HAL
open science

Dépollution de sols contaminés par des hydrocarbures aromatiques polycycliques

Olivier Kouadio

To cite this version:

Olivier Kouadio. Dépollution de sols contaminés par des hydrocarbures aromatiques polycycliques : les minéraux peuvent-ils être des acteurs de dépollution ?. Sciences de la Terre. 2011. hal-01877569

HAL Id: hal-01877569

https://hal.univ-lorraine.fr/hal-01877569

Submitted on 20 Sep 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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

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

Master2 sol Eaux et Environnement

Laboratoire G2R Géologie et Gestion des Ressources minérales et énergétiques UMR 7566

RAPPORT DE STAGE MASTER 2

Dépollution de sols contaminés par des hydrocarbures aromatiques polycycliques : les minéraux peuvent-ils être des acteurs de dépollution ?

Etudiant

Olivier KOUADIO

Maitre de Stage

Pierre FAURE

REMERCIEMENTS

Mes premiers remerciements vont à l'endroit de mon maitre de stage Pierre Faure (chargé de recherche au CNRS) qui n'a pas hésité un seul instant à m'accepter au sein l'unité de géochimie organique du laboratoire de Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques (G2R). Merci à vous pour la confiance que vous m'avez accorder en me confiant un sujet de stage aussi intéressant, enrichissant et d'intérêt scientifique majeur sur la dépollution des sols contaminés par les HAP qui de plus fait partie intégrante du programme scientifique GISFI. Je tiens à vous témoigner toute ma gratitude pour votre direction, votre disponibilité malgré votre programme très chargé. Travailler avec vous m'a beaucoup enrichi tant au plan scientifique que personnel grâce à votre esprit d'ouverture et surtout à votre capacité mettre en confiance.

Je porte une attention particulière à Coralie qui a facilité mon intégration au sein de l'équipe du laboratoire et pour sa précieuse contribution dans l'accomplissement de mes premières expériences qui ont beaucoup facilité la suite de mon stage.

Que dire d'Oriane qui m'a appris à faire les extractions au ballon et pour sa contribution fondamentale à mes analyses GC-MS (Shimadzu) qu'elle a su conduire avec un enthousiasme inestimable.

Pascale, merci de m'avoir proposé les analyses à la GPC-HPLC qui se sont par la suite avéré d'une très grande utilité dans la compréhension et la synthèse de mes résultats de stage. Tes explications, ta patience et ta disponibilité m'ont permis de comprendre le fonctionnement de la machine et du logiciel.

Merci à Olivia qui m'a aidé à préparer mes standards et mes échantillons pour les passages à la GC-MS (Shimadzu), et à activer le cuivre. Je n'oublie pas ta disponibilité pour indiquer à qui le voulait le positionnement de chaque objet du laboratoire (solvants, standard,…) et aussi la bonne musique et les blagues.

Je tiens à remercier à témoigner toute ma reconnaissance à Raymond Michel, Mohamad, Fatima, Aurélien, Phuc, Yueming, Yann, Seyed, Gilles et Aude pour l'expérience enrichissante et pleine d'intérêt qu'ils (elles) m'ont fait vivre durant ces cinq mois au sein du laboratoire.

Une plage spéciale est consacrée à l'ensemble de mes collègues stagiaires. Je veux parler d'Oussama, Estimée, Claire et Josiane que je félicite pour leur courage et pour le travail accompli.

Merci, merci beaucoup à tous d'avoir répondu présent à chaque fois que je sollicitais l'un d'entre vous pour mes travaux et surtout pour la bonne ambiance et la bonne humeur quotidienne que chacun d'entre vous à su apporter et maintenir rendant ainsi le travail au laboratoire enrichissant et très agréable.

A mes parents, mes frères et sœurs qui tout en étant loin savent être très proche de moi en m'apportant un soutient inébranlable, je dis simplement merci.

