées. La méthode employée est la même que celle utilisée pour analyser la teneur en HAP des matrices d'étude. La figure 48 présente l'évolution du pourcentage de résidus extraits au solvant au cours de l'incubation.

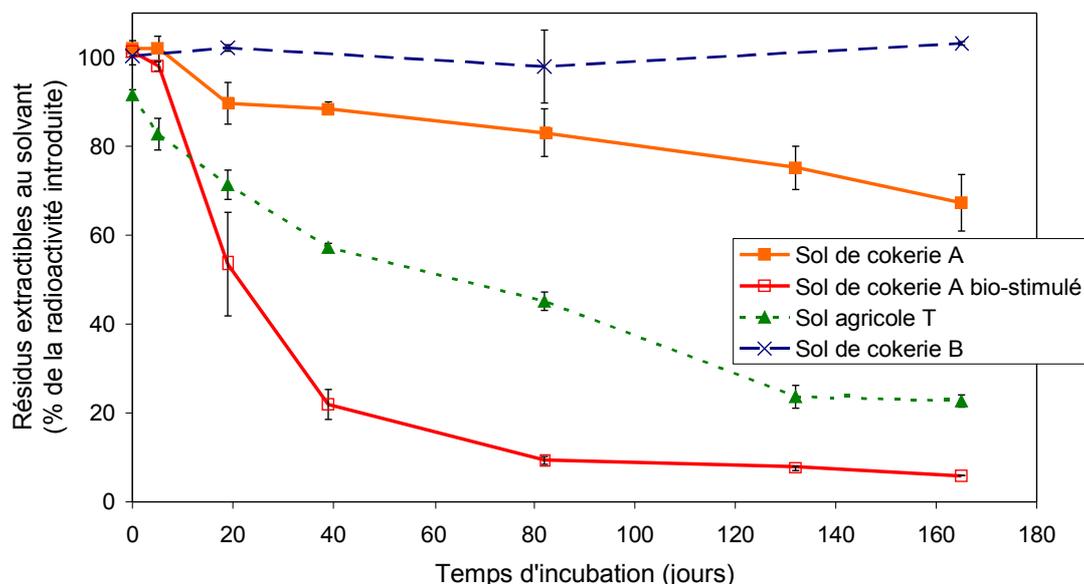


Figure 48 : Évolution du pourcentage de résidus extractibles au solvant au cours de l'incubation (moyennes et écart-type sur trois réplicats)

Le **sol de cokerie B** se démarque des autres matrices avec un pourcentage de ^{14}C -résidus extractibles qui ne **diminue pas** avec le temps d'incubation et qui reste de l'ordre de 100%. Nous avons vu que la microflore de ce sol de cokerie B ne minéralise pas le fluoranthène (figure 43b). Cependant l'analyse des chromatogrammes en détection de radioactivité des extraits ASE des colonnes de " contrôle " (non percolées et non centrifugées) de cette matrice indique qu'il existe des résidus de fluoranthène dans les extraits, sous une autre forme que la molécule de fluoranthène. En effet un pic très marqué (environ 15% de la radioactivité) est élué avant le pic de fluoranthène (figure 49).

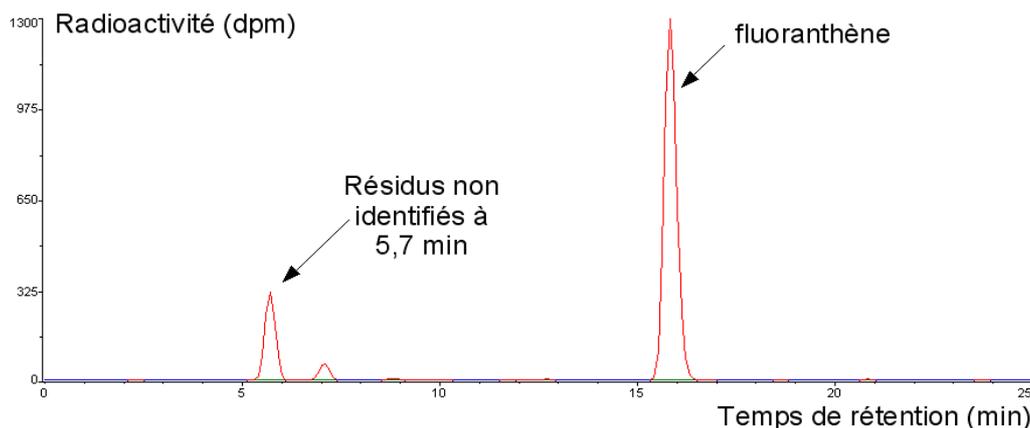


Figure 49 : Chromatogramme HPLC avec détection de radioactivité de l'extrait ASE d'une colonne de contrôle du sol de cokerie B après 19 jours d'incubation

Ce pic n'est pas observé dans le chromatogramme équivalent pour les colonnes standards. Il n'est pas observé non plus pour l'extrait à t=0 jours d'incubation dans lequel 97,4% des résidus sont du fluoranthène (tableaux en annexe 5.4).

L'absence de détection de minéralisation du fluoranthène dans cette matrice n'exclut pas l'**existence d'une biodégradation du fluoranthène sans qu'il y ait production de $^{14}\text{CO}_2$** . L'hypothèse qu'un **métabolite du fluoranthène plus polaire** (donc élué plus rapidement que ce dernier) corresponde à 15% de la radioactivité détectée dans l'extrait ne peut pas être écartée. Son absence dans les extraits des colonnes standards s'explique par son possible entraînement dans les percolats. Mais les résultats d'analyse des ^{14}C -résidus dans les percolats ne confirment pas cette thèse (pourcentage de radioactivité nettement inférieur à 15% dans les percolats). De plus cela supposerait l'existence d'une voie métabolique très particulière dans ce sol de cokerie B comparé aux autres sols où un tel pic n'est pas observé, ce qui est peu probable.

L'autre hypothèse est l'existence d'une **association du fluoranthène avec une molécule organique amphiphile**, produite par la dégradation de la MO endogène. Le fluoranthène s'adsorberait sur sa partie apolaire et l'existence d'une partie polaire sur cette molécule expliquerait son élution rapide. Mais là encore l'absence de ce pic de radioactivité dans les colonnes standards est difficile à justifier. Si on suppose à nouveau l'entraînement de cette molécule dans les percolats, on aurait dû observer dans les percolats une teneur en ^{14}C -résidus beaucoup plus élevée.

Dans les autres matrices, la fraction ^{14}C -extractible diminue significativement avec le temps d'incubation. A la fin de l'incubation (165 jours) la quantité de résidus extractibles de la matrice de cokerie A a diminué de 35%. La diminution la plus marquée intervient dans la **matrice A bio-stimulée** qui présente une **réduction de ses résidus extractibles de 50% en 20 jours** (et de 94% en 165 jours), alors qu'il faut attendre environ **70 jours** pour observer une diminution dans les mêmes proportions dans le **sol agricole T** (et réduction de 76% en 165 jours).

L'extractibilité des résidus dépend fortement des caractéristiques du système comme la nature de la molécule (Shor et al., 2003a), les propriétés du sol (Chung et Alexander, 2002) et en particulier la

teneur et nature de la MO (Semple et al., 2003), l'activité biologique des sols (Macleod et Semple, 2003) et des paramètres expérimentaux d'incubation (température, teneur en eau, aération...) et d'extraction. Il est donc difficile de comparer nos résultats à ceux de la littérature, d'autant plus que, à notre connaissance, très peu d'études de ce type ont été réalisées avec le fluoranthène (Richnow et al., 1997 ; Käckér et al., 2002). Néanmoins, dans des conditions expérimentales proches, Käckér et al. observent un pourcentage de résidus de fluoranthène extractibles d'environ 45% après 110 jours d'incubation dans un sol rural non contaminé mélangé à du compost. Le sol agricole T, faiblement contaminé en HAP, présente une extractibilité des ^{14}C -résidus à 110 jours d'incubation similaire (d'environ 35%).

Les **^{14}C -résidus extractibles au solvant** et non entraînés à l'eau correspondent à toutes les **molécules qui sont exclues, de par leur nature apolaire, de la solution du sol** et qui sont donc certainement **adsorbées sur les surfaces des agrégats** selon un équilibre défini par le K_d . Cette hypothèse est confirmée par l'analyse HPLC des ^{14}C -résidus récupérés dans les extraits. Ils correspondent à plus de 92% à des molécules du HAP parent, le ^{14}C -fluoranthène, excepté pour la matrice A bio-stimulée (tableau en annexe 5.4). Dans les extraits de cette matrice la part du fluoranthène diminue avec le temps d'incubation et passe de 99% en début d'incubation à environ 50% en fin d'incubation. Les produits de dégradation formés sont élués après le pic de fluoranthène (figure 50), ils sont donc certainement plus apolaires ou associés (co-élus) à des molécules organiques apolaires et/ou de volume moléculaire élevé. Dans le premier cas, ces composés pourraient correspondre à des produits **de condensation du fluoranthène**. La formation de produits de condensation a également été envisagée dans des expériences avec le phénanthrène (Saison, 2001) et l'anthracène (Kästner et al., 1999). Dans ce dernier cas, les auteurs ont observé des réactions de polymérisation de métabolites. La polymérisation semble également possible sans intervention de processus biologiques mais sous l'effet de la chaleur puisque Karimi-Loftabad (Karimi-Loftabad et al., 1996) ont identifié du bi-anthracène dans un sol ayant été séché à 140°C.

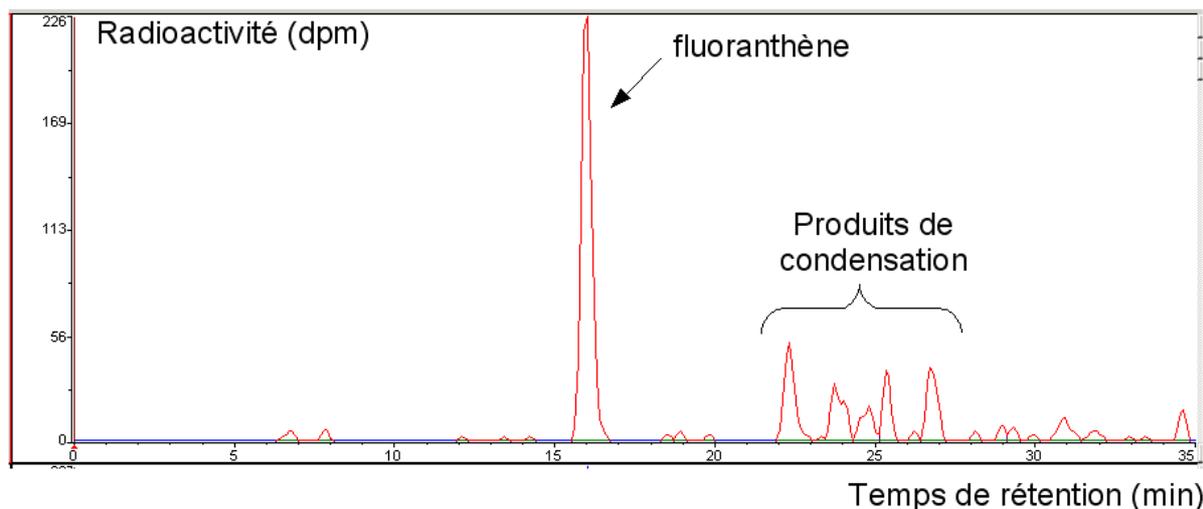


Figure 50 : Chromatogramme HPLC avec détection de radioactivité de l'extrait ASE de la matrice A bio-stimulée après 165 jours d'incubation. Les produits de condensation, non identifiés, seraient des produits apolaires, issu du fluoranthène, peut-être par polymérisation de métabolites.

La diminution de la quantité de résidus extractibles dans le sol agricole est plus lente et plus régulière que dans le sol de cokerie bio-stimulé. Ce "schéma" — évolution lente et régulière pour le sol agricole et évolution très rapide au début puis plus lente pour le sol de cokerie A bio-stimulée — revient régulièrement dans les résultats. Il a en effet déjà été observé pour la **minéralisation du ^{14}C -fluoranthène** (figure 43a) et le pourcentage de **résidus polaires retrouvés dans les percolats** (figure 46). Ces deux dernières variables présentent un lien évident entre elles. En effet, lors de la dégradation du fluoranthène des résidus plus polaires sont produits. Ces résidus passent ensuite dans la solution du sol et sont retrouvés dans les percolats. Le lien avec la **diminution de la fraction de résidus extractibles** semble moins évident à première vue. Une explication de cette évolution similaire (mais inversée) avec la minéralisation du ^{14}C -fluoranthène est que **les résidus minéralisés ne sont plus disponibles pour l'extraction** puisqu'ils sont transformés en $^{14}\text{CO}_2$. Ainsi après le pic de minéralisation de la matrice A bio-stimulée à 40 jours d'incubation, il ne reste plus que 20% de la radioactivité introduite initialement qui est extractible. Mais toujours après 40 jours d'incubation, "seulement" 30% du ^{14}C -fluoranthène introduit a été minéralisé, il reste en théorie 70% de ^{14}C -résidus dans le système. La **minéralisation seule n'explique pas la diminution d'extractibilité** et les ^{14}C -résidus retrouvés dans la solution du sol ne représentent au maximum que 1,5% de la radioactivité introduite. Après la minéralisation, l'entraînement à l'eau, le passage dans l'eau capillaire et l'adsorption sur les surfaces des agrégats, il reste une dernière possibilité dans le devenir des résidus du ^{14}C -fluoranthène : le **transfert vers le compartiment non-extractible**. La diminution de la fraction extractible est ainsi liée à l'augmentation du compartiment non-extractible. Cette diminution intègre les éventuelles pertes globales de la radioactivité dans le système liées au protocole expérimental.

3.5 Résidus non-extractibles

Les résidus non-extractibles correspondent au **fluoranthène ou à ses produits de dégradation qui restent dans la matrice à l'issue de la série de traitements ; percolation, centrifugation et extraction au solvant**. Ils sont quantifiés par combustion du sol sous flux d'oxygène. Nous avons vu dans le paragraphe précédent que le protocole d'extraction au solvant choisi correspond à une extraction efficace puisqu'elle s'opère à haute pression et haute température. La moyenne des rendements d'extraction sur les 4 matrices à t_0 est de $100 \pm 6\%$ pour le fluoranthène ajouté. Une conséquence voulue de ce choix est d'avoir l'assurance que **les HAP qui ne sont pas extraits sont en principe très fortement retenus** dans la matrice. Cette fraction de HAP dits " non-extractibles " n'est non seulement ni entraînable à l'eau, ni disponible pour les organismes vivants au temps " t " de l'extraction, mais va vraisemblablement rester exclue de ces deux compartiments (solution du sol et biota) pour un " certain " temps.

On observe (figure 51) pour la terre de cokerie A bio-stimulée et le sol agricole T, une augmentation rapide puis une stabilisation du pourcentage de résidus non-extractibles. Dans le cas de la matrice de cokerie A bio-stimulée, cette stabilisation est suivie d'une légère diminution (non significative, $p < 0,05$). Elle atteint plus de 40% du fluoranthène ajouté après 165 jours d'incubation. Les matrices de cokerie A et B présentent des fractions non-extractibles beaucoup plus faibles (2,6 et 0,5% en fin d'incubation) avec une augmentation significative au cours de l'incubation pour la matrice A. Ainsi, ce sont les matrices qui minéralisent bien le ^{14}C -fluoranthène qui présentent une fraction de résidus non-extractibles importante, supérieure à 10% (figure 51).

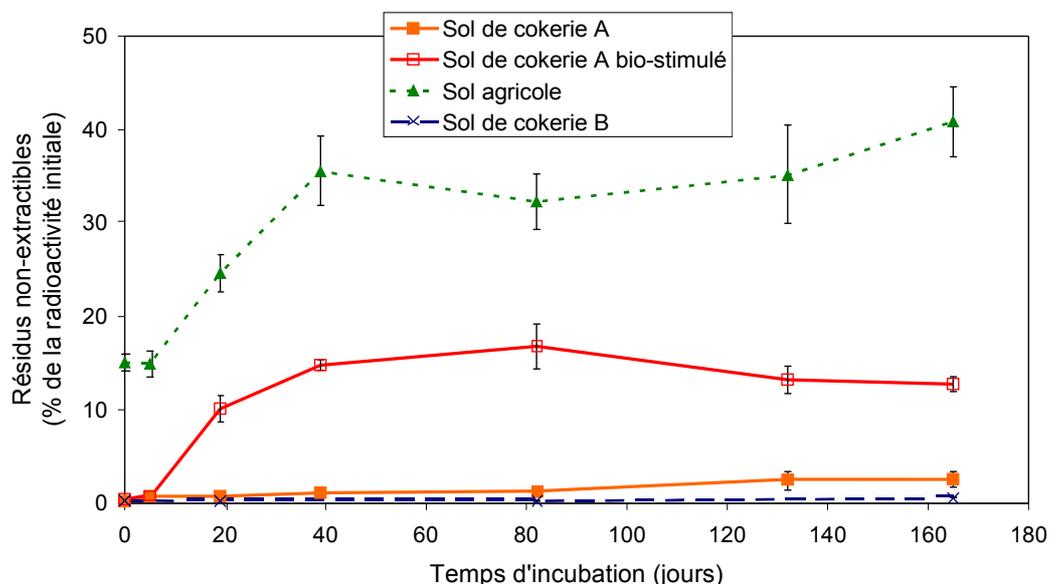


Figure 51 : Évolution du pourcentage des résidus non-extractibles au cours de l'incubation (moyennes et écart-type sur trois réplicats)

La **fraction non-extractible au tout début de l'incubation est non nulle pour la matrice agricole T**. Ce phénomène pourrait être dû au **mode de contamination** par la molécule radiomarquée. Le solvant qui est utilisé pour la solubilisation du fluoranthène (dans notre cas, le méthanol) pourrait pour partie **pénétrer dans la porosité du sol sec sous l'effet de l'invasion capillaire** et ainsi entraîner la molécule. Cette pénétration dans la porosité pourrait être plus difficile dans les sols de cokerie de notre étude du fait de la présence de surfaces hydrophobes ou d'une porosité moins développée. Ce phénomène a déjà été observé dans des sols agricoles par Kästner et al. (1999) qui apportaient de l'anthracène dans de l'éthyl-acétate, et par Amellal (2004) qui apportait du phénanthrène dans du méthanol. Cependant Saison (2001) a observé un pourcentage de 10 à 20% de résidus non-extractibles en tout début d'incubation après apport de phénanthrène et de benzo(a)pyrène avec de l'acétonitrile dans des sols agricoles mais également dans des sols de cokerie. Une autre hypothèse pouvant expliquer cette fraction de résidus non-extractibles non nulle à t=0 est une extraction moins efficace des résidus contenus dans le sol agricole. En raison de sa structure particulière, beaucoup plus argileuse, ce sol pourrait s'être plus compacté que les autres sous l'effet de pressions et températures élevées lors de l'extraction ASE (malgré la présence de sable) diminuant ainsi l'efficacité de cette dernière.

Nous avons vu que la minéralisation du ^{14}C -fluoranthène intervenait directement dans la diminution de la quantité de résidus extractibles. Le lien entre la formation de résidus non-extractibles avec la minéralisation du ^{14}C -fluoranthène semble moins évident. La formation de ces résidus est plus importante dans les matrices A bio-stimulée et T qui minéralisent le fluoranthène mais le sol agricole présente une proportion de résidus non-extractibles plus importante alors que son activité minéralisatrice est plus faible.

Les mécanismes les plus fréquemment cités pour expliquer l'augmentation de la fraction non-extractible de résidus de HAP dans les sols sont :

- la **sorption (absorption / partition) dans le réseau macromoléculaire de la Matière Organique** (Hatzinger et Alexander, 1995 ; Xing et Pignatello, 1997 ; Pignatello, 1998 ; Macleod et Semple, 2003 ; Semple et al., 2003),
- la **diffusion et le piégeage dans la microporosité des agrégats de sol** (Hatzinger et Alexander, 1995 ; Nam et Alexander, 1998 ; Semple et al., 2003 ; Shor et al., 2003a),
- la **formation de liaisons covalentes avec la matière organique** (Richnow et al., 1998 ; Richnow et al., 2000 ; Käcker et al., 2002).

Les deux derniers mécanismes ne peuvent concerner dans notre étude que les **produits de dégradation** du fluoranthène. En effet ce HAP à 4 cycles aromatiques est peu susceptible de diffuser dans la porosité fine (comme nous l'avons vu au § 3.3.3.3) contrairement aux produits de dégradation, plus mobiles que la molécule mère (Weigand et al., 2002). De plus le fluoranthène est également peu susceptible de former des liaisons covalentes du fait de sa faible réactivité chimique (Brown et al., 2003 ; Käcker et al., 2002) et la plupart des chercheurs ayant analysé la nature des résidus liés par des

liaisons covalentes à la matière organique (Kästner et al., 1999 ; Richnow et al., 2000 ; Käckner et al., 2002) ne retrouvent pas le HAP parent mais des métabolites connus de ce HAP.

