Mobilisation et transfert des composés aromatiques polycycliques (HAP et CAP polaires) dans les sols historiquement contaminés par des goudrons de houille : expérimentations au laboratoire et in situ

Marine Boulangé

▶ **To cite this version:**

Marine Boulangé. Mobilisation et transfert des composés aromatiques polycycliques (HAP et CAP polaires) dans les sols historiquement contaminés par des goudrons de houille : expérimentations au laboratoire et in situ. Ingénierie de l'environnement. Université de Lorraine, 2017. Français. NNT : 2017LORR0138 . tel-01759750

HAL Id: tel-01759750
https://theses.hal.science/tel-01759750

Submitted on 5 Apr 2018

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.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux UMR 7360
Laboratoire GeoRessources UMR 7359
CNRS – Université de Lorraine
École doctorale Ressources Produits Environnement (RP2E)

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du titre de
Docteur de l'Université de Lorraine en Géosciences

Mobilisation et Transfert des Composés Aromatiques Polycycliques (HAP et CAP polaires) dans les Sols Historiquement Contaminés par des Goudrons de Houille.

Expérimentations au laboratoire et *in situ*

Marine BOULANGÉ

Soutenance publique le 19 mai 2017 devant le jury :

Cécile DELOLME *Ingénieure des ponts, des eaux et forêts - HDR*	Rapportrice
Philippe GARRIGUES *DR CNRS, ISM, Université de Bordeaux*	Rapporteur
Marie-France DIGNAC *CR INRA*	Examinatrice
Christophe SCHWARTZ *Pr UL, Université de Lorraine*	Examinateur
Pierre FAURE *DR CNRS, LIEC, Université de Lorraine*	Directeur de thèse
Raymond MICHELS *CR CNRS, GeoRessources, Université de Lorraine*	Co-directeur de thèse
Catherine LORGEOUX *IR CNRS, GeoRessources, Université de Lorraine*	Invitée
Fabrice GOLFIER *MdC, GeoRessources, Université de Lorraine*	Invité
Patrick CHARBONNIER *Environment & Development Manager, ArcelorMittal, France*	Invité
Yves DUCLOS *Chef de projet Sites et Sols Pollués, ADEME*	Invité
Julien MICHEL *Ingénieur d'études et de recherche, INERIS*	Invité

PRÉAMBULE

Ce travail de thèse a été financé par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (**ADEME**) et l'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (**INERIS**). Il a été mené au sein de l'Université de Lorraine (UL) dans les Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (LIEC UMR UL-CNRS) et laboratoire GeoRessources (GeoRessources UMR UL-CNRS-CREGU).

Le **LIEC** est une unité mixte de recherche qui vise à améliorer les connaissances sur le fonctionnement des écosystèmes terrestres fortement perturbés par l'Homme en vue de leur réhabilitation. Parmi cinq axes de recherche, la Thèse s'inscrit dans le cadre des axes : (i) caractérisation et remédiation des milieux anthropisés et (ii) éco-dynamique et écotoxicité des contaminants.

GeoRessources est une unité mixte de recherche qui couvre le champ des ressources géologiques, de leur exploration à leur exploitation, en passant par les étapes du traitement et de la valorisation, et de ses impacts sur la société. La Thèse s'inscrit dans le cadre des travaux de l'axe thématique Matières Premières et de l'équipe Ressources Carbonées.

Cette Thèse fait partie du projet de recherche **MEMOTRACES** (Compréhension des MEcanismes de MObilisation et de TRAnsfert des CAP oxygénés dans les Eaux souterraines et les Sols) financé par **l'ADEME** dans le cadre de l'appel d'offre GESIPOL 2013, et réalisé en partenariat entre **l'INERIS**, le **LIEC** et **GeoRessources**. Le projet MEMOTRACES correspond à la poursuite d'un programme de recherche soutenu dans le cadre de l'appel à projet Snowman III intitulé PACMAN qui a impliqué deux des partenaires du programme MEMOTRACES (LIEC – GeoRessources). Les résultats majeurs de ce projet **PACMAN** ont montré (i) que dans les sites contaminés aux HAP, des CAP polaires sont toujours présents en quantité importante, (ii) que certains traitements chimiques et/ou biologiques conduisent à un enrichissement (relatif ou absolu) en certains CAP-O et (iii) que les CAP polaires sont préférentiellement mobilisés par l'eau par rapport aux HAP réglementaires. Néanmoins, les travaux réalisés dans le cadre de PACMAN sont restés limités à une évaluation du potentiel de mobilisation des CAP sans objectif de compréhension des mécanismes. Le projet de recherche MEMOTRACES vise à poursuivre les travaux initiés dans PACMAN afin de produire des connaissances nouvelles sur les paramètres et les mécanismes contrôlant la mobilisation et le transfert des CAP-O, de l'échelle du laboratoire jusqu'à celle du terrain. La connaissance et l'identification de ces paramètres sont primordiales pour l'utilisation des conditions en entrée des codes de calculs en vue de la modélisation de la mobilisation et du transfert des CAP-O. *In fine*, il s'agira d'évaluer la pertinence d'inclure le suivi de ces CAP-O dans les programmes de caractérisation et de surveillance des sites contaminés par des HAP.

La Thèse se positionne également au sein du **G**roupement d'**I**ntérêt **S**cientifique sur les **F**riches **I**ndustrielles (**GISFI**). Ce groupement est dédié à l'acquisition de connaissances autour des sites et sols dégradés en vue de leur requalification. Il dispose également d'une station expérimentale localisée à Homécourt dans laquelle une partie des travaux a été menée.

Cette thèse a été réalisée en lien fort avec **ARCELOR-MITTAL**. Pour la réalisation de cette thèse, nous avons en effet eu accès à un site d'une ancienne cokerie de Lorraine (propriété de ARCELOR-MITTAL). Nous avons pu prélever des quantités de terre importantes pour mener à bien nos expériences et ARCELOR-MITTAL nous a fourni toutes les informations nécessaires sur le site pouvant nous être utiles dans le cadre de la thèse.

Par la collaboration menée entre le **LIEC** et **GeoRessources**, ce travail se situe intégralement dans le pôle **OTELo**. Il regroupe différents laboratoires dont l'objectif est d'apporter davantage de connaissances au sein de thématiques orientées vers les ressources minérales et énergétiques, le cycle des ressources et le stockage des déchets en milieu géologique profond, l'hydromécanique, l'aménagement du sol et du sous-sol, la gestion environnementale des ressources en sols, en eau, l'écotoxicologie et la biodiversité.

REMERCIEMENTS

En premier lieu et avec toute ma gratitude, je souhaiterais remercier mes directeurs de thèse : **Catherine LORGEOUX**, **Pierre FAURE** et **Raymond MICHELS**. Un énorme merci pour votre soutien inconditionnel, votre dévouement, votre implication et votre confiance tout au long de cette thèse. Merci pour vos conseils et pour la formation dont j'ai pu bénéficier. Je ferai bon usage de tout ce que vous m'avez transmis, soyez en rassurés. Merci pour votre bonne humeur, vos leçons de vie et votre philosophie. Je retiendrai le « Il n'y a pas de problème, il n'y a que des solutions » de Catherine, le « Tout ira bien ! » de Pierre et le « Lisez, lisez, lisez, n'arrêtez jamais de lire » de Raymond.

Un très grand merci à **Fabrice GOLFIER** qui a accepté de rejoindre le projet en cours de route et qui nous a apporté sa lumière sur le transport des polluants en milieux poreux. Merci pour sa disponibilité, ses conseils avisés et les échanges très constructifs mêlant géochimie organique, hydrodynamique et modélisation. Ce fût un plaisir de travailler avec toi.

Je remercie **Fabien THOMAS** et **Christian MUSTIN**, directeur et directeur-adjoint du LIEC, ainsi que **Jacques PIRONON**, directeur de GeoRessources, de m'avoir accueillie pour réaliser cette thèse. Merci Christian pour les discussions très intéressantes que nous avons eu de temps à autre.

Je souhaite remercier l'INERIS représenté par **Julien MICHEL** et **Roger REVALOR** pour avoir initié et soutenu financièrement ce projet de thèse. Je souhaite de plus remercier le soutien financier de l'ADEME représentée par **Yves DUCLOS** que je remercie également pour les échanges constructifs que nous avons eu tout au long du projet. Je vous remercie aussi pour votre présence à mon jury de thèse.

Je remercie avec gratitude les membres du Jury : **Cécile DELOLME**, **Philippe GARRIGUES**, **Marie-France DIGNAC** et **Christophe SCHWARTZ** d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse. Un grand merci à Philippe GARRIGUES et à **Patrick CHARBONNIER** pour leurs conseils au cours des comités de pilotage et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon projet de thèse.

Je tiens à remercier **Alain SAADA** et **Stéfan COLOMBANO** (BRGM) pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser mon stage de fin d'étude en collaboration avec le LIEC et GeoRessources. J'ai ainsi rencontré Catherine LORGEOUX et Pierre FAURE qui m'ont transmis leur passion et qui ont suscité mon envie de réaliser une thèse.

Un grand merci aux personnes qui m'ont aidée dans la réalisation de mes travaux de recherche. Merci à **Nicolas JACQUEMET** pour sa patience et le temps qu'il a passé à m'expliquer les concepts de modélisation. Merci également pour ton coaching en fin de thèse qui m'a beaucoup rassurée. Merci à **Lucie MAURICE**, en stage IUT pendant 4 mois avec moi, pour son investissement et son travail de très bonne qualité qui m'a permis de finaliser les expériences en laboratoire et sur le terrain dans les temps. Ce fût un plaisir de travailler avec toi. Une dédicace spéciale à **Gilles BESSAQUE** pour son aide précieuse dans l'élaboration des colonnes de laboratoire et autres dispositifs utilisés pour mes expériences. Merci à **Eric LEFÈVRE** pour ses conseils lors du dimensionnement des essais en colonne de laboratoire. Merci à **Adeline COMBAT**, **Mélanie MALACARNE**, **Noële RAOULT** et **Rémi BALDO** (équipe GISFI) pour leur aide dans la réalisation des expériences en colonne lysimétrique. Merci à **Bert-Jan GROENENBERG** de m'avoir fourni des acides fulviques fraichement importés des Pays-Bas pour mes expériences en colonne de laboratoire.

Je tiens à remercier mes collègues permanents qui ont rendu mon environnement de travail très agréable. Merci à **Alexis**, **Anne**, **Asfaw**, **Aurélie**, **Cécile**, **Christine**, **Damien**, **David**, **Géraldine**, **Hervé**, **Patrick**, **Sylvie**, **Thierry** pour la team LIEC et **Laurence**, **Laurent**, **Nathalie** et **Patrick** pour la team GeoRessources.

Un grand merci à toute l'équipe de Géochimie organique pour les moments conviviaux, chaleureux et plein de gaîté que nous avons partagés : **Aurélien**, **Bérénice**, **Camilo**, **Catherine**, **Clotilde**, **Coralie**, **Delphine**, **Dimitris**, **Gilles**, **Laurence**, **Marie-Astrid**, **Pierre**, **Raymond**, **Seyed**, **Valéry**. Merci à tous, vous êtes une super équipe et ces moments me manqueront à l'avenir…

Aux doctorants/post-doctorants/IE que j'ai rencontré et avec qui j'ai passé de très bons moments au cours de nos diverses soirées et sorties : **Amélia**, **Andréa**, **Camilo**, **Céline**, **Charlotte**, **Christophe**, **Claire**, **Clotilde**, **Dimitris**, **Fadi**, **Florian**, **Guillaume**, **Johan**, **Johanne**, **Marie-Astrid**, **Nicolas**, **Ogier**, **Quentin**, **Robin**, **Romain**, **Romain** (le petit), **Valéry**. Je vous souhaite à tous d'être épanouis dans vos vies professionnelles futures !

Thank you **Dimitris** and **Camilo** for sharing your office with me during the last months. I have really appreciated the talk we had and the time we have spent together. Good luck!

Ogier-Camille, **Robin-Charlotte**, **Bérénice**, **Thomas**, **Aymeric**, **Coralie**, j'ai adoré nos soirées Just Dance ! Merci pour votre bonne humeur qui a contribué à égayer et mettre de la folie dans cette aventure !

Bérénice, nos thèses (loin d'être de longs fleuves tranquilles) ont démarré ensemble et se terminent ensemble après avoir traversé les différentes épreuves ! **Bérénice et Thomas**,

merci pour les bons délires et les week-end jeux de société. Je vous souhaite plein de bonheur dans vos vies respectives. **Johanne**, merci pour les heures de complicité et de discussion à nous soutenir l'une et l'autre. Nous gardons le contact et comme tu dois t'en douter, ce n'est pas un océan qui viendra à bout de moi donc à bientôt au Canada ☺.

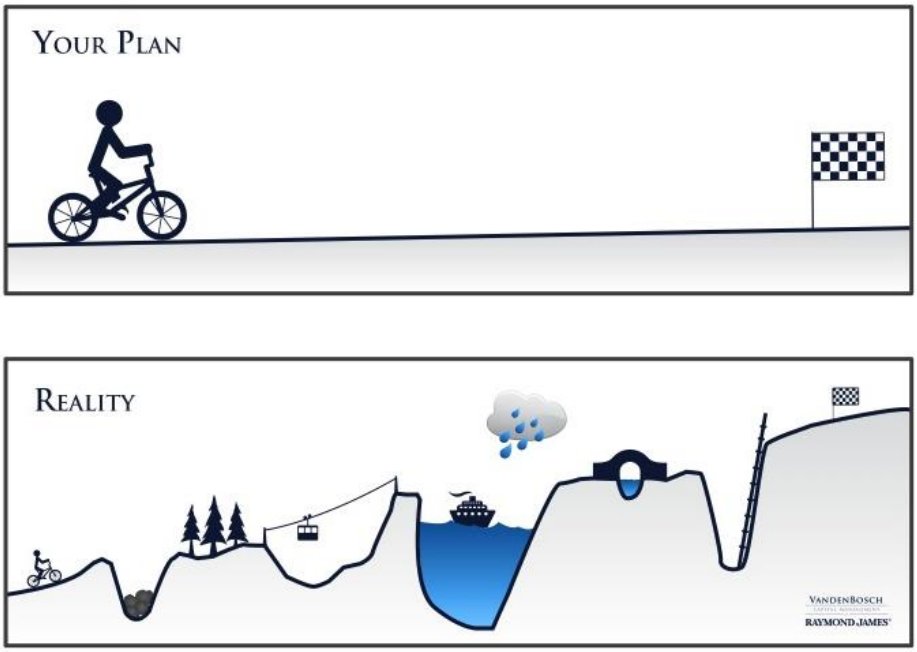
Coralie, merci de m'avoir ouvert les portes de ta maison et d'avoir pris soin de moi pendant ces derniers mois de rédaction. Merci pour tous tes conseils avisés et ta générosité. C'est vrai qu'il faisait un peu froid mais cela était largement compensé par la chaleur de ton accueil ! Les portes de ma maison (en Martinique ou ailleurs) te seront toujours ouvertes ☺ et je te souhaite plein de bonheur…

Les copains : **Alice-Bérenger**, **Bérénice-Guigui**, **Cindy-Fafa**, **Esther-Matthieu, Églantine-Jean-Mi**, **Hélène-Fouad**, **Julie-Yanou**, **Lucile-Jérémie** et **Marion-Benji**. Belle agence matrimoniale cette école de chimie (une erreur s'est glissée dans la liste, non ?!). Vous êtes la famille que je n'avais pas en arrivant en France « métropolitaine » et je tiens à vous remercier du fond du cœur pour tous les bons moments que nous avons passés ensemble et pour votre soutien sans faille dans les moments les plus difficiles. **Fanny**, c'est toi qui après quelques cours de salsa à la fac m'as fait découvrir la vie à la métropolitaine. Merci pour tout, je suis vraiment heureuse de nous soyons amies depuis tout ce bout de temps. Je vous souhaite plein de bonheur avec **Quentin** ! Je vous adore tous!

Ma Tribu avec ses pièces rattachées. Une liste de noms ne ferait que diminuer la connexion que nous avons tous mais je sais que vous vous reconnaîtrez les uns les autres. Dispersés de part et d'autre de l'océan Atlantique et du continent mais indivisibles malgré nos retrouvailles de famille animées, vous êtes ma source d'énergie positive. Je vous remercie pour votre soutien, votre amour, votre bonne humeur et pour tous les moments que nous avons passés et passerons à l'avenir. Extraordinaire, je n'échangerai ma famille pour rien au monde !

Les avant-derniers mots s'adresseront à **mes parents** sans qui je ne serais pas arrivée jusqu'ici. En partant de rien, tout ce que vous avez fait, vous l'avez fait pour nous ! Merci pour votre soutien et pour tout l'amour que vous m'avez donné pendant ces années et qui m'ont permis de m'épanouir. **Ma sœur**, mon amie donnée par la nature, toujours présente l'une pour l'autre, après avoir quitté la Martinique, tu as été mon pilier pendant mes premières années d'études en France… Merci d'être ce que tu es et merci pour le petit bout de bonheur que tu nous as apporté récemment.

Et enfin, toi, **Maximilien**, l'homme qui partage ma vie depuis plus de 6 ans maintenant, mon mari depuis cette belle journée du 6 juin 2015. Toutes les pages de ce manuscrit ne suffiraient pas à témoigner mon amour et toute la reconnaissance que j'ai envers toi pour m'avoir soutenue dans les moments les plus difficiles, donc pour une fois je serai concise : Je t'aime !



SOMMAIRE

PRÉAMBULE .....

REMERCIEMENTS III

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA MOBILISATION ET LE TRANSFERT DES HAP ET DES CAP POLAIRES DANS LES SOLS

1. CONTEXTE HISTORIQUE DE CONTAMINATION DES SOLS 9

1.1. PROBLEMATIQUE DE LA POLLUTION DES SOLS 9
1.2. LES ACTIVITES INDUSTRIELLES LIEES A L'EXPLOITATION DU CHARBON 9
1.2.1. Les cokeries *10*
1.2.2. Les spécificités des sols de friches industrielles *10*
1.3. LES COMPOSES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES 11
1.3.1. Les HAP *11*
1.3.2. Les CAP polaires *12*
1.4. HAP VS. CAP POLAIRES 12
1.4.1. Sources *12*
1.4.2. Caractéristiques physico-chimiques *13*
1.4.3. Toxicité *14*
1.4.4. Émergence de l'intérêt porté aux CAP polaires *17*

2. INTERACTION DES CAP AVEC LES COMPARTIMENTS DU SOL 20

2.1. LE SOL, UN MULTI-COMPARTIMENT 20
2.1.1. La phase solide *20*
2.1.2. La phase liquide *24*
2.1.3. La phase gaz *24*
2.2. COMPORTEMENT GENERAL DES POLLUANTS ORGANIQUES DANS LE SOL 25
2.3. RETENTION DES CAP PAR LA PHASE SOLIDE DU SOL 26
2.3.1. Les processus de sorption *26*
2.3.2. Le sol, un géosorbant *26*
2.3.3. Interaction des HAP avec les différents domaines du géosorbant *27*
2.3.4. Interaction des CAP polaires avec le sol *29*

3. MOBILISATION DES CAP DU SOL VERS LES EAUX 30

3.1. MECANISMES DE MOBILISATION DES CAP 30
3.1.1. A l'état dissous 30
3.1.2. En association avec des colloïdes ou particules 33
3.2. FACTEURS INFLUENÇANT LA MOBILISATION DES CAP 33
3.2.1. La co-solvatation et la Matière Organique Dissoute anthropique 33
3.2.2. La Matière Organique Naturelle dissoute ou colloïdale 34
3.2.3. Le type de MO associé aux CAP 35
3.2.4. Aging ou vieillissement 35
3.2.5. La température 38
3.2.6. La force ionique 38
3.2.7. Le pH 39
3.2.8. L'action des plantes et des micro-organismes 39
3.2.9. Autres paramètres 40
3.2.10. Synthèse des facteurs influençant la mobilisation des CAP 41

4. TRANSFERT DES CAP VERS LES EAUX SOUTERRAINES ET ZONES NON CONTAMINEES 42

4.1. TRANSFERT DES HAP SOUS FORME DISSOUTE 42
4.2. TRANSPORT DES HAP SOUS FORME COLLOÏDALE-PARTICULAIRE 43
4.2.1. Les colloïdes et le transport colloïdal 43
4.2.2. Le transport colloïdal-particulaire des HAP 44
4.3. LE TRANSFERT DES CAP POLAIRES VS. HAP 44

5. VERROUS A LEVER, OBJECTIFS DE LA THESE ET DEMARCHE SCIENTIFIQUE 46

CHAPITRE 2 : ECHANTILLONS ET METHODES ANALYTIQUES

1. ORIGINE, ECHANTILLONNAGE ET PRETRAITEMENT DES TERRES 51

1.1. LES SITES DE PRELEVEMENT DES TERRES 51
1.1.1. Ancienne cokerie de Homécourt 51
1.1.2. Ancienne cokerie de Lorraine 52
1.2. ECHANTILLONNAGE DES TERRES 52
1.3. PRE-SECHAGE, TAMISAGE ET LYOPHILISATION 53

2. EXTRACTION DE LA MATIERE ORGANIQUE EXTRACTIBLE DES TERRES ET ECHANTILLONS AQUEUX 54

2.1. EXTRACTION DE LA MATIERE ORGANIQUE DES ECHANTILLONS DE TERRE PAR ASE 54
2.1.1. Principe de l'ASE 54
2.1.2. Protocole d'extraction ASE 54
2.2. EXTRACTION DES CAP DES ECHANTILLONS AQUEUX PAR SPE 55
2.2.1. Principe de la SPE 55
2.2.2. Développement de la méthode d'extraction des CAP par SPE 56
2.2.3. Protocole d'extraction SPE 63

3. QUANTIFICATION DE LA MATIERE ORGANIQUE EXTRACTIBLE DES TERRES ET ECHANTILLONS AQUEUX 64

3.1. DETERMINATION DU TAUX DE MATIERE ORGANIQUE EXTRACTIBLE AU SOLVANT DES TERRES 64
3.2. MESURE DE LA TENEUR EN CARBONE ORGANIQUE DISSOUS DANS LES EAUX 64
3.3. SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE SUR LES EAUX 65
3.3.1. Principe et quantification de la teneur et de l'aromaticité de la MOD 65
3.3.2. Protocole d'analyse 65
3.4. ANALYSE DES CAP PAR GC-MS 66
3.4.1. Choix des Composés Aromatiques Polycycliques polaires 66
3.4.2. Principe de la GC-MS 66
3.4.3. Quantification des CAP 67
3.4.4. Protocole d'analyse 70

4. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES TERRES 71

4.1. GRANULOMETRIE 71
4.2. PARAMETRES AGRONOMIQUES 71
4.3. TENEURS EN METAUX 71
4.4. ANALYSE PETROGRAPHIQUE DES TERRES 72
4.5. TENEURS EN COMPOSES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES 75
4.6. BILAN DES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES TERRES 76

CHAPITRE 3 : ETUDE DE LA MOBILISATION DES HAP ET DES CAP POLAIRES EN BATCH

1. INTRODUCTION 81

2. ÉTUDE PRELIMINAIRE 82

2.1. CINETIQUE DE MOBILISATION DES CAP DANS LES EAUX (SANS BACTERICIDE) 82
2.1.1. Protocole expérimental 82
2.1.2. Résultats 82
2.1.3. Discussion 84
2.2. CINETIQUE DE MOBILISATION DES CAP DANS LES EAUX (AVEC BACTERICIDE) 87
2.2.1. Protocole expérimental 87
2.2.2. Résultats 87
2.2.3. Discussion 88
2.3. CONCLUSION ET VALIDATION DU PROTOCOLE 89

3. SELECTION DES PARAMETRES ET CONDITIONS OPERATOIRES 90

AGING AS THE MAIN FACTOR CONTROLLING PAH AND POLAR PACS (O-PACS AND N-PACS) RELEASE MECHANISM IN HISTORICALLY COAL-TAR CONTAMINATED SOILS 93

4. INTRODUCTION 94

5. MATERIALS AND METHODS 96

5.1. SOIL SAMPLES 96
5.2. THERMAL TREATMENT 97
5.3. BATCH LEACHING TEST 98
5.4. EXPERIMENTAL DESIGN 98
5.5. ANALYTICAL TECHNIQUES 100
5.5.1. pH and Electrical Conductivity 100
5.5.2. Dissolved organic carbon measurements 100
5.5.3. Organic matter extraction for PAC quantification in soils 100
5.5.4. PAC extraction from the leachates 100
5.5.5. PAC quantification 101
5.5.6. Soil specific area 101

6. RESULTS 102

6.1. INITIAL SOIL CHARACTERISTICS 102
6.2. PREHEATED SOIL CHARACTERISTICS 103
6.3. RELATIVE STANDARD DEVIATION AND VALIDATION OF THE DESIGN OF EXPERIMENTS 105

6.4. INFLUENCE OF AVAILABILITY, IONIC STRENGTH AND TEMPERATURE ON DOC, PAH, O-PAC AND N-PAC RELEASE 105

7. DISCUSSION 108

7.1. GLOBAL BEHAVIOR AND MECHANISMS INVOLVED IN THE RELEASE OF PACS 108
7.2. PAC RELEASE BY DISSOLUTION MECHANISM 109
7.3. PAC MOBILIZATION BY COLLOID RELEASE 113
7.4. EFFECT OF AGING ON PAC MOBILIZATION 116
7.5. EFFECT OF TEMPERATURE 120
7.6. PAC RELEASE PREDICTION 121

8. CONCLUSION 124

CHAPITRE 4 : ETUDE DE LA MOBILISATION DES HAP ET DES CAP POLAIRES EN COLONNE DE LABORATOIRE

1. INTRODUCTION 127

2. ELABORATION ET VALIDATION DU DISPOSITIF DE COLONNE DE LABORATOIRE 129

2.1. DIMENSIONNEMENT DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL 129
2.1.1. Dimensionnement de la colonne de laboratoire 129
2.1.2. Suivi de la mobilisation particulaire 130
2.1.1. Choix des matériaux 130
2.2. MONTAGE DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL 131

3. ESSAIS DE PERCOLATION - MÉTHODOLOGIE 132

3.1. DEROULEMENT GENERAL 132
3.2. VALIDATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET DE L'EXPERIENCE 133
3.3. ETUDE DE LA VARIATION DES CONDITIONS DE PERCOLATION SUR LA MOBILISATION DU COD ET DES CAP 134

4. VALIDATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET DE L'EXPERIENCE .. 137

4.1. ESSAIS PRELIMINAIRES AVEC LA TERRE PRECHAUFFEE 137
4.2. ESSAIS DE PERCOLATION AVEC LES DEUX TERRES BRUTE ET PRECHAUFFEE 139

5. RESULTATS DE L'ETUDE DE LA VARIATION DES CONDITIONS DE PERCOLATION SUR LA MOBILISATION DU COD ET DES CAP 141

5.1. pH ET CONDUCTIVITE 141
5.2. TENDANCES GENERALES 142
5.2.1. COD et SUVA 142
5.2.2. CAP 144
5.2.3. Particules 147
5.2.4. Résumé sur les tendances générales 147

6. DISCUSSION 148

6.1. BILAN QUANTITATIF SUR LA MOBILISATION DU COD ET DES CAP SUR L'ENSEMBLE DE LA DUREE DES EXPERIENCES EN COLONNE 148
6.2. DYNAMIQUE DE MOBILISATION DU COD 150
6.3. MECANISME DE MOBILISATION DES CAP SUR L'ENSEMBLE DE LA DUREE DES EXPERIENCES EN COLONNE 152
6.4. INFLUENCE DES CONDITIONS DU MILIEU SUR LA MOBILISATION DES CAP DANS LES EAUX 156
6.4.1. Effet du compartiment biologique 156
6.4.2. Influence de la teneur en COD sur la mobilisation des CAP 159
6.4.3. Effet des conditions hydrodynamiques 161
6.4.4. Effet de la composition de la solution : force ionique et MON 169

7. CONCLUSION 171

CHAPITRE 5 : ETUDE DE LA MOBILISATION ET DU TRANSFERT DES HAP ET DES CAP POLAIRES EN COLONNE LYSIMETRIQUE

1. INTRODUCTION 175

2. MISE EN PLACE ET STABILISATION DU DISPOSITIF LYSIMETRIQUE .. 177

2.1. PRESENTATION DE LA STATION EXPERIMENTALE DU GISFI 177
2.2. REMPLISSAGE DE LA COLONNE LYSIMETRIQUE 178
2.3. SUIVI DES PARAMETRES PENDANT LA STABILISATION DU SYSTEME 180

3. PROTOCOLE DES ESSAIS DE SIMULATION D'EPISODES DE PLUIE POUR L'ETUDE DE LA MOBILISATION ET DU TRANSFERT DES CAP 184

4. RESULTATS 187

4.1.1. Evolution des paramètres physico-chimiques lors de la percolation 187
4.1.2. Traçage de la colonne lysimétrique 192
4.1.3. Evolution de la teneur en COD des solutions 194
4.1.4. Evolution de la teneur en CAP des percolats 196

5. DISCUSSION 200

5.1. ECOULEMENT DANS LA COLONNE LYSIMETRIQUE ET PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES GLOBAUX 200

5.2. MOBILISATION DES PRODUITS ORGANIQUES DANS LA ZONE CONTAMINEE ET TRANSFERT VERS LA ZONE NON CONTAMINEE 201

5.2.1. Mobilisation et transfert du COD 201
5.2.2. Mobilisation et transfert des CAP 204

6. CONCLUSION 212

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 215

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 223

INTRODUCTION GÉNÉRALE

A la fin du 18e siècle, la houille (« charbon de terre ») représente la source d'énergie principale dans l'Europe industrialisée. La Lorraine, 2ème bassin houiller de France après le Nord-Pas-De-Calais, est alors fortement marquée par son exploitation à partir de 1835. La houille est exploitée pour le chauffage, le transport, la production d'électricité et notamment pour la production de coke, matière hautement énergétique utilisée en sidérurgie pour la fabrication de fonte et d'acier. Au début du 20e siècle, de nombreuses cokeries voient le jour en réponse à l'essor industriel et à la demande énergétique grandissante. Cependant, à partir de 1960, l'utilisation de la houille est peu à peu abandonnée face à l'exploitation grandissante d'autres énergies comme le pétrole et le gaz naturel. Ce déclin entraine l'abandon de nombreux sites qui sont démantelés ou laissés à l'état de friches industrielles (Figure 0- 1).

Figure 0- 1 : (a) Colonnes de débenzolage de la cokerie de Anderlues (b) Goudron de houille retrouvé dans le sol de l' ancienne cokerie de Lorraine lors du prélèvement réalisé en juillet 2014

Le processus de fabrication du coke à partir de la houille génère des sous-produits notamment le goudron de houille. Ce sous-produit organique déversé par accident ou volontairement dans les sols est la principale cause de contamination organique sur ces sites industriels (Figure 0- 1). Le goudron de houille contient une grande diversité de composés organiques, en particulier des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), et joue le rôle de source de pollution sur le long terme dans l'environnement (Luthy et al., 1993).

Les HAP, caractérisés par une faible solubilité et une forte hydrophobicité, sont des composés persistants dans le sol présentant une forte toxicité (génotoxiques, mutagènes et cancérigènes). Dans les années 70, l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement (US-EPA) a classé 16 HAP sur la liste des polluants prioritaires permettant ainsi de réglementer les diagnostics et programmes de surveillance des sites. Cependant, les HAP (et notamment les 16 de la réglementation) ne sont pas les seuls polluants organiques présents sur ces sites hérités des goudrons de houille. De toxicité similaire voire plus élevée, les Composés Aromatiques Polycycliques (CAP) polaires (oxygénés, azotés ou soufrés) sont

présents dans la pollution initiale (goudron de houille) mais peuvent également être générés au cours du temps lors de l'atténuation naturelle ou lors de traitements de remédiation (cf. conclusions du projet Snowman III PACMAN). Des travaux récents ont démontré que les CAP polaires sont mobilisés en plus grande proportion que leurs équivalents HAP et qu'ils sont détectés dans les eaux souterraines loin en aval des sources contrairement aux HAP (Lundstedt et al., 2007; Musa Bandowe et al., 2011; Schlanges et al., 2008; Weigand et al., 2002).

Les CAP polaires, non règlementés à ce jour, constituent donc des polluants émergents sur lesquels peu de données sont disponibles. Ces données sont pourtant essentielles pour mieux comprendre et prédire le comportement spatial et temporel des CAP polaires et ainsi déterminer s'ils doivent être ou non ajoutés à la liste des polluants prioritaires et inclus dans les diagnostics et programmes de surveillance de site. Cette perspective est soutenue par différents auteurs et notamment par Andersson and Achten (2015) mais les études démontrant l'occurrence, la toxicité et la mobilité accrue des CAP polaires sont encore rares et restent pour la plupart descriptives.

L'objectif principal de cette thèse est donc d'identifier et de comprendre les mécanismes impliqués dans la mobilisation et le transfert des CAP polaires du sol contaminé vers les eaux souterraines en comparaison avec les HAP classiquement suivis. L'identification et la hiérarchisation des paramètres contrôlant leur mobilisation permettront de poser les premières briques de compréhension nécessaires à une modélisation et d'alimenter et compléter les modèles numériques de compréhension et de prédiction. Ces modèles, couplés à d'autres travaux complémentaires non réalisés dans le cadre de cette thèse, permettront d'apporter des éléments pour la prise en compte des CAP polaires lors des études de risque.

Pour cela, des essais de lixiviation ont été réalisés sur deux terres prélevées sur deux sites d'anciennes cokeries de Lorraine. Ces terres sont caractérisées par une contamination complexe ayant subi l'effet du temps (30 à 100 ans se sont écoulés depuis leur contamination) et dites historiques. Identifier et comprendre les mécanismes impliqués dans la mobilisation des CAP dans les eaux consiste préalablement à déterminer et hiérarchiser les facteurs qui influencent leur comportement (mobilisation et transfert des HAP et des CAP polaires) au sein du sol. Pour cela, cette étude s'appuie sur des travaux expérimentaux réalisés selon un gradient croissant de complexité et d'échelle : du laboratoire (batch et colonne) en conditions contrôlées au terrain (colonne lysimétrique) intégrant toute la complexité du milieu investigué.

Ce travail s'articule en 5 chapitres.

Le **Chapitre 1** synthétise les connaissances sur les CAP (sources, propriétés), leurs interactions avec les phases du sol, leur mobilisation dans les sols contaminés et leur transfert vers les zones non contaminées. Les informations bibliographiques disponibles portent essentiellement sur les HAP car les études sur les CAP polaires sont encore rares. A la fin de ce chapitre, les verrous et les objectifs de la thèse sont définis.

Le **Chapitre 2** présente les méthodes analytiques, le développement analytique pour l'analyse des CAP dans les eaux et la caractérisation des matériaux employés.

Les deux chapitres suivants concernent l'étude des paramètres influençant la mobilisation des CAP à l'échelle du batch (**Chapitre 3**) et à l'échelle de la colonne de laboratoire (**Chapitre 4**) pour conduire à la détermination des mécanismes mis en jeu.

Le **Chapitre 5** présente l'étude à la fois de la mobilisation et du transfert des CAP à l'échelle de la colonne lysimétrique en se rapprochant des conditions de terrain.

Une conclusion générale ainsi que les perspectives de recherche concluent ce travail.

Chapitre 1 :

Synthèse bibliographique sur la Mobilisation et le Transfert des HAP et des CAP polaires dans les sols

1. CONTEXTE HISTORIQUE DE CONTAMINATION DES SOLS

1.1. Problématique de la pollution des sols

D'après le Ministère chargé de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer, un site pollué est « un site présentant un risque pérenne, réel ou potentiel, pour la santé humaine ou l'environnement du fait d'une pollution résultant d'une activité actuelle ou ancienne sur ce site ». Depuis les deux derniers siècles, les sols sont soumis aux pollutions des activités industrielles et de service du fait de pratiques rudimentaires d'élimination des déchets et/ou de fuites ou d'épandages de produits chimiques, accidentels ou non. Ces situations conduisent à une altération des fonctions principales du sol, à savoir environnementale, économique, sociale et culturelle.

Une base de données (BASOL - Ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer) recense les sites et sols pollués ou potentiellement pollués appelant une action des pouvoirs publics, à titre préventif ou curatif. Parmi les sites recensés à l'échelle nationale, une pollution des sols ou nappes souterraines est constatée dans 70 % des cas. Les principales pollutions retrouvées sur ces sites sont les métaux (0,2 à 7,6 % d'occurrence), les hydrocarbures (15,3 % d'occurrence), les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) (7,1 % d'occurrence), les solvants halogénés (5,6 % d'occurrence), … (BASOL, 2017). En plus de pouvoir présenter des degrés de contamination particulièrement élevés, ces sites abritent dans la plupart des cas, des pollutions sous forme de mélange (multi-pollution), ce qui leur confère un caractère complexe.

C'est pourquoi à la fin des années 1990, une politique de réhabilitation et de traitement des sites et sols pollués a été mise en place afin de permettre une gestion adaptée des risques.

1.2. Les activités industrielles liées à l'exploitation du charbon

L'exploitation du charbon débute au Moyen Age. Il devient la source principale d'énergie à la fin du XVIIIe siècle et joue un rôle de soutien majeur pour la révolution industrielle. En France, les bassins du Nord-Pas-de-Calais, de la Lorraine et de la Loire sont massivement exploités. De nombreuses cokeries et usines à gaz voient le jour et fournissent le coke et le gaz de ville. Cependant, au cours du XXe siècle, le charbon est peu à peu délaissé au profit du pétrole et du gaz naturel (Krevelen, 1961). Ce déclin a conduit à l'abandon de nombreux sites industriels qui ont été, pour un bon nombre, laissés à l'état de friches.

1.2.1. Les cokeries

Le fonctionnement des cokeries, activité industrielle conduisant à la contamination importante des sols, est détaillé afin de mieux comprendre l'origine et les voies de contaminations fréquemment rencontrées.

Le coke, utilisé comme combustible dans l'industrie (notamment en métallurgie), et le gaz, valorisé en gaz de ville ou pour le chauffage des hauts fourneaux, sont produits à partir de houille (charbon fossile) par traitement à haute température.

Différentes étapes sont nécessaires à la fabrication du coke. Après avoir été broyée et lavée, la houille subit une pyrolyse (absence d'oxygène) par chauffage à des températures atteignant 1000°C dans les fours à coke. Pendant le chauffage, entre 350 et 420°C, des produits goudronneux sont générés par le charbon qui devient plastique. Une resolidification se produit vers 450°C avec obtention d'un semi-coke, mais le coke final est obtenu en poursuivant le chauffage. Les cokes sont alors refroidis avec de l'eau et criblés pour obtenir plusieurs fractions granulométriques. Le mélange gazeux en sortie des fours subit différentes étapes de lavage afin de récupérer les gaz épurés. Des unités de récupération permettent de collecter les sous-produits générés pendant le procédé, principalement du goudron de houille, des benzols, de l'ammoniaque, de l'hydrogène sulfuré, des phénols et de l'acide cyanhydrique (Rollin and Quiot, 2005). Ces unités de récupération permettent de limiter la dissémination des sous-produits dans l'environnement, cependant le stockage de ces résidus de production (notamment le goudron de houille) et les déversements, accidentels ou volontaires, sont la cause principale de contamination des sols (Rollin and Quiot, 2005).

1.2.2. Les spécificités des sols de friches industrielles

Les sols des sites laissés à l'état de friches industrielles présentent des caractéristiques particulières. La présence de zones de scellement en surface ou en profondeur (béton, matériaux compactés), d'éléments grossiers d'origine technique et de nature variée (graviers, sable, béton, bitume, remblais…) ou de résidus liés à la production de coke (charbon, coke, goudron…) sont la cause d'une grande hétérogénéïté verticale et horizontale au sein du sol (Baumgartl, 1998; Schleuß et al., 1998; Séré, 2007). Un degré de pollution organique et /ou minérale résiduelle important est fréquemment constaté au sein de ces sols (Pernot, 2013).

En comparaison avec des sols naturels, ces sols sont fréquemment marqués par des pH basiques, une nature carbonatée, des teneurs faibles en argiles et fortes en sables (Séré, 2007).

La matière organique, quant à elle, est principalement anthropique, ce qui la rend complètement différente de celle d'un sol naturel en termes de structure et de composition (Benhabib, 2005; Hawthorne et al., 2002). Elle présente notamment des caractéristiques hydrophobes plus prononcées par comparaison avec la matière organique se trouvant dans les sols naturels (Vessigaud, 2007). Sur ces sites, diverses matières organiques anthropiques comme le coke, le charbon et le goudron de houille sont rencontrées, ce dernier représentant la principale source de contamination organique (Luthy et al., 1994). Bien que la composition du goudron de houille varie en fonction du charbon utilisé, le liquide dense non aqueux (DNAPL) renferme principalement des composés organiques comme des HAP, des CAP azotés, soufrés ou oxygénés, des phénols et des BTEX (benzène, toluène, éthyl-benzène et xylène) (Benhabib, 2005; Lee et al., 1992b; Luthy et al., 1994; Mahjoub et al., 2000).

Au cours du temps, ces sols subissent l'effet de l'atténuation naturelle (évaporation, lessivage, oxydation et biodégradation des composés). Ils présentent alors une plus faible proportion en matière organique extractible et en HAP (surtout en HAP légers) (Biache, 2010; Biache et al., 2011, 2013; Haeseler et al., 1999). Quand le goudron de houille est solide, du fait de la perte des composés solubles et de l'augmentation de sa densité et de sa viscosité, il est considéré comme « âgé » (Alshafie and Ghoshal, 2004; Bayard et al., 2000; Benhabib, 2005). Les sols contaminés par ces pollutions présentes depuis plusieurs décennies sont dits « historiquement contaminés ».

1.3. Les Composés Aromatiques Polycycliques

Les Composés Aromatiques Polycycliques (CAP) regroupent une large gamme de composés aromatiques comprenant notamment les HAP, les CAP (contenant un ou plusieurs hétéroatomes) et les CAP alkylés (Andersson and Achten, 2015). Dans la suite de cette étude, nous distinguerons deux familles de CAP différentes par leurs propriétés : les HAP et les CAP polaires contenant un ou plusieurs hétéroatomes.

1.3.1. Les HAP

Les HAP font partie de la famille des Composés Organiques Hydrophobes (COH). Ce sont des composés neutres et apolaires, contenant uniquement des atomes de carbone et d'hydrogène et formés à partir d'au moins 2 cycles benzéniques condensés, le nombre de noyaux benzéniques pouvant varier au sein de la molécule. Aujourd'hui, on recense environ 130 HAP (Rollin and Quiot, 2005) qui se déclinent en général dans l'environnement entre le naphtalène ($C_{10}H_8$) et le coronène ($C_{24}H_{12}$) (Saison, 2001). Du fait de leur toxicité (cf. 1.4.3), ces composés très persistants dans l'environnement font l'objet de nombreuses recherches

et font l'objet de suivi systématique dans le cadre des études environnementales en particulier sur les sites sur lesquels des activités liées à l'exploitation du charbon ont eu lieu. 16 d'entre eux ont été identifiés comme polluants prioritaires par l'US-EPA.

1.3.2. Les CAP polaires

Les CAP polaires, en plus de contenir des atomes de carbone et d'hydrogène, contiennent également des atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre (Andersson and Achten, 2015) à travers des groupes fonctionnels comme les alcools (-OH), les acides carboxyliques (-COOH), les cétones (RR'-C=O), les éthers-oxydes (R-O-R'), les esters (R-COO-R'), les aldéhydes (R-CH=O), les amines ($-NH_2$), les nitro ($-NO_2$) et les thiols (-SH) (Andersson and Achten, 2015; Biache, 2010).

Aujourd'hui, les CAP polaires ne font pas partie de la liste des polluants prioritaires de l'US EPA et ne font l'objet d'aucune règlementation.

1.4. HAP vs. CAP polaires

1.4.1. Sources

HAP : A la fois diffuse et ponctuelle, l'introduction de HAP dans l'environnement réside dans la combustion incomplète et/ou la pyrolyse de matière organique (procédés industriels de production de coke et de créosote, industries chimiques et pétrolières, transport automobile, chauffage) (Mandalakis et al., 2005; Menzie et al., 1992; Micić et al., 2011; Sims and Overcash, 1983). Sur les friches industrielles de type cokeries, le goudron de houille représente la principale source de contamination des sols par les HAP (cf. 1.2.2). En plus d'une source anthropique, les HAP présents dans les sols peuvent également provenir de sources naturelles comme les feux de forêt, les éruptions volcaniques (Edwards, 1983; Menzie et al., 1992), les processus biogéniques (synthèse par les plantes) (Baek et al., 1991) et les processus diagénétiques (formation de charbon et pétrole par enfouissement et maturation lente de la matière organique continentale dans les bassins sédimentaires) (Micić et al., 2011; Silliman et al., 1998). Ces processus naturels représentent une source diffuse de contamination des sols en quantité généralement limitée à la différence des pollutions causées par l'activité humaine principalement ponctuelles et en quantités pouvant être extrêmement importantes (Achten and Hofmann, 2009; Micić et al., 2011).

CAP polaires : Les sources évoquées précédemment (naturelles et anthropiques) sont également à l'origine de l'introduction des CAP polaires dans l'environnement (source primaire). Cependant, la dégradation des HAP par photo-oxydation (Kochany and Maguire, 1994; Perraudin et al., 2007; Rivas et al., 2000; Vione et al., 2004), par oxydation chimique lors de la mise en œuvre de procédés de remédiation (Lundstedt, 2003; Lundstedt et al., 2006, 2007; Usman et al., 2013) ou bien en contexte d'atténuation naturelle (Biache et al., 2011), ou par transformation biologique lors de bioremédiation (Andersson and Henrysson, 1996; Cerniglia, 1992; Eriksson et al., 2000; Lundstedt et al., 2003, 2007) ou en atténuation naturelle (Bandowe et al., 2014; Biache et al., 2013; Wang et al., 2015) sont autant de processus qui constituent une source secondaire d'introduction des CAP polaires. La contribution respective de chaque source dans la contamination des sols est cependant mal connue (Musa Bandowe et al., 2010, 2011).

Présents dans les trois compartiments de l'environnement (air, sols et eaux), les CAP (HAP et CAP polaires) présentent un **caractère ubiquiste.**

1.4.2. Caractéristiques physico-chimiques

HAP : Les HAP ont des propriétés différentes en fonction de leur structure et plus particulièrement en fonction du nombre de cycles aromatiques. Ces cycles aromatiques sont composés de 5 ou 6 carbones qui comportent des électrons π (Vessigaud, 2007). Ces électrons π, délocalisés sur la structure carbonée, stabilisent la structure de la molécule en la rendant moins réactive chimiquement (Brown et al., 2003; Portella et al., 2005). La présence de cycles à 5 carbones a pour effet de stabiliser la structure qui devient plus résistante aux attaques par les micro-organismes (Wammer and Peters, 2005). De façon générale, les 16 HAP US-EPA peuvent être classés en deux groupes distincts : les HAP de faible poids moléculaire dits « légers » de 2 à 4 cycles (naphtalène à pyrène) et les HAP de haut poids moléculaire dits « lourds » de 4 à 6 cycles (benzo(a)anthracène à benzo(ghi)pérylène).

La solubilité des HAP est faible pour les composés de 2 à 3 cycles, voire très faible pour les composés les plus lourds, de 4 à 6 cycles (Tableau 1- 1). Il en est de même pour leur volatilité exprimée à partir de la constante de Henry. L'hydrophobicité des HAP, caractérisée par le coefficient de partage octanol-eau (Kow), augmente avec le nombre de cycles. Ces composés sont non polaires ou apolaires et non miscibles à l'eau (Lemière et al., 2008).

CAP polaires : Les CAP polaires ont des propriétés physico-chimiques similaires aux HAP. Cependant, la substitution des atomes de carbone par des atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre entraîne une solubilité supérieure à celle des HAP équivalents et une activité de la molécule (chromatique et toxique) généralement plus marquée également (Lemière et al., 2008). Ce sont des composés polaires ou peu polaires. L'hydrophobicité des CAP, qui augmente avec le nombre de cycles, est plus importante pour les composés oxygénés que pour les composés azotés et soufrés. Les valeurs élevées (par comparaison avec celles des HAP équivalents) de leur solubilité, de leur volatilité ainsi que leurs faibles Kow font des CAP polaires, des substances susceptibles d'être plus mobiles (Bandowe et al., 2014; Lemière et al., 2008; Lemieux et al., 2008; Lundstedt et al., 2007; Wilcke et al., 2014).

Les CAP sont peu biodégradables, avec des temps de demi-vie de plusieurs semaines à plusieurs années. Les CAP les plus légers peuvent néanmoins être biodégradés dans des conditions favorables (aérobies) (Lemière et al., 2008).

Le nombre et la conformation des cycles ainsi que la présence de groupes fonctionnels au sein des molécules de CAP leurs confèrent des propriétés physico-chimiques (Tableau 1-1) particulières qui gouvernent leur comportement dans l'environnement. Néanmoins, les CAP polaires étant peu étudiés, les informations disponibles sur leurs propriétés physico-chimiques et plus généralement sur leur comportement dans l'environnement restent pour le moment très limitées (Tableau 1- 1).

1.4.3. Toxicité

HAP : Reconnus pour leur toxicité à partir des années 70's, et classés par l'Agence américaine de Protection de l'Environnement comme polluants prioritaires en 1976 (16 HAP classés sur cette liste) (Andersson and Achten, 2015; Keith, 2015), les HAP sont connus pour leur caractère génotoxique, mutagène et cancérigène. Des études menées sur différents organismes et microorganismes terrestres ou aquatiques ont permis de mettre en évidence le caractère très toxique des HAP (Delistraty, 1997). Après une activation métabolique, certains HAP sont capables de se lier à l'ADN et induire des dommages menant à des mutations initiant ainsi la phase de cancérogénèse. D'autres HAP peuvent également induire une prolifération de cellules des tissus, favorisant la propagation du processus de cancérogénèse. Enfin certains HAP présentent des effets immunosuppresseurs, c'est à dire qu'ils nuisent à la capacité de l'organisme à détecter la croissance de cellules cancéreuses. Les HAP interviennent donc dans différentes étapes du processus d'apparition d'un cancer (Delistraty, 1997; Schoeny et al., 1991).

De façon générale, les HAP sont considérés comme mutagènes à partir de 3 cycles aromatiques, cancérigènes à partir de 4 cycles aromatiques et fortement cancérigènes et

mutagènes à partir de 5 cycles (Bouchez et al., 1996; Pickering, 1999). Le HAP le plus connu pour son caractère cancérigène est le benzo(a)pyrène (Lundstedt et al., 2003).

CAP polaires : Les études récentes mettent en évidence le caractère génotoxique, mutagène et cancérigène des CAP polaires (Huang et al., 1993; Kobetičová et al., 2011; Lundstedt et al., 2003, 2007; Mallakin et al., 1999; McConkey et al., 1997; Møller et al., 1985; Pitts et al., 1982; Ramdahl, 1985). Alors que les HAP nécessitent une étape d'activation métabolique pour présenter leur cancérogénicité, les CAP-O peuvent réagir directement avec l'ADN sans passer par cette étape (Chesis et al., 1984; Durant et al., 1996; Fernandez et al., 1992; Lemieux et al., 2008; Lundstedt et al., 2007; Mallakin et al., 1999; Møller et al., 1985; Pitts et al., 1982; Xue and Warshawsky, 2005). Le pouvoir cancérigène des CAP polaires peut être jusqu'à 100 000 fois plus important que celui des HAP (Durant et al., 1996). Les CAP polaires sont ainsi, autant voire dans certains cas, plus toxiques que les HAP (Andersson and Achten, 2015; Huang et al., 1993; Kazunga et al., 2001; Mallakin et al., 1999; McConkey et al., 1997; Sverdrup et al., 2002, 2003).

Tableau 1- 1 : Propriétés physico-chimiques des 16 HAP, 11 CAP oxygénés et 5 CAP azotés étudiés dans le cadre de ce travail de thèse (Base de données ChemidPlus, Base de données Toxnet, Arp et al., 2014; Lundstedt et al., 2007; Pearlman et al., 1984; van Noort, 2009; Yalkowsky et al., 2010)

	Nb de cycles	Formule brute	Masse molaire	Point de fusion	Point d'ébulition	Solubilité dans l'eau à 25°C	Solubilité sous-refroidie à 25°C	Coefficient de partage octanol-eau	Constante de Henry
			g/mol	°C	°C	mg/L	mg/L	log Kow	atm m^3/mol
HAP									
Naphtalene	2	$C_{10}H_8$	128,2	80	218	31	99	3,3	$4,40.10^{-4}$
Acenaphtylene	3	$C_{12}H_8$	152,2	93	280	3,93	19	3,94	$1,14.10^{-4}$
Acenaphthene	3	$C_{12}H_{10}$	154,2	93	279	1,93	19	3,92	$1,84.10^{-4}$
Fluorene	3	$C_{13}H_{10}$	166,2	115	295	1,68	10,5	4,18	$9,62.10^{-5}$
Phenanthrene	3	$C_{14}H_{10}$	178,2	99	340	1,15	4,08	4,46	$4,23.10^{-5}$
Anthracene	3	$C_{14}H_{10}$	178,2	215	340	0,076	3,81	4,45	$5,56.10^{-5}$
Fluoranthene	4	$C_{16}H_{10}$	202,3	108	384	0,26	1,01	5,16	$8,86.10^{-6}$
Pyrene	4	$C_{16}H_{10}$	202,3	151	404	0,135	0,90	4,88	$1,19.10^{-5}$
Benz[a]anthracene	4	$C_{18}H_{12}$	228,3	160	438	0,0094	0,14	5,76	$1,20.10^{-5}$
Chrysene	4	$C_{18}H_{12}$	228,3	258	448	0,00189	0,093	5,81	$5,23.10^{-6}$
Benzo[b]fluoranthene	5	$C_{20}H_{12}$	252,3	168	481[i]	0,0015	0,035	5,78	$6,57.10^{-7}$
Benzo[k]fluoranthene	5	$C_{20}H_{12}$	252,3	217	480	0,0008	0,035	6,11	$5,84.10^{-7}$
Benzo[a]pyrene	5	$C_{20}H_{12}$	252,3	177	475[i]	0,00162	0,016	6,13	$4,57.10^{-7}$
Dibenzo[ah]anthracene	5	$C_{22}H_{14}$	278,4	270	524	0,0005	0,017	6,75	$1,23.10^{-7}$
Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	6	$C_{22}H_{12}$	276,3	164	536	0,00019	0,055	6,7	$3,48.10^{-7}$
Benzo[ghi]perylene	6	$C_{22}H_{12}$	276,3	278	550	0,00026	0,017	6,63	$3,31.10^{-7}$
CAP oxygénés									
Dibenzofuran	3	$C_{12}H_8O$	168,2	87	287	5,29	17,397	4,12e	$2,13.10^{-4}$
9H-fluorenone	3	$C_{13}H_8O$	180,2	84	342	3,7	23,7	3,58e	$6,77.10^{-7}$
Perinaphtenone	3	$C_{13}H_8O$	180,2	154	-	-	-	-	-
Anthraquinone	3	$C_{14}H_8O_2$	208,2	286	377	1,35	38,8	3,39	$2,35.10^{-8}$
Methylanthracene-9,10-dione	3	$C_{15}H_{10}O_2$	222,2	-	-	1,2	14,68	3,89	-
Cyclopenta[def]phenanthrone	4	$C_{15}H_{10}O$	204,2	-	-	0,94	8,32	4,14	-
Benzo[a]fluorenone	4	$C_{17}H_{10}O$	230,3	-	-	0,22	0,71	4,73e	-
Benzanthrone	4	$C_{17}H_{10}O$	230,3	170	-	0,18	0,76	4,81	$6,61.10^{-8}$
Benzoanthracenedione	4	$C_{18}H_{10}O_2$	258,3	170	-	0,29	1,26	4,4	$3,10.10^{-10}$
Naphtacene-5,12-dione	4	$C_{18}H_{10}O_2$	258,3	-	-	0,23	1,26	4,52e	-
Benzo[cd]pyrenone	5	$C_{19}H_{10}O$	254,3	-	-	0,05	0,21	5,31e	-
CAP azotés									
Quinoline	2	C_9H_7N	129,2	-15	238	6110	-	2,03	$1,67.10^{-6}$
Benzo[h]quinoline	3	$C_{13}H_9N$	179,2	52	339	5,08	78,2	3,43	$6,72.10^{-8}$
Acridine	3	$C_{13}H_9N$	179,2	111	346	44,7	38,3	3,4	$3,97.10^{-7}$
Carbazole	3	$C_{12}H_9N$	167,2	245	355	1,2	1,79	3,72	$8,65.10^{-8}$
Benz[c]acridine	4	$C_{17}H_{11}N$	229,3	132		-	-	-	-

1.4.4. Émergence de l'intérêt porté aux CAP polaires

Aujourd'hui, les CAP polaires ne font pas partie de la liste des polluants prioritaires de l'US-EPA et pourtant comme énoncé ci-dessus, les CAP polaires sont (i) persistants, (ii) ubiquistes, (iii) introduits dans l'environnement via deux sources (primaire et secondaire) contrairement aux HAP (source primaire uniquement), (iv) plus solubles et potentiellement plus mobiles et (v) autant voire plus toxiques que les HAP. Ainsi, l'intérêt qui est porté aux CAP polaires est grandissant depuis quelques années. Afin d'illustrer ce point, l'évolution du nombre de publications parues sur les CAP polaires en fonction des années est présenté sur la Figure 1- 1.

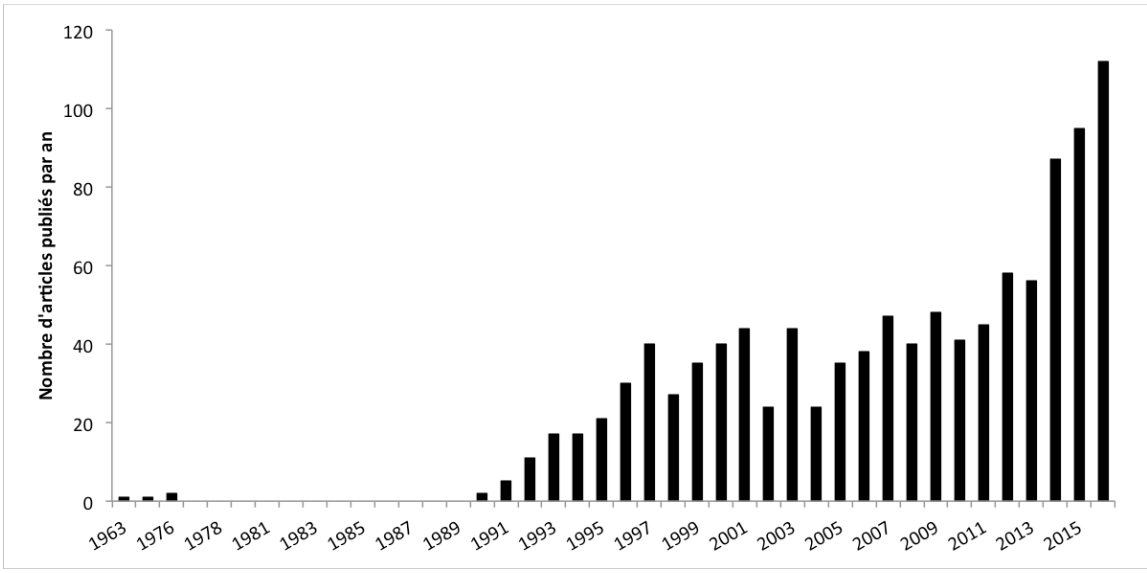


Figure 1- 1 : Évolution du nombre de publications parues par année sur les CAP polaires (Web of Science, mots : oxy-PAH, O-PAH, OPAH, PAC, polar PAC, N-PAC, N-PAH Nitro-PAH, Heterocyclic PAH, Heterocyclic PAC)

En raison de l'intérêt très récent qui leur est porté, les CAP polaires sont donc à l'heure actuelle considérés comme des polluants émergents. Encore peu nombreuses, certaines études récentes s'attachent à démontrer la nécessité ou non de modifier la liste des polluants prioritaires établie par l'US EPA. Cette liste basée sur 16 HAP peut être considérée comme trop restrictive. L'ajout de CAP complémentaires (en particulier des CAP polaires) dans cette liste permettrait d'augmenter la représentativité des mesures pour une meilleure caractérisation des pollutions (Andersson and Achten, 2015; Blum et al., 2011; Keith, 2015; Lundstedt et al., 2007, 2014). Cette liste de l'US-EPA avait été établie à l'origine sur la base des standards et méthodes analytiques disponibles, des composés fréquemment identifiés dans l'environnement et de leur toxicité si elle était avérée. Cette liste présentait certains avantages que sont : une limitation du nombre de composés suivis qui réduit les coûts analytiques, une cohérence (internationale) par le suivi dans le temps des mêmes

composés, la possibilité et la simplicité d'utilisation de la somme des 16 HAP pour les évaluations.

Cependant, depuis que cette première liste a été mise en vigueur en 1976, les méthodes analytiques ont évolué et certains CAP rencontrés fréquemment dans l'environnement reconnus comme hautement toxiques ne sont pas inclus dans la liste initiale des polluants prioritaires. Andersson and Achten (2015) proposent alors d'ajouter des composés complémentaires à cette liste (CAP oxygénés, azotés et soufrés (hétérocycliques, cétone, amines et nitro), HAP alkylés, dibenzopyrènes et HAP de plus hauts poids moléculaires) dans le but d'augmenter la fiabilité des études de risques par une meilleure représentativité de la complexité des pollutions présentes dans l'environnement.

Dans le cadre de cette thèse, en plus des 16 HAP US-EPA (Figure 1- 2), nous focaliserons notre étude sur 16 CAP polaires (11 CAP oxygénés et 5 CAP azotés) (Figure 1-3) même si une grande diversité de CAP polaires existe dans l'environnement tout comme pour les HAP. Ces CAP polaires ont été sélectionnés car (i) ils sont rencontrés fréquemment et en quantité importante dans les sols issus de sites contaminés par les sous-produits du charbon (coke, goudron de houille) (Arp et al., 2014; Lundstedt et al., 2007) et (ii) ils incluent des molécules présentant une large gamme de poids moléculaire (de 2 à 5 noyaux aromatiques) à l'instar des 16 HAP classiques. De plus, parmi les CAP-O, notre choix s'est tourné vers les cétones car la bibliographie révèle que cette catégorie de CAP oxygénés est la plus mutagène (Alsberg et al., 1985; Casellas et al., 1995; Fernandez et al., 1992; Pedersen et al., 2004, 2005).

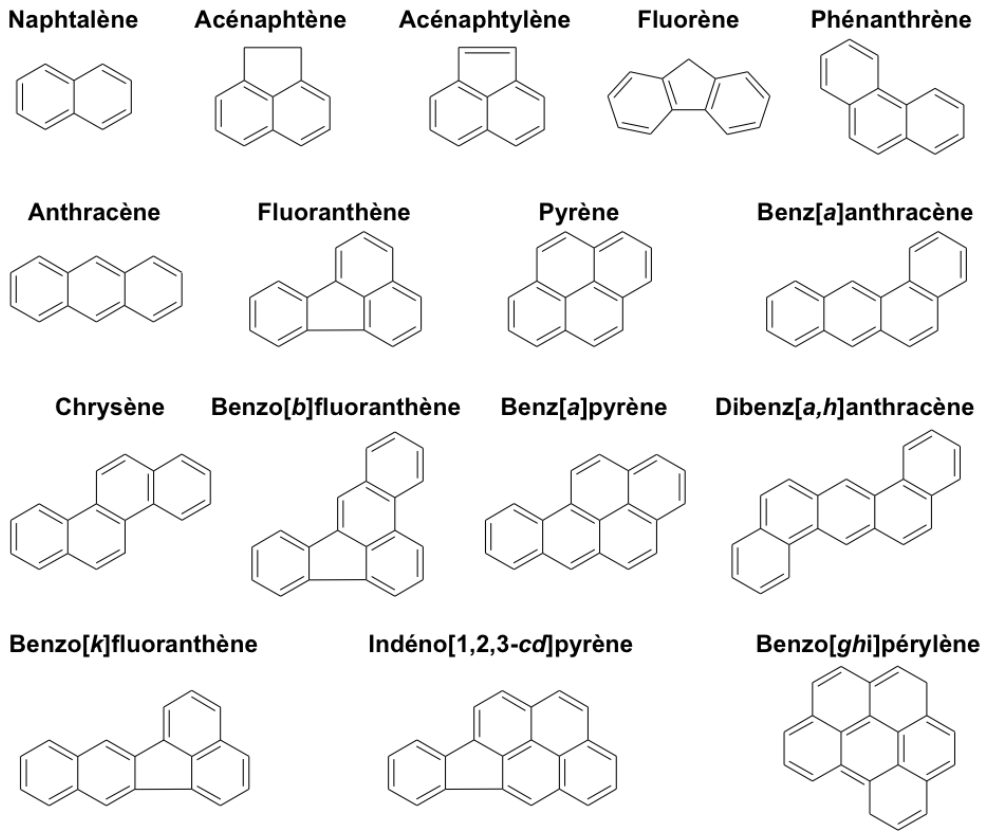


Figure 1- 2 : Les 16 HAP classés par l'US-EPA comme polluants prioritaires

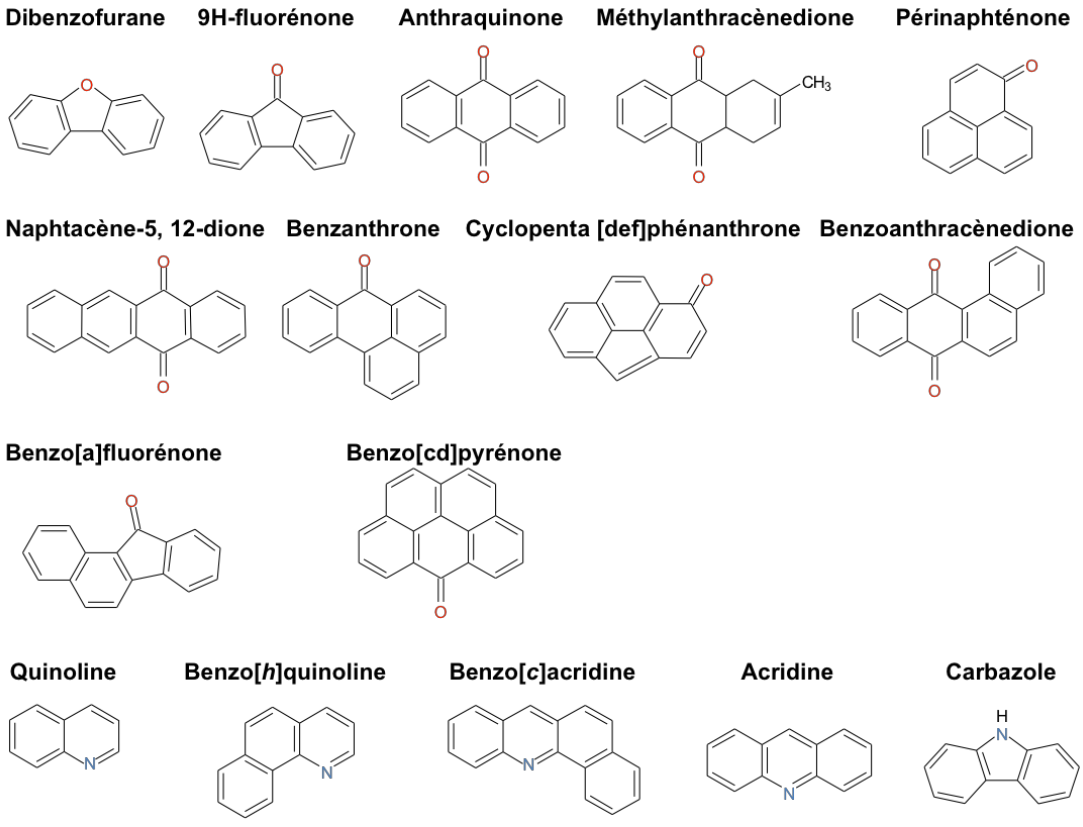


Figure 1- 3 : Les 11 CAP oxygénés et 5 CAP azotés sélectionnés pour le suivi au cours de cette thèse

2. INTERACTION DES CAP AVEC LES COMPARTIMENTS DU SOL

Le sol est composé de particules minérales, de matière organique, d'eau, d'air et d'organismes (Raoul Calvet, 2003; Duchaufour, 1997; Girard, 2011). Ce milieu triphasique (solide, liquide, gaz) hétérogène et poreux est un système ouvert où des processus physiques, chimiques et biologiques, réversibles ou non, induisent une variation de composition du sol dans l'espace et le temps. Il convient donc lorsque l'on s'intéresse au devenir des polluants dans le sol d'étudier chacun de ces compartiments et, plus particulièrement, les interactions qu'ils ont avec les CAP conditionnant leur mobilisation et leur transport.

Une étude exhaustive de la littérature montre que les études ciblent essentiellement le comportement des HAP dans le sol alors que ces aspects ne sont presque jamais abordés dans le cas des CAP polaires. Les composés de ces deux familles ayant des structures similaires, il est cohérent de s'intéresser dans un premier temps aux interactions connues de la littérature entre les HAP et les phases du sol. Les rares connaissances sur les mécanismes des CAP polaires complèteront la discussion.

2.1. Le sol, un multi-compartiment

Comme discuté précédemment, les sols de friches industrielles présentent des caractéristiques particulières. Dans cette section, les différents éléments constituant le sol sont abordés afin de mieux comprendre son fonctionnement.

2.1.1. La phase solide

2.1.1.1. Les minéraux

Outre l'apport anthropique comme les matériaux de construction (graviers, sable, béton, ciment, briques …) (cf. 1.2.2), les phases minérales du sol sont issues de l'altération de roches et sont principalement constituées de minéraux aluminosilicatés qui peuvent être répartis en deux classes : la classe primaire et la classe secondaire (Calvet, 2003).

Les minéraux primaires résultent essentiellement de l'altération physique du substratum géologique. Présents en majorité dans les fractions sableuses et limoneuses des sols, les minéraux comme le quartz, les feldspaths et les micas sont connus pour être peu réactifs. De surface spécifique faible, ils n'adsorbent que peu les polluants.

Les minéraux secondaires, issus de l'altération chimique des minéraux primaires, présentent des compositions très diverses. On retrouve les silicates, notamment les phyllosilicates (argiles minéralogiques) dont les surfaces spécifiques très élevées (jusqu'à

700-800 m^2/g) leur confèrent une réactivité et donc un pouvoir de rétention des polluants important. Les carbonates et les sulfates, très solubles, contrôlent en partie le pH et la force ionique des sols. Les oxy-hydroxydes métalliques, notamment de fer, de manganèse et d'aluminium, sont présents dans la fraction argileuse des sols (Duchaufour, 1997). De surface spécifique élevée, les oxy-hydroxydes métalliques induisent une rétention des polluants. Cependant, leur charge spécifique due à la présence de groupements hydroxyles en surface limite leur affinité avec les polluants apolaires comme les HAP. Le pH, qui gouverne cette charge spécifique en surface, a donc un rôle sur l'adsorption des HAP sur ces minéraux.

2.1.1.2. La matière organique

Dans le contexte de cette étude portée sur les sites et sols pollués, notamment les friches industrielles issues d'anciennes cokeries, il est important de distinguer les deux origines de la matière organique qui peut être naturelle ou anthropique.

2.1.1.2.1 La matière organique naturelle

La matière organique naturelle (MON), essentiellement présente dans les horizons supérieurs du sol, présente une très grande hétérogénéité. Elle rassemble une fraction organique vivante (macrofaune, racines et microflore) et une fraction organique morte (débris organiques de végétaux ou d'organismes microbiens décomposés). En fonction du degré de décomposition de la matière organique morte, on distingue la litière (MO faiblement décomposée) et l'humus (MO transformée constituant un mélange organique amorphe). En général, l'humus est incorporé à la phase minérale et est composé de biopolymères dont la composition moléculaire est complexe (cas des substances humiques).

La matière organique naturelle est donc en constante évolution et subit différents processus en fonction de son enfouissement dans le sol (Vessigaud, 2007).

En effet, la matière organique en surface, subit des processus liés à la pédogénèse. La dégradation par les micro-organismes ou l'effet des conditions physico-chimiques de surface induit la formation de substances humiques comme les acides fulviques (solubles dans l'eau), les acides humiques (solubles dans l'eau à pH basique), et l'humine (non soluble dans l'eau) (Huang et al., 2003). Ces macromolécules présentent des structures très denses où segments aliphatiques et aromatiques se combinent. Elles s'organisent avec des groupements hydroxyles, carbonyles, éthers, esters, et acides carboxyliques (Pignatello, 1998). Aux pH habituels des sols, ces macromolécules sont polyanioniques et s'agrègent pour former des **colloïdes**. Ces colloïdes renferment un cœur hydrophobe et présentent une surface hydrophile (Weber and Huang, 1996).

Ces dégradations continues de la matière organique entraînent une **diversification** des propriétés physico-chimiques des composés organiques du sol en fonction de leur degré de polymérisation/condensation. La composition chimique et la structure de la matière organique du sol est donc variable d'un sol à l'autre et dépend du climat et du couvert végétal.

Toutefois, sur les sols de friches industrielles, la MON ne représente généralement qu'une faible proportion de la matière organique rencontrée (moins de 10 % de la MO totale) (Cowie et al., 2010; Gregory et al., 2005; Pernot et al., 2013; Rethemeyer et al., 2004), la MO dominante étant représentée par la MO anthropique héritée de MO fossile.

2.1.1.2.2 La matière organique anthropique

La matière organique accumulée dans les roches sédimentaires, subit des processus liés à la diagénèse. Puis, au cours des processus de catagenèse et de métagenèse, sous l'effet de températures et pressions élevées, la matière organique déjà sous forme de biopolymères va se transformer en géopolymères complexes (ou kérogène) (Allen-King et al., 2002; Tissot and Welte, 1984) de natures différentes suivant l'origine de la matière organique (MO lacustre, marine ou continentale) (Figure 1- 4). Le charbon dérive de la transformation d'une matière organique continentale.

Sur les sites industriels, une part importante de la MO présente résulte de l'introduction de matière organique naturelle, comme le **charbon fossile** au cours de l'ère industrielle, et/ou dérive de sa transformation au cours de procédés industriels. Le charbon utilisé dans ces procédés industriels correspond à un charbon dont la maturation s'est arrêtée au stade de houille (c'est à dire entre la lignite et le graphite) (Figure 1- 4).

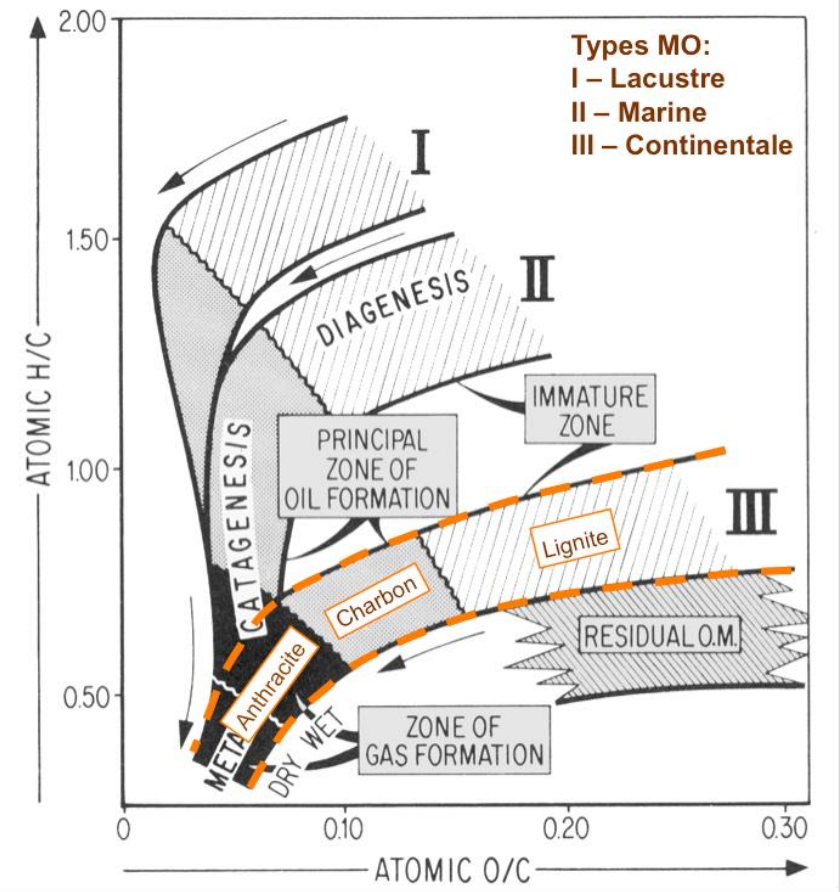


Figure 1- 4 : Diagramme de van Krevelen montrant l'évolution de la composition de la Matière Organique (MO) sous l'effet des températures et pressions élevées au cours de son enfouissement (adapté de Tissot and Welte, (1984))

Ce charbon de qualité spécifique permet de produire du **coke**, seconde matière organique anthropique retrouvée sur les friches industrielles. Le **goudron de houille**, qui est un sous-produit de la distillation ou gazéfaction de la houille, est la matière organique anthropique retrouvée en majorité sur les anciens sites de cokeries (Luthy et al., 1994). Une fois dans le sol, une part de ce goudron peut migrer et former une phase liquide dense non-aqueuse (DNAPL) tandis qu'une autre fraction reste sous forme de nodules piégés dans la porosité du sol (saturation résiduelle) (US EPA, 1992). A ces premières catégories de matière organique anthropique, peuvent également contribuer les résidus de combustion comme les scories ou mâchefers et les poussières. Ces poussières, aussi appelée « black carbon » car riches en carbone, présentent une structure aromatique très condensée (Huang et al., 2003). Elles se répandent dans l'atmosphère ou par ruissellement et contribuent également à la contamination des milieux naturels.

Bien que le goudron de houille représente la source principale des HAP sur les sites industriels (cf. 1.2.2), les HAP sont aussi associés aux particules de charbon et de coke (Khalil et al., 2006).

La MO de ces anciens sites industriels présente alors une diversité très forte associant MO naturelle et anthropique en proportions variées

2.1.2. La phase liquide

La phase solide du sol est en contact avec une phase liquide qui va l'entourer. A moins qu'il ne s'agisse de phase organique pure (NAPL), la phase liquide est majoritairement composée d'eau. Dans les premiers horizons du sol, cette eau n'occupe qu'une partie de la porosité (ZNS pour Zone Non Saturée), l'autre partie étant occupée par du gaz. La ZNS peut cependant être saturée ponctuellement dans le cas de pluies abondantes. Dans les horizons plus profonds du sol, l'eau sature complètement la porosité du sol (ZS pour Zone saturée).

La composition de la solution du sol varie dans le temps et l'espace. En effet, différents phénomènes comme la dissolution, la désorption, la précipitation ou l'adsorption vont avoir tendance à augmenter ou à diminuer la concentration des espèces chimiques en solution. Difficilement généralisable, elle est composée principalement de substances dissoutes, qu'elles soient organiques ou inorganiques, ionisées ou non ionisées (Raoul Calvet, 2003). Parmi les solutés inorganiques, on retrouve des éléments traces métalliques, des ions hydrogénocarbonate (HCO_3^-), des ions nitrate (NO_3^-), des ions sulfate (SO_4^{2-}), des hydroxydes de silicium ($Si(OH)_4$), des métaux alcalins ou alcalino-terreux sous forme d'ions (Na^+, Mg^{2+}, K^+, Ca^{2+}), des ions chlorure (Cl^-), de l'oxygène dissous (O_2), des ions hydrogène (H^+ ou OH^-) qui contrôleront le pH de la solution du sol. Ce sont ces espèces, qui en plus ou moins grande quantité dans la solution du sol vont participer et inférer dans les différents phénomènes physico-chimiques qui se produisent au sein du sol (Raoul Calvet, 2003).

2.1.3. La phase gaz

Lorsque la porosité du sol n'est pas occupée par la phase liquide, elle l'est par une phase gazeuse. Cette phase gazeuse, originellement proche de celle de l'air atmosphérique, subit en permanence des modifications de composition en fonction des processus qui se produisent dans le sol. Par exemple, le gaz du sol aura tendance à s'enrichir en dioxyde de carbone et s'appauvrir en dioxygène sous l'effet de l'activité biologique des microorganismes.

2.2. Comportement général des polluants organiques dans le sol

Une fois introduits dans le sol, les polluants organiques se distribuent au sein des trois phases du sol (solide, liquide et vapeur). Cette distribution est régie par les constantes d'équilibre respectivement d'adsorption, de désorption et de volatilisation. Au sein du sol, les polluants organiques sont soumis à différents processus où interviennent des mécanismes de transformation (métabolisme, photolyse), de rétention (absorption par les végétaux ou par la microflore du sol, adsorption – désorption, précipitation – solubilisation) et de transport (par les végétaux ou la faune, lixiviation, lessivage, ruissellement). Ces constantes d'équilibre qui sont propres à chaque polluant auront tendance à évoluer dans le temps en fonction des conditions physico-chimiques du milieu (température, pH, humidité, …), des interactions avec les constituants du sol et des transformations subies par le polluant (Barriuso et al., 1996). En effet, lors de la dégradation des polluants, des métabolites de structures chimiques différentes apparaissent, ces derniers ont des comportements différents dans les sols par rapport aux molécules parents (Benoit, 1994; Schiavon, 1988; Vessigaud, 2007).

Les principaux vecteurs de transport des polluants des zones contaminées vers les zones non contaminées sont la lixiviation, le ruissellement et la volatilisation (Barriuso et al., 1996). De façon générale, les mécanismes induisant une rétention des polluants par le sol (notamment l'adsorption) jouent le rôle de régulateur des autres mécanismes (Barriuso et al., 1996) et conditionnent leur disponibilité (cf. 3.2.4). La volatilisation ne sera pas considérée dans le cadre de cette étude car elle est limitée pour les HAP présentant des poids moléculaire élevés (excepté pour le naphtalène) (Ophoff et al., 1996; Park et al., 1990; Wilcke, 2000) et d'autant plus limitée que la contamination est âgée (Wehrer et al., 2011). Le parti pris a été de privilégier dans un premier temps la compréhension des interactions CAP-phase solide du sol en négligeant l'influence des organismes vivants (microrganismes, animaux et végétaux). Intéressons-nous donc à l'interaction des CAP avec la phase solide du sol, autrement dit leur rétention ou sorption. Les problématiques de mobilisation et transport seront ensuite abordées dans les sections suivantes.