SOMMAIRE

PRESENTATION DU LABORATOIRE D'ACCUEIL 1

I / INTRODUCTION 2

II / LES INTERACTIONS CAP - PHASES MINERALES EN CONTEXTE D'OXYDATION A L'AIR 4

II.1 / Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) 4

II.2 / Les composés aromatiques polycycliques (CAP) 5

II.3 / Influence des phases minérales sur les CAP en contexte d'oxydation à l'air 5

II.4 / Objectif du travail de Master 6

III / LES METHODES ET TECHNIQUES D'ANALYSES UTILISEES 7

III.1 / Les échantillons utilisés 7

III.2 / Mesure du CO2 9

III.3 / L'isolation de la matière organique extractible (MOE) 10

III.4 / Analyse des extraits organiques par micro-spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier. 10

III.5 / Analyse des phases organiques par la Chromatographie sur Gel Perméable (GPC) - Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) 11

III.6 / Analyse des extraits organiques par le couplage de chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse (GC-MS) 12

IV / RESULTATS 13

IV.1 / Minéralisation 13

IV.2 / Bilan de masse sur la matière organique extractible (MOE) au solvant 14

IV.3 / Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF) 15

IV.4 / Analyses moléculaires 17

V / DISCUSSION - CONCLUSION 21

V.1 / Matrices dopées 21

V.2 / Matrices mélangées 22

V.3 / Effets des Matrices 23

VI / BIBLIOGRAPHIE 24

ANNEXES 26

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Photographies d'un anthroposol prises sur le site de l'ancienne cokerie de Homécourt (Biache, 2010) 2

Figure 2 : Nom et formule développée des 16 HAP considérés comme polluants prioritaires par l'US-EPA . 4

Figure 3 : Organigramme présentant la préparation des échantillons et les analyses effectuées sur la terre ou les extraits de terre de Homécourt et de Neuves Maisons. 8

Figure 4 : Production de CO_2 mesurée après 5 mois d'oxydation à 60°C et 100°C pour les matrices minérales (Sab : sable de Fontainebleau, G : goethite, Sm : smectite de Géorgie) dopées par les différents extraits issus des terres de cokerie de Neuves-Maisons (NM) et de Homécourt (H). 13

Figure 5 : Production de CO_2 mesurée après 5 mois d'oxydation à 60°C et 100°C pour les différentes terres de cokerie de Homécourt (H) et de Neuves Maisons (NM) brutes, mélangées avec les matrices minérales (G : goethite, Sm : smectite de Géorgie) ou préalablement extraites puis re-dopées avec leur propre extrait (Res). 14

Figure 6 : Pourcentage de dégradation de la MOE (% de MOE initial) déduit du bilan de masse après 5 mois d'oxydation à 60°C et 100°C pour les matrices minérales (Sab : sable de Fontainebleau, G : goethite, Sm : smectite de Géorgie) dopées par les différents extraits issus des terres de cokerie de Neuves-Maisons (NM) et de Homécourt (H). 14

Figure 7 : Pourcentage de dégradation de la MOE déduit du bilan de masse après 5 mois d'oxydation à 60°C et 100°C pour les différentes terres de cokerie de Homécourt (H) et de Neuves Maisons (NM) mélangées avec les matrices minérales (G : goethite, Sm : smectite de Géorgie) ou préalablement extraites puis re-dopées avec leur propre extrait (Res). 15

Figure 8 : Exemple de spectres infrarouges obtenus pour les terres brutes de Homécourt (H Brt) et Neuves Maisons (NM Brt) 16

Figure 9 : Rapport de la sommes des aires de bandes aromatiques (νCH_{aro} et $\nu C=C$), aliphatiques (νCH_{ali}) et oxygénées ($\nu C=O$) sur la somme des aires des spectres infra rouge obtenus après 5 mois d'oxydation à 100°C pour les matrices minérales (Sab : sable de Fontainebleau, G : goethite, Sm : smectite de Géorgie) dopées par les différents extraits issus des terres de cokerie de Neuves-Maisons (NM) et de Homécourt (H). 16

Figure 10 : Rapport de la sommes des aires de bandes aromatiques (νCH_{aro} et $\nu C=C$), aliphatiques (νCH_{ali}) et oxygénées ($\nu C=O$) sur la somme des aires déduit des spectres infra rouge obtenus après 5 mois d'oxydation à 100°C pour les différentes terres de cokerie de Homécourt (H) et de Neuves Maisons (NM) mélangées avec les matrices minérales (G : goethite, Sm : smectite de Géorgie) ou préalablement extraites puis redopées avec leur propre extrait (Res) 17