Ainsi si l'on considère ces trois mécanismes de formation de résidus non-extractibles, deux sur trois nécessitent l'intervention de la microflore. La proportion de résidus non-extractibles doit donc être plus importante dans les sols présentant une activité de biodégradation du HAP parent. Plusieurs études (Richnow et al., 1998 ; Kästner et al., 1999 ; Richnow et al., 2000 ; Käckner et al., 2002 ; Macleod et Semple, 2003) insistent sur **l'importance de la biodégradation dans la formation des résidus non-extractibles**. En particulier Kästner et al. ont observé que la proportion de résidus non-extractibles formés était dépendante du choix du carbone marqué sur la molécule d'anthracène. Seule l'intervention de processus de biodégradation peut expliquer un tel résultat. Ces auteurs ont de plus observé qu'une proportion élevée de la radioactivité était extractible avant la mise en place d'une dégradation importante du HAP et que cette proportion diminuait ensuite rapidement. Ils ont supposé que la **formation de métabolites possédant des groupes réactifs fonctionnels est essentielle dans la diminution de l'extractibilité des résidus**. Macleod et Semple (2003) observent également une augmentation de la formation de résidus non-extractibles avec la mise en place de la minéralisation de ¹⁴C-pyrène dans des sols " ruraux ". Ils supposent que les processus physiques de séquestration du pyrène apparaissent rapidement et que les processus biotiques augmentent ensuite la vitesse et l'importance de la séquestration.

Ainsi les **matrices A bio-stimulée et T** ont une teneur de résidus non-extractibles plus importante que les matrices A et B, car dans ces matrices **la formation de produits de dégradation favorise la séquestration des résidus, par diffusion dans la porosité fine et/ou par formation de liaisons covalentes avec la matière organique**. Käckner et al. (2002) ont observé un " shift " chimique dans le spectre ¹³C-RMN d'extraits de sol incubés avec du ¹³C-fluoranthène permettant de supposer que **la création d'une liaison covalente entre un métabolite identifié du fluoranthène et le sol est possible**. De plus la diminution observée (significative avec $p < 0,05$) pour la matrice A bio-stimulée au 140^{ème} jour d'incubation (figure 51) indique clairement que ces résidus non-extractibles ne sont **pas tous liés de façon irréversible**. Seule l'hypothèse de **piégeage physique** des résidus dans la porosité fine ou au sein du réseau macromoléculaire de la matière organique permet d'expliquer la réversibilité de la formation de ces résidus, **par opposition à l'hypothèse de liaison chimique**.

Il est donc probable que dans ces deux matrices A bio-stimulée et T, la formation de résidus non-extractibles soit **contrôlée par la biodégradation du ¹⁴C-fluoranthène** et que la **séquestration** résulte d'une **combinaison des processus de piégeage physique** par diffusion de métabolites dans la porosité fine et de **liaison chimique** par création de liens covalents entre des métabolites et la MO de la matrice.

D'autre part, le **sol A bio-stimulé** présente une **proportion plus faible de résidus non extractibles** que le sol agricole certainement **en raison de sa plus grande efficacité à minéraliser toute la molécule de ¹⁴C-fluoranthène** (figure 43a et annexe 5.5). En effet Richnow et al. (2000) insistent sur **l'importance de la capacité intrinsèque de la microflore à dégrader la molécule de HAP dans le processus de formation de résidus non-extractibles**. Ils observent en effet des proportions de résidus non-extractibles de ¹³C-phénanthrène nettement inférieures à celles obtenues dans une étude similaire et attribuent cette différence à la minéralisation efficace du phénanthrène par la microflore de leur sol.

L'activité de la microflore semble être prépondérante dans la formation de résidus non-extractibles mais de tels résidus ont été observés dans des matrices stériles (Hatzinger et Alexander, 1995 ; Macleod et Semple, 2003). Les **processus abiotiques** invoqués sont alors soit le piégeage dans la microporosité (dans le cas d'un HAP faiblement hydrophobe et donc capable de diffuser au coeur des agrégats), soit **l'absorption dans la matière organique**. Macleod et Semple (2003) ont observé **une augmentation de la " force de rétention " de résidus extractibles** du ¹⁴C-pyrène avec le temps d'incubation. En procédant à des extractions séquentielles avec des solvants d'efficacité croissante, les résidus étaient proportionnellement plus nombreux dans la dernière extraction au fur et à mesure de l'incubation. Ainsi les résidus non-extractibles observés dans le **sol de cokerie A** correspondent très probablement à des molécules de fluoranthène qui se sont adsorbées sur les surfaces des agrégats en début d'incubation puis qui ont **pénétré plus loin dans le réseau macromoléculaire de la MO de cette matrice, diminuant ainsi leur extractibilité et entraînant leur piégeage physique**. Il est également possible que quelques métabolites aient pu être piégés physiquement dans la porosité fine des agrégats, ou se lier de façon covalente avec la matrice.

Puisque la présence d'une activité biologique n'est pas indispensable pour la formation de résidus non-extractibles, on pouvait s'attendre à observer également dans le **sol de cokerie B** une diminution de l'extractibilité des ¹⁴C-résidus. Or **99,5% de la radioactivité récupérée est extractible après 165 jours d'incubation** et les 0,5% restant sont des résidus non-extractibles (pas de minéralisation). Il est rare d'observer un tel comportement, même dans des conditions stériles. Richnow et al. (1997) observent une proportion de résidus extractibles qui varient entre 79 et 87% après 200 jours d'incubation de plusieurs HAP dont le fluoranthène dans un sol agricole contaminé artificiellement (400 mg kg⁻¹) et stérilisé. Macleod et Semple (2003) observent quant à eux une proportion de 72 et 68% de résidus extractibles de ¹⁴C-pyrène après une incubation de 168 jours dans des sols stériles de prairie et de forêt respectivement. A notre connaissance, aucune étude d'incubation d'un HAP n'a été réalisée avec un sol présentant une pollution similaire au sol de cokerie B (Σ 16 HAP > plusieurs grammes par kg de sol). La **pollution organique de cette matrice B semble avoir de nombreuses conséquences sur le devenir des résidus de ¹⁴C-fluoranthène** :

- elle **inhibe la dégradation du fluoranthène**. Il en résulte l'absence de pertes par minéralisation, l'absence de formation de résidus par liaison covalente de métabolites à la matrice et un piégeage très limité de résidus dans la porosité fine.
- la pollution organique par des composés très hydrophobes limite également la diffusion dans la porosité fine car soit cette **porosité est inexistante** (recouverte d'une phase organique) soit **l'eau ne peut pas pénétrer** le long de pores recouverts d'une couche très hydrophobe.
- la pollution organique ne permettrait pas le piégeage physique par absorption dans la MO, soit car celle-ci pourrait correspondre à une **MO dite " expansée " ou amorphe qui est trop souple pour pouvoir piéger les molécules absorbées**, soit parce que le nombre de **sites d'adsorption en surface des agrégats est suffisamment important** pour que tous les résidus puissent s'y adsorber sans avoir besoin de pénétrer dans la MO.

L'analyse de la MO nous montre en effet que la fraction de carbone résiduel est plus faible pour le sol B que pour le sol A et la fraction de résines est également plus faible (cf. chapitre 2). Ces observations confirment le caractère " souple " et amorphe de la MO du sol B, qui ne permettrait pas la séquestration du fluoranthène.

4 Conclusion

Cette expérience d'incubation de différents sols avec un HAP hydrophobe radiomarqué, le ^{14}C -fluoranthène, nous a permis de mettre en évidence l'influence de divers processus sur le devenir des résidus³¹ du ^{14}C -fluoranthène et d'émettre des hypothèses quant aux mécanismes impliqués dans l'effet de vieillissement du fluoranthène dans différents sols.

La disponibilité des ^{14}C -résidus est très liée à l'activité de la microflore. Parmi l'ensemble des processus de maturation au sein de la matrice impliqués dans le vieillissement, la **biodégradation spécifique du fluoranthène** tient une place importante.

L'importance de l'activité de la microflore est tout d'abord observée lors de l'analyse des résidus présents dans la solution du sol. L'augmentation de la polarité des résidus entraînés à l'eau lors de la percolation est fortement corrélée à la minéralisation du fluoranthène, indiquant que seuls **les produits de dégradation sont entraînés de façon importante dans les percolats**. De plus la polarité élevée des résidus présents dans la porosité intra-agrégat conforte l'hypothèse d'une **diffusion limitée du fluoranthène dans la porosité intra-agrégat** des sols par opposition à une **diffusion importante des produits de dégradation**, les plus polaires et les plus solubles.

La comparaison du devenir à la fois du fluoranthène " froid " et des résidus du ^{14}C -fluoranthène dans un sol de cokerie et dans le même sol après une stimulation de sa microflore démontre également l'importance de l'activité de la microflore. La stimulation a, entre autres, consisté en l'ajout de trois HAP, dont le fluoranthène, neuf mois avant le début de l'expérience. Malgré cet ajout, au cours des 165 jours d'incubation, la concentration de **fluoranthène froid extractible** dans le sol bio-stimulé a **diminué de 80%** environ par rapport à la concentration avant ajout (de 30 mg kg^{-1} à 6 mg kg^{-1}) contre une diminution de **seulement 32% pour le sol de cokerie non bio-stimulé** (de 30 mg kg^{-1} à 20 mg kg^{-1}). **La diminution de l'extractibilité du fluoranthène est donc beaucoup plus importante dans une matrice qui dégrade efficacement ce HAP**. L'étude de la répartition du fluoranthène radiomarqué dans cette **matrice de cokerie bio-stimulée** nous indique que le **devenir majeur des résidus de ^{14}C -fluoranthène qui ne sont pas extraits est la minéralisation (transformation en CO_2) suivie de la séquestration dans la matrice**.

Ces deux processus sont également prépondérants dans **le sol agricole** à la différence que la séquestration des ^{14}C -résidus l'emporte sur la minéralisation. Cette matrice possède en effet une **microflore active mais non adaptée à la dégradation de HAP** et du fluoranthène en particulier. Elle dégrade certainement le ^{14}C -fluoranthène introduit par **métabolisme fortuit**. Ce mécanisme de dégradation est plus lent que le métabolisme spécifique et est donc moins efficace pour minéraliser le fluoranthène. De plus il génère des produits intermédiaires qui n'entrent pas immédiatement dans une nouvelle réaction de dégradation et qui s'accumulent ainsi dans le système. **Ces produits de**

³¹ appellation regroupant le fluoranthène et ses produits de dégradation

dégradation peuvent diffuser dans la porosité intra-agrégat et se retrouver piégés physiquement participant ainsi au phénomène de séquestration des résidus. Ils peuvent également réagir avec la matière organique et **former des liaisons covalentes** résultant en une **séquestration chimique**. Ces deux mécanismes de séquestration, physique et chimique, contribuent également à la rétention des résidus de ^{14}C -fluoranthène dans la matrice de cokerie bio-stimulée. Cependant la **séquestration** des résidus intervient dans des proportions **moindres** puisque les produits de dégradation ne s'accumulent pas dans le système du fait d'un **métabolisme spécifique du fluoranthène** mis en place dans cette matrice. Ce métabolisme spécifique conduit en effet à une minéralisation rapide et efficace du fluoranthène le soustrayant ainsi à tout autre processus.

Dans un sol présentant une **faible minéralisation du fluoranthène** (matrice de cokerie A), la séquestration des résidus est possible mais limitée. Le fluoranthène est adsorbé en surface des agrégats en début d'incubation. S'il n'est pas minéralisé, il va pouvoir renforcer ses interactions avec la matrice, en particulier en pénétrant dans le réseau macromoléculaire de la matière organique (MO). Ce mécanisme d'**absorption dans la MO** est le seul mécanisme de séquestration qui semble possible dans les matrices ne pouvant pas augmenter significativement la mobilité des ^{14}C -résidus par la biodégradation du fluoranthène.

Enfin le devenir des résidus de ^{14}C -fluoranthène a été étudié dans un sol de cokerie très particulier, dont les **agrégats sont imbibés d'une phase organique goudronneuse** (matrice de cokerie B). Ce sol présente une porosité fine très limitée et/ou une quantité d'eau au sein de la porosité intra-agrégat très faible. Il présente également certainement une inhibition de la minéralisation du fluoranthène. Ces caractéristiques limitent fortement les possibilités d'évolution du fluoranthène et de ses éventuels produits de dégradation. Une évolution possible, observée dans une matrice de cokerie moins polluée, qui présente également une minéralisation du fluoranthène très limitée, est la séquestration par absorption dans la matière organique. Or **aucune séquestration** n'est observée dans cette matrice de cokerie fortement polluée. L'absence de ce phénomène d'absorption pourrait être due à la nature de sa **matière organique plus amorphe**. Ainsi quasiment **100% du ^{14}C -fluoranthène introduit est extractible au solvant après 24 semaines d'incubation.**

Le fluoranthène, composé hydrophobe, est **fortement retenu** sur la matière organique des sols. Il passe très peu en solution et **ne diffuse pas** au sein de la porosité intra-agrégat. Tant qu'il n'est pas dégradé, il renforce son interaction avec la matière organique en passant d'un état **adsorbé en surface des agrégats** (dans le cas d'une contamination au laboratoire) à un état absorbé au sein du réseau macromoléculaire de la matière organique. Cette séquestration par **absorption dans la matière organique** qui est un processus abiotique semble peu influencer le devenir des résidus de fluoranthène qui restent **majoritairement extractibles (au solvant) dans les sols où la microflore est peu active**.

Dans les sols où la **microflore présente la capacité de dégrader le fluoranthène**, la **séquestration des résidus est alors importante**. De plus, le mécanisme de dégradation du fluoranthène influe fortement sur le devenir de ses résidus. La biodégradation du fluoranthène génère des produits plus polaires et donc plus mobiles et plus réactifs chimiquement. Contrairement à la molécule mère, **les métabolites sont entraînés dans les percolats ou diffusent dans l'eau capillaire de la porosité intra-agrégat**. En diffusant, ils peuvent être **piégés physiquement** dans des pores de tailles moléculaires ou encore **réagir avec la matière organique** en formant des liaisons chimiques. Ainsi la **biodégradation permet d'augmenter la mobilité des résidus au sein du sol** et elle **augmente également la séquestration** de ces résidus, séquestration qui est en partie le résultat de cette plus grande mobilité. Une dégradation par **métabolisme fortuit** génère des **produits de dégradation qui s'accumulent et qui sont donc plus " disponibles " pour les mécanismes de séquestration**, contrairement à un métabolisme adapté dans lequel le produit d'une réaction de dégradation est rapidement intégré dans la réaction de dégradation suivante jusqu'à la transformation de la molécule mère en CO₂. Ainsi dans une matrice où la **microflore est adaptée** à la dégradation du fluoranthène et est suffisamment active, le **devenir principal du fluoranthène est la minéralisation** qui correspond à sa disparition de la phase solide du sol et à son passage dans la phase gazeuse sous une forme neutre chimiquement. Par contre, dans une matrice présentant une **microflore active mais non adaptée**, la transformation du fluoranthène se fait généralement par co-métabolisme. Le **devenir principal des résidus de fluoranthène est alors leur séquestration dans la matière organique du sol**.

CONCLUSION GENERALE

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) font partie de la classe des polluants organiques persistants, les "POP". Dans le cadre de l'amélioration des connaissances dans le domaine de la réhabilitation d'anciennes friches industrielles, il est nécessaire de mieux comprendre l'origine de leur forte rétention dans les sols et de connaître leurs possibilités de re-mobilisation à l'eau.

Cette thèse a pour objectif général l'amélioration de la compréhension des **mécanismes de rétention/re-mobilisation des HAP dans les sols industriels** en prenant en compte la modification des processus au cours du temps. Pour atteindre cet objectif général, plusieurs objectifs secondaires ont été définis. Parmi eux,

- l'évaluation de la fraction de HAP facilement re-mobilisable à l'eau de matrices polluées en fonction de la teneur et de la nature de la pollution,
- l'obtention de paramètres d'adsorption / désorption comme les coefficients de distribution,
- la compréhension des mécanismes d'interactions physico-chimiques rapides des HAP avec les matrices polluées,
- la compréhension des mécanismes impliqués dans le vieillissement des HAP au sein des sols et en particulier dans leur séquestration.

Cette étude a permis de vérifier l'importance d'un mécanisme d'interaction physico-chimique rapide entre la matrice et le HAP : l'**interaction hydrophobe**. La conduite d'expériences de désorption de HAP à partir de matrices polluées issues du terrain, centrées dans un premier temps sur le comportement de HAP "natifs", présents dans la matrice depuis l'évènement de pollution, puis centrées sur le comportement de HAP ajoutés récemment, en laboratoire, à la matrice, a mis en évidence les **limites de l'utilisation de sols contaminés au laboratoire** pour la description des phénomènes de désorption qui peuvent avoir lieu sur le terrain. Des **coefficients de distribution, K_d et K_{oc}** , pour des matrices peu à très fortement polluées ont été obtenus. Enfin des **mécanismes de vieillissement**, concernant en particulier la **mobilité** et la **séquestration** des polluants, ont été proposés et le rôle prépondérant de l'activité de la microflore a été démontré.

L'ensemble des travaux réalisés dans le cadre de cette thèse permet de tracer approximativement l' " **histoire** " (ou le devenir) d'une molécule de HAP, en l'occurrence le fluoranthène, arrivant à proximité d'un sol industriel pollué. Nous partons de l'hypothèse que cette molécule est le résultat d'une pollution diffuse, donc qu'elle est initialement en solution aqueuse et non dans une phase organique, et sous forme dissoute et non associée à des colloïdes ou particules organiques.

Nous allons successivement rappeler les principaux résultats concernant :

- les premières interactions physico-chimiques qui se mettent en place entre un HAP et une matrice,
- le vieillissement d'un HAP dans une matrice polluée,
- le résultat de ce vieillissement en terme de possibilités de re-mobilisation à l'eau de ce HAP.

Interactions physico-chimiques rapides de surface avec la matrice

La réalisation d'isothermes d'adsorption et de désorption du ¹⁴C-fluoranthène, sur une matrice industrielle A et une matrice agricole T, a permis d'émettre des hypothèses sur les modes d'interaction physico-chimique entre le fluoranthène et une matrice de terre. La structure plane de la molécule de fluoranthène composée de cycles aromatiques, sans groupe fonctionnel, lui confère un fort caractère hydrophobe et la prédispose à s'adsorber par interaction hydrophobe.

Pour la terre de cokerie A étudiée, l'isotherme d'adsorption est linéaire et l'hystérèse d'adsorption/désorption est faible, quelle que soit la concentration initiale en solution. Ces observations indiquent une faible hétérogénéité des sites d'adsorption ainsi qu'un mode d'interaction unique ou prépondérant. Ce mode d'interaction prépondérant est également rapide, puisque plus de 90% du fluoranthène initialement en solution est adsorbé en 4 heures. Ces résultats tendent à confirmer l'hypothèse d'**adsorption hydrophobe du fluoranthène**.

Concernant la terre agricole, l'isotherme d'adsorption du fluoranthène dévie légèrement mais significativement de la linéarité ($n_f=0,9$) et l'hystérèse d'adsorption/désorption est plus marquée. De plus, l'hystérèse augmente lorsque la concentration de fluoranthène adsorbé augmente. Il est probable que le fluoranthène s'adsorbe également dans cette matrice par interaction hydrophobe. Par contre, dans cette matrice agricole, les **zones d'adsorption hydrophobe sont certainement moins nombreuses et moins accessibles** que dans la matrice industrielle. Les molécules de fluoranthène doivent donc pénétrer dans la matrice afin de rencontrer un site d'adsorption hydrophobe, ce qui explique la désorption plus difficile quand la concentration en fluoranthène augmente ainsi que la désorption plus difficile par rapport à la matrice industrielle.

Comme pour la plupart des molécules organiques hydrophobes, l'adsorption du fluoranthène dépend des caractéristiques de la matière organique des matrices. Nous avons obtenu pour ces deux matrices, terre agricole et terre de cokerie A, ainsi que pour une deuxième terre de cokerie, B, plus polluée que A, et un goudron, des coefficients de distribution du fluoranthène entre l'état en solution et l'état adsorbé. Ces coefficients de distribution, une fois normalisés par la teneur en carbone organique des matrices (K_{oc}), permettent de comparer l'affinité du fluoranthène pour la matière organique des différentes matrices.

$$K_{oc}(\text{terre agricole}) < K_{oc}(\text{terre industrielle A}) < K_{oc}(\text{terre industrielle B}) \approx K_{oc}(\text{goudron})$$

La valeur de K_{oc} pour la terre de cokerie A ($\log K_{oc}=4,92$), supérieure à celle obtenue pour la terre agricole ($\log K_{oc}=4,64$), indique que le fluoranthène a plus d'affinité pour la matière organique de cette matrice industrielle. L'hypothèse d'une **différence de nature entre les matières organiques naturelle (terre agricole) et anthropogénique (terre industrielle)** est également cohérente avec les résultats des isothermes et avec l'hypothèse de sites d'adsorption hydrophobe plus nombreux et plus accessibles dans la matrice industrielle A. La terre de cokerie B, qui semble imbibée d'une phase goudronneuse, présente une valeur de K_{oc} ($\log K_{oc}=5,7$) plus proche de celle du goudron ($\log K_{oc}=5,5$) que de celle de la terre de cokerie A. Ce résultat est à rapprocher des caractéristiques des matières organiques de ces matrices, puisque la matière organique de la terre industrielle B présente également des caractéristiques plus proches de celles de la matière organique du goudron que de la terre de cokerie A.