2.3. Rétention des CAP par la phase solide du sol

2.3.1. Les processus de sorption

La sorption est un des mécanismes de rétention de polluants organiques dans les sols. Elle consiste en la fixation d'un élément par une phase porteuse. On distingue l'absorption de l'adsorption.

L'absorption est décrite comme la diffusion d'une espèce chimique dissoute en solution aqueuse à l'intérieur d'une phase solide (Honeyman and Santschi, 1988) ou de particules solides (Semple et al., 2003). L'adsorption, quant à elle, est définie comme étant la rétention d'éléments à la surface ou à l'interface d'un solide par le biais d'interactions de type Van der Waals (Davis et al., 1987; Jayr, 2001; Voice and Weber, 1983). La désorption est le mécanisme inverse qui consiste à mettre en solution un élément retenu à une surface. Cependant, ce mécanisme n'est pas entièrement réversible (Ressler et al., 1999), une quantité d'éléments peut subsister dans les pores sans jamais se désorber (cf. 2.3.3).

Comme discuté au paragraphe 2.1, le sol présente une grande hétérogénéïté (présence de plusieurs phases). En fonction des phases en contact, les polluants interagiront selon des mécanismes différents.

2.3.2. Le sol, un géosorbant

Pour tenir compte de la complexité et de la diversité des phases en présence dans les sols contaminés et des différents mécanismes de rétention possibles en fonction de la réactivité de ces phases, un modèle conceptuel proposé par Luthy et al., (1997) permet de considérer le sol comme un géosorbant. Ce géosorbant comprend :

- un domaine minéral qui inclut les surfaces externes des particules minérales, les surfaces à l'intérieur des macropores, les couches intermédiaires des argiles et les surfaces des mésopores et micropores ;

- un premier domaine organique incluant les matières organiques naturelles ;

- un second domaine organique incluant les matières organiques anthropiques solides ou non aqueuses (résidus de combustion, goudron de houille). Peuvent être également ajoutés des résidus de coke et de charbon.

Ce modèle a été utilisé par différents auteurs (Brändli et al., 2008; Gustafsson and Gschwend, 1997; Huang and Weber, 1998; McGinley et al., 1993; Weber et al., 1992; Young and Weber, 1995). La Figure 1- 5 représente les différents domaines de réactivité des

géosorbants. Ce modèle à travers ces trois domaines de réactivité sera utilisé pour décrire les interactions qui se produisent entre les CAP et les phases du sol.

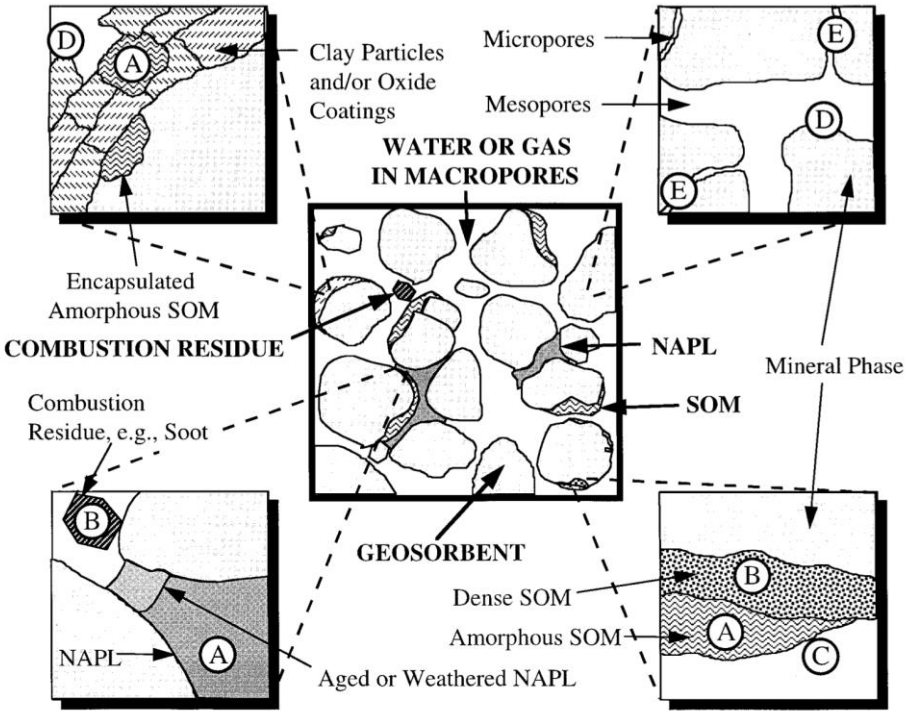


Figure 1- 5 : Les différents domaines du geosorbant selon Luthy et al., (1997)

2.3.3. Interaction des HAP avec les différents domaines du géosorbant

De façon générale, une fois introduits dans le sol, les HAP peuvent être volatilisés ou lessivés mais la majorité y reste piégée, par adsorption préférentielle sur la matière organique et plus particulièrement sur les fractions hydrophobes (Musa Bandowe et al., 2010). Cette sorption augmente avec l'aromaticité du HAP (Dzombak and Luthy, 1984). Ce sont donc, en plus des interactions de type Van der Waals et plus particulièrement des forces de dispersion de London (interaction des électrons π des cycles aromatiques) (Hawthorne et al., 2002; Weber et al., 1991), des interactions hydrophobes qui déterminent principalement le comportement des HAP dans les sols par répulsion de la solution aqueuse (Musa Bandowe et al., 2010; Vessigaud, 2007; Weber et al., 1991; Wehrer et al., 2011)

Par le biais d'expériences en batch, il a pu être montré que l'adsorption des HAP augmentait avec la quantité de carbone organique présent dans le système (Means et al., 1980; Onken and Traina, 1997). Le plus souvent la sorption des HAP dans le sol est considérée comme suivant une loi linéaire (Karickhoff et al., 1979; Means et al., 1980).

Cependant, cette loi linéaire n'est valable que pour des concentrations en HAP en solution aqueuse largement inférieures à leur limite de solubilité (Appert-Collin et al., 1999; Jepsen and Lick, 1999). Lorsque la concentration en solution augmente, les HAP non adsorbés restant en solution commencent progressivement à diffuser au sein de la matrice et l'adsorption suit alors une loi non linéaire. L'adsorption est donc un processus en deux étapes, une étape rapide de quelques heures à quelques jours et une étape lente pouvant atteindre plusieurs mois (Pignatello and Xing, 1996; Weissenfels et al., 1992). Dans le cas de la matière organique naturelle, la sorption est réversible et suit une loi linéaire alors que dans le cas de la matière organique fossile ou naturelle condensée (Xing and Pignatello, 1997), la sorption est irréversible et suit une loi non linéaire du fait du piégeage des molécules dans les pores. Une partie des HAP adsorbés lors de la contamination peut alors ne pas être désorbée. C'est ce que l'on appelle l'hystérèse (Pignatello and Xing, 1996).

La nature de la matière organique, anthropique ou naturelle, a une influence sur la sorption des HAP. L'affinité des HAP pour la matière organique anthropique comme le charbon peut être jusqu'à 100 fois plus importante que pour la matière organique naturelle (Grathwohl, 1990; Weber et al., 1992). Le goudron de houille présent sous forme de particules solides constitue un très bon sorbant pour les HAP (Kopinke and Remmler, 1995). Bayard et al., (2000) ont mis en évidence une sorption du naphtalène, davantage assimilée à un partage de phase, proportionnelle à la quantité de goudron de houille présent dans le sol et environ 7 fois supérieure à la sorption sur la matière organique naturelle du sol. Ainsi, les HAP présentent une affinité plus importante pour les matières organiques à fort contenu en carbone aromatique (Chiou et al., 1998).

Même si la matière organique, constituant important des horizons supérieurs du sol (Ettler et al., 2005), influe beaucoup sur le comportement des HAP, ces derniers peuvent aussi interagir avec les phases minérales. Ces interactions sont cependant plus faibles. Lors d'une expérience d'adsorption du phénanthrène, Gaboriau and Saada, (2001) montrent qu'en présence d'une faible quantité de matière organique fossile (dans ce cas une huile pétrolière lourde), l'adsorption du phénanthrène sur le matériau est 4 000 fois plus importante que sur la kaolinite seule. De même, à partir d'expériences en batch avec pour adsorbants des argiles et des argiles recouvertes d'acides humiques, Appert-Collin et al., (1999) ont pu démontrer que l'adsorption des HAP sur les surfaces inorganiques était presque nulle. De façon générale, la sorption des HAP sur les surfaces minérales devient non négligeable lorsque la teneur en carbone organique du sol est inférieure à 1 g/kg selon Schwarzenbach and Westall (1981) et 0,1 g/kg selon Mader et al. (1997). De plus, il est à noter qu'en présence d'eau dans le sol, les HAP sont en compétition avec les molécules d'eau pour les sites de sorption sur les surfaces minérales (Karimi-Lotfabad et al., 1996).

Ceci contribue donc à diminuer l'affinité des HAP pour les surfaces minérales. Même si la sorption des HAP sur la matière minérale du sol est faible (Appert-Collin et al., 1999), la présence d'argiles peut contribuer à augmenter la réactivité de la fraction minérale dans le sol et à interférer avec l'accessibilité et la capacité de sorption des HAP sur la matière organique (de Jonge et al., 2008).

2.3.4. Interaction des CAP polaires avec le sol

Dans le cas des CAP polaires, la réactivité de leurs groupes fonctionnels rend plus difficile la description de leur sorption sur la matière organique (Novoszad et al., 2005; Obrist et al., 2015). Les teneurs en CAP-O des sols sont plus importantes dans les horizons de surface, tout comme la matière organique (Guggenberger et al., 1996; Migaszewski et al., 2002; Obrist et al., 2015; Wilcke et al., 2014), comparées aux niveaux sous-jacents. Cela démontre que les mêmes interactions hydrophobes gouvernent majoritairement leur comportement (Musa Bandowe et al., 2011). De plus, Vessigaud (2007) met en évidence une diffusion dans la matière organique plus prononcée pour les métabolites de dégradation du fluorène. Cependant, la mise en place de liaisons hydrogènes entre les CAP polaires et les molécules d'eau du fait de leur solubilité et de leur polarité plus importantes, interfère dans les processus de sorption. C'est ainsi que le ratio de concentrations entre le sous-sol et la couche de surface est plus important pour les CAP-O que pour les HAP. Ceci est de plus confirmé par le transport vertical plus étendu des CAP-O ayant les plus grandes solubilités (Musa Bandowe et al., 2011).

Par ailleurs, il est à noter que dans le cas des CAP oxygénés, il s'agit d'un système dynamique, contrairement aux HAP. En effet, la concentration des HAP peut diminuer ou rester stable dans le temps alors que la concentration des CAP oxygénés peut quant à elle diminuer, rester stable ou augmenter par génération de métabolites par dégradation des HAP parents. Ce phénomène tend donc à complexifier le système et les études qui en découlent.

3. MOBILISATION DES CAP DU SOL VERS LES EAUX

Une fois que les polluants organiques sont piégés par sorption sur les particules de sols, le sol ainsi que les phases liquides ou solides des goudrons en présence constituent un réservoir et jouent le rôle de source de contamination à long terme vers les eaux. Différents mécanismes sont à l'origine de la mobilisation des CAP.

3.1. Mécanismes de mobilisation des CAP

Dans le cas de nodules ou gouttelettes de goudron de houille piégés dans la porosité du sol, la dissolution est le mécanisme principal de mise en solution (Vulava et al., 2007; Wehrer et al., 2011). Lorsque les CAP sont sorbés à la surface du sol, le mécanisme principal responsable de leur mise en solution est la désorption (Grathwohl, 1998). Dans les deux cas, les CAP sont mobilisés à l'état dissous et font intervenir le processus de solubilisation. La mobilisation des CAP, en association avec des colloïdes ou des particules de sol, constitue également une voie de contamination des eaux.

3.1.1. A l'état dissous

La solubilisation correspond au phénomène de mise en solution aqueuse d'un composé, d'un mélange de composés ou d'un liquide organique. La quantité de molécules organiques dissoutes dans l'eau est contrôlée par les propriétés physico-chimiques du composé. La solubilisation nécessite plusieurs étapes au cours desquelles des interactions moléculaires se produisent. Les molécules qui présentent un caractère polaire et une facilité à s'associer par des liaisons hydrogène sont solubilisées plus facilement que les molécules organiques apolaires qui n'interagissent avec les molécules environnantes que par des interactions de Van der Waals (Schwarzenbach, 1993). La structure hydrocarbonée condensée des HAP est donc à l'origine de leur faible solubilité. La présence d'une fonction polaire au sein des CAP polaires favorise les interactions avec les molécules d'eau à travers des liaisons hydrogène et favorise donc leur solubilisation (Schwarzenbach, 1993). Le Tableau 1- 2 présente la solubilité de quelques HAP et de leurs CAP oxygénés ou azotés équivalents.

Tableau 1- 2 : Comparaison des solubilités dans l'eau des HAP et des CAP polaires (oxygénés et azotés) équivalents

Solubilité dans l'eau (25°C, mg/L)					
HAP			CAP oxygénés		
Fluorène	3C	1,69	3,1 25,3	3C	Dibenzofuran 9H-fluorénone
Anthracène	3C	0,0434	1,35	3C	Anthraquinone
Benz[a]anthracène	4C	0,0094	0,29	4C	Benzoanthracènedione
			CAP azotés		
Fluorène	3C	1,69	1,8	3C	Carbazole
Phénanthrène	3C	1,15	5,08	3C	Benzo[h]quinoline
Anthracène	3C	0,0434	38,4	3C	Acridine

Comme évoqué ci-dessus, la solubilisation peut s'effectuer selon deux mécanismes de relargage : la dissolution et la désorption.

3.1.1.1. Désorption des CAP

La désorption, mécanisme inverse de l'adsorption, correspond au passage des CAP adsorbés sur les surfaces des particules du sol à la phase aqueuse.

Pour des concentrations faibles en solution, cette désorption est considérée comme un partage linéaire du HAP entre la phase organique du sol et la phase aqueuse et est décrite par le coefficient de partage sol/eau Kd selon les équations empiriques suivantes (Karickhoff et al., 1979; Karickhoff, 1981) :

$$Kd = foc \times Koc$$

$$Log\ (Koc) = Log\ (Kow) - 0{,}35$$

Avec K_d, le coefficient de partage du HAP entre le sol et l'eau, K_{oc}, le coefficient de partage du HAP entre le carbone organique du sol et l'eau, f_{oc}, la fraction de carbone organique dans le sol et K_{ow}, le coefficient de partage du HAP entre l'octanol et l'eau.

D'autres relations empiriques ont été proposées en prenant en compte la solubilité ou la structure moléculaire des composés (Karickhoff et al., 1979; Koch, 1983; Miller et al., 1985; Poole and Poole, 1999; Yalkowsky and Valvani, 1979).

Ainsi le partage entre la phase aqueuse et la phase solide du sol a longtemps été considéré comme uniquement dépendant des seules propriétés du composé (Kow, solubilité, structure moléculaire) et de la fraction de carbone organique dans le sol (foc). Cependant, la désorption est aussi fortement dépendante de la composition et de la structure de la matière organique et, notamment, de son aromaticité (Hawthorne et al., 2002). C'est pourquoi la

prise en compte du rapport H/O (hydrogène/oxygène) est proposée, afin de tenir compte de la nature, de l'âge, et du degré d'altération de la matière organique du sol (Grathwohl, 1990).

En général, les HAP présentent une phase de désorption rapide, de quelques minutes à quelques jours, et une phase de désorption lente voire très lente, de quelques semaines à quelques années (Cornelissen et al., 1997a; Huang and Weber, 1998; Johnson et al., 2001; Weber and Huang, 1996). Cette dernière est contrôlée par la diffusion dans les pores (Kleineidam et al., 2004; Luthy et al., 1997; Steinberg et al., 1987) et/ou la diffusion au travers de la matière organique naturelle (Huang and Weber, 1997), des particules carbonées comme la suie, le charbon ou le charbon de bois, du cœur vers la surface ou une combinaison de tous ces phénomènes (Shor et al., 2003). Ce phénomène est abordé dans le paragraphe 3.2.4.

3.1.1.2. Dissolution des CAP

Les Phases Liquides Non Aqueuses (NAPL) comme le goudron de houille présentes dans les sols, constituent une source de pollution à long terme (Luthy et al., 1993). Bien que le transport de ces phases puisse être directement à l'origine de la contamination des eaux, la voie principale de mobilisation des CAP, à partir de NAPL, est bien la forme dissoute (Vulava et al., 2007) dans l'eau mobile ou immobile. La loi de Raoult est souvent utilisée pour décrire ce mécanisme et prédire la concentration à l'équilibre (Arp et al., 2009, 2014; Endo et al., 2008; Lane and Loehr, 1992; Lee et al., 1992b, 1992a; Mahjoub et al., 2000; Mukherji et al., 1997; Wehrer et al., 2011) :

$$Ci, eq = Xi \times \gamma i \times Si$$

Avec $C_{i,eq}$, la concentration du composé *i* à l'équilibre avec la phase aqueuse, X_i, la fraction molaire du composé dans la phase organique, γ_i le coefficient d'activité du composé dans la phase organique ($\gamma_i = 1$ pour un mélange idéal) et S_i la solubilité du composé dans l'eau pure.

Bien que, dans certains cas, le comportement du goudron de houille ne puisse pas être considéré comme idéal (Mahjoub et al., 2000), cette hypothèse est souvent utilisée. Jafvert et al. (2006) et Lee et al. (1992a; 1992b) estiment avec une faible déviation les concentrations à l'équilibre des CAP dans les eaux à partir de 8 goudrons de houille ou de sédiments contaminés par du goudron de houille. Même si Endo and Schmidt (2006) signalent que la considération du comportement idéal peut s'avérer problématique dans le cas de composés possédant des fonctions polaires, Arp et al. (2014) confirment la validité de la loi de Raoult pour les CAP polaires lors d'une étude réalisée sur 21 sols contaminés. Cette hypothèse est généralement faite dans le but de réduire le nombre de paramètres nécessaires à l'estimation de la concentration des CAP dans les eaux. Pour les composés

solides à température ambiante, l'utilisation de la solubilité sous-refroidie (« subcooled solubility ») (Tableau 1- 1) doit être préférée à la différence de la solubilité du solide pour une meilleure estimation de la concentration à l'équilibre. En effet, la solubilité sous-refroidie ne prend pas en compte l'énergie nécessaire à la fusion des composés sous forme de cristaux, ceux-ci étant déjà sous forme dissoute dans la phase organique (Brandt and de Groot, 2001; Lee et al., 1992b).

La solubilisation des composés issus d'une NAPL est souvent considérée comme un transfert cinétiquement limité en masse. Au cours de la dissolution, la diffusion au travers du film organique/eau et la diffusion au travers de la phase organique sont des processus qui limitent les transferts vers la phase aqueuse (Benhabib et al., 2006; Schluep et al., 2001, 2002). Ces mécanismes sont abordés dans le paragraphe 3.2.4.

3.1.2. En association avec des colloïdes ou particules

Les phases porteuses, sol ou NAPL, peuvent être à l'origine de la mobilisation directe des CAP dans les eaux. C'est ainsi que des particules de sol ou des gouttelettes de NAPL, rassemblées sous le nom de colloïdes, peuvent être décrochées et transporter des CAP vers les eaux. Cette mobilisation associée à un transport est abordée dans la section 4.2.

Au travers de ces mécanismes, différents facteurs vont influencer la mobilisation des CAP. Certains facteurs ont tendance à faciliter une mobilisation quand d'autres au contraire l'atténuent.

3.2. Facteurs influençant la mobilisation des CAP

Les informations tirées de la littérature concernant les facteurs influençant la mobilisation des CAP polaires étant très limitées, notre discussion concerne les facteurs influençant les HAP.

3.2.1. La co-solvatation et la Matière Organique Dissoute anthropique

La présence d'un autre solvant que l'eau, par exemple des hydrocarbures polaires comme des alcools, peut influencer la solubilité et donc le comportement des HAP en solution (Wehrer et al., 2011). A partir de 10 % en volume de la solution aqueuse, le co-solvant agit également en tant que solvant (Jouannin, 2004; Yalkowsky et al., 1976) et peut augmenter la solubilité apparente des HAP si ces derniers ont une affinité avec lui. La solubilité apparente du naphtalène a pu être augmentée d'un facteur 3 par ajout de 10 % d'éthanol dans l'eau initialement pure (Reckhorn et al., 2001). De même, lors de la lixiviation d'une terre contaminée au goudron de houille, la concentration à l'équilibre du fluorène a été augmentée d'un facteur 60 par ajout de 50 % de méthanol dans l'eau, mais seulement d'un

facteur 3 pour le benzo(a)pyrène, mettant en évidence l'influence du co-solvant plus marqué sur les HAP légers (Jouannin, 2004). Hanser et al., (2015) ont détecté, lors de la lixiviation de goudron de houille, des concentrations en composés lourds jusqu'à 30 fois leur limite de solubilité. Cet effet serait associé à une co-solvatation par d'autres composés organiques du goudron de houille, autrement dit par la matière organique dissoute (MOD) du goudron de houille, les HAP mobilisés ne représentant que 2 à 3 % de la MOD dissoute.

Présentes en plus faible proportion, les molécules de solvant organique (alors appelées co-solutes) peuvent rentrer en compétition avec les HAP pour leur solubilisation et diminuer leur solubilité (Banerjee and Yalkowsky, 1988). Si les molécules organiques sont présentes en très faible quantité, la solubilité de chaque molécule d'hydrocarbure n'est pas affectée (Jouannin, 2004; Leinonen and Mackay, 1973).

La présence d'un co-solvant peut ainsi jouer sur la solubilité des composés en solution et donc sur la concentration à l'équilibre, que ce soit dans le cas de mécanismes de dissolution ou de désorption. Lors de cette dernière, le coefficient de partage Kd entre les deux phases est augmenté. Dans le cas de la dissolution, une modification du coefficient de transfert n'est cependant pas observée (Ji and Brusseau, 1998; Jouannin, 2004).

3.2.2. La Matière Organique Naturelle dissoute ou colloïdale

La Matière Organique Naturelle (MON), qui présente une fraction hydrophile et une fraction hydrophobe, est capable de sorber les polluants organiques hydrophobes comme les CAP. La MON, qui peut être sous forme dissoute ou colloïdale, peut influencer la solubilité apparente des composés organiques hydrophobes (Chiou et al., 1986). La désorption des HAP de la phase solide peut être augmentée par association avec la MON dissoute ou colloïdale (Herbert et al., 1993; Johnson and Amy, 1995; McCarthy et al., 1989). Cependant, si cette association MON-HAP s'adsorbe elle-même sur la matrice du sol, la désorption est diminuée (Chiou et al., 1986; Kögel-Knabner and Totsche, 1998; Totsche et al., 1997). L'association entre les HAP et la MON dépend fortement de l'origine et de la composition de la MON, notamment (i) de son hydrophobicité (Landrum et al., 1984; McCarthy and Jimenez, 1985; Raber et al., 1998; Raber and Kögel-Knabner, 1997), (ii) de son contenu en carbone organique (Laor et al., 1998; McCarthy et al., 1989; Peuravuori, 2001) et (iii) de sa structure contrôlant l'accès aux sites d'adsorption hydrophobes (McCarthy et al., 1989; Raber and Kögel-Knabner, 1997). Pour la dissolution des HAP à partir de gouttelettes de goudron de houille, Ji and Brusseau (1998)montrent que la MON n'aurait pas d'influence directe.

3.2.3. Le type de MO associé aux CAP

Comme nous l'avons vu au paragraphe 2.3.3, la sorption des CAP sur la matrice organique solide dépend de la nature de MO. La sorption des CAP étant plus forte sur les matrices organiques aromatiques, la désorption à partir de matrice anthropique (charbon, coke, goudron) est plus difficile que celle à partir de MO naturelle. Les différences observées sur les coefficients de partage (Koc) entre le carbone organique de trois terres (une terre agricole et deux terres industrielles dont une imbibée de goudron de houille) et la solution aqueuse ont permis de mettre en évidence l'influence de l'origine du sol et du type de MO sur la mobilisation du fluoranthène (Vessigaud, 2007). Les valeurs de Koc sont plus importantes (sorption plus forte) pour les terres industrielles comparées à celles de la terre agricole et pour la terre imbibée de goudron en comparaison avec la terre industrielle. Ceci est à relier à l'hydrophobicité de la matière organique (MO agricole < MO industrielle < MO goudron de houille) qui semble contrôler la mobilisation. Des observations similaires ont été faites par Hawthorne et al. (2002).

La présence dans le sol de particules de black carbon, particules de surface spécifique élevée avec une grande micro-porosité (Brändli et al., 2008; Jonker et al., 2005; Kwon and Pignatello, 2005; Rockne et al., 2002) sont responsables d'une rétention forte des CAP et de la diminution forte de la désorption des CAP (Accardi-Dey and Gschwend, 2003; Cornelissen et al., 2005; Cornelissen and Gustafsson, 2004; Hong et al., 2003; Xiao et al., 2004).

3.2.4. Aging ou vieillissement

Si l'on considère le mécanisme de désorption ou de dissolution, le phénomène d'aging peut être associé à différents processus.

Comme nous l'avons discuté au paragraphe 2.3.3, la sorption est un processus en deux étapes, une rapide de quelques heures à quelques jours et la seconde pouvant atteindre quelques mois, cette dernière étape pouvant présenter une irréversibilité. Ce phénomène amplifié avec le temps est assimilé à un vieillissement (ou aging) de la pollution. Des expériences ont montré que des polluants organiques fraichement ajoutés au sein d'un sol sont plus facilement dégradés et extraits au butanol que ceux ayant résidés dans la matrice plus ou moins longtemps (Hatzinger and Alexander, 1995). Deux hypothèses pourraient expliquer ce piégeage. L'une attribue ce vieillissement à la formation de liaisons fortes à l'issue de l'adsorption, ce qui la rendrait irréversible, et l'autre suggère que ce vieillissement serait dû à la diffusion lente des molécules à travers des nanopores ou à travers de la matière organique (Alexander, 1999, 2000, Cornelissen et al., 1997a, 1997b; Duan et al.,

2015; Hatzinger and Alexander, 1995; Kleineidam et al., 2004; Pignatello and Xing, 1996; ter Laak et al., 2006).

La plupart du temps, le phénomène d'aging est assimilé à une diminution de la désorption des composés comme évoqué précédemment. Cependant ce phénomène peut également être associé à une modification des propriétés et composition du NAPL (Wehrer et al., 2011). Au contact prolongé de la phase aqueuse, le NAPL subit au cours du temps une déplétion en composés les plus solubles (Alshafie and Ghoshal, 2004; Benhabib et al., 2010; Ghoshal et al., 2004; Luthy et al., 1993; Mahjoub et al., 2000; Nelson et al., 1996; Totsche et al., 2003; Wehrer et al., 2011). Cette déplétion entraine une augmentation de la viscosité du NAPL et une modification du film présent à l'interface avec l'eau (Figure 1- 6). Ces auteurs donnent plusieurs hypothèses pour expliquer la formation du film semi-rigide : (i) un enrichissement en composés lourds, (ii) un réarrangement des molécules à l'interface créant un film semi-gélatineux ou une émulsion visqueuse, (iii) une polymérisation ou oxydation du goudron de houille. Au cours du temps, la déplétion induit également une modification de la composition du NAPL et une diminution ou une augmentation de la concentration à l'équilibre des composés les plus ou les moins solubles respectivement (Fraser et al., 2008; Peters et al., 1999; Wehrer et al., 2011). L'augmentation de la viscosité, la présence du film à l'interface et la modification de la composition va induire une diminution du partage à l'équilibre et du transfert de masse vers la phase aqueuse.

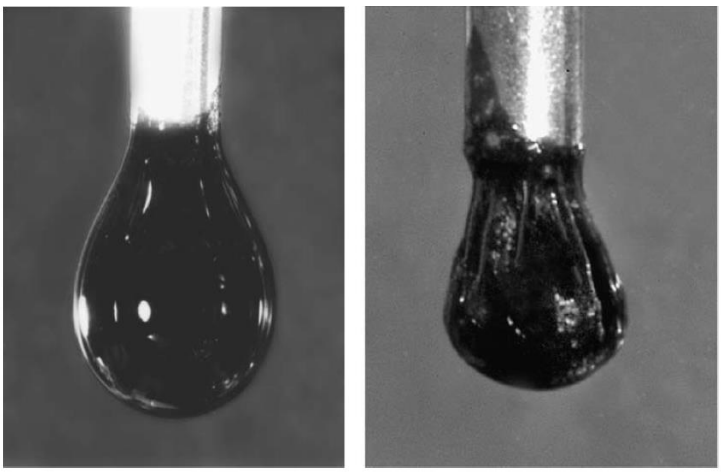


Figure 1- 6 : Photographie d'une goutte de créosote suspendue dès son introduction dans la solution aqueuse (gauche) et après un aging de 4 jours (droite)

Dans les deux cas, ce facteur, important dans un contexte de sols historiquement contaminés, induit une diminution de la disponibilité des CAP. En effet, la disponibilité peut être définie comme la capacité d'un polluant à être accessible par un organisme vivant (bio-disponibilité), par un agent dégradant comme un oxydant chimique (chemo-disponibilité) (Dagois, 2015; Harmsen, 2007) ou tout simplement à être mobilisé dans la solution aqueuse. L'évolution de la disponibilité est illustrée sur la Figure 1- 7. Après contamination d'un sol,

une partie de la pollution dite « fraiche » et 100 % disponible est dégradée, volatilisée ou se sorbe sur la phase solide du sol. Au cours du temps, les processus d'aging énoncés précédemment induisent peu à peu une diminution de la disponibilité de la pollution et conduisent à la formation d'une fraction séquestrée ou résiduelle persistante (Semple et al., 2003).

La fraction de polluants disponibles est ainsi à différencier de la fraction totale de polluants présents dans le sol (Alexander, 2000; ter Laak et al., 2006; Umeh et al., 2017). Lorsque les études sont réalisées sur des matrices dopées en laboratoire (pollution fraîche), celles-ci ne tiennent pas compte du vieillissement de la pollution (Vessigaud, 2007). ter Laak et al., (2006) met ainsi en évidence, à partir de terres contaminées prélevées sur le terrain, des concentrations en HAP en solution à l'équilibre nettement inférieures à celles prédites par les modèles. Ces modèles fournissent de bonnes prédictions pour des échantillons dopés ou vieillis artificiellement en laboratoire, mais ne sont pas capables de prédire le comportement dans le cas de terres réelles historiquement contaminées.

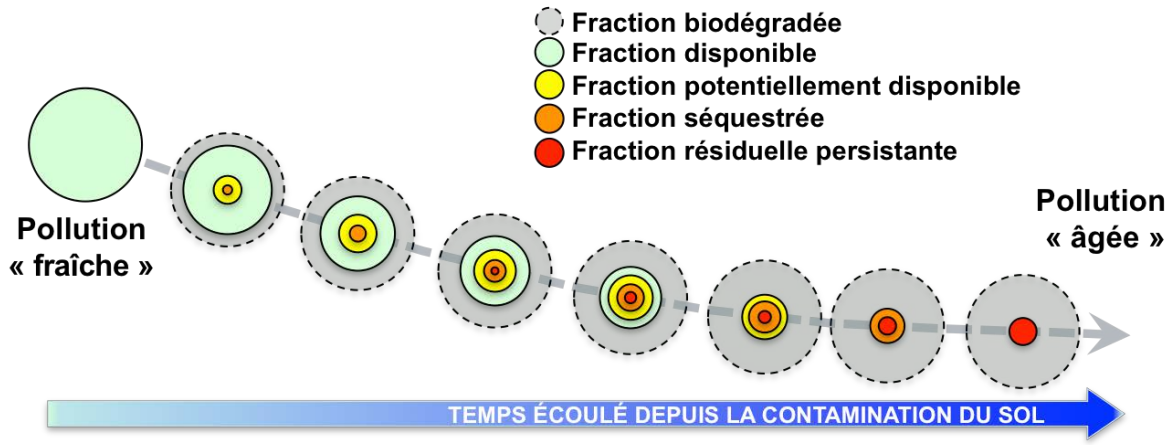


Figure 1- 7 : Evolution de la disponibilité de la pollution en fonction du temps écoulé depuis l'épisode de contamination

3.2.5. La température

Plusieurs études ont rapporté les effets de la température sur la solubilité des HAP. Les solubilités de l'anthracène et du phénanthrène sont multipliées par 3,4 et 4,6 avec une augmentation de 4 à 30 °C (Schwarzenbach, 1993). Ces tendances ont également été observées pour d'autres HAP et d'autres températures (Feitkenhauer et al., 2003; Reza et al., 2002; Reza and Trejo, 2004; Viamajala et al., 2007). La température influence également les processus de sorption et désorption (Cornelissen et al., 1997b; Enell et al., 2005; Jouannin, 2004; ten Hulscher and Cornelissen, 1996). Une diminution de la température de 22 °C entraine une augmentation du coefficient de partage Kd d'un facteur 1,6 et donc une diminution de la désorption vers la phase aqueuse (Piatt et al., 1996). Ainsi, une augmentation de la température favorise le processus de dissolution d'un goudron de houille dans l'eau. Le coefficient de transfert de masse du phénanthrène est multiplié par 1,7 avec une augmentation de 9 à 35 °C (Mahjoub et al., 2000). L'augmentation de température induit (i) une augmentation de la solubilité des polluants dans l'eau et (ii) une plus faible viscosité du goudron, qui entraine une augmentation du coefficient de diffusion des polluants dans la phase organique et à l'interface entrainant au final une augmentation de la concentration à l'équilibre (Benhabib et al., 2006; Mahjoub et al., 2000; Schluep et al., 2001; Viamajala et al., 2007).

3.2.6. La force ionique

De façon générale, la présence d'espèces ioniques en solution tend à diminuer la solubilité des molécules organiques neutres (Green and Karickhoff, 1990; Schwarzenbach et al., 2002). En présence d'ions, les molécules d'eau sont plus ordonnées et forment une couche d'hydratation autour des ions. Elles deviennent alors moins disponibles pour une solvatation des molécules organiques. Ce phénomène, plus connu sous le nom de salting-out effect, tend à diminuer la solubilité des molécules organiques peu ou non polaires (Schwarzenbach et al., 2002; Turner, 2003). Cet effet est d'autant plus important avec un cation monovalent comme Na^+ qu'avec un cation bivalent comme Ca^{2+} (Schwarzenbach et al., 2002).

Suite à des expériences de dissolution d'un goudron de houille dans l'eau en présence de KCl à 1 g/L, Mahjoub et al. (2000) rapporte une réduction significative des solubilités du phénanthrène et du naphtalène par rapport à la même expérience avec de l'eau distillée. Ils expliquent cette réduction par une augmentation de la polarité du solvant en présence d'ions. Ces derniers repousseraient les molécules hydrophobes apolaires ou légèrement polaires, réduisant ainsi leur solubilisation.

Du fait de la compétition entre les espèces ioniques et les molécules organiques qui se met en place en solution, une augmentation de la force ionique augmente la sorption des composés organiques neutres par le sol, et notamment les HAP, sur la phase solide (Doucette, 2003; Kögel-Knabner and Totsche, 1998; Lamichhane et al., 2016; Ongley, 1993).

La force ionique est également connue pour avoir un effet sur la mobilisation des colloïdes. Cette notion sera discutée dans le paragraphe 4.2.1.

3.2.7. Le pH

Le pH n'a que peu d'influence sur les molécules organiques non ionisables comme les HAP. Lors d'expériences de lixiviation, une variation de pH (6,2 à 8) induit une augmentation de la dissolution du phénol (mobilisé sous forme de phénolate) d'un facteur 100 alors qu'elle n'affecte pas la dissolution du naphtalène et du phénanthrène (Mahjoub et al., 2000). Le pH n'influence que peu ou pas non plus la sorption des HAP (Doucette, 2003; Lamichhane et al., 2016). Cependant, si le pH n'influence pas la mobilisation des HAP lors de leur dissolution ou de leur désorption de façon directe, il peut avoir un effet sur les métabolites de dégradation des HAP (Jouannin, 2004) ou avoir des effets indirects.

Le pH peut en effet conditionner l'adsorption ou la dissolution en modifiant la composition de la solution aqueuse (Koskinen and Harper, 1990), les propriétés et la structure de la phase adsorbante (Doucette, 2003; Koskinen and Harper, 1990) ou les propriétés de surface ou la mouillabilité du goudron de houille. Des pH acides ou neutres favorisent la mouillabilité du goudron de houille vis à vis des surfaces du sol (Barranco and Dawson, 1999; Wehrer et al., 2011; Zheng and Powers, 1999). Le pH va ainsi jouer sur la surface du goudron au contact de la solution et donc sur les transferts vers la phase aqueuse. De même, en modifiant la composition de la solution comme la force ionique, le pH influence le partage avec la phase aqueuse et donc les mécanismes de mobilisation.

3.2.8. L'action des plantes et des micro-organismes

Au sein de la rhizosphère, les racines des plantes sécrètent un liquide que l'on nomme exsudat racinaire. Ce liquide, dont la fonction principale est de nourrir les micro-organismes, contient différents composés comme des sels minéraux, des vitamines, … et notamment des acides gras qui ont la particularité d'avoir des propriétés surfactantes (Barnier, 2009; Read et al., 2003). Les micro-organismes peuvent également être à l'origine de la sécrétion de tels surfactants (Phillips et al., 2000).

Ces surfactants ont différents modes d'action. En premier lieu, ils peuvent agir sur les propriétés de surface du NAPL (McCray et al., 2001). Par diminution de la tension de surface entre le NAPL et l'eau, une libération de gouttelettes ainsi qu'une dispersion sous forme de fines émulsions peut ainsi avoir lieu (Abdul and Gibson, 1991; Bai et al., 1997; Gabet, 2004; McCray et al., 2001). De plus, les surfactants peuvent s'associer aux HAP et augmenter leur solubilité apparente en les renfermant au sein de micelles (Bai et al., 1998; Edwards et al., 1994; Gabet, 2004; Yeom et al., 1996). Les processus de désorption et de dissolution sont alors favorisés en présence de surfactants.

Par ailleurs, un mouvement d'eau créé par l'évapotranspiration des plantes serait quant à lui à l'origine de la création d'un flux global du sol vers les racines et tendrait à favoriser la mobilisation des HAP (Barnier, 2009; Liste and Alexander, 2000).

De plus, il est à noter que la biodégradation serait le déclencheur de la mobilité des HAP. Par biotransformation des HAP parents, des métabolites plus mobiles sont produits (Vessigaud, 2007; Weigand et al., 1999). Ceci constitue une voie de mobilisation des HAP. A l'inverse, la formation d'un biofilm en surface du NAPL serait à l'origine d'une diminution de la diffusion des HAP vers la phase aqueuse et de leur mobilisation dans l'eau (Mukherji and Weber, 2001; Wehrer et al., 2011).

3.2.9. Autres paramètres

D'autres paramètres que ceux discutés précédemment se révèlent avoir également une influence sur la mobilisation des polluants dans les eaux. C'est ainsi que l'on retrouve des paramètres de structure du sol comme la distribution de la taille des pores (Nam et al., 1998) ou la distribution de la taille des particules (Benhabib et al., 2006; Pedit and Miller, 1995) et des paramètres de structure de la molécule comme le nombre de cycles au sein des molécules (Hawthorne et al., 2002) et leur encombrement stérique (van Noort et al., 2003).

3.2.10. Synthèse des facteurs influençant la mobilisation des CAP

La bibliographie montre des tendances contradictoires (Tableau 1- 3). Une modification de paramètre entraîne soit une augmentation soit une diminution de la mobilisation des CAP. Il est donc difficile de tirer une loi de comportement générale d'autant plus que les études sont réalisées à partir de sols présentant des caractéristiques différentes et souvent sur des échantillons modèles et dopés.

Tableau 1- 3 : Synthèse des paramètres influençant la mobilisation des CAP dans les eaux

Paramètres	Favorise la mobilisation	Favorise la rétention
Matière organique dissoute anthropique	X	X
Matière organique naturelle dissoute ou colloïdale	X	X
Présence de matière organique anthropique (coke, charbon, …)	X	X
Aging ou vieillissement		X
Température	X	
Force ionique		X
pH	Indirect	
Action des plantes et des microorganismes	X	X

4. TRANSFERT DES CAP VERS LES EAUX SOUTERRAINES ET ZONES NON CONTAMINEES

Une fois que les CAP sont mobilisés dans les eaux, ils sont susceptibles de migrer. La phase liquide, notamment les eaux de pluie, traverse les différents horizons du sol et joue le rôle de vecteur de polluants vers les eaux souterraines, ce qui contribue à leur dispersion dans l'environnement. Cependant, les interactions entre les contaminants et les phases solides du sol contrôlent largement leur devenir et leur transport dans l'environnement (Kleineidam et al., 2004).

4.1. Transfert des HAP sous forme dissoute

La solubilité faible, l'hydrophobicité forte et le coefficient de partage entre le sol et l'eau élevé des HAP entrainent généralement un transport limité des HAP sous forme dissoute (Mackay and Mackay, 2006). La lixiviation des HAP est faible car ils s'adsorbent sur la phase solide du sol et notamment sur la matière organique du sol (Wilcke et al., 1996; Wilcke, 2000). Un transport sous forme dissoute vers les profondeurs du sol, bien que mineur, peut se produire pour les HAP de faible poids moléculaire. Broholm et al., (1999) montre que lors du passage de divers HAP au travers d'une colonne remplie de sol majoritairement constitué d'argiles, les HAP légers n'interagissent que peu avec les constituants du sol contrairement aux HAP lourds qui s'adsorbent sur la matrice solide, empêchant ainsi leur sortie de la colonne. Benhabib (2005) montre, à partir d'expériences de percolation au travers d'une terre contaminée au goudron de houille, que seuls les HAP légers sont mobilisés sous forme dissoute. Ainsi plus les HAP sont solubles, cas des HAP légers, plus ils sont susceptibles de migrer au travers du sol et d'être détectés en concentration importante dans les eaux (Sims and Overcash, 1983). Différentes études ont montré qu'à l'inverse les HAP de plus haut poids moléculaire sont majoritairement voire uniquement transférés en association avec des colloïdes (Benhabib, 2005; Benhabib et al., 2017; Chin et al., 1997; Gauthier et al., 1987; Maxin and Kogel-Knabner, 1995). Les caractéristiques physico-chimiques des HAP influencent donc fortement leur transport au sein du sol.

De plus, lorsque des chemins préférentiels ou fissures au sein du sol sont créés par alternance de cycles gel/dégel, humectation/dessication dans un sol argileux, ou lors de la formation de galeries par des vers de terre ou des racines, l'eau peut circuler au travers du sol plus rapidement (Saison, 2001). Au sein des macropores créés les réactions d'adsorption n'ont pas le temps de se mettre en place (Miller et al., 1997; Weigand et al., 1999) engendrant un transport des polluants accru vers les eaux souterraines.

4.2. Transport des HAP sous forme colloïdale-particulaire

4.2.1. Les colloïdes et le transport colloïdal

Les colloïdes sont définis comme des particules de petite taille possédant une grande surface spécifique pour lesquelles l'influence des forces de gravitation est négligeable devant le mouvement brownien (Benhabib, 2005; Everett, 1988; Hiemenz and Rajagopalan, 1997). Il existe une grande variété de colloïdes inorganiques et organiques. On peut citer les précipités minéraux (oxydes, hydroxydes métalliques…), les fragments minéraux et de roches (par exemple les argiles), les bio-colloïdes (bactéries, virus…), les micro émulsions de NAPL et les macromolécules de matière organique naturelle (McCarthy and McKay, 2004). Ces colloïdes sont considérés comme des particules de diamètre inférieur à 10 µm (McCarthy and Zachara, 1989).

Les colloïdes sont générés par des perturbations chimiques ou physiques (McCarthy and McKay, 2004; McCarthy and Zachara, 1989; Ryan and Elimelech, 1996). Une diminution de la force ionique, une augmentation du pH, une augmentation de la concentration en tensioactifs ou en MOD sont à l'origine de la génération de colloïdes. La percolation rapide de l'eau dans les milieux macroporeux et sols fracturés est aussi une cause de mobilisation de colloïdes par cisaillement hydrodynamique.

Une fois générés, les colloïdes sont transportés par l'eau plus ou moins rapidement par comparaison avec un traceur non réactif. Ils peuvent en effet être transportés plus rapidement du fait d'un phénomène d'exclusion stérique qui correspond à l'exclusion de l'écoulement au travers des plus petits pores ou des chemins tortueux. A l'inverse, ils peuvent aussi être déposés sur le sol ou filtrés par celui-ci, par réaction avec la phase solide ou par modification des conditions favorables à leur génération (Ryan and Elimelech, 1996). Le dépôt des colloïdes sur le sol est favorisé en conditions non saturées par la présence d'une phase gazeuse et de nombreuses discontinuités interfaciales (Bhattacharjee et al., 2002; Keller and Sirivithayapakorn, 2004; Lenhart and Saiers, 2002; Nielsen et al., 1986). C'est ainsi qu'à l'échelle du terrain, le transport de colloïdes est généralement inférieur à celui attendu à partir d'expériences en colonne de laboratoire (Wan and Wilson, 1994).

Les interactions entre HAP et colloïdes puis leur transport vont ainsi influencer la migration des HAP dans les différents horizons du sol.

4.2.2. Le transport colloïdal-particulaire des HAP

Les colloïdes sont connus pour être de bons facilitateurs du transport des HAP (Herbert et al., 1993; Magee et al., 1991; Marschner, 1998; Villholth, 1999). S'il y a génération de colloïdes et que la sorption des HAP sur ces colloïdes est forte (Ryan and Elimelech, 1996), ils peuvent fortement contribuer au transport des HAP. Les paramètres contrôlant la mobilisation des colloïdes et l'association entre les colloïdes et les HAP (cf. 3.2.2) conditionnent ainsi le rôle joué par les colloïdes dans le transport des HAP.

La sorption des HAP dissous sur la phase solide est un des mécanismes responsables du retard du transport des HAP dans le sol. Les colloïdes, en plus d'augmenter la solubilité apparente des HAP, vont par association avec ces derniers diminuer leur sorption sur le sol et en conséquence diminuer leur temps de séjour dans le sol (Carter and Suffet, 1982; Chiou et al., 1986; Johnson and Amy, 1995; Rav-Acha and Rebhun, 1992; Rebhun et al., 1996; Sabbah et al., 2004). Le transport des HAP associés aux colloïdes peut être accéléré par exclusion stérique ou au contraire être retardé si les colloïdes s'adsorbent eux-mêmes sur la phase solide (Knabner et al., 1996; Kögel-Knabner and Totsche, 1998; Lassen et al., 1997; Totsche et al., 1997). Lors de l'injection d'acides humiques en colonne de laboratoire, une amélioration ou bien, au contraire, une diminution de la mobilité des HAP est expliquée d'une part par une augmentation de la solubilité apparente et, d'autre part, par une co-sorption de l'association acide humique/HAP sur la phase du sol (Kögel-Knabner and Totsche, 1998).

Outre le transport colloïdal et en plus du transport sous forme dissoute, certains auteurs ont mis en évidence à partir d'essais en colonnes de laboratoire, un transport des HAP en association avec des particules de taille supérieure à 0,7 µm (Jouannin, 2004; Totsche et al., 2006; Wehrer and Totsche, 2005). Ces particules correspondraient notamment à des particules de goudron de houille ou des microgouttelettes de NAPL.

4.3. Le transfert des CAP polaires vs. HAP

A ce jour, seules de rares études rapportent le comportement des CAP polaires face à un transfert dans les horizons du sol ou vers les eaux souterraines.

Lundstedt et al. (2007), au moyen d'essais de percolation en colonne de laboratoire, montrent une mobilité préférentielle des CAP oxygénés. Alors que 2 % des CAP oxygénés originellement présents dans le sol sont lixiviés, seuls 0,5 % des HAP présents dans le sol le sont. Parmi les CAP lixiviés, il est à noter que les CAP de faible poids moléculaire sont majoritaires. En s'intéressant aux métabolites de dégradation du fluorène et de l'anthracène, Vessigaud (2007) et Weigand et al., (1999) mettent en évidence une mobilité plus importante des produits de dégradation comparé aux HAP parents dans le cadre d'une expérience sur

une colonne de sol. Des observations obtenues à partir d'échantillons prélevés sur le terrain confirment ces résultats obtenus en laboratoire (Musa Bandowe et al., 2010, 2011; Wilcke et al., 2014).

De plus, tout comme pour les HAP, les CAP polaires peuvent être transférés en association avec des colloïdes ou particules. Du fait de leur solubilité plus importante, cette voie de transfert serait néanmoins mineure, la voie principale de transfert des CAP oxygénés étant la forme dissoute (Lundstedt et al., 2007).

Le transfert préférentiel des CAP polaires a également été mis en évidence par rapport aux HAP classiques dans les eaux souterraines. Schlanges et al., (2008) rapportent une proportion de CAP polaires dans des échantillons d'eaux souterraines de 69 %, tandis que leur proportion dans le goudron originel représente seulement 13 %. De plus, les CAP polaires sont détectés dans les eaux dans les mêmes gammes de concentration que les HAP et sont retrouvés loin en aval de l'aquifère alors que les HAP le sont uniquement près de la source (Blum et al., 2011; Schlanges et al., 2008). La migration sur de plus longues distances des CAP polaires dans les eaux souterraines témoigne donc de leur mobilité plus importante et de leur persistance.

5. VERROUS A LEVER, OBJECTIFS DE LA THESE ET DEMARCHE SCIENTIFIQUE

Au cours de cette synthèse bibliographique, nous avons pu démontrer que les différentes phases du sol, notamment dans les sols contaminés, jouent un rôle majeur dans le comportement des HAP. Les processus majoritaires sont des processus de sorption, et plus particulièrement d'adsorption sur les différentes phases des sols (matière organique principalement) puis de diffusion au sein de ces phases. Plusieurs paramètres contrôlent cette adsorption sur les particules du sol, tels que le temps de contact (phénomène de vieillissement), la nature (organique ou minérale) et la taille des particules, l'origine de la matière organique (fossile ou naturelle) et sa composition (hydrophobe, polaire). Les différentes études portant sur les interactions entre les polluants organiques hydrophobes et les phases du sol ne font presque jamais référence aux CAP polaires. Les CAP polaires, ayant une structure aromatique au même titre que les HAP, ils devraient également interagir avec les phases du sol selon des interactions hydrophobes. Cependant, la présence de groupements fonctionnels modifierait leur comportement notamment en solution. **Il est donc nécessaire d'étudier le comportement des CAP polaires en comparaison avec les HAP afin de déterminer l'impact des fonctions polaires sur leur comportement dans les sols.**

La mobilisation et le transfert des HAP sont des processus bien étudiés dans la littérature, tandis que, pour les CAP polaires, ces mécanismes restent très mal documentés. En effet, ces composés, même s'ils contribuent aux pollutions depuis bien longtemps au même titre que les HAP, ne commencent que récemment à être considérés. C'est pourquoi, peu d'informations sont disponibles sur leur comportement. Les quelques études récentes ciblant la mobilisation des CAP polaires dans les eaux, réalisées à partir d'expériences en colonnes de laboratoire mais également *in situ* dans des sols et dans les eaux souterraines, démontrent clairement la mobilité préférentielle des CAP polaires par rapport aux HAP. Cependant ces études restent essentiellement descriptives. **Il y a donc un intérêt fort à approfondir la compréhension des processus impliqués dans la mobilisation et le transfert des CAP polaires afin (i) d'améliorer nos connaissances et (ii) permettre une meilleure appréhension des enjeux que représentent ces contaminants vis-à-vis des eaux souterraines et des ressources en eau.**

Différentes études mettent en évidence l'effet du changement des conditions physico-chimiques du milieu sur la mobilisation des HAP. C'est ainsi que la température favorise la mobilisation des HAP vers la phase aqueuse alors que la force ionique et le vieillissement de la pollution (aging), en jouant sur la disponibilité des polluants, vont au

contraire limiter l'émission des HAP en solution. Bien que jouant aussi le rôle de source de polluants (cas du goudron de houille), la présence de matière organique (et notamment anthropique) dans le sol tend à diminuer la mobilisation des HAP dans les eaux. Les effets des plantes et micro-organismes et de la matière organique anthropique ou naturelle en solution ne présentent pas de tendances claires. Le pH qui ne semble avoir aucun effet direct sur le relargage des HAP peut cependant s'avérer très important dans le cas des CAP polaires puisqu'ils présentent des groupements potentiellement ionisables. A ce jour, aucune étude ne traite de l'effet de ces paramètres sur la mobilisation des CAP polaires. **Il y a donc un réel besoin d'étudier les paramètres cités précédemment sur la mobilisation des CAP afin de (i) hiérarchiser leurs effets et de (ii) déterminer les mécanismes régissant leur mise en solution.**

Dans la littérature, de nombreuses études sont réalisées sur des systèmes simplifiés (terre agricole, molécule seule voire un mélange simple de molécules modèles) et ne prennent pas en compte la diversité des CAP présents dans l'échantillon et la complexité des systèmes réels (multi-pollution, matière organique anthropique). De plus, les études basées sur des terres dopées (pollution fraiche) ou sur des terres réelles historiquement contaminées ignorent souvent l'effet du vieillissement (aging) de la pollution lors de la détermination des mécanismes. Pour finir, rares sont les études réalisées en conditions réelles ou proches du terrain. En effet, la grande majorité des études sont réalisées en conditions contrôlées (laboratoire) et ne prennent donc pas en compte les phénomènes liés à l'augmentation d'échelle et à l'augmentation du degré de complexité des mécanismes mis en jeu lors de la mobilisation et du transfert des CAP dans les eaux.

Cette thèse vise ainsi à répondre aux questions suivantes en prenant en compte toute la complexité du système, en suivant en plus des 16 HAP US EPA, 16 CAP polaires et en couplant des travaux expérimentaux au laboratoire et *in situ* à échelle pilote pour une approche multi-échelles :

- **Comment se comportent les CAP polaires dans les sols industriels fortement contaminés en comparaison avec les HAP ?**

- **Quels sont les paramètres influençant la mobilisation des CAP polaires issus des sols fortement industrialisés vers les eaux ? Quels sont les paramètres prédominants ?**

- **Comment évoluent les paramètres, les mécanismes et le comportement des CAP polaires au fil du temps en lien avec la diminution de leur disponibilité?**

Une fois mobilisés, comment se comportent les CAP polaires au cours de leur transfert vers les zones non contaminées et les eaux souterraines ?

Pour répondre à ces questions, des terres ont été prélevées sur des sites d'anciennes cokeries (**Chapitre 2**). Afin de mieux comprendre les conséquences du vieillissement de la pollution sur la mobilisation des CAP, nous avons opéré un prétraitement sur la terre afin d'augmenter la disponibilité de la pollution (**Chapitre 2**). Une fois ce verrou levé il est alors possible d'étudier les effets des différents paramètres sur la mobilisation et déterminer les mécanismes impliqués pour des terres contaminées présentant des degrés de disponibilité contrastés tout en intégrant la complexité des terres réelles.

Nous avons ensuite abordé ces questions à différentes échelles : du système simplifié au laboratoire au système plus complexe à échelle pilote.

Dans un premier temps, les terres ont été utilisées dans des tests de lixiviation en batch (50 g de terre), en conditions statiques, pour déterminer les concentrations en CAP en phase aqueuse à l'équilibre avec la phase solide. Une étude des paramètres clés influençant la concentration à l'équilibre permet alors de dégager les mécanismes principaux responsables de la mobilisation des CAP dans les eaux (**Chapitre 3**). Une étude complémentaire en conditions dynamiques et saturées en colonne de laboratoire (2 kg de terre) permet de prendre en compte la cinétique d'échange entre la terre et la phase aqueuse. L'influence des paramètres clés est également étudiée à cette échelle, conditions plus proches des conditions réelles (**Chapitre 4**).

Pour se rapprocher davantage des conditions de terrain et augmenter le degré de représentativité du système expérimenté, la mobilisation des CAP est étudiée à l'échelle de la colonne lysimétrique (3 tonnes de terre). Le transfert est également étudié à cette échelle grâce à une configuration originale de la colonne lysimétrique, combinant une zone de terre contaminée et une zone de terre non contaminée. Grâce à cette configuration, jamais rapportée dans la littérature à notre connaissance, il est alors possible de suivre (i) la mobilisation des CAP dans la zone contaminée puis (ii) leur transfert dans la zone non contaminée. A cette échelle, la lixiviation est opérée dans des conditions non saturées en intégrant les effets du compartiment biologique (**Chapitre 5**).

Chapitre 2 :

Échantillons et Méthodes analytiques

1. ORIGINE, ECHANTILLONNAGE ET PRETRAITEMENT DES TERRES

1.1. Les sites de prélèvement des terres

Dans le cadre de ce travail de thèse, différentes terres de cokerie ont été sélectionnées : une terre provient de l'ancienne cokerie de Homécourt (Lorraine, terre nommée HOM) et deux terres proviennent d'une ancienne cokerie de Lorraine (Lorraine, terres nommées MG – Matrice Goudronnée). Le lieu de cette dernière cokerie n'est pas précisé par souci de confidentialité. La terre HOM a été utilisée uniquement pour les expériences au laboratoire alors que la terre MG a également été utilisée dans le cadre de travaux *in situ* en colonne lysimétrique sur la station expérimentale du GISFI (station de Homécourt).

1.1.1. Ancienne cokerie de Homécourt

Sur la commune de Homécourt (Meurthe et Moselle, France), la cokerie a été en activité de 1922 à 1981. Suite à sa fermeture, près de 9 ha sur les 30 ha d'exploitation, ont été reconnus comme étant pollués aux métaux, cyanures et HAP. Les infrastructures ont été démantelées en 1984-1985 et des travaux de dépollution ont été effectués sur certaines zones dans les années 2000. Actuellement ce site accueille la station expérimentale du GISFI (Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Friches Industrielles) et est utilisé dans le cadre de nombreux programmes de recherche nationaux et internationaux.

Figure 2- 1 : Site de l'ancienne cokerie de Homécourt, pendant et après la cessation des activités. Il accueille aujourd'hui la station du GISFI (Groupe d'Intérêt sur les Friches Industrielles)

1.1.2. Ancienne cokerie de Lorraine

Sur ce site, la cokerie a été en activité pendant une soixantaine d'années.

1.2. Echantillonnage des terres

La terre provenant de l'ancienne cokerie de Homécourt a été prélevée originellement en juillet 2003. Après homogénéisation et quartage, elle a été criblée à 15 cm puis à 4 cm et répartie en plusieurs lots. Elle a été entreposée à couvert sur la station expérimentale du GISFI à Homécourt et a été utilisée et caractérisée dans le cadre de nombreux projets de recherche. L'échantillon de terre utilisé dans le cadre de la thèse (30 kg) provient d'un de ces lots et a été pré-tamisé à 5 mm pour les expériences en laboratoire.

La terre provenant de l'ancienne cokerie de Lorraine (MG) a été échantillonnée en juillet 2014. Les prélèvements ont été effectués dans différentes zones en fonction des concentrations attendues en 16 HAP US-EPA. Un premier prélèvement a été effectué entre 3 et 4 m de profondeur dans une zone où les études antérieures réalisées par le bureau d'étude Antea avaient montré des concentrations en HAP inférieures ou proches des limites de quantification des techniques analytiques utilisées pour leur dosage. Ce lot constitue le lot de terre de cokerie non polluée (MG-NP - 1 tonne environ). Puis quatre autres prélèvements ont été effectués dans des zones identifiées comme zones contaminées par les études antérieures. La terre issue de ces quatre lots (MG-P - 2 tonnes environ) a été homogénéisée et criblée à 8 cm sur site avant un transport vers la station expérimentale du GISFI. 30 kg de terre MG-P ont été pré-tamisés à 5 mm pour les expériences en laboratoire.

Figure 2- 2 : Prélèvement et criblage de terre sur le site de l'ancienne cokerie de Lorraine (MG) (Juillet 2014)

1.3. Pré-séchage, tamisage et lyophilisation

Pour les expériences en laboratoire, une quantité de 30 kg pour chaque terre polluée (HOM et MG) a été pré-séchée à l'air libre pendant une semaine afin de réduire la teneur en eau et permettre le tamisage à 2 mm (plateforme STEVAL, GeoRessources). Les terres ont ensuite été séchées par lyophilisation.

2. EXTRACTION DE LA MATIERE ORGANIQUE EXTRACTIBLE DES TERRES ET ECHANTILLONS AQUEUX

2.1. Extraction de la matière organique des échantillons de terre par ASE

2.1.1. Principe de l'ASE

Afin de doser les CAP dans les terres échantillonnées, il est nécessaire dans un premier temps d'isoler la matière organique soluble. La Matière Organique Extractible (MOE) est extraite à chaud avec du solvant organique pour permettre une dissolution optimisée des composés. L'extraction utilisée est l'Extraction Accélérée au Solvant (ASE) (Figure 2- 3) réalisée sous pression et haute température.

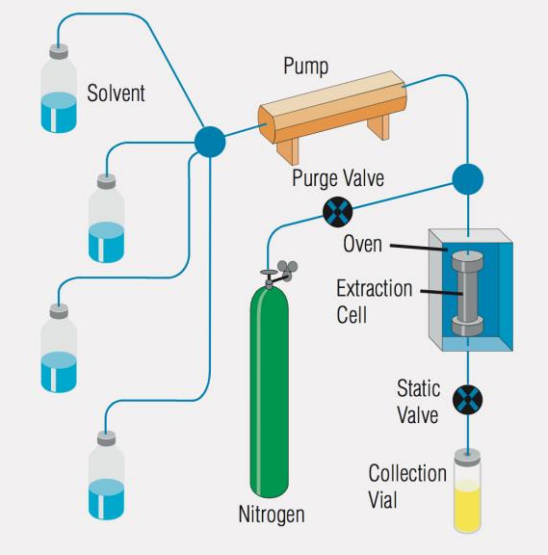


Figure 2- 3 : Schéma de fonctionnement de l'Extraction Accélérée au Solvant (ASE)

2.1.2. Protocole d'extraction ASE

Pour l'extraction de la MOE, un extracteur ASE 350 (Dionex) est utilisé. Une fois la cellule assemblée, 2 g de sulfate de sodium anhydre et 1 g de cuivre activé sont ajoutés et maintenus entre deux filtres en fibre de verre au fond de la cellule. Le sulfate de sodium permet d'absorber les traces d'eau encore présentes dans l'échantillon malgré la lyophilisation, tandis que le cuivre activé permet de réduire le soufre moléculaire (générateur d'un signal fort lors de l'analyse en GC-MS) présent naturellement dans le sol et de le faire précipiter sous la forme de CuS. La cellule subit un premier cycle d'extraction de 2 minutes, cycle de rinçage, à une température de 130°C et une pression de 100 bars avec un mélange de dichlorométhane/méthanol (v/v, 1/1) pour assurer une parfaite propreté de la cellule et

des réactifs précédemment ajoutés. 2 g d'échantillon de terre sont ensuite introduits et extraits pendant 2 cycles de 5 minutes avec du dichlorométhane à une température de 130°C et une pression de 100 bars. L'extrait est collecté dans un flacon, concentré sous flux d'azote à l'aide d'un Turbovap LV (Zimarck) puis ajusté à 20 mL dans une fiole jaugée. Cet extrait est alors utilisé pour déterminer le taux de MOE et la teneur en CAP de l'échantillon.

2.2. Extraction des CAP des échantillons aqueux par SPE

2.2.1. Principe de la SPE

La SPE (Extraction sur Phase Solide) est une méthode permettant d'extraire, de concentrer et de purifier un ou plusieurs composés contenus dans une matrice brute liquide. Elle consiste en un prétraitement de l'échantillon avant analyse, et permet en différentes étapes, de passer d'une matrice brute liquide aqueuse (lixiviat) à une matrice liquide organique (solvant organique), par adsorption des composés d'intérêt sur une résine adsorbante et leur récupération avec un faible volume de solvant. Cette technique est de plus en plus utilisée en remplacement d'une extraction liquide/liquide moins rapide, plus coûteuse et potentiellement plus toxique pour le manipulateur.

Cette technique a été utilisée au cours de cette étude pour extraire les CAP (non ou moyennement polaires) des échantillons d'eau de lixiviation (matrice polaire) afin de pouvoir les analyser par la suite, notamment en GC-MS.

Les étapes nécessaires à la mise en œuvre de la SPE sont listées ci-dessous :

(1) Conditionnement et activation de la résine adsorbante à l'aide de solvants

(2) Adsorption des composés d'intérêt par percolation d'un volume connu d'échantillon au travers de la résine

(3) Séchage de la résine pour un transfert de phase (aqueuse à organique)

(4) Récupération des composés d'intérêt par élution au travers de la résine d'un solvant ayant une affinité avec les composés d'intérêt

(5) Préparation de l'extrait organique contenant les composés d'intérêt pour analyse en GC-MS.

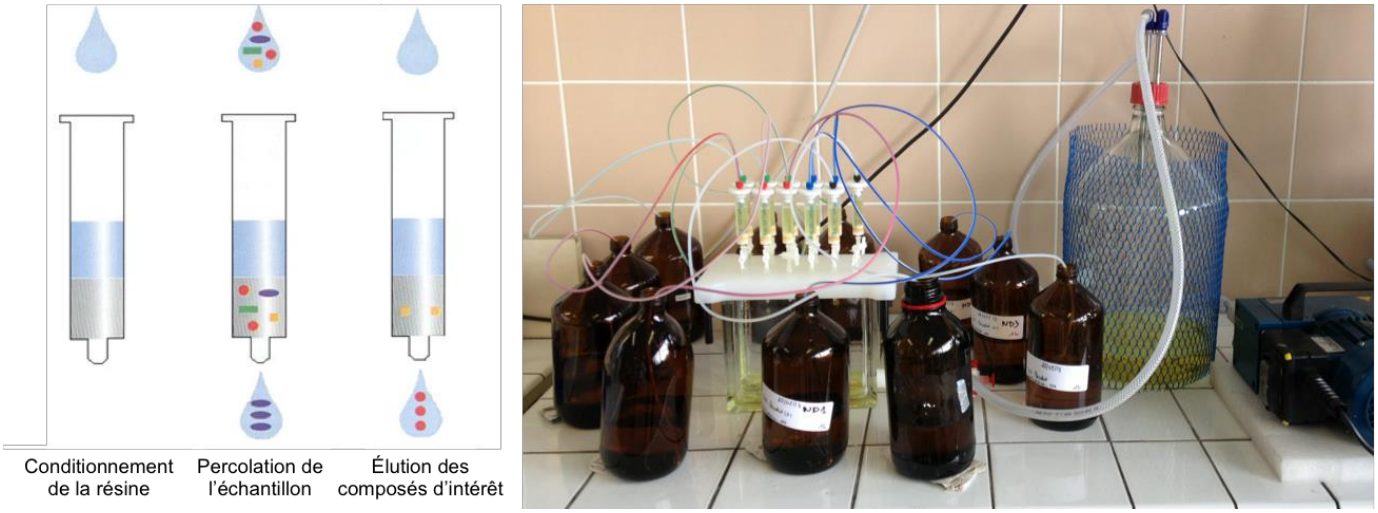


Figure 2- 4 : Principales étapes de l'Extraction sur Phase Solide (SPE) et dispositif SPE utilisé en laboratoire

Ciblant à la fois les HAP et les CAP polaires, cette technique d'extraction, fortement dépendante des propriétés physico-chimiques des composés à extraire, a nécessité un développement analytique avant d'être mise en place au laboratoire. C'est pourquoi une méthode standardisée d'analyse des CAP (16 HAP US EPA, 11 CAP-O et 5 CAP-N) par SPE et quantification par GC-MS a été développée dans le laboratoire afin de permettre l'analyse des différents échantillons d'eaux au cours de la thèse.

2.2.2. Développement de la méthode d'extraction des CAP par SPE

Un développement analytique préliminaire réalisé au laboratoire a permis d'identifier et sélectionner les premiers paramètres clés susceptibles d'influer sur le rendement d'extraction par SPE (Boulangé, 2013). Une poursuite de ce développement a consisté à optimiser et à standardiser les paramètres de l'extraction pour assurer une bonne répétabilité des mesures. Les paramètres clés sont discutés dans le Tableau 2- 1.

Tableau 2- 1 : Paramètres clés ciblés pour le développement de la méthode d'extraction des eaux par Extraction sur Phase Solide (SPE) et de quantification par Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (GC-MS)

Paramètres ciblés	Etude et développement menés	Paramètres retenus
Nature de la résine adsorbante	Deux résines ont été testées : cartouche Chromabond C18 (silice greffée avec des groupements octadécyles) et cartouche Oasis HLB (copolymère hydrophile-lipophile avec de la vinylpyrrolidone (hydrophile) et du divinylbenzène (lipophyle)). ➔ Peu de différences observées sur les rendements d'extraction entre les deux résines. La résine C18 présente cependant une plus grande sensibilité à l'assèchement au cours de l'extraction (impact sur les rendements d'extraction).	Cartouche Oasis HLB – Copolymère hydrophile-lipophile
Temps de contact avec le flacon d'échantillonnage	Afin de caractériser l'effet du stockage des eaux, après échantillonnage et avant extraction, sur la concentration des CAP en solution, une cinétique d'adsorption des CAP sur les parois en verre des bouteilles a été menée en plaçant les bouteilles au réfrigérateur et en extrayant les eaux à des temps différents : T0, 3h, 28h et 170 h (1 semaine). ➔ Une adsorption des composés est observée après 28 h de contact avec les parois en verre (Figure 2- 5). Les HAP sont plus impactés que les CAP-O et CAP-N (composés polaires plus stables en solution) et parmi les HAP, les HAP lourds le sont d'autant plus (à partir du fluoranthène).	Minimiser au maximum le temps de contact avec le flaconnage (24 h maximum)
Volume d'échantillon extrait	Différents volumes d'échantillon (100, 200, 300, 400, 500, 600 mL) ont été testés afin de déterminer l'influence sur le rendement d'extraction. ➔ Les rendements d'extraction sont similaires sur la plage de volumes testés. A partir de 200 mL, une légère augmentation du rendement d'extraction est observée avec une augmentation du volume extrait. Étant limité par le volume disponible d'échantillon, un volume de 400 mL est fixé pour les extractions, bien que des volumes plus faibles ou plus importants puissent être utilisés.	400 mL (possibilité + ou – 300 mL)

Paramètres ciblés	Etude et développement menés	Paramètres retenus
Nature du solvant de récupération des composés d'intérêt	Différents solvants présentant des polarités différentes ont été testés, notamment le DCM, le cyclohexane, le méthanol et l'acétate d'éthyle, afin de comparer les rendements de récupération des composés adsorbés sur la résine. Ces solvants ont été utilisés en mélange afin de combiner leur polarité au regard des propriétés des HAP et des CAP polaires. ➔ Des alcanes sont détectés quel que soit le solvant utilisé mais ceux-ci ne nuisent pas à la quantification des CAP. Peu de différences sont observées sur les rendements de récupération des CAP. Le choix s'est porté sur le mélange DCM : Acétate d'éthyle.	DCM/Acétate d'éthyle (v/v, 80/20)
Évaporation du solvant pendant le conditionnement de l'échantillon	Après extraction et récupération dans le solvant, les composés sont concentrés et repris dans un volume précis de DCM avant analyse. Cette étape de conditionnement de l'échantillon qui nécessite d'évaporer le solvant à sec sous flux d'azote est source de perte de composés par volatilisation. Afin de caractériser l'influence et les limites de cette étape, des évaporations de différentes durées ont été réalisées : arrêt de l'évaporation aussitôt, 5 et 10 minutes après que la dernière goutte de solvant ait disparue. ➔ Les composés les plus légers (du naphtalène au phénanthrène sauf la quinoline) sont totalement perdus après 5 minutes d'évaporation à sec. L'évaporation sous flux d'azote représente donc un réel facteur limitant en termes de rendement.	Évaporation la plus douce possible du solvant sous flux d'azote et arrêt de l'évaporation immédiatement après disparition de la dernière goutte de solvant

Paramètres ciblés	Etude et développement menés	Paramètres retenus
Effet de matrice et quantification des pertes durant l'extraction	Pour tenir compte de tous les effets énoncés ci-dessus, des effets de matrice et des possibles pertes pouvant survenir au cours des différentes étapes de stockage et d'extraction, des étalons internes (molécules deutérées de mêmes structures chimiques que les CAP) plus connus sous le nom de « surrogates » et appelés par la suite « étalons internes d'extraction », sont introduits en concentration connue dans l'eau avant extraction. Ces étalons au comportement équivalent à celui des CAP étudiés, vont subir toutes les étapes de préparation et permettre de quantifier les pertes induites par ce traitement. Pour chaque échantillon analysé, des rendements d'extraction propres à chaque composé, calculés en rapportant la concentration des étalons internes d'extraction mesurée à la concentration de dopage avant SPE, permettent de rendre compte et de corriger le résultat final. Les correspondances entre CAP, EI d'extraction (correction de l'extraction SPE) (cf. 3.4.3) sont présentées dans le Tableau 2- 2.	Ajout de 6 étalons internes d'extraction avant SPE

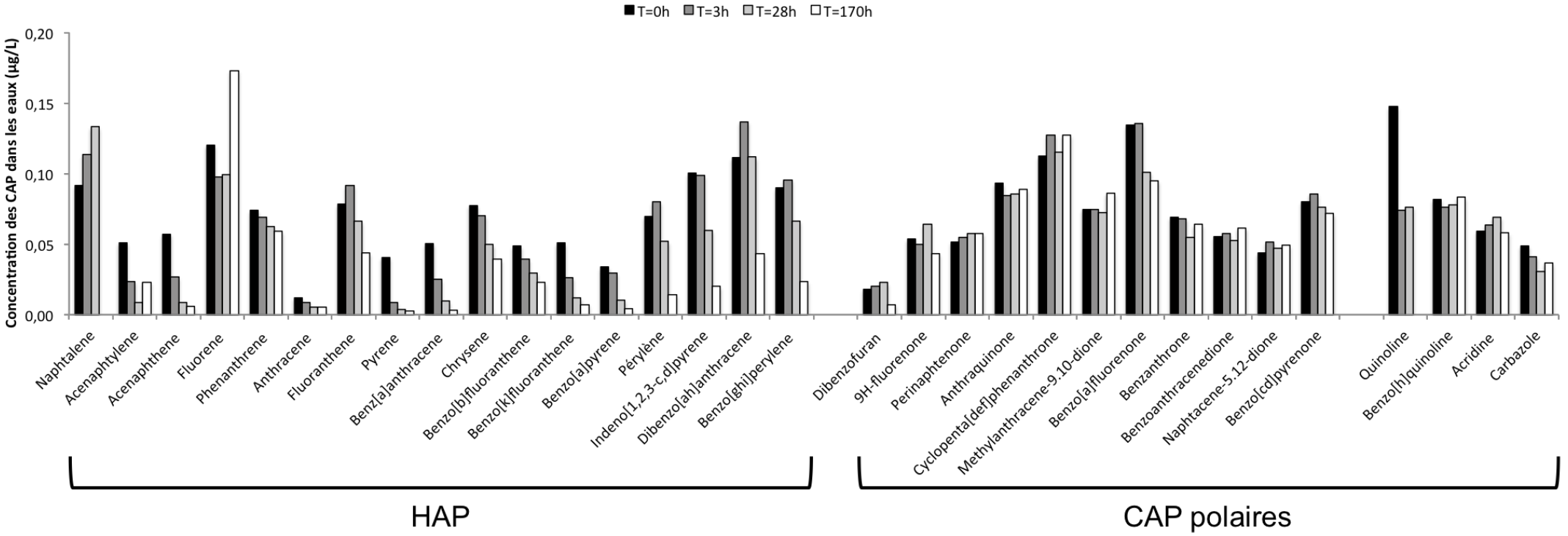


Figure 2- 5 : Evolution de la concentration des HAP et des CAP polaires dans les eaux en fonction du temps passé au contact des parois en verre de la bouteille

Une fois les paramètres clés identifiés et retenus, la linéarité de la méthode d'extraction et les rendements d'extraction ont été évalués en extrayant des eaux dopées à différentes concentrations avec un mélange standard de CAP (16 HAP, 11 CAP-O et 5 CAP-N). La répétabilité de la méthode a aussi été évaluée en extrayant des eaux en triplicats.

La linéarité de la méthode d'extraction SPE a été testée sur une gamme de concentrations allant de 0,5 à 30 µg/L. Une bonne linéarité est obtenue avec une déviation par rapport à la concentration théorique de + 25 / - 35 % pour les HAP et de + 20 / - 30 % pour les CAP polaires (Figure 2- 7).

Les rendements d'extraction obtenus à ces différentes concentrations (Figure 2- 6) sont compris entre environ 80 et 120 %. Seuls les composés les plus légers (naphtalène, acenaphthene, acénaphtylène et quinoline) présentent des rendements faibles, en partie dû à leur plus forte volatilité.

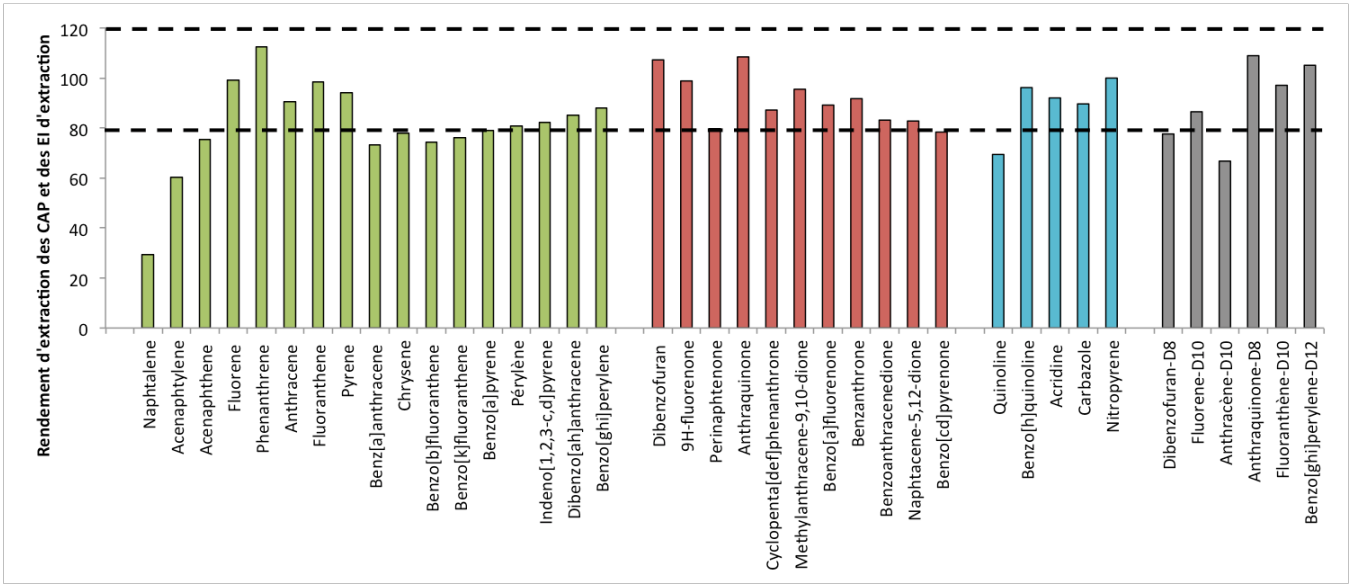


Figure 2- 6 : Rendements d'extraction des 16 HAP US EPA, 11 CAP-O, 5 CAP-N et 5 EI d'extraction obtenus après le développement de la méthode SPE. Médiane des rendements obtenus pour 8 eaux dopées en CAP (0,5 à 30 µg/L) extraites par SPE

A partir des résultats des échantillons extraits en triplicats, la répétabilité de la méthode est de maximum 11 % pour les CAP exceptés pour l'acénaphtylène (17 %), la quinoline (30 %), l'acridine (37 %) et les HAP lourds (du benzo[a]pyrène au benzo[ghi]perylène) (23 à 31 %).