Figure 11 : Chromatogrammes des extraits organiques obtenus par GPC-HPLC avec détection FLD (longueur d'onde d'excitation 400 nm) initial des extraits issus des terres de cokerie de Neuves-Maisons et de Homécourt. 18

Figure 12 : Intensité relative des 4 pics pour les extraits organiques obtenus par GPC-HPLC avec détection FLD (longueur d'onde d'excitation 400 nm) initial et après 5 mois d'oxydation à 60°C et 100°C pour les matrices minérales (Sab : sable de Fontainebleau, G : goethite, Sm : smectite de Géorgie) dopées par les différents extraits issus des terres de cokerie de Neuves-Maisons (NM) et de Homécourt (H) 18

Figure 13 : Intensité relative des 4 pics pour les extraits organiques obtenus par GPC-HPLC avec détection FLD (longueur d'onde d'excitation 400 nm) initial et après 5 mois d'oxydation à 60°C et 100°C pour

les différentes terres de cokerie de Homécourt (H) et de Neuves Maisons (NM) mélangées avec les matrices minérales (G : goethite, Sm : smectite de Géorgie) ou préalablement extraites puis re-dopées avec leur propre extrait (Res). *19*

Figure 16 : Bilan carbone après 5 mois d'oxydation à 100°C (phase gazeuse – phase extractible – phases non-extractible) pour les matrices minérales (Sab : sable de Fontainebleau, G : goethite, Sm : smectite de Géorgie) dopées par les différents extraits issus des terres de cokerie de Neuves-Maisons (NM) et de Homécourt (H) *22*

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Différentes modalités pour les expériences sur matrices dopées par des extraits organiques de cokerie *9*

Tableau 2 : Différentes modalités pour les expériences sur matrices dopées par des terres de cokerie *9*

Tableau 3 : Abréviations utilisés dans le travail *9*

Tableau 4 : Quantité des 16 HAP réglementaires (EPA), de 5 PAC-O et valeur du rapport LMW/HMW dans les extraits organiques initiaux et après 5 mois d'oxydation à 100°C pour les matrices minérales (Sab : sable de Fontainebleau, G : goethite, Sm : smectite de Géorgie) dopées par les différents extraits issus des terres de cokerie de Neuves-Maisons (NM) et de Homécourt (H) *20*

Tableau 5 : Quantité des 16 HAP réglementaires (EPA), de 5 PAC-O et valeur du rapport LMW/HMW dans les extraits organiques initiaux et après 5 mois d'oxydation à 60°C et 100°C pour les différentes terres de cokerie de Homécourt (H) et de Neuves Maisons (NM) mélangées avec les matrices minérales (G : goethite, Sm : smectite de Géorgie) ou préalablement extraites puis re-dopées avec leur propre extrait (Res) *21*

PRESENTATION DU LABORATOIRE D'ACCUEIL

Le laboratoire du G2R (Géologie et Gestion des Ressources minérales et Energétiques)

Situé au sein de l'université Henri Poincaré de Nancy, l'UMR (Unité Mixte de Recherche) 7566 G2R (Géologie et gestion des ressources minérales et énergétiques) a été créée le 1erJanvier1997. Le laboratoire G2R dirigé par Mr Jacques PIRONON est une unité mixte de recherche qui associe l'université de Lorraine, le CNRS et le CREGU. Il collabore avec environ 60 laboratoires universitaires français et étrangers ainsi qu'avec l'industrie (COGEMA, CEA, BRGM, TOTAL ANDRA…). Il regroupe 19 Enseignants-Chercheurs (14 UHP, 1 Univ.Metz, 2 IUFM, 2 >INPL), 9 Chercheurs CNRS (dont Mr Pierre Faure mon maitre de stage) ,1 CREGU, 12 Ingénieurs et Techniciens et plus de 25 Doctorants.

Les activités de recherche du laboratoire s'organisent autour de deux grands axes faisant appel aux ressources de l'analyse, de l'approche expérimentale et de la modélisation :

- *Géologie des ressources minérales (uranium, or, métaux rares…) et pétrolières (hydrocarbures liquides et gazeux…)*

Les compétences de l'unité et les travaux effectués concernent (i) l'environnement géologique des ressources (bassins sédimentaires, socle cristallin) sous tous leurs aspects (minéralogique, pétrographique, géochimique, structural, géodynamique) et (ii) les gisements (conditions physico-chimiques et mécanismes de formation).