Les valeurs de K_{oc} extrêmement élevées obtenues pour les deux matrices les plus polluées, terre de cokerie B et goudron, traduisent l'affinité exceptionnelle que présente le fluoranthène vis à vis de ces deux matrices. Les caractéristiques communes des matières organiques de ces matrices sont une forte aromaticité et une faible oxygénation de leur squelette carboné, caractères qui témoignent d'une hydrophobicité importante. L'hydrophobicité de la terre de cokerie peut d'ailleurs être qualifiée d'extrême d'après les résultats du test de " temps de pénétration d'une goutte d'eau " (WDPT). **L'affinité très forte du fluoranthène** pour ces matrices est donc à relier à leur **importante hydrophobicité**.

En résumé, le fluoranthène s'adsorbe rapidement par interaction hydrophobe et son affinité pour les matrices dépend directement de la teneur et de la nature de la matière organique. Ainsi les matrices industrielles, dont la matière organique est généralement plus aromatique et réduite chimiquement que la matière organique naturelle, présentent une plus forte affinité vis à vis d'un HAP hydrophobe tel que le fluoranthène. Certaines terres industrielles imbibées d'une phase organique et très hydrophobes peuvent d'ailleurs présenter une affinité exceptionnelle, équivalente à celle du goudron.

Ces expériences réalisées avec un HAP radiomarqué ont permis de suivre la distribution d'une molécule ajoutée au système en laboratoire et d'en déduire des informations sur son mode d'adsorption à court terme et sur les caractéristiques importantes des matrices vis à vis de l'adsorption des HAP. Cependant, une expérience de désorption similaire, réalisée en considérant, non pas des molécules de fluoranthène " ajoutées ", mais des molécules déjà présentes dans la terre polluée, appelées molécules " natives ", démontre la **mauvaise représentativité des études utilisant des sols contaminés en laboratoire** vis à vis des phénomènes qui peuvent avoir lieu sur le terrain. La désorption de ces molécules natives semble en effet beaucoup plus longue et difficile et ne suit pas du tout la même courbe de désorption que les molécules récemment ajoutées. Cette désorption plus lente et certainement plus difficile est le résultat d'un ensemble de processus, que subissent les molécules au cours du temps, incluant les réactions biologiques, désigné par le terme " **vieillessement** ".

Concernant cette partie d'étude des interactions physico-chimiques rapides, il serait intéressant de **vérifier les hypothèses avancées**, d'une part en réalisant une isotherme d'adsorption du fluoranthène sur la terre agricole avec un temps d'équilibre plus long. Si les molécules de fluoranthène doivent effectivement pénétrer dans la matrice pour atteindre des sites d'adsorption hydrophobe, l'isotherme devrait alors se linéariser avec l'augmentation du temps d'équilibre. D'autre part, une comparaison détaillée des matières organiques permettrait de valider (ou d'infirmer) les hypothèses de caractère moins aromatique et plus polaire (plus oxydé) de la matière organique de la terre agricole par rapport à la matière organique (supposée en partie anthropogénique) des matrices de cokerie.

Influence de l'activité de la microflore dans le vieillissement d'un HAP dans les sols

Les HAP en contact avec un sol depuis plusieurs années ont un comportement différent d'une molécule qui viendrait d'être ajoutée à ce même sol. Ce phénomène de vieillissement est très fréquemment assimilé à une diminution de l'extractibilité avec le temps de contact conduisant à la séquestration des HAP dans le sol. Afin d'obtenir une vision plus complète des différents comportements résultant de ce vieillissement et tenter de comprendre les mécanismes impliqués, une expérience d'incubation de petites colonnes de sol dans lesquelles un HAP radiomarqué a été ajouté, le ¹⁴C-fluoranthène, a été conduite sur 6 mois.

Il est apparu que le devenir du fluoranthène et de ses produits de dégradation était principalement dépendant de l'activité de la microflore, elle-même dépendante de l'importance et de l'historique de la pollution. En effet le fluoranthène, molécule très hydrophobe, est **peu mobile** dans la porosité du sol. Selon l'hydrophobicité de la matrice considérée, il est plus ou moins fortement adsorbé, et s'il passe en solution, il se ré-adsorbe rapidement. Le transfert vertical ne le concerne donc pas ou très peu. Par contre, ses **produits de dégradation sont beaucoup plus polaires et plus solubles**. La biodégradation est donc le déclencheur de la mobilité des résidus³² de fluoranthène. Les produits de dégradation sont donc plus concernés que le HAP parent par le transfert vertical, mais surtout ils sont également mobiles au sein de l'agrégat et peuvent **diffuser vers la porosité fine**. Deux modes principaux de séquestration sont décrits dans la littérature, soit par piégeage physique dans la microporosité, soit par l'établissement de liaisons chimiques avec la matrice. Ces deux modes de séquestration coexistent certainement dans les systèmes que nous avons étudiés, puisque les produits de dégradation peuvent à la fois diffuser jusqu'à la porosité très fine du fait de leur mobilité élevée et peuvent également former des liaisons covalentes avec la matrice du fait de leur caractère polaire.

Nous avons observé des variations importantes dans l'intensité de la séquestration en fonction de l'activité de la microflore et de sa capacité à dégrader spécifiquement le fluoranthène. Le schéma de la figure 52 résume la variabilité du devenir des résidus de fluoranthène pour des matrices très différentes, en terme de pollution et d'activité de microflore. Dans un sol exposé depuis longtemps aux

³² Le terme " résidus " désigne l'ensemble {fluoranthène + produits de dégradation}

HAP mais dont la **microflore est peu active**, la transformation en produits plus mobiles est limitée et donc la **séquestration est faible**. Dans ce même sol ayant subi une bio-stimulation (exposition à des HAP facilement bio-disponibles), la dégradation est très importante et surtout très efficace, une grande proportion de HAP est minéralisée³³. Du fait de la **biodégradation efficace**, peu de produits de dégradation s'accumulent dans la matrice et la **séquestration est donc limitée**. Dans une terre agricole, la microflore est très **active mais non adaptée** à la dégradation des HAP. Elle conduit donc à une **accumulation de produits de dégradation intermédiaires**. La minéralisation concerne un quart du fluoranthène initialement introduit mais près du double, soit **50% du fluoranthène introduit, est séquestré**. Enfin dans une terre de cokerie fortement polluée, imbibée d'une phase goudronneuse, la **biodégradation est apparemment négligeable**, certainement en raison d'une part d'une activité enzymatique plus faible liée à sa forte concentration en HAP (30g kg⁻¹ en 16 HAP), d'autre part de la très forte adsorption du fluoranthène sur cette matrice. Le fluoranthène, très peu mobile, reste donc sous sa forme adsorbée et extractible. On n'observe **pas de séquestration** dans ce sol.

Dans le cadre de la **réhabilitation de sites pollués**, ces résultats amènent à plusieurs constats. Tout d'abord, la **bio-stimulation de la microflore d'une terre de cokerie** par ajout de HAP (dont le fluoranthène) a permis de **diminuer de façon impressionnante** la quantité de **fluoranthène radiomarqué ainsi que la quantité de fluoranthène non radiomarqué** présents dans le sol. Concernant le ¹⁴C-fluoranthène, sa minéralisation ne représente en effet que 0,01% dans la matrice A sans bio-stimulation alors qu'elle correspond, dans la matrice A bio-stimulée, à près de 60% du ¹⁴C-fluoranthène initialement introduit. Concernant le fluoranthène (non radiomarqué), la quantité extractible initiale est de 30 mg kg⁻¹. Au bout de 6 mois d'incubation, la quantité de fluoranthène extractible est de 20 mg kg⁻¹ dans la **matrice non-bio-stimulée**, soit une diminution de **32%**. Pour la **matrice bio-stimulée**, la quantité de fluoranthène passe de 30 à 312 mg kg⁻¹ après l'ajout pour la bio-stimulation et à l'issue des 6 mois d'incubation, la quantité de fluoranthène extractible chute à 6 mg kg⁻¹, soit une diminution de **80%** par rapport à la quantité initiale et de **98%** par rapport à la quantité après ajout. Dans ces 80%, il est possible de supposer, au vu des résultats du ¹⁴C-fluoranthène, que 15% sont séquestrés et **66% ont effectivement disparu du système par minéralisation**.

³³ C'est à dire transformé en eau et dioxyde de carbone

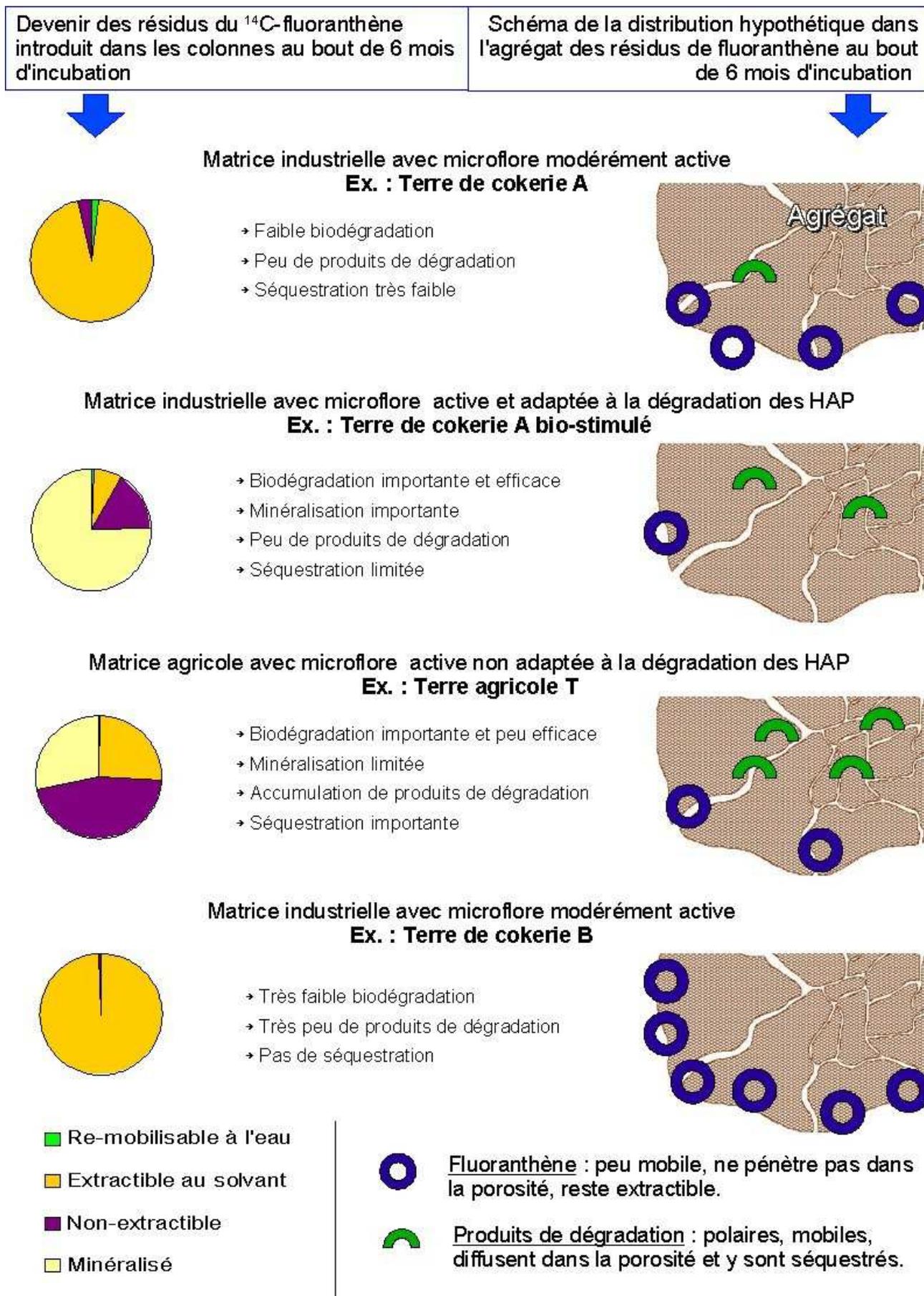


Figure 52: Schéma illustrant les différences dans le vieillissement du fluoranthène et de ses produits de dégradation selon l'activité de la microflore et le type de matrice

Cependant la bio-stimulation telle que nous l'avons réalisée dans cette étude présente l'inconvénient majeur d'augmenter, temporairement mais fortement, la quantité de HAP dans la matrice, ce qui n'est pas envisageable directement sur le terrain, pour les sols en place. Par contre, il serait possible de prélever une certaine quantité de sol et d'effectuer la bio-stimulation de la microflore en laboratoire selon le même principe que notre étude (ajout de HAP puis cycles d'humectation/dessiccation). Le sol dont la microflore est ainsi bio-stimulée en laboratoire pourrait ensuite être fractionné en petites quantités et réincorporé, sous contrôle, au sol en place dont il a été extrait. Il est également envisageable d'optimiser le processus de façon à obtenir un effet de bio-stimulation avec un ajout d'une moindre quantité de HAP. L'utilisation d'une telle procédure pour des sols excavés, au lieu de sols en place, simplifierait sa réalisation mais diminuerait en partie son intérêt.

Les difficultés rencontrées par les techniques de bio-stimulation semblent provenir de la non-adaptation des bactéries issues d'un processus de sélection en laboratoire à la colonisation des sols, ces bactéries ont par exemple perdu leur capacité de protection ou d'adhésion, indispensables à leur survie dans un milieu tel que le sol. L'avantage de la technique de bio-stimulation que nous proposons est qu'elle prend en compte non seulement la capacité des microorganismes à dégrader les HAP mais également leur capacité à se développer dans un sol et non dans un milieu modèle de développement bactérien de laboratoire.

Concernant les **sols fortement pollués, très hydrophobes**, dont la pollution apparaît sous un aspect amassé (présence de phases organiques pures, nodules de goudron...), et/ou avec une imbibition des agrégats par une phase goudronneuse, il est hautement probable que les HAP hydrophobes (fluoranthène et HAP plus lourds) ne soient pas séquestrés dans la matrice mais soient tous sous une forme extractible au solvant. Il est donc possible d'évaluer simplement la quantité totale de HAP présents et également d'évaluer l'éventuelle re-mobilisation progressive à l'eau de ces HAP au cours du temps. Les conclusions de notre étude sur le potentiel de re-mobilisation sont présentées dans la dernière partie.

Nous avons identifié plusieurs travaux complémentaires qui devraient permettre d'affiner nos conclusions :

- Identification des **produits de dégradation**. Nous avons vu en effet que ce sont essentiellement les produits de dégradation qui sont mobiles et qui sont donc concernés par le transfert vertical et une éventuelle contamination de la ressource en eau. Il est donc important d'identifier ces produits de dégradation et d'évaluer leur toxicité.
- Identification du **mode de séquestration** physique (réversible) ou chimique (*a priori* irréversible). Le mode de séquestration a une incidence majeure sur la stabilité des résidus de HAP au sein de la matrice et il est important de pouvoir évaluer cette stabilité dans un contexte de gestion de sites pollués. Le broyage fin de sols ayant préalablement subi deux extractions au solvant, suivi d'une troisième extraction devrait donner une indication sur la stabilité des résidus non-extractibles. Si

ceux-ci sont rendus extractibles par un simple broyage du sol, c'est qu'ils sont séquestrés physiquement dans la porosité et que la séquestration n'est donc pas irréversible.

- **Optimisation de la bio-stimulation** de la microflore (sans ajout de HAP ?). Cette piste de recherche est très ouverte tout en étant très importante pour l'amélioration et le développement des techniques de bio-remédiation.

Potentiel de re-mobilisation et influence de l'état de pollution des matrices

Les HAP contenus dans les matrices polluées rencontrées sur le terrain sont souvent présents dans ces matrices depuis plusieurs années et ont donc subi divers processus de vieillissement selon les caractéristiques du site. Leur distribution dans la matrice a donc été modifiée au cours du temps, certains HAP ayant été séquestrés, d'autres faisant partie de la fraction re-mobilisable à l'eau. Une **évaluation du potentiel de re-mobilisation à l'eau de HAP à partir de matrices polluées issues du terrain** a été réalisée à l'aide d'un système de réacteurs fermés dont la solution est renouvelée mensuellement. Les conditions expérimentales choisies sont nécessairement différentes de celles du terrain mais non irréalistes. Pour toutes les matrices étudiées, terres de cokerie ou goudron, une **fraction des HAP est re-mobilisée très rapidement**, en quelques heures. Ces HAP facilement re-mobilisables se trouvent certainement adsorbés en surface des matrices. La re-mobilisation des HAP se fait ensuite beaucoup plus lentement. La **diminution du stock de HAP re-mobilisables à l'eau** est observable **plus rapidement** dans une terre de cokerie présentant une **pollution dispersée** que dans une terre de cokerie présentant une pollution amassée, c'est à dire présentant une phase organique distinguable. Cette diminution plus lente dans les matrices à pollution amassée peut s'expliquer de trois façons, qui peuvent être associées. Premièrement, les matrices présentant une pollution amassée dans notre étude (terre de cokerie B et goudron) présentent également une teneur en HAP plus élevée, et donc un stock plus important qui met plus de temps à s'épuiser. Deuxièmement, la présence d'une **pollution amassée** (comme des nodules de goudron ou du goudron pur) **limite la pénétration de l'eau** dans la matrice et offre un rapport surface / volume très faible. Ainsi une plus faible proportion des HAP de la matrice peut effectivement être entraînée à l'eau. Une conséquence directe de cette **lixiviation moins efficace** dans ces matrices a pu être observée. En effet, après 5 renouvellements mensuels de la solution lixivante, environ 10% des HAP (initialement extractibles) de la terre de cokerie A sont passés en solution contre seulement 2 et 0,2% pour la terre de cokerie B et le goudron. Enfin, nous avons obtenu avec ces deux matrices fortement polluées, une **saturation de la solution** lixivante par des composés organiques, alors que les rapports liquide/solide employés étaient relativement élevés (10 et 100). Cette saturation a donc limité la quantité de HAP re-mobilisés. De même, sur le terrain, il est probable qu'il existe des zones d'eau immobile dans lesquelles la solution du sol est saturée en composés organiques, limitant la re-mobilisation des HAP et ainsi la contamination de la ressource en eau.

Afin de pouvoir mieux évaluer l'influence de la circulation de l'eau dans la re-mobilisation des HAP, il serait intéressant de réaliser de nouvelles expériences de désorption à plus grande échelle. Des lysimètres contenant des matrices avec des types de pollutions différents pourraient par exemple être placés en conditions climatiques naturelles, afin de se rapprocher des conditions du terrain. Plus simplement, ou dans un premier temps, des essais en réacteurs fermés de variation du pas de renouvellement de la solution ainsi que du pourcentage de solution renouvelée pourraient renseigner sur l'influence de la vitesse de renouvellement de l'eau en contact avec la matrice sur la re-mobilisation des HAP.

D'une manière plus synthétique, il semble que l'on puisse distinguer deux types de matrices pour lesquelles les processus mis en jeu dans la rétention et la re-mobilisation des HAP sont très différents et conduisent à des stratégies de réhabilitation distinctes.

D'une part, dans les matrices avec une **pollution dispersée** (qui correspond à une distribution spatiale des HAP, résultat de phénomènes de lixiviation / adsorption, où les polluants sont disséminés dans la matrice et sorbés sur les particules du sol), le devenir des HAP est fortement influencé par les processus de biodégradation. Selon que la microflore est active ou non, on distingue deux cas :

- si la **microflore est active**, selon son adaptation à la biodégradation des HAP, ceux-ci seront séquestrés dans la matrice ou minéralisés. Il est envisageable de se limiter à une **surveillance des eaux souterraines** à proximité sans intervenir lourdement sur le site. Il faut toutefois prendre en compte, dans le cas où la microflore n'est pas adaptée à la dégradation des HAP, la formation de métabolites intermédiaires solubles et potentiellement toxiques.

- si la **microflore est peu active**, le devenir principal des HAP est le transfert à l'eau. Il peut être très avantageux dans ce cas, d'essayer de **bio-stimuler la microflore** pour tenter de minéraliser une grande partie des HAP.

D'autre part, dans les matrices présentant une **pollution amassée**, c'est à dire comprenant des phases organiques hydrophobes pures comme des nodules de goudron et/ou des agrégats imbibés, voire du goudron pur, la biodégradation n'est plus prépondérante puisque les HAP sont fortement adsorbés sur les phases hydrophobes, et donc nettement **moins biodisponibles**. De plus, en raison des concentrations élevées en HAP, la microflore est généralement peu abondante, voire inhibée. Le devenir des HAP est alors contrôlé par leur adsorption hydrophobe sur la matrice et par leur éventuelle re-mobilisation à l'eau. Cette re-mobilisation est fortement limitée par la présence des phases organiques qui limitent la pénétration de l'eau et diminuent la surface exposée à la lixiviation.

Pour ce type de matrice, il est important d'**éviter de remanier le sol** car on risque alors d'exposer de nouvelles surfaces et d'augmenter l'entraînement à l'eau des HAP. Les solutions les plus classiques sont soit le confinement, soit l'excavation (si la zone polluée est bien délimitée).

Les mécanismes impliqués dans le vieillissement des HAP dans des terres industrielles de cokerie ont été proposés sur la base de résultats obtenus avec un HAP, le fluoranthène. Ces mécanismes sont probablement en partie extrapolables à des HAP plus légers (phénanthrène) et plus lourds. Pour ces derniers en particulier, la prépondérance des mécanismes d'adsorption sur ceux de biodégradation dans des matrices présentant une pollution, amassée peut être supposée.