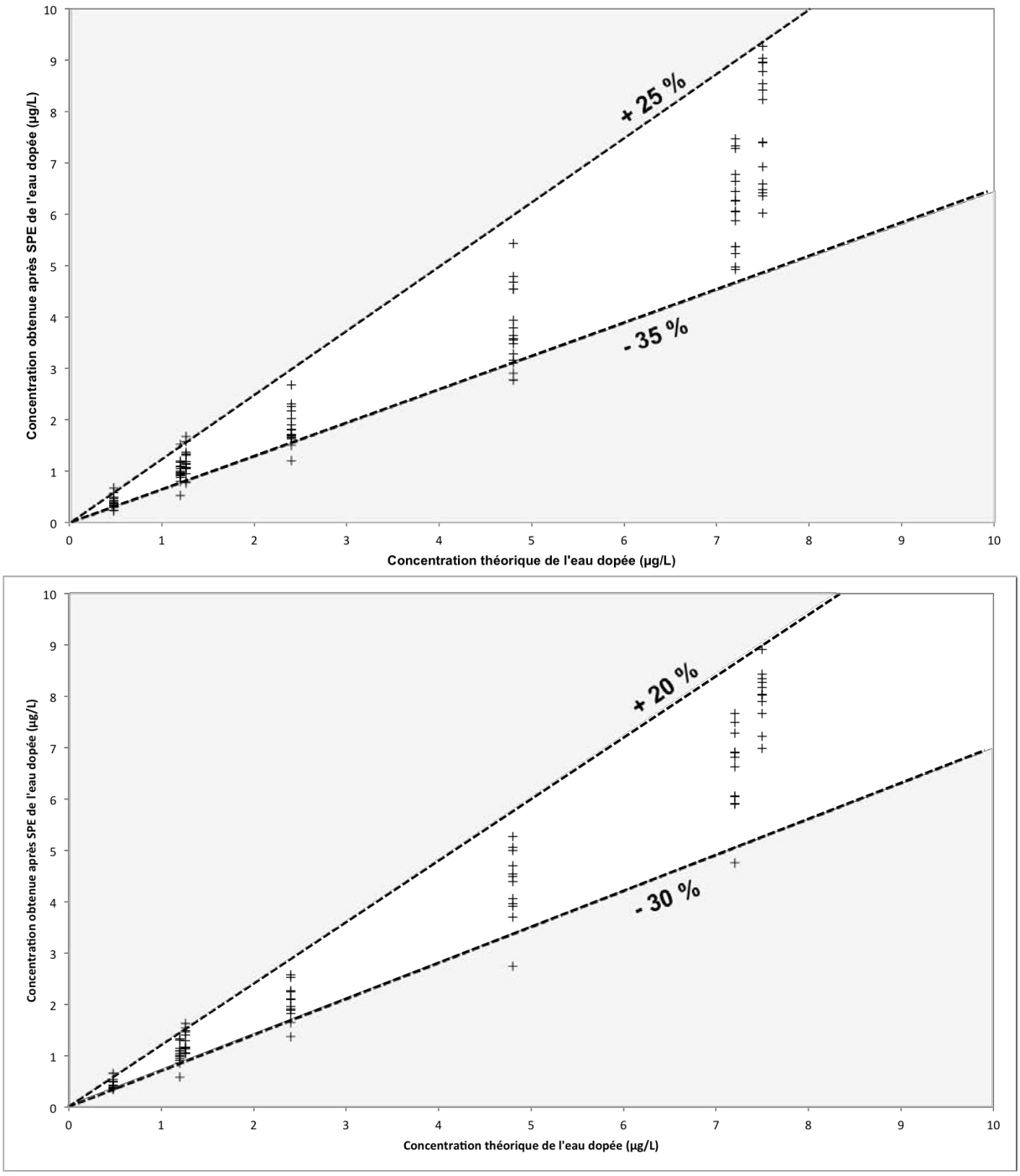


Figure 2- 7 : Concentration (a) des 15 HAP individuels [graphe du dessus] et (b) des 15 CAP polaires individuels [graphe du dessous] obtenue après extraction SPE en fonction de leur concentration théorique initiale dans la solution dopée. Par souci d'échelle, les résultats avec l'eau dopée à 30 µg/L ne sont pas présentés sur cette figure. L'acenaphthylene (- 45 %) (a) et la quinoline (- 40 %) (b) sont en dehors de la déviation marquée par les points discontinus

2.2.3. Protocole d'extraction SPE

Pour l'extraction des eaux, des cartouches Oasis HLB (200 mg, 6 mL, Waters) sont utilisées. Elles contiennent une résine formée d'un support copolymère hydrophile-lipophile qui permet, en plus d'une résistance à des pH de 0 à 14, la rétention de composés apolaires et polaires. Cette résine possède donc la capacité d'extraire une large gamme de composés, dont les CAP et CAP polaires.

Avant extraction, les résines contenues dans les cartouches sont pré-séchées par aspiration d'air sous vide pendant 10 minutes afin d'éliminer l'humidité résiduelle. Elles sont ensuite conditionnées et rincées par élution d'un mélange de dichlorométhane (DCM)/Acétate d'éthyle (Ac. Ethyle) (v/v, 80/20) pour d'une part activer les sites d'adsorption et d'autre part éliminer les impuretés potentiellement présentes dans la résine qui pourraient contaminer l'échantillon. Une élution avec de l'eau distillée permet de mettre l'adsorbant dans les conditions hydriques de percolation (extraction de matrices aqueuses). L'eau et le DCM n'étant que faiblement miscibles, une élution intermédiaire avec du méthanol avant élution avec l'eau distillée est nécessaire pour effectuer un transfert de phase. La résine est donc rincée 2 fois avec 6 mL du mélange DCM/Acétate d'éthyle, 2 fois avec 6 mL de méthanol et 2 fois avec 6 mL d'eau distillée puis gardée sous eau pour empêcher son assèchement.

Pour chaque extraction, 400 mL minimum d'échantillon d'eau filtrée sur filtre en fibre de verre (0,7 µm, GFF, Whatman) sont placés dans des bouteilles en verre ambré pour limiter la photo-dégradation des CAP. Quand cela est nécessaire, un volume d'eau distillée connu est rajouté pour atteindre un volume de 400 mL. Une correction par le facteur de dilution permet ensuite de déterminer la concentration initiale de l'échantillon.

Pour une prise en compte des pertes durant l'extraction, 100 µL de solution d'étalons internes d'extraction (6 CAP deutérés) à une concentration de 24 µg/mL (concentration finale de 2,4 µg/mL dans l'échantillon de 1 mL) sont ajoutés à chaque échantillon d'eau. Après homogénéisation, l'eau percole au travers des cartouches par dépression à un débit de 10 mL/min.

Après élution de l'échantillon, la résine contenant les composés d'intérêt est séchée par aspiration d'air sous vide pendant au moins 1h30. Les composés adsorbés sur la résine sont alors récupérés par élution de 12 mL du mélange de solvants DCM : Acétate d'éthyle (v/v, 80/20). L'extrait est concentré par évaporation à sec du solvant sous un léger flux d'azote et repris dans 1 mL de DCM. Cette étape a pour but de concentrer davantage les composés avant injection mais surtout de les reprendre dans un volume de solvant précis. L'extrait obtenu est ensuite analysé par GC-MS.

3. QUANTIFICATION DE LA MATIERE ORGANIQUE EXTRACTIBLE DES TERRES ET ECHANTILLONS AQUEUX

3.1. Détermination du taux de matière organique extractible au solvant des terres

Le taux de MOE obtenu après ASE sur les terres renseigne sur la quantité de matière organique solubilisée par le solvant au cours de l'extraction ASE. 3 mL de l'extrait sont placés dans un flacon préalablement pesé puis évaporé à sec. Le flacon sec est repesé afin de déterminer par différence la masse de MOE contenue dans les 3 mL selon la formule suivante :

$$Taux\ de\ MOE\ (mg/g) = \frac{\frac{Masse_{3mL_extrait_sec}\ (mg)}{3\ (mL)} \times Volume_{extrait}\ (mL)}{Masse_{terre_extraite}\ (g)}$$

3.2. Mesure de la teneur en Carbone Organique Dissous dans les eaux

La teneur en Carbone Organique Dissous (COD) est un indicateur de la quantité de matière organique dissoute mobilisée en phase aqueuse.

Elle est mesurée sur les eaux après filtration sur filtre en fibre de verre (0,7 µm, GFF, Whatman) à l'aide du TOC-VCSH (Shimadzu) selon la méthode nommée NPOC (Carbone Organique Non Purgeable). Selon cette méthode, le carbone inorganique est préalablement éliminé par acidification avec de l'acide chlorhydrique. Une étape de dégazage permet d'éliminer le CO_2 formé et entraîne les composés organiques les plus volatils. Le carbone organique non volatil subit ensuite une oxydation par combustion catalytique au platine en présence d'air à 680°C. Le CO_2 produit est analysé par un détecteur Infra-Rouge et permet de déterminer la quantité de carbone organique totale.

3.3. Spectrophotométrie UV-Visible sur les eaux

La spectrophotométrie d'absorption de l'UV-Visible est basée sur la propriété des molécules à absorber dans le domaine de l'UV-Visible. Cette technique permet de caractériser la matière organique en solution, par la présence de nombreux composés aromatiques (dont les CAP).

3.3.1. Principe et quantification de la teneur et de l'aromaticité de la MOD

Le domaine de l'UV-Visible s'étend des longueurs d'onde allant de 185 nm à 700 nm (Rouessac and Rouessac, 2004). Lors de l'exposition de l'échantillon à un faisceau lumineux, un photon est absorbé si l'énergie du rayonnement correspond à la transition d'un électron d'un état de basse énergie (état stable) à un état d'énergie plus élevé (état excité). Les molécules aromatiques présentent une structure électronique particulière marquée par la présence d'électrons π délocalisés sur la structure qui induiront une absorption à des longueurs d'onde données. Les HAP (notamment les 16 HAP US-EPA) présentent un domaine de longueur d'onde d'absorption commun, il s'étend de 200 à 350 nm (Crone, 2000). Une absorption plus intense est à noter autour de 250-260 nm. L'absorption au-delà de 350 nm est induite par les composés les plus lourds et l'anthracène (Crone, 2000).

L'absorbance à 254 nm est en général ciblée pour une estimation globale de la teneur en HAP (Crone, 2000) ou de la MOD aromatique (Weishaar et al., 2003). L'aromaticité de la matière organique en solution peut être déterminée à partir de l'indice d'Absorbance UV Spécifique (SUVA) calculé selon la formule :

$$SUVA_{254} = \frac{A_{254}}{COD} \times 100$$

Avec COD la teneur en Carbone Organique Dissous en mg/L et A_{254} l'absorbance à la longueur d'onde 254 nm.

3.3.2. Protocole d'analyse

Les mesures ont été effectuées sur les eaux filtrées sur filtre en fibre de verre (0,7 µm, GFF, Whatman) à l'aide d'un spectrophotomètre Helios γ (Thermo Scientific) sur une plage de longueurs d'onde comprises entre 200 et 800 nm. Une cuve de largeur de 1 cm en quartz n'absorbant pas dans ce domaine a été utilisée. Avant chaque série d'analyses, un « blanc » est réalisé à partir de l'eau utilisée pour les essais de lixiviation. Cette mesure permet de corriger les mesures par le bruit de fond.

3.4. Analyse des CAP par GC-MS

La quantification des CAP dans les extraits organiques, obtenus après extraction ASE des terres ou après extraction SPE des eaux, est réalisée par Chromatographie en phase Gazeuse couplée à un Spectromètre de Masse (GC-MS).

3.4.1. Choix des Composés Aromatiques Polycycliques polaires

Dans le cadre de cette thèse, 11 CAP-O et 5 CAP-N (Tableau 2- 4) ont été ciblés en plus des 16 HAP US-EPA. Ces 16 composés polaires ont été sélectionnés car :

(1) ils font partie des composés les plus fréquemment rencontrés dans les sols et les eaux souterraines de sites contaminés par des CAP (Arp et al., 2014; Lundstedt et al., 2007; Schlanges et al., 2008).

(2) parmi les CAP-O, excepté le dibenzofurane, les autres CAP-O sélectionnés sont des quinones (composés comportant des noyaux benzéniques parmi lesquels 1 ou 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par 1 ou 2 atomes d'oxygène formant 1 ou 2 liaisons carbonyles). Ces composés sont reconnus pour être particulièrement toxiques (Alsberg et al., 1985; Casellas et al., 1995; Durant et al., 1996; Fernandez et al., 1992; Lemieux et al., 2008; Lundstedt et al., 2007; Pedersen et al., 2005, 2004).

(3) au même titre que la liste des 16 HAP sélectionnés par l'US-EPA, les CAP polaires que nous avons sélectionnés se répartissent sur une large gamme de poids moléculaires (de 2 à 5 noyaux benzéniques).

(4) 14 des composés polaires (10 CAP-O et 4 CAP-N) sélectionnés ont fait l'objet d'une étude inter-comparative internationale (Lundstedt et al., 2014).

3.4.2. Principe de la GC-MS

La chromatographie gazeuse (GC) permet de séparer les molécules à l'état gazeux en fonction de leur volatilité puis de leur affinité pour la phase stationnaire. Le spectromètre de masse (MS) permet d'identifier et de quantifier précisément les molécules en fonction de leur rapport masse sur charge, le signal obtenu étant proportionnel à la concentration. Le couplage GC-MS permet alors une quantification des substances préalablement séparées.

L'échantillon est introduit dans l'injecteur et vaporisé à 320°C. Un gaz vecteur sous pression permet la circulation de l'échantillon au travers de la colonne. Une fois dans la colonne, les différents composés de l'échantillon interagissent à différents degrés avec la phase stationnaire et sont séparés selon un gradient thermique (paramètre de volatilité) et selon leur affinité avec la phase stationnaire de la colonne (paramètre de polarité). Les

composés de l'échantillon traversent alors la colonne avec des vitesses différentes et sortent de la colonne à des temps de rétention différents en fonction de leurs caractéristiques physico-chimiques.

En sortie de colonne, les composés séparés par chromatographie gazeuse sont acheminés par la ligne de transfert chauffée à 320°C vers la chambre d'ionisation du spectromètre de masse. Un faisceau d'électrons très énergétique (70 eV) produit par des filaments bombarde l'échantillon. Cet impact électronique induit un arrachement d'un des électrons les moins retenus de la molécule, ce qui conduit à un ion porteur d'une charge élémentaire positive, ou bien induit une rupture de la molécule en fragments neutres et/ou chargés. Après formation, les ions ou fragments sont focalisés et accélérés par des lentilles pour accroître leur énergie cinétique puis séparés selon leur rapport masse/charge sous l'effet d'un champ électrostatique dans le quadripôle (analyseur formé de quatre barreaux sous tension). Après séparation, les ions ou fragments frappent le capteur d'un détecteur permettant d'obtenir un spectre de masse caractéristique de la molécule donnée et donc son identification. Le signal perçu par le détecteur est proportionnel à la concentration du composé ce qui permet sa quantification.

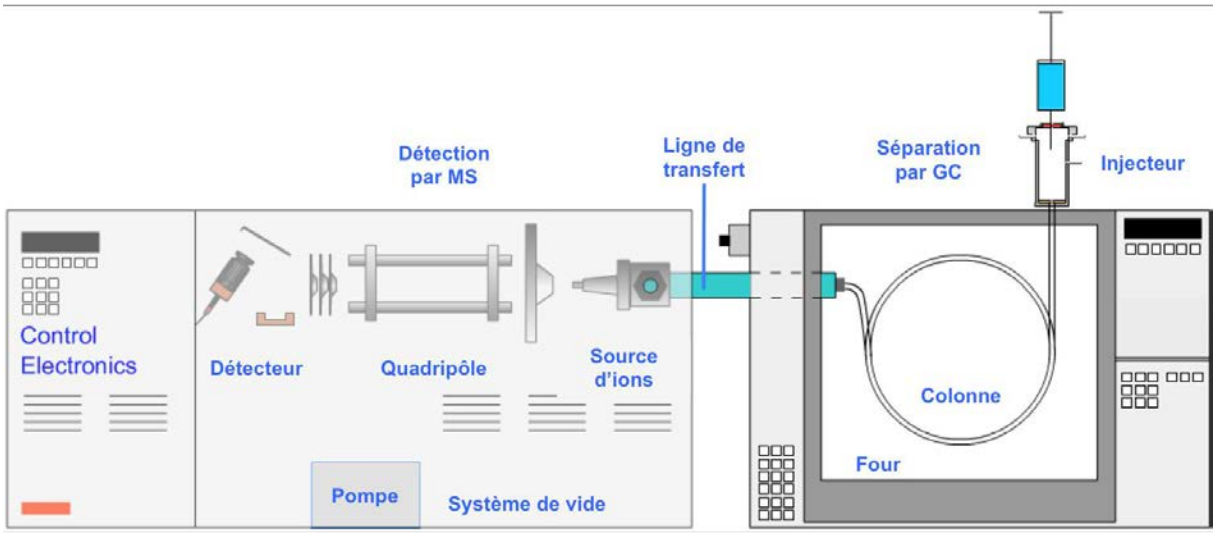


Figure 2- 8 : Éléments principaux du couplage Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (GC-MS)

3.4.3. Quantification des CAP

Le temps de rétention des pics ainsi que le spectre de masse associé à chaque pic permet d'identifier les différents composés de l'échantillon. L'aire sous les pics permet d'obtenir une mesure quantitative de chaque composé.

La méthode choisie afin de quantifier les CAP est la méthode de l'étalonnage interne. Cette méthode repose sur l'utilisation d'un coefficient de réponse relatif de chaque composé

vis-à-vis d'une molécule introduite comme référence, appelée étalon interne (EI) et appelée dans cette étude étalon interne de quantification. Les principaux avantages de cette méthode sont la possibilité de s'affranchir de l'imprécision concernant les volumes injectés et des effets de matrice durant l'analyse.

Pour déterminer la concentration du composé à quantifier, l'aire du pic du composé est reportée sur l'aire du pic de l'étalon interne de quantification introduit en concentration connue selon la relation :

$$\frac{Aire_{molécule}}{Aire_{EIqanti}} = f(\frac{[Molécule]}{[EIquanti]})$$

Avec $Aire_{molécule}$ et $Aire_{EIquanti}$, les aires des pics correspondant à la molécule analysée et à l'étalon interne de quantification respectivement, [Molécule] et [EIquanti] les concentrations de la molécule analysée et de l'étalon interne de quantification respectivement.

Les paramètres de l'équation, spécifiques à la fois du composé, de l'étalon interne de quantification associé et du détecteur, sont déterminés à partir d'une courbe de calibration. Dans notre cas, deux calibrations, obtenues par analyse de solutions de standards CAP (16 HAP US-EPA, 11 CAP-O et 5 CAP-N) à différentes concentrations, permettent de quantifier des échantillons dont les concentrations vont de 0,024 à 0,6 µg/mL (gamme basse) et de 0,3 à 9,6 µg/mL (gamme haute).

Des CAP deutérés (6 HAP, 1 CAP-O et 1 CAP-N), CAP dont les atomes d'hydrogène ont été remplacés par des atomes de deutérium donc initialement absents de l'échantillon, sont utilisés comme étalons internes de quantification. Ils possèdent des caractéristiques physico-chimiques très similaires aux CAP (même comportement au cours de l'analyse) ; seul le rapport masse/charge est différent permettant de les discerner grâce au spectromètre de masse. Ils ont été associés aux différents CAP en fonction de leurs propriétés physico-chimiques, de leurs temps de rétention et de leur volatilité.

Les CAP et leurs étalons internes de quantification associés sont décrits dans le Tableau 2- 2.

Tableau 2- 2 : Association des 16 HAP US EPA, 11 CAP-O et 5 CAP-N avec leurs étalons internes de quantification et d'extraction respectifs

EI Quantification	*m/z*	*EI Extraction*	*m/z*	*HAP*	*m/z*
Naphtalene-D8	136	Dibenzofuran-D8	176	Naphtalene	128
Acenaphtylene-D10	164	Fluorene-D10	176	Acenaphtylene	152
				Acenaphthene	153
				Fluorene	166
Phenanthrene-D10	188			Phenanthrene	178
		Anthracene-D10	188	Anthracene	178
Pyrene-D10	212	Fluoranthene-D10	212	Fluoranthene	202
				Pyrene	202
Chrysene-D12	240			Benz[a]anthracene	228
				Chrysene	228
				Benzo[b]fluoranthene	252
				Benzo[k]fluoranthene	252
Perylene-D12	264	Benzo(ghi)perylene-D12	276	Benzo[a]pyrene	252
				Pérylène	252
				Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	276
				Dibenzo[ah]anthracene	278
				Benzo[ghi]perylene	276

EI Quantification	*m/z*	*EI Extraction*	*m/z*	*CAP-O*	*m/z*
Acenaphtylene-D10	164	Dibenzofuran-D8	176	Dibenzofuran	168
9H-fluorenone-D8	188	Anthraquinone-D8	216	9H-fluorenone	180
				Perinaphtenone	152
				Anthraquinone	208
				Cyclopenta[def]phenanthrone	204
Pyrene-D10	212	Fluoranthene-D10	212	Methylanthracene-9,10-dione	165
				Benzo[a]fluorenone	230
Chrysene-D12	240			Benzanthrone	230
				Benzoanthracenedione	258
				Naphtacene-5,12-dione	258
				Benzo[cd]pyrenone	254

EI Quantification	*m/z*	*EI Extraction*	*m/z*	*CAP-N*	*m/z*
Quinoline-D7	136	Dibenzofuran-D8	176	Quinoline	129
9H-fluorenone-D8	188	Anthraquinone-D8	216	Benzo[h]quinoline	179
				Acridine	179
				Carbazole	167
Pyrene-D10	212			Benzo[c]acridine	229

3.4.4. Protocole d'analyse

Pour chaque analyse, 80 µL d'extrait organique sont mélangés avec 20 µL d'EI de quantification (concentration finale dans l'échantillon de 2,4 µg/mL). L'échantillon (1 µL) est injecté (injecteur à 320°C) en mode splitless dans le chromatographe (Agilent Technologies 7820A) doté d'une colonne capillaire en silice DB5-MS (phase apolaire de (5% phényl) – methylpolysiloxane) de 60 m de long, de 0,25 mm de diamètre intérieur et de 0,25 µm d'épaisseur de film. La séparation chromatographique est réalisée avec l'hélium pour gaz vecteur à un débit de 1,5 mL/min et selon le programme de température suivant : de 70°C (maintenu 2 minutes) à 130°C à raison de 15°C.min^{-1}, puis de 130°C à 315°C à raison de 4°C.min^{-1}, et un maintien à 315°C pendant 25 minutes. Les analyses sont effectuées par le spectromètre de masse (Agilent Technologies 5975) en mode SIM (Single Ion Monitoring) et en mode fullscan alternés. Le mode fullscan permet une caractérisation de l'ensemble des ions et fragments formés dont le rapport masse/charge est compris entre 50 et 600 alors que le mode SIM permet de cibler les ratios m/z spécifiques aux molécules ciblées (les 32 CAP suivis dans l'étude) (Tableau 2- 2) en augmentant la sensibilité de leur détection et donc les limites de quantification.

Pour chaque série d'injection, des blancs entre chaque échantillon ainsi que des points de contrôle pour les gammes haute (3 µg/mL) et basse (0,06 µg/mL) sont placés toutes les 10 injections afin de vérifier la stabilité de l'appareil. La série d'injection est validée si leur déviation est inférieure à 20 %.

4. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES TERRES

4.1. Granulométrie

Les terres sont constituées en majorité de particules de taille supérieure à 50 µm (sables fins et grossiers) représentant environ 68 %, 74 % et 78 % en volume respectivement pour la terre HOM, MG, MG-NP (Tableau 2- 3). Ce caractère sableux est caractéristique de ce type de terres industrielles. Cette caractéristique devrait permettre une bonne perméabilité lors des essais de percolation en colonne de laboratoire ou à l'échelle pilote.

4.2. Paramètres agronomiques

Le pH de la terre HOM est relativement élevé (8,77) en lien avec la forte teneur en calcaire total (329 g/kg) (Tableau 2- 3). Les deux autres terres, MG et MG-NP montrent des teneurs en calcaire total nettement plus faibles (environ 4 fois moins que HOM). Par conséquent, les valeurs de pH sont également plus modérées (7,77 pour MG) même si le pH de MG-NP reste relativement élevé (8,46).

Les teneurs en carbone organique sont également importantes avec une quantité plus forte pour la terre MG-NP que MG-P (10,4 % et 8,5 %), mais c'est la terre HOM qui présente la valeur la plus élevée (11 %).

4.3. Teneurs en métaux

Globalement, les teneurs en métaux totaux (extractibles à l'acide fluorhydrique (HF)) sont plus élevées pour les terre MG et MG-NP par rapport à la terre HOM excepté pour le cadmium, le mercure et l'arsenic (Tableau 2- 3).

La comparaison des teneurs en métaux totaux de ces trois terres par rapport aux valeurs du fond géochimique naturel de la zone Homécourt – Longwy – Micheville correspondant aux sites de l'étude (Darmendrail et al., 2000) montrent que :

- Pour la terre HOM, trois métaux sont au-dessus de ces valeurs : le mercure avec une concentration de 8,49 mg/kg (0,5 à 2 mg/kg pour le fond géochimique), le plomb avec une concentration de 134 mg/kg (25 à 100 mg/kg pour le fond géochimique) et le cadmium avec une concentration de 6,6 mg/kg (2 à 5 mg/kg pour le fond géochimique)

- Pour les terres MG et MG-NP, trois métaux sont au-dessus du fond géochimique : le zinc avec une concentration de 1140 et 705 mg/kg respectivement (120 à 500 mg/kg pour le fond géochimique), le plomb avec une concentration de 649 et 585 mg/kg respectivement (25 à 100 mg/kg pour le fond géochimique) et le cuivre avec une concentration de 75,8 et

117 mg/kg respectivement (15 à 50 mg/kg pour le fond géochimique). Pour la terre MG, un métal supplémentaire dépasse la valeur du fond géochimique : le mercure avec une concentration de 7,07 mg/kg (0,5 à 2 mg/kg pour le fond géochimique).

4.4. Analyse pétrographique des terres

Les trois terres HOM, MG et MG-NP (MG non polluée) ont fait l'objet d'une caractérisation pétrographique quantitative afin de mieux caractériser la provenance de la MO en présence et de quantifier la part de chaque origine.

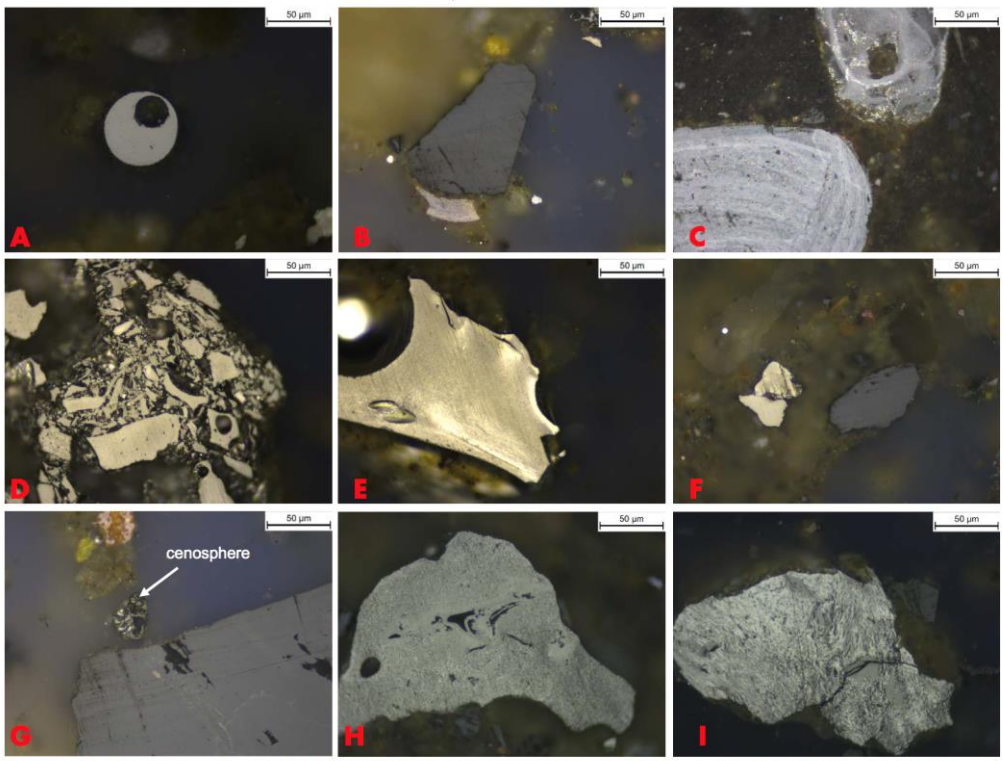
Les analyses de pétrographie organique (Tableau 2- 3) révèlent la forte prédominance de particules organiques anthropiques représentées par des particules de charbon, de coke et de goudron (Figure 2- 9, Figure 2- 10 et Figure 2- 11). Le coke et le charbon dominent alors que les particules de goudron sont présentes en plus faible quantité, avec toutefois une proportion plus forte pour la terre MG-NP que MG. La matière organique d'origine naturelle est quasi absente pour les trois terres (0,6 %, 0,3 % et 0 % des particules comptées pour les terres HOM, MG et MG-NP respectivement).

Par ailleurs, la terre HOM (même lot) a fait l'objet d'une quantification de ^{14}C afin de déterminer le pourcentage de carbone récent (Poznan Radiocarbon laboratory, Pologne). Cette mesure révèle que le carbone récent (et donc naturel puisque le reste du carbone identifié est fossile, donc dépourvu de ^{14}C – temps de ½ vie 5730 ans) ne représente que 5 % du carbone organique.

Ces deux résultats (analyse pétrographique et analyse ^{14}C) révèlent ainsi que la majorité du carbone du sol HOM (et également pour MG et MG-NP sur la base uniquement de la pétrographie organique) est principalement constitué de matière organique fossile (charbon et sous-produits du charbon : le coke et le goudron). La composition de ces terres est ainsi très spécifique de ces sites industriels (cokeries) et se distingue fortement des sols dit naturels (agricoles et ou forestiers).

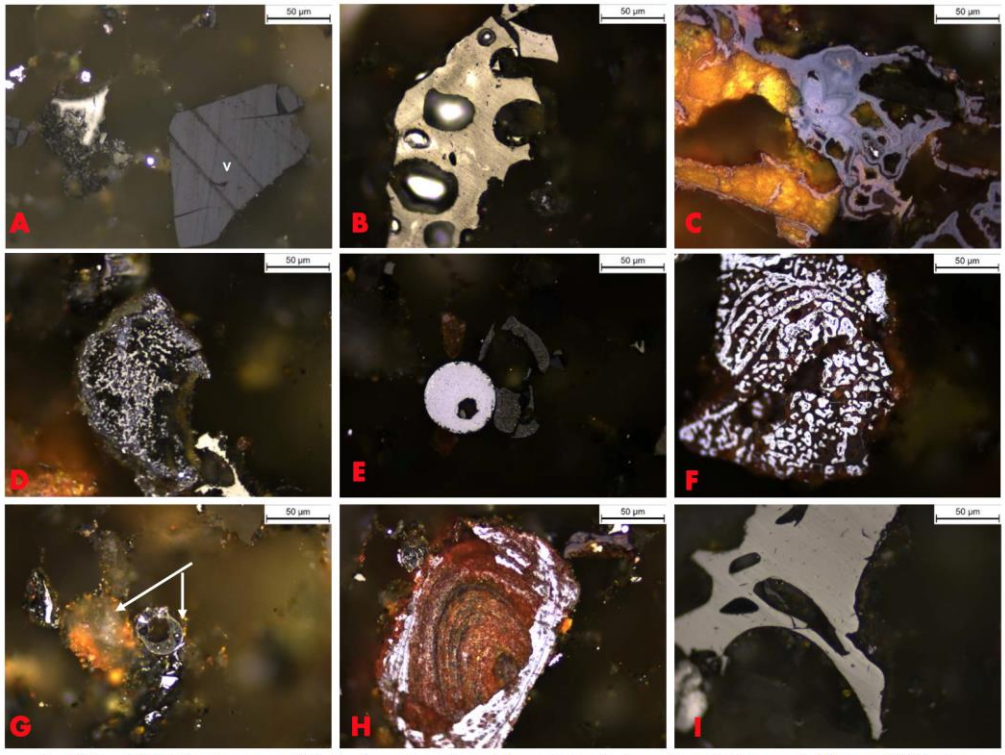
Tableau 2- 3 : Granulométrie sans décarbonatation, paramètres agronomiques, pétrographie organique et teneur en métaux des terres des anciennes cokeries de Homécourt (HOM) et Lorraine (MG). (1)Données INRA ARRAS (2)Données Weatherford Laboratories, USA

	Terre HOM	**Terre MG**	**Terre MG Non Polluée**
Granulométrie(1)(sans décarbonatation)			
Argile (< 2 µm) (g/kg)	96	55	54
Limons fins (2-20 µm) (g/kg)	138	114	84
Limons grossiers (20-50 µm) (g/kg)	83	94	81
Sables fins (50-200 µm) (g/kg)	134	190	174
Sables grossiers (200-2000 µm) (g/kg)	549	547	607
Paramètres agronomiques(1)			
pH (eau)	8,77	7,77	8,46
Carbone total (g/kg)	150	95	114
Carbone organique (g/kg)	110	85	104
Calcaire total (g/kg)	329	80	81
Phosphore (g/kg)	-	0,049	0,079
Azote total (g/kg)	1,82	1,55	1,5
Pétrographie organique(2)			
Matière organique (% vol)	26,6	21,1	37,2
Anthropique	26,0	20,8	37,2
Charbon	9,3	6,9	20,2
Coke	12,1	12,1	14,0
Goudron et poix	4,6	1,7	3,1
Naturelle	0,6	0,3	0,0
Matière minérale (% vol)	73,4	78,9	62,8
Anthropique (Cendres)	15,8	19,9	24,0
Sédimentaire	57,6	58,9	38,8
Argile	27,0	13,0	12,0
Quartz	23,2	20,8	15,5
Carbonate	2,8	12,1	7,4
Autres minéraux	4,6	13,0	3,9
Teneur en métaux(1)			
Cuivre (mg/kg)	38,2	75,8	117
Zinc (mg/kg)	361	1140	705
Chrome (mg/kg)	65,3	92,9	108
Nickel (mg/kg)	26,9	46,6	63,1
Cobalt (mg/kg)	10,8	18,8	26
Plomb (mg/kg)	134	649	585
Cadmium (mg/kg)	6,6	0,965	0,503
Mercure (mg/kg)	8,49	7,07	0,306
Molybdène (mg/kg)	1,63	2,43	2,85
Fer (g/kg)	64,7	103	118
Thallium (mg/kg)	0,97	0,879	0,545
Arsenic (mg/kg)	116	58,6	



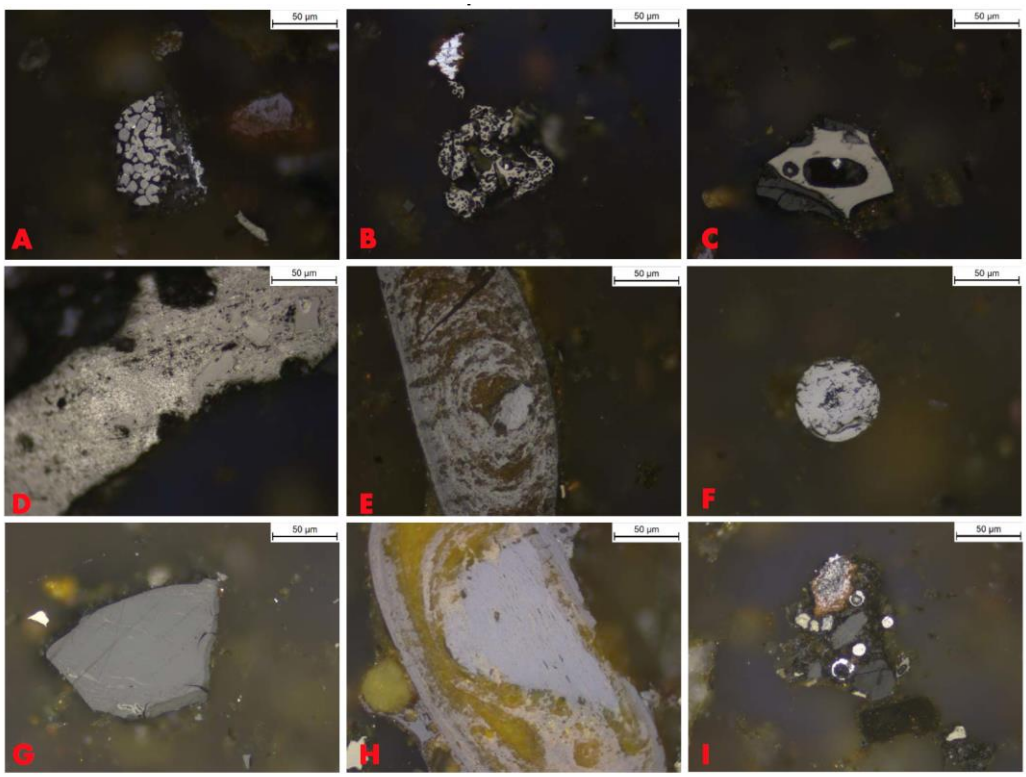
A – Spinel sphere from fly ash; B – vitrinite from high volatile bituminous coal; C –glass; D – inertinite in glass; E – fine coke; F – coal fragments of varying rank; G – high volatile bituminous coal and small isotropic cenosphere: H – fine coke, _ - coarser coke. Reflected light, oil immersion.

Figure 2- 9 : Exemple de particules minérales et organiques identifiées lors de l'analyse pétrographique de la terre HOM



A – High volatile bituminous coal (v); B – fine coke ; C –metal exsolution texture; D –spinel; E – metal (magnetite?) sphere from fly ash; F – metal exsolution texture; G – glass (arrows), H –mineral rich in Fe; I – inertinite from coal. Reflected light, oil immersion.

Figure 2- 10 : Exemple de particules minérales et organiques identifiées lors de l'analyse pétrographique de la terre MG-NP



A –Metal exsolution texture; B –isotropic char cenoshpere; C – inertinite from coal; D – fine coke; E – mineral with glass; F – magnetite sphere from fly ash; G – coal fragment; H – metal and glass; I – coal fragments and small metal spheres from fly ash . Reflected light, oil immersion.

Figure 2- 11 : Exemple de particules minérales et organiques identifiées lors de l'analyse pétrographique de la terre MG

4.5. Teneurs en Composés Aromatiques Polycycliques

L'analyse des teneurs en CAP incluant les 16 HAP US-EPA, les 11 CAP-O et les 5 CAP-N révèle tout d'abord une teneur totale en CAP plus importante pour la terre HOM (2787 mg/kg de terre sèche (ts)). La terre MG présente une teneur en CAP 2,5 fois plus faible (1102 mg/kg ts). Enfin, des CAP sont identifiés dans la terre MG-NP mais pour des teneurs 7 à 95 fois inférieures à celles de la terre contaminée MG. La terre MG-NP présente ainsi une teneur totale en CAP 14 fois inférieure à la terre MG (< 78 mg/kg ts).

Le pourcentage des CAP-O par rapport aux CAP totaux est similaire pour les deux terres HOM et MG (entre 12 % et 13% des CAP totaux). La proportion des CAP-N est nettement plus faible et représente moins de 2 % des CAP totaux.

La distribution relative des 16 HAP US-EPA montre que le type de contamination des deux terres de cokerie HOM et MG est similaire avec une prépondérance des HAP de 3 à 5 cycles (composés les plus abondants : fluoranthène et pyrène) (Figure 2- 12).

Les distributions des CAP-O des deux terres de cokerie HOM et MG sont également proches (Figure 2- 12). Toutefois, une plus forte prédominance des CAP-O de faible poids moléculaire pour la terre MG (dibenzofurane et 9H-fluorénone) est observée tandis que pour

la terre HOM ce sont les CAP-O de plus haut poids moléculaire (benzo(a)fluorénone et benzanthrone) qui prédominent.

Parmi les CAP-N, la carbazole et la benzo(c)acridine prédominent largement dans les deux terres (Figure 2- 12).

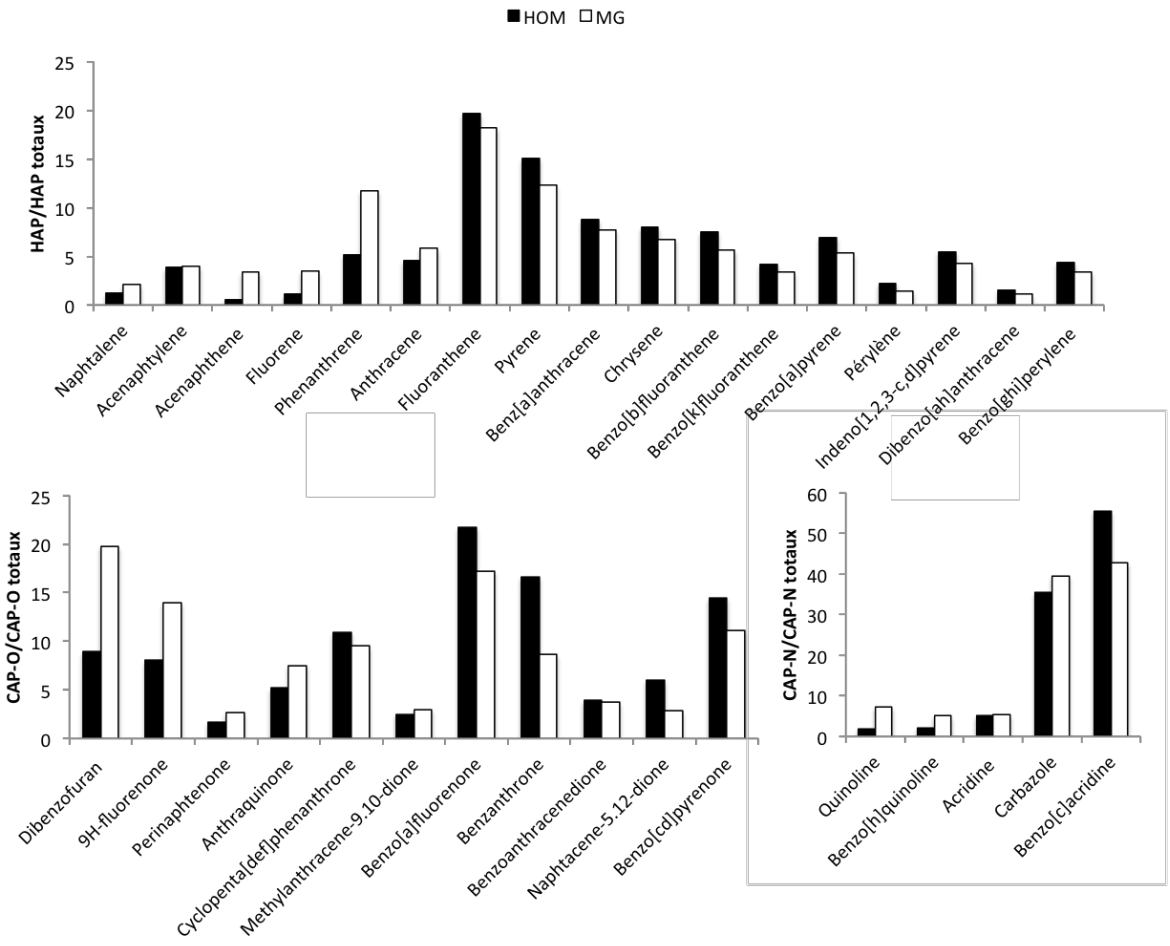


Figure 2- 12 : Distribution des 16 HAP US EPA, des 11 CAP-O et des 5 CAP-N dosés des terres HOM et MG (abondance relative)

4.6. Bilan des caractéristiques physico-chimiques des terres

Les différentes analyses réalisées sur les trois terres utilisées dans le cadre de cette thèse, montrent tout d'abord, des caractéristiques compatibles avec une origine à dominance anthropique. Notamment, les analyses spécifiques (pétrographie organique et $\Delta^{14}C$ (uniquement pour la terre HOM)) révèlent l'absence de matière organique naturelle. Ces terres sont toutes trois caractérisées par des teneurs en carbone organique élevées (entre 8,5 et 11 %). Les caractéristiques agronomiques font ressortir des teneurs en carbonates élevées pour la terre HOM impliquant une valeur de pH élevée pour cette même terre.

Ces terres présentent également des teneurs en certains métaux supérieures à celles du bruit de fond géochimique associé (mercure, cadmium et plomb pour HOM, zinc, plomb et mercure pour MG, zinc et plomb pour MG-NP).

Ces trois terres nous fournissent un gradient de pollution : (i) une terre très contaminée en CAP (HOM – 2800 mg/kg de terre sèche), (ii) une terre avec une contamination intermédiaire (MG – 1100 mg/kg de terre sèche) et enfin (iii) une terre faiblement contaminée (MG-NP - < 110 mg/kg de terre sèche) avec une signature anthropique très marquée révélée par les analyses de pétrographie organique.

Les distributions moléculaires en CAP (HAP, CAP-O et CAP-N) des deux terres HOM et MG sont très voisines et compatibles avec leur origine similaire (cokerie)

Tableau 2- 4 : Teneurs en 16 HAP US EPA, 11 CAP oxygénés et 5 CAP azotés dans les terres des anciennes cokeries de Homécourt et de Lorraine (MG)

	Terre HOM		**Terre MG**		**Terre MG Non Polluée**
	mg/kg	STD %	mg/kg	STD %	mg/kg
HAP					
Naphtalene	31	8	20	8	1
Acenaphtylene	95	15	38	20	1
Acenaphthene	14	8	32	8	0,3
Fluorene	27	10	33	10	0,4
Phenanthrene	128	7	111	13	5
Anthracene	113	19	55	23	2
Fluoranthene	488	10	173	10	14
Pyrene	374	8	117	10	11
Benz[a]anthracene	217	5	73	9	7
Chrysene	197	9	64	8	5
Benzo[b]fluoranthene	186	9	54	7	5
Benzo[k]fluoranthene	104	5	32	9	3
Benzo[a]pyrene	172	6	50	9	6
Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	136	5	41	7	5
Dibenzo[ah]anthracene	37	6	11	6	1
Benzo[ghi]perylene	108	5	32	7	4
CAP oxygénés					
Dibenzofuran	30	10	29	7	1
9H-fluorenone	27	12	21	10	1
Perinaphtenone	6	8	4	20	< 0,2
Anthraquinone	17	7	11	7	1
Cyclopenta[def]phenanthrone	36	10	14	3	1
Methylanthracene-9.10-dione	8	10	4	13	< 0,2
Benzo[a]fluorenone	72	6	25	9	2
Benzanthrone	55	5	13	11	1
Benzoanthracenedione	13	9	6	8	0,3
Naphtacene-5.12-dione	20	8	4	18	0,5
Benzo[cd]pyrenone	48	6	16	18	0,5
CAP azotés					
Quinoline	1	3	1	11	< 0,2
Benzo[h]quinoline	1	14	1	7	< 0,2
Acridine	2	14	1	12	< 0,2
Carbazole	11	19	7	10	0,3
Benzo[c]acridine	17	3	8	9	0,4
Σ 16 HAP US EPA	2424		936		71
Σ 11 CAP oxygénés	333		148		6
Σ 5 CAP azotés	31		18		0,7

Chapitre 3 :

Étude de la mobilisation des HAP et des CAP polaires en batch

1. INTRODUCTION

Dans le but de déterminer les mécanismes impliqués dans la mobilisation des HAP et des CAP polaires, nous avons opté pour une stratégie d'observation des phénomènes macroscopiques. En effet, l'observation de ces phénomènes à l'échelle microscopique est très difficile et c'est essentiellement par la comparaison de variables mesurées à l'échelle macroscopique (quantité de CAP mobilisés) entre deux systèmes différant entre eux par un seul paramètre, qu'il est possible de remonter aux mécanismes moléculaires (Vessigaud, 2007). C'est pourquoi nous avons choisi dans un premier temps d'étudier les effets de différents paramètres sur la mobilisation globale des CAP dans les eaux à partir d'expériences de lixiviation en batch. Les expériences en batch permettent de travailler dans des conditions contrôlées et de pouvoir mieux cibler les paramètres d'intérêt.

Les principaux paramètres identifiés dans la bibliographie pour leur influence sur la mobilisation des HAP (quasi absence de connaissances sur les CAP polaires) dans les eaux sont (cf. chapitre synthèse bibliographique) : la présence de matière organique dissoute ou colloïdale, la disponibilité des CAP, la température, la force ionique, le pH et la présence de micro-organismes et de plantes.

Dans ce chapitre, l'influence des micro-organismes ne sera pas considérée mais ce compartiment sera abordé lors des expériences réalisées à échelle pilote en colonne lysimétrique (Chapitre 5). L'influence de la présence de matière organique dissoute (notamment naturelle) sur la mobilisation des CAP sera étudiée lors des essais en colonne de laboratoire (Chapitre 4). Dans le cadre du présent chapitre, l'influence des autres paramètres (la disponibilité des CAP, la force ionique, la température) sera étudiée au travers d'expériences en batch en étudiant la concentration à l'équilibre obtenue du carbone organique dissous, des HAP et des CAP polaires.

Dans un premier temps, des cinétiques de mobilisation des CAP en batch ont été réalisées sur les deux terres de cokerie afin de (i) déterminer la durée nécessaire de l'essai en batch pour atteindre l'équilibre de solubilisation des CAP et (ii) mieux appréhender le comportement des CAP polaires encore mal connu. Une fois la durée de référence de contact entre l'échantillon et la solution lixiviante sélectionnée, elle sera appliquée pour l'ensemble des essais de lixiviation en batch. Faire varier les conditions physico-chimiques initiales des essais de lixiviation permettra d'étudier leur effet sur la concentration à l'équilibre des CAP et de dégager les mécanismes impliqués dans leur mobilisation. Les résultats sont présentés sous la forme d'un article scientifique qui sera prochainement soumis au journal international *Water Research*.

2. ÉTUDE PRELIMINAIRE

Au cours de nos essais de lixiviation en batch, il est impératif d'atteindre l'état d'équilibre entre la phase solide (la terre) et la phase aqueuse pour comparer les effets de chaque paramètre. Dans la littérature, les temps de lixiviation utilisés sont en général de 24h, 48h voire de plusieurs jours. La norme NF ISO 18772 relative aux essais de lixiviation de sols et matériaux de sol spécifie une durée de lixiviation en batch ne dépassant pas 24h. Nous avons donc souhaité dans le cadre de cette thèse, déterminer ce temps de référence propre aux CAP étudiés et notamment pour les CAP polaires pour lesquels il n'existe pas de durée de référence.

2.1. Cinétique de mobilisation des CAP dans les eaux (sans bactéricide)

2.1.1. Protocole expérimental

Dans un premier temps, une cinétique de mobilisation des CAP (16 HAP US EPA, 11 CAP-O et 4 CAP-N) dans l'eau a été réalisée selon les conditions suivantes :

- Terre de cokerie de Homécourt (HOM)
- Rapport liquide/solide L/S=10 (50 g de terre et 500 mL de solution aqueuse)
- $CaCl_2$ (0,001 M)
- Température ambiante (20-21 °C)
- Agitation à retournement à une vitesse de 10 tours/minute
- Temps (heure) : 1, 3, 6, 12, 18, 24 et 33.

Ainsi, pour chaque durée de lixiviation, un flacon est préparé. Quand le temps de lixiviation est atteint, il est récupéré. Pour chaque temps de la cinétique, des mesures de pH et de conductivité ainsi qu'une quantification des CAP sont effectuées sur les lixiviats obtenus après centrifugation du mélange terre/eau (5 minutes à 2500 G) et filtration sur filtre en fibre de verre (0,7 µm, GFF).

2.1.2. Résultats

Pour les différentes durées de la cinétique, le pH du lixiviat reste constant avec une valeur moyenne de pH=8,2 tandis que la conductivité du lixiviat augmente au fil du temps (Figure 3- 1). Cette augmentation est assimilée à la solubilisation progressive des minéraux (notamment sulfates) de la terre dans l'eau.

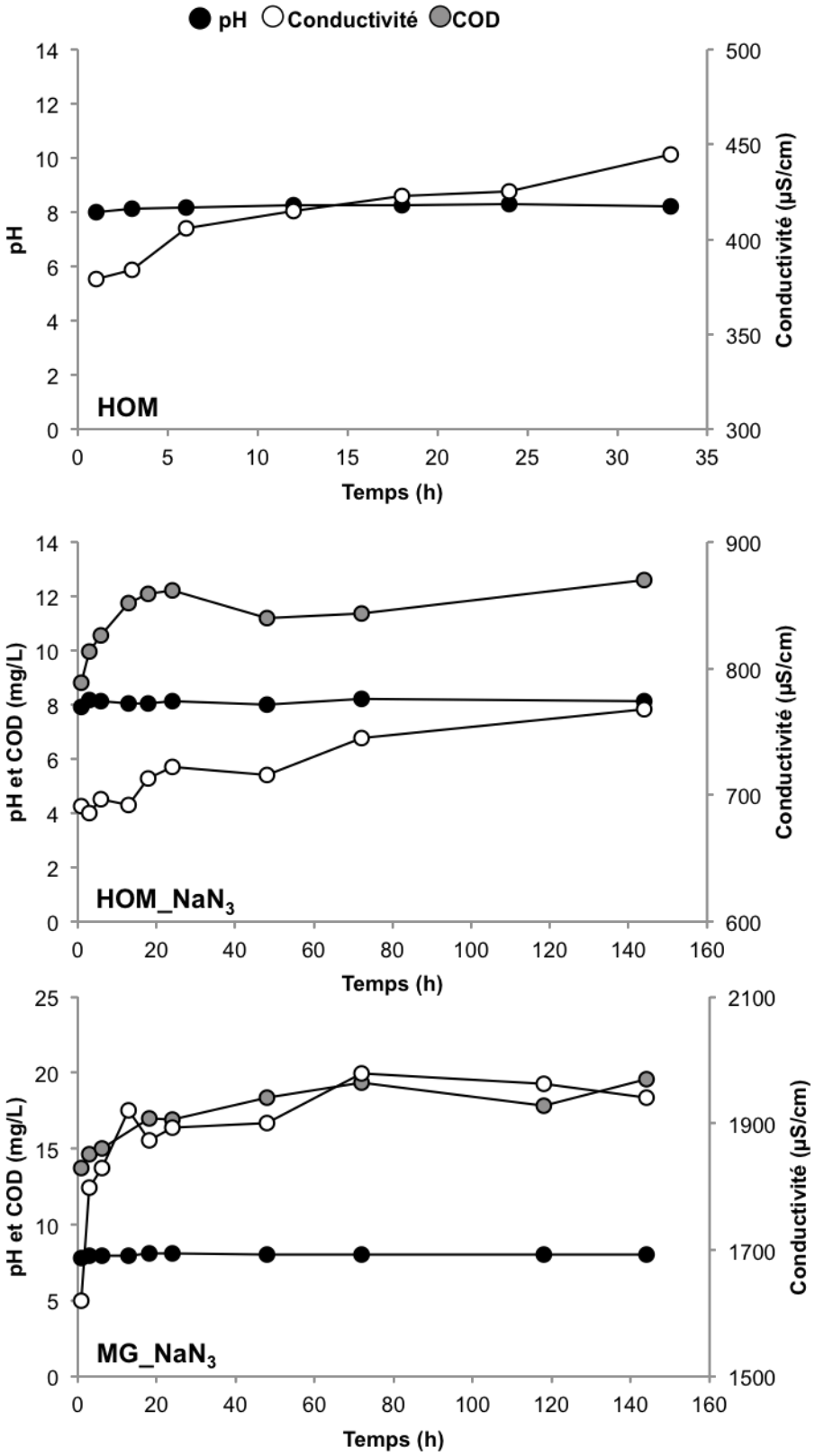


Figure 3- 1 : Evolution du pH, de la conductivité et de la teneur en COD des lixiviats au cours de la cinétique de mobilisation pour les terres HOM et MG avec et sans azoture de sodium (NaN_3)

De façon générale, les CAP sont mobilisés en quantité relativement faible dans les eaux (< 10 µg/L), sauf le phénanthrène, l'anthracène, le fluoranthène, la 9H-fluorénone et l'anthraquinone qui représentent à eux cinq, environ 45 à 55% de la totalité des CAP mobilisés (= 80 à 120 µg/L). Trois comportements distincts des HAP et CAP polaires sont observés au cours de la cinétique de mobilisation (Figure 3- 2 et Figure 3- 3). La concentration des composés légers (CAP de 2 à 4 cycles) dans l'eau qui domine au début d'expérience, diminue tout au long des 32 h de lixiviation (de 42 à 8 µg/L, soit une diminution de 80 % pour les HAP et de 51 à 26 µg/L, soit 49 % de diminution pour les CAP polaires) (Figure 3- 2 et Figure 3- 3). A l'inverse, la concentration des composés lourds (HAP de 5 et 6 cycles) augmente au cours du temps (de 5 à 19 µg/L, soit 73 % d'augmentation) tandis que la concentration des composés intermédiaires (CAP de 3 à 6 cycles) reste stable.

2.1.3. Discussion

La diminution préférentielle des CAP légers peut être attribuée à des phénomènes de dégradation. La dégradation des CAP sous l'effet de la lumière avait été appréhendée et les solutions n'ont été que peu en contact avec la lumière du soleil (essais réalisés en chambre noire et utilisation de papier aluminium). Cependant, à défaut d'être la conséquence d'une photolyse, il semble qu'une activité biologique ait eu lieu lors de la cinétique. En effet, aucun agent chimique inhibiteur des microorganismes n'a été utilisé au cours de ces essais. La biodégradation sélective des CAP et la vitesse de biodégradation inversement proportionnelle au nombre de cycles dans la molécule pourraient donc expliquer cette discrimination entre composés légers, les plus biodégradables, et les composés lourds, moins biodégradables (Cerniglia, 1992). La stabilité dans le temps de la solubilisation dans l'eau des CAP intermédiaires, pourrait être la conséquence d'une compétition entre ces deux phénomènes : solubilisation et biodégradation. Enfin, la concentration des HAP plus lourds (5 à 6 cycles), augmente progressivement car (i) leur solubilité étant plus limitée, leur cinétique d'échange avec la phase aqueuse est plus lente et (ii) ils sont moins biodégradables.

Les résultats de cette première cinétique de mobilisation des CAP dans l'eau montrent tout l'intérêt de se préoccuper de la stabilité du système en amont de l'étude des effets des conditions physico-chimiques sur la solubilisation des composés. Une discrimination en fonction du poids moléculaire induit en effet, un comportement différent des composés. Afin de s'affranchir des effets de la biodégradation non désirée dans le cadre de ce travail de cinétique au laboratoire, un bactéricide (azoture de sodium, NaN_3) pour inhiber l'activité biologique a été pour la suite systématiquement ajouté.

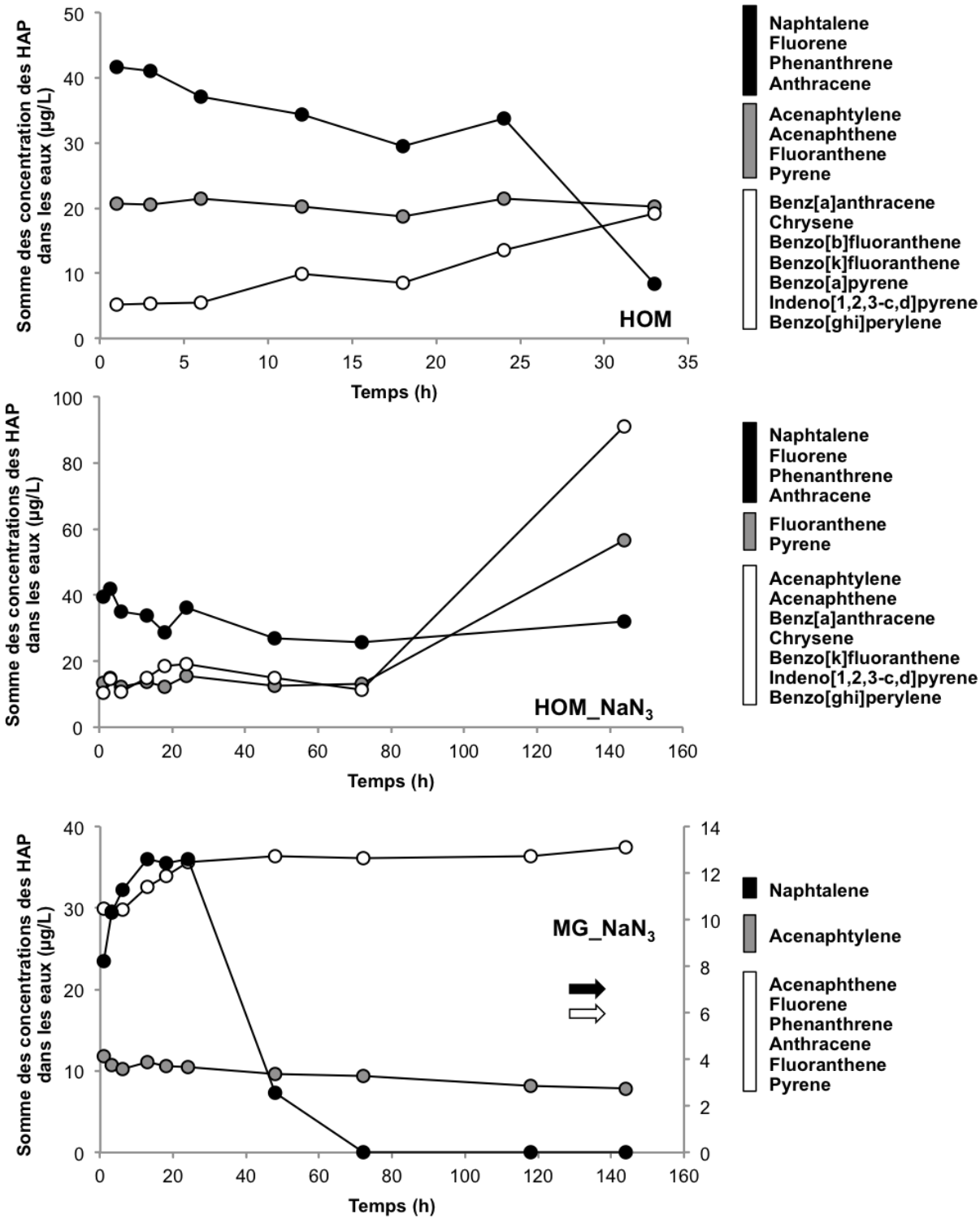


Figure 3- 2 : Evolution de la teneur en 16 HAP US EPA des lixiviats au cours de la cinétique de mobilisation pour les terres HOM et MG avec et sans azoture de sodium (NaN_3). Les CAP non reportés sur cette figure ont été mobilisés dans les eaux à des concentrations inférieures à la limite de quantification (0,8 µg/L)

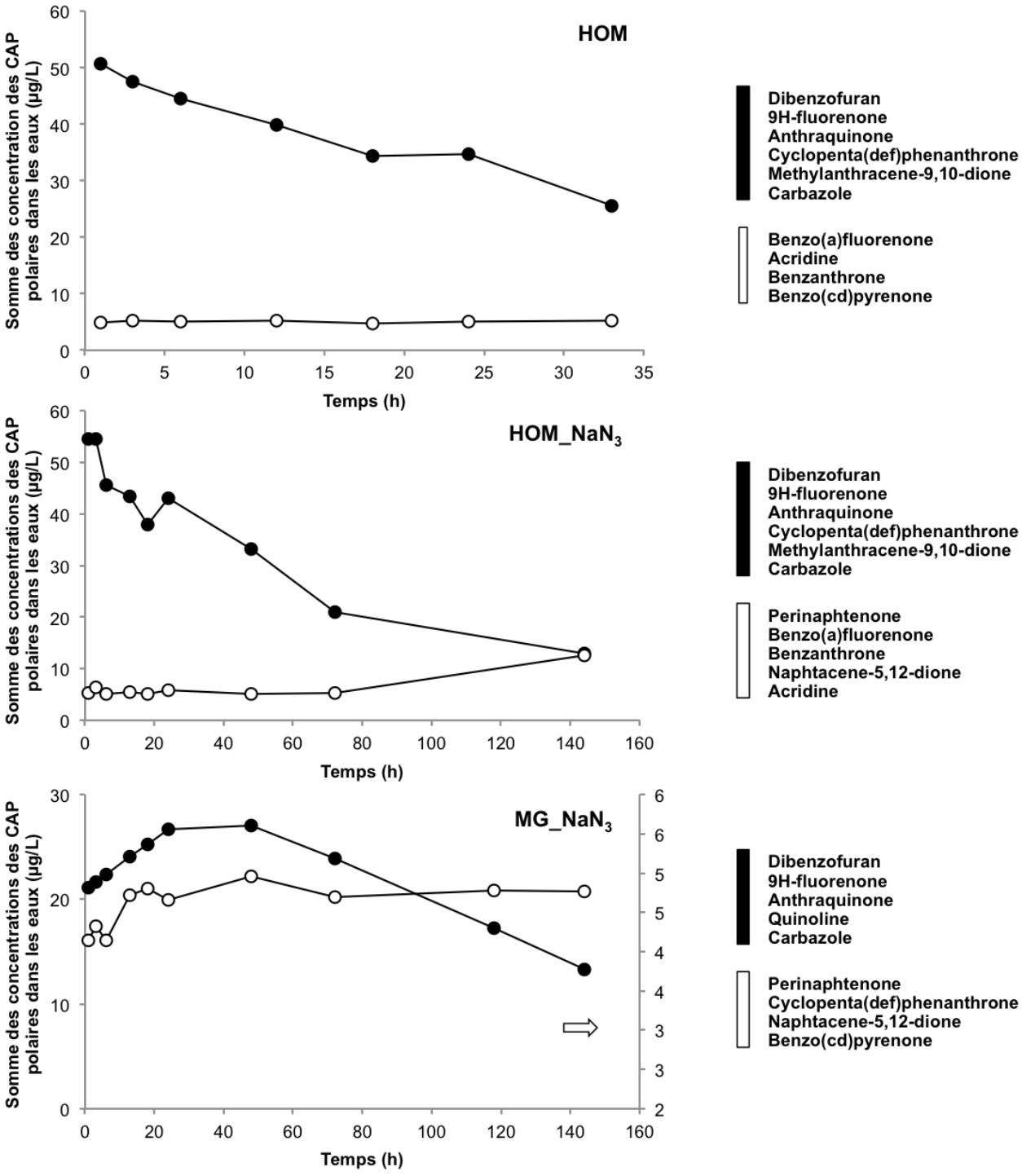


Figure 3- 3 : Evolution de la teneur en CAP polaires (11 CAP-O et 4 CAP-N) des lixiviats au cours de la cinétique de mobilisation pour les terres HOM et MG avec et sans azoture de sodium (NaN3).). Les CAP non reportés sur cette figure ont été mobilisés dans les eaux à des concentrations inférieures à la limite de quantification (0,8 µg/L)

2.2. Cinétique de mobilisation des CAP dans les eaux (avec bactéricide)

2.2.1. Protocole expérimental

Dans un second temps, une cinétique de mobilisation des CAP (16 HAP US EPA, 11 CAP-O et 4 CAP-N) dans l'eau a été réalisée avec ajout d'un bactéricide, dans des conditions contrôlées de température et sur une période plus longue. Les conditions sont les suivantes :

- Terre de cokerie de Homécourt (HOM) et terre de cokerie de Lorraine (MG)
- Rapport liquide/solide L/S=10 (50 g de terre et 500 mL de solution aqueuse)
- Bactéricide : Azoture de sodium (200 mg/L)
- Chambre thermostatée à 28 °C
- Agitation à retournement à une vitesse de 10 tours/minute
- Temps (heure) : 1, 3, 6, 13, 18, 24, 48, 72 et 144.

Pour chaque durée de lixiviation, un flacon est préparé. Quand le temps de lixiviation est atteint, il est récupéré, des mesures de pH, de conductivité et de teneur en COD ainsi qu'une quantification des CAP sont effectuées sur les lixiviats obtenus après centrifugation du mélange terre/eau (5 minutes à 2500 G) et filtration sur filtre en fibre de verre (0,7 µm, GFF).

2.2.2. Résultats

Le pH des eaux reste contant sur les 144 h de cinétique pour la terre HOM (8,1) et pour la terre MG (8,0) (Figure 3- 1). La conductivité des lixiviats présente une augmentation continue dans le cas de la terre HOM et une augmentation jusque 13 h suivie d'une stabilisation dans le cas de la terre MG (Figure 3- 1). La teneur en COD initialement élevée (8,8 et 13,8 mg/L respectivement pour HOM et MG) augmente dans les lixiviats jusqu'à 24 h (HOM) et 48 h (MG) et se stabilise jusque 144 h. Une légère baisse du COD est observée à 48 et 72 h pour la terre HOM.

Par rapport à la terre HOM, les CAP mobilisés de la terre MG présentent une concentration 1,5 et 1,4 fois inférieure respectivement pour les HAP et les CAP polaires. Les trois comportements distincts observés lors de la première cinétique (sans bactéricide) sont également observés dans les conditions de lixiviation avec azoture de sodium (Figure 3- 2 et Figure 3- 3).

Terre HOM : La concentration des HAP légers (de 2 à 3 cycles) diminue jusqu'à 48 h puis se stabilise. La diminution de la concentration des HAP légers observée est néanmoins inférieure à celle observée en absence d'azoture de sodium (cf. 2.1.2) (de 39 à 27 µg/L, soit 31 % de diminution au bout de 48 h avec azoture de sodium contre 80 % au bout de 35 h sans azoture de sodium). En revanche, la concentration des CAP polaires légers (2 à 3 cycles) ne cesse de diminuer tout au long des 144 h d'expérience. Au bout de 48 h, la concentration des CAP polaires légers a diminué de 39 % (contre 49 % sans azoture de sodium au bout de 35 h). La concentration des HAP lourds (4 à 6 cycles), de l'acénaphthène et de l'acénaphtylène présente une augmentation jusque 24 h suivie d'une diminution jusque 72 h alors que les CAP intermédiaires (3 à 4 cycles) présentent une concentration constante jusque 72 h. Après 144 h, une forte augmentation de la mobilisation des HAP intermédiaires (+ 332 %) et lourds (+ 706 %) est observée alors qu'une augmentation plus modérée est observée pour les HAP légers (+ 25 %) et les CAP polaires intermédiaires (+ 144 %).

Terre MG : Les composés lourds (HAP à partir de 4 cycles) sont mobilisés dans des concentrations inférieures à la limite de quantification. Parmi les composés mobilisés, une augmentation de la concentration des HAP et des CAP polaires dans les eaux est observée jusque 24 h quelque soit leur poids moléculaire. Seule la concentration de l'acenaphthylene diminue progressivement au cours de la cinétique. La concentration du naphtalène chute après 24 h et devient nulle à partir de 72 h. Suite à l'augmentation de la concentration des HAP et CAP polaires intermédiaires (3 à 5 cycles) jusque 24 h, leur concentration se stabilise jusqu'à la fin (144 h). Dans le cas des CAP polaires légers (2 à 3 cycles), leur concentration augmente puis se stabilise entre 24 et 48 h avant de diminuer jusque 144 h (51 % de diminution).

2.2.3. Discussion

L'ajout d'azoture de sodium permet de limiter la biodégradation des CAP légers dans le cas de la terre HOM. Cependant, son efficacité n'est pas totale puisqu'une partie des CAP est malgré tout dégradée. Dans le cas de la terre MG, une diminution de la concentration dans les eaux n'est observée que pour le naphtalène et les CAP polaires légers, et cette diminution n'intervient qu'au bout de 24 h pour le naphtalène et 48 h pour les CAP polaires légers. Il semblerait qu'une biodégradation des HAP légers ne s'opère donc pas ou de façon limitée dans le cas de la terre MG. La diminution de la concentration des CAP polaires pourrait être attribuée à la modification des conditions oxydo-réductrices du milieu. En effet, la diminution de la concentration en oxygène en réacteur fermé au cours du temps pourrait induire des conditions réductrices à partir de 48 h. En conditions réductrices, une biodégradation anaérobie pourrait se mettre en place (Rouez, 2008), réduisant la

concentration des CAP polaires, alors accepteurs d'électrons. La croissance des organismes anaérobie plus lente que leurs homologues aérobie (Widdel et al., 2010) pourrait alors expliquer leur effet à partir de 48 h.

Il est de plus à noter que dans le cas de la terre HOM, l'apparition de flocs en suspension observée dans le lixiviat à 144h de cinétique laisse à penser à une mobilisation des CAP en association avec des colloïdes. La forte augmentation de la concentration des CAP à 144 h constituerait donc un artefact de manipulation causée par une désagrégation des particules de sol sous l'effet de l'agitation prolongée.

2.3. Conclusion et validation du protocole

Les résultats des essais préliminaires de cinétique ont permis de mettre en évidence différentes tendances en termes de mobilisation des CAP. Tout d'abord, le nombre de cycles aromatiques constituants les composés contrôle leur cinétique de mobilisation dans l'eau. Lorsque les HAP de haut poids moléculaire sont mobilisés (cas de la terre HOM), ceux-ci présentent une cinétique plus lente de mobilisation dans les eaux. A la différence, les CAP de plus faible poids moléculaire sont mobilisés plus rapidement et sont susceptibles d'être dégradés au cours du temps par des organismes aérobie ou anaérobie, les CAP polaires tout autant que les HAP. Par ailleurs pour des durées de lixiviation très longues (1 semaine), l'intégrité des terres semble être affectée (formation de flocs) compte tenue d'une agitation intense non cohérente avec les processus naturels qui peuvent avoir lieu *in situ*.

L'ensemble des résultats issus de ces essais préliminaires de cinétique nous a donc conduit à sélectionner **24 heures** comme temps de référence pour les futurs essais de lixiviation et à ajouter de l'azoture de sodium pour limiter la biodégradation des CAP au cours du temps. Cette durée de 24 heures est un compromis satisfaisant pour permettre aux CAP de poids moléculaire élevé d'atteindre un équilibre tout en limitant les effets secondaires non souhaités (dégradation).

3. SELECTION DES PARAMETRES ET CONDITIONS OPERATOIRES

La durée de lixiviation définie (24 heures), les travaux ont consisté ensuite à étudier l'influence de certains paramètres physico-chimiques clés sur la mobilisation des CAP. Pour cela, un plan d'expériences a été réalisé afin de permettre l'identification des facteurs clés contrôlant la mobilisation des CAP en minimisant le nombre d'expériences. Un plan d'expériences a été effectué sur les deux terres de cokerie sélectionnées (HOM et MG) après une sélection judicieuse des paramètres à évaluer et des conditions opératoires de l'expérience.

Les paramètres majeurs identifiés lors de la synthèse bibliographique (chapitre 1) pour leur influence sur la mobilisation des HAP dans les eaux sont : la disponibilité des CAP, la température, les conditions de force ionique, le pH. Les conditions opératoires choisies pour réaliser le plan d'expériences sont discutées ci-après.

Le pH et la force ionique : Dans un premier temps, des tests préliminaires ont été réalisés afin de pouvoir fixer dans le cadre de notre plan d'expériences, à la fois une valeur de pH et une valeur de force ionique des eaux de lixiviation. Pour ce faire, des solutions tampon ont été utilisées. Cependant, compte tenu du fort pouvoir tampon des terres (pH tamponné à 8 ou 9 respectivement pour la terre MG et la terre HOM en lien avec la teneur en carbonates), ces tests ont montré que seule une solution tampon fortement concentrée en sels permettait d'imposer le pH souhaité. Cependant, travailler avec de telles concentrations en sels (pour fixer le pH) rend impossible l'exécution simultanée d'expériences à forces ioniques variées et donc la mise en œuvre du plan d'expériences (nécessité de variables indépendantes). Par ailleurs, pour diminuer le pH, il est nécessaire d'utiliser une quantité importante d'acide qui induit une solubilisation des carbonates et modifie par conséquent la nature des terres. **Suite à ces essais préliminaires, il a donc été décidé de retirer la variable pH du plan d'expériences.**

L'effet de la force ionique, étudié à travers la mesure de la conductivité des eaux, est suivi sur une plage allant (i) des conductivités des eaux de lixiviation « naturelles » des terres sans ajout de sels mesurées lors des essais précédents de cinétique (environ 500 µS/cm et 2000 µS/cm, respectivement pour les terres de cokerie HOM et MG), et (ii) aux conductivités des eaux de lixiviation pouvant être atteintes en conditions réelles sur site. Pour notre cas d'étude, nous nous sommes basés sur les résultats de conductivités d'eaux ayant percolé au travers d'une colonne lysimétrique contenant de la terre de cokerie de Homécourt mise en place sur la plateforme du GISFI en février 2008. Entre 2009 et 2010, la conductivité des eaux de percolation avoisine 6000 µS/cm et diminue ensuite progressivement jusqu'en 2014 (derniers relevés) jusqu'à 3000 µS/cm (Hanser, 2015). La valeur haute retenue pour notre

étude de l'effet de la force ionique est de 6000 µS/cm. Celle-ci sera atteinte au cours des essais de lixiviation par ajout d'une solution de chlorure de calcium ($CaCl_2$).

Dans le cadre du plan d'expériences, les essais de lixiviation sont réalisés en conditions abiotiques. L'ajout d'un bactéricide (azoture de sodium) contribue aux valeurs de la force ionique des eaux de lixiviation (environ 300 µS/cm). Cette contribution sera prise en compte pour toutes les modalités du plan d'expériences.

La température : Dans le but d'obtenir des réponses contrastées lors des essais de lixiviation, les températures choisies pour la mise en œuvre du plan d'expériences sont 3°C pour la valeur basse (valeur hivernale pour un sol en surface), 28°C (valeur estivale pour un sol en surface) pour la valeur haute et 16°C pour la valeur intermédiaire. Ces températures sont dans la gamme de températures communément utilisées dans la littérature.

La disponibilité de la pollution : Pour mieux appréhender l'influence éventuelle du phénomène de vieillissement de la pollution (affectant les sols des anciennes friches industrielles) sur la mobilisation des CAP, un protocole d'augmentation de la disponibilité de la pollution a été utilisé (Biache et al., 2015; Usman et al., 2016). Celui-ci consiste à préchauffer la terre brute, préalablement tamisée (2 mm) et lyophilisée, à 100°C pendant 5 jours sous atmosphère inerte (argon). Cette atmosphère inerte permet de s'affranchir des réactions d'oxydation de la matière organique par l'oxygène de l'air sous l'effet de la température.

Les essais de lixiviation dans le cadre du plan d'expériences sont donc réalisés avec la terre initiale (sans pré-chauffage, équivalent à une faible disponibilité) pour la valeur basse et la terre préchauffée à 100°C pour la valeur haute (forte disponibilité). Différentes façons de mesurer la disponibilité existent (extraction douce au butanol, résine Tenax, incubation, oxydation chimique (Biache et al., 2015)) mais les valeurs absolues ne sont pas identiques et il est difficile de pouvoir donner une valeur précise de la disponibilité. C'est pourquoi, sur ce paramètre, nous resterons sur un descriptif relatif (forte, intermédiaire et faible disponibilité).

A ces 8 essais de lixiviation inclus dans le plan, 3 essais supplémentaires, correspondant aux 3 points au centre du plan d'expériences (conditions intermédiaires) sont réalisés dans des conditions intermédiaires (Table 3- 1) afin de définir la variabilité attendue sur l'ensemble du plan d'expériences. L'ensemble de ces expériences en batch implique 11 essais de lixiviation par terre (22 essais de lixiviation pour les deux terres) récapitulés dans la Table 3- 1.

Table 3- 1 : Conditions opératoires et descriptif des conditions expérimentales des essais de lixiviation du plan d'expériences

Essais	Température	Force ionique (conductivité)	Disponibilité
1	0	0	0
2	0	0	0
3	0	0	0
4	+1	+1	+1
5	+1	+1	-1
6	+1	-1	+1
7	+1	-1	-1
8	-1	+1	+1
9	-1	+1	-1
10	-1	-1	+1
11	-1	-1	-1
Niveau -1	3°C	500 µS/cm (HOM) 2000 µS/cm (MG)	Terre non préchauffée
Niveau +1	28°C	6000 µS/cm	Terre préchauffée
Niveau 0	16°C	3250 µS/cm (HOM) 4000 µS/cm (MG)	1/2 terre non préchauffée + 1/2 terre préchauffée

Les résultats de l'influence des paramètres physico-chimiques sur la mobilisation des CAP dans les eaux sont présentés sous la forme d'un article scientifique qui sera prochainement soumis au journal international *Water Research*.

AGING AS THE MAIN FACTOR CONTROLLING PAH AND POLAR PACS (O-PACS AND N-PACS) RELEASE MECHANISM IN HISTORICALLY COAL-TAR CONTAMINATED SOILS

Abstract

In industrial sites historically contaminated by coal tar (abandoned coking and manufactured-gas plants), other families of organic pollutants than the 16 PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) classified by the US EPA can occur and induce a risk for groundwater resources. Thus, polar PACs (polycyclic aromatic compounds), especially oxygenated and nitrogenated PACs (O-PACs and N-PACs), are present in the initial pollution or can also be generated over time (i. e. O-PACS). Moreover, their aqueous solubility is much greater than those of the PAHs. For these reasons, we need to increase our knowledge on polar PACs in order to better predict their behavior and the potential risk on site. Batch leaching tests were carried out under various conditions of temperature, ionic strength and availability of pollutants to determine the mechanisms and key parameters controlling their release. The results show a release of low molecular weight PAHs and polar PACs mainly by dissolution, while higher molecular weight PAHs are mainly released in association to colloids. Aging mainly controls the former mechanism and ionic strength mainly controls the latter one. Temperature increases both dissolution and colloidal mobilization. The Raoult law predicts the equilibrium concentration at high availability level but a deviation occurs at low availability. This is mainly due to limitation of the PAC diffusion within coal tar particles with aging. The most soluble PAC (especially polar PACs) behavior is the most sensitive to aging. For better prediction of the behavior of PACs in soils and water resources management, aging needs to be taken into account.

4. INTRODUCTION

In Europe, between the 18th and 20th centuries, coal was the main source of energy. In order to manage the increase in energy needs, thousands of coking and manufactured-gas plants were built for coke (combustible for steel industries) and for gas production respectively. During the 20th century, the progressive transition from coal to petroleum and natural gas induced the dismantling or the abandonment of these industrial sites. Nowadays, due to these past coal transformation activities, about 200 000 sites have been diagnosed as polluted by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Europe (European Environment Agency, 2012). Due to their toxicity, mutagenic and carcinogenic potential, 16 PAHs have been listed as priority pollutants by the US Environmental Protection Agency (US EPA). These 16 PAHs are the only organic pollutants derived from coal transformation which are under regulation and by consequence measured for site diagnosis or monitored during remediation treatment. However, others families of organic pollutants, especially polar PACs such as oxygenated and nitrogenated polycyclic aromatic compounds (O-PACs and N-PACs), occur on these industrial sites and could induce a risk for superficial and groundwater resources. O-PACs and N-PACs occur in the initial pollution (coal tars) associated to PAHs (Biache et al., 2013; Lundstedt et al., 2006, 2007) but can also be produced (especially O-PACs) during remediation treatments (Lundstedt et al., 2007) or over time during natural attenuation (biotic or abiotic processes) (Biache et al., 2011; Cajthaml et al., 2002; Haritash and Kaushik, 2009; Lundstedt et al., 2007; Wilcke et al., 2014b; Wischmann and Steinhart, 1997). Recent studies revealed that O-PACs and N-PACs can be as toxic or even more toxic than corresponding parent PAHs (Durant et al., 1996; Lübcke-von Varel et al., 2011; Umbuzeiro et al., 2008; Wincent et al., 2015). Moreover, due to their higher solubility and lower lipophilicity compared to PAHs (Lundstedt et al., 2007; Musa Bandowe et al., 2010, 2011; Weigand et al., 2002; Wilcke et al., 2014a), polar PACs are leached in higher proportion (Lundstedt et al., 2007; Schlanges et al., 2008) and mainly as dissolved form (Lundstedt et al., 2007; Musa Bandowe et al., 2011). As a matter of fact, these polar PACs can be found downstream in the aquifer while PAHs are only detected near the source on the tar-contaminated site (Schlanges et al., 2008). For all these reasons, O-PACs and N-PACs are organic pollutants of concern and imply (i) to increase our knowledge on mechanisms involved in their release into water especially by comparison to PAHs and (ii) to better predict their behavior and fate on contaminated sites.