- *Gestion de l'aval de ces ressources (stockage des gaz et des déchets nucléaires, environnement)*

Différents domaines sont abordés avec des outils et approches similaires. Ils concernent par exemple le comportement des polluants inorganiques et organiques (sédiments de rivières, boues d'épuration, qualité des eaux autour de sites miniers…), le comportement des barrières naturelles et ouvragées pour le stockage des déchets (site de Bure pour l'Andra et Mol pour le SKC-CEN), les matrices d'inertage et les analogues naturels, et le stockage géologique des gaz acides et à effet de serre.

Le G2R dispose une grande variété d'équipements et de moyens d'analyse : Microsonde Raman, Ablation laser - spectrométrie d'émission optique, Autoclaves pour expérimentation à T et P variables, Analyses d'échantillons organiques (couplages GC-MS, Py-GC-MS, µQTOF, HPLC…)

Contacts du laboratoire

Adresse : Domaine scientifique Victor Grignard, Entrée 3B BP 239 • F-54506 Vandœuvre lès Nancy

Téléphone : +33(0)3 83 68 47 04

Fax : +33(0)3 83 68 47 01

Source des informations : http://www.inpl-nancy.fr/francais/rechvalo/r_labos/rp_g2r.php

I / INTRODUCTION

Les 19 et 20ième siècles ont vu le développement et l'intensification d'importantes activités industrielles. Aujourd'hui, nombre de ces sites industriels ont fermé et ont laissé des sols contaminés par des pollutions d'origines diverses. Ils portent le nom de « friches industriels ». Le site BASIAL qui dresse l'inventaire historique des sites industriels et des activités de service en France, dénombre un peu plus de 180 000 sites et sols pollués sur l'ensemble du territoire Français dont 5424 dans le département de Meurthe-et-Moselle (54). L'analyse d'échantillons provenant des friches industriels permet d'identifier des polluants organiques, métalliques ou mixtes c'est-à-dire organométalliques. Les friches industrielles d'Homécourt et de Neuves Maisons situés au Nord-est de la France n'échappent pas à ce triste constat. En effet ces deux sites ont abrité des activités d'exploitation du charbon avec production de coke, de goudron de houille qui a eu un impact négatif sur les différentes structures et propriétés des sols. Ces sols fortement anthropisés, sont décrit comme des anthroposols (figure 1). Les matériaux (goudron de houille, résidus de cokéfaction et dans une moindre mesure le charbon) sont les principales sources de polluants organiques et plus principalement des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques ou HAP (Biache, 2010).

Figure 1 : Photographies d'un anthroposol prises sur le site de l'ancienne cokerie de Homécourt (Biache, 2010)

Dans le but de réduire les teneurs des contaminants organiques et principalement des HAP, plusieurs techniques de dépollutions industrielles sont utilisées :

- La désorption thermique, consiste à chauffer les terres contaminées de 250 à 600°C pour provoquer la volatilisation des contaminants organiques (Oppelt, 1986). Ainsi après traitement, une diminution des teneurs en polluants est observée mais celle-ci ne semble pas due uniquement à la volatilisation des composés comme il est généralement admis, mais également à une condensation amenant à la formation de composés organiques de plus hauts poids moléculaires (Biache et al., 2008).
- Les traitements par oxydation chimique *in situ* (ISCO) consiste à dégrader des polluants organiques (réducteur) en leur ajoutant un oxydant. Cette oxydation entraîne la destruction des polluants. Les oxydants utilisés peuvent être de l'ozone, du persulfate de sodium, du permanganate de potassium ou de sodium, du peroxyde d'hydrogène éventuellement catalysé au Fe^{II} et alors appelé réactif de Fenton. Ce type de traitement est particulièrement bien adapté au traitement des eaux de nappe (Huan et al., 2009).
- Les techniques de bioremédiations sont également envisagées mais restent encore peu utilisées notamment sur le territoire français. Elles consistent à utiliser les organismes vivants afin de (i) stimuler la dégradation des polluants organiques, (ii) hyper-accumuler les contaminants métalliques ou bien de (iii) stabiliser le milieu afin de limiter l'exportation potentiel des contaminants vers l'environnement (Alexander, 1999; Lundstedt, 2003; Bamforth and Singleton, 2005; Johnsen *et al.*, 2005). Parmi ces techniques de

bioremédiations, la phytoremédiation utilise les plantes et les microorganismes qui leur sont associés pour traiter différentes contaminations (micro-polluants organiques et éléments traces métalliques) (Alkorta and Garbisu, 2001; Corgié *et al.*, 2003; Joner and Leyval, 2003a; Joner and Leyval, 2003b).