La figure 53 ci-dessous résume les principaux mécanismes impliqués dans la re-mobilisation et le vieillissement des HAP dans des terres industrielles présentant une pollution soit dispersée soit amassée.

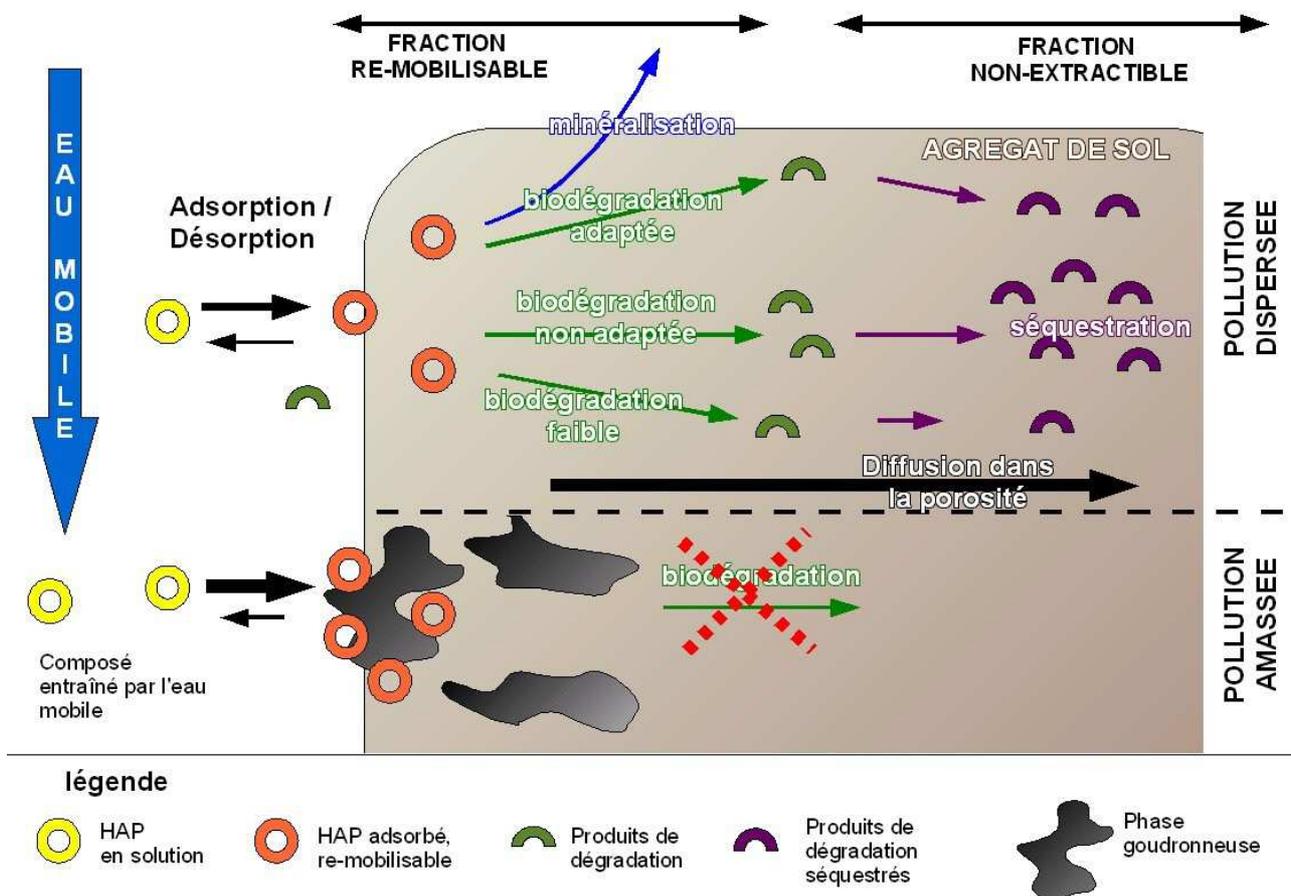


Figure 53 : Schéma synthétisant les processus auxquels sont soumis les HAP dans des matrices polluées, présentant soit une pollution dispersée soit une pollution amassée

BIBLIOGRAPHIE

- Abelmann K., Kleineidam S., Knicker H., Grathwohl P., Kögel-Knabner I., 2002.** Sorption of HOC in soils with carbonaceous contamination: influence of organic-matter composition. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 168, p. 293-306.
- Accardi-Dey A., Gschwend P.M., 2003.** Reinterpreting literature sorption data considering both adsorption into organic carbon and adsorption onto black carbon. *Environmental Science and Technology*, 37, p. 99-106.
- Afnor, 1992.** Norme X31-210. *Déchets-Essai de lixiviation*, 13 p.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 1995.** Toxicological profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA, USA*, 454 p.
- Allen-King R.M., Grathwohl P., Ball W.P., 2002.** New modelling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemical to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments, and rocks. *Advances in Water Resources*, 25, p. 985-1016.
- Amellal S., 2004.** Biodégradation, mobilité et stabilisation du phénanthrène dans deux sols agricoles. *Thèse de doctorat, INPL, Nancy, France*, 163 p.
- Amellal S., Boivin A., Perrin-Ganier C., Schiavon M., 2006.** High sorption of phenanthrene in agricultural soils. *Agronomy and Sustainable Development*, 26, p. 99-106.
- Andrade M.L., Reyzabal M.L., Marcet P., Montero M.J., 2002.** Industrial impact on marsh soils at the Bahia Blanca Ria, Argentina. *Journal of Environmental Quality*, 31, p. 532-538.
- Andreoni V., Cavalca L., Rao M.A., Nocerino G., Bernasconi S., Dell'Amico E., Colombo M., Gianfreda L., 2004.** Bacterial communities and enzyme activities of PAHs polluted soils. *Chemosphere*, 57, p. 401-412.
- Bachmann J., Horton R., van der Ploeg R.R., Woche S., 2000.** Modified sessile drop method for assessing initial soil-water contact angle of sandy soil. *Soil Science Society of America Journal*, 64, p. 564-567.
- Ball W.P., Roberts P.V., 1991a.** Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 1. Equilibrium. *Environmental Science and Technology*, 25, p. 1223-1236.

- Ball W.P., Roberts P.V., 1991b.** Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 2. Intraparticule diffusion. *Environmental Science and Technology*, 25, p. 1237-1249.
- Barriuso E., Calvet R., Schiavon M., Soulas G., 1996.** Les pesticides et les polluants organiques dans les sols. *Étude et Gestion des Sols, n° spécial : Forum "Le sol, un patrimoine menacé ?"*, 3, p. 279-295.
- Barriuso E., Soulas G., Schiavon M., 2000.** Rétention et dégradation des pesticides dans les sols. *Hydrogéologie*, 1, p. 49-56.
- Bayard R., Barna L., Mahjoub B., Gourdon R., 2000.** Influence of the presence of PAHs and coal tar on naphthalene sorption in soils. *Journal of Contaminant Hydrology*, 46, p. 61-80.
- Beck J., 1950.** Le goudron de houille. *Que sais-je ? n° 402*, 128 p.
- Benhabib K., 2005.** Transport dans les sols de cokerie de HAP issus de particules de goudron de houille. *Thèse de doctorat, INPL, Nancy, France*, 248 p.
- Boese B.L., Ozretich R.J., Lamberson J.O., Swartz R.C., Cole F.A., Pelletier J., Jones J., 1999.** Toxicity and phototoxicity of mixtures of highly lipophilic PAH compounds in marine sediment: Can the SigmaPAH model be extrapolated ?. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 36, p. 270-280.
- Bouchez M., Blanchet D., Haeseler F., Vandecasteele J.P., 1996.** Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement. 1ère partie : Propriétés, origines, devenir. *Revue de l'IFP*, 51, p. 407-419.
- Bouchez M., Blanchet D., Vandecasteele J.-P., 1995.** Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by pure strains and by defined strain associations: inhibition phenomena and cometabolism. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 43, p. 156-164.
- Brown G.S., Barton L.L., Thomson B.M., 2003.** Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons. *Waste Management*, 23, p. 737-740.
- Brusseau M.L., Jessup R.E., Rao P.S.C., 1991.** Nonequilibrium sorption of organic chemicals : elucidation of rate-limiting processes. *Environmental Science and Technology*, 25, p. 134-142.
- Bucheli T.D., Gustafsson Ö., 2000.** Quantification of the soot-water distribution coefficient of PAHs provides mechanistic basis for enhanced sorption observations. *Environmental Science and Technology*, 34, p. 5144-5151.
- Carmichael L.M., Christman R.F., Pfaender F.K., 1997.** Desorption and mineralization kinetics of phenanthrene and chrysene in contaminated soils. *Environmental Science and Technology*, 31, p. 126-132.
- Carmo A.M., Hundal L.S., Thompson M.L., 2000.** Sorption of hydrophobic organic compounds by soil materials : Application of unit equivalent Freundlich coefficients. *Environmental Science and Technology*, 34, p. 4363-4369.
- Carroll K.M., Harkness M.R., Bracco A.A., Balcarcel R.R., 1994.** Application of a permeant / polymer diffusional model to the desorption of polychlorinated biphenyls from hudson river sediments. *Environmental Science and Technology*, 28, p. 253-258.

- Chefetz B., Deshmukh A.P., Hatcher P.G., 2000.** Pyrene sorption by natural organic matter. *Environmental Science and Technology*, 34, p. 2925-2930.
- Chiou C.T., Kile D.E., 1998.** Deviations from sorption linearity on soils of polar and nonpolar organic compounds at low relative concentrations. *Environmental Science and Technology*, 32, p. 338-343.
- Chiou C.T., McGroddy S.E., Kile D.E., 1998.** Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments. *Environmental Science and Technology*, 32, p. 264-269.
- Chiou C.T., Peters L.J., Freed V.H., 1979.** A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds. *Science*, 206, p. 831-832.
- Chung N., Alexander M., 2002.** Effect of soil properties on bioavailability and extractability of phenanthrene and atrazine sequestered in soil. *Chemosphere*, 48, p. 109-115.
- Colin F., 2000.** Pollution localisée des sols et des sous-sols par les hydrocarbures et les solvants chlorés. Rapport de l'Académie des Sciences n°44. Ed. Tec & Doc, Paris. , 417 p.
- Connaughton D.F., Stedinger J.R., Lion L.W., Shuler M.L., 1993.** Description of time-varying desorption kinetics : release of naphthalene from contaminated soils. *Environmental Science and Technology*, 27, p. 2397-2403.
- Cornelissen G., Gustafsson O., Bucheli T.D., Jonker M.T.O., Koelmans A. A., van Noort P.C.M., 2005.** Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation. *Environmental Science and Technology*, 39, p. 6881-6895.
- Cornelissen G., Van Noort P.C.M., Govers H.A.J., 1998.** Mechanism of slow desorption of organic compounds from sediments : A study using model sorbents. *Environmental Science and Technology*, 32, p. 3124-3131.
- Cornelissen G., van Noort P.C.M., Parsons J.R., Govers H.A.J., 1997.** Temperature dependence of slow adsorption and desorption kinetics of organic compounds in sediments. *Environmental Science and Technology*, 31, p. 454-460.
- Costes J.M., Druelle V.H.A., 1997.** Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement : la réhabilitation des anciens sites industriels. *Revue de l'IFP*, 52, p. 425-440.
- Culver T.B., Hallisey S.P., Sahoo D., Deitsch J.J., Smith J.A., 1997.** Modeling the desorption of organic contaminants from long-term contaminated soil using distributed mass transfer rates. *Environmental Science and Technology*, 31, p. 1581-1588.
- Delle Site A., 2000.** Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. *Journal of Physical Chemistry References Data*, 30, p. 187-439.
- Disnar J.R., Guillet B., Keravis D., Di-Giovanni C., Sebag D., 2003.** Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitations. *Organic Geochemistry*, 34, p. 327-343.
- Doerr S.H., Dekker L.W., Ritsema C.J., Shakesby R.A., Bryant R., 2002.** Water repellency of soils: the influence of ambient relative humidity. *Soil Science Society of America Journal*, 66, p. 401-405.

- Doick K.J., Burauel P., Jones K.C., Semple K.T., 2005.** Distribution of aged ¹⁴C-PCB and ¹⁴C-PAH residues in particle-size and humic fractions of an agricultural soil. *Environmental Science and Technology*, 39, p. 6575-6583.
- Duchaufour P., 1997.** Abrégé de pédologie. Sol, végétation, environnement. 5ème édition. Masson, Paris, France , 291 p.
- Eberhardt C., Grathwohl P., 2002.** Time scales of organic contaminant dissolution from complex source zones : coal tar pool vs. Blobs. *Journal of Contaminant Hydrology*, 59, p. 45-66.
- Enell A., Reichenberg F., Ewald G., Warfvinge P., 2005.** Desorption kinetics studies on PAH-contaminated soil under varying temperatures. *Chemosphere*, 61, p. 1529-1538.
- Enell A., Reichenberg F., Warfvinge P., Ewald G., 2004.** A column method for determination of leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged contaminated soil. *Chemosphere*, 54, p. 707-715.
- Farrell J., Grassian D., Jones M., 1999.** Investigation of mechanisms contributing to slow desorption of hydrophobic organic compounds from mineral solids. *Environmental Science and Technology*, 33, p. 1237-1243.
- Farrell J., Reinhard M., 1994a.** Desorption of halogenated organics from model solids, sediments, and soil under unsaturated conditions, 1. Isotherms.. *Environmental Science and Technology*, 28, p. 53-62.
- Farrell J., Reinhard M., 1994b.** Desorption of halogenated organics from model solids, sediments, and soil under unsaturated conditions, 2. Kinetics. *Environmental Science and Technology*, 28, p. 63-72.
- Ferreira M.M.C., 2001.** Polycyclic aromatic hydrocarbons : a QSPR study. *Chemosphere*, 44, p. 125-146.
- Gabet S., 2004.** Remobilisation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) présents dans les sols contaminés à l'aide d'un tensioactif d'origine biologique. *Thèse de doctorat, Université de Limoges, France* , 177 p.
- Gevaio B., Semple K.T., Jones K.C., 2000.** Bound pesticide residues in soil : a review. *Environmental Pollution*, 108, p. 3-14.
- Ghosh U., Gillette J.S., Luthy R.G., Zare R.N., 2000.** Microscale location, characterization, and association of polycyclic aromatic hydrocarbons on harbor sediment particles. *Environmental Science and Technology*, 34, p. 1729-1736.
- Grathwohl P., 1990.** Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons : implications on K_{oc} correlations. *Environmental Science and Technology*, 24, p. 1687-2693.
- Guerin W. F., Boyd S.A., 1992.** Differential bioavailability of soil-sorbed naphthalene to two bacterial species. *Applied and Environmental Microbiology*, 58, p. 1142-1152.
- Guimont S., Perrin-Ganier C., Real B., Schiavon M., 2005.** Effects of soil moisture and treatment volume on bentazon mobility in soil. *Agronomy and Sustainable Development*, 25, p. 323-329.
- Gunasekara A. S., Xing B., 2003.** Sorption and desorption of naphthalene by soil organic matter : importance of aromatic and aliphatic components. *Journal of Environmental Quality*, 32, p. 240-246.

- Gustafson J., Tell J., Orem D., 1997.** Selection of Representative TPH Fractions Based on Fate and Transport Considerations. *Amherst Scientific Publishers, MA, USA*, , pp. 102.
- Guthrie E.A., Bortiatynski J.M., Van Heemst J.D.H., Richman J.E., Hardy K.S., Kovach E.M., Hatcher P.G., 1999.** Determination of ¹³C pyrene sequestration in sediment microcosms using flash pyrolysis - GC-MS and ¹³C NMR. *Environmental Science and Technology*, 33, p. 119-125.
- Guthrie E.A., Pfaender F.K., 1998.** Reduced pyrene bioavailability in microbially active soils. *Environmental Science and Technology*, 32, p. 501-508.
- Haeseler F., Blanchet D., Druelle V., Werner P., Vandecasteele J.P., 1999.** Analytical characterization of contaminated soils from former manufactured gas plants. *Environmental Science and Technology*, 33, p. 825-830.
- Hatzinger P.B., Alexander M., 1995.** Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability. *Environmental Science and Technology*, 29, p. 537-545.
- Haws N.W., Ball W.P., Bouwer E.J., 2006.** Modeling and interpreting bioavailability of organic contaminant mixtures in subsurface environments. *Journal of Contaminant Hydrology*, 82, p. 255-292.
- He Y., Yediler A., Sun T., Kettrup A., 1995.** Adsorption of fluoranthene on soil and lava: effects of the organic carbon contents of adsorbents and temperature. *Chemosphere*, 30, p. 141-150.
- Hetenyi M., Nyilas T., Toth T.M., 2005.** Stepwise Rock-Eval pyrolysis as a tool for typing heterogeneous organic matter in soils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 74, p. 45-54.
- Hoefler F., Jensen D., Ezzel J., Richter B., 1995.** Accelerated solvent extraction of PAH from solid samples with subsequent HPLC analysis. *GIT Spezial Chromatographie*, p. 68-71.
- Hong L., Ghosh U., Mahajan T., Zare R.N., Luthy R.G., 2003.** PAH sorption mechanism and partitioning behavior in lampblack-impacted soils from former oil-gas plant sites. *Environmental Science and Technology*, 16, p. 3625-3634.
- Huang W., Peng P., Yu Z., Fu J., 2003.** Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Applied Geochemistry*, 18, p. 955-972.
- Huang W., Schlautman M.A., Weber Jr. W.J., 1996.** A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 5. The influence of near-surface characteristics in mineral domains. *Environmental Science and Technology*, 30, p. 2993-3000.
- Huang W., Weber Jr. W.J., 1997.** A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains. *Environmental Science and Technology*, 31, p. 2562-2569.
- Huang W., Weber Jr. W.J., 1998.** A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 11. Slow concentration-dependent sorption rates. *Environmental Science and Technology*, 32, p. 3549-3555.
- Huang W., Young T.M., Schlautman M.A., Yu H., Weber Jr. W.J., 1997.** A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 9. General isotherm nonlinearity and applicability of the dual reactive domain model. *Environmental Science and Technology*, 31, p. 1703-1710.

- Huang W., Yu H., Weber Jr. W.J., 1998.** Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments. 1. A comparative analysis of experimental protocols. *Journal of Contaminant Hydrology*, 31, p. 129-148.
- Hwang S., Cutright T.J., 2002.** The impact of contact time on pyrene sorptive behavior by a sandy-loam soil. *Environmental Pollution*, 117, p. 371-378.
- IUPAC, 1972.** Manual of Symbols and Terminology. *Pure Applied Chemistry*, 31, p. 578.
- Jauzein M., Amer A., 2004.** Conceptual modelling of PAH solubility in tar contaminated soil aqueous phases. *2nd International Workshop on Intergrated Soil and Water Protection: Risks from Diffuse Pollution (SOWA), 28-29 June 2004, Prague, Czech Republic.*
- Jayr E., 2001.** Devenir des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) en milieu crayeux : Sorption et biodégradation. *Thèse de doctorat, INSA Lyon, France*, 193 p.
- Johnsen A.R., Karlson U., 2005.** PAH degradation capacity of soil microbial communities - does it depend on PAH exposure ?. *Microbial Ecology*, 50, p. 488-495.
- Johnsen A.R., Wick L.Y., Harms H., 2005.** Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environmental Pollution*, 133, p. 71-84.
- Johnson M.D., Keinath T.M., Weber Jr. W.J., 2001.** A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 14. Characterization and modeling of phenanthrene desorption rates. *Environmental Science and Technology*, 35, p. 1688-1695.
- Jones K.C., Stratford J.A., Waterhouse K.S., Vogt N.B., 1989.** Organic contaminants in Welsh soils : Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*, 23, p. 540-550.
- Jonker M.T., Sinke A.J.C., Brils J.M., Koelmans A.A., 2003.** Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to oil contaminated sediments : unresolved complex ?. *Environmental Science and Technology*, 37, p. 5197-5203.
- Jonker M.T.O., Hawthorne S.B., Koelmans A.A., 2005.** Extremely slowly desorbing polycyclic aromatic hydrocarbons from soot and soot-like materials: Evidence by supercritical fluid extraction. *Environmental Science and Technology*, 39, p. 7889-7895.
- Jonker M.T.O., Koelmans A.A., 2002.** Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls to soot and soot-like materials in the aqueous environment : mechanistic considerations. *Environmental Science and Technology*, 36, p. 3725-3734.
- Juhasz A.L., Naidu R., 2000.** Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 45, p. 57-88.
- Käcker T., Haupt E.T.K., Garms C., Francke W., Steinhart H., 2002.** Structural characterisation of humic acid-bound PAH residues in soil by ¹³C-CPMAS-NMR-spectroscopy : evidence of covalent bonds. *Chemosphere*, 48, p. 117-131.
- Kan A.T., Fu G., Hunter M., Chen W., Ward C.H., Tomson M.B., 1998.** Irreversible sorption of neutral hydrocarbons to sediments : experimental observations and model predictions. *Environmental Science and Technology*, 32, p. 892-902.