Based on the sole knowledge of PAHs, two main mechanisms are involved in the release of contaminants from coal tar polluted soil into water: (i) PAC dissolution from coal tars and (ii) PAC desorption from the contaminated soil matrixes (mineral or organic constituents). These two mechanisms can be influenced by several environmental factors such as temperature, ionic strength, pH, concentration and nature of dissolved organic matter (DOM) and time. Temperature affects PAH mobilization by increasing (i) their solubility in water (Feitkenhauer and Märkl, 2003; Reza et al., 2002; Reza and Trejo, 2004; Schwarzenbach et al., 2002; Viamajala et al., 2007), and (ii) the diffusion of the contaminants into coal-tar particles (Benhabib et al., 2006; Mahjoub et al., 2000) or in the pores of soil particles (Feitkenhauer and Märkl, 2003). The increase in temperature can lead to a higher PAH mass transfer to water and generally enhanced desorption (Cornelissen et al., 1997b; Enell et al., 2005; Piatt et al., 1996; ten Hulscher and Cornelissen, 1996) and dissolution processes (Benhabib et al., 2006; Mahjoub et al., 2000). On the contrary, ionic strength tends to decrease PAH solubility (Schwarzenbach, 1993), PAH dissolution (Mahjoub et al., 2000) and desorption processes (Lamichhane et al., 2016; Ongley, 1993). In addition ionic strength and pH play an important role in controlling colloids mobilization and DOM amount and structure in water (Marschner, 1998; Murphy et al., 1994; Ryan and Elimelech, 1996). These fractions are known to be carrier and facilitator phases for PAH mobilization and transport in water (Herbert et al., 1993; Marschner, 1998). pH has only an indirect effect on PAH release as it has no or limited effect on neutral organic compounds such as PAHs, especially on their dissolution and sorption (Lamichhane et al., 2016; Mahjoub et al., 2000). Another major parameter not often discussed in the literature controlling PAH mobilization into water is time (or age of the contamination). With time, the availability of the contaminants is gradually reduced, decreasing the PAH release from soil to water (Alexander, 2000; Duan et al., 2015; Hatzinger and Alexander, 1995; Luthy et al., 1993; Semple et al., 2003). This phenomenon, known as “aging”, is an important parameter to take into account, especially in historically industrial contaminated site.

In literature, many studies discuss these different parameters in order to describe and predict PAH behavior in contaminated soils. However, industrial soils (coking plant, manufactured-gas plant…) are characterized by the predominance of anthropogenic organic matter (absence or limited content of natural recent carbon (Pernot et al., 2013). As a matter of fact, industrial soil properties differ from natural (agricultural, forest…). In addition, most of the studies are performed on natural laboratory-spiked soils or sediments (Abu and Smith, 2006; Cornelissen et al., 1997a; Hwang and Cutright, 2004; Johnson et al., 2001; Karickhoff et al., 1979; Kleineidam et al., 2004; White and Pignatello, 1999) or on fresh pollution (coal tar) (Endo et al., 2008; Lee et al., 1992b, 1992a; Mukherji et al., 1997) and may not be

representative of historically contaminated soils subjected to aging processes (Arp et al., 2014; Luthy et al., 1993; ter Laak et al., 2006). Furthermore, to our knowledge, no study has been published on the parameters affecting O-PAC and N-PAC water release.

The purpose of the present study is to improve our knowledge (i) on the parameters influencing O-PAC and N-PAC release from soil to water and (ii) on the mechanisms involved. Two industrial soils, sampled on coking plant sites were used to perform 24 h batch leaching tests according to a design of experiments (DOE) with three parameters (i) temperature, (ii) ionic strength and (iii) age of the contamination (or level of availability). The pH was not considered in the DOE as the two coking plant soils presented a strong buffering capacity (pH could not be set without affecting the ionic strength values). After carrying out the batch leaching tests, the soil-water mixture was separated and the leachates were analyzed by GC-MS after a solid phase extraction (SPE) to determine the water concentration at equilibrium of the 16 US EPA PAHs, but also 11 O-PACs and 5 N-PACs. The differences in the two family behaviors were studied and the water release mechanisms were investigated.

5. MATERIALS AND METHODS

5.1. Soil samples

The PAC polluted soils were sampled from two former coking plants in Lorraine (France): H (Homécourt) and MG (confidential industrial site). H coking plant was in operation from 1922 to 1981 and MG coking plant for about 60 years, the pollution having thus aged over periods from 30 to 100 years. After sampling, the soils were air-dried, sieved at 2 mm and then freeze-dried. The chemical (pH, carbonate and total organic carbon contents) and physical (texture) characteristics (Laboratoire d'Analyse des Sols, INRA, Arras, France) as well as mineral and maceral compositions (Weatherford Laboratories, Shenandoah, TX, USA) were determined for both soils (Table 3- 2).

5.2. Thermal treatment

A thermal treatment was applied on the two soils in order to increase the pollution availability without modification of the other main compartments (mineral fraction and insoluble organic matter) (Biache et al., 2015; Usman et al., 2016). The soils were pre-heated at 100 °C for 5 days in 2 L-Schott bottles hermetically closed under inert atmosphere (Ar) to prevent from air oxidation reaction. Analyses were performed on the initial and preheated soils in order to determine if the thermal treatment affected the PAC content and distribution.

Table 3- 2: Grain texture, agronomic parameters and maceral and mineral composition of the two coking plant soils (H and MG)

	H soil	MG soil
Grain texture (without decarbonation)		
Clay (< 2 µm) (g/kg)	96	55
Fine silt (2-20 µm) (g/kg)	138	114
Coarse silt (20-50 µm) (g/kg)	83	94
Fine sand (50-200 µm) (g/kg)	134	190
Coarse sand (200-2000 µm) (g/kg)	549	547
Agronomic parameters		
pH (water)	8.8	7.8
Total carbon (g/kg)	150	95
Organic carbon (g/kg)	110	85
Total $CaCO_3$ (g/kg)	329	80
Phosphorus P_2O_5 (g/kg)	-	0.049
Total nitrogen (g/kg)	1.82	1.55
Maceral and mineral composition		
Organic matter (% vol)	26.6	21.1
Anthropogenic	26.0	20.8
Coal	9.3	6.9
Coke and char	12.1	12.1
Tar and pitch	4.6	1.7
Natural	0.6	0.3
Mineral matter (% vol)	73.4	78.9
Anthropogenic (fly ash/botton ash)	15.8	19.9
Sedimentary	57.6	58.9

5.3. Batch leaching test

In a 500-mL Schott bottle, 50 g of soil were added to 500 mL water solution (liquid/solid ratio of 10) prepared using deionized water (ELGA PURELAB Option-Q) added with sodium azide (NaN_3, 200 mg/L) to inhibit biological activity and prevent PAC biodegradation. The soil-water mixture was shaken in dark conditions with a rotary-shaker (Heidolph, Reax 20) at 10 rpm during 24 hours (NF ISO 18772). After 24 hours, the soil-water mixture was pre-separated by centrifugation during 5 minutes at 2500 G. The leachate was then filtered by vacuum filtration on a 0.70 µm pore size glass microfiber filter (Grade GF/F, Whatman). 20 mL of the leachate were kept for dissolved organic carbon (DOC) measurement and the remaining volume (around 400 mL) was extracted by solid phase extraction (SPE) for PAC quantification.

5.4. Experimental design

A design of experiment with three parameters and two levels was set up in order to study the influence of each parameter and interactions between them on PAC release from soil to water. The three parameters investigated were temperature (3°C (t) – 28°C (T)), ionic strength evaluated by Electrical Conductivity (EC) (500 µS/cm (s) – 5600 µS/cm (S) for H soil and 2000 µS/cm (s) – 5600 µS/cm (S) for MG soil) and PAC availability (initial (a) or high availability (A) after preheated treatment). The high level of ionic strength was chosen to match the ionic strength values found on field samples, mainly due the high sulfate content in the soils. The experimental conditions were reached by performing the batch leaching tests in temperature-controlled chamber, by adding a $CaCl_2$ water solution to the initial NaN_3 water solution used for the batch leaching tests to modify the ionic strength and with either the initial soil (low availability) or the preheated soil (high availability). The different conditions of the DOE are reported in Table 3- 3.

In order to evaluate the repeatability of the batch leaching tests and measurements during the DOE, three replicates were carried out with intermediate conditions (central points of the DOE). Thus, three batch leaching tests were performed at 16°C, adding a $CaCl_2$ water solution to the initial NaN_3 water solution to reach an intermediate value of EC (3050 and 3800 µS/cm for H and MG soils respectively) and mixing the initial and pre-heated soils (ratio 1:1m:m).

Table 3- 3: Batch leaching test conditions of temperature (T and t), ionic strength (S and s) (EC - Electrical Conductivity) and availability (A and a) level used for the design of experiments with H and MG soils. DOC, PAH, O-PAC and N-PAC concentrations of the leachates. Σ 16 PAHs: Sum of the concentrations of the 16 PAHs listed by the US-EPA as priority pollutants. Σ 15 PAHs: Σ 16 PAHs except naphthalene. LMW-PAHs: Sum of low molecular weight (high solubility) PAH concentrations (acenaphthylene to pyrene). HMW-PAHs: Sum of low molecular weight (low solubility) PAH concentrations (benzo(a)anthracene to benzo(ghi)perylène). Σ 11 O-PACs: Sum of the concentrations of the 11 O-PACs considered in this study. Σ 5 N-PACs: Sum of the concentrations of the 5 N-PACs considered in this study. RSD: Relative Standard Deviations calculated from the results of the three replicates.

DOE	T (°C)	Final EC (µS/cm)	A (%)	pH	DOC (mg/L)	Σ 16 PAHs (µg/L)	Σ 15 PAHs (µg/L)	LMW-PAHs (µg/L)	HMW-PAHs (µg/L)	Σ 11 OPACs (µg/L)	Σ 5 NPACs (µg/L)
H-R1	16	3035	50	8.5	18.5	226.8	161.8	157.4	4.4	183.3	45.0
H-R2	16	3052	50	8.5	18.3	247.1	178.7	174.1	4.7	211.4	44.9
H-R3	16	3015	50	8.5	17.9	205.9	155.1	150.5	4.5	173.2	44.3
H-AST	28(T)	5740(S)	100(A)	8.0	32.2	235.6	180.3	176.4	3.9	222.1	73.2
H-aST	28(T)	5580(S)	0(a)	8.0	10.7	64.9	59.9	57.4	2.5	72.0	14.6
H-AsT	28(T)	556(s)	100(A)	8.6	37.0	245.8	185.3	175.9	9.4	208.5	72.5
H-asT	28(T)	532(s)	0(a)	8.8	14.4	82.7	77.9	61.7	16.2	69.8	14.2
H-ASt	3(t)	5544(S)	100(A)	8.5	24.8	241.1	156.4	153.0	3.4	183.8	60.8
H-aSt	3(t)	5550(S)	0(a)	8.6	7.2	53.9	49.0	47.0	2.0	64.3	11.8
H-Ast	3(t)	496(s)	100(A)	9.3	29.7	222.2	169.5	161.3	8.2	181.9	60.6
H-ast	3(t)	487(s)	0(a)	9.2	10.7	69.2	66.8	58.2	8.6	71.8	12.2
RDS (%)	0	1	0	0	2	10	8	9	4	12	1
MG-R1	16	3700	50	8.1	29.0	116.7	97.6	95.8	1.8	85.2	23.3
MG-R2	16	3657	50	8.0	27.2	133.6	104.5	102.6	1.9	95.5	24.9
MG-R3	16	3688	50	8.1	27.1	129.3	103.0	101.4	1.6	92.8	24.7
MG-AST	28(T)	5960(S)	100(A)	7.6	50.1	205.0	156.9	154.9	2.0	165.3	55.2
MG-aST	28(T)	5800(S)	0(a)	7.4	17.0	47.1	38.3	37.4	0.9	34.8	8.6
MG-AsT	28(T)	2105(s)	100(A)	7.7	50.8	276.9	188.2	186.0	2.2	192.0	64.0
MG-asT	28(T)	2042(s)	0(a)	7.8	19.2	47.4	36.4	35.4	1.0	31.8	7.8
MG-Ast	3(t)	5635(S)	100(A)	8.4	37.2	192.6	124.4	122.8	1.6	124.3	46.9
MG-aSt	3(t)	5680(S)	0(a)	8.2	12.2	34.3	28.7	28.4	0.3	25.3	4.9
MG-Ast	3(t)	2039(s)	100(A)	8.3	39.0	214.0	139.0	137.5	1.5	139.6	43.6
MG-ast	3(t)	1995(s)	0(a)	8.2	13.2	35.4	29.9	29.4	0.5	25.5	5.5
RDS (%)	0	1	0	1	4	8	4	4	10	7	4

5.5. Analytical techniques

5.5.1. pH and Electrical Conductivity

Before separating the leachates from the soils by centrifugation, pH and EC were measured using a multi-probes pH-EC-meter (HANNA HI 255).

5.5.2. Dissolved organic carbon measurements

The DOC was measured on the leachates within maximum 24 hours after the experiment. The measurements were performed by a TOC-V CSH analyzer (Shimadzu) according to a catalytic combustion oxidation method carried out at 680 °C. The DOC results were normalized by the mass of the soil leached.

5.5.3. Organic matter extraction for PAC quantification in soils

For each soil, the organic matter was extracted using an Accelerated Solvent Extraction instrument (ASE 350, Dionex). 2 g of soil were extracted with dichloromethane at 130 °C and 100 bars for two cycles of 5 minutes. Sodium sulfate and copper powder were added in the stainless steel cells before the extraction in order to remove the potential residual water and the molecular sulfur from the organic extract. The organic extract was then adjusted to 20 mL with dichloromethane. A 80 µL aliquot was used for GC-MS analysis and another aliquot of 3 mL was transferred in a pre-weighted vial and was weighted again after total evaporation of the solvent under a nitrogen gas stream in order to determine the Extractable Organic Matter (EOM) content.

5.5.4. PAC extraction from the leachates

In order to quantify the PAC leached from the soils during the different batch leaching tests, the leachates were extracted by SPE using Oasis HLB cartridges (200 mg, 6 mL, Waters). Before extraction, the SPE cartridges were conditioned with the following solvents: dichloromethane: ethyl acetate (v:v ; 8:2), methanol and deionized water. After addition of 100 µL of 6 deuterated surrogates ([$^2H_8$]dibenzofuran, [$^2H_{10}$]fluorene, [$^2H_{10}$]anthracene, [$^2H_8$]anthraquinone, [$^2H_{10}$]fluoranthene, and [$^2H_{12}$]benzo[ghi]perylene, supplied by CIL Cluzeau) at 24 µg/mL in the leachates, they were eluted through the SPE cartridges at a flow rate of 10 mL/min. The SPE cartridges were air-dried and the PACs were eluted three times with 4 mL dichloromethane: ethyl acetate (v:v ; 8:2). After solvent evaporation under a gentle nitrogen gas stream, eluted compounds were concentrated to 1 mL of dichloromethane for GC-MS analysis. Recoveries of the surrogates were determined after each SPE extraction and each analytical result was corrected with the corresponding recovery rate.

5.5.5. PAC quantification

PAC quantification (in soils or leachates) is carried out using internal calibration. An internal deuterated PAC standard mixture ([$^2H_8$]naphthalene, [$^2H_7$]Quinoline, [$^2H_{10}$]acenaphthene, [$^2H_8$]fluorenone, [$^2H_{10}$]phenanthrene, [$^2H_{10}$]pyrene, [$^2H_{12}$]chrysene and [$^2H_{12}$]perylene, supplied by CIL Cluzeau; final amount and concentration respectively 20 µL at 12 mg/mL) was added to the organic extract (obtained from soil or leachate) before analysis using GC-MS. The instrument was calibrated using internal calibration method for 16 PAHs, 11 O-PACs and 5 N-PACs at 12 different concentrations (low calibration level: 0.024, 0.048, 0.06, 0.12, 0.18 and 0.3 µg/mL; high calibration level: 0.3, 0.6, 1.5, 3, 6 and 9,6 µg/mL; deuterated internal standard: 2.4 µg/mL). The two calibration levels were verified with control standard analysis (at 0.06 and 3 µg/mL) every 10 samples and a deviation lower than 20% was accepted. Experimental and analytical blanks are also monitored regularly to assess external contamination. Analyses were performed on an Agilent Technologies 7820A gas chromatograph equipped with a silica DB5-MS column (60 m × 0.25 mm id × 0.25 µm film thickness) coupled to an Agilent Technologies 5975 inert mass spectrometer operating in single-ion monitoring (SIM) mode. The oven temperature was programmed as follows: 70 °C (held 2 minutes) to 130 °C at 15 °C min^{-1}, then 130 to 315 °C at 4 °C min^{-1}, and then 315 °C (held 25 min). The carrier gas was helium at 1.5 $mL.min^{-1}$ constant flow. The injection was set in splitless mode at 300°C.

5.5.6. Soil specific area

The specific area of the soil was determined before and after the thermal treatment (Belsorp-mini II, BELJAPAN Inc). Prior adsorption, the samples were degassed at 30°C under vacuum. The conventional B.E.T method was then performed to complete step-by-step volumetric adsorption-desorption cycles of nitrogen gas at 77K. The soil specific area was calculated according to AFNOR NF X 11-621.

6. RESULTS

6.1. Initial soil characteristics

The textures of the two soils used (Table 3- 2) were characterized by high sand (> 68%) and low clay (< 9.6%) contents and belonged to the sandy loam and loamy sand classes for H and MG soils respectively according to the FAO guideline for soil description (Food and Agriculture Organization of the United Nations 2006). The pH values were high (8.8 and 7.8 in H and MG soils respectively) in relation to the elevated carbonate content (especially in H soil) (Table 3- 2). They also exhibited a high TOC content (11.0 and 8.5% in H and MG soils respectively). In addition, the mineral and maceral compositions determined by particle counts revealed the predominance of anthropogenic organic matter (coal, coke and coal tar) whereas the natural organic matter (NOM) was almost absent (less than 1%). These characteristics are typical of industrial soils from coking plant (Pernot et al., 2013), making them clearly different from natural soils (forest, agricultural…).

The EOM content was higher in H soil compared to MG soil (21.4 and 14.3 g/kg respectively) and represented nearly 20% of the TOC in the two soils (Table 3- 4). The soils also differed from their PAC content, H soil being 2.6, 2.3 and 1.7 times more concentrated than MG soil for the 16 PAHs, 11 O-PACs and 5 N-PACs respectively. However, the proportion of polar PACs compared to total dosed PACs was equivalent in the two soils (12-13% of O-PACs and 1-2% of N-PACs) (Table 3- 4). In addition, the PAC molecular distribution of the two soils was characterized by the predominance of (i) 3-4 ring PAHs (from fluoranthene to chrysene in H soil and from phenanthrene to chrysene in MG soil), (ii) 3 O-PACs (benzo(a)fluorenone, benzanthrone and benzo(cd)pyrenone in H soil and dibenzofuran, 9H-fluorenone and benzo(a)fluorenone in MG soil) among the 11 O-PACs analyzed and (iii) 2 N-PACs (carbazole and benzo(c)acridine) among the 5 N-PACs analyzed.

6.2. Preheated soil characteristics

The thermal pretreatment performed to increase the availability of the pollutants (Biache et al., 2015; Usman et al., 2016) neither affected the EOM content nor the 16 PAH and N-PAC contents and their respective distribution in the two soils. An increase (~30%) in the O-PAC content was observed (from 333 to 442 mg/kg and 148 to 196 mg/kg for H and MG soils respectively). The most affected O-PACs were 9H-fluorenone, benzo(a)fluorenone and benzoanthracenedione but their distributions were not modified. When heated, the higher O-PAC content could be an evidence of a limited air oxidation of the PAHs into O-PACs (Biache et al., 2011; Faure, 2003; Hanser et al., 2015) in spite of the use of an inert atmosphere during the preheating treatment. Nevertheless, the O-PAC proportion of the analyzed PACs remained similar between the preheating soils (15% and 17%, H and MG respectively) and the initial soils (12% and 13% in H and MG respectively) (Table 3- 4).

After preheating, the soil specific areas varied from 12.8 to 5.9 m^2/g (54% decrease) in H soil and from 15.1 to 11.4 m^2/g (25% decrease) in MG soil (Table 3- 4). As the two soils did not present any micro-porosity, we assumed that when heated, the coal tar at the surface of the soil particles melted due to lower viscosity and either covered larger area (decreasing the surface roughness) or agglomerated the particles into larger-sized pieces (decreasing the free area for N_2 adsorption). Simultaneously, no changes of the mineral phases, confirmed by DRX analyses (not shown), was observed after the thermal pretreatment.

Table 3- 4: Soil specific area, Extractable Organic Matter (EOM) and PAH, coal tar molecular weight (MWct), O-PAC and N-PAC concentrations of H and MG soils, before and after the thermal treatment performed to increase the PAC availability

	H soil			MG soil		
	Initial	**Preheated**	**% RSD**	**Initial**	**Preheated**	**% RSD**
Specific area (m^2/g)	12,8	5,9	7	15,1	11,4	4
EOM (g/kg)	21,4	21,6	4	14,3	15,2	6
MW_{ct} (g/mol)	211	256	8	338	386	13
PAHs (mg/kg)						
Naphtalene	31	30	8	20	26	13
Acenaphtylene	95	60	15	38	28	20
Acenaphthene	14	10	22	32	22	11
Fluorene	27	17	11	33	18	24
Phenanthrene	128	135	10	111	109	13
Anthracene	113	92	19	55	35	23
Fluoranthene	488	502	15	173	174	10
Pyrene	374	387	15	117	114	10
Benz[a]anthracene	217	228	9	73	72	10
Chrysene	197	239	10	64	74	10
Benzo[b]fluoranthene	186	203	9	54	59	12
Benzo[k]fluoranthene	104	106	8	32	33	11
Benzo[a]pyrene	172	149	11	50	46	14
Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	136	151	9	41	46	12
Dibenzo[ah]anthracene	37	40	10	11	12	11
Benzo[ghi]perylene	108	119	10	32	36	12
Σ 16 PAHs (mg/kg)	2424	2470	11	936	904	10
O-PACs (mg/kg)						
Dibenzofuran	30	30	19	29	30	7
9H-fluorenone	27	43	12	21	33	10
Perinaphtenone	6	6	9	4	3	20
Anthraquinone	17	21	8	11	14	9
Cyclopenta[def]phenanthrone	36	46	10	14	18	6
Methylanthracene-9.10-dione	8	11	10	4	7	13
Benzo[a]fluorenone	72	118	8	25	41	9
Benzanthrone	55	65	10	13	16	11
Benzoanthracenedione	13	23	9	6	9	13
Naphtacene-5.12-dione	20	25	8	4	5	18
Benzo[cd]pyrenone	48	54	6	16	19	18
Σ 11 O-PACs (mg/kg)	333	442	8	148	196	7
N-PACs (mg/kg)						
Quinoline	1	1	22	1	1	11
Benzo[h]quinoline	1	1	15	1	1	7
Acridine	2	1	25	1	1	12
Carbazole	11	11	19	7	6	10
Benzo[c]acridine	17	19	3	8	8	9
Σ 5 N-PACs (mg/kg)	31	32	7	18	18	8
Total PACs (mg/kg)	2787	2944		1102	1117	

6.3. Relative Standard Deviation and validation of the Design Of Experiments

Based on the results of the three replicates performed during the DOE, Relative Standard Deviations (RSD) were calculated for DOC, PAHs, O-PACs and N-PACs and expressed in percentage (Table 3- 3). Globally, the RSD could be considered as acceptable considering the multiple steps required from the start of the batch-leaching test till the final analysis. Use of the 15 PAHs without naphthalene was preferred for the study as naphthalene was the most volatile studied PACs and the most sensitive to the number of experimental and analytical steps performed for the DOE. This was confirmed by the lower RSD found for the sum of the 15 PAHs compared to the 16 PAHs (respectively 8% and 10% for H soil and 4% and 8% for MG soil). These low RSD values validated the DOE and the comparison of the different responses obtained from the different conditions of the batch-leaching tests.

6.4. Influence of availability, ionic strength and temperature on DOC, PAH, O-PAC and N-PAC release

In a first instance, to highlight the main trends, the DOC and PAC concentrations in the different leachates were compared to those obtained in “raw” conditions defined as low level conditions: availability [initial soil (a)], ionic strength [without $CaCl_2$ addition (s)], temperature [3°C (t)]. The effect of the temperature increase (25°C increase) was evaluated by comparing [as**t**] with [as**T**] condition results, the effect of the ionic strength raise was evaluated by comparing [a**s**t] with [a**S**t] condition results (5000 and 3800 µS/cm increase for H and MG soils respectively) and the influence of the availability level was evaluated by comparing [**a**st] with [**A**st] condition results (availability increase after the thermal pretreatment) (Table 3- 3). The effects of the three parameters were then expressed in proportion change (percentage of increase or decrease - Figure 3- 4).

Availability For both soils, the increase in pollutant availability (thermal pretreatment) induced a strong increase in DOC, PAH, O-PAC and N-PAC concentration in water (Table 3- 3). The effect of the increase in availability on DOC was similar between the two soils (+ 177% and + 195% in H and MG soils respectively). This increase was also observed in the same range for PAHs and O-PACs for H leachates (+154% and + 153% respectively) and more pronounced for MG leachates (+ 365% and + 446% for PAHs and O-PACs respectively). The highest concentration increase in water due to the rise of availability was observed in the case of N-PACs, whatever the leachates (+ 398% and + 694% in H and MG soils respectively) (Figure 3- 4). In details for PAH evolution, in MG soil, LMW-PAHs were

more affected by the increase in availability than HMW-PAHs (+ 368% for LMW and + 192% for HMW) whereas in H soil, LMW-PAHs were increased by 177% while HMW-PAHs remained stable (reduction of 5%).

Ionic strength For both soils, an increase in ionic strength (5000 and 3800 µS/cm for H and MG soils respectively) caused lower DOC release, - 33% and - 8% in H and MG soils respectively (Figure 3- 4). The same trend was observed for both soils with a decrease less pronounced for PAH, O-PAC and N-PAC contents, except for N-PAC content in MG leachates. The effect of ionic strength was globally higher on H soil compared to MG soil. In details for PAH distribution, HMW-PAHs were mostly affected by the increase in ionic strength with a 77 and 39% decrease in abundance for H and MG leachates respectively, while LMW-PAH quantities were reduced by only 19 and 3% in H and MG leachates respectively.

Temperature An increase in temperature (from 3 to 28°C) induced higher DOC, PAH, O-PAC and N-PAC releases into water, except for O-PACs in H leachates where a minor decrease was observed (Figure 3- 4). The temperature effect was more intense on MG soil compared to H soil. For MG soil, temperature increase had a similar effect on PAH and O-PAC mobilization (+ 22% and + 24% respectively), and on DOC and N-PAC mobilization (+ 45% and + 42% respectively). For H soil, temperature rise lead to an increase in PAH and N-PAC contents (+ 17% on both) whereas O-PAC concentration remained stable (- 3%). For both soils, the increase in temperature induced a much higher effect on HMW-PAHs than on LMW-PAHs (89% and 6% for H soil and 100% and 20% for MG soil for HMW-PAHs and LMW-PAHs respectively).

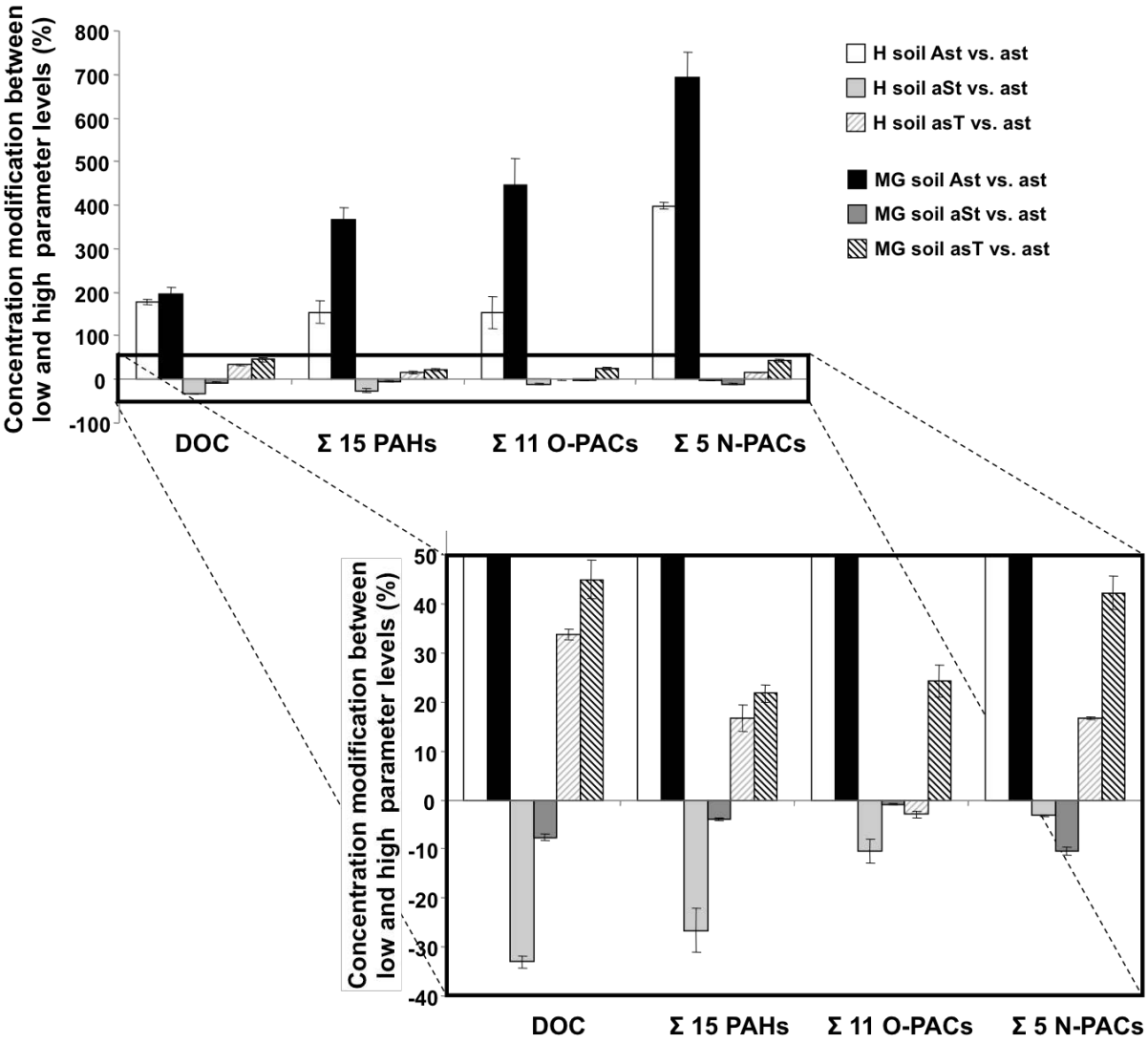


Figure 3- 4: Impact *of parameter level modification (low vs. high : availability (Ast vs. ast), ionic strength (aSt vs. ast) and temperature (asT vs. ast)) on DOC, PAH, O-PAC and N-PAC concentrations (in percentage) for H and MG leachates. Σ 15 PAHs: Sum of the concentrations of the 16 PAHs listed by the US-EPA as priority pollutants except naphthalene. Errors bars represent the Relative Standard Deviations calculated from the results of the three replicates.*

7. DISCUSSION

7.1. Global behavior and mechanisms involved in the release of PACs

PACs vs. DOC in water: PAH and polar PAC concentration, which represents 0.5 to 2% of the DOC content, are linearly correlated to the DOC into leachates (Figure 3- 5). A linear correlation between DOC and PAHs is also observed by Benhabib et al. (2006) and Totsche et al. (2006) and suggests a link between DOC and PAH content as well as between DOC and polar PACs. Although the PACs analyzed in this study represented a tiny proportion of the DOC, this shows that PACs behave similarly to the other organic compounds released into water. The specific organic composition of our soils mainly inherited from coal transformation industries (Table 3- 2) with marked polycyclic aromatic signature can explain the linearity observed between DOC and studied PACs.

Polar PACs vs. PAHs in water: In the two coking plant soils, the polar PAC proportions are between 13.0 and 16.1% (raw and preheated H soils respectively) and between 15.1 and 19.1% (raw and preheated MG soils respectively) of the total PAC content (Table 3- 3). Whatever the conditions applied on the leaching experiment (temperature, ionic strength and availability), the proportion of polar PACs in the leachates represents 52 to 62% (H) and 51 to 58% (MG) of the total PACs (Table 3- 3). This difference of polar PAC proportion between soils and leaching waters clearly indicates a preferential mobilization of polar PACs (enrichment by a factor 2 to 4 for O-PACs and 5 to 14 for N-PACs) compared to PAHs. Lundstedt et al. (2007) also showed through column experiments, the preferential mobility of O-PACs compared to PAHs. The presence of heteroatoms (O or N) in the structure of the polar PACs induces a higher solubility. By consequences, the final concentration of an individual PAC into water seems to be controlled by the combination of its water solubility and its initial concentration in soil.

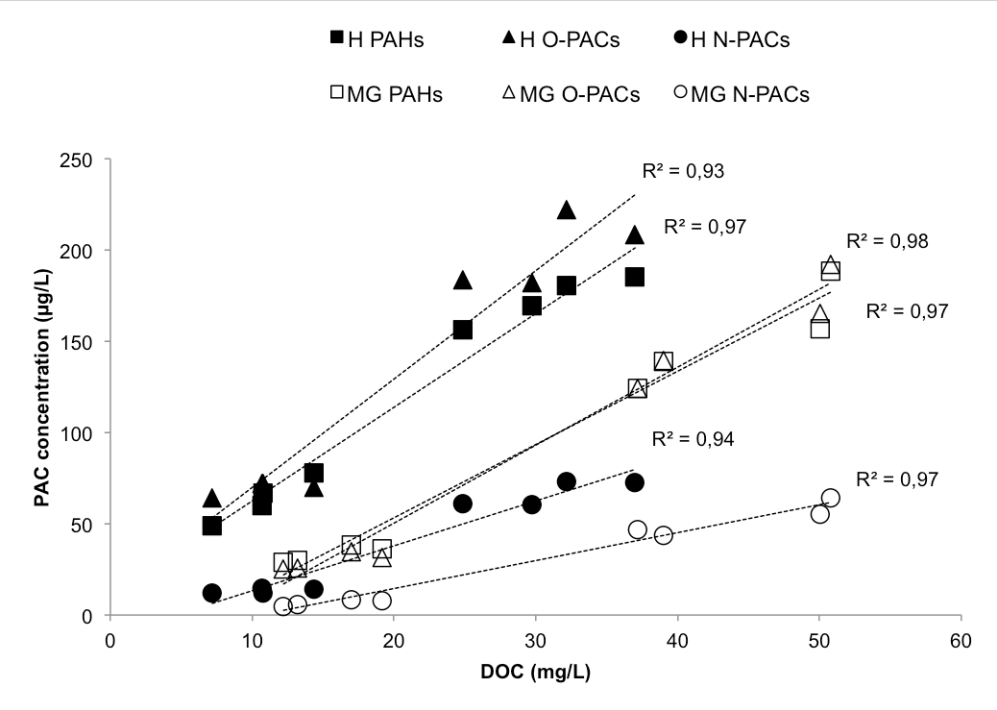


Figure 3- 5: The linear correlation between PAC and DOC concentrations in H and MG leachates suggests a similar behavior between PACs and organic compounds released from coal tar

7.2. PAC release by dissolution mechanism

In soils contaminated by coal tar, the main mechanism involved in the release of PAHs is known to be dissolution and is described by the Raoult law (Arp et al., 2009, 2014; Endo et al., 2008; Lane and Loehr, 1992; Lee et al., 1992b, 1992a; Mahjoub et al., 2000; Mukherji et al., 1997; Wehrer et al., 2011). This process defines the equilibrium concentration of a compound in the water as function of the water solubility of the compound and its molar fraction in the initial phase in contact with the water phase. Recent studies showed that the Raoult law could also describe the concentrations of O-PACs and N-PACs at equilibrium (Arp et al., 2014; Endo et al., 2008).

The Raoult law is defined and simplified as (Endo et al., 2008; Lane and Loehr, 1992; Lee et al., 1992b, 1992a)

$$C_{w\text{-dissolution}} = (C_o \times MW_{ct} \times S_{PAC}) / (MW_{PAC} \times EOM)$$

with C_w, the concentration of compound in water in equilibrium with the soil (mg/L), C_o, the initial concentration of compound in soil (mg/g soil), MW_{PAC} and MW_{ct} the molecular weights of PAC and coal tar occurring in soil respectively (g/mol), EOM the extractable organic matter content (mg/g soil) and S_{PAC} the solubility of compound in the aqueous phase (mg/L) (Tableau 1- 1). For compounds that are solid at ambient temperature (all studied PACs except Quinoline), the subcooled solubility instead of the crystal solubility must be

used as these compounds are already dissolved in the coal tar phase (Lee et al., 1992b, 1992a). For the calculations, the MW_{ct} was determined by HPLC-SEC.

In Figure 3- 6 and Figure 3- 7, the PAC concentrations found in leachates whatever the conditions of availability and ionic strength applied on the leaching experiment are plotted and compared to those predicted by Raoult law. To be consistent with the solubility data found in the literature (25 °C), only the leachates obtained at high temperature conditions (T - 28 °C) are considered. Whatever the soil, the leachates obtained at high availability level show reasonable agreement to Raoult law prediction for soluble compounds including LMW-PAHs and O-PACs (solubility > 0.2 mg/L). At low availability level, Raoult law prediction over-estimates the concentrations for these compounds. The Raoult law does not allow good prediction for N-PACs whatever the level of availability. The Raoult law predicts well the concentration of HMW-PAH leachates whatever the ionic strength in the case of MG leachates but only at high ionic strength levels for H leachates (Figure 3- 6 and Figure 3- 7). This clear distinction observed in the case of H leachates for low ionic strength between soluble compounds (solubility > 0.2 mg/L) and HMW-PAHs (solubility < 0.2 mg/L) reveals two different mechanisms of PAC release into water according to their solubilities.

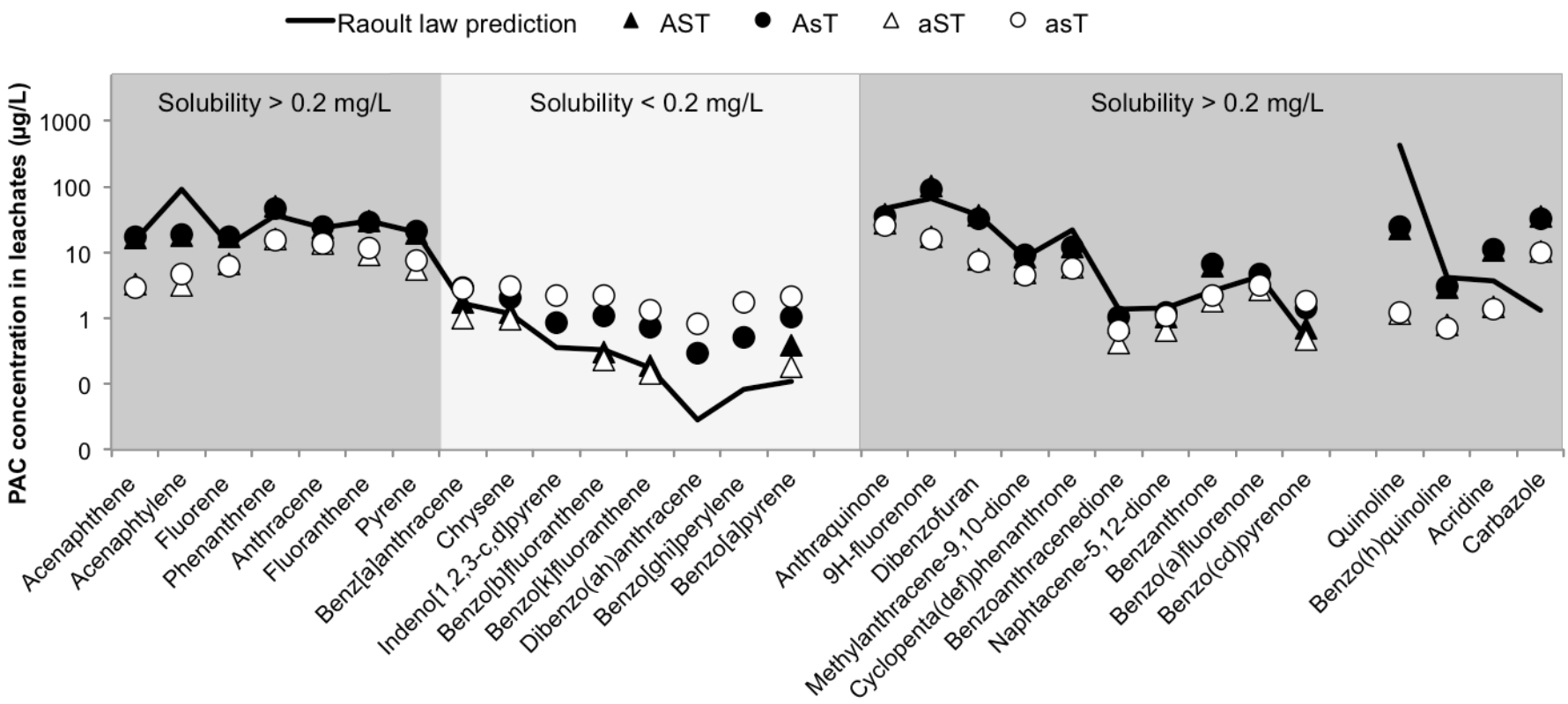


Figure 3- 6: Raoult law well predicts the PAC concentrations in the leachates from H soil at high availability (A) and under high ionic strength conditions (S). Raoult law prediction under-estimates the HMW-PAH concentrations under low ionic strength conditions (s). Perinaphtenone and benzo(a)acridine are not considered due to the lack of reliable data about their respective solubilities

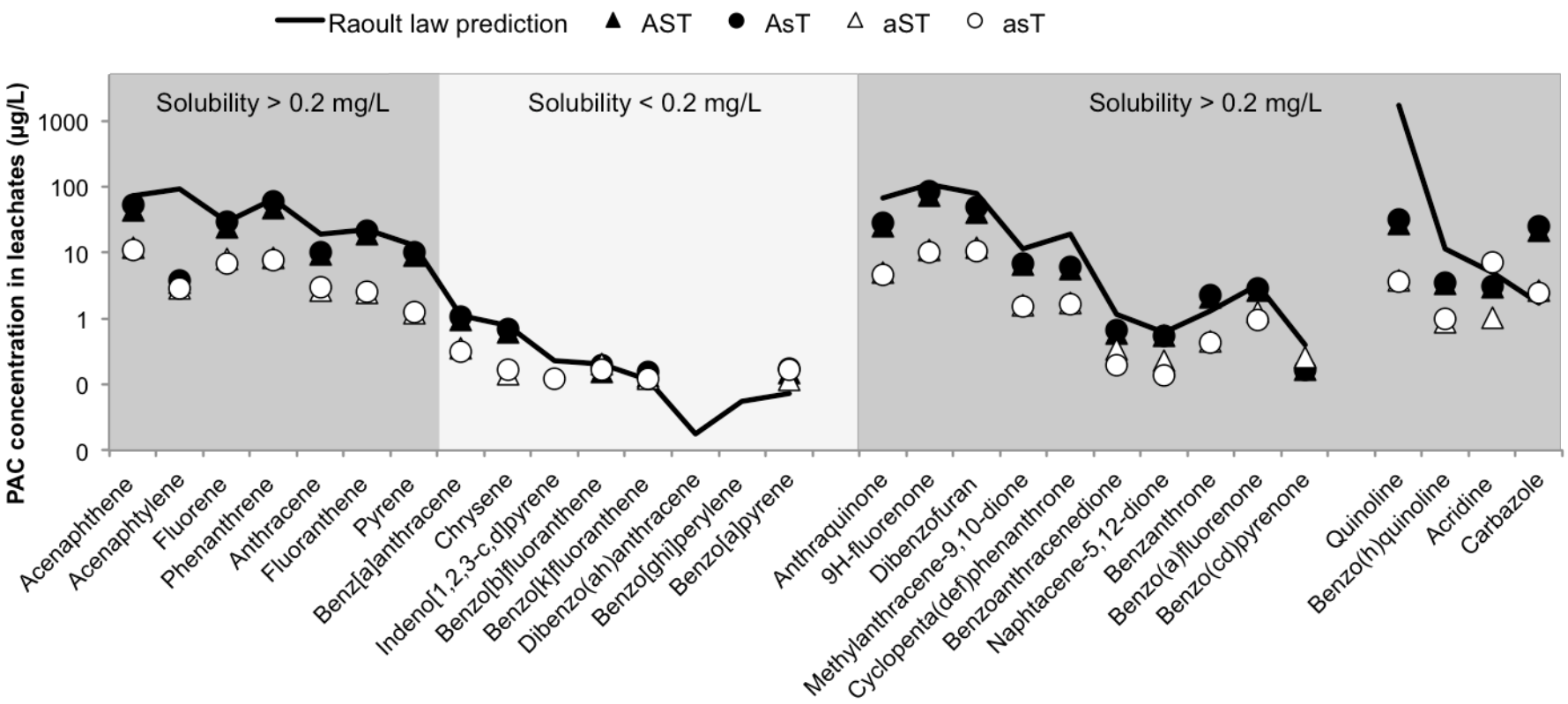


Figure 3- 7: Raoult law well predicts the PAC concentrations in the leachates from MG soil at high availability (A) and under low (s) and high (S) ionic strength conditions. Perinaphtenone and benzo(a)acridine are not considered due to the lack of reliable data about their respective solubilities

7.3. PAC mobilization by colloid release

To distinguish the two mechanisms involved in the release of HMW-PAHs identified previously, only the results from H soil are discussed.

The ionic strength modification (increse in 5000 µS/cm) induces a decrease in PACs concentration (Table 3- 5). The presence of ions in solution is known to reduce the solubility of neutral or non polar compounds like PAHs (Schwarzenbach, 1993). During dissolution processes, a reduced PAH mobilization is observed as ions increase the polarity of the aqueous phase and repel PAHs from water molecules (Mahjoub et al., 2000). In our experiment, this ionic strength effect is more and more marked with the decrease in PAC polarity (N-PACs < O-PACs <PAHs) (Table 3- 5). It is consistent with previous works of Mahjoub et al. (2000) and reveals that most soluble compounds like polar PACs are less affected by a modification of the ionic strength conditions.

Table 3- 5: Influence of the modification of ionic strength conditions on the release of total PACs, LMW-PAHs and HMW-PAHs in H leachates at low (t) and high (T) temperature conditions and low (a) and high (A) availability level. Total PACs includes the 15 PAHs, the 11 O-PACs and the 5 N-PACs ; LMW-PAHs includes PAHs from acenaphthylene to pyrene ; HMW-PAHs includes PAHs from benzo(a)anthracene to benzo(ghi)perylène

Conditions				
Temperature (°C)	3 (t)		28 (T)	
Availability level	Low (a)	High (A)	Low (a)	High (A)
Ionic strength modification				
EC (µS/cm)	+ 5063	+ 5048	+ 5084	+ 5184
Influence on PAC concentration				
N-PACs (%)	- 3	- 3	+ 3	+ 7
O-PACs (%)	- 10	- 10	+ 3	+ 1
LMW-PAHs (%)	- 19	- 5	- 7	0
HMW-PAHs (%)	- 77	- 58	- 84	- 59
Total PACs (%)	- 17	- 3	- 10	+ 2

The increase in ionic strength causes mainly a reduction of the PAH release to a much higher extent for HMW-PAHs than LMW-PAHs (Table 3- 5). The clear distinction between these two classes of compounds (LMW vs. HMW PAHs) in regards to ionic strength changes suggests different release mechanisms as previously discussed. Moreover, for low ionic strength conditions, the HMW-PAHs are released in water above their solubility limits (Figure 3- 8), implying another mechanism than dissolution for HMW-PAHs mobilization as already noticed by the Raoult law prediction (cf. 7.2).

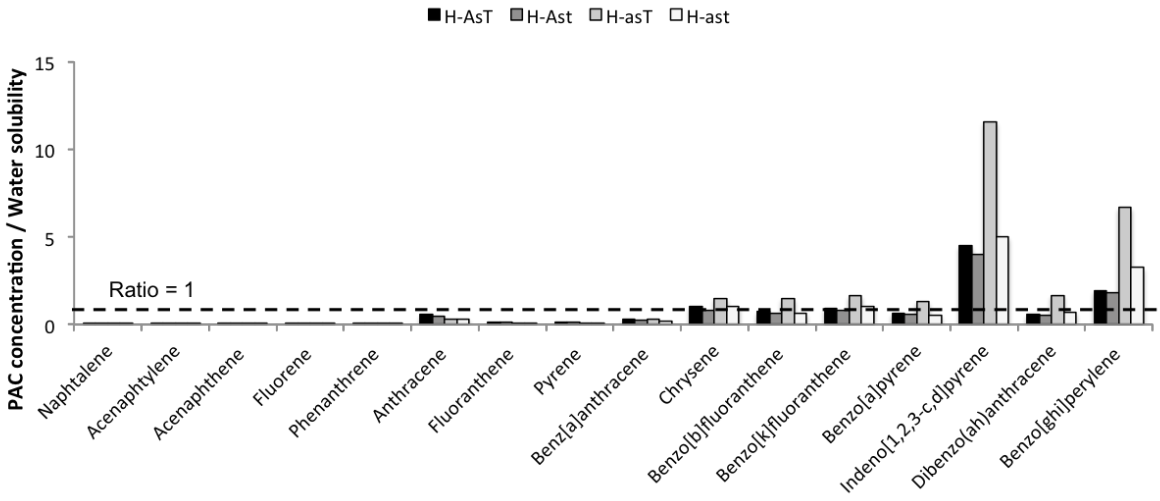


Figure 3- 8: The PAC concentration in the leachates from H soil under low ionic strength conditions (s) to PAC water solubility ratio shows that HMW-PAHs are released above their solubility limit

It is known that low ionic strength conditions can favor the mobilization of colloids or soil particles in water (Ryan and Elimelech, 1996). The increase in the ionic strength in our experiments stabilizes the colloids or particles in soil by neutralizing the negative charges of mineral or organic particles and by consequence, decreases the repulsion between each other. In addition, the cations control the configuration of the colloids or soil particles by binding them to the solid phase through ternary surface complex or by condensing them through intramolecular cation bridging (Ghosh and Schnitzer, 1980; Marschner, 1998; Murphy et al., 1994). All these processes tend to decrease the release of colloids or soil particles into water (Kanti Sen and Khilar, 2006; Roy and Dzombak, 1996). On the opposite, the leaching with low ionic strength water induces a release of cations from soil particles to the water leading to surfaces negatively charged, causing repulsion but also breaking of the ternary surface complex and intramolecular cation bridging (Marschner, 1998).

In our case, the good correlation between the HMW-PAH concentration in water at low ionic strength conditions, and their concentration in soil (Figure 3- 9) is compatible with a mobilization of these compounds in association with colloids or soil particles. Other authors already identified this mechanism as the main release mechanism for HMW-PAHs (Chin et al., 1997; Gauthier et al., 1987; Lundstedt et al., 2007; Maxin and Kogel-Knabner, 1995).

Thus, due to their low solubilities, HMW-PAHs are mainly released in association with colloids and this release is controlled by ionic strength conditions. Simultaneously, a part of polar PACs and LMW-PAHs is also probably released in association with colloids but the dissolution process covers this mechanism due to their higher solubility compared to HMW-PAHs. Additionally, it has to be pointed out that mechanisms involved in the release of PACs depend on the characteristics of the soil, as shown by the differences of behavior between H

and MG soils due to the two different levels of initial ionic strength (initial ionic strength in MG leachates is 4 times higher compared to H leachates).

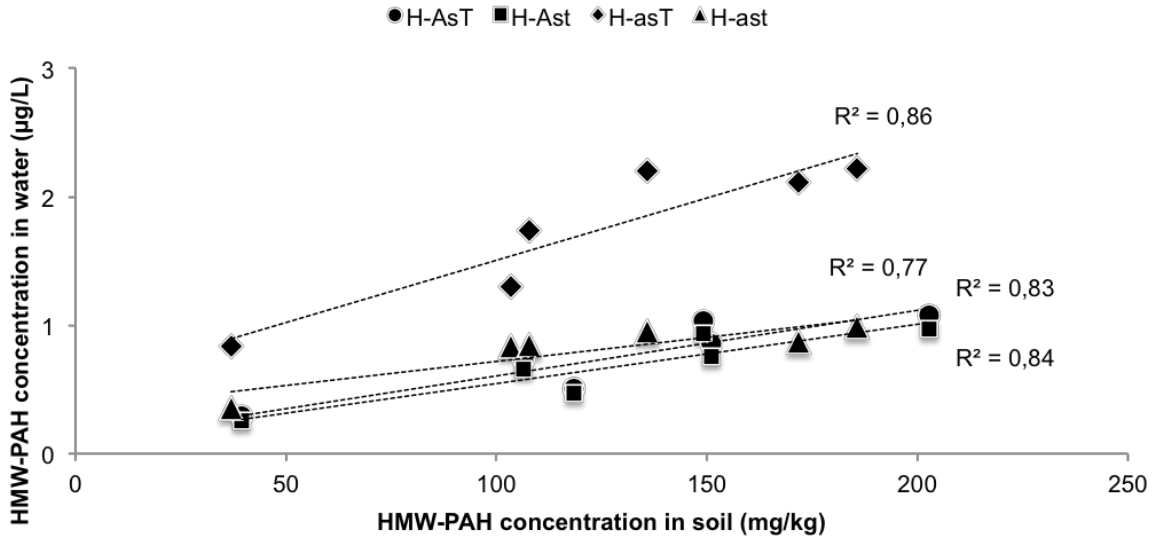


Figure 3- 9: The colloidal release, suggested by a good correlation between HMW-PAHs concentrations in H soil and leachates under low ionic strength (s), is higher under high temperature conditions (T) and at low availability level (a). The latter is assumed to be an artifact due to the thermal treatment performed to increase the availability of the pollutants

7.4. Effect of aging on PAC mobilization

In this section, we selected results obtained at high ionic strength conditions in order (i) to focus on the effect of availability level on PAC dissolution and (ii) to overcome the bias induced by colloid mobilization.

As discussed earlier, polar PACs and LMW-PAHs are mainly released according to a dissolution process described by Raoult law. The log – log plot of the partitioning coefficient Kd (calculated by dividing the PAC concentration in soil to the PAC concentration in the water) and the solubility of the polar PACs (O-PACs and N-PACs) and PAHs indicates good correlations for the two soils whatever the availability level (Figure 3- 10). These results show that dissolution processes occur at high and low availability conditions. For both soils, when availability level is low, higher Kd values (meaning lower concentrations in the leachates) are obtained for the most soluble PACs while Kd values for less soluble PACs are impacted to a lower extent. This was previously observed in Figure 3- 4 in which the effect of availability is increasing with increasing solubility (N-PACs>O-PACs>PAHs). Although the dissolution process does operate at low availability level, these observations tend to show that aging impacts and decreases the most soluble PAC (polar PACs and LMW-PAHs) concentration to a higher extent compared to less soluble PAC (HMW-PAHs) concentration.

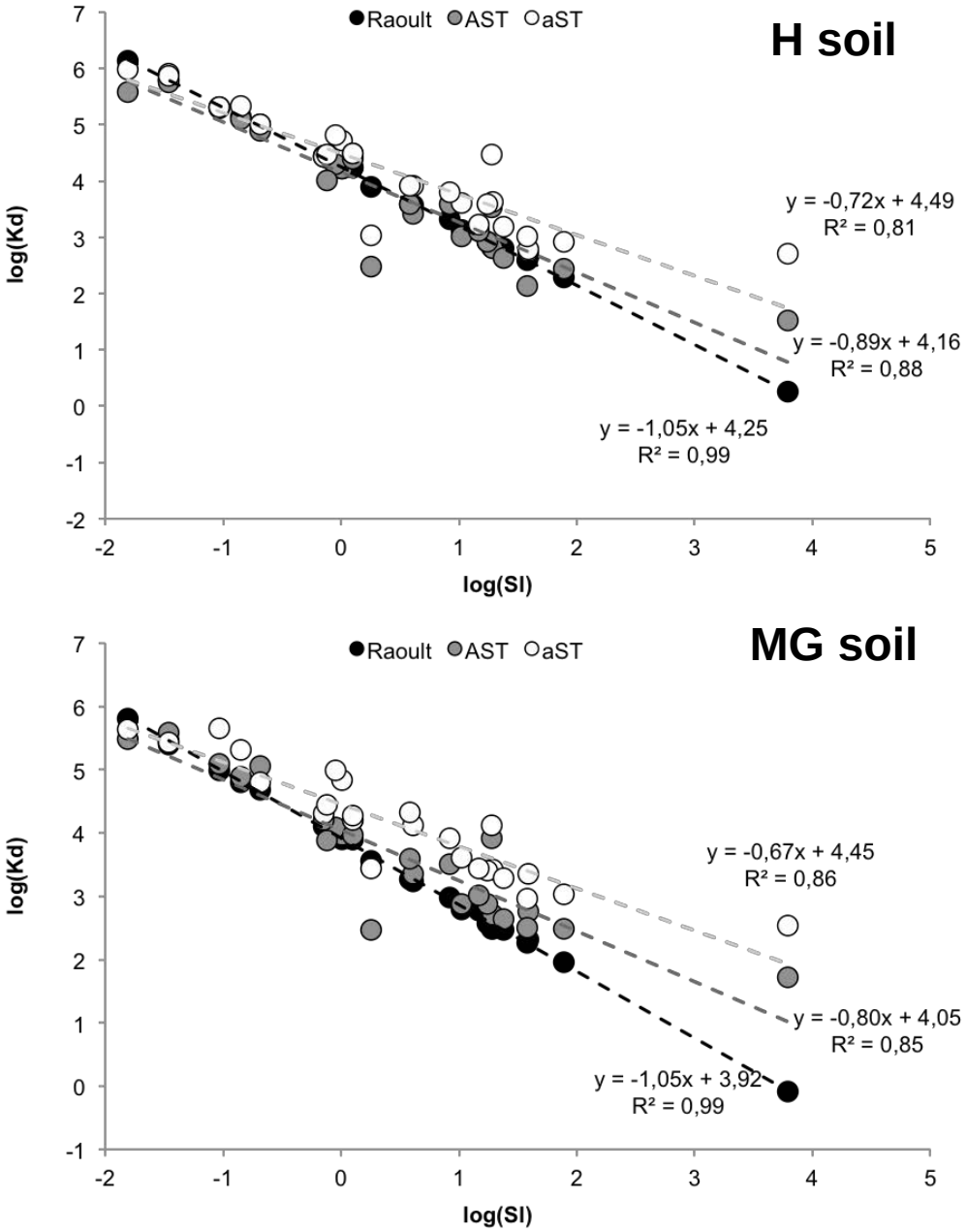


Figure 3- 10: The log – log plot of partitioning coefficient (Kd) and PAC subcooled solubility (Sl) demonstrates that dissolution is the main mechanism at high (A) and low (a) availability level. A deviation from Raoult law prediction is observed with aging (from high to low availability level)

If we compare the Kd values obtained from our results to the Kd values predicted by the Raoult law (Figure 3- 10), the Kd values obtained at high availability conditions present similar values to those predicted by the Raoult law with a small deviation while Kd values obtained for leachates at low availability conditions present higher deviation, the deviations being higher in MG leachates. Luthy et al. (1993) reported a deviation from the concentration at equilibrium predicted by Raoult law in the case of aged coal tars. With an increasing deviation of the slope from the theoretical Raoult law line to high and especially to low availability level lines, our data confirm their observations. Considering the lower deviation at high availability level, we can consider that the thermal pretreatment operated effectively allowed erasing or partially erasing the effect of aging.

Some authors studied the influence of aging on the transfer of DOM and PAHs to water (Alshafie and Ghoshal, 2004; Ghoshal et al., 2004; Luthy et al., 1993; Mahjoub et al., 2000; Nelson et al., 1996; Totsche et al., 2003). The authors observed the formation of a higher viscosity film at the interface after only few hours of contact between the fresh coal tar and the water phase. Ghoshal et al. (2004) and Nelson et al. (1996) attribute the film formation to interactions between the constituents of the coal tar phase and the water molecules. In soil conditions, oxidation and polymerization processes can occur and can also be responsible for the formation of a film at the water/air interface (Totsche et al., 2003). In addition, the depletion of the most soluble compounds induced by their faster dissolution into water compared to their diffusion within the coal tar can prevent them to be renewed at the interface. It also explains the formation of the film and the higher viscosity at the interface (Mahjoub et al., 2000). The occurrence of the film at the interface mainly causes a decrease in the diffusion and mass transfer coefficients rather than a decrease in the partitioning between the two phases (Alshafie and Ghoshal, 2004; Ghoshal et al., 2004; Wehrer et al., 2013). Inversely, Benhabib et al. (2006) observed a decrease in the PAH equilibrium concentration with aging of the coal tar particles without any contribution of the film at the interface. The decrease in the partitioning is attributed to the limitation in the PAC diffusion within the coal tar particles that depends only on the size of the particle and on temperature. The main difference between these studies is the history of the material used for the laboratory essays, namely the time scale of the contact between the coal tar and water. Alshafie and Ghoshal (2004), Ghoshal et al. (2004) and Luthy et al. (1993) used fresh liquid NAPL or coal tar aged for few days in laboratory while Benhabib used aged solid-like coal tar sampled on former coking plant site. Liu et al. (2009) observed an important depletion of the most soluble compounds after a 5 years *in situ* aging period which induced a solidification of the coal tar. The authors observed also a large decrease in the equilibrium concentration. Thus, while viscous interfacial film at the interface controls the release of PAHs into water in

the case of freshly aged liquid coal tars, the influence of this film becomes negligible in regards to the increased viscosity of the coal tar that occurs during larger aging periods. After such aging period, the diffusion within the coal tar particles becomes the main process controlling the PAC release into water. This was confirmed by Ortiz et al. (1999).

Thus, as real soils aged for decades were used in our experiments, the PAC release into water is assumed to be limited by the low diffusion within the solid-like coal tar particles. This would explain the important decrease observed in the equilibrium concentration at low availability level compared to Raoult law prediction.

However, we observe a decrease more pronounced for polar PACs and LMW-PACs than for HMW-PACs (Figure 3- 10) that may actually be explained by a two-film model (Schwarzenbach, 1993). This model considers the presence of an aqueous (water-side) boundary layer and non-aqueous (coal tar-side) boundary layer in coal tar-water systems (Figure 3- 11). The release into water is controlled by diffusion within these two boundary layers. Ortiz et al. (1999) and Schluep et al. (2001) evidenced a contribution of the coal-tar-side boundary layer higher for the most soluble compounds than for the less soluble compounds. Due to their higher solubilities, LMW-PAHs and polar PACs diffuse faster in the water phase than HMW-PAHs and are more limited by their diffusion within coal tar particles. This is less pronounced on HMW-PAHs as they are more limited by their diffusion in the aqueous phase due to their lower solubilities. The limitation by the diffusion within the coal tar creates a depleted zone at the interface (Ortiz et al., 1999) that we assume to be more developed in the case of LMW-PAHs and polar PACs compared to HMW-PAHs. As the depletion zone size increases with aging (Ortiz et al., 1999) and together with viscosity, the most soluble PACs are increasingly impacted and their release into water presents even higher deviation to Raoult law compared to less soluble PACs.

We can then assume that the application of the thermal pre-treatment allowed erasing the effect of aging, decreasing the depleted zone length and redistributing the contaminants at the interface between tar and water. It leads to a higher equilibrium concentration for high availability conditions close to Raoult equilibrium concentration. However, assuming that the room temperature viscosity of the coal tar is not changed by the thermal pre-treatment, the limitation by diffusion concerns also the thermally pre-treated particles. Therefore, deviation to Raoult law prediction is still observed.

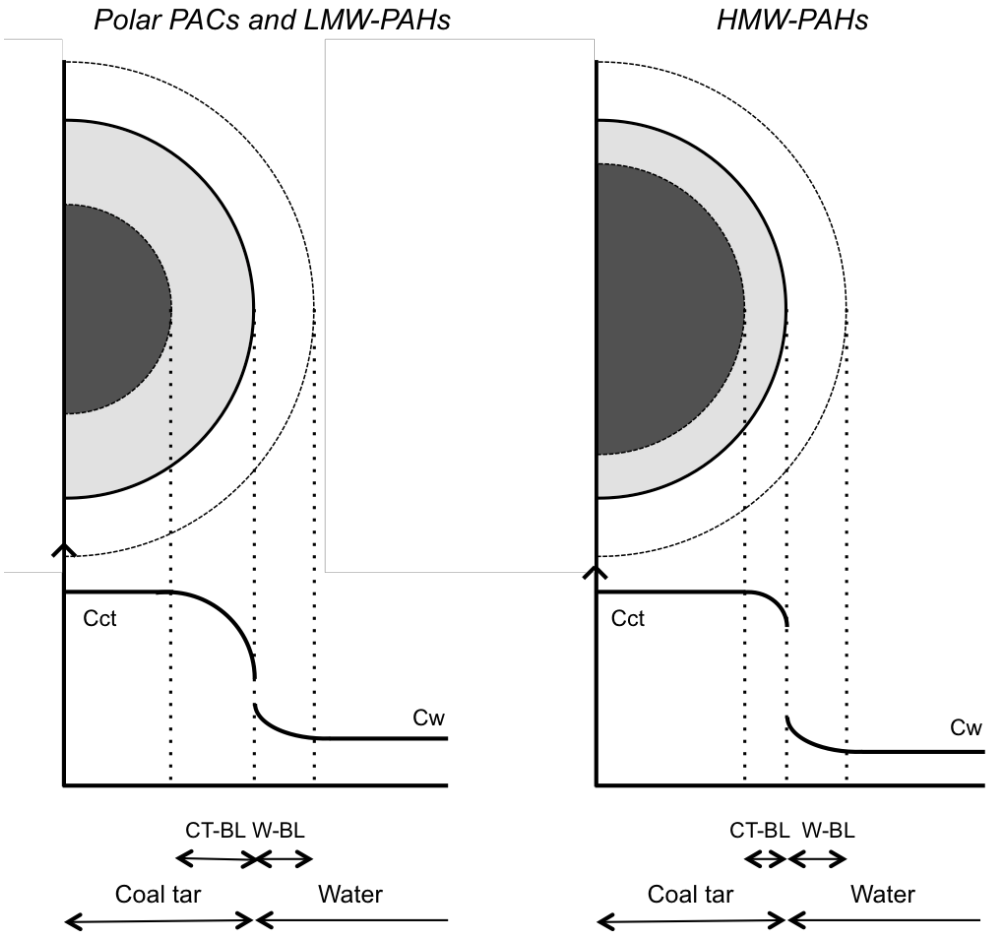


Figure 3- 11: The two film model can explain the higher impact of aging on the release of the most soluble PACs (polar PACs and LMW-PAHs) compared to the release of the less soluble PACs (HMW-PAHs).Cct is the concentration within the coal tar particle, Cw is the concentration in the wate phase, CT-BL and W-BL the coal tar and water boundary layers

7.5. Effect of temperature

The effect of temperature enhancement is similar on polar PACs and PAHs with a global increase in the concentrations released into water.

Dissolution (Raoult law): Higher temperatures induce higher water solubilities of PACs (Feitkenhauer and Märkl, 2003; Viamajala et al., 2007) and higher diffusion coefficient (Benhabib et al., 2006; Schluep et al., 2001). Benhabib et al. (2006) and Schluep et al. (2001) observed an enhancement of the diffusion of PAHs through coal tar or coal tar particles at higher temperature leading to higher mobilization into water according to dissolution processes. The higher influence of the temperature on most soluble PACs (highly limited by diffusion) compared to less soluble PACs (less limited by diffusion) (Figure 3- 4) could be an evidence of higher diffusivities at higher temperature. However, while this evidence seems clear for MG leachates it is not so for H leachates.

Colloidal release : When plotting the HMW-PAH concentrations in soil and leachates under low ionic strength conditions (Figure 3- 9), similar slopes are obtained when temperature is low or when availability is high. It was not anticipated that availability might influence colloid formation. However, as mentioned in section 6.2, the procedure used to increase availability induced a modification of the coal tar surface within the soils and could lead to an artifact influencing colloid generation. A higher slope is obtained for high temperature and low availability suggesting a higher amount of colloids mobilized. This is consistent with higher temperature leading to an increased colloid release. Indeed, the lower salt (or cations) dissolution from soil to water at low temperature (testified by the lower ionic strength values obtained at low temperature compared to high temperature) (Table 3- 3), could be an explanation to the lower release of colloids. Low conditions of ionic strength combined with high temperature resulted in a higher release of HMW-PAHs in association with colloids.

7.6. PAC release prediction

At high availability, Raoult law allows predicting the PAC concentrations in MG leachates as PACs are mainly released in dissolved form due to the high initial ionic strength. In H leachates, the lower initial ionic strength induces the contribution of colloids to the PAC release. This is mainly observed on HMW-PAH concentrations that are under-estimated by Raoult law. Thus, we propose a method to better predict the PAC concentration in leachates that takes into account both dissolution and colloidal release mechanisms.

HMW-PAHs are good indicators for colloidal release mechanism as they are mainly released in association with colloids contrary to more soluble compounds that are also released in dissolved form. Thus, subtracting HMW-PAH concentrations obtained under low ionic strength conditions (H-asT and HAsT) (high release of colloids) and HMW-PAH concentrations predicted by Raoult law (absence of colloids) allows determining the HMW-PAH content mobilized by colloids or soil particles. The results plotted according to the initial H soil concentration show good regression [$y = 0.0078 x + 0.5902$ $R^2 = 0.85$ (a) and $y = 0.0031 x + 0.1639$ $R^2 = 0.67$ (A)]. The equations obtained are applied to the initial PAC concentration into the soil and allow determining the amount and the proportion of all PAHs released in association with colloids in H leachates (Figure 3- 12).

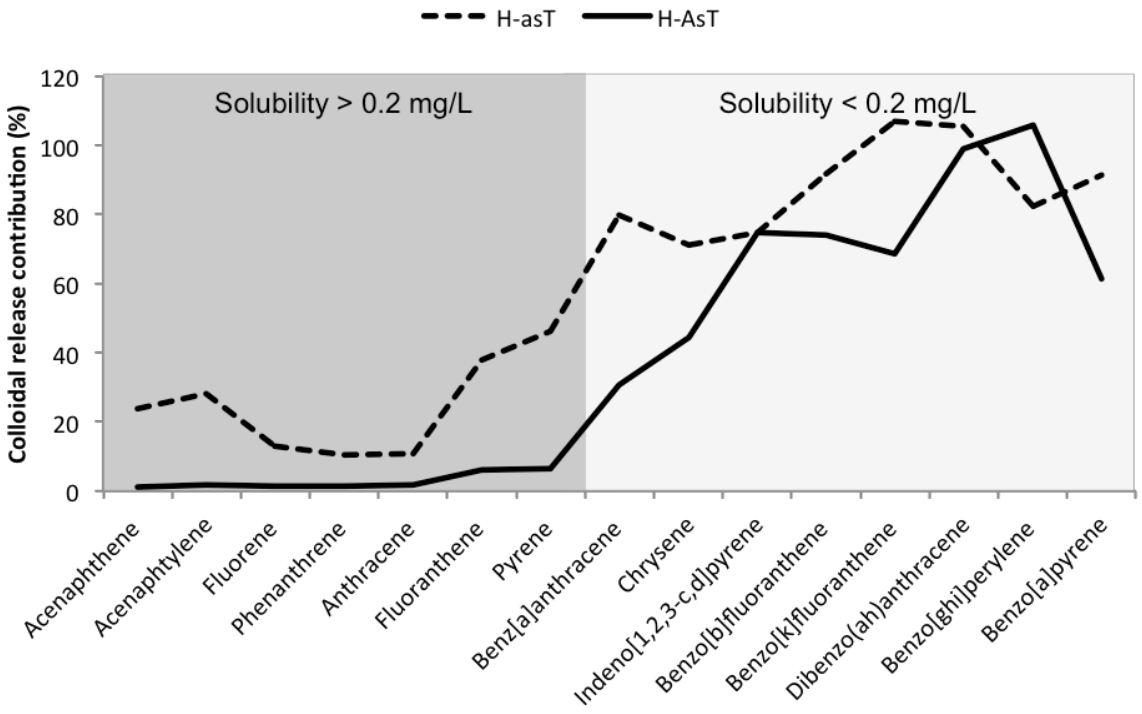


Figure 3- 12: The contribution of colloids to the PAH release is highly dependent on the solubility of the compounds.

The contribution of colloids to the release of PAHs into water is highly dependent on the solubility of the compounds. The lowest the solubility is, the highest is the contribution of the colloids to the release. Thus HMW-PAHs are mainly released into water in association with colloids. From these results, it also appears that at high availability (A), the contribution of colloids is limited compared to low availibility (a). Although this would seems logical because more compounds are released in dissolved form at high availability (diluting the contribution of colloids), we temper this trend due to the possible artifact resulted from the thermal pretreatment (cf. 7.5).

Combining Raoult law prediction and our colloidal release prediction allows predicting with better agreement the PAH (LMW-PAH and HMW-PAH) concentrations in H leachates at low ionic strength conditions (Figure 3- 13).

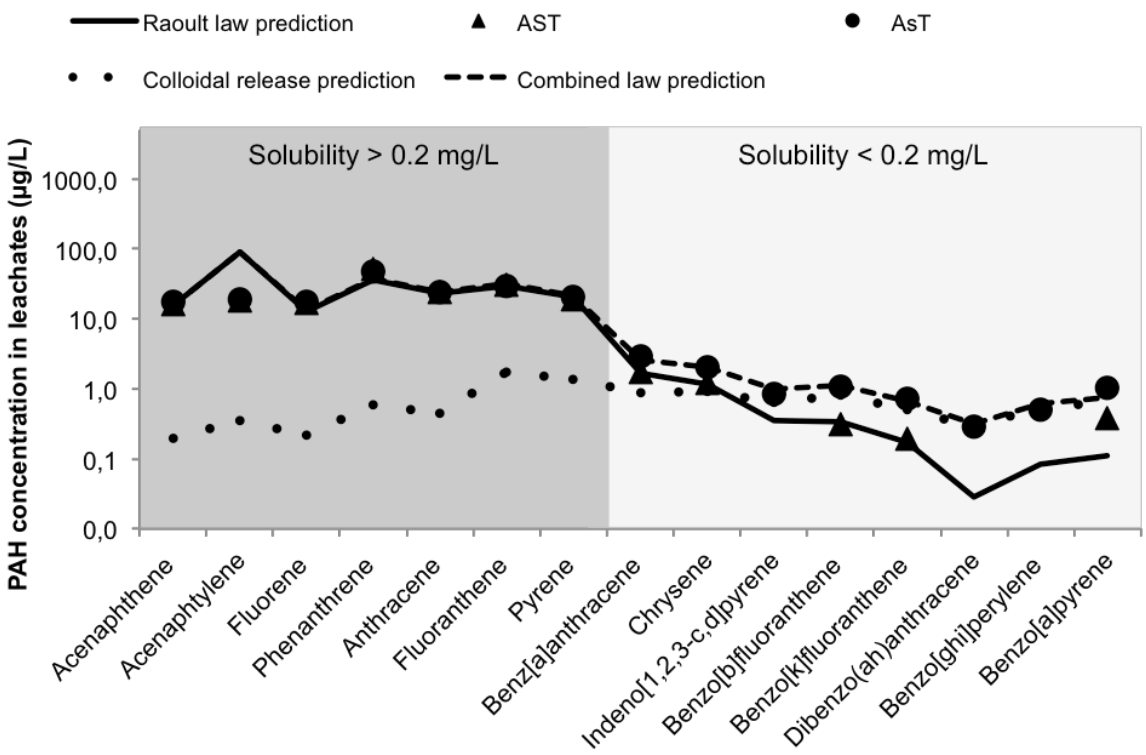


Figure 3- 13: Experimental PAH concentration measured in leachates (µg/L under low (③) and high (⑩) ionic strengh conditions for the Homecourt soil. Continuous line correspond of the PAH valuesfor the Homecourt soil deduced from Raoult law, dotted line (black circle) correspond of the PAH values deduced for colloidal release and dotted line (dash line) correspond to the combination of colloidal release and Raoult law predictions

8. CONCLUSION

This study confirms a preferential release into water of polar PACs (O-PACs and N-PACs) compared to PAHs whatever the PAC availability level and whatever the conditions of ionic strength and temperature applied on the leaching system. PAHs and polar PACs are released according to a dissolution mechanism except in the case of low ionic strength conditions where HMW-PAHs are mainly released in association with colloids. Due to the higher solubility of polar PACs, their release into water is less affected by an increase in ionic strength than PAHs. The Raoult law prediction over-predicts the equilibrium concentrations obtained at low availability level of the contamination (aged soils). Reasonable prediction of the equilibrium concentrations could be obtained under high availability level of the contamination (thermally pretreated soils in our work). The deviation observed at low availability is explained by a limitation of the PAC diffusion within the coal tar particles that becomes more and more viscous with aging by depletion of the most soluble compounds. LMW-PAHs and polar PACs are more affected by aging than HMW-PAHs due to a more advanced depleted zone at the coal tar particle interface. The temperature increases the dissolution process as well as colloidal mobilization. Polar PACs mobilization seems to be more sensitive to temperature.

In real soils, Raoult law is not able to take into account all the mechanisms involved. For most soluble compounds mainly released in dissolved form, aging is the main parameter controlling their release into water while for less soluble compounds mainly released in association with colloids, ionic strength is the main parameter. The history (aging) and the properties of the soil (especially ionic strength) are important parameters to take into account as they play a role in controlling the mechanisms involved in the release of PACs. To predict the equilibrium concentrations and the behavior of PACs in aged soils, it would be necessary to add to the prediction laws a correcting factor that would take into account aging (availability).

Our batch-leaching tests allowed us determining the mechanisms involved in the release of PACs and the parameters influencing their release. The thermal pre-treatment applied on soils allowed partly erasing the effect of aging and allowed studying the mechanisms at different aging time. The next step would now be to study these mechanisms into dynamic conditions via column leaching tests in order to understand the processes occurring at more complex scale.

Chapitre 4 :

Étude de la mobilisation des HAP et des CAP polaires en colonne de laboratoire

1. INTRODUCTION

Dans le Chapitre 3, l'étude de la lixiviation en batch des terres de cokerie de Homécourt et MG concernant l'influence de la température, de la force ionique et de la disponibilité de la pollution sur la concentration à l'équilibre des CAP dans l'eau, nous a permis de dégager les mécanismes majoritaires impliqués dans la mobilisation des HAP et des CAP polaires.

Les expériences en laboratoire sont la plupart du temps utilisées lorsque l'on s'attache à comprendre les mécanismes impliqués dans la mobilisation des polluants car elles présentent les avantages (i) d'être simples à mettre en œuvre, (ii) de pouvoir travailler en conditions contrôlées et (iii) de fournir des réponses rapides en comparaison avec les études de terrain (Rennert et al., 2010). Parmi les essais de laboratoire, les essais en batch effectués à un ratio liquide/solide donné et sur une durée fixée permettent de déterminer le partage du polluant entre la phase solide et la solution aqueuse. Cependant, ces essais réalisés à une durée prédéfinie et sans renouvellement de la phase aqueuse ne permettent pas d'accéder à des informations sur la cinétique de mobilisation. Ces dernières, en complément de la concentration à l'équilibre, sont très importantes pour la compréhension et l'identification des mécanismes impliqués dans la mobilisation des polluants. De plus, les essais en batch peuvent être considérés comme éloignés des conditions de terrain car l'agitation du sol au cours des essais est susceptible d'induire une désagrégation des particules de sol (Wehrer and Totsche, 2005) et de créer un artefact par la modification de la source de la contamination. Les essais en batch constituent donc une échelle d'étude fine des mécanismes avec un contrôle maximum des conditions d'expérience mais pas assez représentative de la réalité du terrain. Il est donc nécessaire de compléter notre étude par des essais en colonne de laboratoire avant d'envisager le passage aux mesures in situ.

En effet, à la différence des essais en batch, les expériences en colonne de laboratoire sont réalisées dans des conditions plus représentatives du terrain : application de ratios liquide/solide voisins des conditions naturelles pour des temps de résidence variables et minimisation de l'artefact dû à la dispersion du solide (Wehrer and Totsche, 2005). Les expériences en colonne de laboratoire offrent également la possibilité de modifier les paramètres expérimentaux, en particulier le débit de percolation (et donc le temps de contact entre la phase solide et la solution) pour accéder à des informations de cinétique de transfert de masse et de déterminer si le processus étudié est cinétiquement limité (Rennert et al., 2010; Wehrer and Totsche, 2005, 2009). Ainsi, les essais en colonne de laboratoire représentent une bonne passerelle entre les conditions contrôlées en laboratoire et les conditions de terrain. Elles restent toutefois limitées à un échantillon de sol de taille réduite et

ne permettent donc pas d'intégrer les fortes hétérogénéités rencontrées dans les sols de friches qui peuvent impacter les processus de mobilisation à l'échelle du site.

A notre connaissance, deux études ont ciblé les CAP polaires en colonne de laboratoire en conditions saturées en eau. La première, principalement descriptive, cible la mobilisation des CAP oxygénés (Lundstedt et al., 2007) et la seconde cible la mobilisation et le transport des métabolites de l'anthracène (Weigand et al., 2002).

Le but de ce chapitre est de confirmer les mécanismes de mobilisation des HAP et des CAP polaires, identifiés par les études en batch, en conditions dynamiques et saturées en eau (conditions non saturées étudiées dans le chapitre 5). La disponibilité de la pollution, la force ionique, la présence de matière organique naturelle (MON) et le débit de percolation de la solution (temps de contact) par l'application de plusieurs débits et d'interruptions de débit sont les paramètres explorés en colonne de laboratoire. L'effet de la température n'est pas étudié en colonne de laboratoire (essais en salle thermostatée) et les essais sont réalisés uniquement sur la terre MG.

Au préalable de cette étude, il a été tout d'abord nécessaire de dimensionner le dispositif et les conditions expérimentales.

2. ELABORATION ET VALIDATION DU DISPOSITIF DE COLONNE DE LABORATOIRE

2.1. Dimensionnement du dispositif expérimental

2.1.1. Dimensionnement de la colonne de laboratoire

Le paramètre principal pris en compte lors du dimensionnement de la colonne a été la fréquence de prélèvement des percolats qui doit être la plus grande possible pour assurer un suivi suffisamment précis de la dynamique des composés étudiés. Cependant, plus cette fréquence est importante plus le suivi de l'expérience (traitement et analyse des échantillons) devient chronophage. Ainsi, nous avons considéré qu'un prélèvement tous les demi volumes poreux (soient 2 prélèvements par volume poreux) devrait permettre un suivi suffisamment détaillé de la mobilisation des CAP dans les eaux tout en restant compatible avec un nombre réaliste d'analyses.

En plus de la fréquence de prélèvement qui doit être maximisée afin d'obtenir une résolution temporelle suffisante des caractéristiques des eaux de percolation, une contrainte analytique s'ajoute et concerne la limite de quantification de la méthode analytique. En effet, il est essentiel de s'assurer pendant la phase de dimensionnement que les concentrations des percolats collectés en sortie de colonne sont au-dessus du seuil de quantification de la méthode d'analyse (extraction des eaux par SPE puis quantification par GC-MS – cf. chapitre 2). Ainsi, en se basant sur les concentrations obtenues dans les eaux de lixiviation des essais en batch, nous avons calculé le volume d'eau minimum à extraire (et donc la quantité de polluants à doser) pour l'obtention de concentrations supérieures au seuil de quantification. Ce volume est de l'ordre de 180 mL.

Ainsi, la taille de la colonne de laboratoire doit être suffisamment grande et donc avoir un volume poreux suffisant pour permettre le prélèvement d'une quantité suffisante de percolat (minimum 180 mL), et ce 2 fois minimum par volume poreux. Cependant, elle doit rester de taille raisonnable pour ne pas engager une quantité de terre trop conséquente pendant les essais de percolation et donc une durée de percolation par volume poreux injecté trop importante.

Dans cette optique, un compromis doit être fait et notre choix s'est porté sur une dimension de colonne de laboratoire de 24 cm de hauteur et de 8,1 cm de diamètre. Ces dimensions sont comparables aux dimensions de colonnes utilisées dans le cadre d'autres travaux de thèse sur le transport des HAP à partir de sols contaminés (Gujisaite, 2008; Michel, 2009). Au cours des travaux de Michel (2009), environ 1,8 kg de terre de cokerie

tamisée à 2 mm ont été introduits dans une colonne de hauteur de 21 cm et de diamètre de 9,6 cm. Après la mise en place, une densité apparente de 1,3 g/cm^3 et un volume poreux d'environ 700 mL avaient été obtenus. Cette expérience avait été réalisée sur une terre issue de l'ancien site de cokerie de Homécourt et les paramètres, pour le dimensionnement de notre dispositif, ont été considérés comme voisins. La dimension de colonne choisie (H 24 cm et D 8,1 cm), devrait donc permettre de réaliser 2 prélèvements par volume poreux d'environ 300 mL chacun, ce qui constitue un volume suffisant pour l'analyse des CAP.

Avant de valider la dimension de la colonne, il est nécessaire de vérifier deux paramètres. Le premier concerne le rapport hauteur/diamètre de la colonne qui doit être supérieur à 2 pour limiter les effets de bords (Martel and Gelinas, 1996). Dans notre cas, ce rapport est égal à 3. Le second concerne l'uniformité du matériau au sein de la colonne. Un ratio entre le diamètre de la colonne et le diamètre moyen des grains du matériau > 50 (Rose, 1945) assure une uniformité de porosité au sein de la colonne et un ratio > 30 (Schwartz and Smith, 1953) et > 100 (Gray, 1968) assure une uniformité du débit au sein de la colonne. Dans notre cas, le diamètre moyen pondéré calculé à partir des données sur la granulométrie (Chapitre 2 – 4.1) est de 1,1 mm (en prenant en compte la valeur maximale sur chaque classe de particules) ou de 0,6 mm (en prenant en compte la valeur moyenne sur chaque classe de composés). Des ratios de 70 et de 127 sont alors respectivement obtenus entre le diamètre de la colonne et la taille des grains. Ces valeurs nous permettent de valider notre choix de taille de colonne de hauteur 24 cm et de diamètre de 8,1 cm.

2.1.2. Suivi de la mobilisation particulaire

Pour maintenir le sol dans la colonne de laboratoire et pour éviter un export de particules de sol en dehors de la colonne au cours des essais de percolation, des frittés d'une porosité de 200 µm sont placés en haut et bas de colonne. Ceci nous permet de suivre l'influence des paramètres étudiés sur la mobilisation de particules de taille comprise entre 200 µm et 0,7 µm (après filtration sur filtre en fibre de verre).

2.1.1. Choix des matériaux

Étudier le comportement de composés hydrophobes comme les CAP implique de prendre des précautions quant au choix des matériaux au contact de la solution de percolation. En effet, il est préférable d'utiliser des matériaux comme de l'inox, du verre ou du polytetrafluoroéthylène (PTFE) plutôt que des matériaux comme du polyéthylène (PE) ou du polypropylène (PP) (Krüger et al., 2014; Rawa-Adkonis et al., 2006). Ces derniers matériaux peuvent en effet sorber une partie des CAP mobilisés et par ailleurs libérer des produits organiques dans la phase aqueuse.

Ainsi le matériau sélectionné pour la colonne est l'inox, les flacons de collecte des échantillons sont en verre et les tubes pour faire les connexions entre les différents éléments du dispositif sont en PTFE. Hormis ces matériaux, les tuyaux en plastique (Tygon) de la pompe péristaltique constitue le seul autre matériau au contact de la solution mais ceux-ci sont placés en amont de la colonne donc les CAP ne rentrent pas à leur contact.

Compte tenu des différentes considérations énoncées précédemment, le montage de la colonne de laboratoire est décrit sur la Figure 4- 1.

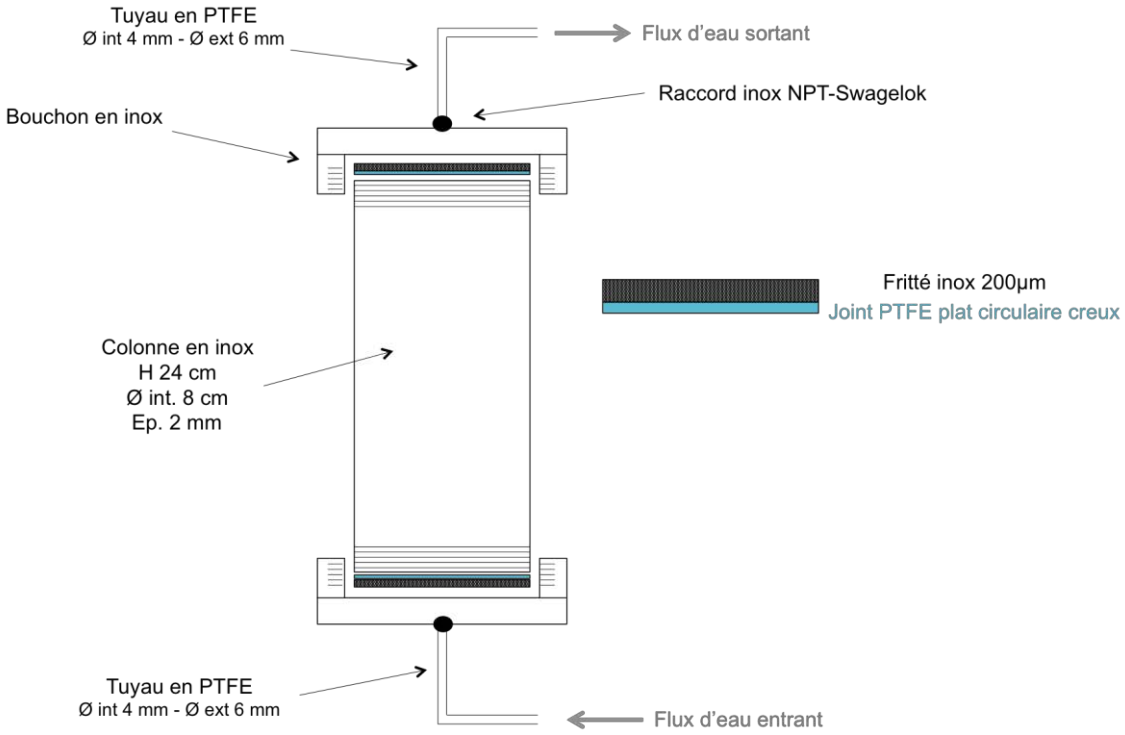


Figure 4- 1 : Schéma du montage de la colonne utilisée pour les essais de laboratoire

2.2. Montage du dispositif expérimental

Pour effectuer les essais en colonne de laboratoire, la colonne en inox est remplie avec la terre tamisée à 2 mm par incréments de 100 g de terre. Entre chaque incrément, le corps de la colonne est tapé 50 fois. Cette méthode standardisée de remplissage (Martel and Gelinas, 1996; AFNOR XP CEN ISO/TS 21268-3) permet de reproduire la densité du sol de façon homogène et d'éviter la formation de chemins préférentiels lors de la percolation de la solution au travers du matériau. Un fritté en inox (200 µm de porosité, Saulas, Paisy Cosdon, France) est placé à chaque extrémité de la colonne (Figure 4- 1). Une pompe péristaltique (Ismatec, Wertheim, Allemagne) permet de délivrer la solution à un débit donné. Pour assurer des conditions saturées en eau, la solution percole du bas de la colonne vers le haut

de la colonne. Après avoir traversé le matériau contaminé, les lixiviats sont collectés dans des bouteilles en verre ambré à l'aide d'un collecteur de fractions (Gilson, Middleton, Etats-Unis). Le dispositif est détaillé sur la Figure 4- 2.

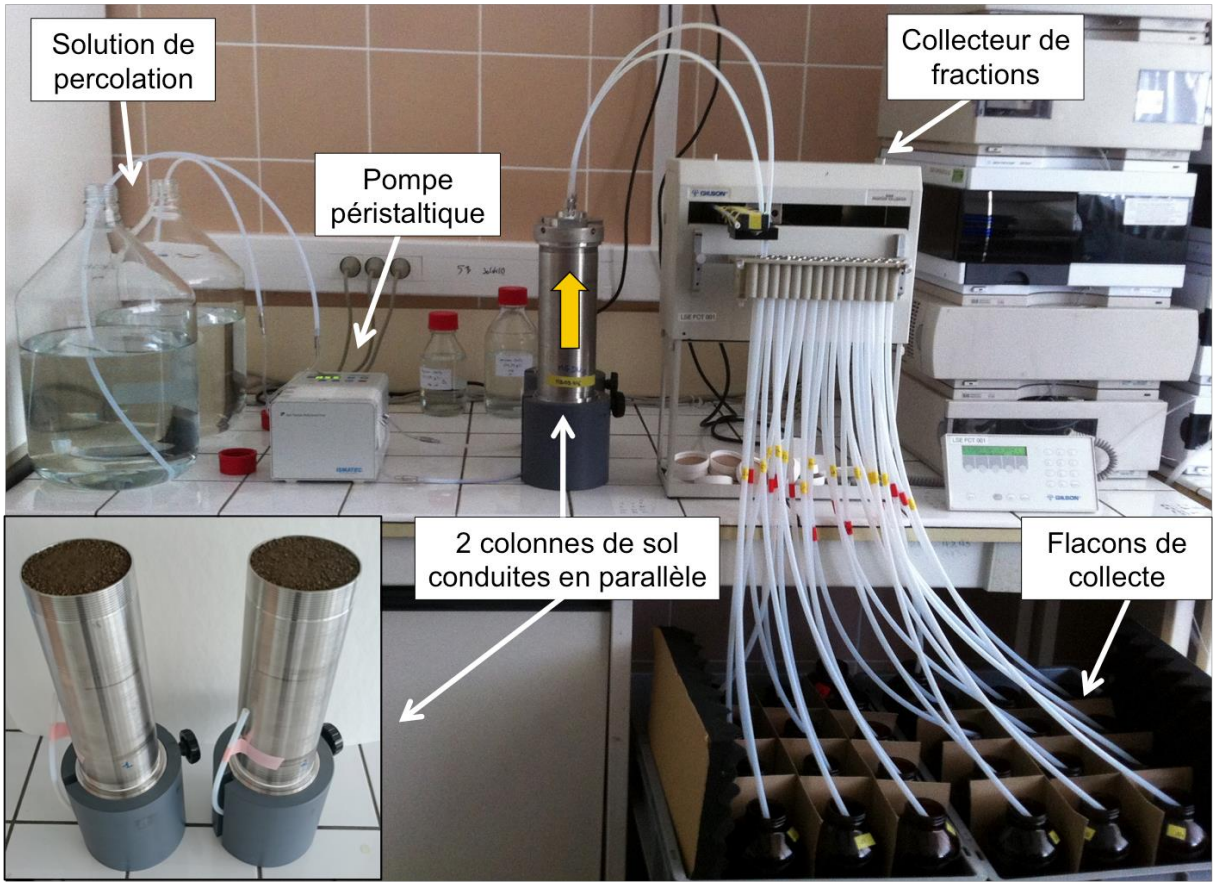


Figure 4- 2 : Montage expérimental des expériences en colonne de laboratoire

3. ESSAIS DE PERCOLATION - MÉTHODOLOGIE

3.1. Déroulement général

Les essais en colonne de laboratoire sont conduits dans une salle climatisée à 20 °C.

Une fois le dispositif installé et la colonne de terre préparée, il s'agit dans un premier temps de saturer la colonne de terre en eau, du bas vers le haut de la colonne. Cette étape de saturation est réalisée à un débit lent (0,75 mL/min) afin d'éviter le piégeage d'air dans les pores, ce qui créerait des chemins préférentiels lors de la percolation de la solution. Le volume poreux de la colonne de terre est alors déterminé par différence de pesée de la colonne avant et après saturation.

La solution utilisée pour saturer la colonne est une solution préparée à partir d'eau distillée (ELGA PURELAB Option-Q), d'azoture de sodium (NaN_3, 200 mg/L) et de chlorure

de calcium ($CaCl_2$, 2 g/L, 2,7 mS/cm). L'azoture de sodium a pour objectif de limiter la biodégradation des CAP au cours de l'expérience et le chlorure de calcium permet de limiter la libération de colloïdes dans les eaux en maintenant une force ionique minimale dans la colonne.

Après saturation, la solution de percolation introduite dans la colonne, dont la composition varie en fonction des conditions expérimentales souhaitées, est injectée à un débit prédéfini. Les percolats, collectés à une fréquence régulière, sont filtrés sous vide sur filtre en fibre de verre (0,70 µm, GF/F, Whatman). La quantité de particules (0,7 à 200 µm) lixiviées est déterminée en pesant le filtre avant filtration et après filtration-lyophilisation. Pour chaque fraction, environ 50 mL de percolat sont gardés pour les mesures de pH, conductivité, absorbance UV et teneur en COD. Le volume restant est extrait par SPE pour une quantification des CAP mobilisés.

3.2. Validation du dispositif expérimental et de l'expérience

Il est nécessaire avant de commencer les travaux en colonne de laboratoire, de valider le dispositif et les conditions opératoires des expériences (notamment le remplissage des colonnes) par une étude de la répétabilité des résultats obtenus.

Pour valider le **protocole de remplissage** des colonnes, 4 essais de remplissage et 2 essais de détermination du volume poreux ont été réalisés. Les caractéristiques des colonnes et les volumes poreux sont comparés (section 4).

Afin de s'assurer de la **représentativité des résultats** et de pouvoir comparer les résultats d'une colonne à une autre, deux colonnes remplies de la terre MG préchauffée (augmentation de la disponibilité – chapitre 3) ont été testées en parallèle (duplicat) avec une solution de percolation correspondant à la solution de saturation. Les percolats ont été collectés sur 30 volumes poreux (environ 10 ratio L/S) à un débit de 5 mL/min avec application de deux interruptions de débit (1 et 5 jours). Les teneurs en COD et en CAP ont été mesurées sur les percolats obtenus (section 4).

Après ces essais de validation du dispositif, les essais ont été réalisés avec la terre brute (MG-BT) et la terre préchauffée (MG-PC). Un essai de traçage a été effectué avec un traceur non réactif (ion bromure, Br^-). Une solution à une concentration de 97 mg/L est injectée pendant 3 volumes poreux puis le traceur est élué par injection de la même solution sans traceur. Les percolats sont prélevés tous les 0,5 volumes poreux et l'évolution de la concentration du traceur (courbe de percée) permet de **caractériser l'écoulement au sein de la colonne et l'homogénéité du milieu**.

3.3. Etude de la variation des conditions de percolation sur la mobilisation du COD et des CAP

Quatre principaux paramètres sont étudiés en colonne de laboratoire : le débit de percolation de la solution lixiviante (temps de contact), la force ionique de la solution, la présence de matière organique naturelle et la disponibilité de la pollution.

Pour étudier l'effet de la disponibilité sur la mobilisation, les essais sont conduits sur deux colonnes en parallèle, la première contenant la terre MG brute (MG-BT, faible disponibilité) et la seconde contenant la terre MG préchauffée 5 jours à 100 °C sous atmosphère inerte (MG-PC, forte disponibilité). Les caractéristiques de ces deux terres sont présentées dans les Chapitre 2 et Chapitre 3 (6.1 et 6.2)

Afin de s'affranchir des problèmes d'hétérogénéité propres au matériau et/ou à la mise en place de la colonne, nous avons fait le choix d'étudier l'influence des trois autres paramètres sur une et même colonne en faisant varier le débit (3 débits et 2 interruptions de débit appelées Stop and Flow (S&F)) et la composition de la solution initiale (avec ou sans $CaCl_2$ et ajout d'acides fulviques). Cette procédure de travail (changement des conditions sur une même colonne) s'est inspirée des travaux réalisés par Wehrer and Totsche (2007). Le plan expérimental ainsi que les détails des conditions opératoires sont présentés dans le Tableau 4- 1.

En début d'expérience 15 volumes poreux (Vp) sont injectés afin de stabiliser le système et se défaire du biais induit par le « 1^{rst} flush », phénomène connu de la littérature (Münch et al., 2002; Wehrer and Totsche, 2005, 2007, 2009). Ce 1^{rst} flush est lié au conditionnement expérimental (séchage, lyophilisation et tamisage) de la terre qui entraine la mobilisation de produits organiques supplémentaires lors des premiers volumes poreux (biais expérimental). Ensuite, deux débits différents sont appliqués (débit lent à 2 mL/min puis débit rapide à 10 mL/min d'une durée de 9 Vp chacun). Par la suite, un débit de 5 mL/min sera toujours utilisé, correspondant à un débit intermédiaire. Une phase de stabilisation de 2 Vp est appliquée suivie d'une interruption (S&F) de 10 jours puis de 1 jour. Chaque interruption est ensuite suivie d'une phase de 9 Vp. L'expérience suivante à force ionique faible réalisée pendant 9Vp, est suivie d'une phase de stabilisation (3 Vp) avant l'injection de la solution contenant des acides fulviques durant 9 Vp (Tableau 4- 1). Les acides fulviques sont issus d'un traitement d'eau potable (Vitens, Pays-Bas) et sont caractéristiques d'une MON retrouvée dans les eaux naturelles.

Les mesures globales de pH, conductivité, absorbance et de teneur en COD sont effectuées sur toutes les collectes au cours de la percolation alors que la quantification des CAP est effectuée sur un nombre plus restreint de collectes. Par exemple, pour un

événement donné (débit lent, débit rapide, stop & flow 10 jours ou 1 jour, force ionique faible et ajout d'acides fulviques) qui dure 9Vp, les mesures globales sont effectuées sur 11 collectes (4 analyses pour les deux premiers Vp, puis 1 analyse pour les autres Vp). Le dosage des CAP est effectué avec la même stratégie avec toutefois, 3 analyses en moins (Vp5, Vp7 et Vp9) (Tableau 4- 2).

Tableau 4- 1 : Plan de manipulations et conditions opératoires des expériences en colonne de laboratoire

		FF	DL	DR	Stab	S&F 10		S&F 1		FI	Stab	MON
		1st Flush	Débit lent	Débit rapide		Stop	Flow	Stop	Flow	Force ionique		Acides fulviques
Nombre de Vp		15	9	9	2		9		9	9	3	9
Influence du temps de contact												
Débit	mL/min	5	2	10	5		5		5	5	5	5
Interruption du débit	jour					10		1				
Influence des caractéristiques de la solution initiale												
Conductivité (force ionique)	mS/cm	3	3	3	3		3		3	0.3	3	3
Teneur en COD	mg/L	0.3	0.3	0.3	0.3		0.3		0.3	0.3	0.3	54
Nombre de mesures effectuées par paramètres												
Paramètres globaux		15	11	11	2		11		11	11	3	11
CAP		8	8	8	0		8		8	8	1	8

Tableau 4- 2 : Stratégie d'échantillonnage et d'analyse sur les différentes collectes. Les paramètres globaux comprennent le pH, la conductivité, l'absorbance et la teneur en COD. Les CAP quantifiés comprennent les 16 HAP US-EPA, 11 CAP-O et 5 CAP-N

N° Vp	1		2		3	4	5	6	7	8	9
Paramètres globaux	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Quantification des CAP	X	X	X	X	X	X		X		X	

4. VALIDATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET DE L'EXPERIENCE

4.1. Essais préliminaires avec la terre préchauffée

Suite aux 4 essais de remplissage des colonnes selon le protocole énoncé ci-avant (2.2), une valeur moyenne de terre introduite de 1726 g est obtenue avec un écart-type de 0,7 % (Tableau 4- 3). L'obtention d'écarts relativement faibles comptes tenus de l'hétérogénéité du matériau et de sa granulométrie (0-2 mm) permet de valider le protocole de remplissage des colonnes.

Suite aux 2 essais de détermination du volume poreux (duplicat), un volume poreux moyen de 544 mL est déterminé par différence de masse entre la colonne remplie de terre « sèche » et la colonne saturée en eau. Les 2 colonnes présentent des volumes poreux relativement proches (écart relatif de 2 %) mais afin de permettre une bonne comparaison entre colonnes, les résultats seront par la suite exprimés en ratio liquide/solide.

Tableau 4- 3 : Caractéristiques des colonnes utilisées pour les essais de percolation

			Moyenne	Écart-type (%)
Dimension des colonnes				
Hauteur (cm)	24			
Diamètre intérieur (cm)	8,1			
Volume colonne (cm^3)	1237			
Validation avec la terre MG-PC	**Colonne 1**	**Colonne 2**		
Quantité de terre introduite (g)	1738 1733	1723 1711	1726	0,7
Volume poreux (mL)	550	538	544	2
Essais de percolation	**MG-BT**	**MG-PC**		
Quantité de terre introduite (g)	1708	1712	1710	0,2
Volume poreux (cm^3)	579	536	558	8
Densité apparente (g/cm^3)	1,4	1,4	1,4	0,2
Porosité	0,47	0,43	0,45	8

La répétabilité du dispositif est estimée via le calcul de l'écart relatif absolu entre les résultats des teneurs en COD et CAP des percolats obtenus à partir des essais de « représentativité des résultats » réalisés en parallèle sur deux colonnes remplies avec la terre MG préchauffée. Les écarts relatifs absolus obtenus sur l'ensemble des percolats sont présentés sur la Figure 4- 3.

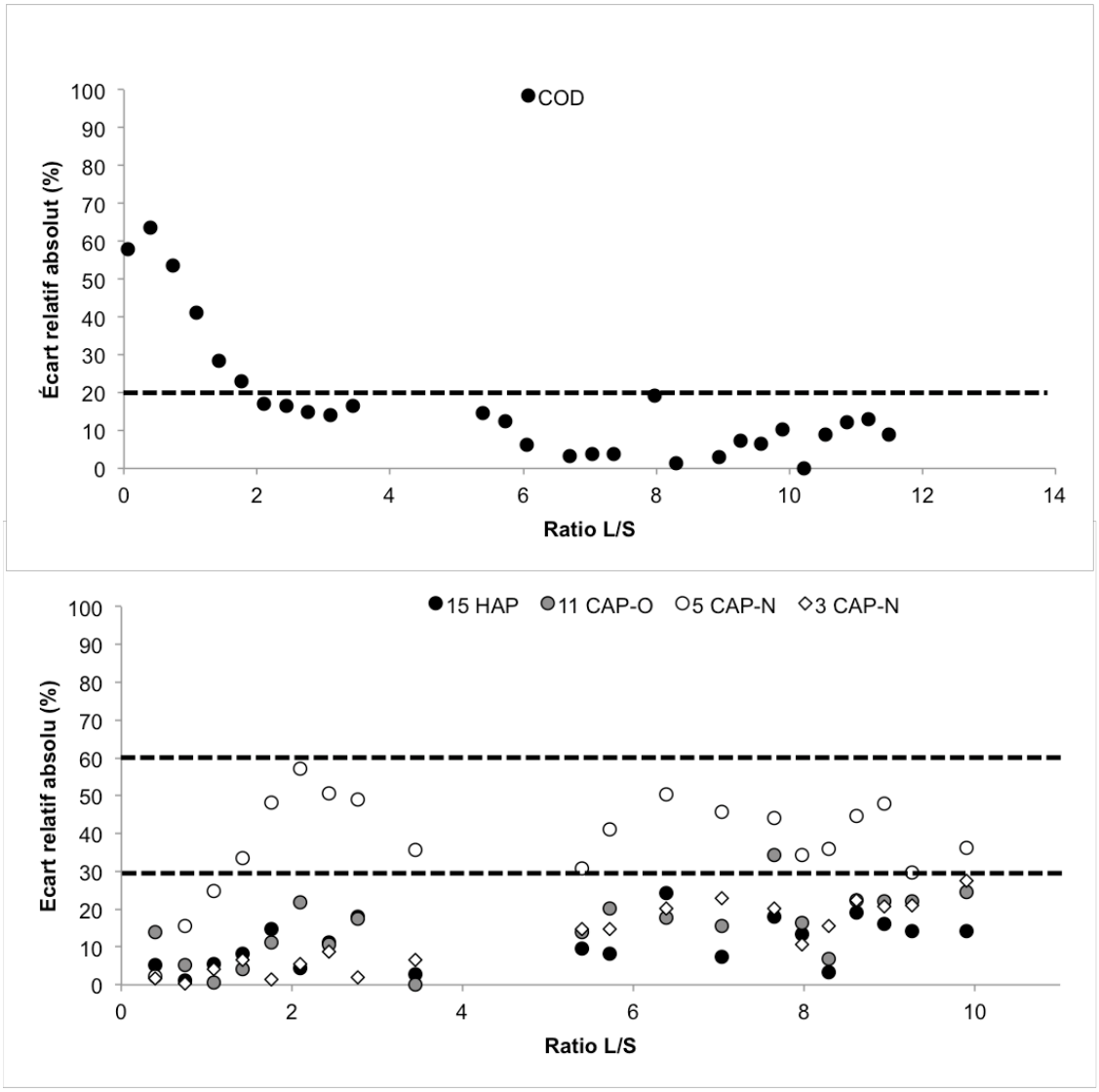


Figure 4- 3 : Ecarts relatifs absolus sur les teneurs en COD [graphe du haut] et CAP (15 HAP, 11 CAP-O, 5 CAP-N et 3 CAP-N sans la quinoline et la carbazole) [graphe du bas] des percolats issus des deux colonnes conduites en parallèle avec la terre MG préchauffée pour la validation du dispositif

COD : Au début de la percolation, les différences de concentration en COD dans les percolats issus des deux colonnes conduites en parallèle sont importantes (environ 60 % à un ratio L/S = 0,5) (Figure 4- 3). Une diminution significative de l'écart relatif est ensuite observée. À partir d'un ratio L/S = 2, les écarts relatifs, n'excèdent pas 20 %. Les teneurs en COD des percolats peuvent donc être considérées comme répétables d'une colonne à une autre au delà d'un ratio L/S = 2.

CAP : Pour les concentrations des percolats en 15 HAP et 11 CAP-O, les 2 courbes des écarts relatifs présentent des allures globalement similaires (Figure 4- 3). Sur l'ensemble de la percolation, l'écart relatif entre les deux colonnes n'excède pas 30 % pour la somme des 15 HAP et des 11 CAP-O (excepté pour le ratio L/S = 7,6 pour la somme des 11 CAP-O).

Les différences observées entre les deux colonnes sur les concentrations en 5 CAP-N sont plus importantes que celles observées pour les HAP et les CAP-O, avec des écarts relatifs compris entre 30 et 60 % (excepté en début en percolation). La quinoline et la carbazole sont les CAP-N présentant le plus de divergence de comportement entre les deux colonnes conduites en parallèle. En ne prenant pas en compte ces composés (uniquement benzo[h]quinoline, acridine et benzo[c]acridine), les écarts relatifs obtenus entre les deux colonnes sont dans la même gamme que ceux obtenus pour les HAP et les CAP (inférieurs à 30 %).

Ces écarts relatifs en CAP entre les teneurs des percolats issus des colonnes conduites en parallèle qui intègrent les erreurs de toutes les différentes étapes de l'expérience, de la mise en place de la colonne jusqu'à l'analyse en GC-MS incluant les étapes d'extraction SPE, sont considérés comme satisfaisants et ce, dès le premier volume poreux. Les résultats obtenus à partir du dispositif peuvent donc être considérés comme répétables.

4.2. Essais de percolation avec les deux terres brute et préchauffée

Pour les essais de percolation réalisés avec les deux terres MG (brute et préchauffée), le protocole de remplissage des colonnes a permis d'introduire une quantité de terre similaire (0,2 % d'écart entre les deux colonnes de terre). Cependant, le volume poral obtenu pour la terre MG-PC est inférieur d'environ 8 % à celui obtenu avec la terre MG-BT, induisant une porosité légèrement inférieure dans la colonne remplie de terre préchauffée. Cette différence est significative car un écart de 2 % a été obtenu pendant la validation du protocole (Tableau 4- 3). Les mesures de surface spécifique réalisées sur les terres MG brute et préchauffée (Tableau 3- 4) montrent une diminution de la surface spécifique après l'application du prétraitement thermique (diminution de 25 %). Nous avons émis l'hypothèse au chapitre 3 (cf. 6.2) qu'il est probable qu'avec une diminution de sa viscosité sous l'effet de la température (100 °C pendant 5 jours), le goudron de houille ait pu recouvrir la surface de particules de sol et ait pu agglomérer les particules sous l'effet du refroidissement. Deux raisons pourraient alors expliquer la différence de volume poral observée entre les deux colonnes de terre : (1) les surfaces de la terre seraient devenues plus hydrophobes limitant la pénétration de l'eau dans les macropores lors de l'écoulement et (2) l'espace poral entre les particules serait diminué suite à l'agrégation.

Le traçage effectué sur les deux colonnes de terre (MG-BT et MG-PC) par injection du traceur Br^- sur 3 volumes poreux montre toutefois une parfaite superposition des courbes de percée du traceur non réactif au sein des colonnes (Figure 4- 4) et démontre que l'écoulement est similaire au sein des 2 colonnes. Les courbes de percée obtenues ne montrent pas d'effet « double milieu » marqué confirmant l'absence de chemins préférentiels

au sein de la colonne et le comportement 1D de l'injection d'un point de vue du transport de soluté. Ceci a été vérifié par comparaison avec un modèle numérique de transport 1D dans la colonne (Figure 4- 5).

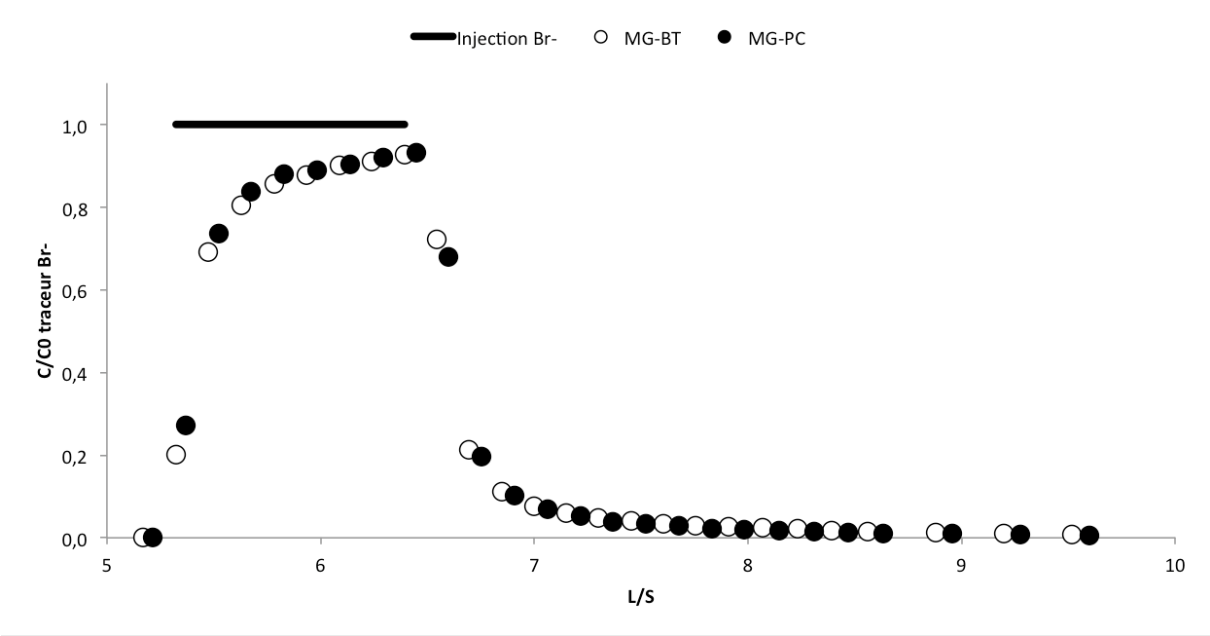


Figure 4- 4 : Courbes de percée du traceur non réactif (Br^-) au sein des colonnes de terre MG brute (MG-BT) et préchauffée (MG-PC)

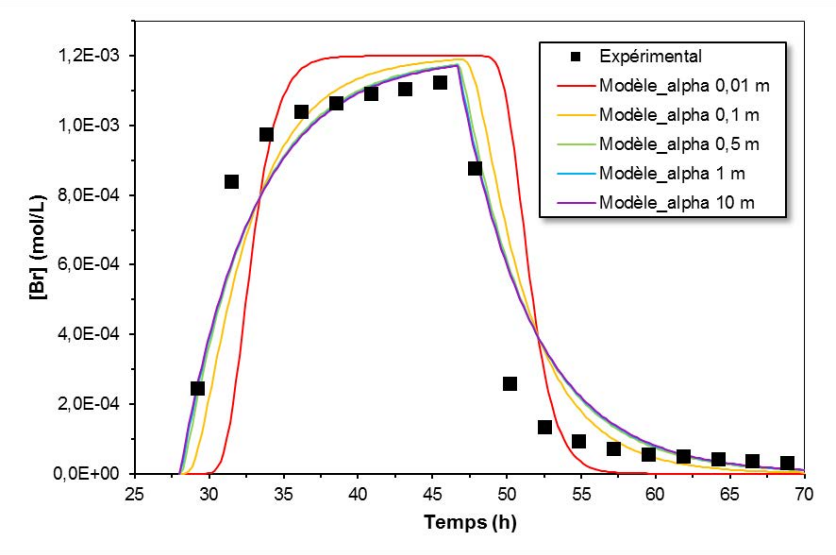


Figure 4- 5 : Courbes de percée expérimentale (symboles) et modélisées avec le logiciel PHREEQC (lignes) du traceur (KBr) pour l'expérience de percolation en colonne (terre MG brute MG-BT). Chacune des courbes modélisées a été obtenue en définissant une valeur donnée du coefficient de diffusion/dispersion hydrodynamique de la terre, α_L (0,01, 0,1, 0,5, 1 et 10 m).

La comparaison des deux colonnes conduites en parallèle avec la terre MG-PC pour la validation du dispositif, complétée par une comparaison des écoulements au sein des colonnes MG-BT et MG-PC nous permet de valider notre dispositif. De ce fait la comparaison des résultats obtenus à partir des deux colonnes, MG-BT et MG-PC, est possible.

Les natures minéralogiques et chimiques (teneur et composition de la pollution) similaires des terres brute et préchauffée d'une part (chapitre 3), et les propriétés d'écoulement voisines des deux colonnes (MG-BT et MG-PC) d'autre part, nous permettent de relier les différences de comportement des produits organiques faces aux différents traitements appliqués (débit, force ionique et acides fulviques) pour les deux niveaux contrastés de disponibilité de la pollution.

5. RESULTATS DE L'ETUDE DE LA VARIATION DES CONDITIONS DE PERCOLATION SUR LA MOBILISATION DU COD ET DES CAP

5.1. pH et conductivité

Les valeurs de pH des lixiviats sont supérieures de 0,5 unités par rapport aux valeurs de pH de la solution injectée et restent stables (7,5) au cours des essais de percolation pour les deux terres MG (brute et préchauffée) (Figure 4- 6). L'injection de la solution de percolation sans $CaCl_2$ induit une légère augmentation du pH (7,8) et l'injection de la solution de percolation avec des acides fulviques n'induit quant à elle pas de modification du pH.

L'évolution des valeurs de conductivité est similaire entre les deux colonnes (MG-BT et MG-PC) démontrant que le prétraitement thermique n'a pas induit de modification notable de ce paramètre. La conductivité (témoin de la force ionique) présente une forte diminution en début d'expérience (de 4,5 à 3,5 mS/cm au cours des 5 premiers ratios L/S) (Figure 4- 6). Une diminution plus modérée (3,5 à 3 mS/cm au cours des 12 ratios L/S suivants) et une stabilisation autour de la conductivité de la solution injectée (3 mS/cm) sont ensuite observées. L'injection de la solution de percolation sans $CaCl_2$ (0,3 mS/cm) induit une chute de la conductivité à une valeur de 0,6 mS/cm. L'injection à nouveau de la solution avec $CaCl_2$ permet de revenir à la conductivité de 3 mS/cm. La percolation à débit faible et les interruptions de débit induisent une légère augmentation de la conductivité.

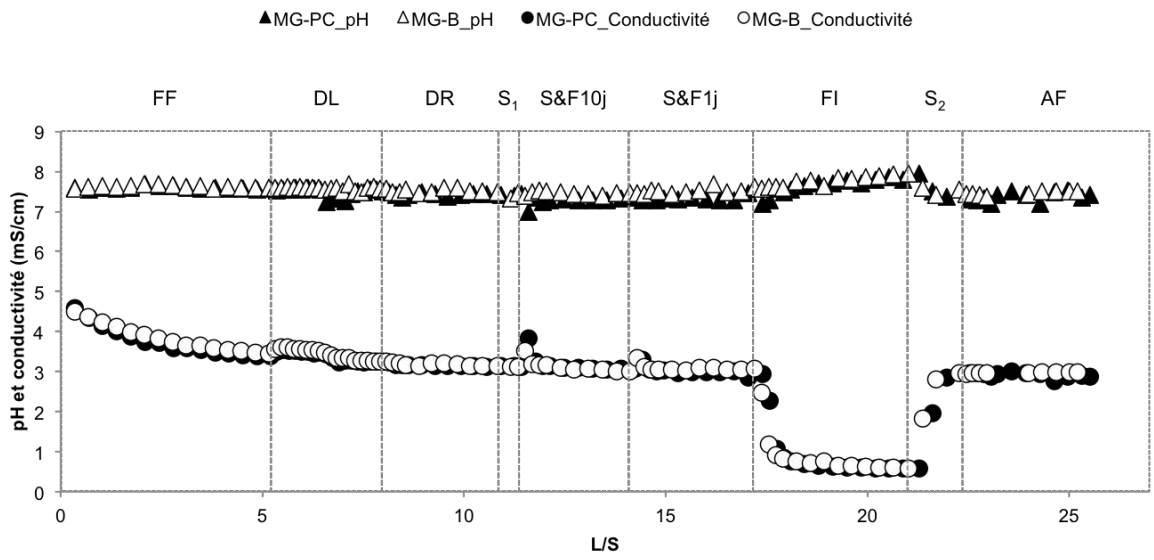


Figure 4- 6 : Évolution du pH et de la conductivité des percolats issus des colonnes de terre MG brute (MG-BT) et préchauffée (MG-PC)

Les tendances observées sur les autres paramètres mesurés (COD, SUVA, CAP et particules) au cours de l'expérience vont être discutées dans leur ensemble puis par condition d'expérience.

5.2. Tendances générales

5.2.1. COD et SUVA

Globalement et indépendamment des conditions appliquées sur la colonne de terre, la concentration en COD des lixiviats diminue de façon continue au cours de l'essai de percolation pour les deux terres (brute et préchauffée), excepté lors des interruptions de 10 et 1 jours et lors de l'injection d'acides fulviques (Figure 4- 7). La bonne linéarité entre les concentrations en COD des lixiviats provenant de la terre brute et de la terre préchauffée montre que le COD se comporte de manière similaire face aux différentes conditions appliquées au cours de l'essai, et ce quelle que soit la disponibilité de la pollution (Figure 4-8). En revanche, l'augmentation de la disponibilité de la pollution (colonne MG-PC) induit une mobilisation de COD 2,7 fois supérieure à celle de la colonne brute (MG-BT) quels que soient les paramètres testés (débit, force ionique).

Le SUVA, indice de l'aromaticité de la matière organique dissoute, augmente au cours de l'expérience (Figure 4- 7). Pour les deux terres, jusqu'au premier stop and flow (L/S = 12), les valeurs de SUVA sont très proches avec une augmentation progressive. L'effet du stop and flow 10 jours induit une rupture de comportement entre les deux colonnes.

Pour la colonne contenant la terre préchauffée (MG-PC), le stop and flow 10 jours induit une diminution du SUVA qui remonte ensuite à des valeurs dans la continuité des valeurs précédant le stop and flow. Le stop and flow 1 jour induit également une baisse du SUVA mais moins marquée. La valeur du SUVA pour cette colonne se stabilise à 7 pour les dernières percolations avant l'injection d'acides fulviques.

Pour la colonne remplie de terre brute (MG-BT), la valeur du SUVA suit la même dynamique que pour la colonne MG-PC avec toutefois une plus forte variabilité et des valeurs absolues plus élevées (valeur du SUVA jusqu'à 16) sans stabilisation pour les L/S les plus élevés.

L'injection des acides fulviques entraine une forte baisse des valeurs de SUVA avec des intensités similaires pour les deux colonnes suggérant un contrôle du SUVA par les acides fulviques pour cette phase d'injection (Figure 4- 8).

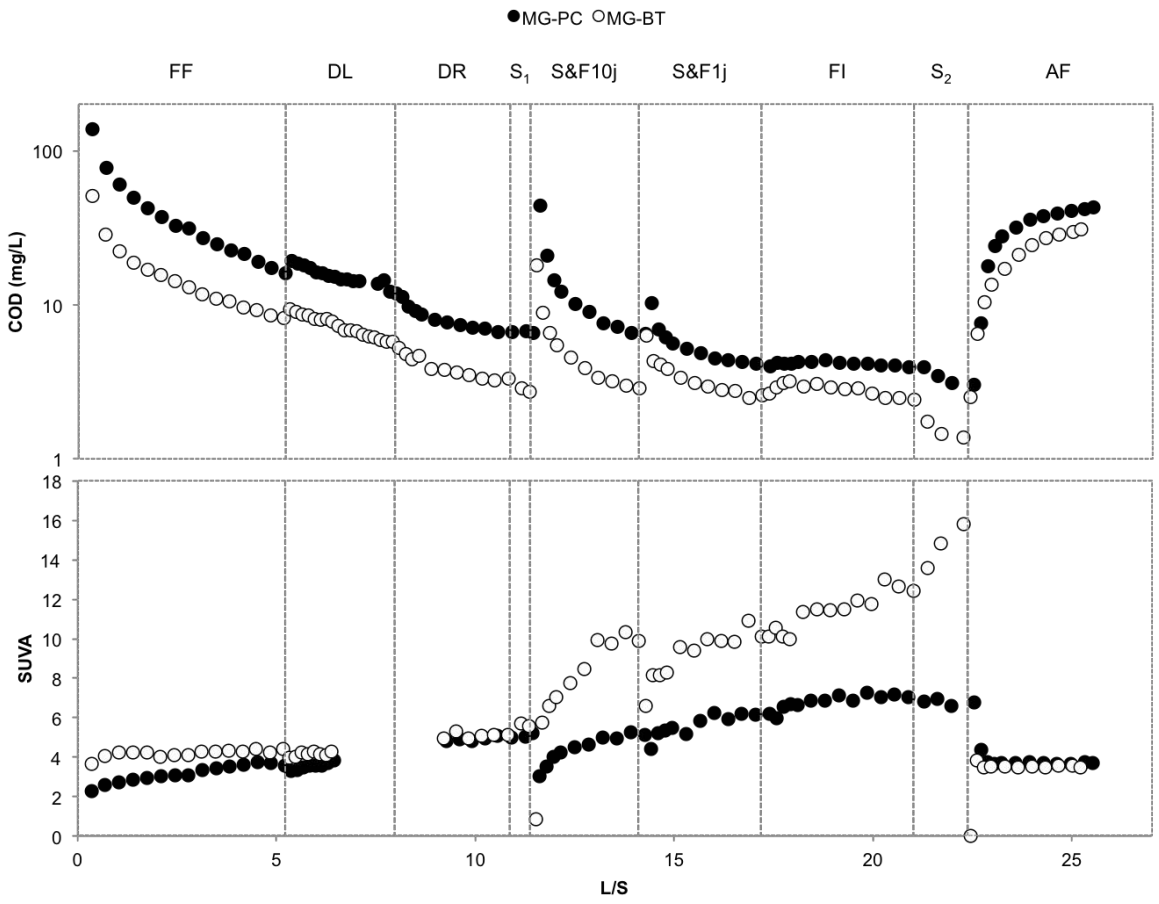


Figure 4- 7 : Évolution de la teneur en COD et du SUVA des percolats issus des colonnes de terre MG brute (MG-BT) et préchauffée (MG-PC)

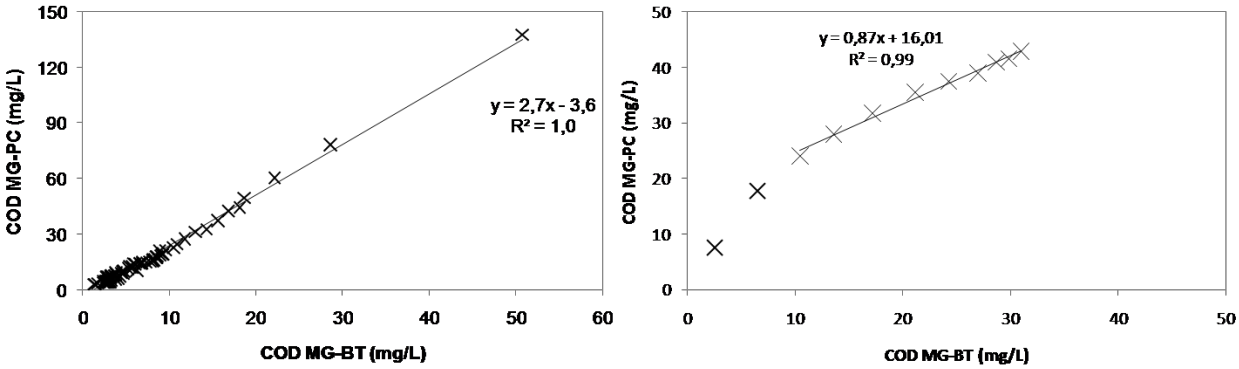


Figure 4- 8 : Corrélation de la teneur en COD des percolats issus des colonnes de terre MG brute (MG-BT) et préchauffée (MG-PC) (a) du first flush jusqu'à la stabilisation après l'application des conditions de force ionique faible [graphe de gauche] et (b) pendant l'injection d'acides fulviques [graphe de droite]

5.2.2. CAP

La mobilisation des CAP est 8 à 19 fois plus importante pour la terre préchauffée comparée à la terre brute. La concentration des CAP dans les lixiviats diminue progressivement du début à la fin de l'essai de percolation (Figure 4- 9). Cette diminution est plus marquée pour les CAP-N. La concentration des CAP-O, similaire à celle des HAP en début de percolation, présente une diminution plus marquée que celle des HAP au cours de l'essai de percolation en particulier dans le cas de la colonne MG-BT. Un épuisement des CAP mobilisés semble s'opérer au cours de la percolation, cet épuisement étant plus marqué pour les CAP les plus polaires par rapport aux HAP (CAP-N>CAP-O>HAP).

Dans le cas de la terre brute (MG-BT), les HAP représentent plus de 40 % des CAP totaux lixiviés en début d'expérience et environ 70 % en fin d'expérience (Figure 4- 10). A l'inverse, les CAP-O qui représentent également 40 % en début d'expérience, ne représentent plus que 20 % en fin d'expérience. La proportion des CAP-N reste globalement stable (environ 10 %).

Dans le cas de la terre préchauffée (MG-PC), les HAP, les CAP-O et les CAP-N représentent respectivement environ 30, 30 et 40 % dans le premier percolat (Figure 4- 10). La proportion des CAP-N diminue ensuite au fil de la percolation jusqu'à moins de 10 % en fin d'expérience. La mobilisation des CAP-O représente environ 40 % tout au long de l'essai et la proportion des HAP passe d'environ 40 % en début d'expérience à environ 50 %.

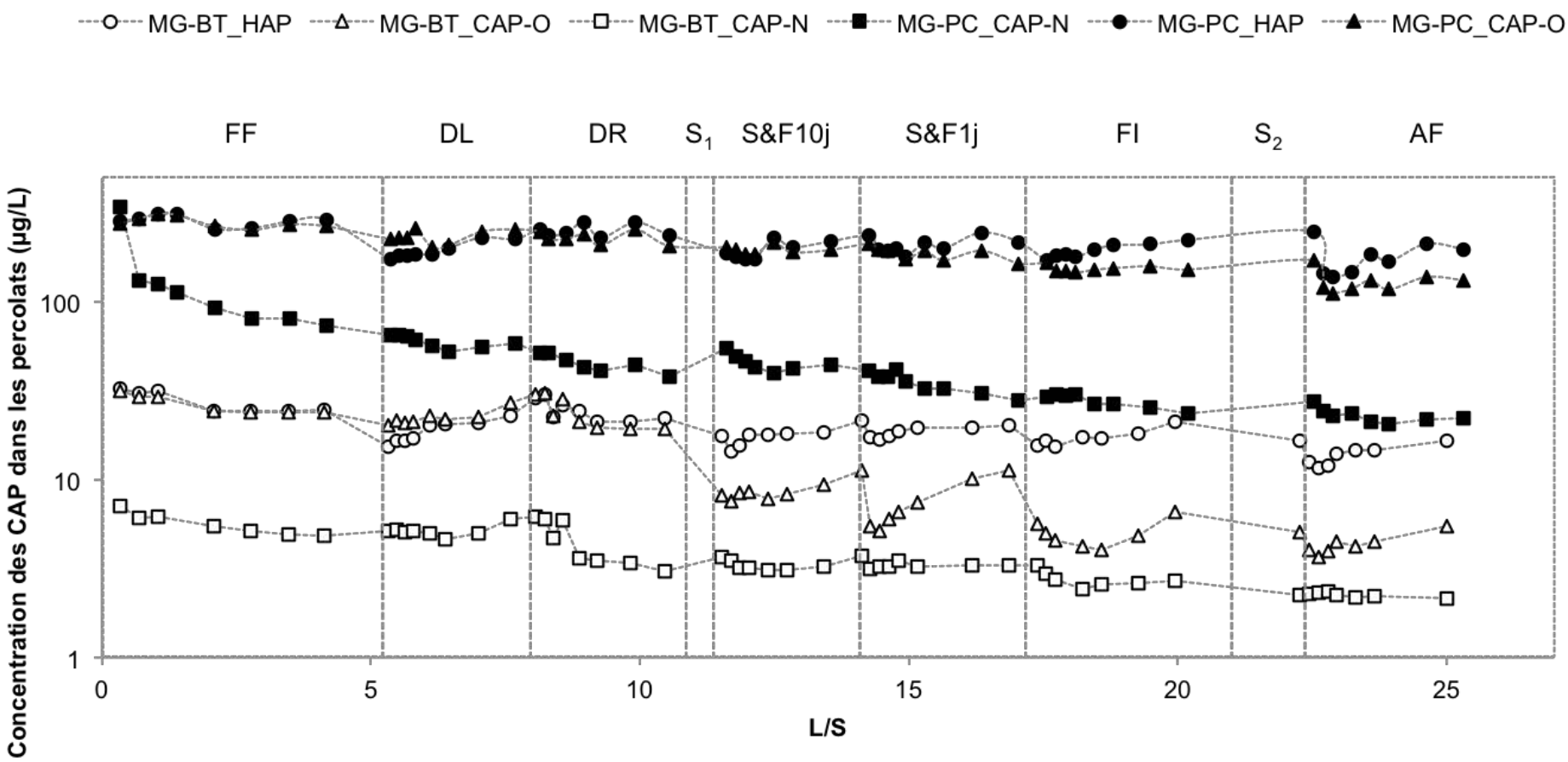


Figure 4- 9 : Évolution de la concentration en CAP (15 HAP, 11 CAP-O et 5 CAP-N) des percolats issus des colonnes de terre MG brute (MG-BT) et préchauffée (MG-PC)

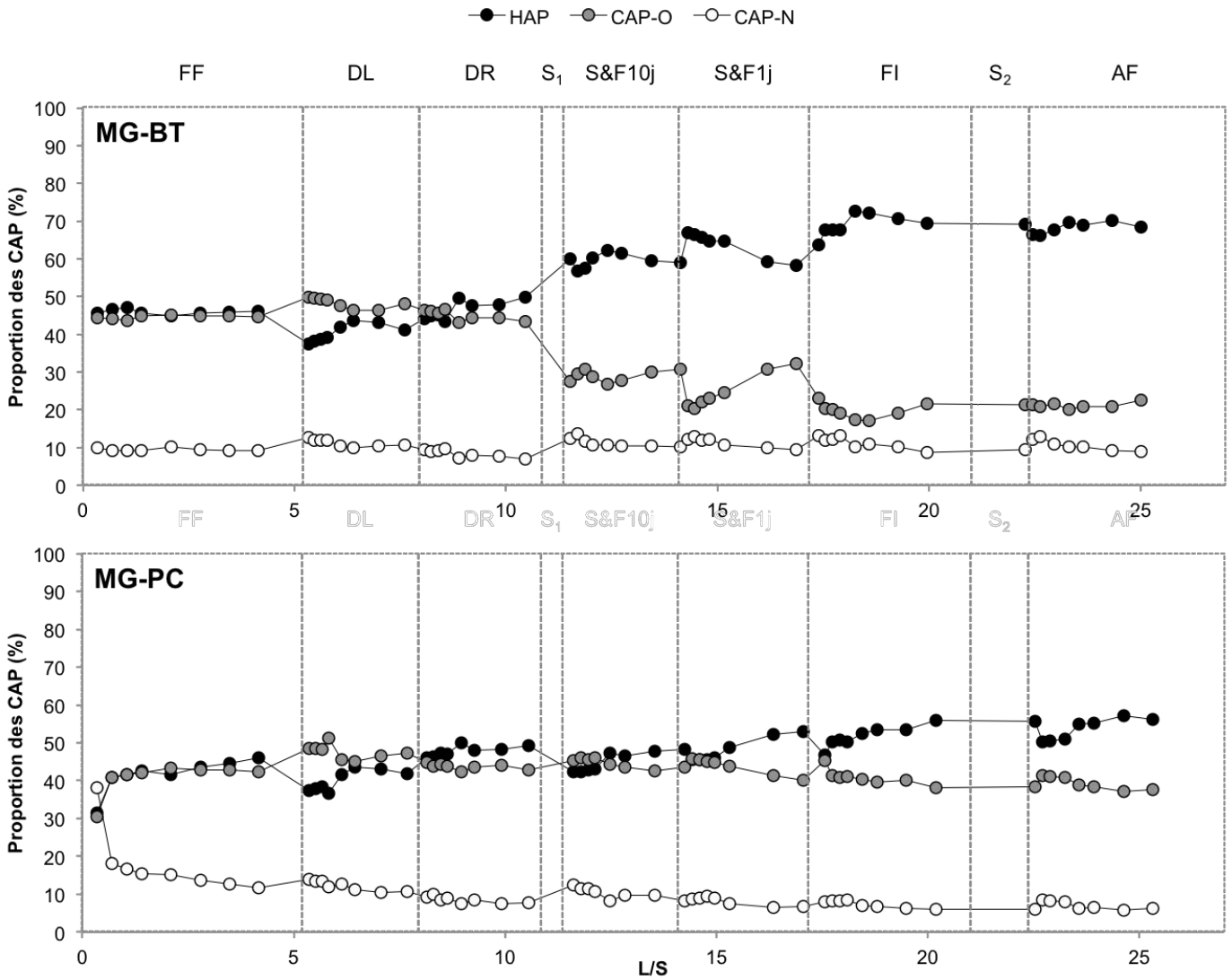


Figure 4- 10 : Évolution des proportions en 15 HAP, 11 CAP-O et 5 CAP-N dans les percolats issus des colonnes de terre MG brute (MG-BT) et préchauffée (MG-PC)

5.2.3. Particules

La mobilisation des particules (taille comprise entre 0,7 et 200 µm) est similaire entre la terre brute et la terre préchauffée, exceptée lors de l'injection de la solution de percolation sans $CaCl_2$ (Figure 4- 11). Une augmentation de la concentration en particules mobilisées est observée dans le cas de la terre brute lors des conditions de force ionique faible alors qu'une diminution est observée pour la terre préchauffée. La diminution générale de la mobilisation de particules laisse penser à un épuisement du stock initial de particules mobilisables au sein des terres.

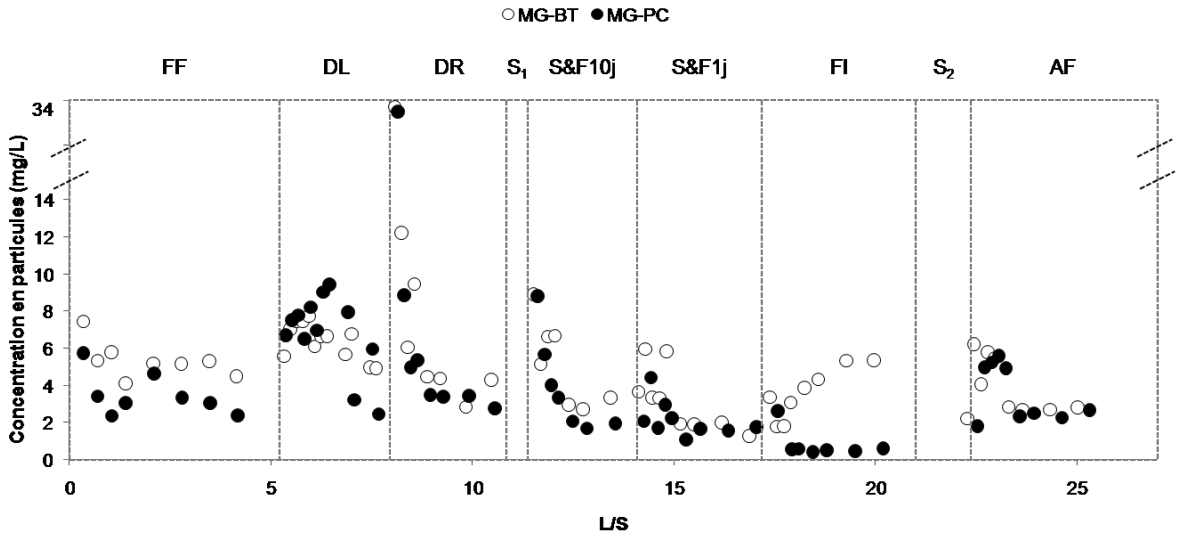


Figure 4- 11 : Évolution de la concentration en particules des percolats issus des colonnes de terre MG brute (MG-BT) et préchauffée (MG-PC)

5.2.4. Résumé sur les tendances générales

La mobilisation du COD et des CAP diminue continuellement du début à la fin de l'expérience en colonne de laboratoire. La terre préchauffée induit une mobilisation de COD (2,7 fois) et de CAP (8 à 19 fois) plus importante par rapport à la terre brute. L'aromaticité du COD est plus importante dans le cas de la terre brute en comparaison avec la terre préchauffée. L'augmentation des valeurs SUVA au fil de la percolation suggère un épuisement en composés les plus solubles qui présentent l'aromaticité la plus faible. De la même façon, les CAP polaires (les plus solubles) présentent un épuisement plus prononcé conduisant à un enrichissement relatif en HAP (les moins solubles) dans les lixiviats. Un épuisement global du stock de particules mobilisables est également observé.

6. DISCUSSION

6.1. Bilan quantitatif sur la mobilisation du COD et des CAP sur l'ensemble de la durée des expériences en colonne

Pour discuter l'évolution du comportement du COD et des CAP face à la lixiviation, un bilan de masse des produits exportés a tout d'abord été réalisé. La quantité totale exportée de la colonne au cours de l'expérience (en intégrant toutes les différentes séquences [DL, DR, S&F10, S1F1, FF et AF]) est comparée avec la quantité initiale présente dans la colonne (Tableau 4- 4). En se basant sur les valeurs de COD et de CAP mesurées dans les lixiviats après filtration à 0,7 µm et sur la teneur en matière organique extractible au solvant (MOE) des terres placées dans les colonnes, il est possible de dresser un bilan quantitatif des exportations. Il est à noter que les CAP lourds (HAP de 5 à 6 cycles et certains CAP-O de 4 à 5 cycles) ont été mobilisés dans les eaux (filtrées à 0,7 µm) en-dessous du seuil de quantification et que par ailleurs, aucun CAP n'a été mobilisé au-dessus de sa solubilité dans l'eau.

Lorsque la disponibilité de la contamination est faible (MG-BT), 11 ‰ de la MOE contenue initialement dans la colonne est lixiviée alors qu'à disponibilité forte (MG-PC), le double de la matière organique extractible est exportée de la colonne (23 ‰). Dans le cas de la terre MG-BT, 0,53 ‰ du stock initial de HAP contenu dans la colonne sont lixiviés sous forme dissoute (< 0,7 µm) alors que 6,1 ‰ du stock initial sont lixiviés dans le cas de la terre MG-PC. Pour les CAP-O et les CAP-N, respectivement 2,3 ‰ et 4,9 ‰ du stock initial sont lixiviés sous forme dissoute dans le cas de la terre MG-BT et respectivement 25 ‰ et 68 ‰ dans le cas de la terre MG-PC.

Tableau 4- 4 : Bilan de masse des quantités de COD et de CAP exportées des colonnes de terre MG-BT (terre brute) et MG-PC (terre préchauffée) sous forme particulaire et sous forme dissoute. L'export de COD pendant la séquence « acides fulviques » n'a pas été comptabilisé

		Particules (> 0,7 µm)			Dissous (< 0,7 µm)			
		HAP	**CAP-O**	**CAP-N**	**COD**	**HAP**	**CAP-O**	**CAP-N**
MG-BT	µg	169	27,3	3,37	$2{,}57.10^3$	822	590	154
	‰	0,11	0,11	0,11	11	0,53	2,3	4,9
MG-PC	µg	116	26,0	2,40	$5{,}93.10^3$	9128	8268	2104
	‰	0,078	0,078	0,078	23	6,1	25	68

Faisant l'hypothèse que la concentration en CAP portée par les particules mobilisées est identique à la concentration des CAP dans la terre contaminée (en se basant sur l'exploitation des résultats issus des expériences en batch, cf. chapitre 3 7.3), il est possible

de déduire la quantité de CAP lixiviés en association avec des particules, puisque leurs masses sont connues (par pesée des filtres après lyophilisation). Les CAP mobilisés en association avec les particules (comprises entre 200 et 0,7 µm) représentent 0,11 ‰ dans le cas de la terre MG-BT et 0,078 ‰ dans le cas de la terre MG-PC (Tableau 4- 4). Cette différence notable (1 ordre de grandeur) entre ces deux conditions est considérée comme un artefact expérimental dans la mesure où la modification de disponibilité ne devrait pas influencer la mobilisation des particules. Dans notre étude, nous supposons que la viscosité du goudron de houille a dû diminuer sous l'effet de la température pendant le préchauffage (100°C pendant 5 jours) et fluer induisant une « agglomération » de particules de sol à son refroidissement. Ce phénomène induirait une diminution du stock initial de particules mobilisables (« effet colle »). Ces premières observations apportent trois conclusions principales :

1. Dans le cas de la terre MG-BT (faible disponibilité), la mobilisation du COD est 2 fois plus faible et celle des CAP est 11 à 14 fois plus faible en comparaison avec la terre MG-PC (forte disponibilité). Ceci montre que l'effet de la disponibilité est important, en particulier dans le cas de la mobilisation des CAP. **Avec le vieillissement de la pollution (« aging »), la disponibilité diminue et induit une baisse du potentiel de lixiviation et donc de mobilité des CAP.**

2. La mobilisation des CAP en association avec des particules représente 17 %, 4,4 % et 2,1 % respectivement du total des HAP, des CAP-O et des CAP-N mobilisés (sous forme dissoute et particulaire) dans le cas de la terre MG-BT. Dans le cas de la terre MG-PC, elle est de 1,3 %, 0,31 % et 0,11 % du total des HAP, CAP-O et CAP-N respectivement. Cette faible contribution des particules pour la mobilisation des CAP est en accord avec les résultats de Totsche et al. (2006). Ils observent en effet une contribution des particules dans l'export des HAP de leurs essais en colonne de 33 à 42 %, la forme dissoute dominant l'export total. Ainsi, **quel que soit le niveau de disponibilité, les CAP sont donc majoritairement mobilisés sous forme dissoute.**

En considérant que la teneur en CAP des particules mobilisées est similaire à la terre MG, la proportion des CAP mobilisée par les particules augmente suivant le gradient de solubilité : CAP-N<CAP-O<HAP (cf. Tableau 1- 2). Ces résultats sont en accord avec ceux de Lundstedt et al. (2007) qui démontrent la plus grande contribution des particules à la mobilisation des HAP (plus faible solubilité) en comparaison avec les CAP-O (plus forte solubilité). Ainsi, **nos résultats confirment que la contribution des particules dans la mobilisation des CAP est corrélée avec la solubilité de ces molécules.**

De plus, nos résultats confirment ceux obtenus lors des expériences batch (chapitre 3) soulignant une proportion des CAP mobilisée par les particules plus élevée par rapport à la fraction dissoute, lorsque la pollution est faiblement disponible. **Ainsi, lorsque la disponibilité de la pollution diminue avec le temps, la proportion des CAP mobilisée par les particules augmente, même si la quantité totale des CAP lixiviés (contrôlée par la forme dissoute) diminue.**

3. Sous forme dissoute, les CAP-O présentent une mobilisation 4 fois plus importante que les HAP et les CAP-N présentent une mobilisation 9 à 11 fois plus importante que les HAP par comparaison avec leur teneur dans la terre, quel que soit le degré de disponibilité. Lundstedt et al. (2007) ont trouvé le même ratio entre les HAP et les CAP-O. Ils ont déterminé que lorsque 2 % des CAP-O initialement présents dans la terre sont lixiviés en colonne de laboratoire, moins de 0,5 % des HAP le sont pour le même ratio liquide/solide. Nos résultats confirment leurs observations et mettent en évidence une mobilisation préférentielle des CAP polaires en comparaison avec les HAP. De plus, cette mobilisation préférentielle est d'autant plus importante pour les CAP-N, composés les plus solubles, démontrant **un potentiel de lixiviation dépendant de la solubilité des CAP (CAP-N>CAP-O>HAP).**

6.2. Dynamique de mobilisation du COD

La concentration du COD évolue de façon similaire (Figure 4- 7) pour les deux colonnes (terre brute et préchauffée) avec toutefois une valeur plus forte pour MG-PC (facteur 2,7). La disponibilité (seul facteur différent entre les deux colonnes) implique donc un effet sur la quantité mobilisée tandis que les mécanismes restent identiques puisque les réponses en lien avec les différentes conditions de percolation (débit lent ou rapide, stop & flow 10 jours et 1 jours, force ionique et acides fulviques) sont similaires.

Pour les deux colonnes, la teneur en COD diminue au cours de la percolation sur toute la durée de l'expérience (toutes les séquences). Cette diminution pourrait être liée à un épuisement progressif du terme source de COD (Benhabib, 2005; Michel, 2009). Par ailleurs, la composition globale du COD évolue avec un caractère aromatique de plus en plus marqué (Figure 4- 7), compatible avec un épuisement progressif en composés les plus solubles présentant des structures aromatiques moins condensées. Cependant, cette hypothèse parait peu probable compte tenu de la faible quantité de COD mobilisée au cours de l'expérience (11 ‰ et 23 ‰ pour MG-BT et MG-PC respectivement). Il parait donc plus probable que le terme d'échange entre les phases solide et liquide évolue au cours du temps induisant une diminution progressive de la concentration en COD mobilisé.

Dans le cadre de la modification des débits, il est observé un réajustement de la teneur en COD avec des concentrations plus élevées pour les faibles débits (2 mL/min) et plus faibles pour le débit fort appliqué (10 mL/min). La réalisation des stop & flow (10 et 1 jours) conduit à une hausse de la teneur en COD, puis une concentration d'équilibre en lien avec le débit imposé (débit intermédiaire : 5 mL/min) est atteint en fin de séquence.

Ces différentes réponses de la concentration en COD face aux modifications de régime hydrique sont compatibles avec une limitation cinétique de la mobilisation de COD (Benhabib, 2005; Michel, 2009; Wehrer and Totsche, 2005, 2007). Cette limitation semble affecter plus particulièrement les produits organiques les moins aromatiques puisque les valeurs de SUVA diminuent systématiquement lorsque les concentrations en COD augmentent (faible débit à 2 mL/min et reprise de débit après les stop & flow).

Lors de la baisse de la force ionique des eaux de percolation, la teneur en COD est très peu affectée dans le cadre de la colonne MG-PC. En revanche, les valeurs de COD augmentent de façon plus intense dans le cadre de la colonne MG-BT. La teneur en particules (entre 200 et 0,7 µm - Figure 4- 11) au cours de cette séquence augmente dans le cadre de la colonne MG-BT. Cette libération de particules probablement associée à une mobilisation de colloïdes (< 0,7 µm), est compatible avec une mobilisation de carbone organique supplémentaire (inclus dans la mesure du COD). L'absence de mobilisation de particule pour la colonne MG-PC, en lien avec le prétraitement thermique (effet « colle ») expliquerait l'absence (ou la faible) contribution de colloïdes sur le transfert de carbone organique au cours de la séquence « faible force ionique ».

Dans le cadre de l'ajout d'acides fulviques (54 mg/L), la bonne corrélation entre les deux colonnes montre que ces acides n'induisent pas de mobilisation de COD hérité de la pollution. Le décalage entre les deux séries de valeurs de COD pour cette séquence est uniquement associé à la contribution supplémentaire de COD mobilisé dans le cadre de la colonne MG-PC (13,5 mg/L – Figure 4- 8).

6.3. Mécanisme de mobilisation des CAP sur l'ensemble de la durée des expériences en colonne

Dans le Chapitre 3, nous avons démontré que la dissolution des CAP selon la loi de Raoult était le mécanisme principal contrôlant leur mobilisation dans les eaux.

A partir des concentrations des CAP obtenues pour le dernier percolat de chaque séquence (concentration supposée à l'équilibre dynamique en fin de séquence en fonction des conditions appliquées), les coefficients de partage entre les deux phases Kd (rapport de la concentration des CAP dans la terre et dans l'eau) sont calculés et comparés aux coefficients de partage prédits par la loi de Raoult (Figure 4- 12).

Quelles que soient les conditions appliquées sur la colonne de terre, les coefficients de partage Kd obtenus pour chaque CAP dans le cas de la terre MG-PC sont proches de ceux prédits par la loi de Raoult alors que dans le cas de la terre MG-BT, les coefficients de partage Kd sont nettement supérieurs (les concentrations des CAP mesurées sont nettement inférieures à celles calculées) (Figure 4- 12). D'autres études basées sur des expériences en colonne de laboratoire en conditions saturées mettent en évidence des concentrations en HAP mobilisés proches de l'équilibre prédit par la loi de Raoult (Wehrer and Totsche, 2005, 2007, 2009). Dans notre étude en colonne, la mobilisation des CAP à l'équilibre a lieu uniquement dans les conditions de disponibilité élevée, tout comme nous l'avons déjà observé à partir des essais de lixiviation en batch (chapitre 3). La baisse de disponibilité est expliquée par le phénomène de « aging » de la pollution. En effet, lors d'un contact prolongé avec la phase aqueuse, la viscosité du goudron augmente du fait de la perte des composés les plus solubles. Il en résulte une diminution de la diffusion des CAP au sein de la phase organique et la création d'une zone déplétée en surface des particules. Cette dernière entraine une concentration en CAP plus faible dans la phase aqueuse (chapitre 3 cf. 7.4).

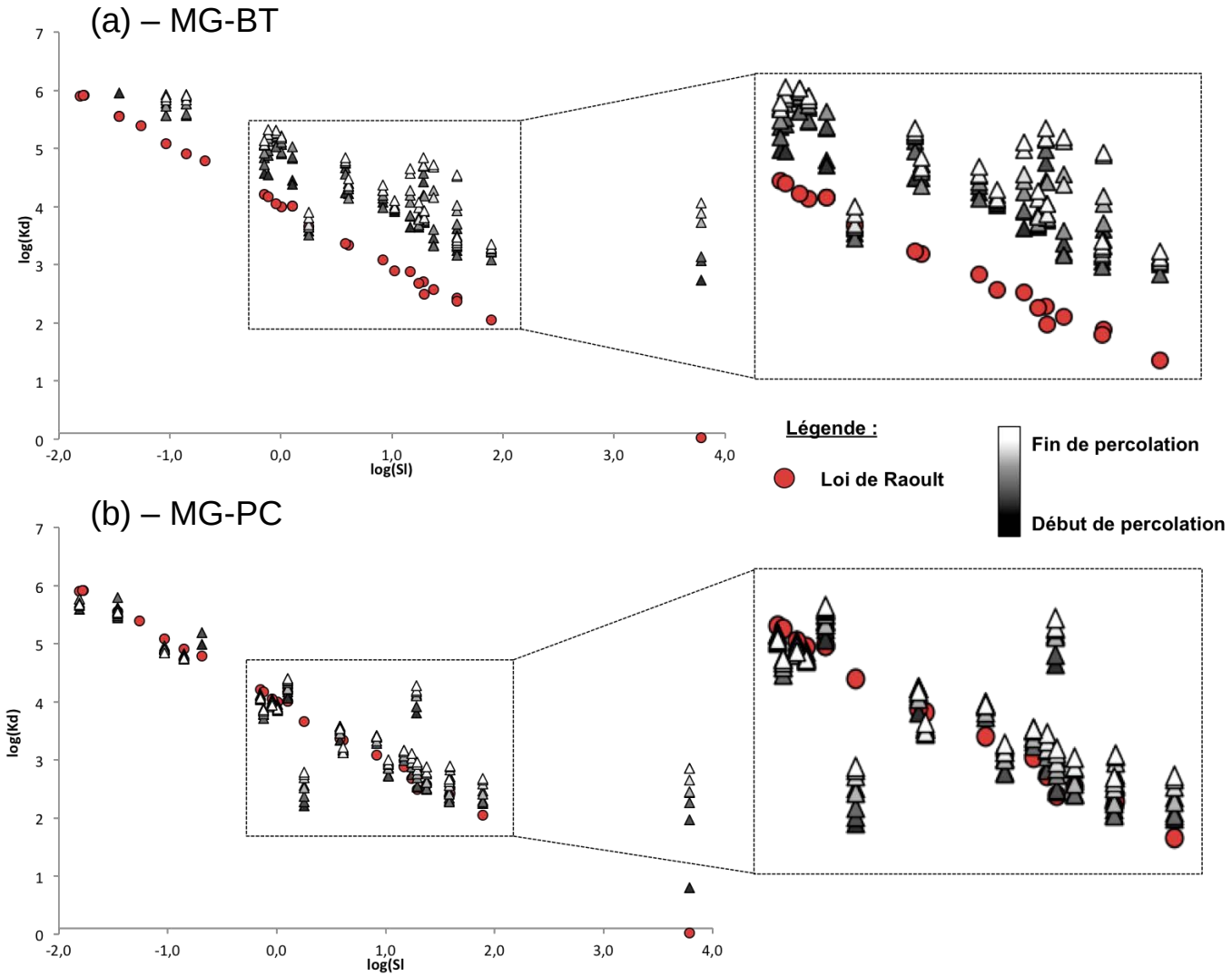


Figure 4- 12 : Log du coefficient de partage (Kd) en fonction du log de la solubilité sous-refroidie (Sl) (subcooled) pour (a) la terre brute [graphe du haut] et (b) la terre préchauffée [graphe du bas]. La périnaphténone et la benzo(c)acridine n'apparaissent pas sur cette figure en raison d'un manque de données sur leurs solubilités sous-refroidies.L'acénaphtène (forte volatilité) et la carbazole (manque de fiabilité sur la valeur de solubilité) sont les deux composés déviant sur la figure.

Pour les deux conditions de disponibilité, une déviation par rapport à la loi de Raoult apparaît (augmentation des valeurs de Kd) graduellement du début à la fin de l'expérience de percolation à travers la colonne (augmentation du ratio liquide/solide - Figure 4- 12). Ainsi, il semblerait qu'un phénomène de « aging » se produise également sur la durée de notre expérience de percolation et qu'une déplétion des CAP en surface des particules de goudron survienne, induisant une concentration en CAP dans les percolats de plus en plus diminuée.

De plus, nous avons mis en évidence au cours du chapitre 3 que les CAP les plus solubles étaient les plus affectés par le phénomène de « aging » car ils sont plus rapidement solubilisés dans la phase aqueuse que diffusés à la surface des particules ce qui crée une zone de déplétion plus importante que les composés moins solubles (chapitre 3 cf. 7.4). Ceci expliquerait la déviation plus marquée observée sur les composés les plus solubles (Figure 4- 13) et ainsi l'épuisement général observé de plus en plus prononcé avec la polarité HAP<CAP-O<CAP-N au cours de la percolation (Figure 4- 9).

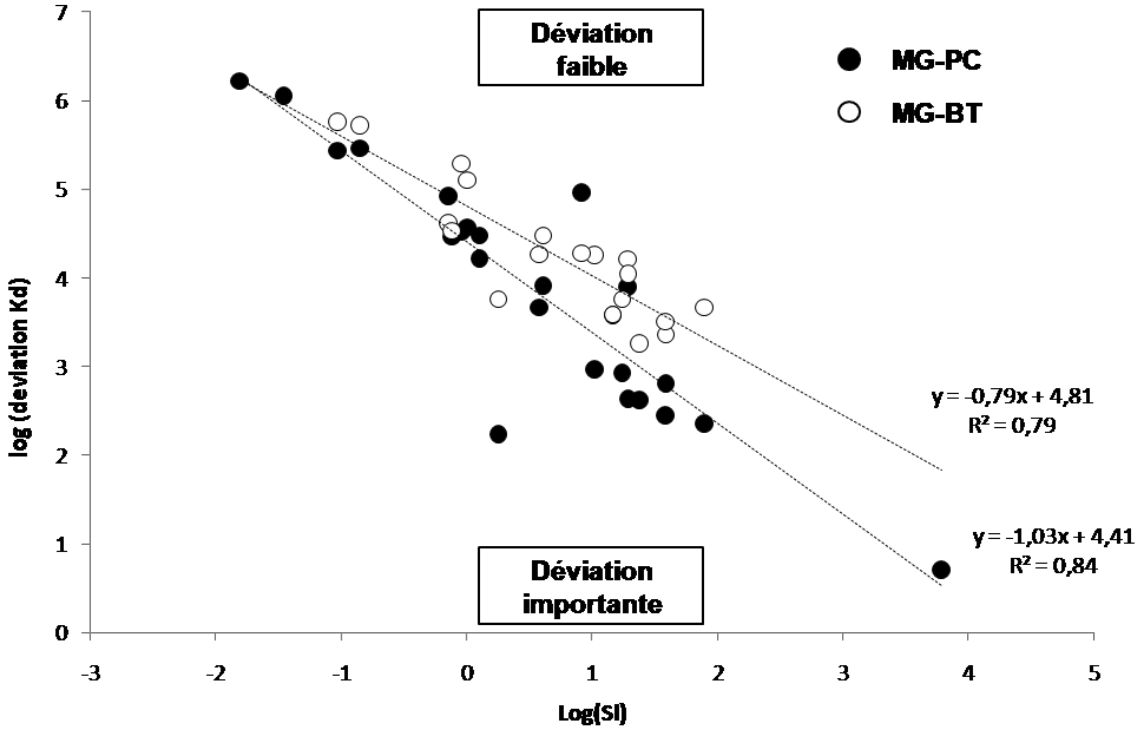


Figure 4- 13 : Déviation des valeurs de Kd calculées avec la concentration des CAP individuels en début de percolation (fin du first flush – Vp=9) et en fin de percolation (fin des injections des acides fulviques – Vp=9) exprimée en log en fonction de leur solubilité sous-refroidie « subcooled » (log(Sl))

Ainsi, les essais en colonne (percolation) confirment l'identification des mécanismes contrôlant la mobilisation des CAP déduite des expériences réalisées en batch (lixiviation statique). Cette mobilisation est pilotée par la combinaison du phénomène de dissolution (loi de Raoult – cf. 6.3) et du transfert de particules/colloïdes (cf. 6.1).

La dissolution est fortement dépendante de l'état de la disponibilité de la pollution. Pour une forte disponibilité (sans aucune limitation), les concentrations en CAP dans les eaux sont en accord avec les prédictions de la loi de Raoult. Néanmoins, au cours du vieillissement, ces concentrations mesurées se décalent de la prédiction et ce d'autant plus que les composés organiques sont solubles. Ce phénomène identifié pour la terre MG-BT, dans les conditions statiques (batch) et dynamiques (colonnes), est également observé au cours de la percolation pour la terre MG-PC dont la pollution a été rendue à nouveau disponible. Ces évolutions sont associées à une déplétion progressive de la teneur en CAP à la surface des particules de goudron car leur dissolution dans la phase aqueuse est plus rapide que leur diffusion au sein de la phase organique. Cette déplétion est d'autant plus forte que les CAP considérés sont solubles. Ainsi, pour les composés solubles, la mobilisation des CAP sous forme dissoute est contrôlée par le transfert des CAP au sein même des particules (lui-même contrôlé par la viscosité de la phase organique) et non pas par leur dissolution à l'interface particule/eau. A la différence, la mobilisation des CAP moins solubles est avant tout contrôlée par leur dissolution nettement plus limitée dans la phase aqueuse.