- Kan A.T., Fu G., Tomson M.B., 1994.** Adsorption/desorption hysteresis in organic pollutant and soil/sediment interaction. *Environmental Science and Technology*, 28, p. 859-867.
- Kanally R.A., Harayama S., 2000.** Biodegradation of high-molecular-weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by bacteria. *Journal of Bacteriology*, 182, p. 2059-2067.
- Karapanagioti H.K., Childs J., Sabatini D.A., 2001.** Impacts of heterogeneous organic matter on phenanthrene sorption : different soil and sediment samples. *Environmental Science and Technology*, 35, p. 4684-4690.
- Karapanagioti H.K., Kleineidam S., Sabatini D.A., Grathwohl P., Ligouis B., 2000.** Impacts of heterogeneous organic matter on phenanthrene sorption : equilibrium and kinetic studies with aquifer material. *Environmental Science and Technology*, 34, p. 406-414.
- Karickhoff S.W., Brown D.S., Scott T.A., 1979.** Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research*, 13, p. 241-248.
- Karimi-Lotfabad S., Pickard M.A., Gray M.R., 1996.** Reactions of polynuclear aromatic hydrocarbons on soil. *Environmental Science and Technology*, 30, p. 1145-1151.
- Karthikeyan R., Bhandari A., 2001.** Anaerobic biotransformation of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in soil microcosms : a review. *Journal of Hazardous Substance Research*, 3, p. 1-19.
- Kästner M., Streibich S., Beyrer M., Richnow H.H., Fritsche W., 1999.** Formation of bound residues during microbial degradation of ¹⁴C anthracene in soil. *Applied and Environmental Microbiology*, 65, p. 1834-1842.
- Kleineidam S., Rügner H., Ligouis B., Grathwohl P., 1999.** Organic matter facies and equilibrium sorption of phenanthrene. *Environmental Science and Technology*, 33, p. 1637-1644.
- Klimkowicz-Pawlas A. et Maliszewska-Kordybach B., 2003.** Effect of anthracene and pyrene on dehydrogenases activity in soils exposed and unexposed to PAHs. *Water, Air, and Soil Pollution*, 145, p. 169-186.
- Lampi M.A., 2005.** Environmental photoinduced toxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Occurrence and toxicity of photomodified PAHs and predictive modeling of photoinduced toxicity. *PhD thesis, Waterloo, Ontario, Canada*, 146 p.
- Leboeuf E. J., Weber Jr W.J., 2000.** Macromolecular characteristics of natural organic matter. 1. Insights from glass transition and enthalpic relaxation behavior. *Environmental Science and Technology*, 34, p. 3623-3631.
- Leboeuf E.J., Weber Jr. W.J., 2000.** Macromolecular characteristics of natural organic matter. 2. Sorption and desorption behavior. *Environmental Science and Technology*, 34, p. 3632-3640.
- Lee L.S., Rao P.S.C., Okuda I., 1992.** Equilibrium partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons from coal tar into water. *Environmental Science and Technology*, 26, p. 2110-2115.
- Lehto K.M., Vuorimaa E., Lemmetyinen H., 2000.** Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in dilute aqueous solutions detected by fluorescence. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A : Chemistry*, 136, p. 53-60.

- Lundstedt S., 2003.** Analysis of PAHs and their transformation products in contaminated soil and remedial processes. *PhD Thesis, Umea University, Sweden* , 56 p.
- Luthy R.G., Aiken G.R., Brusseau M.L., Cunningham S.D., Gschwend P.M., Pignatello J.J., Reinhard M., Traina S.J., Weber Jr. W.J., Westall J.C., 1997.** Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. *Environmental Science and Technology*, 31, p. 3341-3347.
- Ma L., Southwick L.M., Willis G.H., Selim H.M., 1993.** Hysteretic characteristics of atrazine adsorption/desorption by a sharkey soil. *Weed Science*, 41, p. 627-633.
- MacIntyre W. G., Stauffer T. B., Antworth C.P., 1991.** A comparison of sorption coefficients determined by batch, column, and box methods on a low organic carbon aquifer material. *Ground Water*, 29, p. 908-913.
- Macleod C.J.A., Semple K.T., 2000.** Influence of contact time on extractability and degradation of pyrene in soils. *Environmental Science and Technology*, 34, p. 4952-4957.
- Macleod C.J.A., Semple K.T., 2003.** Sequential extraction of low concentrations of pyrene and formation of non-extractable residues in sterile and non-sterile soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 35, p. 1443-1450.
- Mahjoub B., Jayr E., Bayard R., Gourdon R., 2000.** Phase partition of organic pollutants between coal tar and water under variable experimental conditions. *Water Research*, 34, p. 3551-3560.
- Martinelli I., 1999.** Infiltration des eaux de ruissellement pluvial et transfert de polluants associés dans le sol urbain - vers une approche globale et pluridisciplinaire. *Thèse de doctorat, INSA Lyon, France* , 192 p.
- McDonald B.G., Chapman P.M., 2002.** PAH phototoxicity - an ecologically irrelevant phenomenon ?. *Marine Pollution Bulletin*, 44, p. 1321-1326.
- McGinley P.M., Katz L.E., Weber Jr. W.J., 1993.** A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 2. Multicomponent systems and competitive effects. *Environmental Science and Technology*, 27, p. 1524-1531.
- McGroddy S., Farrington J.W., Gschwend P.M., 1996.** Comparison of the in situ and desorption sediment-water partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls. *Environmental Science and Technology*, 30, p. 172-177.
- McHale G., Newton M.I., Shirtcliffe N.J., 2005.** Water-repellent soil and its relationship to granularity, surface roughness and hydrophobicity: a materials science view. *European Journal of Soil Science*, 56, p. 445-452.
- Means J.C., Wood S.G., Hasset J.J., Banwart W.L., 1980.** Sorption of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by Sediments and soils. *Environmental Science and Technology*, 14, p. 1524-1528.
- Mueller J.G., Chapman P.J., Pritchard P.H., 1989.** Creosote-contaminated sites. *Environmental Science and Technology*, 23, p. 1197-1201.
- Nam K., Alexander M., 1998.** Role of nanoporosity and hydrophobicity in sequestration and bioavailability : tests with model solids. *Environmental Science and Technology*, 32, p. 71-74.

- OCDE, 2000.** Adsorption/désorption selon une méthode d'équilibres successifs. *OCDE - ligne directrice pour les essais de produits chimiques*, 51 p.
- Oren A, Chefetz B., 2005.** Sorption-desorption behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in upstream and downstream river sediments. *Chemosphere*, 61, p. 19-29.
- Park J.-H., Zhao X., Voice T.C., 2001.** Biodegradation of non-desorbable naphthalene in soils. *Environmental Science and Technology*, 35, p. 2734-2740.
- Park K.S., Sims R.C., Dupont R.R., 1990.** Fate of PAH compounds in two soils types : influence of volatilization, abiotic losses and biological activity . *Environmental Science and Technology*, 9, p. 187-195.
- Pedit J.A., Miller C.T., 1994.** Heterogeneous sorption processes in subsurface systems. 1. Model formulations and applications. *Environmental Science and Technology*, 28, p. 2094-2104.
- Pennie K.A., 2000.** An investigation of the effects of nutrient amendments on PAH degradation in an aged creosote contaminated soil. *Master thesis, Nova Scotia Agricultural College, Truro, Nova Scotia, Canada*, 245 p.
- Perminova I.V., Grechishcheva N.Y., Petrosyan V.S., 1999.** Relationships between structure and binding affinity of humic substances for polycyclic aromatic hydrocarbons: Relevance of molecular descriptors. *Environmental Science and Technology*, 33, p. 3781-3787.
- Peters C.A., Knightes C.D., Brown D.G., 1999.** Long-term composition dynamics of PAH-containing NAPLs and Implications for risk assessment. *Environmental Science and Technology*, 33, p. 4499-4507.
- Phillips T.M., Seech A.G., Liu D., Trevors J.T., 2001.** Monitoring biodegradation of creosote in soils using radiolabels, toxicity tests, and chemical analysis. *Environmental Toxicology*, 15, p. 99-106.
- Piatt J.J., Backhus D.A., Capel P.D., Eisenreich S.J., 1996.** Temperature-dependent sorption of naphthalene, phenanthrene and pyrene to low organic carbon aquifer sediments. *Environmental Science and Technology*, 30, p. 751-760.
- Pignatello J.J., 1998.** Soil organic matter as a nanoporous sorbent of organic pollutants. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76-77, p. 445-467.
- Pignatello J.J., Xing B., 1996.** Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environmental Science and Technology*, 30, p. 1-11.
- Portella G., Poater J., Sola M., 2005.** Assessment of Clar's aromatic pi-sextet rule by means of PDI, NICS and HOMA indicators of local aromaticity. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 18, p. 785-791.
- Priddle M.W., MacQuarrie K.T.B., 1994.** Dissolution of creosote in groundwater : an experimental and modeling investigation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 15, p. 27-56.
- Rehmann K., Hertkorn N., Kettrup A.A., 2001.** Fluoranthene metabolism in Mycobacterium sp. strain KR20: identity of pathway intermediates during degradation and growth . *Microbiology*, 147, p. 2783-2794.
- Renner R., 2002.** The Kow controversy. *Environmental Science and Technology*, November, p. 411A-423A.

- Richnow H.H., Annweiler E., Koning M., Lüth J.-C., Stegmann R., Garms C., Francke W., Michaelis W., 2000.** Tracing the transformation of labelled ^{13}C phenanthrene in a soil bioreactor. *Environmental Pollution*, 108, p. 91-101.
- Richnow H.H., Eschenbach A., Mahro B., Seifert R., Wehrung P., Albrecht P., Michaelis W., 1998.** The use of ^{13}C labelled polycyclic aromatic hydrocarbons for the analysis of their transformation in soils. *Chemosphere*, 36, p. 2211-2224.
- Richnow H.H., Seifert R., Hefter J., Link M., Francke W., Schaefer G., Michaelis W., 1997.** Organic pollutants associated with macromolecular soil organic matter : mode of binding. *Organic Geochemistry*, 26, p. 745-758.
- Rockne K. J., Strand S.E., 1998.** Biodegradation of bicyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons in anaerobic enrichments. *Environmental Science and Technology*, 32, p. 3962-3967.
- Roy J.L., McGill W.B., Lowen H.A., Johnson R.L., 2003.** Relationship between water repellency and native and petroleum-derived organic carbon in soils. *Journal of Environmental Quality*, 32, p. 583-590.
- Roy S.B., Dzombak D.A., 1997.** Chemical factors influencing colloid facilitated transport of contaminants in porous media. *Environmental Science and Technology*, 31, p. 656-664.
- Saison C., 2001.** Dissipation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les sols à pollution multiple. *Thèse de doctorat, INPL, Nancy, France* , 183 p.
- Salicis F., Krivobok S., Jack M., Benoit-Guyod J.L., 1999.** Biodegradation of fluoranthene by soil fungi. *Chemosphere*, 38, p. 3031-3039.
- Sartoros C., Yerushalmi L., Béron P., Guiot S.R., 2005.** Effects of surfactant and temperature on biotransformation kinetics of anthracene and pyrene. *Chemosphere*, 61, p. 1042-1050.
- Schwarzenbach R.P., Gschwend P.M., Imboden D.M., 2003.** Environmental Organic chemistry. *John Wiley & Sons* , 1313 p.
- Semple K.T., Morriss A.W.J., Paton G.I., 2003.** Bioavailability of hydrophobic organic contaminants in soils : fundamental concepts and techniques for analysis. *European Journal of Soil Science*, 54, p. 809-818.
- Sepic E., Bricelj M., Leskovsek H., 2003.** Toxicity of fluoranthene and its biodegradation metabolites to aquatic organisms. *Chemosphere*, 52, p. 1125-1133.
- Shiu W.-Y., Mackay D., 1997.** Henry's Law Constants of selected aromatic hydrocarbons, alcohols and ketones. *Journal of Chemical Engineering Data*, 42, p. 27-30.
- Shor L.M., Rockne K.J., Taghon G.L., Young L.Y., Kosson D.S., 2003.** Desorption kinetics for field-aged polycyclic aromatic hydrocarbons from sediments. *Environmental Science and Technology*, 37, p. 1535-1544.
- Soulas G., Lagacherie B., 2001.** Modelling of microbial degradation of pesticides in soils. *Biology and Fertilisation of Soils*, 33, p. 551-557.
- Spiecker P.M., Gawrys K.L., Trail C.B., Kilpatrick P.K., 2003.** Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 220, p. 9-27.

- Sverdrup L.E., Nielsen T., Krogh P.H., 2002.** Soil ecotoxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in relation to soil sorption, lipophilicity, and water solubility. *Environmental Science and Technology*, 36, p. 2429-2435.
- Tang J., Liste H-H., Alexander M., 2002.** Chemical assays of availability to earthworms of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Chemosphere*, 48, p. 35-42.
- Ten Hulscher Th. E.M., Cornelissen G., 1996.** Effect of temperature on sorption equilibrium and sorption kinetics of organic micropollutants - a review. *Chemosphere*, 32, p. 609-626.
- Ten Hulscher Th. E.M., Vrind B.A., van den Heuvel H., van der Velde L.E., van Noort P.C.M., Beursksen J.E.M., Govers H.A.J., 1999.** Triphasic desorption of highly resistant chlorobenzenes, polychlorinated biphenyls, and polycyclic aromatic hydrocarbons in field contaminated sediment. *Environmental Science and Technology*, 33, p. 126-132.
- Ten Hulscher Th., Vrind B., van den Heuvel H., van Noort P., Govers H., 2003.** Influence of desorption and contact time on sediment-water distribution of spiked polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons: relation with in situ distribution. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22, p. 1208-1213.
- Thiele-Bruhn S., Brümmer G.W., 2004.** Fractionated extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from polluted soils: estimated of the PAH fraction degradable through bioremediation. *European Journal of Soil Science*, 55, p. 567-578.
- US EPA, 1992.** Estimating Potential for Occurrence of DNAPL at Superfund Sites. 9355.4-07FS.
- Van Genuchten M.Th., Davidson J.M., Wierenga P.J., 1974.** An evaluation of kinetic and equilibrium equations for the prediction of pesticide movement through porous media. *Soil Science Society of America Proceedings*, 38, p. 29-35.
- Van Genuchten M.Th., Wierenga P.J., 1976.** Mass transfer studies in sorbing porous media I. Analytical solutions. *Soil Science Society of America Journal*, 40, p. 473-480.
- Vessigaud S., Perrin-Ganier C., Belkessam L., Denys S., Schiavon M., 2007.** Direct link between fluoranthene biodegradation and the mobility and sequestration of its residues during aging. *Journal of Environmental Quality*, 36, p. 1412-1419.
- Walter T., Ederer H.J., Först C., Stieglitz L., 2000.** Sorption of selected polyaromatic hydrocarbons on soils in oil-contaminated systems. *Chemosphere*, 41, p. 387-397.
- Wammer K.H., Peters C.A., 2005.** Polycyclic Aromatic Hydrocarbon biodegradation rates: A structure-based study. *Environmental Science and Technology*, 39, p. 2571-2578.
- Weber Jr W.J., Leboeuf E.J., Young T.M., Huang W., 2001.** Contaminant interactions with geosorbent organic matter : insights drawn from polymer sciences. *Water Research*, 35, p. 853-868.
- Weber Jr. W.J., Huang W., 1996.** A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 4. Intraparticle heterogeneity and phase-distribution relationships under nonequilibrium conditions. *Environmental Science and Technology*, 30, p. 881-888.

- Weber Jr. W.J., Huang W., Yu H., 1998.** Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments. 2. Effects of soil organic matter heterogeneity. *Journal of Contaminant Hydrology*, 31, p. 149-165.
- Weber Jr. W.J., McGinley P.M., Katz L.E., 1992.** A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments. *Environmental Science and Technology*, 26, p. 1955-1962.
- Weber Jr.W.J., Huang W., LeBoeuf E.J., 1999.** Geosorbent organic matter and its relationship to the binding and sequestration of organic contaminants. *Colloids and Surfaces. A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 151, p. 167-179.
- Weber Jr.W.J., McGinley P.M., Katz L.E., 1991.** Sorption phenomena in subsurface systems : concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Water Research*, 25, p. 499-528.
- Weigand H., Totsche K.U., Kögel-Knabner I., Annweiler E., Richnow H.H., Michaelis W., 2002.** Fate of anthracene in contaminated soil: transport and biochemical transformation under unsaturated flow conditions. *European Journal of Soil Science*, 53, p. 71-81.
- Weissenfels W.D., Klewer H.J., Langhoff J., 1992.** Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by soil particles: influence on biodegradability and biotoxicity. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 36, p. 689-696.
- Werth C.J., Reinhard M., 1997.** Effects of temperature on trichloroethylene desorption from silica gel and natural sediments. 2. Kinetics. *Environmental Science and Technology*, 31, p. 697-703.
- White J.C., Pignatello J.J., 1999.** Influence of bisolute competition on the desorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Environmental Science and Technology*, 33, p. 4292-4298.
- Wilcke W., 2000.** Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in soil - a Review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 163, p. 229-248.
- Williamson D.G., Loehr R.C., Kimura Y., 1998.** Release of chemicals from contaminated soils. *Journal of Soil Contamination*, 7, p. 543-558.
- Woche S.K., Goebel M.O., Kirkham M.B., Horton R., van der Ploeg R.R., Bachmann J., 2005.** Contact angle of soils as affected by depth, texture, and land management. *European Journal of Soil Science*, 56, p. 239-251.
- Wu S.-C., Gschwend P.M., 1986.** Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils. *Environmental Science and Technology*, 20, p. 717-725.
- Xia G., Ball W.P., 1999.** Adsorption-partitioning uptake of nine low-polarity organic chemicals on a natural sorbent. *Environmental Science and Technology*, 33, p. 262-269.
- Xiao B., Yu Z., Huang W., Song J., Peng P., 2004.** Black carbon and kerogen in soils and sediments. 2. Their roles in equilibrium sorption of less-polar organic pollutants. *Environmental Science and Technology*, 38, p. 5842-5852.
- Xing B., 2001.** Sorption of naphthalene and phenanthrene by soil humic acids. *Environmental Pollution*, 111, p. 303-309.

Xing B., Pignatello J.J., 1996. Time-dependent isotherm shape of organic compounds in soil organic matter : implications for sorption mechanism. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15, p. 1282-1288.

Xing B., Pignatello J.J., 1997. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter. *Environmental Science and Technology*, 31, p. 792-799.

Yaron B., Calvet R., Prost R., 1996. Soil pollution: Processes and Dynamics. *Springer-Verlag, Berlin Heidelberg* , 313 p.

Young T.M., Weber Jr. W.J., 1995. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 3. Effects of diagenetic processes on sorption energetics. *Environmental Science and Technology*, 29, p. 92-97.

ANNEXES

Annexes Chapitre 2

Annexe 2.1 : Données de l'analyse Pollut-Eval

Matrices	Phase de pyrolyse (% du carbone organique total)					COT (mg de C par gramme de matrice)
	Hydrocarbures distillables S1*	Hydrocarbures non distillables thermocrackables S2	Hydrocarbures pyrolysables totaux (S1+S2)	CO et CO ₂ détectés par IR S3	Carbone pyrolysable total (S1+S2+S3)	
Terre de cokerie A	2,17	4,34	6,51	6,82	13,33	2,55
Terre de cokerie B	52,47	14,65	67,19	0,14	67,32	86,6
Goudron	47,95	34,38	82,24	0,02	82,26	833,2

Tableau 25 : Récapitulatif des principales données de l'analyse Pollut-Eval.
*notations " Si " d'après Disnar et al., 2003

Annexes Chapitre 3

Annexe 3.1 : Calcul de l'influence du paramètre L/S sur les concentrations des HAP en solution

Rapport L/S=10

$m1 = 20\text{g}$; $V = 200\text{ mL}$; $Ce1$: concentration en solution à l'équilibre ; $Qe1$: concentration en phase solide à l'équilibre

Rapport L/S=100

$m2 = 2\text{g}$; $V = 200\text{ mL}$; $Ce2$: concentration en solution à l'équilibre ; $Qe2$: concentration en phase solide à l'équilibre

Dans l'hypothèse où les deux modalités sont à l'équilibre, sans saturation :

$$K_d = Qe1/Ce1 = Qe2/Ce2 \quad (3.1)$$

La quantité totale de HAP est 10 fois supérieure dans la modalité L/S=10 car $m1 = 10 m2$, donc :

$$Qe1 m1 + Ce1 V = 10 (Qe2 m2 + Ce2 V) \quad (3.2)$$

L'équation (3.1) combinée avec l'équation (3.2) donne :

$$K_d Ce1 m1 + Ce1 V = m1 K_d Ce2 + 10 Ce2 V$$

$$Ce1 = \{(m1 K_d + 10V) / (m1 K_d + V)\} Ce2 \quad (3.3)$$

$$Ce1 = f Ce2$$

f étant le facteur multiplicatif entre les deux concentrations dans l'hypothèse où aucune modalité n'est saturée.

Ainsi, en considérant les K_d du naphthalène qui est le HAP majoritaire des solutions de contact des matrices B et G, il est possible d'obtenir f .

	Goudron		Matrice B	
	4°C	30°C	4°C	30°C
K_d	7100 mL g ⁻¹	5900 mL g ⁻¹	720 mL g ⁻¹	650 mL g ⁻¹
f	1,013	1,015	1,123	1,136

Tableau 26 : Facteurs multiplicatifs entre les concentrations en naphthalène à 4 et 30°C pour le goudron et la matrice B, dans l'hypothèse où le lixiviat n'est pas saturé en composés organiques

Annexe 3.2 : Évolution du COD

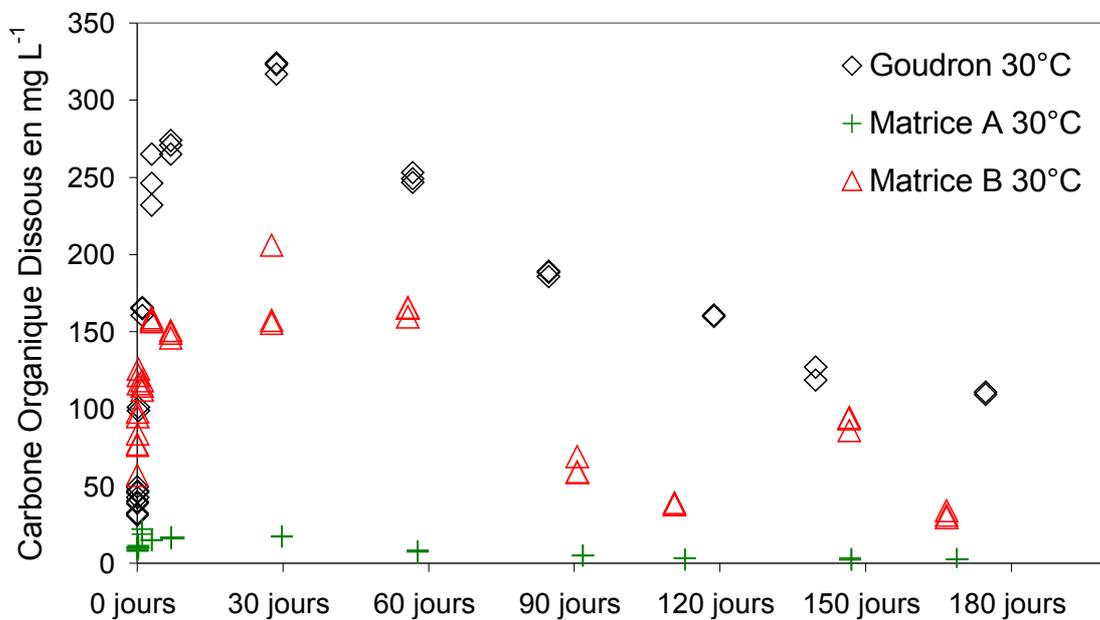


Figure 54 : Évolution du Carbone Organique Dissous dans les solutions des batchs (étape cinétique et étape avec renouvellement). Chaque point correspond à une mesure.

Annexe 3.3 : Re-mobilisation par cycles pour la matrice B à 30°C

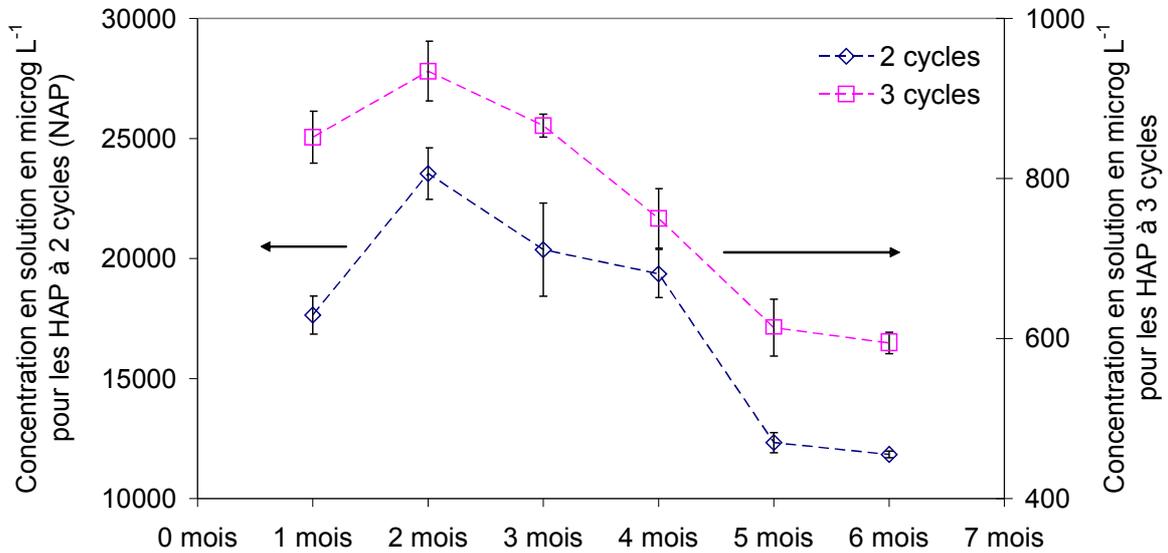


Figure 55 : Évolution des concentrations en solution des HAP de 2 et 3 cycles dans les lixiviats de la matrice B à 30°C au cours de l'étape de renouvellement. Les concentrations des HAP de 2 et 3 cycles sont représentées selon deux axes des ordonnées distincts.

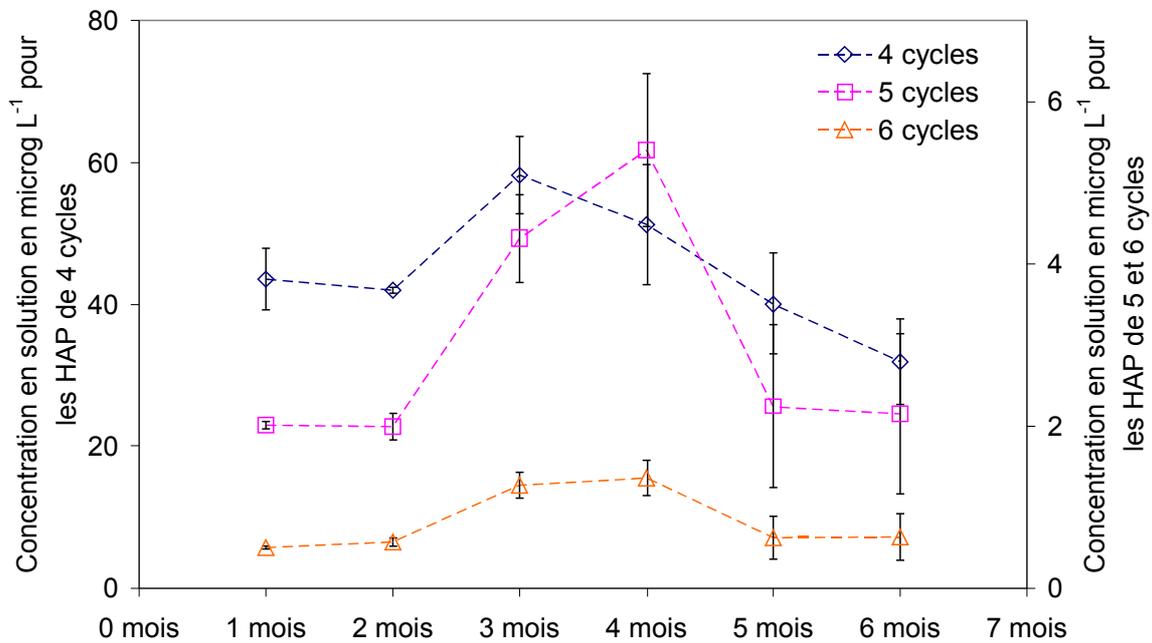


Figure 56 : Évolution des concentrations en solution des HAP de 4 et de 5 et 6 cycles dans les lixiviats de la matrice B à 30°C au cours de l'étape de renouvellement. Les concentrations des HAP de 4 et de 5 et 6 cycles sont représentées selon deux axes des ordonnées distincts.

Annexe 3.4 : Valeurs de $\log K_{oc}$ à 1 et 6 mois de lixiviation

$\log K_{oc}$	à 1 mois de lixiviation (sans renouvellement)			à 6 mois de lixiviation (soit après 5 renouvellements)		
	Goudron	Matrice B	Matrice A	Goudron	Matrice B	Matrice A
NAP	3,85	3,88	-	3,90	4,03	-
ACE	-	5,38	3,62	5,57	5,85	4,87
FLU	4,73	4,75	4,25	4,81	4,91	5,66
PHE	5,40	5,39	-	5,46	5,50	-
ANT	5,67	5,53	4,82	5,72	5,70	5,33
FLA	6,24	6,13	5,03	6,12	6,33	5,31
PYR	6,06	5,89	4,78	6,10	5,99	4,96
Ba-ANT	6,93	6,72	5,81	6,98	-	6,02
CHY	6,98	6,66	6,12	-	6,74	6,28
Bb-FLA	7,26	6,73	6,57	7,11	6,71	6,85
Bk-FLA	7,18	6,86	6,33	6,95	6,82	6,62
Ba-PYR	7,28	6,99	6,50	7,07	6,95	6,89
dBah-ANT	-	-	-	-	-	-
Bghi-PL	7,29	7,00	6,77	7,08	6,91	7,17
Icd-PYR	7,43	7,24	6,96	7,26	7,12	7,35

Tableau 27 : Valeurs des $\log K_{oc}$ pour les 15 HAP et les trois matrices à 30°C et à 1 mois (sans renouvellement de la solution) ou à 6 mois de lixiviation (après 5 renouvellements mensuels de solution). - : valeur de concentration en solution inférieure aux limites de détection ou de quantification.

Annexes Chapitre 4

Annexe 4.1 : Cinétique d'adsorption du fluoranthène sur le sol agricole T

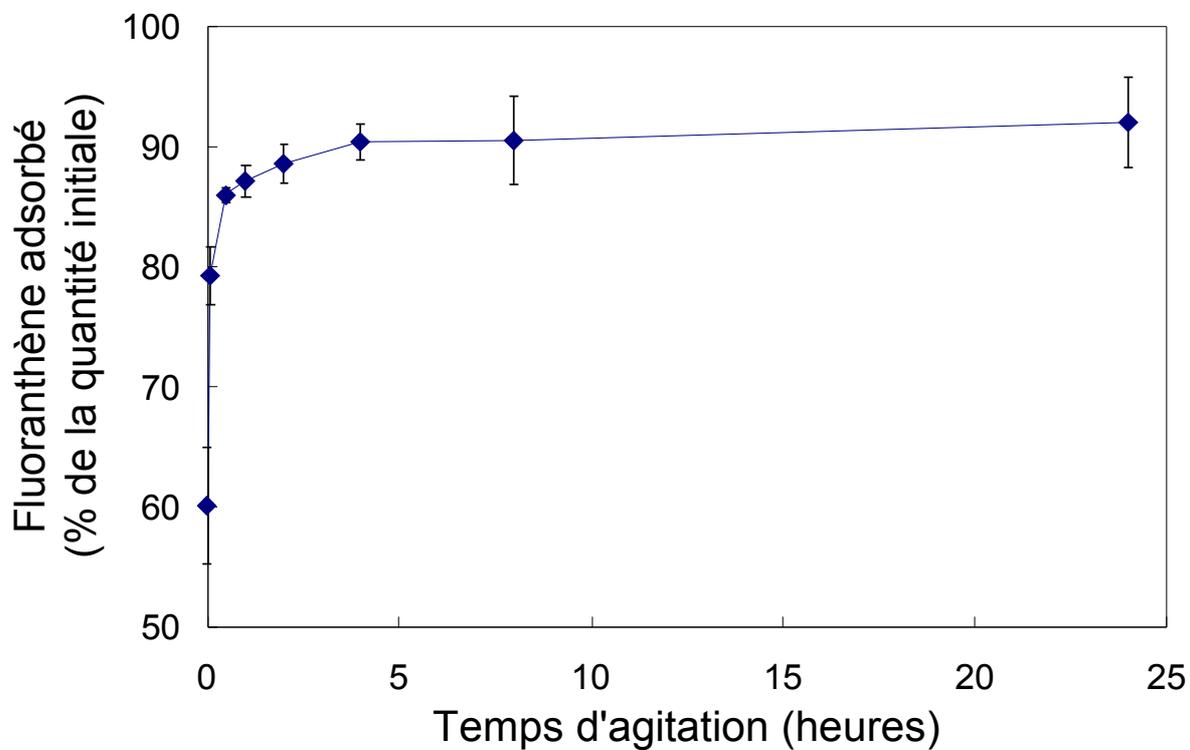
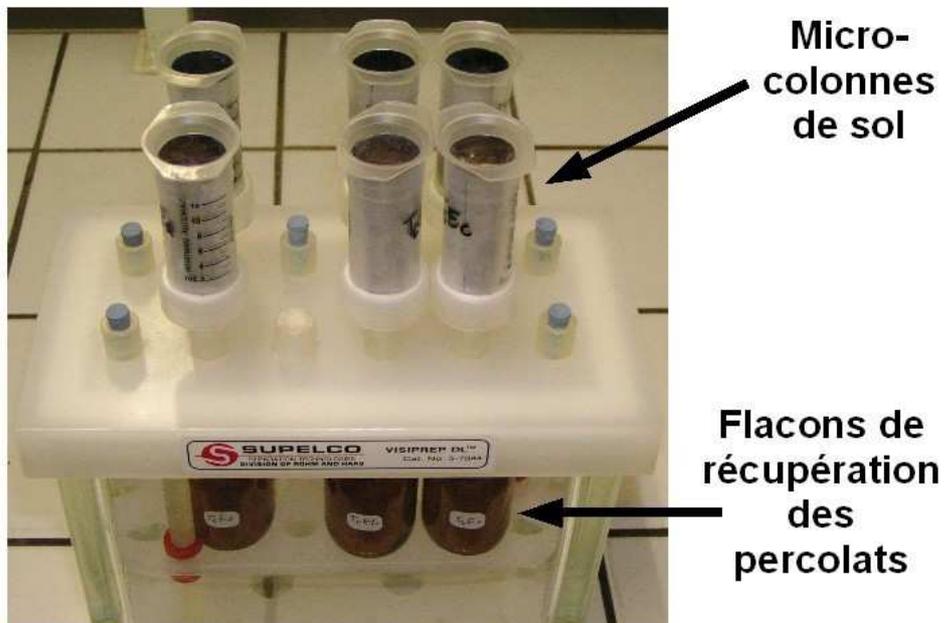


Figure 57 : Cinétique d'adsorption du fluoranthène sur le sol agricole T. Les écarts-type sont portés sur le graphe (n=3).

Annexes Chapitre 5

Annexe 5.1 : Photos de micro-colonnes après la percolation

a)



b)



Figure 58 : Photos de micro-colonnes du sol agricole T et du sol de cokerie B après leur percolation. a) vue de devant, b) vue de dessus

Annexe 5.2 : Radioactivité récupérée lors du rinçage des colonnes

Matrices	Radioactivité récupérée par rinçage des colonnes (en % de la radioactivité introduite) aux différents temps d'incubation (jours)						
	0	5	19	39	82	132	165
Sol de cokerie A	0,46	0,62 ±0,1	0,7 ±0,1	0,73 ±0,03	0,95 ±0,006	1,2 ±0,1	0,9 ±0,3
Sol de cokerie A bio-stimulé	0,2 ±0,1	0,36 ±0,03	0,24 ±0,04	0,23 ±0,03	0,13 ±0,04	0,12 ±0,02	0,04 ±0,007
Sol agricole T	0,11 ±0,04	0,2989 ±0,0005	0,3 ±0,1	0,35 ±0,003	0,21 ±0,06	0,22 ±0,04	0,09 ±0,009
Sol de cokerie B	0,02 ±0,002		0,03 ±0,01		0,06 ±0,02		0,05 ±0,003

Tableau 28 : Radioactivité récupérée par rinçage des colonnes (en % de la radioactivité introduite) aux différents temps d'incubation (jours)

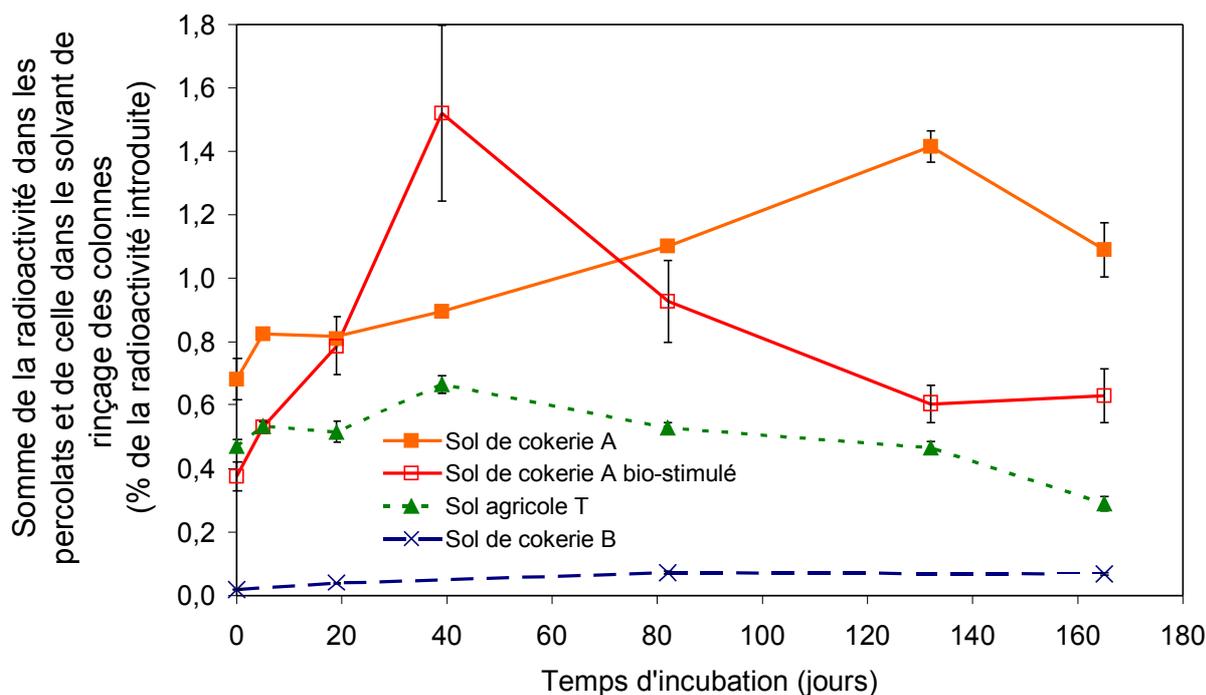


Figure 59 : Évolution de la radioactivité supposée re-mobilisable à l'eau (récupérée par percolation et par rinçage des parois des colonnes) au cours de l'incubation

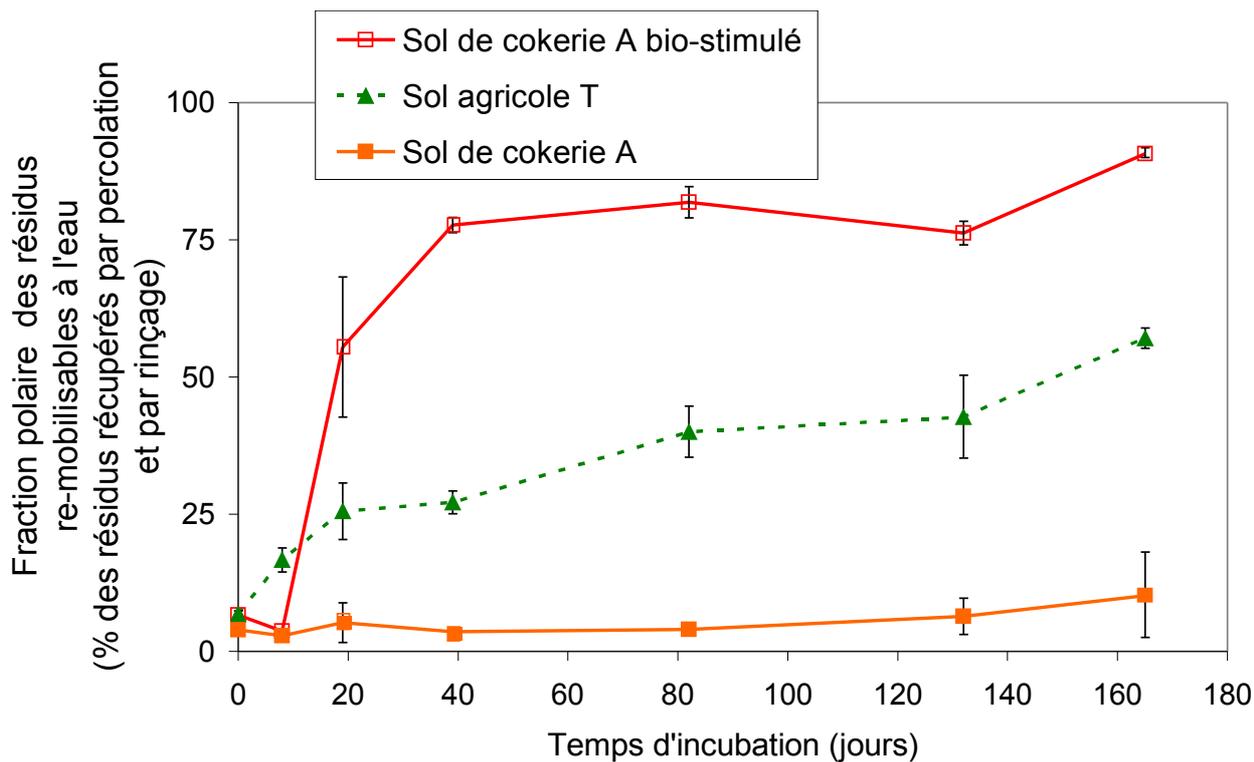


Figure 60 : Évolution de la fraction polaire des résidus supposés re-mobilisables à l'eau (résidus récupérés par percolation et par rinçage des colonnes) au cours de l'incubation