En parallèle, les CAP sont également mobilisés par des particules/colloïdes même si leur contribution reste minoritaire dans le cadre de nos travaux. Toutefois, cette contribution peut devenir importante lorsque la quantité de CAP mobilisée sous forme dissoute est faible (cas de la disponibilité limitée de la contamination).

Ces tendances générales ont été basées sur l'évolution des concentrations des CAP obtenues à la fin de chaque séquence (équilibre supposé atteint). Nous allons maintenant discuter l'évolution des concentrations des CAP au cours des différentes séquences (tout d'abord d'une façon globale puis individuelle pour des CAP sélectionnés).

6.4. Influence des conditions du milieu sur la mobilisation des CAP dans les eaux

6.4.1. Effet du compartiment biologique

Comme nous avons pu l'observer précédemment, la concentration des CAP tend à diminuer dans les eaux au cours de la percolation (Figure 4- 9). Cette tendance est la plupart du temps observée lors d'essais de lixiviation en conditions dynamiques (Wehrer and Totsche, 2005, 2007, 2009). Cependant, les courbes de percée de certains CAP, comme c'est le cas par exemple pour le fluorène (Figure 4- 14), présentent de manière presque systématique une chute de la concentration en début de séquence suivie d'une augmentation progressive pendant la percolation.

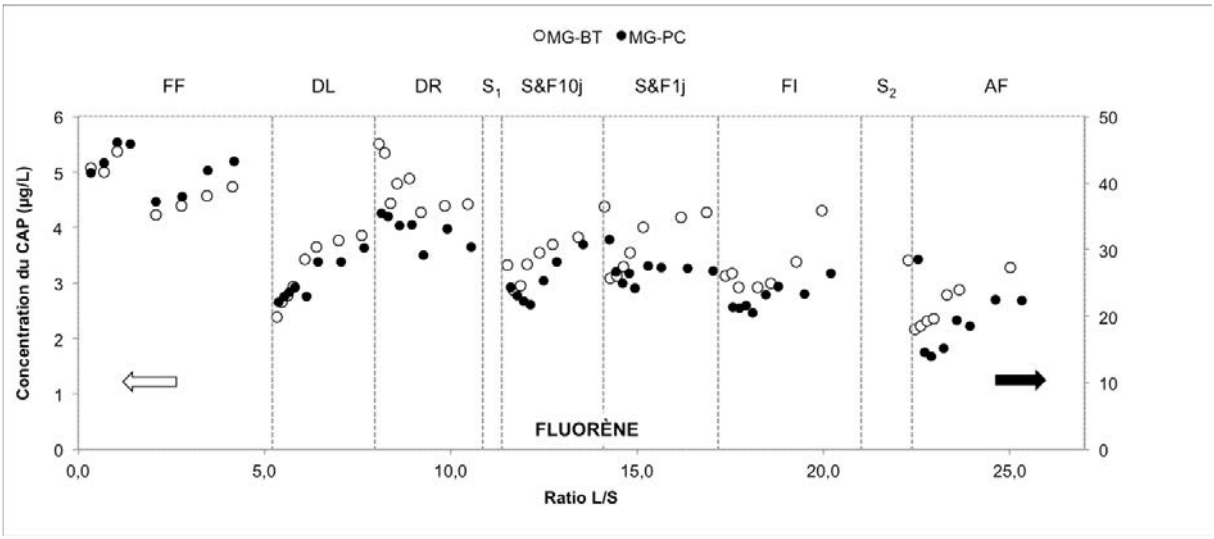


Figure 4- 14 : Courbes de percée du fluorène issues des colonnes de terre MG brute (MG-BT) et préchauffée (MG-PC)

Pour chaque séquence étudiée, le débit appliqué est fixe sur les 9 volumes poreux injectés induisant des temps de résidence des eaux au sein de la colonne équivalents d'un volume poreux à un autre. Cependant, le temps de séjour des eaux dans les flacons de collecte en verre ambré au cours de la séquence n'a pas été le même. En effet, conscients que des phénomènes de sorption des CAP sur les parois en verre des contenants pouvaient survenir, le temps de contact a été limité et les eaux ont été extraites dès la fin de l'élution du dernier volume poreux de chacune des séquences (soit 9 Vp au maximum). Néanmoins, entre le 1er percolat collecté et le dernier, plusieurs heures se sont écoulées (17 h pour un débit de 5 mL/min) avant que les échantillons ne soient extraits par SPE pour une quantification des CAP.

Hypothèse I : Sorption des CAP sur les flacons de collecte

Les composés les moins solubles (les plus hydrophobes) sont les plus susceptibles de se sorber sur le verre (Figure 2- 6). L'ensemble des CAP de haut poids moléculaire (à partir de 4 cycles benzéniques) ne montre pas cette évolution particulière (baisse brutale initiale puis augmentation progressive). Ainsi, l'hypothèse d'une sorption des CAP sur les parois en verre des flacons, qui devrait affecter préférentiellement les composés de haut poids moléculaire les moins solubles (Tests de conservation en bouteille – Figure 2- 6), n'est pas compatible avec nos observations.

Hypothèse II : Biodégradation sélective des CAP

La tendance (chute brutale suivie d'une augmentation progressive de la concentration au cours de la percolation pour une séquence donnée) est principalement observée pour les CAP légers (jusqu'à 3 cycles). Toutefois, cette tendance qui est observée pour l'acénaphtène (excepté dans des conditions de débit rapide), ne semble pas affecter l'acénaphtylène (Figure 4- 15). Les mêmes tendances sont observées pour le couple phénanthrène (chute puis augmentation) et anthracène (non impacté).

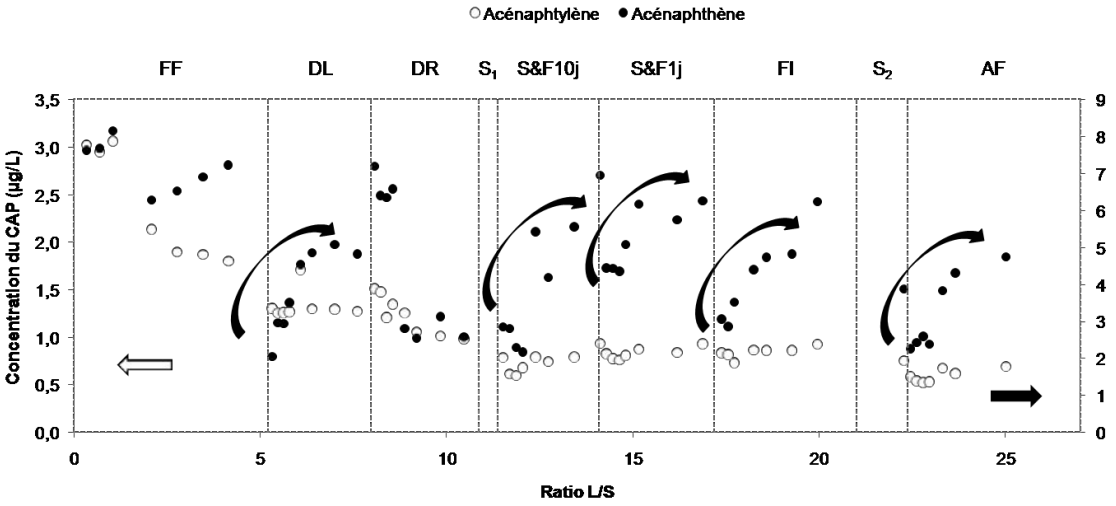


Figure 4- 15 : Courbes de percée de l'acénaphtène et de l'acénaphtylène issues de la colonne de terre MG brute (MG-BT)

Or, lors d'expériences de bioremédiation de terres contaminées par des CAP, Biache et al. (2017) ont observé une cinétique de dégradation plus lente pour l'acénaphtylène comparée à la cinétique de dégradation de l'acénaphtène. Les auteurs expliquent la différence observée par une stabilité différente des molécules : la double liaison présente dans le cycle à 5 carbones de l'acénaphtylène rend plus stable sa structure moléculaire face à une biodégradation en comparaison avec l'acénaphtène. Les auteurs observent également

une différence de cinétique de dégradation entre le phénanthrène (dégradé plus rapidement) et l'anthracène (dégradé moins rapidement).

Ainsi la chute observée en début de séquence (correspondant aux temps de séjour les plus longs dans les flacons de collecte) suivie de l'augmentation de la concentration pour certains composés (cas notamment de l'acénaphtène et du phénanthrène) pourrait être expliquée par une biodégradation des CAP survenue dans les eaux alors qu'elles étaient dans les flacons de collecte, ce phénomène étant d'autant plus fort que le temps de séjour est élevé. Cette biodégradation affecte apparemment aussi bien les lixiviats issues de la colonne MG-BT (disponibilité faible) que MG-PC (disponibilité élevée).

La cinétique de dégradation de ces composés paraît extrêmement rapide (17 h par rapport à une durée d'expérience de plusieurs mois dans l'étude de Biache et al. (2017)), d'autant plus qu'un bactéricide a été utilisé dans le cadre de nos travaux (azoture de sodium, NaN_3, 200 mg/L dans la solution de percolation). Nous pouvons considérer qu'une fois solubilisés dans les eaux, les CAP sont (bio)disponibles et sont donc susceptibles d'être facilement dégradés par les micro-organismes. De plus, alors que 100 mg de NaN_3 avaient été ajoutés pour 50 g de terre lors de nos expériences en batch (cf. conditions expérimentales en batch – chapitre 3), 110 mg de NaN_3 ont été introduits pour 1700 g de terre par volume poreux (environ 560 mL) pour les expériences en colonne, soit 31 fois moins. Il est donc probable que l'effet du bactéricide utilisé à ces concentrations n'ait pas été suffisamment efficace. Nous ne pouvons pas également écarter une potentielle sorption de l'azoture de sodium sur la matrice solide lors de la percolation, ce qui conduirait à diminuer sa concentration dans les eaux en sortie de colonne et donc son efficacité.

Certains CAP-O jusqu'à 4 cycles présentent également un comportement compatible avec une biodégradation (augmentation progressive de leur concentration suite à une baisse notable en début de séquence) lorsque les temps de séjours des lixiviats dans les flacons de collecte sont importants. C'est le cas du dibenzofurane (Figure 4- 16), de la méthylanthracènedione, de la benzoanthracènedione, de la naphthacène-5,12-dione et potentiellement de l'anthraquinone. En revanche, aucun des CAP-N suivis n'a présenté d'évolution à relier avec ce phénomène de biodégradation.

Ces processus de biodégradation n'affectant qu'un certain nombre de CAP (notamment les HAP), ne sont pas corrélés avec l'apparition de sous-produits supplémentaires en particulier des CAP oxygénés.

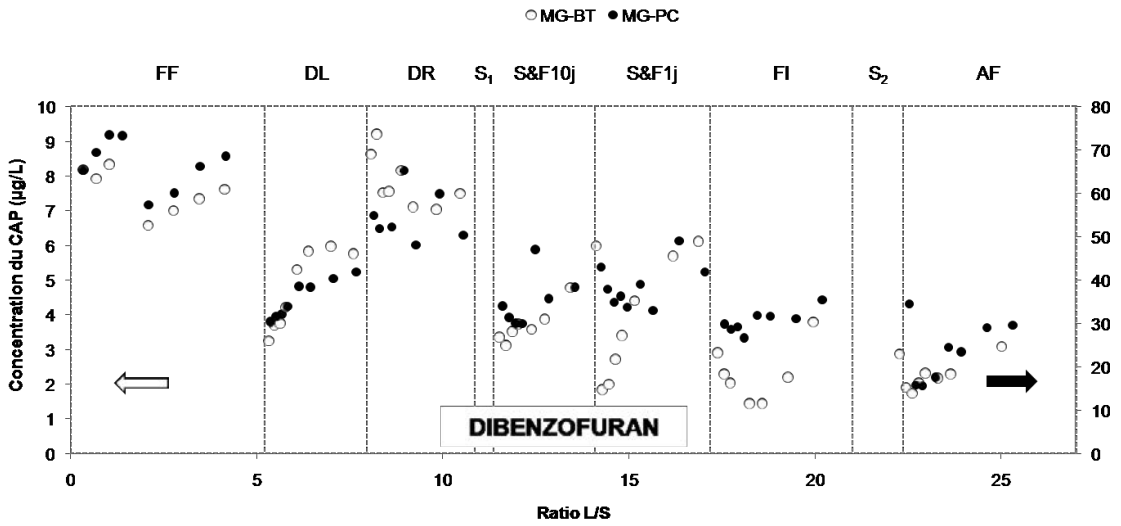


Figure 4- 16 : Courbes de percée du dibenzofuran issues des colonnes de terre MG brute (MG-BT) et préchauffée (MG-PC)

Compte tenu de la biodégradation survenue au cours de l'expérience, seuls les composés ne présentant pas d'évolution de concentration associée à un processus de biodégradation (pas de baisse brutale en début de séquence suivi d'une augmentation progressive) sont considérés pour la suite de l'étude des mécanismes de mobilisation.

Par conséquent, dans cette partie nous discuterons les courbes de percée de l'anthracène (HAP), de la périnaphténone (CAP-O) et de l'acridine (CAP-N) pour les composés à 3 cycles benzéniques et les courbes de percée du fluoranthène (HAP), de la cyclopenta(def)phénanthrone (CAP-O) et de la benzo(c)acridine (CAP-N) pour les composés à 4 cycles benzéniques.

6.4.2. Influence de la teneur en COD sur la mobilisation des CAP

A partir de nos résultats, aucune corrélation n'est observée entre la teneur en COD et la concentration en CAP des percolats (en particulier les 6 CAP sélectionnés) pour les deux colonnes MG-BT et MG-PC quelles que soient les séquences, excepté lors de la séquence de first flush. En effet, lors de cette séquence, la teneur en COD est corrélée à la concentration des 6 CAP pour la colonne à disponibilité faible (MG-BT) (Figure 4- 17) et à l'anthracène pour la colonne à disponibilité forte (MG-PC).

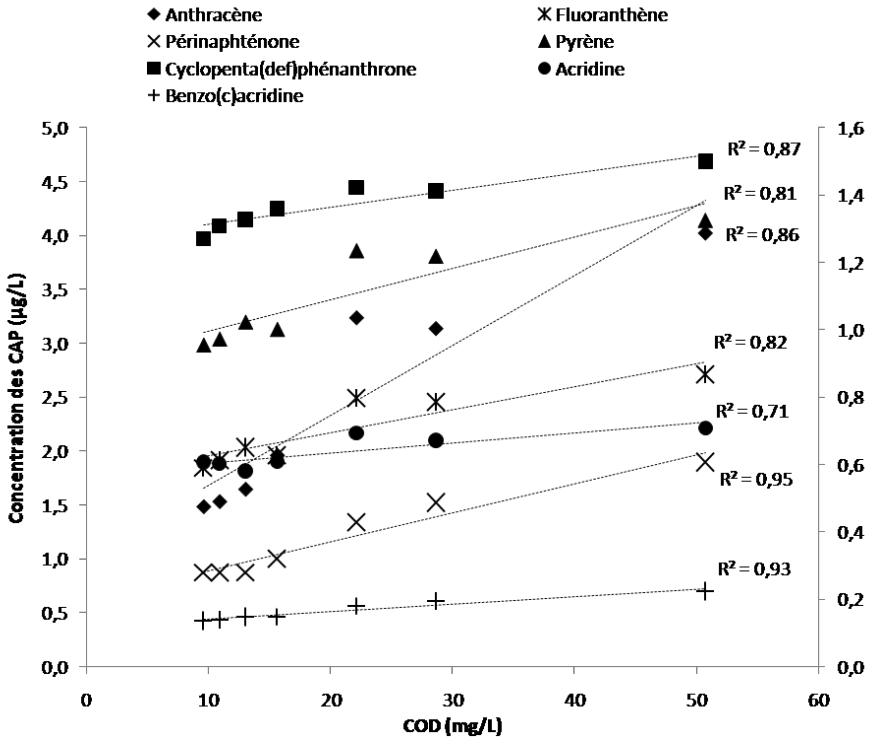


Figure 4- 17 : Corrélation entre les concentrations de COD et CAP mobilisés dans les eaux lors de la séquence 1rst flush pour la colonne de terre MG brute (MG-BT)

Weigand and Totsche (1998) ont mis en évidence deux types de COD mobilisé à partir d'expériences en colonne de laboratoire : le premier est mobilisé lors du first flush et n'interagit pas avec la matrice alors que le second est contrôlé par la diffusion au sein des particules de goudron et présente une mobilisation cinétiquement limitée (plus grande diffusion dans l'eau pour un temps de contact plus long). Le premier type de COD est connu de la littérature pour être induit par le conditionnement effectué sur les terres avant les expériences en laboratoire (séchage, homogénéisation, exposition des surfaces, lyse des cellules microbiennes…) qui induit une mobilisation importante de COD dit « facilement mobilisable » lors de la phase de saturation de la colonne de terre (Michel, 2009; Totsche et al., 2006; Wehrer and Totsche, 2005, 2007, 2009; Weigand and Totsche, 1998). Ce phénomène de first flush peut également se produire en conditions naturelles suite à une longue période sèche (Lundstedt et al., 2007) mais nous considérons ici que le first flush causé par la manipulation des terres préalablement aux expériences en laboratoire n'est pas représentatif des conditions réelles. Ainsi, lorsque l'on s'attache à étudier les mécanismes impliqués dans la mobilisation des CAP, il est essentiel de se défaire de cet artefact expérimental. Nous notons cependant que durant cette séquence de first-flush, les teneurs en COD sont corrélées avec celles des CAP indiquant que ce COD « facilement mobilisable » semble jouer le rôle de phase porteuse des CAP.

Par conséquent, les résultats obtenus lors de la séquence de first-flush ne seront pas pris en compte, considérant que cette séquence correspond à une stabilisation du système en éliminant les composés organiques facilement mobilisables issus du conditionnement de la colonne.

Par ailleurs, l'absence de corrélation entre les teneurs en COD et les concentrations en CAP pour toutes les autres séquences et quelle que soit la disponibilité de la pollution (colonne MG-BT et MG-PC), suggère que le COD mobilisé de la terre de cokerie MG au cours de la percolation n'est pas une phase porteuse de CAP. Néanmoins, les processus de biodégradation, qui affectent fortement les mesures effectuées pour les premiers Vp de chaque séquence ne permet pas de valider définitivement cette hypothèse.

6.4.3. Effet des conditions hydrodynamiques

Conscients que la forte perturbation induite par les processus de biodégradation sur le dosage des CAP pour les premiers Vp de chacune des séquences limite la pertinence de nos résultats, nous avons toutefois fait le choix de discuter certaines tendances observées pour les 6 CAP sélectionnés qui ne doivent être que peu affectés.

6.4.3.1. Influence globale du débit

De façon générale, les concentrations des **CAP ne sont que peu impactées par les différentes conditions hydrodynamiques** appliquées sur le système (3 débits : 2, 5 et 10 mL/min et 2 interruptions de débit : 1 et 10 jours). En comparant l'évolution des concentrations des CAP de 3 à 4 cycles benzéniques (3-4C), il est possible de distinguer deux groupes : les CAP considérés comme « solubles » (solubilité dans l'eau supérieure à 1 mg/L) et les CAP considérés comme « peu solubles » (solubilité dans l'eau inférieure à 1 mg/L). La concentration des composés solubles (3C CAP polaires – acridine et périnaphténone) diminue de façon constante quelle que soit la disponibilité de la pollution alors que la concentration des CAP peu solubles (4C CAP polaires - benzo(c)acridine et cyclopenta(def)phénanthrone et 3-4C HAP – anthracène et fluoranthène) est constante lorsque la disponibilité est élevée mais diminue légèrement lorsque la disponibilité est faible (Figure 4- 18 et Figure 4- 19)

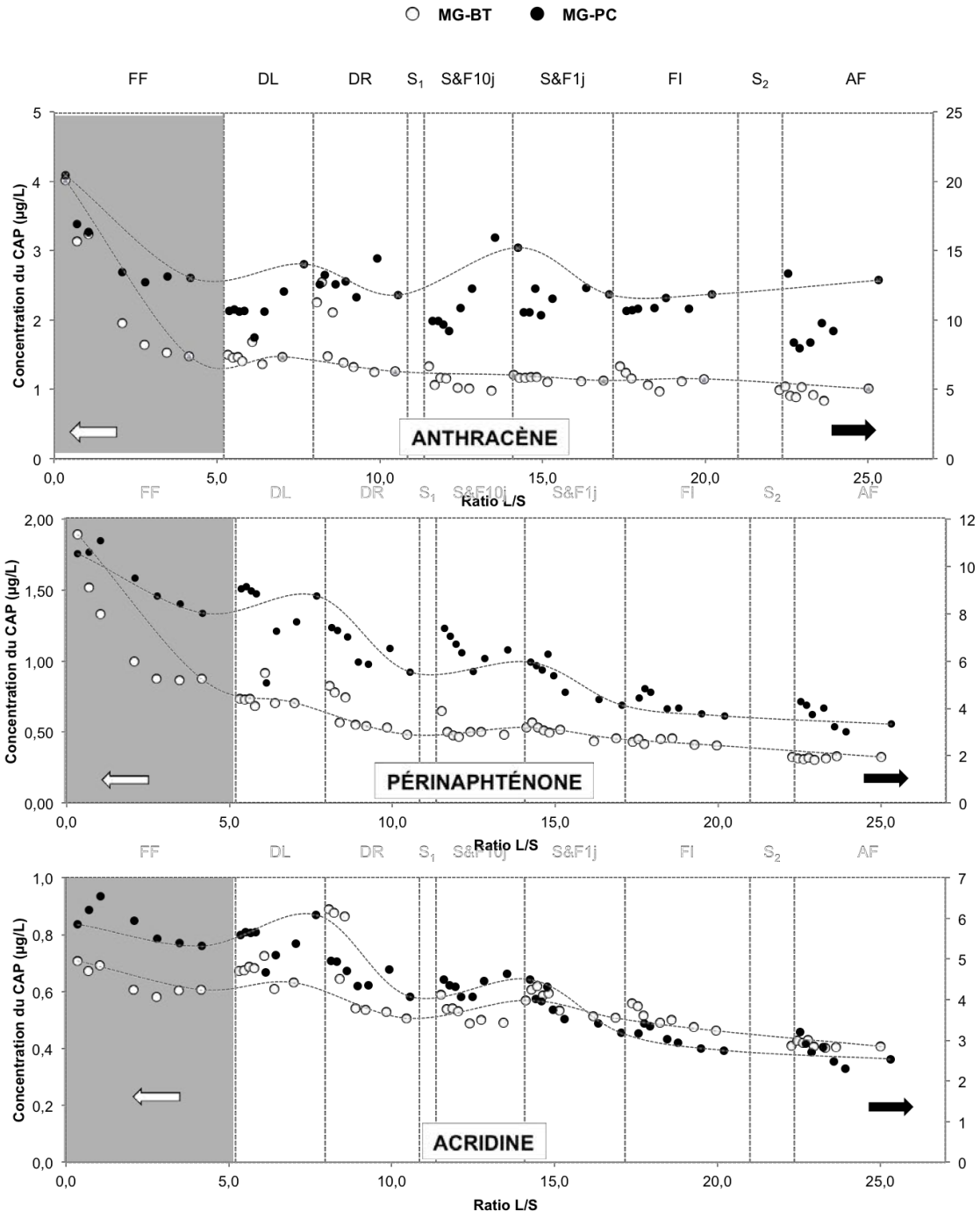


Figure 4- 18 : Courbes de percée de l'anthracène, de la périnaphténone et de l'acridine issues des colonnes de terre MG brute (MG-BT) et préchauffée (MG-PC). Les lignes discontinues passent par le dernier point de chaque séquence et marque l'évolution de la concentration des CAP.

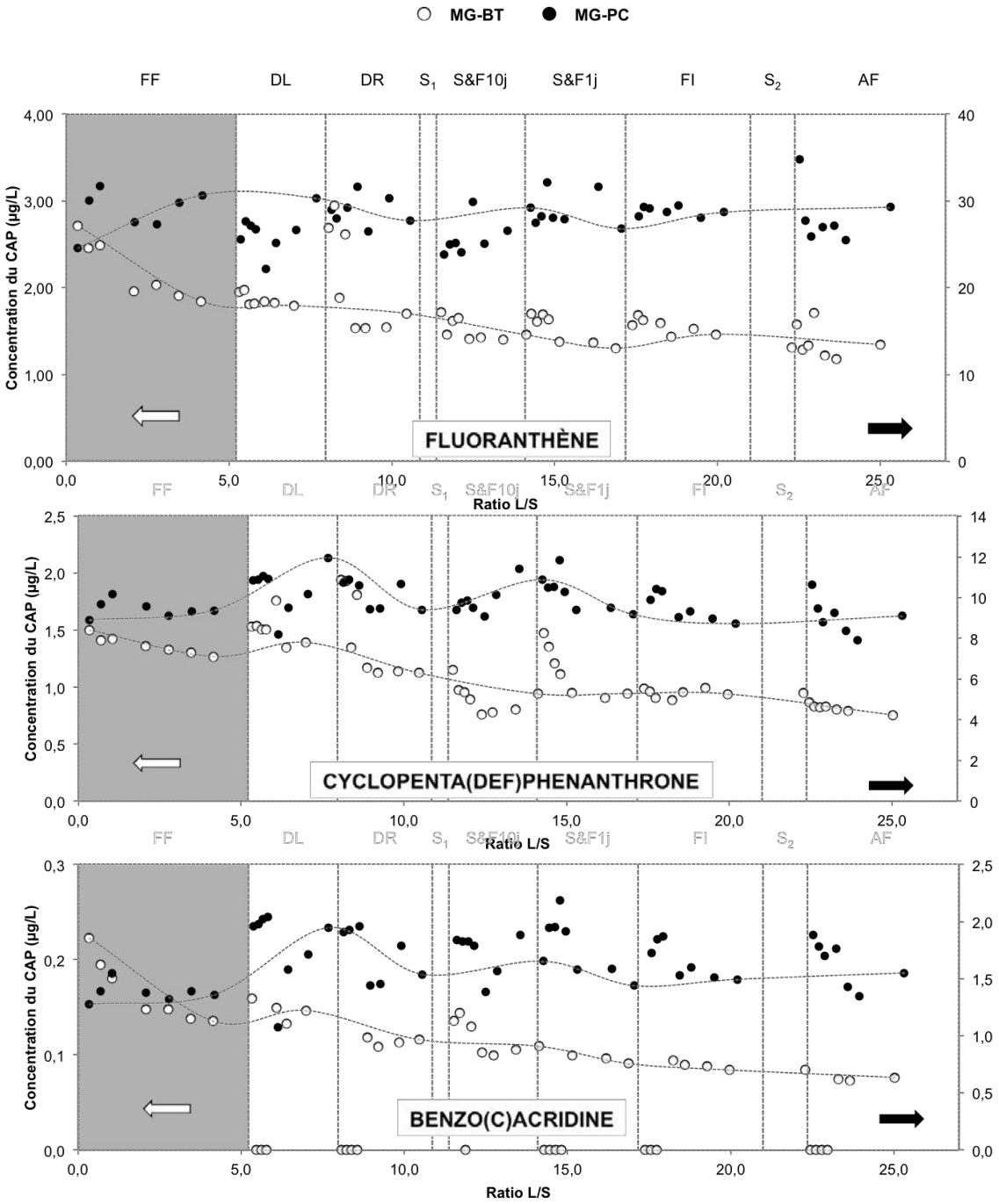


Figure 4- 19 : Courbes de percée du fluoranthène, de la cyclopenta[def]phénanthrone et de la benzo[c]acridine issues des colonnes de terre MG brute (MG-BT) et préchauffée (MG-PC). Les lignes discontinues passent par le dernier point de chaque séquence et marque l'évolution de la concentration des CAP.

CAP solubles (3C polaires) : Quel que soit le niveau de disponibilité de la pollution, les CAP solubles, dont la concentration diminue de façon continue, **ne semblent pas être mobilisés à leur concentration d'équilibre mais semblent subir un effet d'aging au cours de la percolation expliquant cet « épuisement » de mobilisation**. Comme discuté dans le paragraphe 6.3, cet effet serait dû à une déplétion de la concentration des CAP en surface des particules au fil de la percolation. Comme également précisé dans ce paragraphe, ce sont les composés les plus solubles qui sont les plus affectés, expliquant la diminution de leur concentration dans les percolats.

CAP peu solubles (3-4C HAP et 4C CAP polaires) : Les composés les moins solubles montrent des concentrations constantes au cours de la percolation pour les derniers Vp de chaque séquence (Figure 4- 18 et Figure 4- 19). Cette stabilité suggère que ces composés sont **mobilisés à leur concentration d'équilibre aussi bien à forte qu'à faible disponibilité**. Il semblerait également que le **processus de mobilisation de ces composés soit rapide** puisque le débit appliqué n'impacte que peu leur concentration (pas de différence notable entre 2 et 10 mL/min et suite aux interruptions de débit). Pour les deux niveaux de disponibilité, les concentrations mesurées dans les percolats sont proches des concentrations obtenues à l'équilibre à partir des essais de lixiviation en batch (chapitre 3).

6.4.3.2. Effet du débit rapide

La plus grande différence observée sur les courbes de percée des 6 CAP sélectionnés correspond aux premiers volumes poreux de la séquence à débit rapide (10 mL/min) sur la terre avec une disponibilité de la pollution faible (MG-BT) (Figure 4- 18 et Figure 4- 19)

Sur cette séquence (DR), la bonne corrélation entre la concentration en CAP et la concentration en particules mobilisées (Figure 4- 20) met en évidence une **mobilisation des CAP en association avec des colloïdes (fraction < 0,7 µm) lorsque la disponibilité est faible**. Même si nous n'avons pas mesuré la quantité de colloïdes mobilisés dans les eaux, nous supposons qu'une mobilisation de particules (200 – 0,7 µm) est concomitante à une mobilisation de colloïdes (< 0,7 µm).

Une mobilisation accrue de HAP en association avec des particules lors de l'application d'un débit rapide a été observée par Totsche et al., 2006; Wehrer and Totsche, 2007, 2009. Les **forces de cisaillement** s'appliquant sur la matrice solide lors d'un débit rapide sont responsables du décrochage de particules/colloïdes (Ryan and Gschwend, 1994) et induisent une mobilisation préférentielle des HAP en association avec des particules. Cependant, la concentration en particules dans les eaux diminue fortement après 1 volume poreux échangé (Figure 4- 11, Figure 4- 18 et Figure 4- 19). Il semblerait donc que la mobilisation accrue de particules soit principalement induite par un changement brusque des

conditions hydrodynamiques et non pas par l'application d'un débit élevé sur le long terme et/ou qu'il y ait un épuisement de la quantité de particules/colloïdes mobilisée par les forces de cisaillement.

Alors que nous observons une mobilisation des CAP en association avec des colloïdes lorsque la disponibilité est faible, ceci n'est pas le cas lorsque la disponibilité est élevée car les plus fortes concentrations masquent probablement ce phénomène. Ceci rejoint nos premières conclusions (6.1) : **la proportion des CAP mobilisés par les particules est d'autant plus forte que la disponibilité de la pollution est faible**.

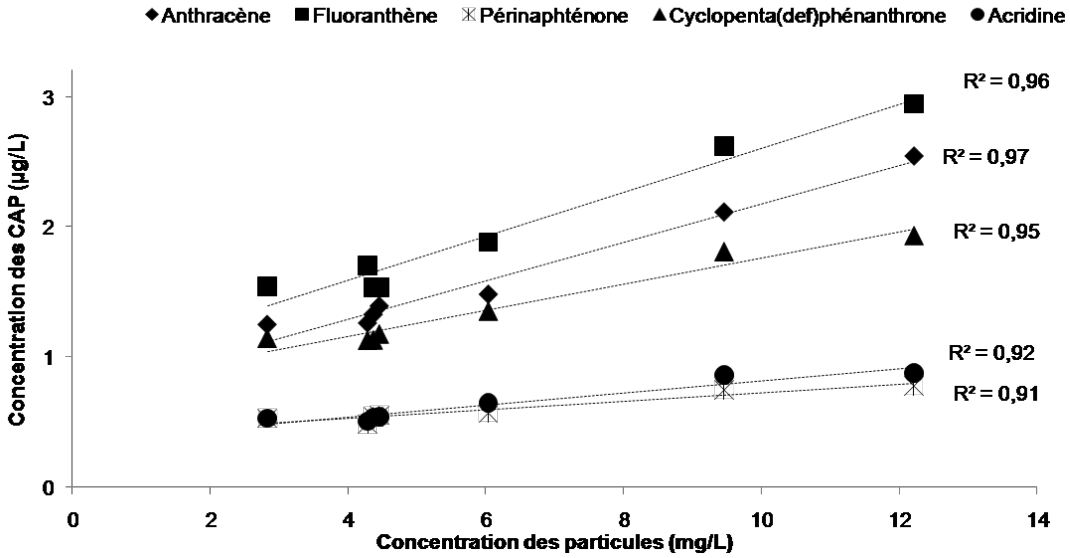


Figure 4- 20 : Corrélation entre les concentrations en particules et en CAP mobilisés dans les eaux lors de l'application du débit rapide. Le premier percolat présentant une concentration en particules très importante (34 mg/L) n'est pas pris en compte dans cette figure

6.4.3.3. Effet des interruptions de débit

3-4C HAP et 4C CAP polaires : Une interruption du débit induit une augmentation de la concentration dans les eaux des CAP peu solubles à faible disponibilité (MG-BT), avec une augmentation moins marquée pour l'anthracène (Tableau 4- 5). Il semblerait qu'à disponibilité faible, la mobilisation de ces composés présente une limitation cinétique (augmentation de la concentration dans les eaux après des interruptions de débit) alors que ce n'est pas le cas à disponibilité élevée. En effet, les concentrations de ces composés pour la condition MG-BT étant largement inférieures à la concentration à l'équilibre réelle (Raoult), la mobilisation de ces composés dans l'eau ne semble alors pas limitée par leur concentration à saturation dans l'eau mais plus probablement par la faible diffusion au sein des particules de goudron de houille.

Tableau 4- 5 : Différences de concentrations des CAP polaires à 3 cycles benzéniques, des CAP polaires à 4 cycles benzéniques et des HAP à 3-4 cycles benzéniques induites par l'application des interruptions de débit (différence des valeurs mesurées entre le dernier Vp de la séquence précédente et le 1er Vp de la séquence S&F (pour S&F 10 jours et S&F 1 jours) - exprimées en %)

		Acridine	Périnaphténone	Benz(c)acridine	Cyclopenta(def) phénanthrone	Anthracene	Fluoranthene
Disponibilité faible	S&F 10 jours	16	34	17	3	6	1
	S&F 1 jour	7	7	-	56	-3	17
Disponibilité élevée	S&F 10 jours	10	34	-	-	-	-
	S&F 1 jour	-11	-2	-	-	-	-

Cependant, la bonne corrélation entre la concentration de particules dans les eaux et les concentrations en CAP de faible solubilité après les interruptions de débit, dans le cadre de la terre à disponibilité faible (Figure 4- 21), suggère une contribution des particules/colloïdes dans l'augmentation de la mobilisation. L'augmentation de la concentration en CAP après les interruptions de débit serait liée à une mobilisation préférentielle de particules/colloïdes par (i) diffusion dans les eaux au cours de l'interruption de débit (Totsche et al., 2006; Wehrer and Totsche, 2005) et/ou (ii) à une génération de particules/colloïdes suite à la remise en route de la percolation après l'interruption (modification brusque des conditions hydrodynamiques) (Figure 4- 11). De plus, la mobilisation des CAP observée suite aux interruptions de débit semble davantage marquée pour les composés les plus lourds (pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène - Figure 4- 22). Moins solubles, ils sont donc susceptibles d'être mobilisés préférentiellement en association avec des particules/colloïdes (Benhabib, 2005; Benhabib et al., 2017; Kögel-Knabner and Totsche, 1998). Ainsi, **pendant les interruptions de débit ou lors de changements brusques de conditions hydrodynamiques, les CAP les moins solubles semblent préférentiellement mobilisés en association avec des particules/colloïdes.**

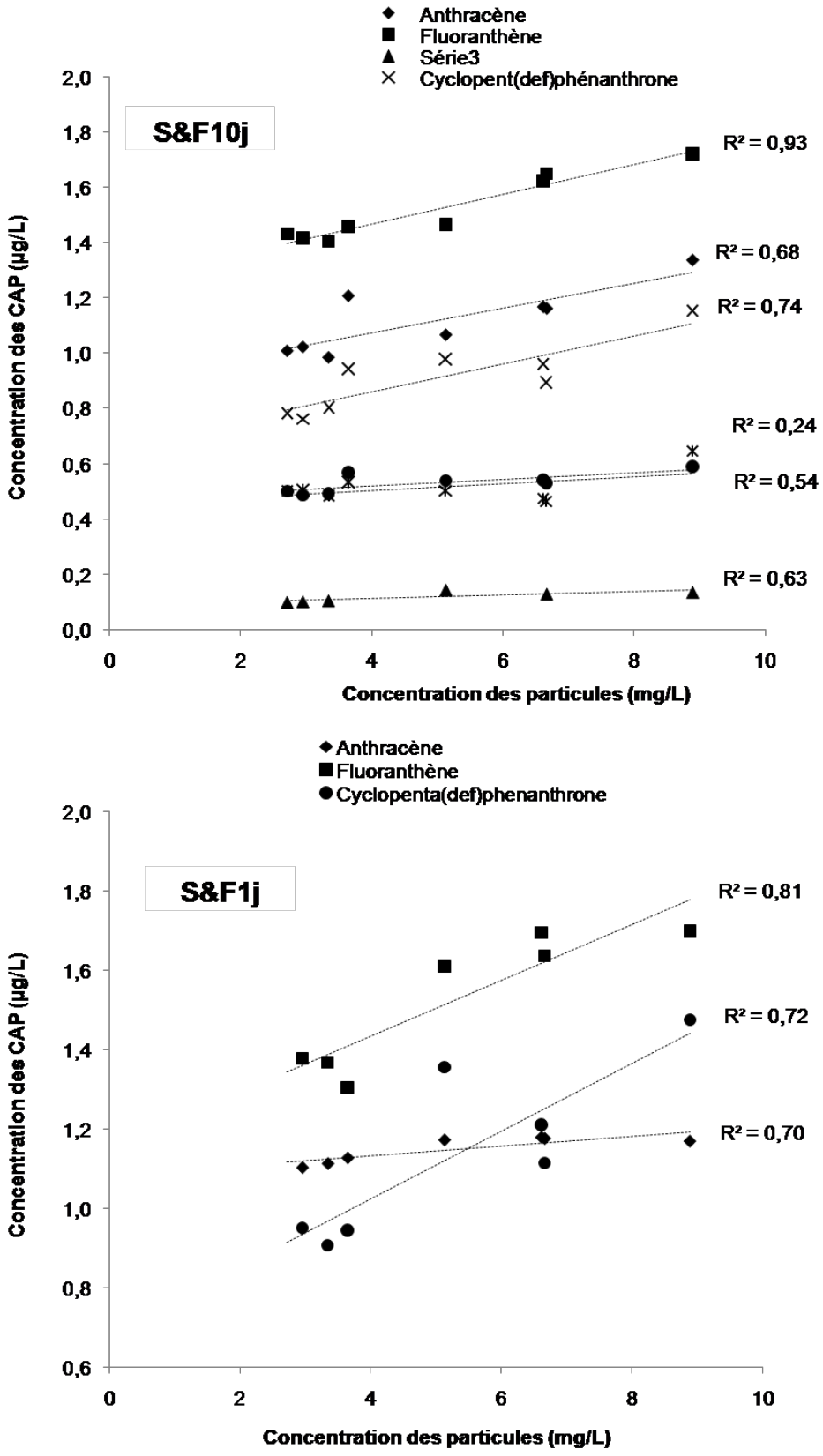


Figure 4- 21 : Corrélation entre les concentrations en particules et CAP mobilisés dans les eaux suite aux interruptions de débit de 10 jours [graphe du haut] et 1 jour [graphe du bas] pour la colonne de terre MG brute (MG-BT)

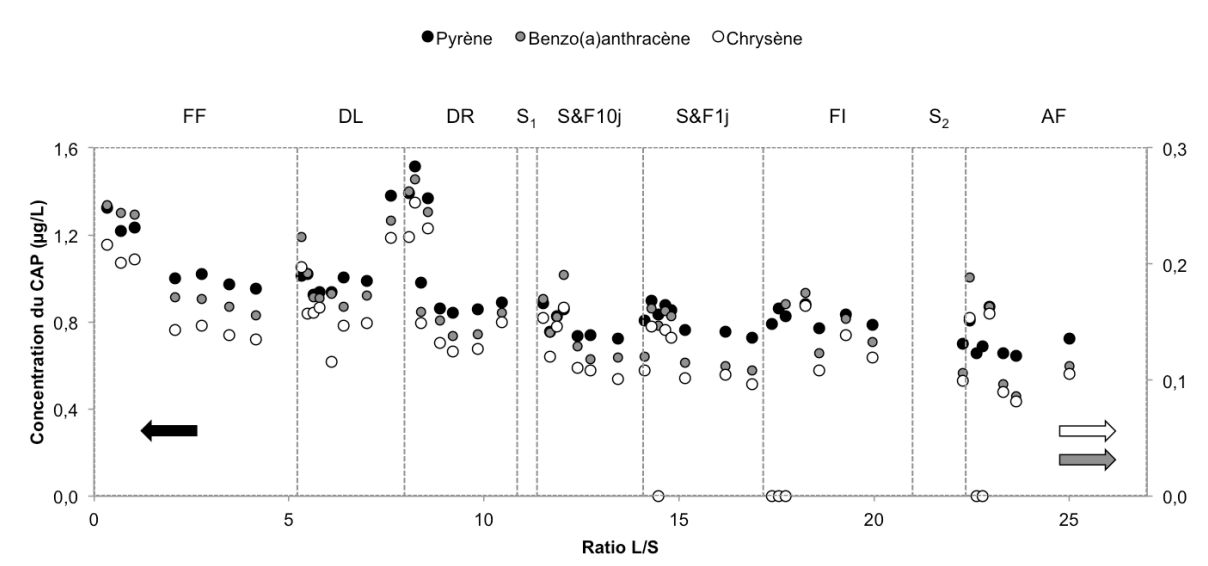


Figure 4- 22 : Courbes de percée du pyrène, du benzo(a)anthracène et du chrysène issues de la colonne de terre MG brute (MG-BT)

CAP solubles (3C polaires) : Lorsque le débit est interrompu pendant plusieurs jours, une augmentation de la concentration dans les eaux des CAP solubles est observée (après 10 jours d'interruption du débit : + 16 % et + 10 % pour l'acridine respectivement à faible et forte disponibilité et + 34 % pour la périnaphténone pour les deux niveaux de disponibilité (Tableau 4- 5)).

Une interruption du débit (10 jours notamment) permet aux CAP de diffuser au sein des particules de goudron résultant en une concentration supérieure dans les eaux (Benhabib, 2005; Totsche et al., 2006; Wehrer and Totsche, 2005, 2007, 2009). Ainsi, il semblerait que **les CAP solubles soient limités par la diffusion au sein de la particule de goudron à disponibilité élevée et faible.** La limitation cinétique qui est relativement proche entre les deux niveaux de disponibilité (Figure 4- 18) est compatible avec une limitation de la diffusion des CAP au sein de la particule de goudron de houille, elle-même limitée par la viscosité de la phase organique.

L'absence de corrélation (Figure 4- 21) entre la concentration des 3C CAP polaires (périnaphténone et acridine) et les concentrations des particules en solution indique que pour ces molécules, l'augmentation de la mobilisation des CAP après des interruptions de débit n'est pas en lien avec une participation des particules/colloïdes. La diffusion au sein des particules de goudron semble ainsi être le mécanisme majoritaire pour ces composés solubles.

6.4.4. Effet de la composition de la solution : force ionique et MON

Force ionique : Une baisse de la force ionique (conductivité passant de 3 à 0,6 mS/cm) induit une mobilisation de particules, mais uniquement dans le cas de la terre brute (MG-BT) (Figure 4- 11). Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 3 (6.2), nous supposons que la différence de mobilisation de particules entre les deux terres est probablement due à un artefact expérimental (effet du prétraitement thermique). Il est à noter cependant, que cet artefact n'est observé que lors des conditions de force ionique faible, les courbes de percée des particules des deux terres étant similaires pour les autres séquences. Bien que ceci ne puisse être vérifié, il apparaît que plusieurs modes de mobilisation de particules aient eu lieu au cours des essais de percolation : (i) des particules diffusées dans l'eau au cours d'un régime de débit lent ou lors d'une interruption du débit (Totsche et al., 2006; Wehrer and Totsche, 2005), (ii) des particules décrochées de la matrice par des forces de cisaillement sous l'effet de débit rapide ou de changement brusque de débit (Ryan and Elimelech, 1996; Ryan and Gschwend, 1994; Totsche et al., 2006; Wehrer and Totsche, 2007, 2009) et (iii) des particules diffusées ou désagrégées en conditions de force ionique faible (Marschner, 1998; Ryan and Elimelech, 1996; Ryan and Gschwend, 1994; Wehrer and Totsche, 2007) (Figure 4- 11). Compte tenu de la différence de mobilisation de particules observée entre les deux terres dans le cadre du changement de force ionique, il semblerait que les particules affectées par le prétraitement thermique fassent partie de cette dernière catégorie de particules.

La force ionique ne semble avoir que peu d'influence sur la mobilisation des CAP. Toutefois, une augmentation de la concentration en fluoranthène et des HAP de plus haut poids moléculaire (pyrene, benzo(a)anthracène et chrysène) est perceptible dans les conditions de faible disponibilité (Figure 4- 22) alors qu'aucune influence n'est observée pour les CAP plus solubles et pour les conditions de disponibilité élevée. Sans qu'une corrélation puisse être mise en évidence, il semblerait cohérent qu'une participation des particules/colloïdes ait lieu en conditions de force ionique faible (Wehrer et al., 2011; Wehrer and Totsche, 2007, 2009) et de disponibilité faible. Dans le Chapitre 3, l'influence de la force ionique sur la mobilisation des CAP de la terre MG n'avait pas été mise en évidence, du fait des conditions initiales de force ionique élevée en batch (contrairement à la terre HOM dont les lixiviats présentaient des conductivités plus faibles). En colonne de laboratoire, les sels qui sont peu à peu épuisés lors de la percolation permettent d'atteindre des forces ioniques plus faibles (0,6 mS/cm - Figure 4- 6) et induisent une mobilisation probable de CAP en association avec des particules/colloïdes. Cet effet est davantage visible sur les composés de plus haut poids moléculaire dont les concentrations en solution sont faibles et dont l'affinité est plus importante avec les phases porteuses (Benhabib, 2005; Benhabib et al.,

2017; Kögel-Knabner and Totsche, 1998). En effet, Benhabib et al. (2017) n'observent de contribution importante des colloïdes qu'à partir des HAP à 4 cycles. Néanmoins, cette mobilisation par les particules/colloïdes est d'autant plus visible que la concentration des CAP dissous est limitée, donc pour la terre dont la pollution est faiblement disponible.

Acides fulviques : Suite aux essais de percolation en présence d'acides fulviques, l'influence de ces derniers sur la mobilisation des produits organiques hérités de la pollution n'est pas clairement identifiée. En effet, la concentration des CAP reste similaire aux conditions précédentes. Il est possible que la présence de sels ($CaCl_2$) dans la solution de percolation ait induit un repli des structures moléculaires sur elles-mêmes refermant leur cœur hydrophobe (Kögel-Knabner and Totsche, 1998; Murphy et al., 1994) susceptible d'interagir avec les CAP. La percolation des acides fulviques a été réalisée afin de simuler un apport de produits hydrosolubles naturels organiques en lien avec la mise en place d'un couvert végétal sur des sols de friches industrielles. Toutefois, les acides fulviques présentent des structures moins aromatiques que les acides humiques, ce qui tend à diminuer leur potentielle interaction avec les CAP (Chin et al., 1997; Chiou et al., 1986; Kögel-Knabner and Totsche, 1998; Sabbah et al., 2004). En outre, comme précisé dans le chapitre bibliographique, la MON peut jouer à la fois le rôle de phase porteuse et faciliter la mobilisation et le transport des HAP mais elle peut aussi jouer le rôle de piège en sorbant les CAP et en se sorbant elle-même sur la phase solide (Chiou et al., 1986; Kögel-Knabner and Totsche, 1998; Sabbah et al., 2004; Totsche et al., 1997; Weigand and Totsche, 1998). Même s'il est difficile de décrire précisément l'influence de la MON à partir de nos expériences, elles semblent démontrer qu'elle serait mineure sur des terres de cokerie (force ionique élevée et faible interaction entre CAP et acides fulviques).

7. CONCLUSION

Les essais de percolation menés en colonne de laboratoire en conditions saturées en eau nous ont permis de mettre en évidence une mobilisation préférentielle des CAP polaires en comparaison avec les HAP (4 fois supérieure pour les CAP-O et 9 à 11 fois supérieure pour les CAP-N). Les CAP sont principalement mobilisés sous forme dissoute et leur potentiel de mobilisation qui est dépendant de leur solubilité diminue avec la disponibilité de la pollution. Une diminution de la disponibilité de la pollution induit ainsi une augmentation de la proportion des CAP mobilisés par les colloïdes, l'influence des colloïdes étant d'autant plus forte que la solubilité des CAP est faible (contribution moins importante pour les CAP polaires).

Au cours des essais de percolation, les concentrations en CAP sont compatibles avec un mécanisme de dissolution (loi de Raoult) d'ores et déjà identifié dans les expériences en batch (chapitre 3) pour la terre à pollution disponible (MG-PC). Comme dans le cadre des expériences en batch, la loi de Raoult surestime fortement les concentrations en CAP dans les eaux pour la colonne contenant la terre brute (MG-BT) confirmant la forte limitation de la mobilisation des CAP pour une terre ayant subi les effets du « aging ». Par ailleurs, la diminution progressive de la concentration des CAP au cours de la percolation et la déviation progressive des concentrations mesurées par rapport à celles prédites par la loi de Raoult (plus marquées pour la colonne à pollution disponible mais également observées pour la pollution brute) indique qu'un phénomène de « aging » a eu lieu sur la durée de notre expérience. Comme expliqué dans le chapitre 3, ce phénomène induit au fil du temps (temps de contact avec la phase aqueuse) une déplétion des CAP en surface des particules, cette déplétion étant plus marquée pour les composés les plus solubles (CAP polaires notamment).

Le carbone organique dissous montre également (i) des teneurs plus importantes lorsque la pollution est disponible et (ii) une diminution de teneur au cours des percolations avec un caractère aromatique croissant démontrant une limitation cinétique d'autant plus marquée pour les produits solubles. Une mobilisation du COD par des particules/colloïdes est également mise en évidence pour la terre à contamination faiblement disponible lorsque la force ionique est faible.

Même si une attention toute particulière lors de la mise en place du dispositif expérimental avait été accordée (ajout d'un inhibiteur bactérien, temps de séjour minimum des solutions dans les flacons de collecte), une biodégradation des CAP dans les eaux a été observée quelle que soit la disponibilité de la pollution. Ce phénomène « perturbateur » dans le cadre de ce travail permet toutefois de mettre en évidence une cinétique de

dégradation plus rapide pour les CAP de faible poids moléculaire, par rapport aux CAP de plus haut poids moléculaire. Cependant pour des structures moléculaires équivalentes, certaines molécules sont plus sensibles à la biodégradation indiquant une sélectivité de cette dernière. Par ailleurs, alors que les HAP et les CAP-O ont été biodégradés, les CAP-N n'ont été que peu ou pas affectés.

6 CAP de poids moléculaires intermédiaires (CAP polaires à 3 cycles benzéniques (3C)) à lourds (CAP polaires à 4 cycles (4C) et HAP à 3 et 4 cycles benzéniques (3-4C)) ont été sélectionnés afin de discuter de façon plus détaillée les effets (i) des différentes conditions hydrodynamiques (2 débits et 2 interruptions de débits), (ii) des conditions de force ionique différentes et (iii) d'ajout de MON (acides fulviques) dans la solution de percolation. Les conclusions suivantes ont pu être proposées :

- Les **3C CAP polaires (les plus solubles)** sont épuisés au cours de la percolation **quelle que soit la disponibilité de la pollution** du fait de l'**« aging » pendant la percolation**. Leur mobilisation est marquée par une **limitation cinétique** (un temps de séjour plus long de la phase aqueuse induit une plus forte concentration dans les eaux).
- Les **3-4C HAP et 4C polaires (moins solubles) sont mobilisés à leur concentration d'équilibre quelle que soit la disponibilité** (bien que la concentration d'équilibre à faible disponibilité soit largement inférieure et non limitée par la saturation de la solution). Ils ne présentent pas de limitation cinétique.
- A faible disponibilité, (i) la libération de particules/colloïdes par des forces de cisaillement lors de l'application de **débit fort**, (ii) la diffusion de particules/colloïdes lors d'une **interruption de débit et** (iii) la désagrégation/diffusion de colloïdes lors de **conditions de force ionique faible** induisent une **mobilisation des CAP en association avec des colloïdes à partir de CAP à 4 cycles** (HAP et CAP polaires). Leur influence sur les CAP à 3 cycles est plus limitée.
- La **participation de la MON naturelle (acides fulviques) dans la mobilisation et le transport des CAP semble limitée** (pas de rôle de phase porteuse) probablement en lien avec de faibles interactions avec les composés aromatiques et des fortes teneurs en sels.

Ce travail a été effectué en colonne au laboratoire en conditions saturées en eau et nécessite maintenant, pour simuler de façon plus fidèle des conditions de sol sur le terrain, d'être réalisé en conditions non saturées. Pour cela, nous avons fait le choix de travailler sur un dispositif expérimental de terrain (colonne lysimétrique de grande taille) en impliquant un forçage (pluie artificielle).

Chapitre 5 :

Étude de la mobilisation et du transfert des HAP et des CAP polaires en colonne lysimétrique

1. INTRODUCTION

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié en détails les mécanismes impliqués dans la mobilisation des CAP (HAP et CAP polaires) à partir d'essais réalisés au laboratoire (conditions contrôlées). Généralement, les études portant sur le comportement et le devenir de contaminants dans l'environnement sont réalisées en laboratoire pour faciliter la mise en œuvre des essais, pour l'obtention de réponses rapides mais surtout pour le contrôle des conditions nécessaires à la compréhension fine des mécanismes. Cependant, les essais réalisés en conditions de laboratoire (conditions saturées, fraction tamisée, matériau faiblement hétérogène, ratios L/S plus élevés que sur le terrain) peuvent amplifier ou masquer certains phénomènes et peuvent potentiellement ne pas être représentatifs des conditions réelles.

Peu de travaux toutefois se sont intéressés au comportement des CAP au sein de la zone non saturée qui joue pourtant un rôle clé dans la migration des polluants et la mise en place de « hotspot » de pollution et encore moins à l'échelle du terrain. A notre connaissance, seules deux études focalisées sur la mobilisation et le transfert de CAP polaires (métabolites de l'anthracène) à partir de terres dopées ont été menées en colonne de laboratoire en conditions non saturées en eau (Weigand et al., 1999, 2002). D'autres études décrivent le comportement des CAP polaires dans l'environnement et leur transfert vers les horizons non pollués par des prélèvements effectués à différentes profondeurs dans le sol (Musa Bandowe et al., 2010, 2011).

C'est pourquoi, en complément des essais en laboratoire, nous avons souhaité étudier la mobilisation des CAP dans des conditions d'écoulement non saturées et à une échelle plus proche de celle du terrain (à l'échelle pilote). En plus de la mobilisation, nous avons également souhaité étudier à cette échelle, le transfert des CAP. Enfin, aucune action limitant l'activité du compartiment biologique n'a été effectuée dans le cadre de ces travaux sur le terrain afin de prendre en compte son influence sur le devenir des CAP.

En recréant un scénario classique rencontré sur les sites d'anciennes activités industrielles (à savoir un niveau de terre non contaminée sur lequel repose un niveau de terre contaminée) via un dispositif de colonne lysimétrique, nous avons souhaité étudier la mobilisation des CAP dans une terre contaminée puis leur transfert dans une terre non contaminée. A notre connaissance, c'est la première fois qu'une telle étude conduite à une échelle pilote, combine une couche de matériau contaminé et une couche de matériau non contaminé, ayant été tous deux prélevés sur le site d'une ancienne cokerie (chapitre 2). La collecte et l'analyse de solutions prélevées à différentes profondeurs

visent à permettre (i) de suivre dans le temps et dans l'espace, l'évolution de la teneur des eaux en CAP, (ii) d'évaluer le comportement des CAP polaires par comparaison avec les HAP en conditions plus proches du terrain et (iii) de déterminer si les phénomènes observés en laboratoire sont observés à plus grande échelle.

Dans un premier temps, la colonne lysimétrique a été mise en place puis laissée à stabiliser pendant près d'une année. Notre étude est ensuite menée en simulant des épisodes de pluie.

2. MISE EN PLACE ET STABILISATION DU DISPOSITIF LYSIMETRIQUE

2.1. Présentation de la station expérimentale du GISFI

Le GISFI (Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Friches Industrielles) est un consortium de 12 laboratoires de recherche publique qui conduit des recherches en partenariat avec des entreprises industrielles sur le fonctionnement des sites et sols dégradés et pollués. Une station expérimentale composée notamment de 24 parcelles lysimétriques, 24 colonnes lysimétriques et d'un laboratoire est installée sur l'ancienne cokerie de Homécourt (Lorraine) (Figure 5- 1).

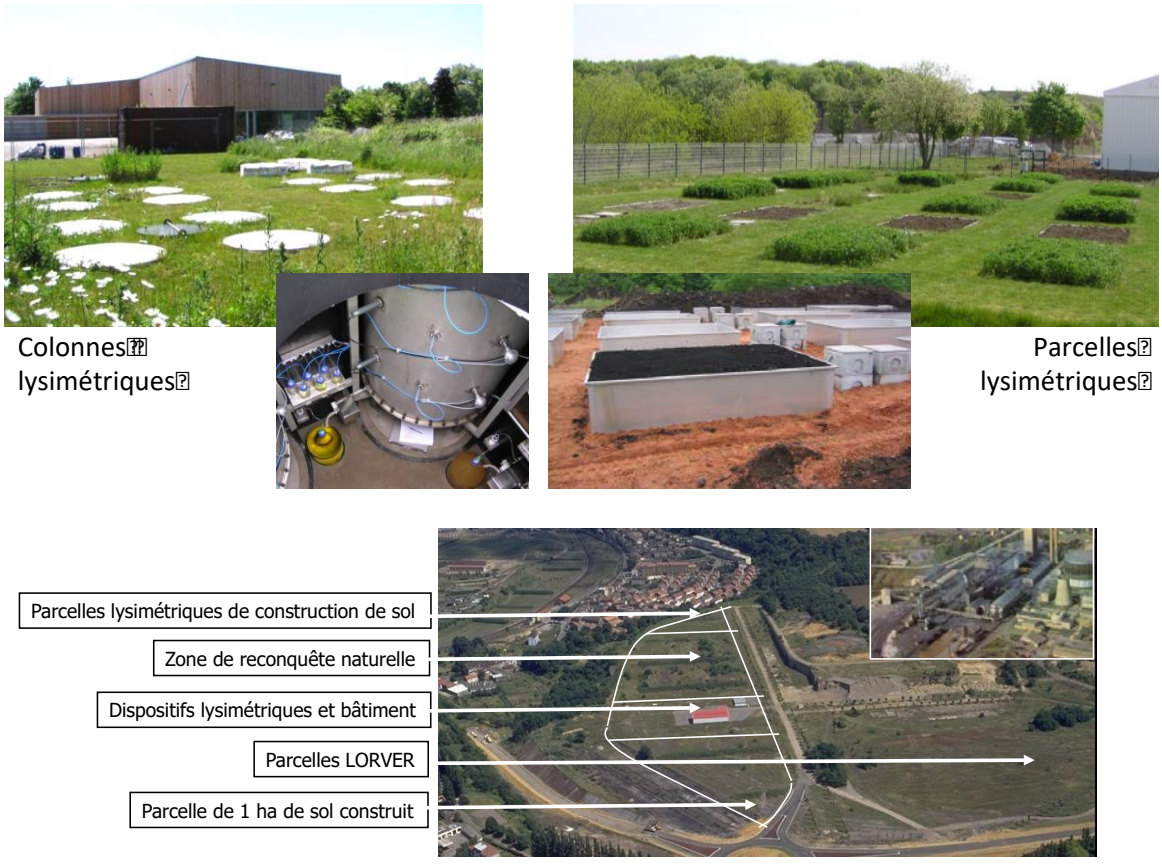


Figure 5- 1 : Dispositifs (colonnes et parcelles lysimétriques) installés sur la plateforme expérimentale du GISFI (Homécourt).

Notre étude à l'échelle pilote a été menée sur une des 24 colonnes lysimétrique de la station (colonne lysimétrique L12).

2.2. Remplissage de la colonne lysimétrique

Une colonne en inox de 200 cm de hauteur et de 113 cm de diamètre a été remplie de terre non contaminée (MG-NP) dans sa partie inférieure et de terre contaminée (MG) dans sa partie supérieure (Figure 5- 2), les deux terres ayant été criblées à 8 cm (cf. caractéristiques des deux terres dans le chapitre 2).

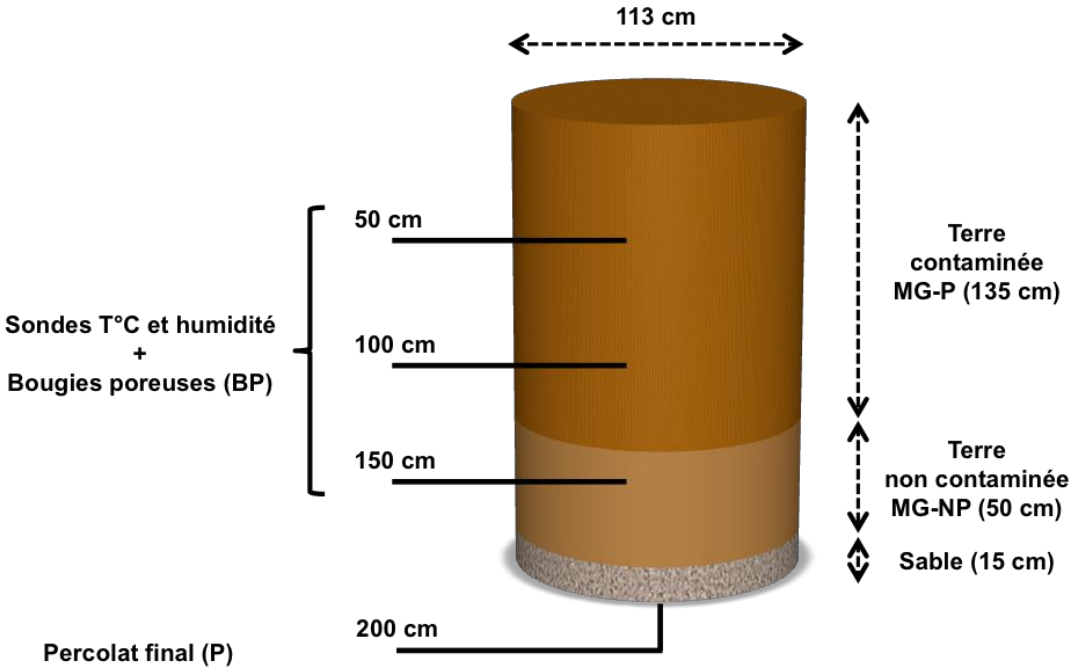


Figure 5- 2 : Schéma de la colonne lysimétrique avec superposition d'une couche de terre contaminée et d'une couche de terre non contaminée.

Au fond de la colonne lysimétrique, une couche de 15 cm de sable (3 granulométries différentes déposées successivement par couches de 5 cm : 3,15 à 5,60 mm, 0,71 à 1,25 mm et 0,10 à 0,50 mm) a été introduite pour empêcher l'exportation de particules de sol lors de la percolation au sein de la colonne et pour prévenir l'obstruction du système de prélèvement des percolats. Ensuite, une couche de 50 cm (1/3 de la colonne lysimétrique) de terre MG-NP (812 kg) surmontée d'une couche de 135 cm (2/3 de la colonne lysimétrique) de terre MG (2112 kg) a été introduite. Pour l'ajout des deux couches de terre, le remplissage a été effectué par incréments de couches de 5 cm tassées par 100 coups de dame (Figure 5- 3). Les paramètres de la colonne lysimétrique sont reportés dans le Tableau 5- 1.

Tableau 5- 1 : Paramètres de remplissage de la colonne lysimétrique.

		Colonne lysimétrique
Dimension	cm	
Hauteur		200
Diamètre interne		113
Hauteur des couches	cm	
MG-P		135
MG-NP		50
Sable		15
Masse des couches	kg	
MG-P		2112
MG-NP		812
Sable		257
Densité des couches	g/cm^3	
MG-P		1,6
MG-NP		1,6

Au fur et à mesure du remplissage, en plus de sondes de température, d'humidité et de tension en eau, 3 bougies poreuses (systèmes de prélèvement des eaux par dépression) (Figure 5- 3) ont été installées à 50, 100 et 150 cm de profondeur pour permettre le prélèvement des solutions à ces 3 profondeurs. Les solutions sont respectivement nommées par la suite BP50, BP100, BP150. En bas de colonne (200 cm), les percolats, correspondant à la solution ayant traversé toute la colonne, sont collectés par gravité. Ces derniers sont nommés P.

Afin de suivre l'évolution de la teneur en eau de la colonne lysimétrique, la colonne lysimétrique est pesée en permanence. Les données des différentes sondes (température, humidité et teneur en eau) et de la balance sont enregistrées automatiquement et permettent un suivi en continu du dispositif.

Figure 5- 3 : (a) Terre introduite dans la colonne lysimétrique (b) Colonne lysimétrique vide équipée de sondes de température, d'humidité (TDR), de tension en eau et de bougies poreuses à 3 niveaux (50, 100 et 150 cm de profondeur) (c) Damme utilisée pour tasser le matériau au cours du remplissage (d, f, i) Remplissage de la colonne lysimétrique par couches de 5 cm tassées par 100 coups de dame (e) Bougie poreuse pour le prélèvement des eaux (g) Installation des sondes et de la bougie poreuse au cours du remplissage (h) Dispositifs de colonnes lysimétriques sur la station expérimentale du GISFI.

2.3. Suivi des paramètres pendant la stabilisation du système

La colonne a été mise en place en décembre 2014 et a été laissée en stabilisation en conditions naturelles (température et humidité contrôlées par les conditions météorologiques) jusqu'en mai 2015.

Sur cette période de stabilisation, des prélèvements d'eau ont été effectués régulièrement le long de la colonne lysimétrique (6 à 15 échantillonnages selon les profondeurs). Des mesures de pH, de conductivité, de potentiel redox, d'absorbance UV à 240 nm, et de Carbone Organique Dissous (COD) ont été réalisées en plus de la quantification des CAP (16 HAP + 11 CAP-O + 5 CAP-N) par GC-MS après extraction par SPE.

Sur l'ensemble des eaux prélevées, le pH ne présente que peu de variations (entre 7,0 et 8,3) quels que soient la profondeur et le volume d'eau percolé (Figure 5- 4). Il en est de même pour le potentiel redox (entre 250 et 300 mV). En revanche, la conductivité des eaux semble varier en fonction de la profondeur de prélèvement (valeurs moyennes de 2,5 mS/cm à 50 cm de profondeur, 3,0 mS/cm à 100 cm et 150 cm de profondeur et 1,1 mS/cm à 200 cm de profondeur) (Figure 5- 4).

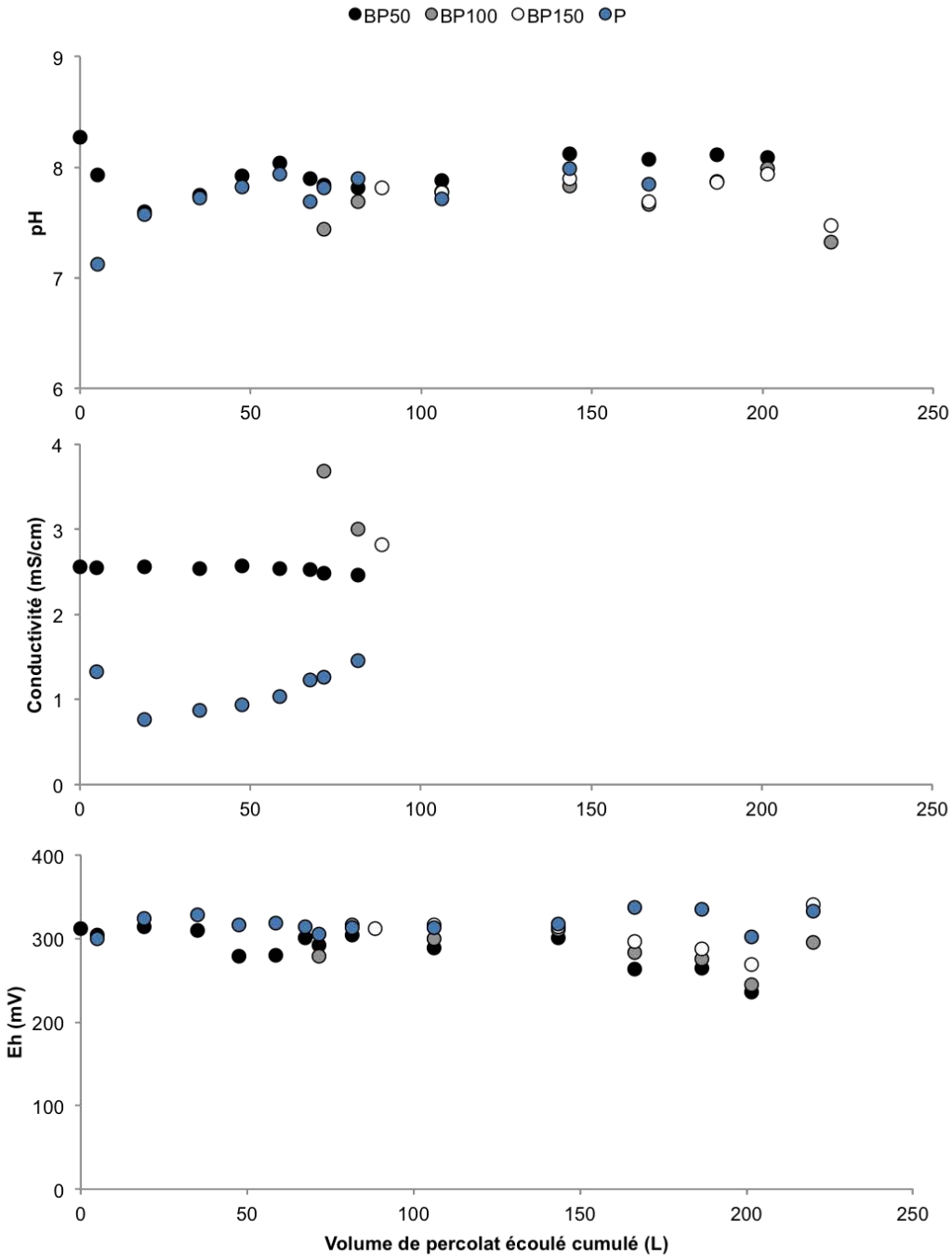


Figure 5- 4 : Evolution du pH [graphe du haut], de la conductivité (non mesurée après 100 L pour cause de problème technique) [graphe du milieu] et du potentiel redox [graphe du bas] dans les eaux de percolation en fonction du volume d'eau percolé cumulé au travers de la colonne lysimétrique pour les 3 profondeurs de bougies poreuses (50 cm, 100 cm et 150 cm) et le percolat (200 cm).

Le COD de l'eau collectée au travers de la bougie poreuse à 50 cm de profondeur reste globalement stable indépendamment du volume d'eau percolé malgré certaines fluctuations (Figure 5- 5). Il en est de même pour le COD de l'eau prélevée au travers des bougies poreuses à 100 cm et 150 cm. En revanche, le COD du percolat montre une augmentation progressive en fonction du volume percolé. Ces tendances sont également observées sur les résultats d'absorbance UV à 240 nm (Figure 5- 5).

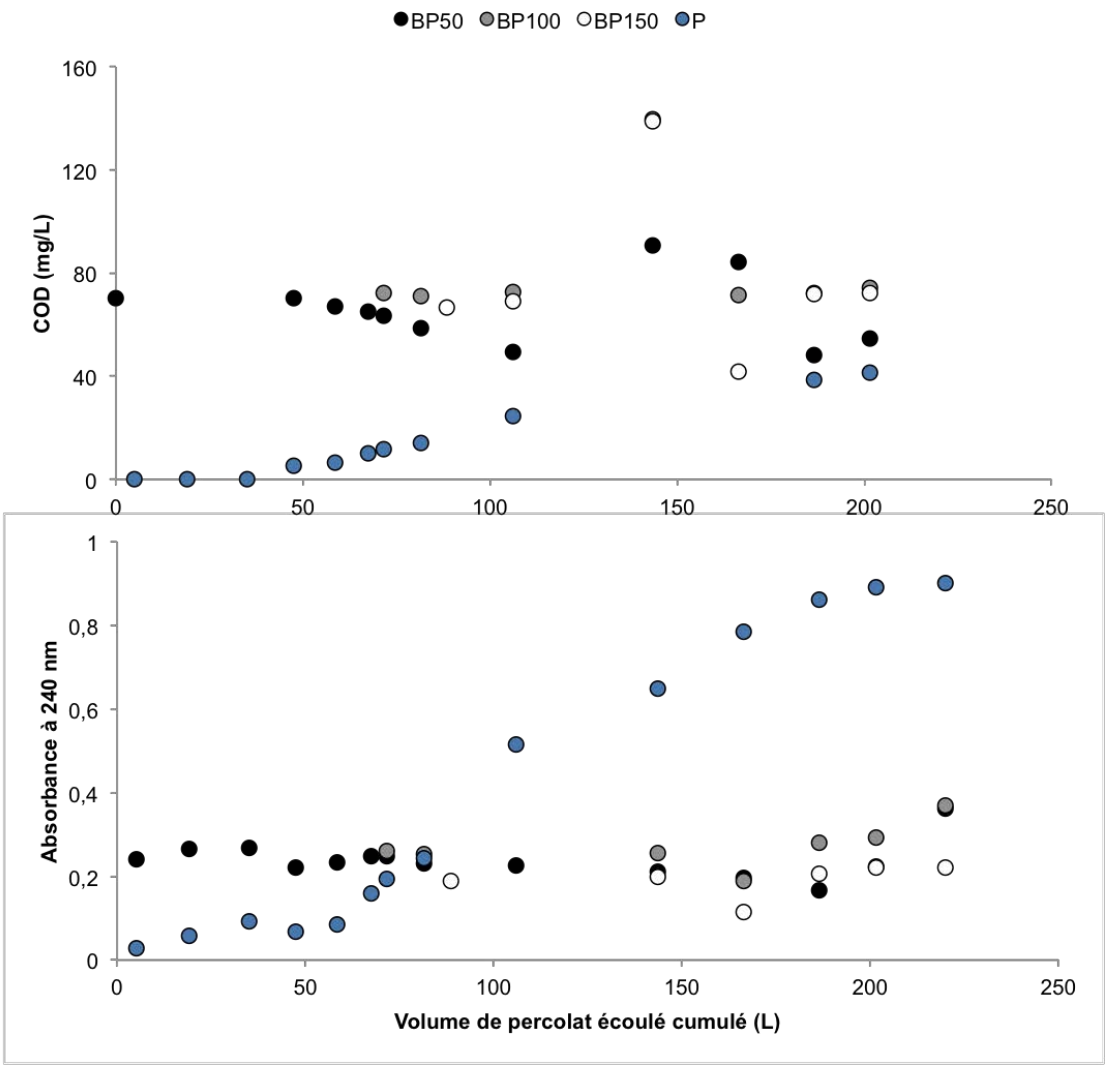


Figure 5- 5 : Evolution de la teneur en Carbone Organique Dissous (COD) [graphe du haut] et de l'absorbance UV à 240 nm [graphe du bas] des eaux de percolation en fonction du volume d'eau percolé cumulé au travers de la colonne lysimétrique pour les 3 profondeurs de bougies poreuses (50 cm, 100 cm et 150 cm) et le percolat (200 cm).

Les résultats d'analyse des CAP (Figure 5- 6) montrent des teneurs en 16 HAP, 11 CAP-O et 5 CAP-N comprises entre 0,1 et 7 µg/L. Seuls les CAP de 3 à 4 cycles sont quantifiables alors que les CAP de 4 à 6 cycles sont détectés mais en concentration

inférieure à la limite de quantification (la limite de quantification étant fonction du volume d'eau extrait pour l'analyse).

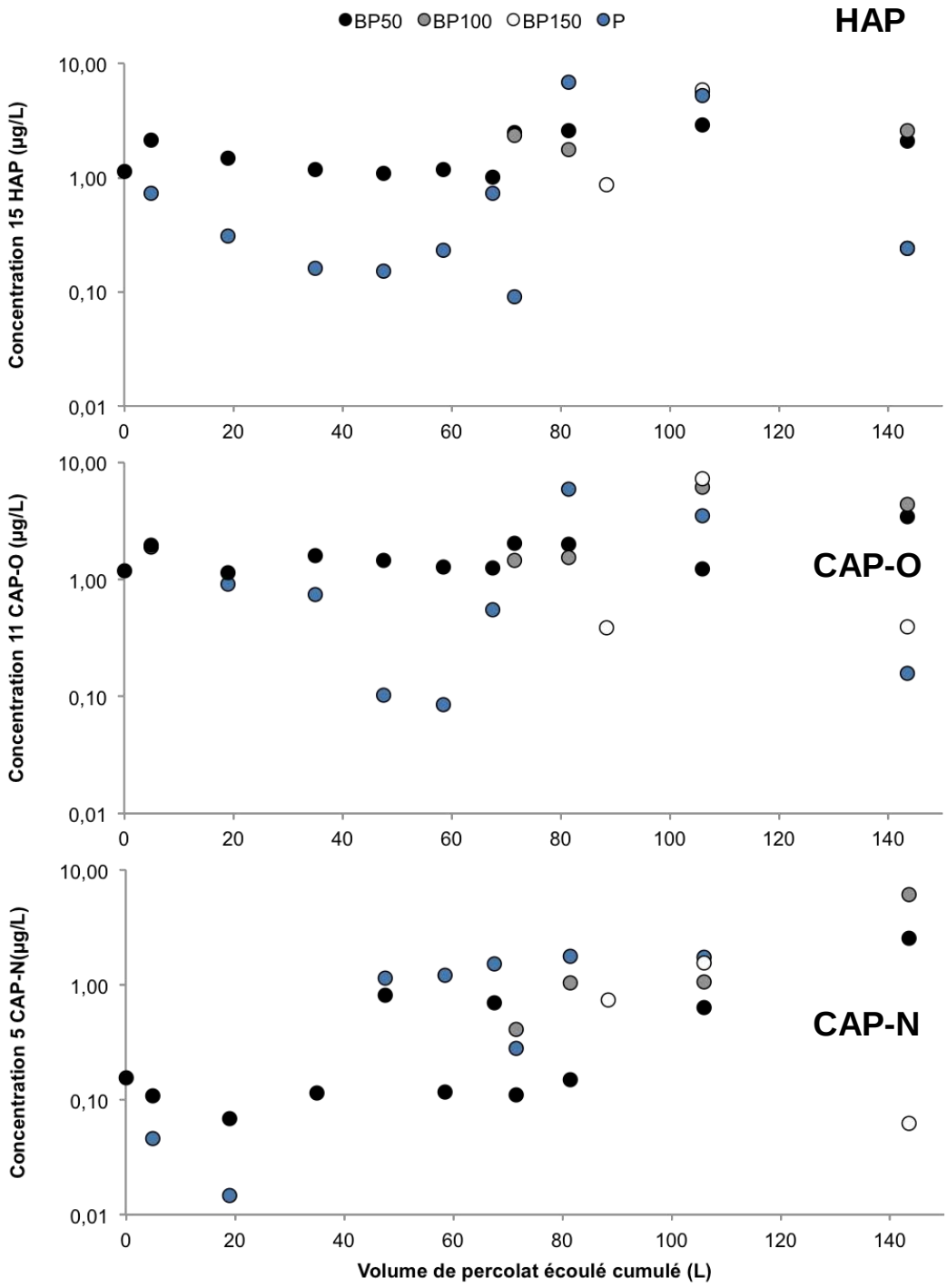


Figure 5- 6 : Evolution de la teneur en 15 HAP [graphe du haut], en 11 CAP-O [graphe du centre] et en 5 CAP-N [graphe du bas] dans les eaux de percolation en fonction du volume d'eau percolé cumulé au travers de la colonne lysimétrique pour les 3 profondeurs de bougies poreuses (50 cm, 100 cm et 150 cm) et le percolat (200 cm).

Cette première période de campagne de prélèvements des eaux de percolation du lysimètre a permis de suivre la phase de stabilisation de la colonne lysimétrique suite à sa mise en place en décembre 2014. Les données montrent que les différents paramètres de la colonne lysimétrique (pH, conductivité, Eh) sont restés stables sur cette période et que le COD s'est stabilisé au fil du temps.

Une fois la stabilisation du système établie, la colonne lysimétrique a été isolée en novembre 2015 en plaçant un couvercle en surface en prévision des futurs essais.

3. PROTOCOLE DES ESSAIS DE SIMULATION D'EPISODES DE PLUIE POUR L'ETUDE DE LA MOBILISATION ET DU TRANSFERT DES CAP

Après 5 mois d'isolement du système, deux campagnes d'injection forcée d'eau (simulation d'une pluie) ont été menées en mai et juillet 2016. Entre les deux campagnes, le système a été à nouveau isolé sur une période de 2 mois pour éviter que les eaux météoriques ne s'infiltrent.

Pour les injections d'eau, une cuve remplie d'eau du réseau (pH = 7,7 ; conductivité = 0,5 µS/cm ; Eh = 200 mV) alimente par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique un tuyau poreux. Le tuyau poreux, enroulé sur un support et posé à quelques centimètres de la surface du lysimètre, permet une injection d'eau uniforme sur l'ensemble de cette surface (Figure 5- 7).