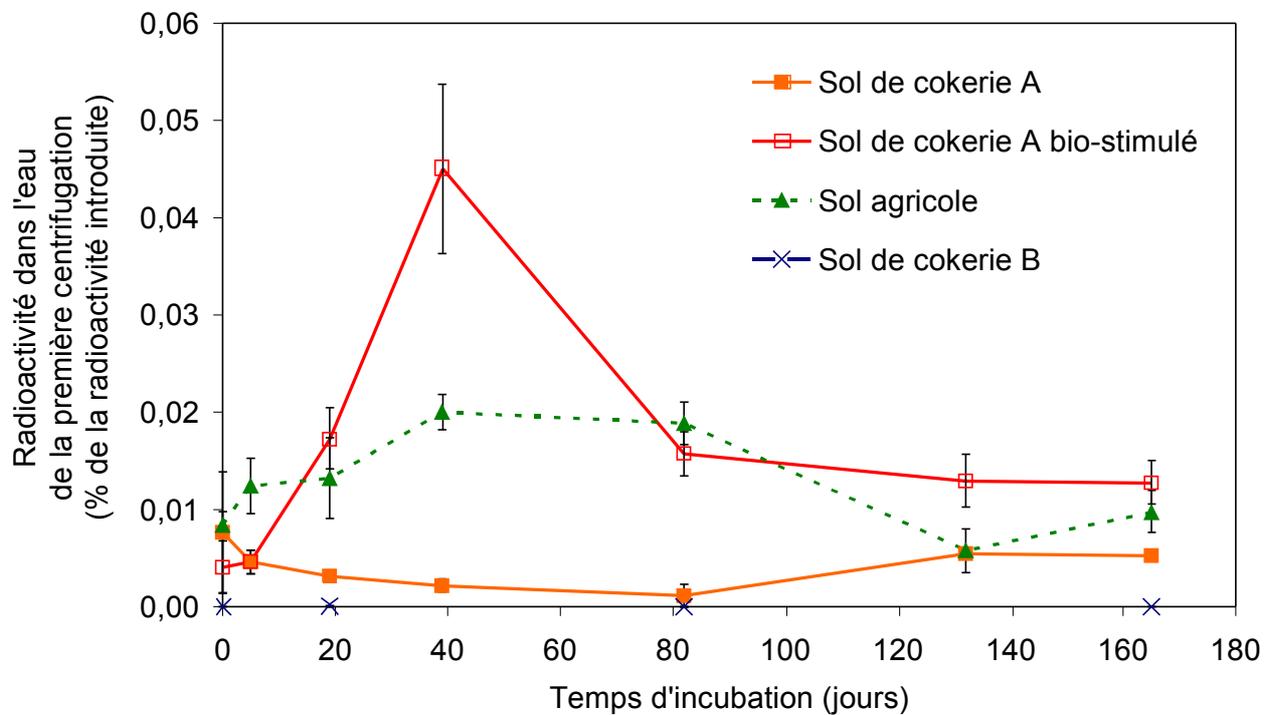
Annexe 5.3 : Radioactivité dans la première eau de centrifugation

Figure 61 : Évolution de la radioactivité récupérée dans l'eau de la première centrifugation au cours de l'incubation (Moyenne et écart-types sur trois réplicats)

Annexe 5.4 : Pourcentages de ¹⁴C-fluoranthène parmi les ¹⁴C-résidus extractibles pour les colonnes standards et les colonnes de contrôle

% de fluoranthène parmi les ¹⁴C-résidus des extraits ASE des colonnes standards aux différents temps d'incubation (jours)							
Matrices	0	5	19	39	82	132	165
A	97,9 ± 0,2	99,0 ± 0,2	98,8 ± 0,3	98,8 ± 0,1	96,6 ± 1,3	98,1 ± 0,9	94,61 ± 2,8
A bio-stimulée	98,9 ± 0,02	99,2 ± 0,1	96,9 ± 1,4	94,6 ± 1,0	73,8 ± 4,7	86,8 ± 2,3	48,3 ± 3,0
T	98,4 ± 0,3	98,8 ± 0,2	98,3 ± 0,3	97,9 ± 0,2	94,0 ± 0,2	94,5 ± 1,6	92,4 ± 0,5
B	97,6 ± 1,0		98,9 ± 0,2		97,0 ± 1,5		97,9 ± 0,9

Tableau 29 : Évolution au cours de l'incubation du pourcentage de fluoranthène dans les résidus extractibles des colonnes standards.

% de fluoranthène parmi les ¹⁴C-résidus des extraits ASE des colonnes de contrôles aux différents temps d'incubation (jours)					
Matrices	0	19	82	165	
A	97,9 ± 0,1	98,2 ± 1,1	93,9 ± 0,4	95,2 ± 1,5	
A bio-stimulée	98,6 ± 0,0	98,4 ± 0,4	78,2 ± 4,6	54,1 ± 6,7	
T	98,6 ± 0,3	98,2 ± 0,2	93,2 ± 0,3	88,2 ± 0,7	
B	97,4 ± 0,3	83,9 ± 3,3	88,9 ± 3,0	94,7 ± 3,1	

Tableau 30 : Évolution au cours de l'incubation du pourcentage de fluoranthène dans les résidus extractibles des colonnes de contrôle.

Annexe 5.5 : Bilans de la répartition de la radioactivité introduite dans les colonnes standards et les colonnes de contrôle

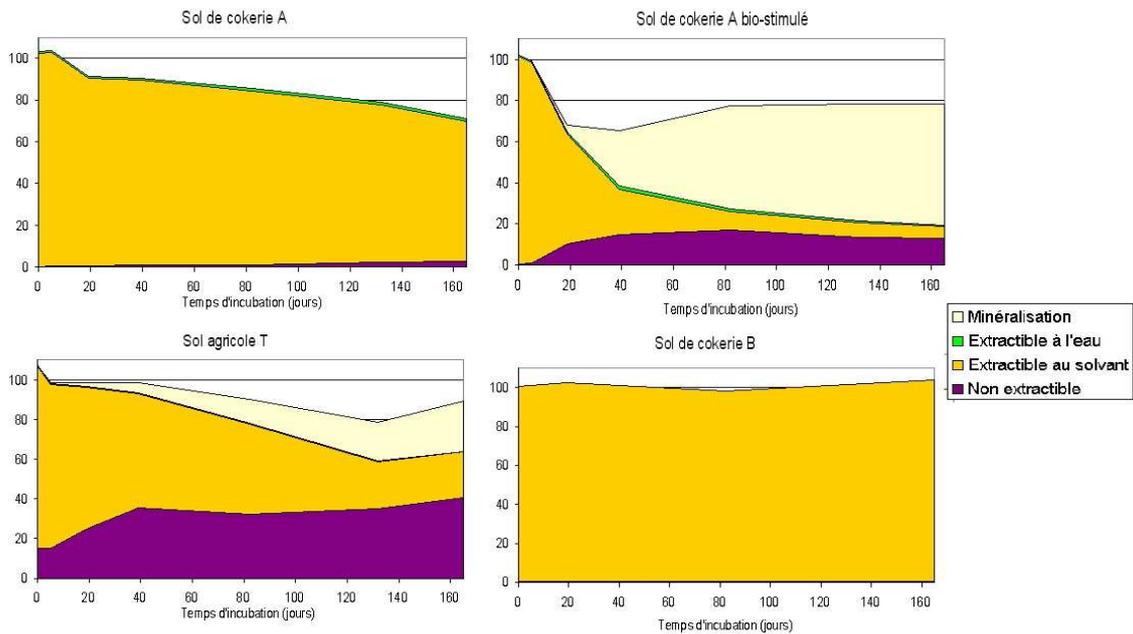


Figure 62 : Bilan de la récupération de la radioactivité introduite pour les colonnes "standards" (%)

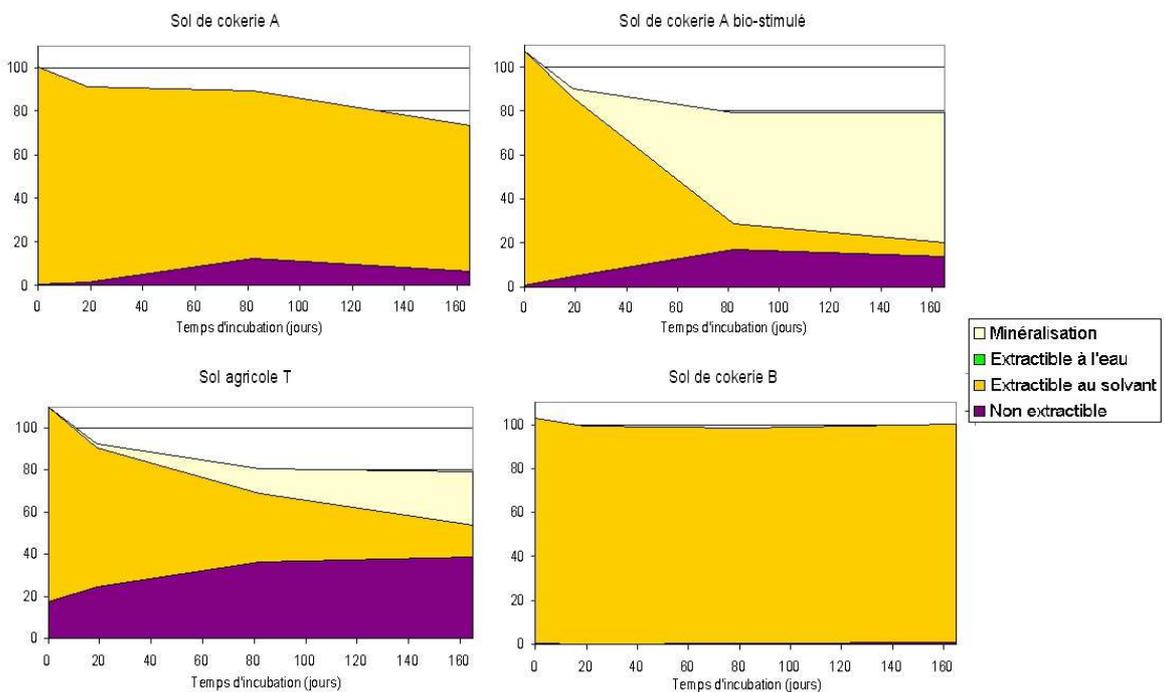


Figure 63 : Bilan de la récupération de la radioactivité introduite pour les colonnes de contrôle (%)

TABLE DES MATIERES

Avant-propos.....	7
REMERCIEMENTS.....	9
RESUME.....	11
LISTE DES ABBREVIATIONS.....	13
SOMMAIRE.....	15
INTRODUCTION GENERALE.....	19
Chapitre 1 : Étude bibliographique de la rétention des HAP dans les sols....	25
1 Introduction.....	27
2 Présentation des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques.....	29
2.1 Principales caractéristiques des HAP.....	29
2.1.1 Structure et propriétés physico-chimiques.....	29
2.1.2 Toxicité des HAP.....	31
2.1.3 Le fluoranthène.....	32
2.2 Origines des HAP.....	33
2.2.1 Les cokeries.....	33
2.2.2 Les goudrons de houille.....	35
2.3 Bilan de la présence des HAP dans les sols.....	35
2.3.1 Types de pollution.....	36
2.3.2 Concentration totale et relative des HAP.....	36

3 Devenir des HAP dans les sols	37
3.1 Le sol : un milieu hétérogène.....	37
3.1.1 Structure du sol et porosité.....	39
3.1.1.1 Échelle macroscopique.....	39
3.1.1.2 Échelle microscopique.....	39
3.1.2 Nature des phases solides du sol.....	40
3.1.2.1 Phase minérale.....	40
3.1.2.1.1 Les minéraux primaires	40
3.1.2.1.2 Les minéraux secondaires	40
3.1.2.2 Matière organique.....	40
3.1.2.2.1 Matière organique naturelle.....	41
3.1.2.2.1.1 Évolution pédologique de la MO naturelle : Substances humiques.....	41
3.1.2.2.1.2 Évolution diagénétique de la MO naturelle : kérogène.....	42
3.1.2.2.2 Matière organique anthropogénique.....	43
3.1.2.2.2.1 Résidus de combustion.....	44
3.1.2.2.2.2 Phase Liquide Dense Non-Aqueuse (PLDNA).....	44
3.1.3 Phase liquide du sol	44
3.1.3.1 Teneur en eau.....	44
3.1.3.2 Mouvements de l'eau au sein du sol.....	45
3.2 Processus auxquels sont soumis les HAP dans les sols.....	46
3.2.1 Processus de transfert des HAP dans les sols.....	46
3.2.1.1 La volatilisation	46
3.2.1.2 Le transport des HAP par l'eau du sol.....	46
3.2.1.2.1 Transport macroscopique.....	47
3.2.1.2.2 Transport diffusif.....	47
3.2.2 Processus de transformation des HAP dans les sols.....	47
3.2.2.1 Transformations abiotiques	47
3.2.2.2 Biodégradation par les micro-organismes du sol.....	48
3.2.2.2.1 Biodégradation aérobie et anaérobie.....	50
3.2.2.2.2 Co-métabolisme.....	50
3.2.2.2.3 Adaptation des micro-organismes.....	50
3.2.2.2.4 Facteurs influençant la biodégradation.....	51
3.2.3 Processus de rétention des HAP dans les sols	51
3.2.3.1 Bioconcentration des HAP.....	52
3.2.3.2 Sorption des HAP.....	52
4 Sorption et désorption des composés organiques dans les sols.....	53
4.1 Définition de la sorption.....	53
4.2 Notions générales sur les interactions moléculaires	54

4.2.1 Chimisorption et physisorption.....	55
4.2.2 Interaction ou répulsion hydrophobe	55
4.3 Approche phénoménologique de la sorption et expression mathématique.....	56
4.3.1 Cinétique de sorption/désorption.....	57
4.3.1.1 Modèles de désorption.....	57
4.3.1.2 Influence de la température sur les cinétiques de sorption/désorption.....	58
4.3.2 Sorption à l'équilibre et isothermes de sorption/désorption.....	59
4.3.2.1 Modèle linéaire.....	59
4.3.2.2 Modèle de Langmuir.....	60
4.3.2.3 Modèle de Freundlich.....	61
4.3.3 Hystérèse de sorption-désorption.....	63
4.4 Mécanismes de sorption des HAP dans les sols.....	65
4.4.1 Sorption dans la porosité de la phase minérale.....	66
4.4.1.1 Porosité minérale.....	67
4.4.1.2 Microporosité.....	68
4.4.1.3 Surfaces minérales externes.....	68
4.4.1.4 Espace interfeuillet des argiles.....	69
4.4.1.5 Pores hydrophobes.....	69
4.4.2 Sorption dans la Matière Organique (MO).....	70
4.4.2.1 Hétérogénéité des zones de sorption dans la MO.....	71
4.4.2.2 MO expansée et MO condensée.....	72
4.4.2.3 Caractéristiques de la sorption selon le domaine de la MO.....	73
4.4.2.4 Mécanismes de sorption selon le domaine de la MO.....	74
4.4.2.4.1 Dissolution	74
4.4.2.4.2 Remplissage de cavités et gonflement.....	75
4.4.3 Prise en compte des deux compartiments, minéral et organique.....	76
4.4.3.1 Modèles " composites " de sorption.....	76
4.4.3.2 Imbrication des phases organiques et minérales : conséquence sur la rétention...78	
4.4.4 Vieillissement et influence de l'activité microbienne.....	79
5 Conclusion.....	81
Chapitre 2 : Méthodes analytiques et caractérisation des matrices.....	83
1 Introduction.....	85
2 Matériels.....	85
2.1 Matrices d'étude.....	85
2.2 Le fluoranthène, molécule modèle.....	87
3 Méthodes analytiques.....	87
3.1 Humidité à la capacité de rétention.....	87

TABLE DES MATIERES

3.2 pH.....	88
3.3 Granulométrie.....	88
3.4 Analyses physico-chimiques des échantillons aqueux.....	89
3.5 Analyses microbiologiques.....	89
3.5.1 Dénombrement de la microflore bactérienne totale.....	89
3.5.2 Dénombrement de la microflore bactérienne dégradante.....	89
3.6 Analyse de la teneur en métaux.....	90
3.7 Analyse de la teneur en HAP.....	90
3.7.1 Extraction et changement de solvant.....	90
3.7.1.1 Conditions d'extraction des matrices solides.....	90
3.7.1.2 Conditions d'extraction pour les matrices liquides.....	91
3.7.1.3 Conditions de changement de solvant.....	91
3.7.2 Séparation HPLC.....	92
3.7.2.1 Conditions de l'analyse HAP des matrices A et B et des lixiviats.....	92
3.7.2.2 Conditions de l'analyse du fluoranthène ¹² C et ¹⁴ C dans les micro-colonnes de terre et de l'analyse HAP du sol agricole et des micro-colonnes de terre avant et après incubation.....	92
3.7.3 Détection HPLC.....	92
3.7.3.1 Paramètres de la détection par absorption UV.....	92
3.7.3.2 Paramètres de la détection par fluorescence.....	93
3.8 Caractérisation de la matière organique.....	94
3.8.1 Carbone Organique Total.....	94
3.8.2 Caractérisation des familles d'hydrocarbures.....	94
3.8.3 Caractérisation de l'hydrophobicité.....	95
3.9 Mesure de radioactivité.....	95
3.10 Analyses statistiques des résultats.....	96
4 Résultats de la caractérisation des matrices.....	96
4.1 Humidité à la capacité de rétention.....	96
4.2 pH.....	97
4.3 Granulométrie.....	97
4.4 Microbiologie.....	98
4.4.1 Microflore totale des matrices de terre.....	98
4.4.2 Microflore dégradante des matrices de terre.....	98
4.5 Teneurs en métaux des terres de cokerie.....	99
4.6 Teneurs en HAP extractibles.....	99
4.7 Caractérisation de la matière organique et hydrophobicité.....	101
4.7.1 Carbone Organique Total.....	101
4.7.2 Nature de la matière organique, répartition en familles d'hydrocarbures.....	101

4.7.3 Hydrophobicité.....	103
4.8 Récapitulatif des principales caractéristiques	108
5 Conclusion.....	108

Chapitre 3 : Désorption de HAP " natifs " à partir de matrices industrielles polluées..... 111

1 Introduction.....	113
2 Matériel et méthodes.....	114
2.1 Matrices utilisées.....	114
2.2 Protocole expérimental.....	114
2.2.1 Étude cinétique de 0 à 1 mois.....	115
2.2.2 Étude avec renouvellement sur 6 mois.....	116
2.3 Méthodes d'analyses.....	116
2.4 Analyse statistique des résultats et modélisation.....	117
3 Résultats et discussion.....	117
3.1 Cinétique de re-mobilisation des 15 HAP.....	117
3.2 Équilibre thermodynamique et saturation de la solution.....	123
3.2.1 Équilibre thermodynamique apparent.....	123
3.2.2 Saturation possible de la solution	124
3.3 Re-mobilisation des 15 HAP sur 6 mois.....	126
3.4 Coefficients de distribution.....	129
3.5 Propriétés contrôlant la re-mobilisation des HAP.....	131
3.6 Influence de " l'état de pollution ".....	134
4 Conclusion.....	136

Chapitre 4 : Interactions physico-chimiques rapides des HAP re-mobilisables avec la matrice solide - Isothermes d'adsorption/ désorption..... 139

1 Introduction.....	141
2 Matériel et méthodes.....	142
2.1 Matériel d'étude.....	142
2.2 Principe des isothermes d'adsorption/désorption	142
2.3 Protocoles expérimentaux.....	142
2.3.1 Isothermes d'adsorption du fluoranthène	142
2.3.2 Isothermes de désorption du fluoranthène	144
2.3.3 Expérience de partage liquide-solide avec L/S = 2000.....	144
2.4 Équation de Freundlich modifiée.....	145
3 Résultats et discussion.....	146

3.1 Isothermes d'adsorption et de désorption du fluoranthène.....	146
3.1.1 Isothermes d'adsorption des matrices T et A.....	146
3.1.2 Isothermes de désorption des matrices T et A.....	152
3.1.3 Adsorption du fluoranthène sur la matrice B et sur le goudron.....	155
3.1.4 Comparaison des coefficients de distribution.....	157
3.2 Comparaison de la désorption de molécules de fluoranthène natives avec la désorption de molécules de fluoranthène ajoutées	158
4 Conclusion	162

Chapitre 5 : Vieillessement d'un HAP dans les sols, influence de l'activité de la microflore..... 165