Figure 5- 7 : (a) Dispositif d'injection d'eau utilisé pour simuler des épisodes de pluie à l'aide (b) d'un tuyau microporeux (c) Prélèvement des percolats (bougies poreuses par dépression et percolat par gravité).

Pour chaque campagne, l'eau a été injectée par épisode de 6 heures à un débit de 10 L/h et ce pendant 4 jours consécutifs. Les 2 campagnes d'injection représentent un volume d'eau total injecté de 480 L (8 jours d'injection pendant 6 heures à 10 L/h). A titre de comparaison, la pluviométrie annuelle en 2015 à Homécourt (mesures issues de la station météo sur le site) est de 650 mm. La surface de la colonne lysimétrique étant de 1 m^2, le volume d'eau de pluie entrant dans la colonne annuellement en conditions naturelles est de 650 L. Par conséquent, la quantité d'eau injectée au cours du forçage, correspond à une petite année de pluie sur le site.

Le premier jour de la 1ère campagne, un traceur non réactif (ion bromure, Br^-, 1042 mg/L) a été injecté en même temps que l'eau (mélange préparé au préalable).

Les percolats obtenus par gravité (P) ont été prélevés toutes les heures durant les campagnes (excepté pendant la nuit) et les solutions des bougies poreuses (BP) ont été prélevés une fois par jour. Cette différence est due au temps nécessaire pour collecter par dépression un volume suffisant pour l'analyse des CAP (400 mL). Pour chaque campagne, une journée d'injection d'eau (6 heures d'injection) a été nécessaire avant de collecter le premier percolat en bas de colonne (P). Une fois prélevés dans des bouteilles en verre, les percolats ont été filtrés sur filtre en fibre de verre à 0,7 µm (GFF, Whatman). Des mesures de pH, de conductivité, de potentiel redox, de teneur en COD, d'absorbance UV (254 nm) et de concentration en ions Br^- (par chromatographie ionique) sont réalisées sur toutes les solutions (BP et P) tandis que la quantification des CAP n'a été effectuée que sur un nombre plus restreint de prélèvements. Ainsi six prélèvements d'eau par jour ont été extraits par SPE pour une quantification des CAP : 1 prélèvement par bougie poreuse (1 x BP50, 1 x BP100, 1 x BP150) et 3 prélèvements de percolats (3 x P) au début, au milieu et en fin d'injection. La résolution temporelle du suivi des solutions est donc supérieure pour le percolat P (environ 12 points par jour pour les mesures globales [pH, conductivité, Eh, COD] et 3 points par jour pour les analyses de CAP) en comparaison avec les solutions BP (1 point par jour pour les mesures globales et l'analyse des CAP).

4. RESULTATS

4.1.1. Evolution des paramètres physico-chimiques lors de la percolation

Température : Les températures au sein de la colonne lysimétrique pendant la 1ère campagne d'injection d'eau (mai) étaient de 15, 14 et 13 °C respectivement à 50, 100 et 150 cm de profondeur (Figure 5- 8). Au cours de la 2ème campagne d'injection d'eau (juillet) les températures étaient supérieures, 24, 22 et 20°C respectivement à 50, 100 et 150 cm de profondeur.

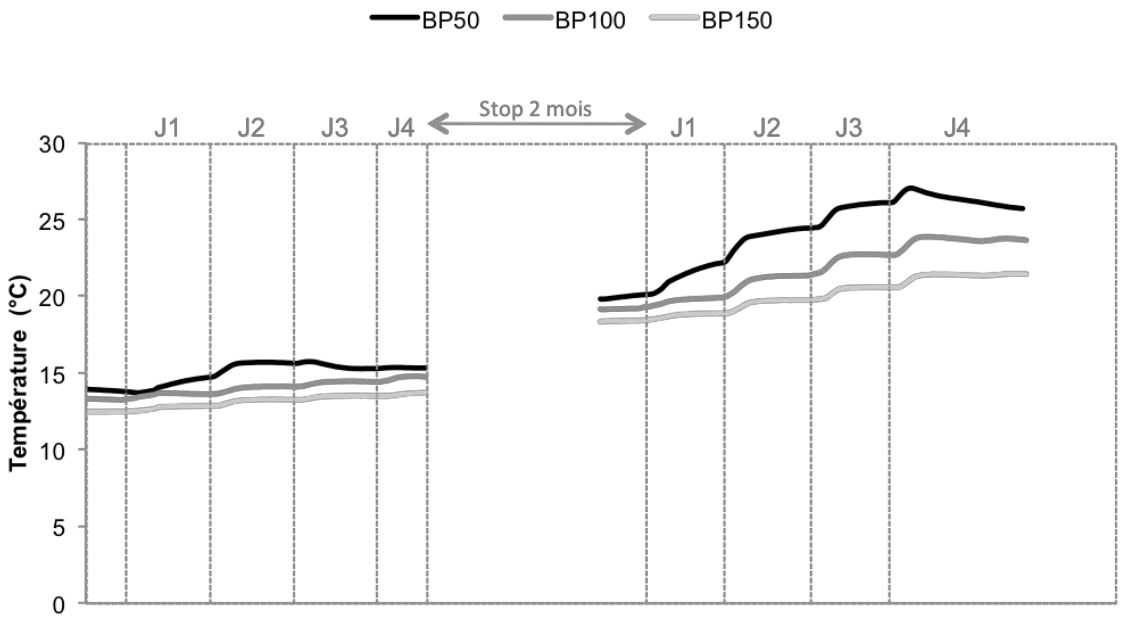


Figure 5- 8 : Evolution de la température au cours du temps pour les trois profondeurs différentes (50, 100 et 150 cm).

Teneur en eau : Les teneurs en eau au sein de la colonne lysimétrique ont varié en réponse aux différentes injections d'eau (Figure 5- 9). Avant l'injection d'eau, les teneurs initiales en eau étaient similaires à 50 et 100 cm de profondeur (30% de teneur en eau) alors que la teneur en eau à 150 cm était légèrement plus faible (28 % de teneur en eau). Pendant l'injection, les teneurs en eau ont atteint 42-44 % à 50 et 100 cm de profondeur et 35-37 % à 150 cm de profondeur. Chaque jour, l'arrêt de l'injection d'eau a entrainé une diminution de la teneur en eau aux 3 profondeurs mais elles n'ont jamais ré-atteint les valeurs initiales sur la période d'injection (Figure 5- 9). Après deux mois d'interruption entre les deux campagnes d'injection d'eau, les teneurs en eau étaient équivalentes à celles du début de la 1ère campagne d'injection d'eau (30 % à 50 et 100 cm de profondeur et 28 % à 150 cm de profondeur). Les variations de la teneur en eau en réponse aux injections d'eau ont été similaires entre la 1ère et la 2ème campagne d'injection d'eau.

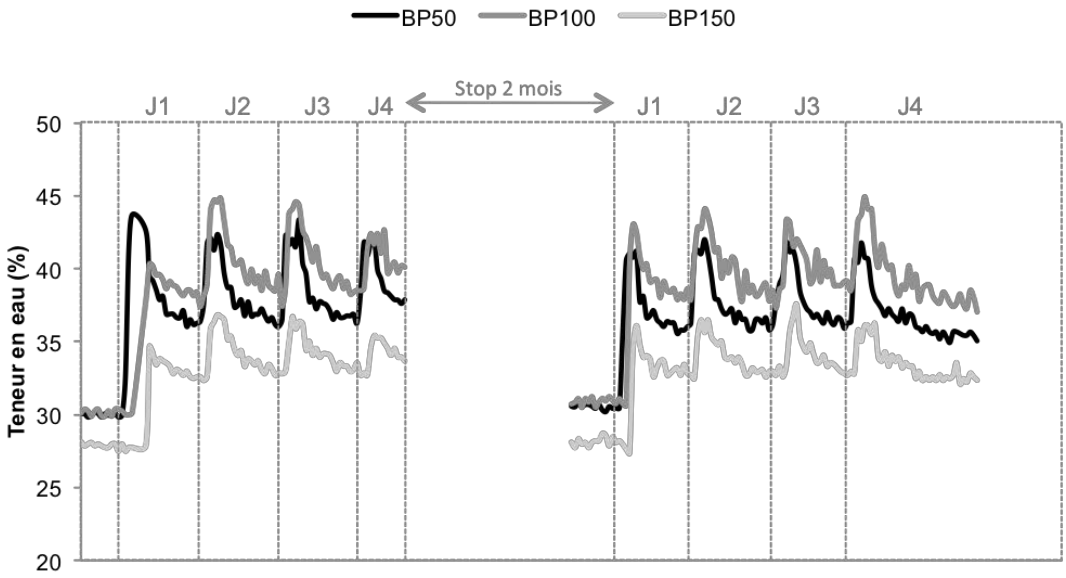


Figure 5- 9 : Evolution de la teneur en humidité (sonde TDR) au cours du temps pour les trois profondeurs différentes (50, 100 et 150 cm).

Conductivité : Des mesures de conductivité ont été effectuées sur toutes les solutions collectées. Les valeurs de conductivité des BP 50 et BP 100 (initialement à une valeur de 3,5 mS/cm) diminuent pendant la 1ère campagne (20 % de diminution) et se stabilisent durant la 2ème campagne à une valeur de conductivité de 2,6-2,7 mS/cm (Figure 5- 10). La valeur de conductivité de la BP150 diminue de façon continue au cours des deux campagnes (16 % de diminution) jusqu'à atteindre une valeur de 2,8 mS/cm. A la différence, les valeurs de conductivité des percolats finaux (P) augmentent pendant la 1ère campagne d'injection d'eau (13 % d'augmentation) et diminuent au cours de la 2ème pour atteindre une valeur de 3 mS/cm. D'une façon générale, les valeurs de conductivité croissent avec la profondeur (Figure 5- 10).

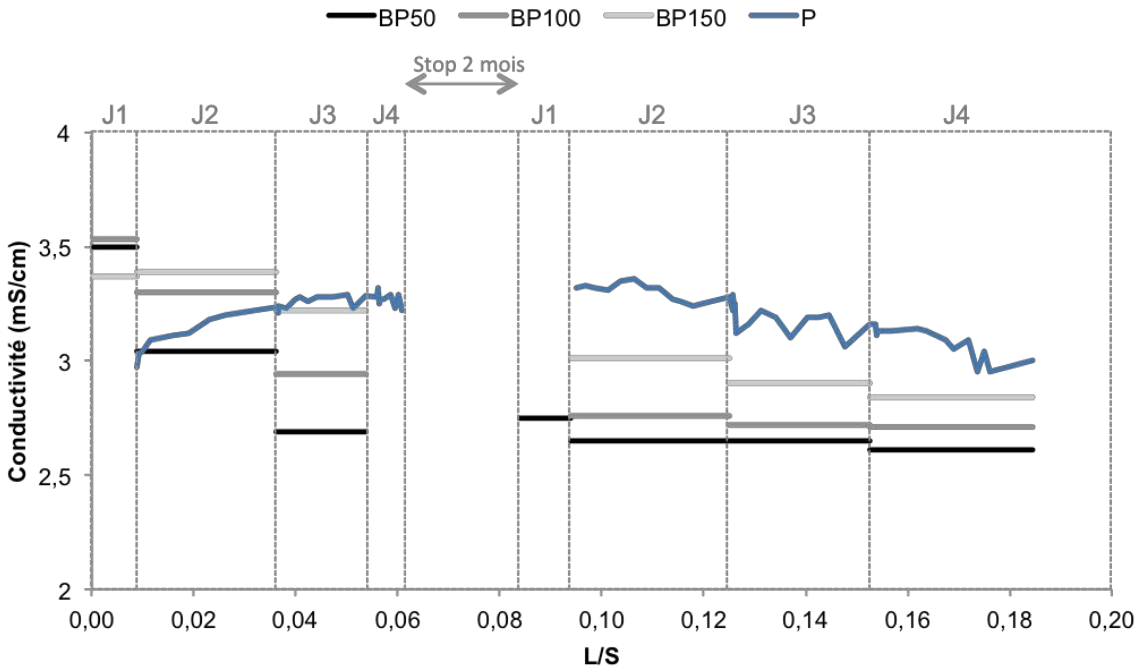


Figure 5- 10 : Evolution de la conductivité des eaux de percolation en fonction du volume d'eau percolé cumulé au travers de la colonne lysimétrique pour les 3 profondeurs de bougies poreuses (50 cm, 100 cm et 150 cm) et le percolat (200 cm) au cours des deux campagnes d'injection d'eau.

pH : Les valeurs de pH des solutions BP sont proches de celles du percolat (P) avec des valeurs de 7,7 et de 7,3 respectivement pour les 1ère et 2ème campagnes d'injection d'eau (Figure 5- 11). Au début de chaque injection d'eau, les valeurs de pH des premiers percolats sont supérieures à celles mesurées avant interruption. Celles-ci diminuent au fil de l'injection et se stabilisent à nouveau.

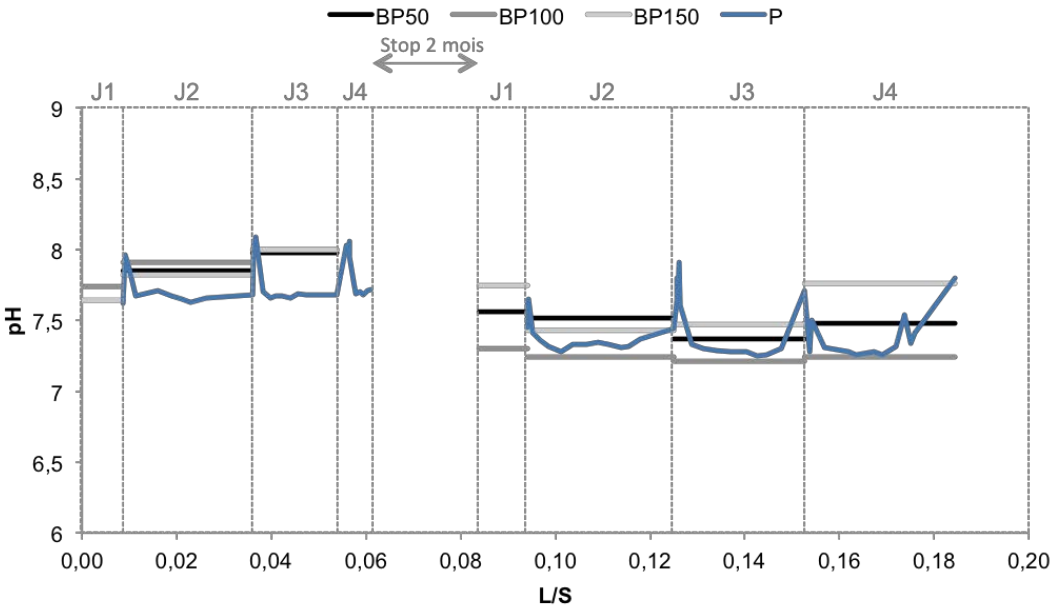


Figure 5- 11 : Evolution du pH des eaux de percolation en fonction du volume d'eau percolé cumulé au travers de la colonne lysimétrique pour les 3 profondeurs de bougies poreuses (50 cm, 100 cm et 150 cm) et le percolat (200 cm) au cours des deux campagnes d'injection d'eau.

Potentiel redox : Les valeurs Eh sont stables pendant la 1ère campagne alors que d'importantes variations sont observées au cours de la 2ème campagne (Figure 5- 12). Les valeurs Eh des BP suivent les mêmes évolutions que celles du percolat (P) mais sont systématiquement inférieures (excepté pour la journée J3 – 2ème campagne). Les valeurs Eh fluctuent entre 250 et 300 mV pendant la 1ère campagne d'injection d'eau et fluctuent globalement entre 150 et 200 mV pendant la 2ème. Cependant au début de la 2ème campagne, une chute des valeurs Eh est observée dans les solutions collectées dans les trois bougies poreuses (Eh entre 50 et 100 mV). Cette chute se poursuit le deuxième jour dans les eaux des bougies poreuses et commence a être observée sur les percolats (valeur Eh minimale observée de – 250 mV). La valeur Eh remonte (BP et P) ensuite et se stabilise vers 200 mV.

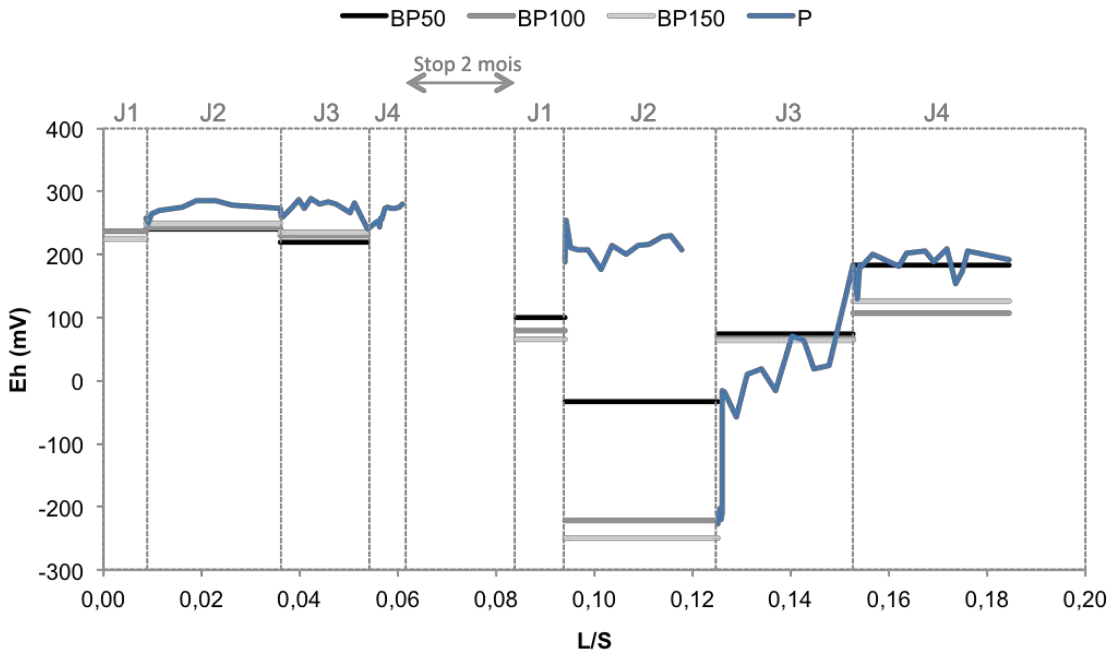


Figure 5- 12 : Evolution du potentiel redox (Eh en mV) des eaux de percolation en fonction du volume d'eau percolé cumulé au travers de la colonne lysimétrique pour les 3 profondeurs de bougies poreuses (50 cm, 100 cm et 150 cm) et le percolat (200 cm) au cours des deux campagnes d'injection d'eau.

4.1.2. Traçage de la colonne lysimétrique

Un traçage de la colonne lysimétrique a été réalisé à l'aide d'un traceur non réactif (Br^-, 1042 mg/L). Ce traceur a été injecté le premier jour de la première campagne. Bien que le suivi du traceur sur deux campagnes d'injection (avec un arrêt de deux mois entre les deux) n'ait pas permis d'effectuer un traçage dans des conditions optimales, il nous permet toutefois d'identifier le comportement hydrodynamique du lysimètre.

D'une façon générale, la concentration en traceur est de plus en plus faible avec la profondeur de prélèvement (Figure 5- 13). La courbe de percée du traceur au niveau de la solution BP50 montre une arrivée très rapide du pic de concentration (après 1 jour) suivie d'une diminution continue de sa concentration pour atteindre 6 % de la concentration initialement injectée en fin de 1ère campagne. Les courbes de percée du traceur au niveau des solutions BP100 et BP150 sont similaires avec un pic de concentration bien évidemment plus tardif (autour de J2 et J3 respectivement pour BP100 et BP150). Ces résultats suggèrent que le pic de concentration a été pratiquement atteint à la fin de la première campagne (J4). Ce pic correspond à environ 30 % de la concentration du traceur injectée à la fin de la 1ère campagne d'injection d'eau (Figure 5- 13). A la reprise de l'injection (2ème campagne), la courbe de percée montre une diminution de la concentration en traceur avec un étalement du pic sous l'effet de la dispersion du traceur. A la fin de la 1ère campagne d'injection d'eau, 26 % de la quantité de traceur initialement injectée est collectée en bas de colonne et la 2ème campagne d'injection d'eau permet d'atteindre un taux de récupération de 90 %. Cette valeur très satisfaisante du taux de récupération nous conforte dans la possibilité d'interprétation de cet essai.

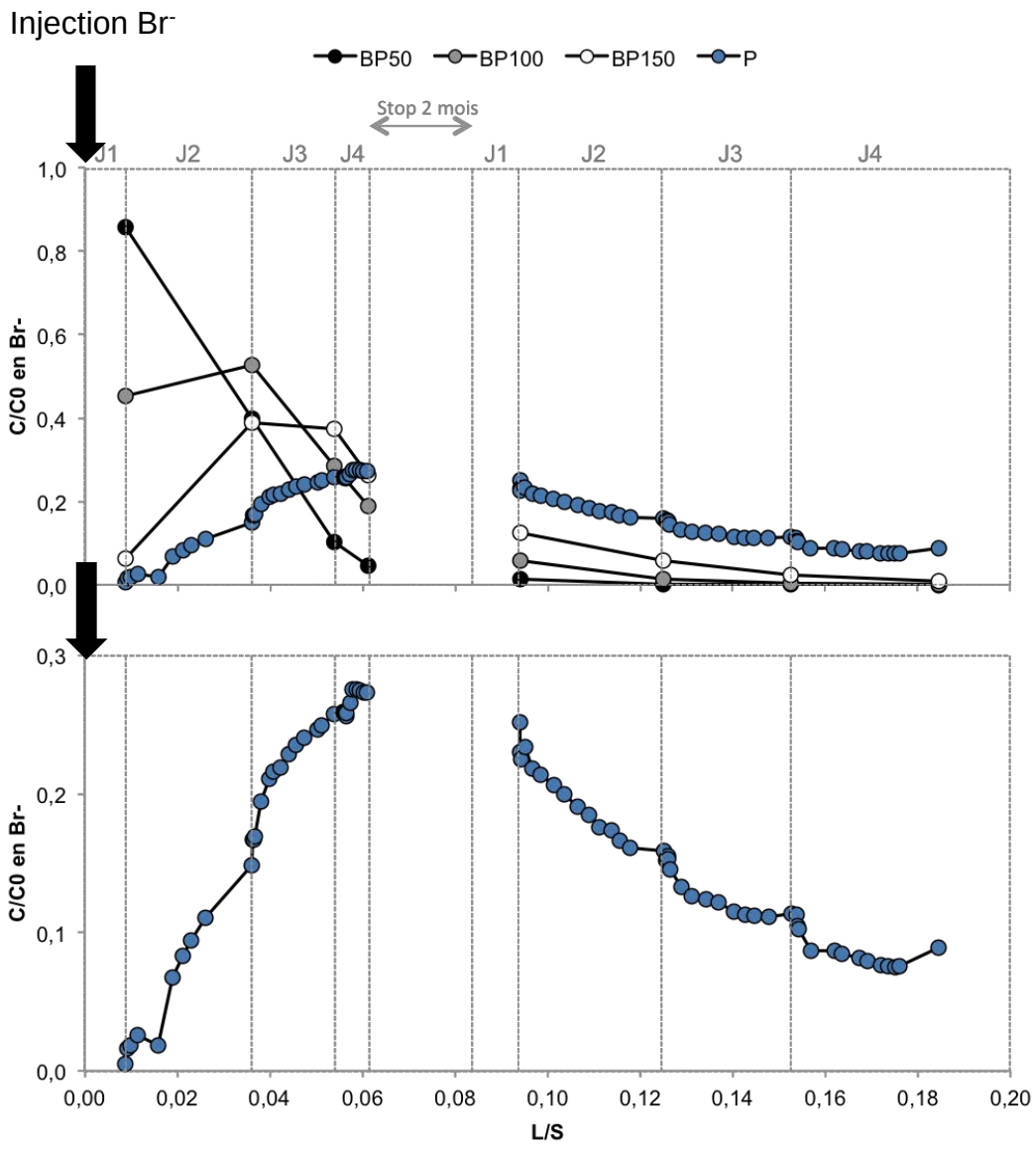


Figure 5- 13 : Evolution du rapport de la concentration de Br mesurée sur la concentration de Br injectée (C/Co) [graphe du haut] des eaux pour les 3 profondeurs de bougies poreuses (50 cm, 100 cm et 150 cm) et le percolat (200 cm) en fonction du volume d'eau percolé cumulé au travers de la colonne lysimétrique. [graphe du bas] Zoom sur la courbe de percée correspondant au percolat.

4.1.3. Evolution de la teneur en COD des solutions

L'évolution de la teneur en COD des eaux issues des bougies poreuses (BP) présente une tendance différente de celle des percolats en bas de colonne (P) (Figure 5- 14).

Systématiquement, les valeurs de COD mesurées dans les bougies poreuses montrent un gradient croissant de concentration du sommet (BP50) à la base de la colonne lysimétrique (BP150). Les teneurs en COD des solutions initialement importantes (57, 83 and 100 mg/L respectivement pour BP50, BP100 et BP150) diminuent progressivement au cours de l'expérience et tendent vers un équilibre (22, 35 et 51 mg/L). L'interruption de 2 mois induit une augmentation de la teneur en COD, cette augmentation étant moins prononcée en profondeur (91 %, 37 % et 21 % pour BP50, BP100 et BP150 respectivement).

La teneur en COD des percolats en bas de colonne (P) est initialement plus faible (36 mg/L) en comparaison avec celle des BP et augmente en se stabilisant à une teneur de COD (65 mg/L) proche de la BP150. Après les 2 mois d'interruption, la teneur en COD dans les percolats P est inférieure à celle observée en fin de la 1ère campagne d'injection (10 % de diminution) puis atteint des valeurs relativement stables à la fin de la deuxième campagne (60 mg/L).

Les valeurs de SUVA des percolats augmentent en traversant les niveaux de terre contaminées (BP50<BP100) puis diminue lorsque l'eau traverse le niveau de terre non contaminée (BP100>BP150>Percolat). Quel que soit le niveau, les valeurs de SUVA augmentent tout au long de l'expérience (Figure 5- 14).

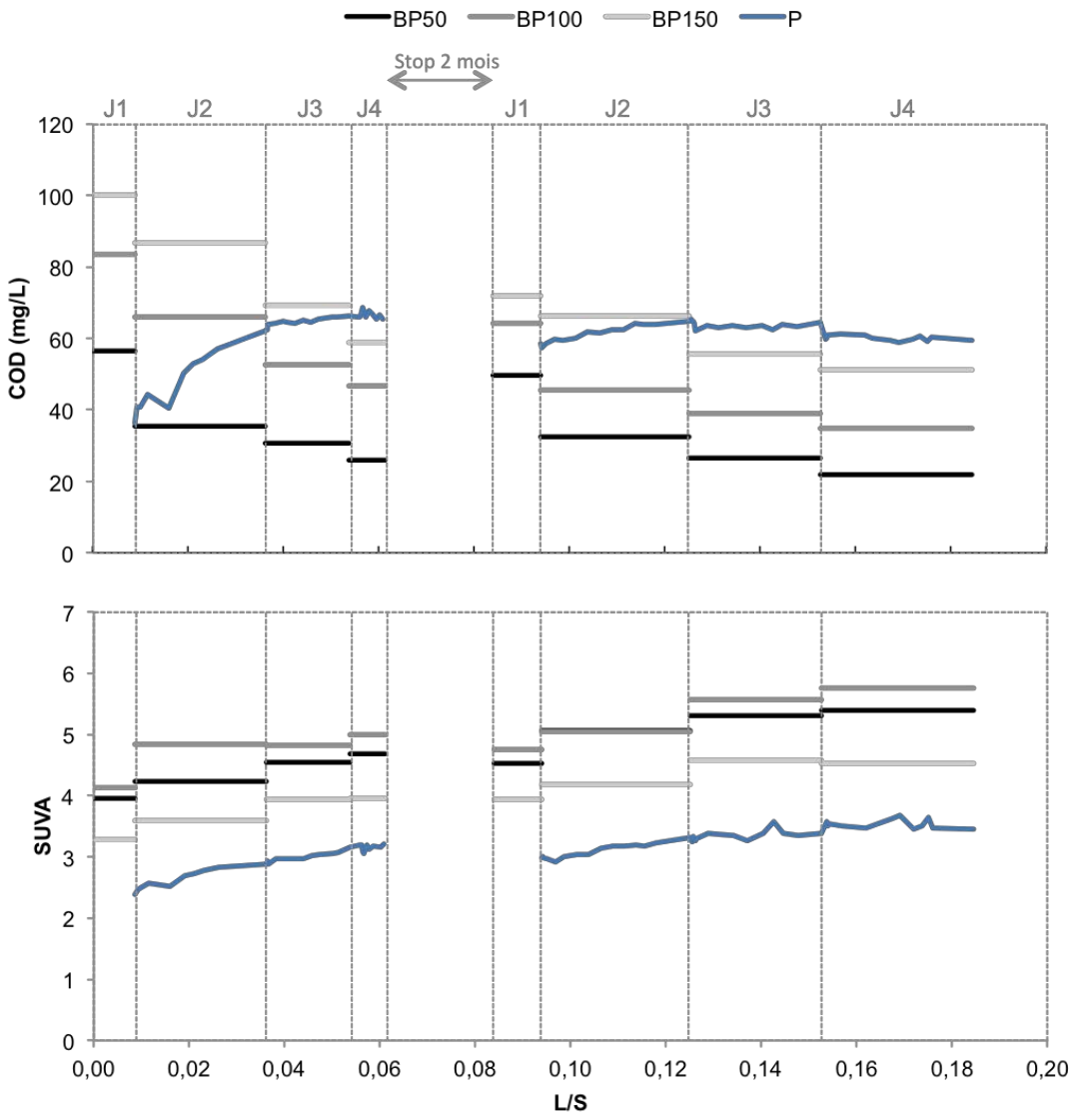


Figure 5- 14 : Evolution de la teneur en COD [graphe du haut] et du SUVA [graphe du bas] pour les eaux issues des 3 profondeurs de bougies poreuses (50 cm, 100 cm et 150 cm) et du percolat (200 cm) en fonction du volume d'eau percolé cumulé au travers de la colonne lysimétrique au cours des deux campagnes d'injection d'eau.

4.1.4. Evolution de la teneur en CAP des percolats

HAP :

BP50 : La concentration des 15 HAP dans les solutions BP50 est stable sur la 1ère campagne d'injection d'eau (environ 0,5 µg/L), excepté au ratio L/S de 0,06 où la concentration atteint 2 µg/L (Figure 5- 15). Lors de la 2ème campagne d'injection d'eau, la concentration des 15 HAP dans les percolats BP50 diminue sur les 3 premières collectes (de 0,9 à 0,4 µg/L) puis ré-augmente jusqu'à une valeur de 1 µg/L.

BP100 : Les solutions BP100 présentent la même tendance que les solutions BP50 sur la première campagne d'injection d'eau (excepté au ratio L/S de 0,06) avec toutefois des concentrations en 15 HAP systématiquement supérieures (0,6 à 0,8 µg/L). Pendant la 2ème campagne d'injection d'eau, les solutions BP100 sont également plus concentrées en 15 HAP que les solutions BP50, excepté au ratio L/S de 0,09 (BP50 à 0,9 µg/L et BP100 à 0,7 µg/L). De plus, au cours de cette deuxième campagne, la teneur en 15 HAP augmente en continue dans les solutions BP100 à la différence des solutions BP50.

BP150 : La concentration des 15 HAP dans les solutions BP150 (zone non polluée) est systématiquement inférieure à la concentration des 15 HAP dans les solutions BP50 et BP100 (zone polluée), excepté aux ratios L/S de 0,13 et 0,15. Pour le ratio L/S de 0,13, la concentration en 15 HAP de la solution BP150 (0,7 µg/L) est supérieure à celle de la solution BP50 (0,6 µg/L) mais c'est surtout pour le ratio L /S de 0,15 que la concentration de HAP est nettement plus forte pour la BP150 (8 µg/L) par rapport à la BP50 (0,4 µg/L).

P : La concentration des 15 HAP augmente progressivement dans les percolats (P) au cours des deux campagnes d'injection d'eau avec une concentration inférieure à la concentration des solutions BP150 (de 0,05 à 0,4 µg/L). Une augmentation importante de la concentration des 15 HAP est également observée dans les percolats P au ratio L/S de 0,15.

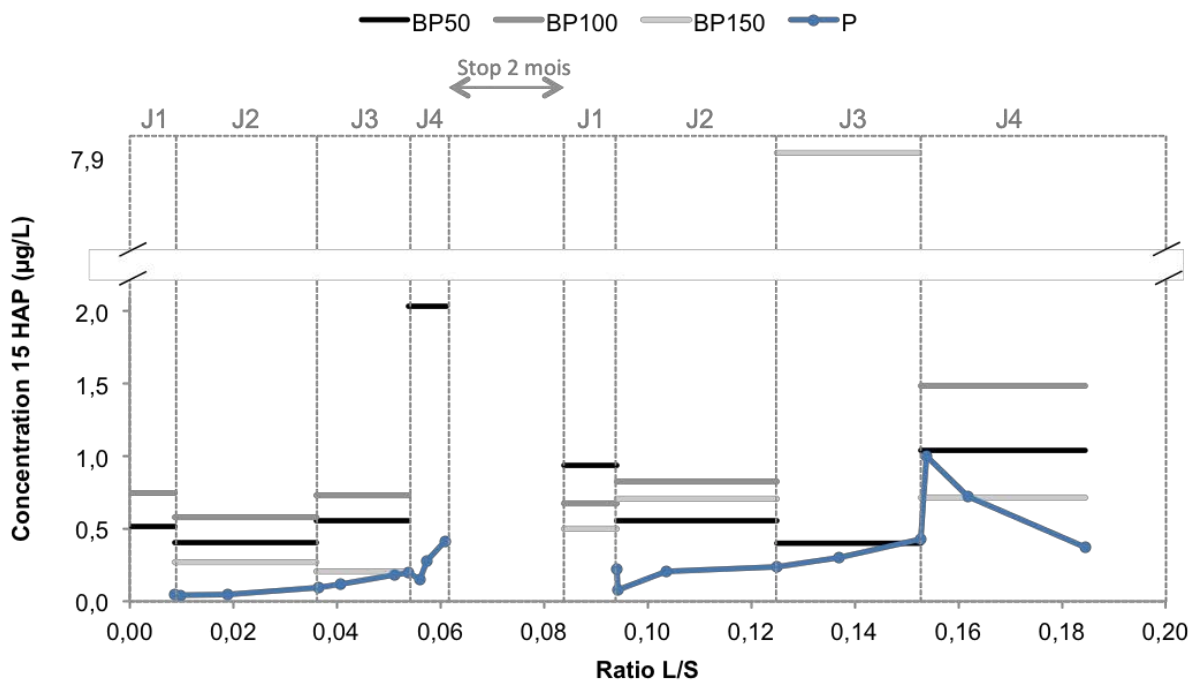


Figure 5- 15 : Evolution de la teneur en 15 HAP des eaux issues des 3 profondeurs de bougies poreuses (50 cm, 100 cm et 150 cm) et du percolat (200 cm) en fonction du volume d'eau percolé cumulé au travers de la colonne lysimétrique.

CAP-O : Globalement l'évolution de la concentration des 11 CAP-O dans les solutions présente la même tendance que celle observée pour les HAP (Figure 5- 16).

BP50 et BP100 : La concentration des 11 CAP-O dans les solutions BP50 et BP100 est voisine sur les deux campagnes d'injection d'eau, avec une concentration dans les solutions BP100 légèrement supérieure à celle des BP50, excepté au ratio L/S de 0,09 où la concentration des 11 CAP-O dans la solution BP100 est inférieure à celle dans la solution BP50. De manière générale, la concentration des 11 CAP-O dans les solutions BP50 et BP100 est supérieure pendant la 2ème campagne d'injection d'eau en comparaison avec la 1ère campagne (environ 1 µg/L pour la 1ère campagne d'injection et 2 à 4 µg/L pour la 2ème campagne). Néanmoins à la fin de la 1ère campagne d'injection d'eau (ratio L/S de 0,06), la concentration des 11 CAP-O atteint une valeur forte (3 µg/L) pour la solution BP50.

BP150 : La concentration des CAP-O dans les solutions BP150 (zone non polluée) est inférieure à celle des solutions BP50 et BP100, excepté au ratio L/S de 0,13 (concentrations équivalentes entre les B50, BP100 et BP150) et au ratio L/S de 0,15 où la concentration des 11 CAP-O atteint 8 µg/L dans la solution BP150. Globalement la concentration des 11 CAP-O dans les solutions augmente progressivement au cours

des deux campagnes d'injection d'eau (de 0,05 à 0,2 µg/L pendant la 1ère campagne et de 0,2 à 0,4 µg/L pendant la 2ème campagne). De la même façon que pour les HAP, une concentration forte en 11 CAP-O est observée au ratio L/S de 0,15.

P : Dans les percolats, la concentration en CAP-O est relativement stable au cours de l'injection des deux campagnes avec toutefois une augmentation brutale au L/S de 0,15.

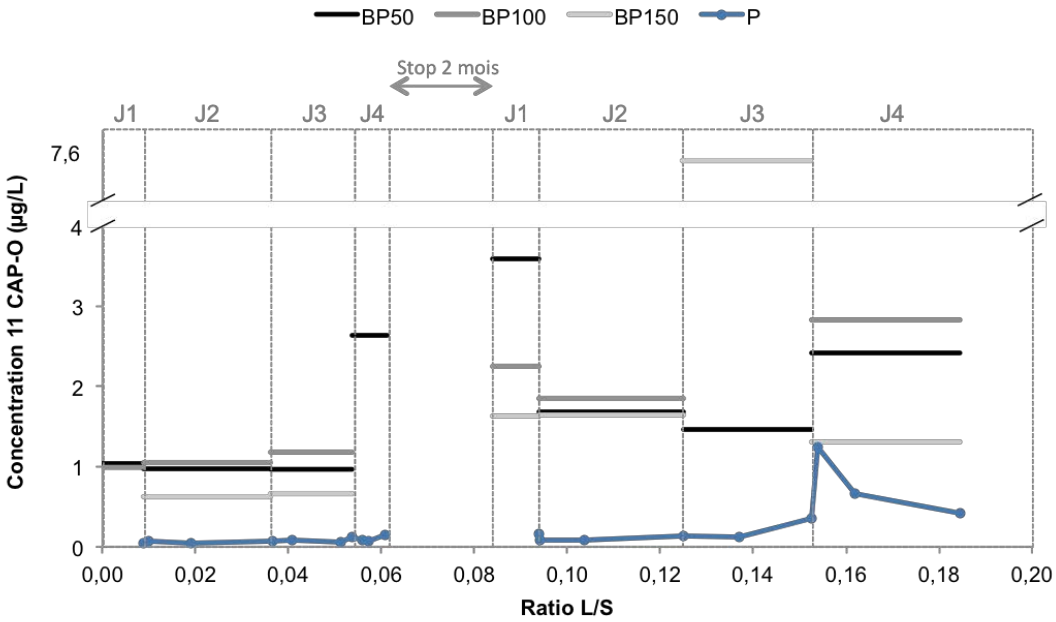


Figure 5- 16 : Evolution de la teneur en 11 CAP-O des eaux issues des 3 profondeurs de bougies poreuses (50 cm, 100 cm et 150 cm) et du percolat (200 cm) en fonction du volume d'eau percolé cumulé au travers de la colonne lysimétrique au cours des deux campagnes d'injection d'eau.

CAP-N : L'évolution de la concentration des 5 CAP-N dans les solutions est différente de celle observée pour les HAP et les CAP-O (Figure 5- 17). Lors de la 1ère campagne d'injection d'eau, seules les concentrations dans les solutions BP100 sont détectables avec une concentration stable de 0,01 à 0,02 µg/L. Lors de la 2ème campagne d'injection, les concentrations des 5 CAP-N observées dans les solutions sont supérieures à la 1ère campagne. Cependant comme observé avec les HAP et les CAP-O, la concentration des 5 CAP-N dans les solutions BP50 diminue au cours de la 2ème campagne d'injection d'eau (de 0,1 à 0,05 µg/L) puis ré-augmente à une concentration de 0,08 µg/L au ratio L/S de 0,18. La concentration des solutions BP100 est inférieure à celle des solutions BP50 avec une concentration observée stable (0,04 µg/L) et la concentration des solutions BP150 est largement supérieure aux concentrations des solutions BP50 et BP100 avec une concentration importante au ratio L/S de 0,15 (1 µg/L). La concentration des 5 CAP-N dans les percolats P, initialement

importante au ratio L/S de 0,09 diminue au cours de l'essai et ré-augmente aux ratios L/S de 0,15 et 0,18.

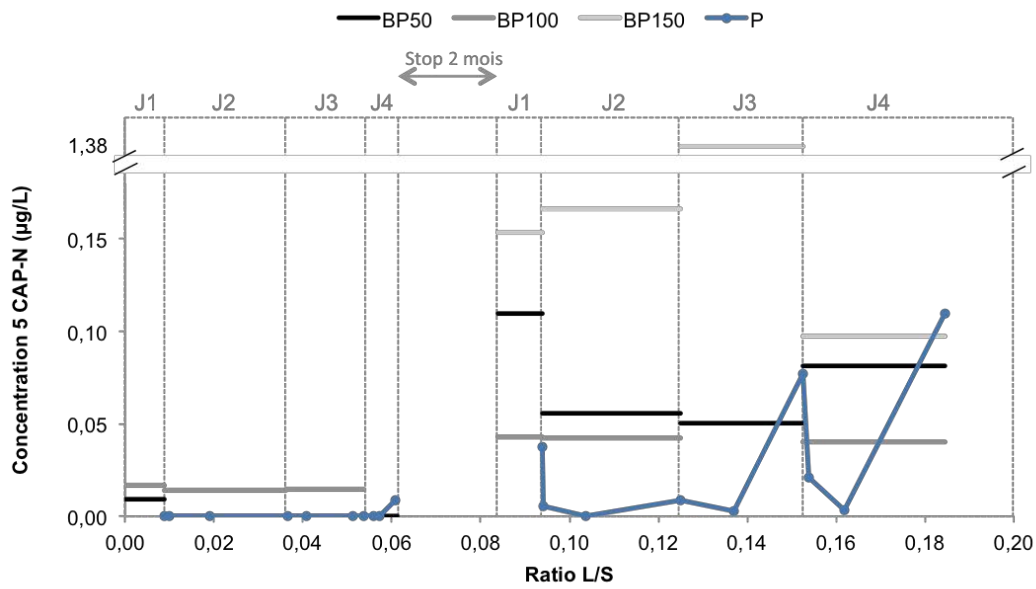


Figure 5- 17 : Evolution de la teneur en 5 CAP-N des eaux issues des 3 profondeurs de bougies poreuses (50 cm, 100 cm et 150 cm) et du percolat (200 cm) en fonction du volume d'eau percolé cumulé au travers de la colonne lysimétrique au cours des deux campagnes d'injection d'eau.

5. DISCUSSION

5.1. Ecoulement dans la colonne lysimétrique et paramètres physico-chimiques globaux

Les teneurs en eau déduites des sondes TDR mesurées au sein de la colonne lysimétrique pendant les deux campagnes d'injection sont similaires à 50 et 100 cm de profondeur (entre 40 et 45 %) alors que la teneur en eau est inférieure à 150 cm de profondeur (35 à 38 %) (Figure 5- 9). Ces observations suggèrent des propriétés différentes des matériaux (terre contaminée et terre non contaminée) en termes de porosité et de rétention d'eau. Néanmoins, même si la calibration des sondes est réalisée chaque année, les valeurs absolues fournies par ces sondes sont à prendre avec précaution. L'évolution des valeurs des sondes TDR au cours du temps donne une bonne image des variations de la teneur en eau, mais les valeurs absolues restent indicatives et ne permettent pas de faire raisonnablement des comparaisons d'une sonde à l'autre.

Les fortes valeurs de conductivité (entre 3 et 3,5 mS/cm) dans les percolats sont principalement attribuées à la forte teneur en sulfates (entre 1400 et 1500 mg/L). Néanmoins, une bonne corrélation entre la concentration du traceur non réactif injecté (Br^-) pour le traçage de la colonne et la conductivité des solutions collectées indique que la concentration du traceur conditionne en partie l'évolution de la conductivité des solutions (augmentation de la conductivité lors de la 1ère campagne puis diminution lors de la 2ème). L'évolution de la conductivité en fonction de la profondeur au cours du temps est corrélée avec le transfert du traceur (Figure 5- 10 et Figure 5- 13).

Le potentiel redox est relativement stable au cours des deux campagnes d'injection excepté au début de la 2ème campagne où une chute importante est observée dans les premières solutions BP (Figure 5- 12). La chute se propage peu à peu vers la zone non contaminée puis vers les percolats. Les caractéristiques physico-chimiques de l'eau injectée ne semblent pas responsables de cette chute (Eh=200 mV pour l'eau injectée).

Le pH est relativement stable au cours des deux campagnes d'injection (Figure 5- 11). Néanmoins, les augmentations systématiques du pH en début d'injection peuvent être reliées à une dissolution des carbonates survenant avec un temps de contact prolongé entre la solution et le matériau. En effet, les premières eaux collectées au début de chaque injection correspondent aux solutions chassées par la nouvelle eau et donc restées plus longtemps au contact du matériau carbonaté (80 g/kg pour les deux terres, contaminée et non contaminée).

La courbe d'élution du traceur (Br^-) présente une légère asymétrie ainsi qu'un effet de trainée. Ce résultat suggère la présence de zones stagnantes au sein du milieu qui viennent relarguer progressivement le traceur dissous. Ce comportement indique en conséquence une dispersivité importante du milieu. Il faut toutefois garder à l'esprit que la période d'arrêt de deux mois entre les campagnes d'essai a pu favoriser la mise en place de ces zones stagnantes et donc accentuer artificiellement la dispersivité observée.

5.2. Mobilisation des produits organiques dans la zone contaminée et transfert vers la zone non contaminée

5.2.1. Mobilisation et transfert du COD

5.2.1.1. Différents types de COD mobilisés

Comme nous l'avons vu précédemment, la teneur en COD dans les solutions BP diminue progressivement au fil de la percolation (Figure 5- 14). Une augmentation de cette teneur est néanmoins observée suite à l'interruption de deux mois qui peut s'expliquer par deux phénomènes :

1 - Un **effet first flush** : Ce phénomène aussi bien observé en colonnes de laboratoire (Appert-Collin et al., 1999; Totsche et al., 2006; Wehrer et al., 2011; Wehrer and Totsche, 2005, 2007, 2009; Weigand and Totsche, 1998) que lors de suivi de colonnes lysimétriques (Michel, 2009; Totsche et al., 2007) est décrit comme la solubilisation de matière organique soluble restée en surface des particules après une période sèche et entrainée après humectation du matériau. La lyse des cellules microbiennes, le développement de microorganismes ou le dépôt de la matière organique précédemment solubilisée en sont les principales sources.

2 - Une **dissolution du carbone organique** : Comme observé dans la plupart des études (Benhabib, 2005; Michel, 2009; Totsche et al., 2006, 2007), la dissolution du carbone organique issu de particules de goudron de houille est cinétiquement limitée. Lors d'un contact prolongé entre la solution et le matériau contaminé (absence d'écoulement), la teneur en COD de la solution est plus importante.

Ainsi, au début de la 1ère campagne, il semblerait que le COD mesuré dans les solutions au sein de la colonne (BP) corresponde à la combinaison d'un COD à l'équilibre avec la phase organique et d'un COD facilement mobilisable (first-flush). L'eau injectée chasse la solution à l'équilibre (effet piston) mais la diffusion des produits organiques solubles au sein des particules de goudron dans la phase aqueuse est

limitée (limitation cinétique) et ceci ne permet pas d'atteindre à nouveau la concentration à l'équilibre. Il résulte une diminution générale de la concentration en COD dans les eaux due à un effet de dilution au cours du temps.

Suite à l'interruption de deux mois, les solutions au sein de la colonne se remettent à l'équilibre avec le matériau induisant une plus grande concentration mais sans atteindre la valeur initiale de la première campagne. Ce décalage de teneur en COD entre les débuts des deux campagnes (12 %, 23 %, 28 % pour les BP50, BP100 et BP 150 respectivement) peut être lié (i) à un épuisement du carbone organique hydrosoluble provenant de la phase organique (Benhabib, 2005; Michel, 2009) comme observé lors de nos essais de lixiviation en colonne de laboratoire ainsi qu'à (ii) une possible quantité de carbone facilement mobilisable. Dans ce dernier cas, la plus faible teneur en début de 2ème campagne est due au fait que la durée d'arrêt n'est que de deux mois contre 6 pour la première campagne. **Sur les deux campagnes d'injection, la teneur en COD dans les solutions au sein de la colonne (BP) résulte ainsi d'une combinaison de deux types de COD, le premier facilement mobilisable (first-flush) et le second limité par sa diffusion au sein des particules de goudron de houille** (Michel, 2009; Totsche et al., 2007; Weigand and Totsche, 1998).

5.2.1.2. Transfert du COD au sein de la colonne lysimétrique

Au fil de la percolation au travers de la colonne lysimétrique, la solution s'enrichie peu à peu en COD de l'horizon BP50 à l'horizon BP150 (Figure 5- 14). Cet enrichissement en COD se produit dans la zone contaminée (50 et 100 cm) mais également, de façon plus surprenante, dans la zone non contaminée (150 cm). A la différence, le percolat, dont la teneur initiale en COD en début de 1ère campagne est voisine de la teneur obtenue en fin de période de stabilisation de la colonne lysimétrique (40 mg/L) (Figure 5- 5), augmente et se stabilise à la teneur en COD de la solution BP150 (65 mg/L). Il semblerait donc que la contribution de la terre non contaminée soit limitée (peu de différence de la teneur en COD entre BP150 et P) et que l'augmentation observée entre la solution BP100 et BP150 soit plutôt attribuée à la percolation des solutions au travers des derniers horizons de la terre contaminée (50 cm entre BP100 et BP150 dont 35 cm dans la zone contaminée) (Figure 5- 2). **Le COD dans la solution BP150 et dans le percolat semble ainsi principalement hérité de la zone contaminée.**

5.2.1.3. Interaction du COD avec le matériau non contaminé

L'augmentation progressive de la teneur en COD dans le percolat (P) au cours de la première campagne (Figure 5- 14), déjà observée lors de la phase de stabilisation de la colonne lysimétrique (Figure 5- 5), peut s'expliquer par une diminution du piégeage du COD par le matériau non contaminé dont les sites de sorption se saturent progressivement (Weigand et al., 1999, 2002). Ceci conduit alors à un transfert de plus en plus important du COD dans cet horizon au cours du temps. A la fin de la 1ère campagne, la stabilisation de la teneur en COD dans les percolats indique l'atteinte d'un équilibre. Après chaque interruption d'injection, la teneur en COD montre une baisse systématique (10 % pour l'arrêt de deux mois entre les deux campagnes et 2-7 % pour l'arrêt d'une nuit entre chaque séquence d'injection). Cette baisse peut être expliquée par une sorption du COD sur le matériau au cours de ces périodes sans circulation imposée. Weigand et al. (2002, 1999) montrent à l'aide de travaux réalisés en colonne de laboratoire en conditions non saturées, que **la sorption du COD sur le matériau non contaminé est cinétiquement limité**. L'exportation de COD sera d'autant plus grande (et donc la sorption d'autant plus faible) que le temps de séjour au contact du matériau non contaminé sera le plus court (forte pluie et débit rapide par exemple).

5.2.1.4. Fractionnement du COD au cours de sa percolation

En complément de l'évolution quantitative de la teneur en COD dans les solutions et percolats discutée précédemment, les valeurs de SUVA renseignent sur son évolution qualitative. La diminution des valeurs du SUVA avec la profondeur (à partir de la BP150) (Figure 5- 14) montre que **les composés les plus aromatiques sont préférentiellement sorbés sur la matrice non contaminée lors de leur transport** (Totsche et al., 1997)**.** Ceci induit un transport plus limité de ces espèces.

L'augmentation globale du SUVA au cours de la percolation (L/S croissant) montre par ailleurs un enrichissement progressif du COD en composés aromatiques suggérant un **épuisement de la mobilisation des composés les plus solubles**.

5.2.2. Mobilisation et transfert des CAP

5.2.2.1. Mobilisation – Effet changement d'échelle

De façon générale, les HAP et les CAP-O de plus de 4 cycles benzéniques ne sont pas détectés dans les solutions (BP et percolats). Les concentrations en CAP-N des solutions et percolats étant proches des limites de quantification, elles ne permettent pas un suivi suffisamment régulier et une bonne description de leur comportement. Les CAP-N ne seront donc pas considérés dans la suite de ce chapitre.

Les essais réalisés au laboratoire (chapitres 3 et 4) ont permis de mettre en évidence le contrôle de la mobilisation des CAP par un mécanisme de dissolution de la phase organique selon la loi de Raoult. Afin d'étudier cette mobilisation dans le cadre de la colonne lysimétrique, nous avons sélectionné une solution issue de la BP50 de la première campagne (L/S 0,054) dont la distribution moléculaire est représentative des autres solutions obtenues dans les horizons supérieurs (zone contaminée). L'objectif est de comparer cette distribution avec celles (i) prédite par la loi de Raoult et (ii) obtenues à partir des essais de lixiviation en batch et en colonne réalisés au laboratoire avec la même terre (MG brute) (Figure 5- 18). Cette comparaison révèle des concentrations en CAP très inférieures dans la solution BP50 (en moyenne 1000, 100 et 60 fois inférieures à la loi de Raoult, au batch et aux colonnes respectivement).

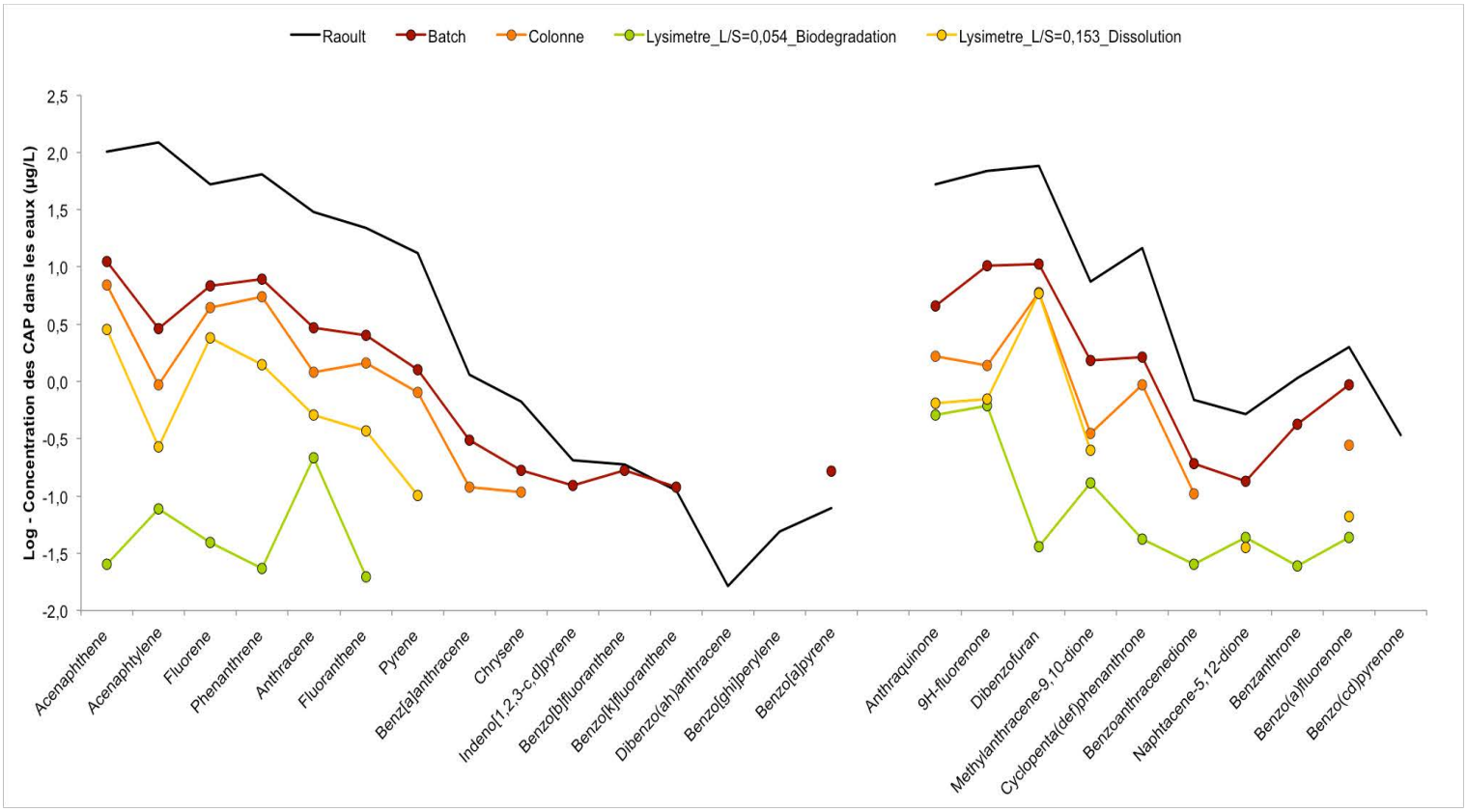


Figure 5- 18 : Comparaison de la concentration des CAP prédite par la loi de Raoult (dissolution) et des concentrations mesurées dans les lixiviats obtenus à partir (1) des essais en batch (faible disponibilité, faible force ionique et forte température), (2) des essais en colonnes de laboratoire en conditions saturées (dernier percolat de la séquence stop and flow 10 jours) et (3) des essais en colonne lysimétrique (BP50- distribution caractéristique d'une dissolution et d'une biodégradation).

Plusieurs explications et hypothèses peuvent permettre d'interpréter ces différences observées entre la loi de prédiction de Raoult (théorie), les expériences en batch et en colonne en conditions saturées (laboratoire) et les résultats de la colonne lysimétrique (terrain) :

La disponibilité : Comme nous l'avons discuté dans les chapitres précédents (chapitres 3 et 4), l'importante différence de concentration tient en majorité de la disponibilité faible de la pollution dans le cas de la terre historiquement contaminée ayant subit un effet de « aging » sur plusieurs décennies.

Effet d'échelle : Contrairement aux expériences contrôlées au laboratoire (batch et colonne), les percolations réalisées *in situ* (colonne lysimétrique) en conditions insaturées imposent une complexité du système plus fort (Gujisaite, 2008; Michel, 2009; Vessigaud, 2007; Wehrer et al., 2011) :

1. La présence de la phase gazeuse, en conditions non saturées, limite le contact entre la solution et la matrice solide impliquant une diminution de la mobilisation des CAP vers la phase aqueuse.

2. La granulométrie utilisée à cette échelle, terre criblée à 8 cm à la différence du tamisage à 2 mm réalisé pour les expériences en laboratoire, peut induire une diminution des surfaces d'échange (rapport surface/volume) et la mise en place de chemins préférentiels limitant le contact entre la solution et la phase solide.

3. La présence de zones hydrophobes enrichies en phase organique (nodules de goudron observés lors du remplissage du lysimètre (Figure 5- 19)) peut conduire la phase aqueuse à suivre des cheminements préférentiels de façon à éviter ces zones.

4. La présence de zones où l'eau est immobile et où la concentration atteignant l'équilibre limite la mobilisation vers la phase aqueuse.

Ainsi, ces paramètres supplémentaires rencontrés dans les conditions *in situ* peuvent expliquer le décalage des concentrations en CAP mesurées dans les percolats avec celles obtenues dans des conditions contrôlées de laboratoire (batch et colonne).

Figure 5- 19 : Nodules de goudron dans la terre contaminée introduite dans la colonne lysimétrique.

La biodégradation : En plus d'observer dans la solution de la BP50, une quantité plus limitée de CAP par rapport aux essais batch et colonne de laboratoire utilisant la même terre brute, la distribution moléculaire des CAP diffère également (Figure 5- 18). En effet, un appauvrissement de la solution en acénaphtène et en phénanthrène par rapport à l'acénaphtylène et à l'anthracène est observé. Cette distribution spécifique suggère un phénomène de biodégradation (cf. chapitre 4 6.4.1) affectant les CAP mobilisés dans le lysimètre.

Les colloïdes : Nous avons identifié au cours du chapitre 4 que les CAP de haut poids moléculaire étaient préférentiellement mobilisés en association avec des particules/colloïdes. L'absence de détection de ces CAP lourds dans les solutions issues de la colonne lysimétrique peut s'expliquer par l'immobilisation de ces particules/colloïdes du fait de la présence d'une phase gazeuse dans la zone non saturée qui favorise leur rétention sur la matrice (Kögel-Knabner and Totsche, 1998; Totsche et al., 1997). Toutefois, nous ne pouvons pas éliminer la possibilité d'une perte partielle voire totale de ces particules/colloïdes, liée au mode de prélèvement des solutions (bougie poreuse de porosité 0,48 µm sous dépression et passage dans des niveaux de sable à la base de la colonne).

Quel(s) que soi(en)t le ou les paramètres majeurs expliquant la déviation entre les concentrations prédites par la loi de Raoult, et les concentrations mesurées dans les solutions issues de nos expériences (laboratoire et terrain), nous observons (Figure 5-18) à la fois un décalage en quantité de CAP mobilisés dans la phase aqueuse (Raoult ➔ Batch ➔ colonne de laboratoire ➔ colonne lysimétrique) mais également en qualité avec une disparition progressive des CAP les moins solubles suivant le même ordre (Raout ➔ Batch ➔ colonne de laboratoire ➔ colonne lysimétrique). Ces derniers à l'état dissous sont probablement plus sensibles à une rétention sur les phases solides (sorption) limitant leur export.

5.2.2.2. Mobilisation - Transfert : variabilité temporelle

Quelles que soient les solutions issues des BP50, BP100 et BP150, le pourcentage des CAP-O dosés représente en moyenne 70 %, 66 % et 68 % respectivement des CAP (HAP + CAP-O). Dans les percolats, ce pourcentage est plus faible (41 %).

Une forte variabilité au cours du temps de l'évolution des 15 HAP et des 11 CAP-O est observée (Figure 5- 15 et Figure 5- 16). L'analyse des distributions moléculaires des CAP dans le temps et dans l'espace (

Figure 5- 20) révèle deux grands groupes :

- groupe 1 : des distributions marquées par une forte teneur de l'ensemble des CAP, en particulier le **dibenzofuran**, compatibles avec une distribution de dissolution du terme source de la loi de Raoult (Figure 5- 18).

- groupe 2 : des distributions dont l'abondance est limitée et dominée par l'**anthracène** et la 9H-fluorénone, assimilables à une forte intensité de la biodégradation (l'anthracène y étant réfractaire (cf. chapitre 4 6.4.1 et Biache et al. (2017))).

*Un indicateur basé sur le rapport [**dibenzofuran**]/[**anthracène**] correspondant au ratio des deux molécules dominantes dans les deux groupes permet de distinguer la contribution des deux groupes (*

Figure 5- 20) :

- valeur de l'indicateur **supérieure à 1** pour le groupe 1 (dominance du **dibenzofuran** dans la distribution caractéristique de la dissolution).
- valeur de l'indicateur **inférieure à 1** pour le groupe 2 (dominance de l'**anthracène** dans la distribution caractéristique de la biodégradation).

D'une façon générale, la majorité des distributions observées sont marquées par une valeur d'indicateur inférieure à 1. Ceci révèle la forte prédominance des processus biologiques sur la dissolution des CAP au cours de l'essai de percolation en colonne lysimétrique. Néanmoins, de façon aléatoire (dans l'espace et le temps), des évènements de dissolution intense de la phase organique (notés Ev-Dis - indicateur d'une valeur supérieure à 1) apparaissent au sein de la colonne (BP50 – L/S = 0,061 ; BP150 – L/S = 0,153 ; P - L/S = 0,154 et 0,162 ; BP50, BP100 et BP 150 – L/S = 0,184).

Le premier Ev-Dis s'observe dans la BP50 en fin de première campagne (L/S = 0,061 - indicateur = 5,60) mais n'est pas identifié au même niveau (BP50) lors du début de la deuxième campagne (L/S = 0,094 – indicateur = 0,14), ni aux niveaux inférieurs (BP100 à P). Ce délai de 2 mois semble avoir effacé la trace de cet Ev-Dis avec le retour d'une signature moléculaire typique d'une biodégradation.

Le deuxième Ev-Dis s'observe dans la BP150 (L/S = 0,153 – indicateur = 11,47) et semble être transféré vers l'horizon inférieur (P) aux L/S suivants (0,154 et 0,162). La diminution de l'abondance des CAP dans l'horizon inférieur (P) pourrait en partie être attribuée à leur sorption sur le matériau non contaminé mais la diminution de la valeur de l'indicateur (6,40 et 1,49 pour L/S = 0,154 et 0,162 respectivement) suggère la prédominance d'une biodégradation partielle et progressive. Dans le cas d'une sorption, nous nous serions attendus à ce que la valeur de l'indicateur augmente ; l'anthracène présentant une plus faible solubilité que le dibenzofuran. Néanmoins, la présence de cet Ev-Dis dans la zone non contaminée (BP150) n'est pas cohérente mais doit probablement trouver sa source dans l'horizon supérieur (BP100 – zone contaminée) pour lequel malheureusement l'analyse en CAP n'est pas disponible (problème analytique).

A la fin de la deuxième campagne, un dernier Ev-Dis (L/S = 0,184) est observé dans les trois BP (indicateurs BP50 = 1,02 ; BP100 = 2,56 et BP150 = 2,00) mais n'atteint pas

le percolat (indicateur = 0,33). Il semble donc que cet Ev-Dis débute dès l'horizon supérieur (BP50) et se propage vers les horizons suivants (BP100 et BP150).

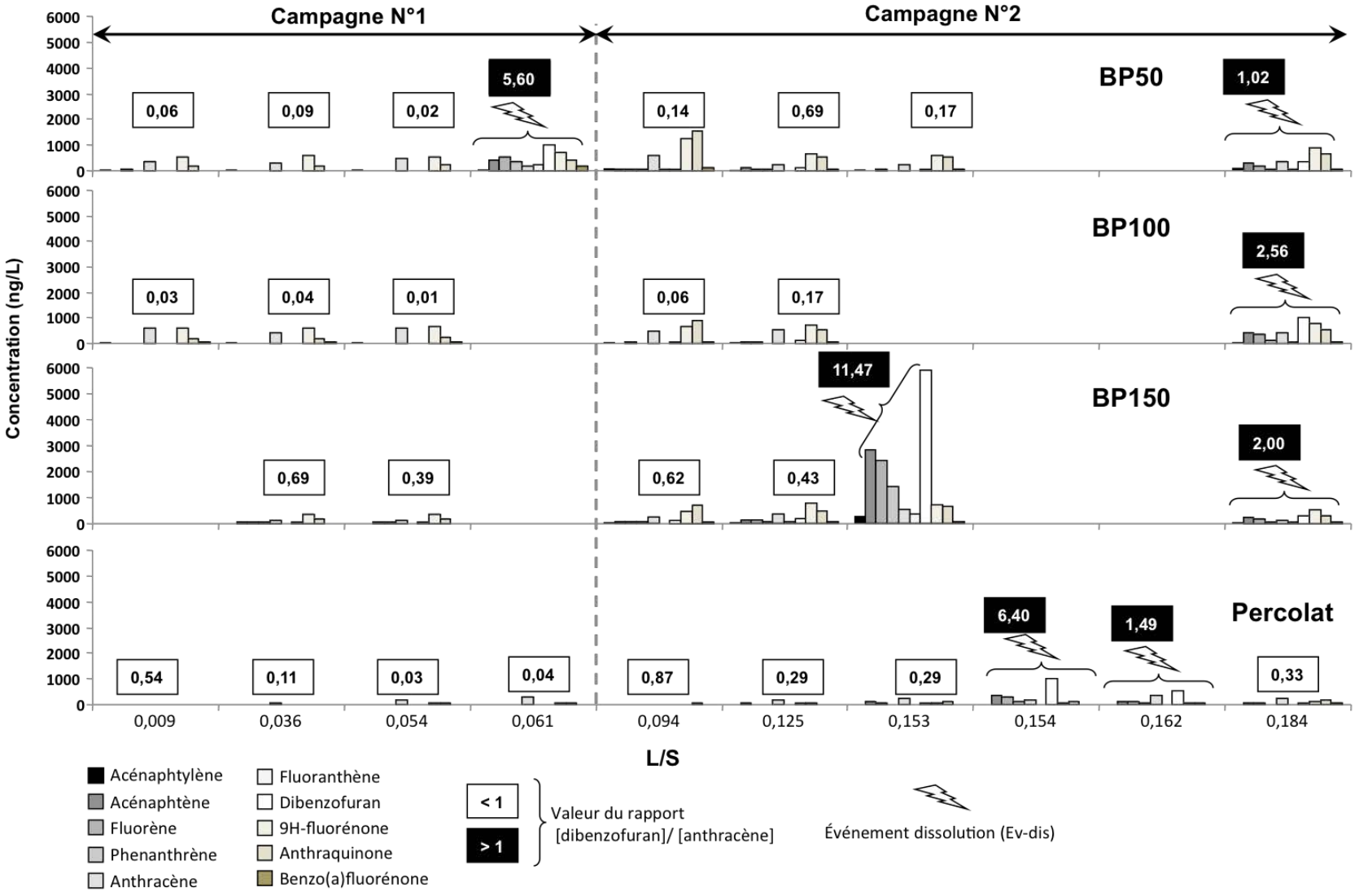


Figure 5- 20 : Évolution des distributions moléculaires en CAP et du rapport [dibenzofuran]/[antracène] dans les solutions BP50, BP100 et BP150 et dans les percolats finaux (P) au cours de l'expérience.

La mobilisation des CAP dans les eaux est un des paramètres contrôlant leur biodégradation (van Loosdrecht et al., 1990; Wehrer et al., 2011). En effet, la biodégradation ne semble s'opérer que si le contaminant est en phase aqueuse. Comme nous l'avons mis en évidence dans les chapitres précédents (chapitres 3 et 4), la mobilisation des CAP dans les eaux est contrôlée par la disponibilité de la pollution (autrement dit son âge ou le temps passé au contact de la phase aqueuse). C'est ainsi que Hatzinger and Alexander (1995) mettent en évidence un taux de dégradation de la contamination de plus en plus faible avec une diminution de la disponibilité de la pollution (échantillons dopés en laboratoire). De la même façon, Carmichael et al. (1997) mettent en évidence le contrôle de l'intensité de la biodégradation par la mobilisation des HAP. Dans le cas d'une contamination « fraiche », la biodégradation est le facteur limitant (les HAP sont mobilisés plus rapidement qu'ils ne sont dégradés) alors que dans le cas d'une contamination âgée, la mobilisation des CAP est le facteur limitant (les HAP sont dégradés à la même vitesse ou plus rapidement qu'ils ne sont mobilisés). Ceci a également été observé dans le cas de goudrons de houille âgés (Huesemann et al., 2004; Yeom and Ghosh, 1998).

Pour notre étude en colonne lysimétrique, la terre utilisée est une terre historiquement contaminée présentant une faible disponibilité (MG brute). Il semblerait donc que la biodégradation des CAP se produise de façon concomitante avec leur mobilisation dans les eaux (limitation par la mobilisation). Ceci expliquerait la prédominance observée des distributions à caractère de biodégradation (groupe 2 –

Figure 5- 20). De rares évènements caractéristiques d'une dissolution du goudron de houille ont néanmoins pu être observés. Il est probable, compte tenu de la forte hétérogénéité du matériau dans la colonne lysimétrique, que l'eau ait rencontré au cours de son écoulement des zones plus contaminées en CAP (Figure 5- 19) induisant de plus fortes concentrations dans les eaux. Les évènements sont néanmoins rapidement dissipés sous l'effet de la biodégradation puisque la distribution moléculaire caractéristique de ces évènements (dissolution – groupe 1) évolue rapidement vers une distribution moléculaire caractéristique de la biodégradation (groupe 2).

La distribution moléculaire des CAP (groupes 1 et 2) (

Figure 5- 20) ne semble présenter aucun lien apparent avec l'évolution du potentiel redox (Figure 5- 12). La chute de potentiel redox observée en début de 2ème campagne d'injection d'eau pourrait néanmoins être expliquée par une forte baisse de la concentration en oxygène dans la colonne lysimétrique sous l'effet de l'activité biologique pendant les 2 mois d'interruption. Les plus fortes températures pendant l'été, stimulant l'activité biologique, et l'isolement de la colonne lysimétrique entre les deux campagnes d'injection d'eau (dépôt

d’un couvercle sur le lysimètre) amplifieraient davantage cette baisse de la concentration en oxygène.

6. CONCLUSION

Afin d’augmenter la représentativité du système d’étude, des essais de percolation ont été menés en colonne lysimétrique selon une configuration unique et originale par superposition d’une couche de matériau contaminé (2/3 supérieurs de la colonne) et d’une couche de matériau non contaminé (1/3 inferieur de la colonne). Ainsi en recréant un scénario classique rencontré sur les sites d’anciennes cokeries et en simulant des épisodes de pluie, il a été possible de suivre le devenir des polluants.

Un essai de traçage de la colonne lysimétrique avec un traceur non réactif a été réalisé. La récupération de 90% de la quantité de traceur injectée à la fin de l’expérience suggère que tous les pores sont connectés dans la colonne et qu’il n’y a pas de zones “mortes”. Il ressort de nos essais que les paramètres globaux suivis sont relativement stables au cours de notre expérience. Le pH de la solution semble être contrôlé par la dissolution des carbonates, la force ionique par la dissolution des sulfates et le potentiel redox par la concentration en oxygène dans le sol, elle-même dépendante de l’activité biologique.

Comme observé en colonnes de laboratoire, deux sources de carbone ont été mises en évidence dans la zone contaminée : la première correspondant à la matière organique déposée en surface des particules de sol lors de son séchage et facilement remobilisée après humectation du matériau et la seconde correspondant à la dissolution de matières organiques à partir des particules de goudron houille. Cette dernière est cinétiquement limitée par la diffusion au sein des particules de goudron et présente un épuisement au cours du temps. Lors de son transfert au travers de la colonne lysimétrique, la solution se charge petit à petit en carbone organique au contact du matériau contaminé puis le carbone organique mobilisé se sorbe sur le matériau non contaminé jusqu’à atteindre un équilibre après saturation d’une partie des sites de sorption. La sorption du carbone organique sur le matériau non contaminé étant cinétiquement limitée, une plus grande quantité de carbone organique sera exportée lorsque le temps de séjour de la solution dans la colonne sera faible (assimilable à des épisodes de forte pluie). Une mobilité moins importante des espèces les plus aromatiques au travers de la colonne lysimétrique a de plus été mise en évidence.

En colonne lysimétrique, la mobilisation des CAP semble être contrôlée par la dissolution selon la loi de Raoult comme mis en évidence à partir des essais de lixiviation en batch et en colonne. Cependant, les percolats présentent des concentrations nettement inférieures à celles prédites par la loi de Raoult (facteur 1000) et à celles mesurées en

laboratoire à partir des essais de lixiviation en batch (facteur 100) et en colonne de laboratoire (facteur 60) réalisés en conditions saturées. La disponibilité faible de la pollution, l'augmentation de l'échelle d'étude et de l'hétérogénéité du système, les conditions d'écoulement non saturées et la diminution de la mobilité des colloïdes en conditions non saturées ont été identifiées comme des paramètres pouvant expliquer les teneurs faibles obtenues en colonne lysimétrique et l'absence de détection de composés de haut poids moléculaire.

Cependant, un paramètre important supplémentaire a été identifié pour expliquer les faibles teneurs observées : la biodégradation des CAP. En effet, il semblerait que dans ce contexte de faible disponibilité de la pollution (terre historiquement contaminée), les CAP mobilisés en quantité restreinte soient dégradés rapidement dans les eaux. L'étude précise que la mobilisation et le transfert des CAP ont donc été limités et met en exergue l'importance du rôle du compartiment biologique dans le devenir des CAP dans l'environnement. Il semblerait que dans ce contexte, le système s'autorégule et s'épure, limitant ainsi la propagation des CAP vers les horizons non contaminés.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Suite aux activités d'exploitation et de transformation du charbon entre la fin du 18^{e} siècle et le milieu du 20^{e} siècle, de nombreux sites sont aujourd'hui contaminés par du goudron de houille. Cette phase organique correspond à une source de pollution organique majeure sur le long terme. Parmi la grande diversité de polluants organiques rencontrés, 16 HAP ont été inclus dans la liste des polluants prioritaires de l'US-EPA compte tenu de leur forte toxicité. Toutefois, d'autres composés organiques, notamment les CAP polaires (oxygénés et azotés) sont présents dans les goudrons de houille et peuvent également être générés au cours du temps par transformation des HAP lors de traitements de remédiation et/ou en contexte d'atténuation naturelle. En plus de présenter une toxicité équivalente voire supérieure à celle des HAP, ces CAP polaires sont plus solubles et peuvent par conséquent être plus mobiles. Pour ces raisons, les CAP polaires constituent aujourd'hui une cible à privilégier.

Néanmoins, à ce jour, les études réalisées sur cette famille de composés organiques polaires sont rares et restent pour la plupart descriptives. **Cette thèse visait donc à mieux comprendre les mécanismes impliqués dans la mobilisation et le transfert des CAP des sols contaminés vers les eaux en déterminant et hiérarchisant les paramètres majeurs qui contrôlent leur devenir dans l'environnement.**

Très fréquemment, les études ciblant les mécanismes de mobilisation des polluants dans les sols s'appuient (i) sur des terres « modèles » dopées (pollution fraîche souvent constituée de composés ou de mélanges de composés modèles), non représentatives de la complexité de la contamination ou (ii) sur des terres directement prélevées sur site, ayant subi les effets du « aging ». Ce vieillissement conduit à une forte baisse de la disponibilité de la pollution et rend alors difficile l'identification des mécanismes mis en jeu, ces derniers étant partiellement masqués par la disponibilité limitée. **C'est pourquoi ce travail de thèse, est fondé sur des expérimentations menées avec des terres prélevées sur des sites d'anciennes cokeries (pollutions complexes et âgées). Les travaux ciblent ces terres brutes mais également préalablement modifiées (augmentation artificielle de la disponibilité par un traitement thermique modéré) afin de prendre en compte l'effet de la disponibilité des contaminants sur la mobilisation des CAP**.

Développement analytique : La première étape de ce travail, a consisté à développer une méthode analytique précise et robuste permettant de doser les CAP (HAP et CAP polaires) dans les eaux. Elle consiste en une extraction des CAP sur phase solide (SPE) avec l'emploi de « surrogates » afin de prendre en compte les éventuelles pertes en cours de traitement. Cette méthode, maintenant validée, était essentielle pour pouvoir ensuite évaluer les effets des paramètres sélectionnés sur la mobilisation des CAP.

Approche multi-échelles : Nous avons utilisé une stratégie d'étude s'appuyant sur un gradient d'échelle croissant : batch → colonne laboratoire → colonne lysimétrique afin de prendre en compte progressivement les paramètres pouvant influencer la dynamique des CAP. Les essais de lixiviation en batch (mode statique) en conditions contrôlées nous ont permis de déterminer les mécanismes impliqués dans la mobilisation des CAP ainsi que les paramètres influençant leur mobilisation. Ces essais restent cependant très simplifiés par rapport aux conditions de terrain et ont été de ce fait poursuivis par des essais en colonne de laboratoire (mode dynamique) afin d'accéder à des informations de cinétique de mobilisation. Des essais en colonne lysimétrique ont permis de compléter ces travaux de laboratoire ciblant principalement la mobilisation de CAP, en abordant également le transfert en conditions *in situ*. Ce travail a été réalisé grâce à la mise en place d'un dispositif expérimental original reproduisant une situation classique rencontrée sur le terrain (couche de terre contaminée sur un niveau de terre non contaminée).

Mobilisation préférentielle des CAP polaires dans les eaux par rapport aux HAP : Quelle que soit l'échelle d'étude (batch, colonne de laboratoire, colonne lysimétrique) et quelles que soient les conditions appliquées sur le système, les CAP polaires (oxygénés et azotés) et les HAP se comportent de façon similaire. Ils sont néanmoins systématiquement mobilisés dans les eaux dans des concentrations voisines à celles des HAP alors que leurs concentrations dans la contamination sont plus faibles. La matière organique dissoute, souvent considérée comme une phase porteuse majeure des CAP, n'a pas montré un tel rôle probablement en lien avec sa nature spécifique (spécifiquement héritée de la pollution).

Mobilisation des CAP (HAP et CAP polaires) dans les eaux : dissolution et mobilisation en association avec des colloïdes : A partir des essais de lixiviation en laboratoire (batch et colonne de laboratoire), le mécanisme principal identifié dans la mobilisation des CAP est la dissolution de la contamination (particules de goudron de houille) selon la loi de Raoult. En effet, la concentration des CAP mesurée dans les eaux relève de la combinaison de leur solubilité et de leur concentration dans la terre. S'ajoute à cette mobilisation des CAP par dissolution, la contribution des particules/colloïdes en particulier pour des conditions de force ionique faibles, qui favorisent la mobilisation des CAP de haut poids moléculaire (peu solubles). En revanche, la part des CAP les plus solubles (et notamment les CAP polaires) associée aux particules/colloïdes est négligeable.

Le « Aging », un paramètre majeur contrôlant la disponibilité des polluants et leur mobilisation dans les eaux : Nos travaux démontrent qu'un des paramètres majeurs contrôlant la mobilisation des CAP dans les eaux est la disponibilité de la pollution. Dans des conditions de forte disponibilité, les concentrations des CAP dans les eaux sont correctement prédites par la loi de Raoult. En revanche, lorsque cette disponibilité est faible, une déviation est observée par rapport à cette loi qui surestime alors les concentrations mesurées dans les eaux.

En général, le phénomène de « aging » est associé (i) au piégeage des CAP par diffusion au sein de la matière organique, et/ou (ii) à la sorption de plus en plus forte des CAP avec la matrice minérale ou organique des sols. Cependant en contexte de terres polluées par du goudron de houille, cette phase organique spécifique, largement dominante, joue à la fois le rôle de source sur le long terme et de piège en lien avec la diminution de sa viscosité sous l'effet de la perte des composés les plus solubles. Lorsque la pollution est fraîche, la mobilisation des CAP par l'eau est principalement limitée au travers du film à l'interface goudron/eau mais une période de « aging » importante (décennies) induit une limitation cinétique contrôlée par la diffusion des CAP au sein de la particule de goudron. Cette limitation induit la création d'une zone de déplétion des CAP à la périphérie des particules de goudron, les CAP les plus solubles étant les plus affectés par cette déplétion (CAP-N>CAP-O>HAP).

Ce phénomène de « aging » a été mis en évidence à partir des expériences en batch sur les deux terres présentant deux niveaux de disponibilité contrastés mais a aussi été observé sur la terre de disponibilité élevée au cours de notre expérience en colonne de laboratoire qui montre progressivement l'effet du vieillissement au fur et à mesure des percolations.

Autorégulation du système grâce au compartiment biologique : Nos travaux tendent à montrer une contribution forte du compartiment biologique sur le devenir des CAP dissous, quel que soit le degré de disponibilité de la pollution. Cette biodégradation observée en quelques heures dans les flacons de collecte des percolats lors de nos travaux au laboratoire, ou la disparition rapide des « spots » de pollution au sein de la colonne lysimétrique, suggèrent que les microorganismes autochtones ne seraient pas fortement affectés par les CAP dissous et joueraient un rôle auto-épurateur.

Intérêt de prendre en compte les CAP polaires : Prendre en compte les CAP polaires (oxygénés et azotés) permet de bénéficier d'une plus grande représentativité de la pollution sur les sites contaminés. Suivre ces composés dans le cadre des diagnostics ou lors des traitements de remédiation permettrait d'améliorer l'évaluation des risques environnementaux.

Ce travail de thèse ouvre de nombreuses perspectives.

Parmi les CAP oxygénés, nous avons ciblé dans ce travail, les cétones car elles sont identifiées comme des CAP oxygénés toxiques. Il serait néanmoins nécessaire d'agrandir le spectre de ces composés à d'autres familles de composés encore plus solubles, comme les CAP hydroxylés/carboxylés. Toutefois, l'analyse de ces composés représente un défi analytique conséquent car ils ne sont pas aisément extractibles et impliquent l'utilisation d'outils analytiques différents et complexes (HPLC – MS).

Ces travaux de thèse ont mis en évidence un contrôle de la mobilisation des CAP par dissolution (loi de Raoult) fortement dépendant du degré de disponibilité de la pollution. Il serait maintenant nécessaire d'inclure dans le formalisme de la loi de Raoult, un paramètre prenant en compte cette disponibilité. Ce paramètre (dépendant de la solubilité des composés) doit dans un premier temps être calibré en fonction du niveau de disponibilité pour pouvoir ensuite, en appliquant cette loi de Raoult modifiée, prédire les concentrations des CAP dissous dans les eaux.

Nous avons conceptualisé le goudron de houille à de fines particules au sein de la matrice sol. Il serait maintenant nécessaire de les identifier physiquement afin d'obtenir une vision plus fine de l'organisation de ces particules au sein du sol en réalisant des analyses ponctuelles par imagerie (fluorescence) associées à des analyses chimiques (exemple : nanoSIMS et ToFSIMS).

Nous avons mis en évidence une autoépuration rapide des eaux issues des terres contaminées grâce au compartiment biologique. Il est donc essentiel de prendre en compte ce pouvoir épurateur dans le choix d'intervenir ou non sur des sites contaminés (excavation, traitements de remédiation…). Ainsi, dans le cas d'une contamination élevée de sols par des goudrons de houille, le transfert des CAP via les eaux de percolation semble limité et finalement avoir un impact nettement moins fort qu'attendu.

La thèse a ciblé les sols contaminés par les goudrons de houille dans la zone vadose. Néanmoins, sur ces sites, une autre source importante de CAP découle du goudron de houille et correspond à du DNAPL (Dense Non-Aqueous Phase liquid). Sur le site de l'ancienne cokerie d'ou proviennent les terres MG, des suivis de qualité des eaux (dans le cadre du projet MEMOTRACES), ont révélé la présence de DNAPL au fond de certains piézomètres. Cette phase organique pure est probablement la principale source de pollution des eaux du site et doit donc être étudiée (caractérisation notamment des CAP polaires, leur réactivité, leur mobilité, leur dégradabilité). Ces différents sujets seront abordés dans le cadre d'un projet en cours : le projet AMI Bioxyval (projet financé par l'ADEME). http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/aap_bioxyval.pdf.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

… A …

Abdul, A.S., Gibson, T.L., 1991. Laboratory studies of surfactant-enhanced washing of polychlorinated biphenyl from sandy material. Environ. Sci. Technol. 25, 665–671. doi:10.1021/es00016a009

Abu, A., Smith, S., 2006. Mechanistic Characterization of Adsorption and Slow Desorption of Phenanthrene Aged in Soils. Environ. Sci. Technol. 40, 5409–5414. doi:10.1021/es060489h

Accardi-Dey, A., Gschwend, P.M., 2003. Reinterpreting literature sorption data considering both absorption into organic carbon and adsorption onto black carbon. Environ. Sci. Technol. 37, 99–106.

Achten, C., Hofmann, T., 2009. Native polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in coals – A hardly recognized source of environmental contamination. Sci. Total Environ. 407, 2461–2473. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.12.008

Alexander, M., 1999. Biodegradation and bioremediation, 2nd ed. ed. Academic Press, San Diego.

Alexander, M., 2000. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. Environ. Sci. Technol. 34, 4259–4265. doi:10.1021/es001069+

Allen-King, R.M., Grathwohl, P., Ball, W.P., 2002. New modeling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments, and rocks. Adv. Water Resour. 25, 985–1016. doi:10.1016/S0309-1708(02)00045-3

Alsberg, T., Stenberg, U., Westerholm, R., Strandell, M., Rannug, U., Sundvall, A., Romert, L., Bernson, V., Pettersson, B., et al., ., 1985. Chemical and biological characterization of organic material from gasoline exhaust particles. Environ. Sci. Technol. 19, 43–50. doi:10.1021/es00131a003

Alshafie, M., Ghoshal, S., 2004. The role of interfacial films in the mass transfer of naphthalene from creosotes to water. J. Contam. Hydrol. 74, 283–298. doi:10.1016/j.jconhyd.2004.03.004

Andersson, B.E., Henrysson, T., 1996. Accumulation and degradation of dead-end metabolites during treatment of soil contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons with five strains of white-rot fungi. Appl. Microbiol. Biotechnol. 46, 647–652. doi:10.1007/s002530050875

Andersson, J.T., Achten, C., 2015. Time to Say Goodbye to the 16 EPA PAHs? Toward an Up-to-Date Use of PACs for Environmental Purposes. Polycycl. Aromat. Compd. 35, 330–354. doi:10.1080/10406638.2014.991042

Appert-Collin, J.C., Dridi-Dhaouadi, S., Simonnot, M.O., Sardin, M., 1999. Nonlinear sorption of naphtalene and phenanthrene during saturated transport in natural porous media. Phys. Chem. Earth Part B Hydrol. Oceans Atmosphere 24, 543–548. doi:10.1016/S1464-1909(99)00042-8

Arp, H.P.H., Breedveld, G.D., Cornelissen, G., 2009. Estimating the in situ Sediment−Porewater Distribution of PAHs and Chlorinated Aromatic Hydrocarbons in Anthropogenic Impacted Sediments. Environ. Sci. Technol. 43, 5576–5585. doi:10.1021/es9012905

Arp, H.P.H., Lundstedt, S., Josefsson, S., Cornelissen, G., Enell, A., Allard, A.-S., Kleja, D.B., 2014. Native Oxy-PAHs, N-PACs, and PAHs in Historically Contaminated Soils from Sweden, Belgium, and France: Their Soil-Porewater Partitioning Behavior, Bioaccumulation in Enchytraeus crypticus , and Bioavailability. Environ. Sci. Technol. 48, 11187–11195. doi:10.1021/es5034469

… B …

Baek, S.O., Field, R.A., Goldstone, M.E., Kirk, P.W., Lester, J.N., Perry, R., 1991. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior. Water. Air. Soil Pollut. 60, 279–300. doi:10.1007/BF00282628

Bai, G., Brusseau, M.L., M. Miller, R., 1998. Influence of cation type, ionic strength, and pH on solubilization and mobilization of residual hydrocarbon by a biosurfactant. J. Contam. Hydrol. 30, 265–279. doi:10.1016/S0169-7722(97)00043-0

Bai, G., Brusseau, M.L., Miller, R.M., 1997. Biosurfactant-enhanced removal of residual hydrocarbon from soil. J. Contam. Hydrol. 25, 157–170. doi:10.1016/S0169-7722(96)00034-4

Bandowe, B.A.M., Lueso, M.G., Wilcke, W., 2014. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons and azaarenes in urban soils: A comparison of a tropical city (Bangkok) with two temperate cities (Bratislava and Gothenburg). Chemosphere 107, 407–414. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.01.017

Banerjee, S., Yalkowsky, S.H., 1988. Cosolvent-induced solubilization of hydrophobic compounds into water. Anal. Chem. 60, 2153–2155. doi:10.1021/ac00170a034

Barnier, C., 2009. Disponibilité des HAP dans les sols de friches industrielles et influence des conditions rhizosphériques. Institut National Polytechnique de Lorraine.

Barranco, F.T., Dawson, H.E., 1999. Influence of Aqueous pH on the Interfacial Properties of Coal Tar. Environ. Sci. Technol. 33, 1598–1603. doi:10.1021/es980196r

Barriuso, E., Calvet, R., Schiavon, M., Soulas, G., 1996. Les pesticides et les polluants organiques des sols - Transformations et dissipation. Etude Gest. Sols 5, 279–296.

Baumgartl, T., 1998. Physical soil properties in specific fields of application especially in anthropogenic soils. Soil Tillage Res. 47, 51–59. doi:10.1016/S0167-1987(98)00072-5

Bayard, R., Barna, L., Mahjoub, B., Gourdon, R., 2000. Influence of the presence of PAHs and coal tar on naphthalene sorption in soils. J. Contam. Hydrol. 46, 61–80. doi:10.1016/S0169-7722(00)00125-X

Benhabib, K., 2005. Transport dans les sols de cokerie de HAP issus de particules de goudron de houille. Institut National Polytechnique de Lorraine.

Benhabib, K., Faure, P., Sardin, M., Simonnot, M.-O., 2010. Characteristics of a solid coal tar sampled from a contaminated soil and of the organics transferred into water. Fuel 89, 352–359. doi:10.1016/j.fuel.2009.06.009

Benhabib, K., Simonnot, M.-O., Faure, P., Sardin, M., 2017. Evidence of colloidal transport of PAHs during column experiments run with contaminated soil samples. Environ. Sci. Pollut. Res. doi:10.1007/s11356-017-8586-4

Benhabib, K., Simonnot, M.-O., Sardin, M., 2006. PAHs and Organic Matter Partitioning and Mass Transfer from Coal Tar Particles to Water. Environ. Sci. Technol. 40, 6038–6043. doi:10.1021/es0600431

Benoit, P., 1994. Rôle de la nature des matières organiques dans la stabilisation des résidus de polluants organiques dans les sols. Institut National Agronomique PAris-Grignon.

Bhattacharjee, S., Ryan, J.N., Elimelech, M., 2002. Virus transport in physically and geochemically heterogeneous subsurface porous media. J. Contam. Hydrol. 57, 161–187. doi:10.1016/S0169-7722(02)00007-4

Biache, C., 2010. Evolution des composants organiques d'un sol de cokerie en contexte d'atténuation naturelle. Université Henri Poincaré Nancy 1.

Biache, C., Faure, P., Mansuy-Huault, L., Cébron, A., Beguiristain, T., Leyval, C., 2013. Biodegradation of the organic matter in a coking plant soil and its main constituents. Org. Geochem. 56, 10–18. doi:10.1016/j.orggeochem.2012.12.002

Biache, C., Ghislain, T., Faure, P., Mansuy-Huault, L., 2011. Low temperature oxidation of a coking plant soil organic matter and its major constituents: An experimental approach to simulate a long term evolution. J. Hazard. Mater. 188, 221–230. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.01.102

Biache, C., Lorgeoux, C., Andriatsihoarana, S., Colombano, S., Faure, P., 2015. Effect of pre-heating on the chemical oxidation efficiency: Implications for the PAH availability measurement in contaminated soils. J. Hazard. Mater. 286, 55–63. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.12.041

Biache, C., Ouali, S., Cébron, A., Lorgeoux, C., Colombano, S., Faure, P., 2017. Bioremediation of PAH-contamined soils: Consequences on formation and degradation of polar-polycyclic aromatic compounds and microbial community abundance. J. Hazard. Mater. 329, 1–10. doi:10.1016/j.jhazmat.2017.01.026

Blum, P., Sagner, A., Tiehm, A., Martus, P., Wendel, T., Grathwohl, P., 2011. Importance of heterocylic aromatic compounds in monitored natural attenuation for coal tar contaminated aquifers: A review. J. Contam. Hydrol. 126, 181–194. doi:10.1016/j.jconhyd.2011.08.004

Bouchez, M., Blanchet, D., Vandecasteele, J.P., Haeseler, F., 1996. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement. Première partie. Propriété, origines, devenir. Rev. Inst. Fr. Pétrole 51, 407–419. doi:10.2516/ogst:1996031

Boulangé, M., 2013. Transfert des Composés Aromatiques Polycycliques dans les eaux suite à un traitement chimique (Rapport de stage de fin d'étude). Université de Lorraine, Nancy.

Brändli, R.C., Hartnik, T., Henriksen, T., Cornelissen, G., 2008. Sorption of native polyaromatic hydrocarbons (PAH) to black carbon and amended activated carbon in soil. Chemosphere 73, 1805–1810. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.08.034

Brandt, H.C.., de Groot, P.., 2001. Aqueous leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from bitumen and asphalt. Water Res. 35, 4200–4207. doi:10.1016/S0043-1354(01)00216-0

Broholm, K., Hansen, A.B., Jørgensen, P.R., Arvin, E., Hansen, M., 1999. Transport and biodegradation of creosote compounds in a large, intact, fractured clayey till column. J. Contam. Hydrol. 39, 331–348. doi:10.1016/S0169-7722(99)00041-8

Brown, G.S., Barton, L.L., Thomson, B.M., 2003. Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons. Waste Manag. 23, 737–740. doi:10.1016/S0956-053X(02)00119-8

… C …

Cajthaml, T., Möder, M., Kačer, P., Šašek, V., Popp, P., 2002. Study of fungal degradation products of polycyclic aromatic hydrocarbons using gas chromatography with ion trap mass spectrometry detection. J. Chromatogr. A 974, 213–222. doi:10.1016/S0021-9673(02)00904-4

Calvet, R., 2003. Le sol : propriétés et fonctions. Constitution et structure, phénomènes aux interfaces. Dunod.

Carmichael, L.M., Christman, R.F., Pfaender, F.K., 1997. Desorption and Mineralization Kinetics of Phenanthrene and Chrysene in Contaminated Soils. Environ. Sci. Technol. 31, 126–132. doi:10.1021/es9602105

Carter, C.W., Suffet, I.H., 1982. Binding of DDT to dissolved humic materials. Environ. Sci. Technol. 16, 735–740. doi:10.1021/es00105a003

Casellas, M., Fernández, P., Bayona, J.M., Solanast, A.M., 1995. Bioassay-directed chemical analysis of genotoxic components in urban airborne particulate matter from Barcelona (Spain). Chemosphere 30, 725–740. doi:10.1016/0045-6535(94)00438-Z

Cerniglia, C.E., 1992. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. Biodegradation 3, 351–368. doi:10.1007/BF00129093

Chesis, P.L., Levin, D.E., Smith, M.T., Ernster, L., Ames, B.N., 1984. Mutagenicity of quinones: pathways of metabolic activation and detoxification. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 81, 1696–1700.

Chin, Y.-P., Aiken, G.R., Danielsen, K.M., 1997. Binding of Pyrene to Aquatic and Commercial Humic Substances: The Role of Molecular Weight and Aromaticity. Environ. Sci. Technol. 31, 1630–1635. doi:10.1021/es960404k

Chiou, C.T., Malcolm, R.L., Brinton, T.I., Kile, D.E., 1986. Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. Environ. Sci. Technol. 20, 502–508. doi:10.1021/es00147a010

Chiou, C.T., McGroddy, S.E., Kile, D.E., 1998. Partition Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Soils and Sediments. Environ. Sci. Technol. 32, 264–269. doi:10.1021/es970614c

Colin, F., 2000. Pollution localisée des sols et des sous-sols par les hydrocarbures et les solvants chlorés (No. 44). Académie des Sciences.

Cornelissen, G., Gustafsson, Ö., 2004. Sorption of Phenanthrene to Environmental Black Carbon in Sediment with and without Organic Matter and Native Sorbates. Environ. Sci. Technol. 38, 148–155. doi:10.1021/es034776m

Cornelissen, G., Gustafsson, Ö., 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. Environ. Sci. Technol. 39, 6881–6895. doi:10.1021/es050191b

Cornelissen, G., van Noort, P.C.M., Govers, H.A.J., 1997a. Desorption kinetics of chlorobenzenes, polycyclic aromatic hydrocarbons, and polychlorinated biphenyls: Sediment extraction with Tenax® and effects of contact time and solute hydrophobicity. Environ. Toxicol. Chem. 16, 1351–1357. doi:10.1002/etc.5620160703

Cornelissen, G., Van Noort, P.C.M., Parsons, J.R., Govers, H.A.J., 1997b. Temperature Dependence of Slow Adsorption and Desorption Kinetics of Organic Compounds in Sediments. Environ. Sci. Technol. 31, 454–460. doi:10.1021/es960300+

Cowie, B.R., Greenberg, B.M., Slater, G.F., 2010. Determination of Microbial Carbon Sources and Cycling during Remediation of Petroleum Hydrocarbon Impacted Soil Using Natural Abundance 14 C Analysis of PLFA. Environ. Sci. Technol. 44, 2322–2327. doi:10.1021/es9029717

Crone, M., 2000. Diagnostic de sols pollués par des Hydrocarbures Aromatiques Polycyliques (HAP) à l'aide de la spectrophotométrie UV. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon.

… D …

Dagois, R., 2015. Vers une modélisation du statut de polluants organiques de Technosols sous influences climatiques contrastées. Université de Lorraine.

Darmendrail, D., Baize, D., Barbier, J., Freyssinet, P., Mouvet, C., Salpéteur, I., Wavrer, P., 2000. Fond géochimique naturel - Etat des connaissances à l'échelle nationale (No. BRGM/RP-50518-FR). BRGM.

Davis, J.A., Fuller, C.C., Cook, A.D., 1987. A model for trace metal sorption processes at the calcite surface: Adsorption of Cd2+ and subsequent solid solution formation. Geochim. Cosmochim. Acta 51, 1477–1490. doi:10.1016/0016-7037(87)90330-9

de Jonge, L.W., Moldrup, P., de Jonge, H., Celis, R., 2008. Sorption and leaching of short-term-aged PAHs in eight european soils: link to physicochemical properties and leaching of dissolved organic carbon. Soil Sci. 173, 13–24. doi:10.1097/ss.0b013e31815aea32

Delistraty, D., 1997. Toxic equivalency factor approach for risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons. Toxicol. Environ. Chem. 64, 81–108. doi:10.1080/02772249709358542

Doucette, W.J., 2003. Quantitative structure-activity relationships for predicting soil-sediment sorption coefficients for organic chemicals. Environ. Toxicol. Chem. SETAC 22, 1771–1788.

Duan, L., Naidu, R., Liu, Y., Palanisami, T., Dong, Z., Mallavarapu, M., Semple, K.T., 2015. Effect of ageing on benzo[a]pyrene extractability in contrasting soils. J. Hazard. Mater. 296, 175–184. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.04.050

Duchaufour, P., 1997. Abrégé de pédologie: sol, végétation, environnement, 5. ed. entiérement remaniée. ed, Enseignement des sciences de la terre. Masson, Paris.

Durant, J.L., Busby, W.F., Lafleur, A.L., Penman, B.W., Crespi, C.L., 1996. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. Mutat. Res. Toxicol. 371, 123–157. doi:10.1016/S0165-1218(96)90103-2

Dzombak, D.A., Luthy, R.G., 1984. Estimatin adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on soils. Soil Sci. 137, 292–308.

… E …

Edwards, D.A., Adeel, Z., Luthy, R.G., 1994. Distribution of Nonionic Surfactant and Phenanthrene in a Sediment/Aqueous System. Environ. Sci. Technol. 28, 1550–1560. doi:10.1021/es00057a027

Edwards, N.T., 1983. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH's) in the Terrestrial Environment—A Review1. J. Environ. Qual. 12, 427. doi:10.2134/jeq1983.00472425001200040001x

Endo, S., Schmidt, T.C., 2006. Prediction of partitioning between complex organic mixtures and water: application of polyparameter linear free energy relationships. Environ. Sci. Technol. 40, 536–545.

Endo, S., Xu, W., Goss, K.-U., Schmidt, T.C., 2008. Evaluating coal tar–water partitioning coefficient estimation methods and solute–solvent molecular interactions in tar phase. Chemosphere 73, 532–538. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.06.008

Enell, A., Reichenberg, F., Ewald, G., Warfvinge, P., 2005. Desorption kinetics studies on PAH-contaminated soil under varying temperatures. Chemosphere 61, 1529–1538. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.04.092

Eriksson, M., Dalhammar, G., Borg-Karlson, A.-K., 2000. Biological degradation of selected hydrocarbons in an old PAH/creosote contaminated soil from a gas work site. Appl. Microbiol. Biotechnol. 53, 619–626. doi:10.1007/s002530051667

Ettler, V., Vaněk, A., Mihaljevič, M., Bezdička, P., 2005. Contrasting lead speciation in forest and tilled soils heavily polluted by lead metallurgy. Chemosphere 58, 1449–1459. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.09.084

Everett, D.H., 1988. Basic principles of colloid science, Royal Society of Chemistry paperbacks. Royal Society of Chemistry, London.

… F …

Faure, P., 2003. Low temperature air oxidation of n-alkanes in the presence of Na-smectite⋆. Fuel 82, 1751–1762. doi:10.1016/S0016-2361(03)00133-9

Feitkenhauer, H., Märkl, H., 2003. Biodegradation of aliphatic and aromatic hydrocarbons at high temperatures. Water Sci. Technol. J. Int. Assoc. Water Pollut. Res. 47, 123–30.

Fernandez, P., Grifoll, M., Solanas, A.M., Bayona, J.M., Albaiges, J., 1992. Bioassay-directed chemical analysis of genotoxic components in coastal sediments. Environ. Sci. Technol. 26, 817–829. doi:10.1021/es00028a024

Fraser, M., Barker, J.F., Butler, B., Blaine, F., Joseph, S., Cooke, C., 2008. Natural attenuation of a plume from an emplaced coal tar creosote source over 14 years. J. Contam. Hydrol. 100, 101–115. doi:10.1016/j.jconhyd.2008.06.001

… G …

Gabet, S., 2004. Remobilisation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) présents dans les sols contaminés à l'aide d'un tensioactif d'origine biologique. Université de Limoges.

Gaboriau, H., Saada, A., 2001. Influence of heavy organic pollutants of anthropic origin on PAH retention by kaolinite. Chemosphere 44, 1633–1639. doi:10.1016/S0045-6535(00)00527-0

Gauthier, T.D., Seitz, W.R., Grant, C.L., 1987. Effects of structural and compositional variations of dissolved humic materials on pyrene Koc values. Environ. Sci. Technol. 21, 243–248. doi:10.1021/es00157a003

Ghosh, K., Schnitzer, M., 1980. MACROMOLECULAR STRUCTURES OF HUMIC SUBSTANCES: Soil Sci. 129, 266–276. doi:10.1097/00010694-198005000-00002

Ghoshal, S., Pasion, C., Alshafie, M., 2004. Reduction of Benzene and Naphthalene Mass Transfer from Crude Oils by Aging-Induced Interfacial Films. Environ. Sci. Technol. 38, 2102–2110. doi:10.1021/es034832j

Girard, M.-C., 2011. Sols et environnement: un cours complet, des exercices, des suppléments en ligne. Dunod, Paris.

Grathwohl, P., 1990. Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: implications on Koc correlations. Environ. Sci. Technol. 24, 1687–1693. doi:10.1021/es00081a010

Grathwohl, P., 1998. Diffusion in Natural Porous Media Contaminant Transport, Sorption/Desorption and Dissolution Kinetics. Springer US, Boston, MA.

Green, R.E., Karickhoff, S.W., 1990. Sorption Estimates for Modeling. Pestic. Soil Environ. Process. Impacts Model. sssabookseries, 79–101.

Gregory, S.T., Shea, D., Guthrie-Nichols, E., 2005. Impact of Vegetation on Sedimentary Organic Matter Composition and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Attenuation. Environ. Sci. Technol. 39, 5285–5292. doi:10.1021/es048028o

Guggenberger, G., Pichler, M., Hartmann, R., Zech, W., 1996. Polycyclic aromatic hydrocarbons in different forest soils: Mineral horizons. Z. Für Pflanzenernähr. Bodenkd. 159, 565–573. doi:10.1002/jpln.1996.3581590607

Gujisaite, V., 2008. Transport réactif en milieux poreux non saturés. Nancy Université - Institut National Polytechnique de Lorraine.

Gustafsson, O., Gschwend, P., 1997. Aquatic colloids : Concepts, definitions, and current challenges. Limnol. Oceanogr. 42, 518–528.

... H ...

Haeseler, F., Blanchet, D., Druelle, V., Werner, P., Vandecasteele, J.-P., 1999. Analytical Characterization of Contaminated Soils from Former Manufactured Gas Plants. Environ. Sci. Technol. 33, 825–830. doi:10.1021/es9805829

Hanser, O., 2015. La matière organique dissoute issue de sols contaminés par des goudrons de houille : vers une meilleure compréhension de sa nature et de sa réactivité. Université de Lorraine, Nancy.

Hanser, O., Biache, C., Boulangé, M., Parant, S., Lorgeoux, C., Billet, D., Michels, R., Faure, P., 2015. Evolution of dissolved organic matter during abiotic oxidation of coal tar—comparison with contaminated soils under natural attenuation. Environ. Sci. Pollut. Res. 22, 1431–1443. doi:10.1007/s11356-014-3465-8

Haritash, A.K., Kaushik, C.P., 2009. Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. J. Hazard. Mater. 169, 1–15. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.03.137

Harmsen, J., 2007. Measuring Bioavailability: From a Scientific Approach to Standard Methods. J. Environ. Qual. 36, 1420. doi:10.2134/jeq2006.0492

Hatzinger, P.B., Alexander, M., 1995. Effect of Aging of Chemicals in Soil on Their Biodegradability and Extractability. Environ. Sci. Technol. 29, 537–545. doi:10.1021/es00002a033

Hawthorne, S.B., Poppendieck, D.G., Grabanski, C.B., Loehr, R.C., 2002. Comparing PAH Availability from Manufactured Gas Plant Soils and Sediments with Chemical and Biological Tests. 1. PAH Release during Water Desorption and Supercritical Carbon Dioxide Extraction. Environ. Sci. Technol. 36, 4795–4803. doi:10.1021/es020626k

Herbert, B.E., Bertsch, P.M., Novak, J.M., 1993. Pyrene sorption by water-soluble organic carbon. Environ. Sci. Technol. 27, 398–403. doi:10.1021/es00039a021

Hiemenz, P.C., Rajagopalan, R., 1997. Principles of colloid and surface chemistry, 3rd ed., and expanded. ed. Marcel Dekker, New York.

Honeyman, B.D., Santschi, P.H., 1988. Metals in aquatic systems. Environ. Sci. Technol. 22, 862–871. doi:10.1021/es00173a002

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. Environ. Sci. Technol. 37, 3625–3634. doi:10.1021/es0262683

Huang, W., Peng, P. 'an, Yu, Z., Fu, J., 2003. Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. Appl. Geochem. 18, 955–972. doi:10.1016/S0883-2927(02)00205-6

Huang, W., Weber, 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. Environ. Sci. Technol. 31, 2562–2569. doi:10.1021/es960995e

Huang, W., Weber, W.J., 1998. A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 11. Slow Concentration-Dependent Sorption Rates. Environ. Sci. Technol. 32, 3549–3555. doi:10.1021/es970764n

Huang, X.-D., Dixon, D.G., Greenberg, B.M., 1993. Impacts of UV radiation and photomodification on the toxicity of pahs to the higher plant Lemna gibba (duckweed. Environ. Toxicol. Chem. 12, 1067–1077. doi:10.1002/etc.5620120613

Huesemann, M.H., Hausmann, T.S., Fortman, T.J., 2004. Does Bioavailability Limit Biodegradation? A Comparison of Hydrocarbon Biodegradation and Desorption Rates in Aged Soils. Biodegradation 15, 261–274. doi:10.1023/B:BIOD.0000042996.03551.f4

Hwang, S., Cutright, T.J., 2004. Preliminary exploration of the relationships between soil characteristics and PAH desorption and biodegradation. Environ. Int. 29, 887–894. doi:10.1016/S0160-4120(03)00053-9

... J ...

Jafvert, C.T., Lane, D., Lee, L.S., Rao, P.S.C., 2006. Partitioning of mono- and polycyclic aromatic hydrocarbons in a river sediment adjacent to a former manufactured gas plant site. Chemosphere 62, 315–321. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.05.006

Jayr, E., 2001. Devenir des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) en milieu crayeux : Sorption et biodégradation. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon.

Jepsen, R., Lick, W., 1999. Nonlinear and interactive effects in the sorption of hydrophobic organic chemicals by sediments. Environ. Toxicol. Chem. 18, 1627–1636. doi:10.1002/etc.5620180804

Ji, W., Brusseau, M.L., 1998. A general mathematical model for chemical-enhanced flushing of soil contaminated by organic compounds. Water Resour. Res. 34, 1635–1648. doi:10.1029/98WR01040

Johnson, M.D., Keinath, T.M., Weber, W.J., 2001. A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 14. Characterization and Modeling of Phenanthrene Desorption Rates. Environ. Sci. Technol. 35, 1688–1695. doi:10.1021/es001391k

Johnson, W.P., Amy, G.L., 1995. Facilitated Transport and Enhanced Desorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Natural Organic Matter in Aquifer Sediments. Environ. Sci. Technol. 29, 807–817. doi:10.1021/es00003a032

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. Environ. Sci. Technol. 39, 7889–7895. doi:10.1021/es0505191

Jouannin, F., 2004. Etude de la mobilité des hydrocarbures aromatiques polycyliques (HAP) contenus dans un sol industriel pollué. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

… K …

Kanti Sen, T., Khilar, K.C., 2006. Review on subsurface colloids and colloid-associated contaminant transport in saturated porous media. Adv. Colloid Interface Sci. 119, 71–96. doi:10.1016/j.cis.2005.09.001

Karickhoff, S., Brown, D., Scott, T., 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. Water Res. 13, 241–248. doi:10.1016/0043-1354(79)90201-X

Karickhoff, S.W., 1981. Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. Chemosphere 10, 833–846. doi:10.1016/0045-6535(81)90083-7

Karimi-Lotfabad, S., Pickard, M.A., Gray, M.R., 1996. Reactions of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons on Soil. Environ. Sci. Technol. 30, 1145–1151. doi:10.1021/es950365x

Kazunga, C., Aitken, M.D., Gold, A., Sangaiah, R., 2001. Fluoranthene-2,3- and -1,5-diones Are Novel Products from the Bacterial Transformation of Fluoranthene. Environ. Sci. Technol. 35, 917–922. doi:10.1021/es001605y

Keith, L.H., 2015. The Source of U.S. EPA's Sixteen PAH Priority Pollutants. Polycycl. Aromat. Compd. 35, 147–160. doi:10.1080/10406638.2014.892886

Keller, A.A., Sirivithayapakorn, S., 2004. Transport of colloids in unsaturated porous media: Explaining large-scale behavior based on pore-scale mechanisms: TRANSPORT OF COLLOIDS. Water Resour. Res. 40, n/a-n/a. doi:10.1029/2004WR003315

Khalil, M.F., Ghosh, U., Kreitinger, J.P., 2006. Role of Weathered Coal Tar Pitch in the Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Manufactured Gas Plant Site Sediments. Environ. Sci. Technol. 40, 5681–5687. doi:10.1021/es0607032

Kleineidam, S., Rügner, H., Grathwohl, P., 2004. Desorption Kinetics of Phenanthrene in Aquifer Material Lacks Hysteresis. Environ. Sci. Technol. 38, 4169–4175. doi:10.1021/es034846p

Knabner, P., Totsche, K.U., Kögel-Knabner, I., 1996. The modeling of reactive solute transport with sorption to mobile and immobile sorbents: 1. Experimental evidence and model development. Water Resour. Res. 32, 1611–1622. doi:10.1029/95WR02994

Kobetičová, K., Šimek, Z., Brezovský, J., Hofman, J., 2011. Toxic effects of nine polycyclic aromatic compounds on Enchytraeus crypticus in artificial soil in relation to their properties. Ecotoxicol. Environ. Saf. 74, 1727–1733. doi:10.1016/j.ecoenv.2011.04.013

Koch, R., 1983. Molecular connectivity index for assessing ecotoxicological behaviour of organic compounds†. Toxicol. Environ. Chem. 6, 87–96. doi:10.1080/02772248309356997

Kochany, J., Maguire, R.J., 1994. Abiotic transformations of polynuclear aromatic hydrocarbons and polynuclear aromatic nitrogen heterocycles in aquatic environments. Sci. Total Environ. 144, 17–31. doi:10.1016/0048-9697(94)90424-3

Kögel-Knabner, I., Totsche, K.U., 1998. Influence of dissolved and colloidal phase humic substances on the transport of hydrophobic organic contaminants in soils. Phys. Chem. Earth 23, 179–185. doi:10.1016/S0079-1946(98)00010-X

Kopinke, F.-D., Remmler, M., 1995. Reactions of hydrocarbons during thermodesorption from sediments. Thermochim. Acta 263, 123–139. doi:10.1016/0040-6031(94)02419-O

Koskinen, W.C., Harper, S.S., 1990. The Retention Process: Mechanisms. Pestic. Soil Environ. Process. Impacts Model. sssabookseries, 51–77. doi:10.2136/sssabookser2.c3

Krevelen, D.W. van, 1961. Coal--typology, chemistry, physics, constitution, Coal science and technology. Elsevier Scientific Pub. Co. ; Distributors for the U.S. and Canada, Elsevier/North Holland, Amsterdam ; New York : New York, N.Y.

Krüger, O., Kalbe, U., Meißner, K., Sobottka, S., 2014. Sorption effects interfering with the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in aqueous samples. Talanta 122, 151–156. doi:10.1016/j.talanta.2014.01.038

Kwon, S., Pignatello, J.J., 2005. Effect of Natural Organic Substances on the Surface and Adsorptive Properties of Environmental Black Carbon (Char): Pseudo Pore Blockage by Model Lipid Components and Its Implications for N 2 -Probed Surface Properties of Natural Sorbents. Environ. Sci. Technol. 39, 7932–7939. doi:10.1021/es050976h

… L …

Lamichhane, S., Bal Krishna, K.C., Sarukkalige, R., 2016. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by sorption: A review. Chemosphere 148, 336–353. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.01.036

Landrum, P.F., Nihart, S.R., Eadie, B.J., Gardner, W.S., 1984. Reverse-phase separation method for determining pollutant binding to Aldrich humic acid and dissolved organic carbon of natural waters. Environ. Sci. Technol. 18, 187–192. doi:10.1021/es00121a010

Lane, W.F., Loehr, R.C., 1992. Estimating the equilibrium aqueous concentrations of polynuclear aromatic hydrocarbons in complex mixtures. Environ. Sci. Technol. 26, 983–990. doi:10.1021/es00029a018

Laor, Y., Farmer, W.J., Aochi, Y., Strom, P.F., 1998. Phenanthrene binding and sorption to dissolved and to mineral-associated humic acid. Water Res. 32, 1923–1931. doi:10.1016/S0043-1354(97)00405-3

Lassen, P., Poulsen, M.E., Stuer-Lauridsen, F., Carlsen, L., 1997. Leaching of selected pah's and hetero-analogues from an organic matrix into synthetic ground water. Influence of dissolved humic material. Chemosphere 34, 335–344. doi:10.1016/S0045-6535(96)00382-7

Lee, L.S., Hagwall, M., Delfino, J.J., Rao, P.S.C., 1992a. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel fuel into water. Environ. Sci. Technol. 26, 2104–2110. doi:10.1021/es00035a005

Lee, L.S., Rao, P.S.C., Okuda, I., 1992b. Equilibrium partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons from coal tar into water. Environ. Sci. Technol. 26, 2110–2115. doi:10.1021/es00035a006

Leinonen, P.J., Mackay, D., 1973. The multicomponent solubility of hydrocarbons in water. Can. J. Chem. Eng. 51, 230–233. doi:10.1002/cjce.5450510213

Lemière, B., Seguin, J.., Le Guern, C., Guyonnet, D., Baranger, P., Saada, A., 2008. Guide sur le comportement des polluants dans les sols et les nappes, BRGM. ed. BRGM, Orléans.

Lemieux, C.L., Lambert, I.B., Lundstedt, S., Tysklind, M., White, P.A., 2008. Mutagenic hazards of complex polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in contaminated soil. Environ. Toxicol. Chem. 27, 978–990. doi:10.1897/07-157.1

Lenhart, J.J., Saiers, J.E., 2002. Transport of Silica Colloids through Unsaturated Porous Media: Experimental Results and Model Comparisons. Environ. Sci. Technol. 36, 769–777. doi:10.1021/es0109949

Liste, H.-H., Alexander, M., 2000. Accumulation of phenanthrene and pyrene in rhizosphere soil. Chemosphere 40, 11–14. doi:10.1016/S0045-6535(99)00217-9

Liu, L., Endo, S., Eberhardt, C., Grathwohl, P., Schmidt, T.C., 2009. PARTITION BEHAVIOR OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS BETWEEN AGED COAL TAR AND WATER. Environ. Toxicol. Chem. 28, 1578. doi:10.1897/08-276.1

Lübcke-von Varel, U., Machala, M., Ciganek, M., Neca, J., Pencikova, K., Palkova, L., Vondracek, J., Löffler, I., Streck, G., Reifferscheid, G., Flückiger-Isler, S., Weiss, J.M., Lamoree, M., Brack, W., 2011. Polar Compounds Dominate in Vitro Effects of Sediment Extracts. Environ. Sci. Technol. 45, 2384–2390. doi:10.1021/es103381y

Lundstedt, S., 2003. Analysis of PAHs and their transformation products in contaminated soil and remedial processes. Université d'Umea, Umea.

Lundstedt, S., Bandowe, B.A.M., Wilcke, W., Boll, E., Christensen, J.H., Vila, J., Grifoll, M., Faure, P., Biache, C., Lorgeoux, C., Larsson, M., Frech Irgum, K., Ivarsson, P., Ricci, M., 2014. First intercomparison study on the analysis of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (oxy-PAHs) and nitrogen heterocyclic polycyclic aromatic compounds (N-PACs) in contaminated soil. TrAC Trends Anal. Chem. 57, 83–92. doi:10.1016/j.trac.2014.01.007

Lundstedt, S., Haglund, P., Öberg, L., 2003. Degradation and formation of Polycyclic Aromatic Compounds during bioslurry treatment of an aged gasworks soil. Environ. Toxicol. Chem. 22, 1413. doi:10.1897/1551-5028(2003)22<1413:DAFOPA>2.0.CO;2

Lundstedt, S., Haglund, P., Öberg, L., 2006. Simultaneous Extraction and Fractionation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Oxygenated Derivatives in Soil Using Selective Pressurized Liquid Extraction. Anal. Chem. 78, 2993–3000. doi:10.1021/ac052178f

Lundstedt, S., Persson, Y., Öberg, L., 2006. Transformation of PAHs during ethanol-Fenton treatment of an aged gasworks' soil. Chemosphere 65, 1288–1294. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.04.031

Lundstedt, S., White, P.A., Lemieux, C.L., Lynes, K.D., Lambert, I.B., Öberg, L., Haglund, P., Tysklind, M., 2007. Sources, Fate, and Toxic Hazards of Oxygenated Polycyclic

Aromatic Hydrocarbons (PAHs) at PAH- contaminated Sites. AMBIO J. Hum. Environ. 36, 475–485. doi:10.1579/0044-7447(2007)36[475:SFATHO]2.0.CO;2

Luthy, R.G., Aiken, G.R., Brusseau, M.L., Cunningham, S.D., Gschwend, P.M., Pignatello, J.J., Reinhard, M., Traina, S.J., Weber, W.J., Westall, J.C., 1997. Sequestration of Hydrophobic Organic Contaminants by Geosorbents. Environ. Sci. Technol. 31, 3341–3347. doi:10.1021/es970512m

Luthy, R.G., Dzombak, D.A., Peters, C.A., Roy, S.B., Ramaswami, A., Nakles, D.V., Nott, B.R., 1994. Remediating tar-contaminated soils at manufactured gas plant sites. Environ. Sci. Technol. 28, 266A–276A. doi:10.1021/es00055a002

Luthy, R.G., Ramaswami, A., Ghoshal, S., Merkel, W., 1993. Interfacial films in coal tar nonaqueous-phase liquid-water systems. Environ. Sci. Technol. 27, 2914–2918. doi:10.1021/es00049a035

… M …

Mackay, D., Mackay, D. (Eds.), 2006. Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals, 2nd ed. ed. CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, FL.

Mader, B.T., Uwe-Goss, K., Eisenreich, S.J., 1997. Sorption of Nonionic, Hydrophobic Organic Chemicals to Mineral Surfaces. Environ. Sci. Technol. 31, 1079–1086. doi:10.1021/es960606g

Magee, B.R., Lion, L.W., Lemley, A.T., 1991. Transport of dissolved organic macromolecules and their effect on the transport of phenanthrene in porous media. Environ. Sci. Technol. 25, 323–331. doi:10.1021/es00014a017

Mahjoub, B., Jayr, E., Bayard, R., Gourdon, R., 2000. Phase partition of organic pollutants between coal tar and water under variable experimental conditions. Water Res. 34, 3551–3560. doi:10.1016/S0043-1354(00)00100-7

Mallakin, A., McConkey, B.J., Miao, G., McKibben, B., Snieckus, V., Dixon, D.G., Greenberg, B.M., 1999. Impacts of Structural Photomodification on the Toxicity of Environmental Contaminants: Anthracene Photooxidation Products. Ecotoxicol. Environ. Saf. 43, 204–212. doi:10.1006/eesa.1999.1764

Mandalakis, M., Gustafsson, Ö., Alsberg, T., Egebäck, A.-L., Reddy, C.M., Xu, L., Klanova, J., Holoubek, I., Stephanou, E.G., 2005. Contribution of Biomass Burning to Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at Three European Background Sites. Environ. Sci. Technol. 39, 2976–2982. doi:10.1021/es048184v

Marschner, B., 1998. DOM-enhanced mobilization of benzo(a)pyrene in a contaminated soil under different chemical conditions. Phys. Chem. Earth 23, 199–203. doi:10.1016/S0079-1946(98)00013-5

Martel, R., Gelinas, P.J., 1996. Surfactant solutions developed for NAPL recovery in contaminated aquifers. Ground Water 34, 143–154.

Maxin, C.R., Kogel-Knabner, I., 1995. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) to water-soluble soil organic matter. Eur. J. Soil Sci. 46, 193–204. doi:10.1111/j.1365-2389.1995.tb01827.x

McCarthy, J.F., Jimenez, B.D., 1985. Interactions between polycyclic aromatic hydrocarbons and dissolved humic material: binding and dissociation. Environ. Sci. Technol. 19, 1072–1076. doi:10.1021/es00141a008

McCarthy, J.F., McKay, L.D., 2004. Colloid Transport in the Subsurface: Past, Present, and Future Challenges. Vadose Zone J. 3, 326–337. doi:10.2113/3.2.326

McCarthy, J.F., Roberson, L.E., Burrus, L.W., 1989. Association of benzo(a)pyrene with dissolved organic matter: Prediction of Kdom from structural and chemical properties of the organic matter. Chemosphere 19, 1911–1920. doi:10.1016/0045-6535(89)90014-3

McCarthy, J.F., Zachara, J.M., 1989. Subsurface transport of contaminants. Environ. Sci. Technol. 23, 496–502. doi:10.1021/es00063a001

McConkey, B.J., Duxbury, C.L., Dixon, D.G., Greenberg, B.M., 1997. Toxicity of a pah photooxidation product to the bacteria Photobacterium phosphoreum and the duckweed Lemna gibba : Effects of phenanthrene and its primary photoproduct, phenanthrenequinone. Environ. Toxicol. Chem. 16, 892–899. doi:10.1002/etc.5620160508

McCray, J.E., Bai, G., Maier, R.M., Brusseau, M.L., 2001. Biosurfactant-enhanced solubilization of NAPL mixtures. J. Contam. Hydrol. 48, 45–68.

McGinley, P.M., Katz, L.E., Weber, W.J., 1993. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 2. Multicomponent systems and competitive effects. Environ. Sci. Technol. 27, 1524–1531. doi:10.1021/es00045a006

Means, J.C., Wood, S.G., Hassett, J.J., Banwart, W.L., 1980. Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils. Environ. Sci. Technol. 14, 1524–1528. doi:10.1021/es60172a005

Menzie, C.A., Potocki, B.B., Santodonato, J., 1992. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. Environ. Sci. Technol. 26, 1278–1284. doi:10.1021/es00031a002

Michel, J., 2009. Transport d'hydrocarbures aromatiques polycyliques et de métaux dans les sols non saturés. Nancy Université - Institut National Polytechnique de Lorraine.

Mićić, V., Kruge, M.A., Köster, J., Hofmann, T., 2011. Natural, anthropogenic and fossil organic matter in river sediments and suspended particulate matter: A multi-molecular marker approach. Sci. Total Environ. 409, 905–919. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.11.009

Migaszewski, Z.M., Gałuszka, A., Pasławski, P., 2002. Polynuclear aromatic hydrocarbons, phenols, and trace metals in selected soil profiles and plant bioindicators in the Holy Cross Mountains, south-central Poland. Environ. Int. 28, 303–313.

Miller, J.L., Wollum, A.G., Weber, J.B., 1997. Degradation of Carbon-14-Atrazine and Carbon-14-Metolachlor in Soil from Four Depths. J. Environ. Qual. 26, 633. doi:10.2134/jeq1997.00472425002600030007x

Miller, M.M., Wasik, S.P., Huang, G.L., Shiu, W.Y., Mackay, D., 1985. Relationships between octanol-water partition coefficient and aqueous solubility. Environ. Sci. Technol. 19, 522–529. doi:10.1021/es00136a007

Møller, M., Hagen, I., Ramdahl, T., 1985. Mutagenicity of polycyclic aromatic compounds (PAC) identified in source emissions and ambient air. Mutat. Res. Toxicol. 157, 149–156. doi:10.1016/0165-1218(85)90110-7

Mukherji, S., Peters, C.A., Weber, W.J., 1997. Mass Transfer of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons from Complex DNAPL Mixtures. Environ. Sci. Technol. 31, 416–423. doi:10.1021/es960227n

Mukherji, S., Weber, W.J., 2001. Mass transfer effects on microbial uptake of naphthalene from complex NAPLs. Biotechnol. Bioeng. 75, 130–141. doi:10.1002/bit.1172

Münch, J.-M., Totsche, K.U., Kaiser, K., 2002. Physicochemical factors controlling the release of dissolved organic carbon from columns of forest subsoils. Eur. J. Soil Sci. 53, 311–320. doi:10.1046/j.1365-2389.2002.00439.x

Murphy, E.M., Zachara, J.M., Smith, S.C., Phillips, J.L., Wietsma, T.W., 1994. Interaction of Hydrophobic Organic Compounds with Mineral-Bound Humic Substances. Environ. Sci. Technol. 28, 1291–1299. doi:10.1021/es00056a017

Musa Bandowe, B.A., Shukurov, N., Kersten, M., Wilcke, W., 2010. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their oxygen-containing derivatives (OPAHs) in soils from the Angren industrial area, Uzbekistan. Environ. Pollut. 158, 2888–2899. doi:10.1016/j.envpol.2010.06.012

Musa Bandowe, B.A., Sobocka, J., Wilcke, W., 2011. Oxygen-containing polycyclic aromatic hydrocarbons (OPAHs) in urban soils of Bratislava, Slovakia: Patterns, relation to PAHs and vertical distribution. Environ. Pollut. 159, 539–549. doi:10.1016/j.envpol.2010.10.011

… N …

Nam, K., Chung, N., Alexander, M., 1998. Relationship between Organic Matter Content of Soil and the Sequestration of Phenanthrene. Environ. Sci. Technol. 32, 3785–3788. doi:10.1021/es980428m

Nelson, E.C., Ghoshal, S., Edwards, J.C., Marsh, G.X., Luthy, R.G., 1996. Chemical Characterization of Coal Tar−Water Interfacial Films. Environ. Sci. Technol. 30, 1014–1022. doi:10.1021/es950482s

Nielsen, D.R., Th. Van Genuchten, M., Biggar, J.W., 1986. Water flow and solute transport processes in the unsaturated zone. Water Resour. Res. 22, 89S–108S. doi:10.1029/WR022i09Sp0089S

Novoszad, M., Gerzabek, M.H., Haberhauer, G., Jakusch, M., Lischka, H., Tunega, D., Kirchmann, H., 2005. Sorption of naphthalene derivatives to soils from a long-term field experiment. Chemosphere 59, 639–647. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.11.006

… O …

Obrist, D., Zielinska, B., Perlinger, J.A., 2015. Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and oxygenated PAHs (OPAHs) in organic and mineral soil horizons from four U.S. remote forests. Chemosphere 134, 98–105. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.03.087

Ongley, L.K., 1993. The effect of fluid ionic strength and system temperature on naphtalene sorption to and desorption from Lincoln fine sand. Rice university, Houston.

Onken, B.M., Traina, S.J., 1997. The Sorption of Pyrene and Anthracene to Humic Acid-Mineral Complexes: Effect of Fractional Organic Carbon Content. J. Environ. Qual. 26, 126. doi:10.2134/jeq1997.00472425002600010019x

Ophoff, H., Stork, A., Veerkamp, W., Führ, F., 1996. Volatilization and Mineralization of [3- 14 C]Fluoranthene After Soil Incorporation and Soil Surface Application. Int. J. Environ. Anal. Chem. 64, 97–109. doi:10.1080/03067319608028339

Ortiz, E., Kraatz, M., Luthy, R.G., 1999. Organic Phase Resistance to Dissolution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Compounds. Environ. Sci. Technol. 33, 235–242. doi:10.1021/es9804417

… P …

Park, K.S., Sims, R.C., Dupont, R.R., Doucette, W.J., Matthews, J.E., 1990. Fate of PAH compounds in two soil types: Influence of volatilization, abiotic loss and biological activity. Environ. Toxicol. Chem. 9, 187–195. doi:10.1002/etc.5620090208

Pedersen, D.U., Durant, J.L., Penman, B.W., Crespi, C.L., Hemond, H.F., Lafleur, A.L., Cass, G.R., 2004. Human-Cell Mutagens in Respirable Airborne Particles in the Northeastern United States. 1. Mutagenicity of Fractionated Samples. Environ. Sci. Technol. 38, 682–689. doi:10.1021/es0347282

Pedersen, D.U., Durant, J.L., Taghizadeh, K., Hemond, H.F., Lafleur, A.L., Cass, G.R., 2005. Human cell mutagens in respirable airborne particles from the northeastern United States. 2. Quantification of mutagens and other organic compounds. Environ. Sci. Technol. 39, 9547–9560.

Pedit, J.A., Miller, C.T., 1995. Heterogeneous Sorption Processes in Subsurface Systems. 2. Diffusion Modeling Approaches. Environ. Sci. Technol. 29, 1766–1772. doi:10.1021/es00007a012

Pernot, A., 2013. Réactivité des hydrocarbures aromatiques polycyliques dans une terre de cokerie : influence de la répartition des contaminants et de l'introduction de matière organique fraîche. Université de Lorraine.

Pernot, A., Ouvrard, S., Leglize, P., Faure, P., 2013. Protective role of fine silts for PAH in a former industrial soil. Environ. Pollut. 179, 81–87. doi:10.1016/j.envpol.2013.03.068

Perraudin, E., Budzinski, H., Villenave, E., 2007. Identification and quantification of ozonation products of anthracene and phenanthrene adsorbed on silica particles. Atmos. Environ. 41, 6005–6017. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.03.010

Peters, C.A., Knightes, C.D., Brown, D.G., 1999. Long-Term Composition Dynamics of PAH-Containing NAPLs and Implications for Risk Assessment. Environ. Sci. Technol. 33, 4499–4507. doi:10.1021/es981203e

Peuravuori, J., 2001. Binding of pyrene on lake aquatic humic matter: the role of structural descriptors. Anal. Chim. Acta 429, 75–89. doi:10.1016/S0003-2670(00)01259-9

Phillips, T.M., Seech, A.G., Liu, D., Lee, H., Trevors, J.T., 2000. Monitoring biodegradation of creosote in soils using radiolabels, toxicity tests, and chemical analysis. Environ. Toxicol. 15, 99–106. doi:10.1002/(SICI)1522-7278(2000)15:2<99::AID-TOX5>3.0.CO;2-D

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. Environ. Sci. Technol. 30, 751–760. doi:10.1021/es9406288

Pickering, R.W., 1999. A Toxicological Review of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. J. Toxicol. Cutan. Ocul. Toxicol. 18, 101–135. doi:10.3109/15569529909037562

Pignatello, J.J., 1998. Soil organic matter as a nanoporous sorbent of organic pollutants. Adv. Colloid Interface Sci. 76–77, 445–467. doi:10.1016/S0001-8686(98)00055-4

Pignatello, J.J., Xing, B., 1996. Mechanisms of Slow Sorption of Organic Chemicals to Natural Particles. Environ. Sci. Technol. 30, 1–11. doi:10.1021/es940683g

Pitts, J.N., Lokensgard, D.M., Harger, W., Fisher, T.S., Mejia, V., Schuler, J.J., Scorziell, G.M., Katzenstein, Y.A., 1982. Mutagens in diesel exhaust particulate identification and direct activities of 6-nitrobenzo[a]pyrene, 9-nitroanthracene, 1-nitropyrene and 5H-phenanthro[4,5-bcd]pyran-5-one. Mutat. Res. Lett. 103, 241–249. doi:10.1016/0165-7992(82)90049-5

Poole, S.K., Poole, C.F., 1999. Chromatographic models for the sorption of neutral organic compounds by soil from water and air. J. Chromatogr. A 845, 381–400. doi:10.1016/S0021-9673(98)01085-1

Portella, G., Poater, J., Solà, M., 2005. Assessment of Clar's aromatic π-sextet rule by means of PDI, NICS and HOMA indicators of local aromaticity. J. Phys. Org. Chem. 18, 785–791. doi:10.1002/poc.938

… R …

Raber, B., Kögel-Knabner, I., 1997. Influence of origin and properties of dissolved organic matter on the partition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Eur. J. Soil Sci. 48, 443–455. doi:10.1111/j.1365-2389.1997.tb00210.x

Raber, B., Kögel-Knabner, I., Stein, C., Klem, D., 1998. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons to dissolved organic matter from different soils. Chemosphere 36, 79–97. doi:10.1016/S0045-6535(97)00352-4

Ramdahl, T., 1985. Characterization of polar compounds such as polycyclic aromatic ketones in air pollution including wood smoke. Environ. Int. 11, 197–203. doi:10.1016/0160-4120(85)90013-3

Rav-Acha, C., Rebhun, M., 1992. Binding of organic solutes to dissolved humic substances and its effects on adsorption and transport in the aquatic environment. Water Res. 26, 1645–1654. doi:10.1016/0043-1354(92)90164-Y

Rawa - Adkonis, M., Wolska, L., Przyjazny, A., Namieśnik, J., 2006. Sources of Errors Associated with the Determination of PAH and PCB Analytes in Water Samples. Anal. Lett. 39, 2317–2331. doi:10.1080/00032710600755793

Read, D.B., Bengough, A.G., Gregory, P.J., Crawford, J.W., Robinson, D., Scrimgeour, C.M., Young, I.M., Zhang, K., Zhang, X., 2003. Plant roots release phospholipid surfactants that modify the physical and chemical properties of soil. New Phytol. 157, 315–326. doi:10.1046/j.1469-8137.2003.00665.x

Rebhun, M., De Smedt, F., Rwetabula, J., 1996. Dissolved humic substances for remediation of sites contaminated by organic pollutants. Binding-desorption model predictions. Water Res. 30, 2027–2038. doi:10.1016/0043-1354(96)00042-5

Reckhorn, S.B.F., Zuquette, L.V., Grathwohl, P., 2001. Experimental Investigations of Oxygenated Gasoline Dissolution. J. Environ. Eng. 127, 208–216. doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2001)127:3(208)

Rennert, T., Meißner, S., Rinklebe, J., Totsche, K.U., 2010. Dissolved Inorganic Contaminants in a Floodplain Soil: Comparison of In Situ Soil Solutions and Laboratory Methods. Water. Air. Soil Pollut. 209, 489–500. doi:10.1007/s11270-009-0217-3

Ressler, B.P., Kneifel, H., Winter, J., 1999. Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and formation of humic acid-like residues during bacterial PAH degradation. Appl. Microbiol. Biotechnol. 53, 85–91. doi:10.1007/s002530051619

Rethemeyer, J., Grootes, P.., Bruhn, F., Andersen, N., Nadeau, M.., Kramer, C., Gleixner, G., 2004. Age heterogeneity of soil organic matter. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. 223–224, 521–527. doi:10.1016/j.nimb.2004.04.098

Reza, J., Trejo, A., 2004. Temperature dependence of the infinite dilution activity coefficient and Henry's law constant of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. Chemosphere 56, 537–547. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.04.020

Reza, J., Trejo, A., Vera-Avila, L.E., 2002. Determination of the temperature dependence of water solubilities of polycyclic aromatic hydrocarbons by a generator column-on-line solid-phase extraction-liquid chromatographic method. Chemosphere 47, 933–945.

Rivas, F.J., Beltrán, F.J., Acedo, B., 2000. Chemical and photochemical degradation of acenaphthylene. Intermediate identification. J. Hazard. Mater. 75, 89–98. doi:10.1016/S0304-3894(00)00196-5

Rockne, K.J., Shor, L.M., Young, L.Y., Taghon, G.L., Kosson, D.S., 2002. Distributed sequestration and release of PAHs in weathered sediment: the role of sediment structure and organic carbon properties. Environ. Sci. Technol. 36, 2636–2644.

Rollin, C., Quiot, F., 2005. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques- Guide méthodologique - Acquisition des données d'entrée des modèles analytiques ou numériques de transferts dans les sols et les eaux souterraines (Rapport d'étude No. 66244-NaN-R01). INERIS.

Rouessac, F., Rouessac, A., 2004. Analyse chimique: méthodes et techniques instrumentales modernes. Dunod, Paris.

Rouez, M., 2008. Dégradation anaérobie de déchets solides : caractérisation, facteurs d'influence et modélisations. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

Roy, S.B., Dzombak, D.A., 1996. Colloid release and transport processes in natural and model porous media. Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 107, 245–262. doi:10.1016/0927-7757(95)03367-X

Ryan, J.N., Elimelech, M., 1996. Colloid mobilization and transport in groundwater. Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp., A collection of papers presented at the Symposium on Colloidal and Interfacial Phenomena in Aquatic Environments 107, 1–56. doi:10.1016/0927-7757(95)03384-X

Ryan, J.N., Gschwend, P.M., 1994. Effects of Ionic Strength and Flow Rate on Colloid Release: Relating Kinetics to Intersurface Potential Energy. J. Colloid Interface Sci. 164, 21–34. doi:10.1006/jcis.1994.1139

… S …

Sabbah, I., Rebhun, M., Gerstl, Z., 2004. An independent prediction of the effect of dissolved organic matter on the transport of polycyclic aromatic hydrocarbons. J. Contam. Hydrol. 75, 55–70. doi:10.1016/j.jconhyd.2004.04.003

Saison, C., 2001. Dissipation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les sols à pollution multiple. Institut National Polytechnique de Lorraine.

Schiavon, M., 1988. Studies of the leaching of atrazine, of its chlorinated derivatives, and of hydroxyatrazine from soil using 14C ring-labeled compounds under outdoor conditions. Ecotoxicol. Environ. Saf. 15, 46–54.

Schlanges, I., Meyer, D., Palm, W.-U., Ruck, W., 2008. Identification, quantification and distribution of pac-metabolites, heterocyclic pac and substituted pac in groundwater samples of tar-contaminated sites from Germany. Polycycl. Aromat. Compd. 28, 320–338. doi:10.1080/10406630802377807

Schleuß, U., Wu, Q., Blume, H.-P., 1998. Variability of soils in urban and periurban areas in Northern Germany. CATENA 33, 255–270. doi:10.1016/S0341-8162(98)00070-8

Schluep, M., Gälli, R., Imboden, D.M., Zeyer, J., 2002. DYNAMIC EQUILIBRIUM DISSOLUTION OF COMPLEX NONAQUEOUS PHASE LIQUID MIXTURES INTO THE AQUEOUS PHASE. Environ. Toxicol. Chem. 21, 1350. doi:10.1897/1551-5028(2002)021<1350:DEDOCN>2.0.CO;2

Schluep, M., Imboden, D.M., Gälli, R., Zeyer, J., 2001. Mechanisms affecting the dissolution of nonaqueous phase liquids into the aqueous phase in slow-stirring batch systems. Environ. Toxicol. Chem. 20, 459–466. doi:10.1002/etc.5620200301

Schoeny, R., Rice, G., Murphy, P.A., Erreich, L.S., Fradkin, L., Jarabek, A., O'Flaherty, E., 1991. Drinking waterriteria documentor Polycylic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) (No. ECAO-CIN-D010). U.S. Envionmental Protection Agency (EPA).

Schwarzenbach, R.P., 1993. Environmental organic chemistry. Wiley, New York.

Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M., 2002. Environmental Organic Chemistry. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.

Schwarzenbach, R.P., Westall, J., 1981. Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory sorption studies. Environ. Sci. Technol. 15, 1360–1367. doi:10.1021/es00093a009

Semple, K.T., Morriss, A.W.J., Paton, G.I., 2003. Bioavailability of hydrophobic organic contaminants in soils: fundamental concepts and techniques for analysis. Eur. J. Soil Sci. 54, 809–818. doi:10.1046/j.1351-0754.2003.0564.x

Séré, G., 2007. Fonctionnement et évolution pédogénétiques de Technosols issus d'un procédé de construction de sol. Institut National Polytechnique de Lorraine.

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. Environ. Sci. Technol. 37, 1535–1544. doi:10.1021/es025734l

Silliman, J.E., Meyers, P.A., Eadie, B.J., 1998. Perylene: an indicator of alteration processes or precursor materials? Org. Geochem. 29, 1737–1744. doi:10.1016/S0146-6380(98)00056-4

Sims, R.C., Overcash, M.R., 1983. Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil-plant systems, in: Gunther, F.A. (Ed.), Residue Reviews, Residue Reviews. Springer New York, pp. 1–68.

Steinberg, S.M., Pignatello, J.J., Sawhney, B.L., 1987. Persistence of 1,2-dibromoethane in soils: entrapment in intraparticle micropores. Environ. Sci. Technol. 21, 1201–1208. doi:10.1021/es00165a007

Sverdrup, L.E., Jensen, J., Kelley, A.E., Krogh, P.H., Stenersen, J., 2002. Effects of eight polycyclic aromatic compounds on the survival and reproduction of Enchytraeus crypticus (Oligochaeta, Clitellata). Environ. Toxicol. Chem. 21, 109–114.

Sverdrup, L.E., Krogh, P.H., Nielsen, T., Kjær, C., Stenersen, J., 2003. Toxicity of eight polycyclic aromatic compounds to red clover (Trifolium pratense), ryegrass (Lolium perenne), and mustard (Sinapsis alba). Chemosphere 53, 993–1003. doi:10.1016/S0045-6535(03)00584-8

… T …

ten Hulscher, T.E.M., Cornelissen, G., 1996. Effect of temperature on sorption equilibrium and sorption kinetics of organic micropollutants - a review. Chemosphere 32, 609–626. doi:10.1016/0045-6535(95)00345-2

ter Laak, T.L., Barendregt, A., Hermens, J.L.M., 2006. Freely Dissolved Pore Water Concentrations and Sorption Coefficients of PAHs in Spiked, Aged, and Field-Contaminated Soils. Environ. Sci. Technol. 40, 2184–2190. doi:10.1021/es0524548

Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. Petroleum formation and occurrence, 2nd, and enl. ed ed. Springer-Verlag, Berlin ; New York.

Totsche, K.U., Danzer, J., Kogel-Knabner, I., 1997. Dissolved organic matter-enhanced retention of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in soil miscible displacement experiments. J. Environ. Qual. 26, 1090–1100.

Totsche, K.U., Jann, S., Kögel-Knabner, I., 2006. Release of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Dissolved Organic Carbon, and Suspended Matter from Disturbed NAPL-Contaminated Gravelly Soil Material. Vadose Zone J. 5, 469. doi:10.2136/vzj2005.0057

Totsche, K.U., Jann, S., Kögel-Knabner, I., 2007. Single Event–Driven Export of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Suspended Matter from Coal Tar–Contaminated Soil. Vadose Zone J. 6, 233. doi:10.2136/vzj2006.0083

Totsche, K.U., Kögel-Knabner, I., Haas, B., Geisen, S., Scheibke, R., 2003. Preferential flow and aging of NAPL in the unsaturated soil zone of a hazardous waste site: implications for contaminant transport. J. Plant Nutr. Soil Sci. 166, 102–110. doi:10.1002/jpln.200390000

Turner, A., 2003. Salting out of chemicals in estuaries: implications for contaminant partitioning and modelling. Sci. Total Environ. 314–316, 599–612. doi:10.1016/S0048-9697(03)00076-7

… U …

Umbuzeiro, G.A., Franco, A., Martins, M.H., Kummrow, F., Carvalho, L., Schmeiser, H.H., Leykauf, J., Stiborova, M., Claxton, L.D., 2008. Mutagenicity and DNA adduct formation of PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH fractions of atmospheric particulate matter from São Paulo, Brazil. Mutat. Res. Toxicol. Environ. Mutagen. 652, 72–80. doi:10.1016/j.mrgentox.2007.12.007

Umeh, A.C., Duan, L., Naidu, R., Semple, K.T., 2017. Residual hydrophobic organic contaminants in soil: Are they a barrier to risk-based approaches for managing contaminated land? Environ. Int. 98, 18–34. doi:10.1016/j.envint.2016.09.025

US EPA, 1992. Estimating Potential for Occurrence of DNAPL at Superfund Sites (No. 9355.4-07FS).

Usman, M., Chaudhary, A., Biache, C., Faure, P., Hanna, K., 2016. Effect of thermal pre-treatment on the availability of PAHs for successive chemical oxidation in contaminated soils. Environ. Sci. Pollut. Res. 23, 1371–1380. doi:10.1007/s11356-015-5369-7

Usman, M., Faure, P., Lorgeoux, C., Ruby, C., Hanna, K., 2013. Treatment of hydrocarbon contamination under flow through conditions by using magnetite catalyzed chemical oxidation. Environ. Sci. Pollut. Res. 20, 22–30. doi:10.1007/s11356-012-1016-8

… V …

van Loosdrecht, M.C., Lyklema, J., Norde, W., Zehnder, A.J., 1990. Influence of interfaces on microbial activity. Microbiol. Rev. 54, 75–87.

van Noort, P.C.M., Cornelissen, G., ten Hulscher, T.E.M., Vrind, B.A., Rigterink, H., Belfroid, A., 2003. Slow and very slow desorption of organic compounds from sediment: influence of sorbate planarity. Water Res. 37, 2317–2322. doi:10.1016/S0043-1354(02)00628-0

van Noort, P.C.M., 2009. Estimation of amorphous organic carbon/water partition coefficients, subcooled aqueous solubilities, and n-octanol/water distribution coefficients of alkylbenzenes and polycyclic aromatic hydrocarbons. Chemosphere 74, 1018–1023. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.11.001

Vessigaud, S., 2007. Re-mobilisation des hydrocarbures aromatiques polycycliques de terres industrielles de cokerie et mécanismes impliqués dans le “vieillisement” du fluoranthène. Institut National Polytechnique de Lorraine.

Viamajala, S., Peyton, B.M., Richards, L.A., Petersen, J.N., 2007. Solubilization, solution equilibria, and biodegradation of PAH’s under thermophilic conditions. Chemosphere 66, 1094–1106. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.06.059

Villholth, K.G., 1999. Colloid Characterization and Colloidal Phase Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Two Creosote-Contaminated Aquifers in Denmark. Environ. Sci. Technol. 33, 691–699. doi:10.1021/es980490j

Vione, D., Barra, S., de Gennaro, G., de Rienzo, M., Gilardoni, S., Perrone, M.G., Pozzoli, L., 2004. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere: Monitoring, Sources, Sinks and Fate. II: Sinks and Fate. Ann. Chim. 94, 257–268. doi:10.1002/adic.200490031

Voice, T.C., Weber, W.J., 1983. Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids—I. Theory and background. Water Res. 17, 1433–1441. doi:10.1016/0043-1354(83)90275-0

Vulava, V.M., McKay, L.D., Driese, S.G., Menn, F.-M., Sayler, G.S., 2007. Distribution and transport of coal tar-derived PAHs in fine-grained residuum. Chemosphere 68, 554–563. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.12.086

… W …

Wammer, K.H., Peters, C.A., 2005. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Biodegradation Rates: A Structure-Based Study. Environ. Sci. Technol. 39, 2571–2578. doi:10.1021/es048939y

Wan, J., Wilson, J.L., 1994. Colloid transport in unsaturated porous media. Water Resour. Res. 30, 857–864. doi:10.1029/93WR03017

Wang, X., Yuan, K., Yang, L., Lin, L., Tam, N.F.Y., Chen, B., Luan, T., 2015. Characterizing the parent and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in mangrove sediments of Hong Kong. Mar. Pollut. Bull. doi:10.1016/j.marpolbul.2015.06.033

Weber, 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. Environ. Sci. Technol. 30, 881–888. doi:10.1021/es950329y

Weber, W.J., McGinley, P.M., Katz, L.E., 1991. Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models and effects on contaminant fate and transport. Water Res. 25, 499–528. doi:10.1016/0043-1354(91)90125-A

Weber, 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. Environ. Sci. Technol. 26, 1955–1962. doi:10.1021/es00034a012

Wehrer, M., Rennert, T., Mansfeldt, T., Totsche, K.U., 2011. Contaminants at Former Manufactured Gas Plants: Sources, Properties, and Processes. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 41, 1883–1969. doi:10.1080/10643389.2010.481597

Wehrer, M., Rennert, T., Totsche, K.U., 2013. Kinetic control of contaminant release from NAPLs – Experimental evidence. Environ. Pollut. 179, 315–325. doi:10.1016/j.envpol.2013.03.041

Wehrer, M., Totsche, K.U., 2005. Determination of effective release rates of polycyclic aromatic hydrocarbons and dissolved organic carbon by column outflow experiments. Eur. J. Soil Sci. 0, 50912034650044. doi:10.1111/j.1365-2389.2005.00716.x

Wehrer, M., Totsche, K.U., 2007. PAH release from tar-oil contaminated soil material in response to forced environmental gradients: implications for contaminant transport. Eur. J. Soil Sci. 0, 071029081953002–??? doi:10.1111/j.1365-2389.2007.00968.x

Wehrer, M., Totsche, K.U., 2009. Difference in PAH release processes from tar-oil contaminated soil materials with similar contamination history. Chem. Erde - Geochem. 69, 109–124. doi:10.1016/j.chemer.2007.11.001

Weigand, H., Totsche, K.U., 1998. Flow and reactivity effects on dissolved organic matter transport in soil columns. Soil Sci. Soc. Am. J. 62, 1268–1274.

Weigand, H., Totsche, K.U., Kögel-Knabner, I., 1999. On-Line Solid Phase Extraction for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil Column Effluents. J. Environ. Qual. 28, 730. doi:10.2134/jeq1999.00472425002800020043x

Weigand, H., Totsche, K.U., Kögel-Knabner, I., Annweiler, E., Richnow, H.H., Michaelis, W., 1999. Desorption controlled mobility and intrinsic biodegradation of anthracene in unsaturated soil. Phys. Chem. Earth Part B Hydrol. Oceans Atmosphere 24, 549–555. doi:10.1016/S1464-1909(99)00043-X

Weigand, H., Totsche, K.U., Kogel-Knabner, I., Annweiler, E., Richnow, H.H., Michaelis, W., 2002. Fate of anthracene in contaminated soil: transport and biochemical transformation under unsaturated flow conditions. Eur. J. Soil Sci. 53, 71–81. doi:10.1046/j.1365-2389.2002.00427.x

Weishaar, J.L., Aiken, G.R., Bergamaschi, B.A., Fram, M.S., Fujii, R., Mopper, K., 2003. Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon. Environ. Sci. Technol. 37, 4702–4708. doi:10.1021/es030360x

Weissenfels, W., Klewer, H.-J., Langhoff, J., 1992. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by soil particles: influence on biodegradability and biotoxicity. Appl. Microbiol. Biotechnol. 36. doi:10.1007/BF00183251

White, J.C., Pignatello, J.J., 1999. Influence of Bisolute Competition on the Desorption Kinetics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil. Environ. Sci. Technol. 33, 4292–4298. doi:10.1021/es990537g

Widdel, F., Knittel, K., Galushko, A., 2010. Anaerobic Hydrocarbon-Degrading Microorganisms: An Overview, in: Timmis, K.N. (Ed.), Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 1997–2021. doi:10.1007/978-3-540-77587-4_146

Wilcke, W., 2000. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soil — a Review. J. Plant Nutr. Soil Sci. 163, 229–248. doi:10.1002/1522-2624(200006)163:3<229::AID-JPLN229>3.0.CO;2-6

Wilcke, W., Bandowe, B.A.M., Lueso, M.G., Ruppenthal, M., del Valle, H., Oelmann, Y., 2014. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their polar derivatives (oxygenated PAHs, azaarenes) in soils along a climosequence in Argentina. Sci. Total Environ. 473–474, 317–325. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.12.037

Wilcke, W., Kiesewetter, M., Musa Bandowe, B.A., 2014b. Microbial formation and degradation of oxygen-containing polycyclic aromatic hydrocarbons (OPAHs) in soil during short-term incubation. Environ. Pollut. 184, 385–390. doi:10.1016/j.envpol.2013.09.020

Wilcke, W., Zech, W., Kobza, J., 1996. PAH-pools in soils along a PAH-deposition gradient. Environ. Pollut. Barking Essex 1987 92, 307–313.

Wincent, E., Jönsson, M.E., Bottai, M., Lundstedt, S., Dreij, K., 2015. Aryl Hydrocarbon Receptor Activation and Developmental Toxicity in Zebrafish in Response to Soil Extracts Containing Unsubstituted and Oxygenated PAHs. Environ. Sci. Technol. 49, 3869–3877. doi:10.1021/es505588s

Wischmann, H., Steinhart, H., 1997. The formation of PAH oxidation products in soils and soil/compost mixtures. Chemosphere 35, 1681–1698. doi:10.1016/S0045-6535(97)00249-X

… X …

Xiao, B., Yu, Z., Huang, W., Song, J., Peng, P. ’an, 2004. Black Carbon and Kerogen in Soils and Sediments. 2. Their Roles in Equilibrium Sorption of Less-Polar Organic Pollutants †. Environ. Sci. Technol. 38, 5842–5852. doi:10.1021/es049761i

Xing, B., Pignatello, J.J., 1997. Dual-Mode Sorption of Low-Polarity Compounds in Glassy Poly(Vinyl Chloride) and Soil Organic Matter. Environ. Sci. Technol. 31, 792–799. doi:10.1021/es960481f

Xue, W., Warshawsky, D., 2005. Metabolic activation of polycyclic and heterocyclic aromatic hydrocarbons and DNA damage: A review. Toxicol. Appl. Pharmacol. 206, 73–93. doi:10.1016/j.taap.2004.11.006

… Y …

Yalkowsky, S.H., Valvani, S.C., 1979. Solubilities and partitioning. 2. Relationships between aqueous solubilities, partition coefficients, and molecular surface areas of rigid aromatic hydrocarbons. J. Chem. Eng. Data 24, 127–129. doi:10.1021/je60081a021

Yalkowsky, S.H., Valvani, S.C., Amidon, G.L., 1976. Solubility of nonelectrolytes in polar solvents IV: nonpolar drugs in mixed solvents. J. Pharm. Sci. 65, 1488–1494.

Yeom, I., Ghosh, M., 1998. Mass transfer limitation in PAH-contaminated soil remediation. Water Sci. Technol. 37, 111–118. doi:10.1016/S0273-1223(98)00241-8

Yeom, I., Ghosh, M., Cox, C., Ahn, K., 1996. Dissolution of polycyclic aromatic hydrocarbons from weathered contaminated soil. Water Sci. Technol. 34, 335–342. doi:10.1016/S0273-1223(96)00762-7

Young, T.M., Weber, W.J.J., 1995. A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 3. Effects of Diagenetic Processes on Sorption Energetics. Environ. Sci. Technol. 29, 92–97. doi:10.1021/es00001a011

… Z …

Zheng, J., Powers, S.E., 1999. Organic bases in NAPLs and their impact on wettability. J. Contam. Hydrol. 39, 161–181. doi:10.1016/S0169-7722(99)00023-6

De nombreux sites pollués par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont recensés dans les pays industrialisés. Associés aux 16 HAP US-EPA réglementaires, d'autres composés aromatiques polycycliques (CAP), notamment les CAP polaires (oxygénés et azotés) sont présents. Ils proviennent des mêmes sources que les HAP et peuvent être également formés par des processus biotiques ou abiotiques de transformation des HAP (atténuation naturelle ou procédés de dépollution). Ces CAP, plus polaires que les 16 HAP US EPA, sont plus solubles dans l'eau, induisant potentiellement une mobilité accrue dans les sols et de ce fait un risque pour l'Homme et l'environnement. Il est donc indispensable d'enrichir nos connaissances sur la mobilité des CAP polaires dans les sols et leur transfert vers les eaux souterraines. Ainsi l'objectif de ce projet était d'identifier les mécanismes contrôlant la mobilisation des CAP polaires dans les sols en relation avec les 16 HAP US EPA, et leurs modes de transfert en combinant approches laboratoire et *in situ*.

Nos travaux confirment une mobilisation préférentielle des CAP polaires par rapport aux HAP. La mobilisation dans les sols des CAP polaires ainsi que celle des HAP de faible poids moléculaire est essentiellement pilotée par des processus de dissolution des goudrons (loi de Raoult). Néanmoins, alors que les prédictions de mobilisation des CAP polaires sont satisfaisantes dans le cadre de pollutions « fraiches », un paramètre fondamental doit être pris en compte pour les pollutions historiques ayant subi un effet d'aging : la disponibilité. En effet, quelles que soient les conditions de mobilisation (statique-batch ou dynamique-colonne) la teneur en CAP dans les eaux est fortement dépendante de la disponibilité de la pollution. De plus, pour une forte disponibilité des CAP, les autres paramètres testés (force ionique, température) ont une influence limitée sur la mobilisation alors que pour une faible disponibilité, ils peuvent avoir une influence notable. Par ailleurs, la mobilisation des CAP polaires par les colloïdes semble limitée alors qu'elle est prépondérante pour les HAP de hauts poids moléculaires notamment dans le cas d'une eau présentant une force ionique faible. Les essais réalisés sur une colonne lysimétrique (2 m^3) remplie avec une terre de cokerie contaminée au 2/3 supérieure et avec une terre prélevée sur le même site mais non contaminée pour le 1/3 inferieur confirment une mobilisation des CAP selon un mécanisme de dissolution des goudrons avec toutefois des concentrations largement inférieures à celles prédites par la loi de Raoult. Aux différentes échelles expérimentales utilisées (batch, colonnes de laboratoire et lysimétrique), il a été clairement mis en évidence que la composante biologique a une influence très forte. Ainsi, une fois sous forme dissoute, les HAP mais également les CAP polaires sont fortement biodégradés sans que des sous-produits (notamment CAP oxygénés) n'aient pu être détectés.

In industrial countries, many sites have been diagnosed polluted by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). In addition to the regulated 16 US-EPA PAHs, other polycyclic aromatic compounds (PACs), especially polar PACs (oxygenated and nitrogenated) occur. They come from the same sources as PAHs but they may also be formed due to PAH degradation under biotic or abiotic processes (natural attenuation or remediation treatment). These PACs, more polar than the 16 US-EPA PAHs, are more soluble in water, resulting in a potentially increased mobility in soils and a higher risk for Humans and Environment. Thus, there is a need to increase our knowledge on polar PAC mobility in soils and their transfer to the groundwater. Combining laboratory and *in situ* works, this project aimed at identifying the mechanisms involved in the release and transfer mode of polar PACs in soils compared to the 16 US-EPA PAHs.

Our works confirm a preferential release of polar PACs compared with PAHs. Polar PACs and low molecular weight PAHs (LMW-PAHs) are mainly released according to a coal tar dissolution mechanism (Raoult law). While satisfactory predictions are obtained for polar PAC release when the pollution is "fresh", availability is a major parameter that needs to be taken into account for historical contamination impacted by aging. Indeed, whatever the leaching conditions (static-batch and dynamic-column), the PAC concentration in water is highly dependent on the availability level of the pollution. In addition, for a high level of PAC availability, the other parameters studied in the project (ionic strength and temperature) have a limited impact on the PAC release whereas at low availability level, these parameters can show a greater influence. Moreover, the PAC release in association with colloids seems limited for polar PACs but dominating for high molecular weight PAHs (HMW-PAHs), especially under low ionic strength conditions. Leaching tests performed on a lysimeter column (2 m^3) filled with a contaminated soil in the 2/3 upper part and with a non-contaminated soil in the 1/3 lower part, both soils being sampled on a former coking plant site, confirm a release of PACs according to a coal tar dissolution mechanism although PAC concentrations are widely lower compared to those predicted by the Raoult law. Whatever the experimental scale studied (batch, laboratory or lysimeter column), a clear influence of the biological compartment has been evidenced. Once the PAHs and polar PACs are dissolved into water, they are highly biodegraded. No by-products - especially oxygenated PACs - were detected.