1 Introduction.....	167
2 Matériel et méthodes.....	168
2.1 Les matrices.....	168
2.2 La molécule de fluoranthène radiomarquée.....	169
2.3 Description des micro-colonnes.....	169
2.4 Préparation du sol et incubation.....	170
2.5 Traitements et analyses.....	171
2.5.1 Dosage du CO ₂ dégagé.....	172
2.5.2 Résidus passés en solution.....	173
2.5.2.1 Percolation.....	173
2.5.2.2 Centrifugation.....	174
2.5.2.3 Analyse de la polarité des résidus "entraînables" à l'eau.....	175
2.5.3 Résidus extractibles au solvant	176
2.5.4 Résidus non-extractibles.....	176
2.5.5 Rinçage des micro-colonnes.....	176
3 Résultats et discussion.....	177
3.1 Maturation des HAP froids ajoutés au sol de cokerie A.....	177
3.2 Activité de la microflore lors de l'incubation.....	178
3.2.1 Minéralisation du carbone organique des sols.....	178
3.2.2 Minéralisation du ¹⁴ C-fluoranthène.....	180
3.3 Résidus présents dans la solution du sol.....	184
3.3.1 Volumes recueillis.....	185
3.3.2 Processus contrôlant le passage des ¹⁴ C-résidus dans la solution du sol.....	186
3.3.2.1 Résidus dans les percolats.....	186
3.3.2.2 Résidus dans l'eau capillaire.....	187
3.3.3 Polarité des résidus dans la solution du sol.....	189
3.4 Résidus extractibles au solvant.....	191

TABLE DES MATIERES

3.5 Résidus non-extractibles.....	196
4 Conclusion.....	201
CONCLUSION GENERALE.....	205
BIBLIOGRAPHIE.....	215
ANNEXES.....	229
Annexes Chapitre 2.....	231
Annexe 2.1 : Données de l'analyse Pollut-Eval.....	231
Annexes Chapitre 3.....	233
Annexe 3.1 : Calcul de l'influence du paramètre L/S sur les concentrations des HAP en solution	233
Annexe 3.2 : Évolution du COD.....	234
Annexe 3.3 : Re-mobilisation par cycles pour la matrice B à 30°C.....	235
Annexe 3.4 : Valeurs de logK _{oc} à 1 et 6 mois de lixiviation.....	236
Annexes Chapitre 4.....	237
Annexe 4.1 : Cinétique d'adsorption du fluoranthène sur le sol agricole T.....	237
Annexes Chapitre 5.....	239
Annexe 5.1 : Photos de micro-colonnes après la percolation	239
Annexe 5.2 : Radioactivité récupérée lors du rinçage des colonnes.....	240
Annexe 5.3 : Radioactivité dans la première eau de centrifugation.....	242
Annexe 5.4 : Pourcentages de ¹⁴ C-fluoranthène parmi les ¹⁴ C-résidus extractibles pour les colonnes standards et les colonnes de contrôle.....	243
Annexe 5.5 : Bilans de la répartition de la radioactivité introduite dans les colonnes standards et les colonnes de contrôle.....	244
Index des figures.....	253
Index des tableaux.....	257

Index des figures

Figure 1 : Structure des 16 HAP retenus comme polluants majeurs par l'US-EPA.....	30
Figure 2 : Schéma de la distillation de la houille avec récupération de sous-produits (d'après Beck, 1950).....	34
Figure 3: Moyennes de spectres de HAP dans des sols tempérés (Wilcke, 2000) : 3 horizons A de sols de forêt en Slovaquie (◇), 9 horizons A de sols de forêt en République Tchèque (●), 6 sols urbains à Stephanskirchen (▒) et 25 sols urbains à Bayreuth (▲).....	37
Figure 4 : Schéma du modèle conceptuel de géosorbant (d'après Luthy et al., 1997). Les lettres correspondent aux différents mécanismes de sorption proposés par Luthy et al., 1997.....	38
Figure 5 : Schéma illustrant l'évolution des caractéristiques de la MO au cours de son altération.....	43
Figure 6 : Voies métaboliques proposées pour la dégradation du fluoranthène par les bactéries (Rehmann et al., 2001). Les flèches simples indiquent les réactions en une étape. Les flèches doubles indiquent les réactions en plusieurs étapes. Les composés intermédiaires hypothétiques sont représentés entre crochets.	49
Figure 7 : Représentation schématique de l'effet de solvatation (Arnaud 1990 dans Jayr, 2001.....	56
Figure 8 : Illustration de formes d'isothermes de sorption.....	62
Figure 9 : Schéma du polystyrène.....	70
Figure 10 : Profil de sol situé sur le site d'une ancienne cokerie dans lequel ont été prélevées les deux matrices industrielles.....	86
Figure 11 : Formule chimique du fluoranthène et marquage radioactif sur l'atome de carbone n°3 schématisé par le signe.....	87
Figure 12 : Schéma de la presse à membrane permettant la mesure de la capacité de rétention en eau d'un sol.....	88
Figure 13 : Répartition des tailles de particules des deux matrices A et B.....	97
Figure 14 : Profils de concentration en HAP pour a) la matrice A, (b) la matrice B et (c) le goudron...	100
Figure 15 : Comparaison des compositions en HAP des matrices A (sol de cokerie), A' (sol de cokerie dopé) avant maturation et B (sol de cokerie très pollué). HAP* : HAP ajouté lors du dopage.....	101

Figure 16 : Répartition des différents types de carbone organique pyrolysables et non pyrolysables (% du COT).....	102
Figure 17 : Exemple de photo utilisée pour la mesure des angles de contact formés par une goutte d'eau déposée sur un agrégat de la matrice B (Crédit photo : J.C. Baret, Philips Research Laboratories, Eindhoven, NL).....	107
Figure 18 : Schéma du protocole expérimental de l'expérience de re-mobilisation présentant les deux étapes, sans puis avec renouvellement.....	115
Figure 19 : Re-mobilisation des 15 HAP à 2 températures et à partir des différentes matrices : a) goudron, b) matrice B et c) matrice A pour le rapport L/S de 10.....	118
Figure 20 : Évolution des 15 HAP dans le lixiviat de la matrice A à 30°C.....	120
Figure 21 : Comparaison des cinétiques des HAP de 3 et 4 cycles dans le lixiviat de la matrice A à 30°C. Les concentrations des HAP de 3 et 4 cycles sont reportées sur deux axes des ordonnées séparés.....	121
Figure 22 : Exemple d'essai d'ajustement du modèle à deux exponentielles (ligne continue) aux données expérimentales de re-mobilisation (O). Re-mobilisation du fluoranthène à partir de : a) la matrice B à 30°C, b) la matrice A à 30°C.....	122
Figure 23 : Re-mobilisation des 15 HAP sur 6 mois avec renouvellement mensuel de la solution à partir des trois matrices de cokerie : a) goudron, b) matrice B et c) matrice A.....	127
Figure 24 : Comparaison de l'évolution des concentrations des HAP de 3 et 4 cycles dans la solution en contact avec la matrice A à 30°C. Les concentrations des HAP de 3 et 4 cycles sont reportées sur deux axes des ordonnées séparés.....	128
Figure 25 : Évolution des K_d du fluoranthène sur la matrice A au cours de la désorption (avec renouvellement de la solution tous les mois).	129
Figure 26 : Représentation dans le plan principal de paramètres liés aux HAP et aux matrices pouvant influencer le coefficient de distribution K_d	132
Figure 27 : Carte des erreurs d'estimation.....	133
Figure 28 : Comparaison entre les trois matrices des quantités de HAP re-mobilisés à 4°C rapportées aux quantités initialement extractibles, exprimées en pourcentage.....	135
Figure 29 : Isotherme d'adsorption du fluoranthène sur le sol T. Les écarts-type sont portés sur le graphe (n=3).....	146
Figure 30 : Isotherme d'adsorption du fluoranthène sur la matrice de sol A. Les écarts-type sont portés sur le graphe (n=3).....	147
Figure 31 : Expériences de désorption du fluoranthène à partir des matrices T et A à deux concentrations initiales adsorbées q_2 et q_5 . Les écarts-type sont portés sur le graphe (n=3).....	153
Figure 32 : Goutte de goudron plongée dans une solution de ^{14}C -fluoranthène.....	156
Figure 33 : Courbes de désorption des molécules de fluoranthène natives (\blacklozenge) et ajoutées (Δ). Les écarts-type sont portés sur le graphique (n=3). Le modèle de Freundlich est ajusté aux points expérimentaux (lignes pleines, équations et r^2 sur le graphe). L'isotherme d'adsorption des molécules	

ajoutées est représentée (ligne en tirets). Un modèle de désorption linéaire est ajusté aux données des molécules natives (ligne en pointillés, équation et r^2 sur le graphe).	159
Figure 34 : Comparaison des teneurs en HAP de la matrice A et de la matrice A dopée (avant et après maturation des HAP ajoutés). HAP* : HAP ajouté lors du dopage.....	169
Figure 35 : Formule chimique du fluoranthène et marquage radioactif schématisé par le signe.....	169
Figure 36 : Schéma d'une micro-colonne.....	170
Figure 37 : Photos des bocaux d'incubation.....	171
Figure 38 : Schéma des différentes étapes du protocole expérimental.....	172
Figure 39 : Dispositif de percolation.....	174
Figure 40 : Minéralisation du carbone organique par la matrice A dopée lors du processus de maturation (les doubles flèches indiquent les périodes d'humidification).....	177
Figure 41 : Taux de minéralisation du carbone au cours de l'incubation.....	179
Figure 42 : Taux de minéralisation du carbone 14 au cours de l'incubation.....	181
Figure 43 : Minéralisation du ^{14}C -fluoranthène au cours de l'incubation pour a) le sol de cokerie A dopé et le sol agricole et pour b) les sols de cokerie A et B.....	183
Figure 44 : Évolution du pourcentage de radioactivité retrouvée dans les percolats avec le temps d'incubation (moyennes et écart-type sur trois réplicats).....	187
Figure 45 : Évolution du pourcentage de radioactivité retrouvée dans l'eau capillaire avec le temps d'incubation (moyennes et écart-type sur trois réplicats).....	188
Figure 46 : Évolution de la fraction polaire retrouvée dans les percolats au cours de l'incubation (moyennes et écart-type sur trois réplicats).....	189
Figure 47 : Évolution au cours de l'incubation de la polarité des résidus récupérés dans l'eau capillaire (moyennes et écart-type sur trois réplicats).....	190
Figure 48 : Évolution du pourcentage de résidus extractibles au solvant au cours de l'incubation (moyennes et écart-type sur trois réplicats).....	192
Figure 49 : Chromatogramme HPLC avec détection de radioactivité de l'extrait ASE d'une colonne de contrôle du sol de cokerie B après 19 jours d'incubation.....	193
Figure 50 : Chromatogramme HPLC avec détection de radioactivité de l'extrait ASE de la matrice A bio-stimulée après 165 jours d'incubation. Les produits de condensation, non identifiés, seraient des produits apolaires, issu du fluoranthène, peut-être par polymérisation de métabolites.....	195
Figure 51 : Évolution du pourcentage des résidus non-extractibles au cours de l'incubation (moyennes et écart-type sur trois réplicats).....	196
Figure 52: Schéma illustrant les différences dans le vieillissement du fluoranthène et de ses produits de dégradation selon l'activité de la microflore et le type de matrice.....	210
Figure 53 : Schéma synthétisant les processus auxquels sont soumis les HAP dans des matrices polluées, présentant soit une pollution dispersée soit une pollution amassée.....	214
Figure 54 : Évolution du Carbone Organique Dissous dans les solutions des batchs (étape cinétique et étape avec renouvellement). Chaque point correspond à une mesure.	234

Figure 55 : Évolution des concentrations en solution des HAP de 2 et 3 cycles dans les lixiviats de la matrice B à 30°C au cours de l'étape de renouvellement. Les concentrations des HAP de 2 et 3 cycles sont représentées selon deux axes des ordonnées distincts.....	235
Figure 56 : Évolution des concentrations en solution des HAP de 4 et de 5 et 6 cycles dans les lixiviats de la matrice B à 30°C au cours de l'étape de renouvellement. Les concentrations des HAP de 4 et de 5 et 6 cycles sont représentées selon deux axes des ordonnées distincts.....	235
Figure 57 : Cinétique d'adsorption du fluoranthène sur le sol agricole T. Les écarts-type sont portés sur le graphe (n=3).....	237
Figure 58 : Photos de micro-colonnes du sol agricole T et du sol de cokerie B après leur percolation. a) vue de devant, b) vue de dessus.....	239
Figure 59 : Évolution de la radioactivité supposée re-mobilisable à l'eau (récupérée par percolation et par rinçage des parois des colonnes) au cours de l'incubation.....	240
Figure 60 : Évolution de la fraction polaire des résidus supposés re-mobilisables à l'eau (résidus récupérés par percolation et par rinçage des colonnes) au cours de l'incubation.....	241
Figure 61 : Évolution de la radioactivité récupérée dans l'eau de la première centrifugation au cours de l'incubation (Moyenne et écart-types sur trois réplicats).....	242
Figure 62 : Bilan de la récupération de la radioactivité introduite pour les colonnes "standards" (%)...244	244
Figure 63 : Bilan de la récupération de la radioactivité introduite pour les colonnes de contrôle (%)..	244

Index des tableaux

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques des 16 HAP retenus comme polluants majeurs par l'United States Environmental Protection Agency (Fiches toxicologiques de l'INERIS, sauf ^a Schwarzenbach et al., 2003; ^b ATSDR, 1995, ^c Ferreira, 2001 et ^d Shiu et Mackay,1997).....	31
Tableau 2 : Classification granulométrique des constituants d'un sol.....	39
Tableau 3 : Caractéristiques de quelques matériaux organiques naturels (d'après Weber et al., 2001) sauf * : Allen-King et al., 2002, ND : Non déterminé.....	43
Tableau 4 : Comparaison des caractéristiques principales de la chimisorption et de la physisorption...	55
Tableau 5 : Comparaison de données de sorption du phénanthrène et de caractéristiques de différents types de sorbants organiques (d'après Leboeuf et Weber, 2000a et Leboeuf et Weber, 2000b). * : aire sous le spectre de ¹³ C-RMN entre 108 et 165 ppm exprimée en pourcentage de l'aire totale (entre 0 et 230 ppm).....	74
Tableau 6 : Temps de rétention et longueurs d'onde de détection UV des HAP associés à la chaîne HPLC Varian. *Ces deux molécules sont co-éluées.....	93
Tableau 7 : Temps de rétention et longueurs d'onde utilisées en UV et fluorescence pour la détection des HAP sur la chaîne HPLC Waters. *L'acénaphthylène n'est pas quantifié par détection en fluorescence.....	94
Tableau 8 : Humidités à la capacité de rétention en pourcentage de la masse de terre sèche	96
Tableau 9 : Valeurs de pH pour les trois matrices de terre et le goudron. ^a : déterminé au CaCl ₂	97
Tableau 10 : Répartition en classes granulométriques des trois matrices de terre.....	98
Tableau 11 : Nombre de bactéries de la matrice A dégradant spécifiquement quatre HAP	98
Tableau 12 : Répartition des familles d'hydrocarbures (% massique) obtenue par la procédure d'extraction-séparation SAR et analyse gravimétrique.....	103
Tableau 13 : Indices hydrogène et oxygène obtenus par la méthode Pollut-Eval (ou équivalent : Rock-Eval pour les données de la littérature). *HC : hydrocarbures.....	105
Tableau 14 : Classes d'hydrophobicité des terres selon le test WDPT.....	106
Tableau 15 : Récapitulatif des principales caractéristiques des matrices solides. 0 ^a : aucune colonie ne s'est développée dans les conditions de culture adoptées, ND : non déterminé.....	108

Tableau 16 : Récapitulatif des temps de contact choisis pour les deux modalités de rapport liquide/solide.....	116
Tableau 17 : Récapitulatif des conclusions concernant l'équilibre thermodynamique et la saturation des solutions.	125
Tableau 18 : Concentrations en fluoranthène des différentes solution radioactives utilisées pour la réalisation des isothermes d'adsorption.....	143
Tableau 19 : Récapitulatif des paramètres d'adsorption du fluoranthène sur les deux matrices A et T	147
Tableau 20 : Paramètres de désorption du fluoranthène à partir des matrices T et A.....	154
Tableau 21 : Récapitulatif des K_d et des $\log K_{oc}$ des différentes matrices vis à vis du fluoranthène (FLA)	157
Tableau 22 : Récapitulatif des traitements subis par les différents type de colonnes.....	172
Tableau 23 : Évolution des concentrations des HAP ajoutés dans la matrice A dopée.....	178
Tableau 24 : Moyennes des volumes de percolats et eaux de centrifugation recueillis pour les différents temps d'incubation.....	186
Tableau 25 : Récapitulatif des principales données de l'analyse Pollut-Eval. *notations " Si " d'après Disnar et al., 2003.....	231
Tableau 26 : Facteurs multiplicatifs entre les concentrations en naphtalène à 4 et 30°C pour le goudron et la matrice B, dans l'hypothèse où le lixiviat n'est pas saturé en composés organiques.....	233
Tableau 27 : Valeurs des $\log K_{oc}$ pour les 15 HAP et les trois matrices à 30°C et à 1 mois (sans renouvellement de la solution) ou à 6 mois de lixiviation (après 5 renouvellements mensuels de solution). - : valeur de concentration en solution inférieure aux limites de détection ou de quantification.	236
Tableau 28 : Radioactivité récupérée par rinçage des colonnes (en % de la radioactivité introduite) aux différents temps d'incubation (jours).....	240
Tableau 29 : Évolution au cours de l'incubation du pourcentage de fluoranthène dans les résidus extractibles des colonnes standards.	243
Tableau 30 : Évolution au cours de l'incubation du pourcentage de fluoranthène dans les résidus extractibles des colonnes de contrôle.....	243

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Rémy GOURDON, Professeur, LAEPSI, INSA, Villeurbanne

Monsieur Guy SOULAS, Directeur de Recherche, Faculté d'Oenologie, Talence

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame VESSIGAUD Sandrine

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Re-mobilisation des hydrocarbures aromatiques polycycliques de terres industrielles
de cokerie et mécanismes impliqués dans le "vieillissement" du fluoranthène"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Sciences agronomiques** »

Fait à Vandoeuvre, le 08 février 2007

Le Président de l'I.N.P.L.

F. LAURENT



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDOEUVRE CEDEX

RESUME

Les HAP font partie de la classe des polluants organiques persistants dans les sols. Dans le cadre de la réhabilitation d'anciennes friches industrielles, il est nécessaire de comprendre l'origine de leur forte rétention et de connaître leurs possibilités de re-mobilisation à l'eau. Pour cela, une évaluation du potentiel de re-mobilisation à l'eau de matrices industrielles polluées par des HAP a été réalisée sur 6 mois à l'aide de réacteurs fermés dont la solution est renouvelée mensuellement. Des expériences d'adsorption/désorption du ^{14}C -fluoranthène sur ces mêmes matrices ainsi que sur une terre agricole ont confirmé que le fluoranthène s'adsorbe par interaction hydrophobe. L'affinité exceptionnelle des HAP pour les matrices présentant une pollution amassée est associée à leur re-mobilisation limitée par le faible contact de l'eau avec les surfaces de ces matrices hydrophobes. Notre étude met également en évidence la désorption plus lente de HAP "natifs" par rapport à des HAP ajoutés récemment, traduisant une modification du comportement de HAP au cours du temps. Afin de comprendre les mécanismes impliqués dans ce "vieillessement" au sein de terres industrielles, une expérience d'incubation de petites colonnes de sol, contaminées par du ^{14}C -fluoranthène, a été conduite sur 6 mois. Dans les matrices à pollution amassée, le fluoranthène reste sous une forme extractible. Dans les matrices présentant une pollution moins importante et non amassée, le devenir des résidus du ^{14}C -fluoranthène est contrôlé par l'activité de la microflore. Il est montré en particulier que les produits de dégradation sont en effet plus mobiles et peuvent pénétrer dans la porosité et y être séquestrés.

Mots-clefs : hydrocarbures aromatiques polycycliques, matrices industrielles, sol, fluoranthène, re-mobilisation, rétention, vieillissement, hydrophobicité.

Remobilization of polycyclic aromatic hydrocarbons of industrial soils from coke plants and mechanisms involved in the ageing of fluoranthene

PAH are persistent organic pollutants in soils. In the framework of industrial waste lands rehabilitation, one needs to understand the reasons of their strong retention and to assess their potential for water remobilization. For these purposes, the remobilization potential of industrial polluted matrices was assessed during 6 months in closed reactors with a monthly renewal of the solution. Adsorption / desorption experiments with ^{14}C -fluoranthene on the same matrices and an agricultural soils confirmed the adsorption of fluoranthene by hydrophobic interaction. The PAH dramatic affinity for matrices containing pure organic phases is combined with their hindered remobilization due to the low surface contact with water of these hydrophobic matrices. Our work also pointed out desorption differences between native and a lab-added PAH, indicating modifications of PAH behaviour in soils. In order to understand the mechanisms involved in this "ageing" in industrial soils, an incubation experiment was conducted during 6 months with small soil columns spiked with ^{14}C -fluoranthene. In matrices containing pure organic phase, fluoranthene remained in an extractable state. In less polluted matrices containing a diffuse pollution, fluoranthene fate was controlled by microflora activity. Our results demonstrated in particular that degradation products that are more mobile than the parent compound can diffuse in the porosity and be sequestered within.

Key-words : polycyclic aromatic hydrocarbons, industrial matrices, soil, fluoranthene, remobilization, retention, ageing, hydrophobicity.