- L'atténuation naturelle est quand à elle définie comme étant *« l'ensemble des processus (la dispersion, la dilution, la volatilisation, l'adsorption, les mécanismes de stabilisation ou de destruction des polluants, qu'ils soient physiques, chimiques ou biologiques) se produisant naturellement dans les sols et les eaux souterraines, sans intervention humaine, visant à réduire la masse, la toxicité, la mobilité, le volume ou la concentration des contaminants dans ces milieux »* (USEPA, 1999).

D'autres techniques de traitement de sols industrielles pourraient être envisagées notamment en utilisant la présence de phase minérale réactive. En effet, la forte réactivité de certaines phases minérales (argiles, carbonates de calcium, oxydes de fer…) peut permettre de catalyser la dégradation ou la stabilisation de contaminations organiques notamment en contexte d'oxydation basse température (Faure et al. 2000). Des travaux récents ont en effet démontré que l'oxydation basse température d'un contaminant modèle (fluoranthène) était fortement transformé par la présence de carbonate de calcium et surtout de smectite (formation de composés oxygénés et phénomène de condensation) et stabilisé (formation d'un résidu organique solide non extractible) (Ghilsain et al., 2010). Il est donc essentiel de poursuivre dans cette voie en travaillant cette fois-ci, non plus sur des composés modèles, mais sur des échantillons réels prenant en compte la grande complexité de la composition des matrices organiques des sols de cokerie.

Ce stage vise donc d'évaluer l'efficacité de différentes phases minérales en contexte d'oxydation basse température pour dégrader (ou stabiliser) des contaminations organiques issues de terres de cokerie. Pour cela, des expériences d'oxydation à l'air ont été réalisées pendant 5 mois à deux températures (60° et 100°C), au laboratoire sur différentes matrices minérales soit :

- contaminées uniquement par les extraits organiques issus de terre de cokerie (Homécourt et Neuves Maisons) ;
- mélangées directement avec les terres associant l'extrait organique, la fraction organique non extractible et la fraction minérale de la terre.

Ces oxydations « basse température » visent à simuler la voie chimique d'une atténuation naturelle de ces terres de façon accélérée. La voie biologique n'est pas considérée dans le cadre de ce travail même si elle joue un rôle important dans la cadre de l'atténuation naturelle. L'association de la composante biologique et des phases minérales réactives est actuellement en test dans le cadre d'un autre projet de recherche.

Ce travail de stage qui fait partie intégrante du programme scientifique Gisfi (Annexe I) a impliqué l'utilisation de méthodes de caractérisation de géochimie organique : isolation des extraits organiques et analyse moléculaire quantitative des contaminants organiques par le couplage de chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse, caractérisation structurale des extraits organiques par micro-spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), mesure de la distribution moléculaire par GPC-HPLC (perméation de gel) et mesure du TOC dans les solides.

Ce mémoire s'articule en trois parties. Dans un premier temps, une synthèse des informations bibliographiques sur les contaminants organiques typiques des terres de cokerie (HAP-CAP) et leur comportement en présence de phases minérales sera présentée. Ensuite les méthodes expérimentales et les techniques analytiques utilisées dans le cadre de ce travail expérimental seront brièvement présentées. Enfin les résultats expérimentaux seront détaillés et discutés pour conclure et dresser des perspectives.

II / LES INTERACTIONS CAP - PHASES MINERALES EN CONTEXTE D'OXYDATION A L'AIR

II.1 / Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

II.1.1 / Définition

Les HAP ou hydrocarbures aromatiques polycycliques sont des molécules constituées d'au moins deux noyaux benzéniques fusionnés uniquement composées d'atomes de carbone et d'hydrogène. Il en existe des centaines, mais parmi eux, seules seize reconnus pour leurs propriétés toxiques, cancérigènes et pour certains, mutagènes figurent sur la liste des polluants prioritaires de l'US-EPA (United States Environmental Protection Agency) (Figure 2).

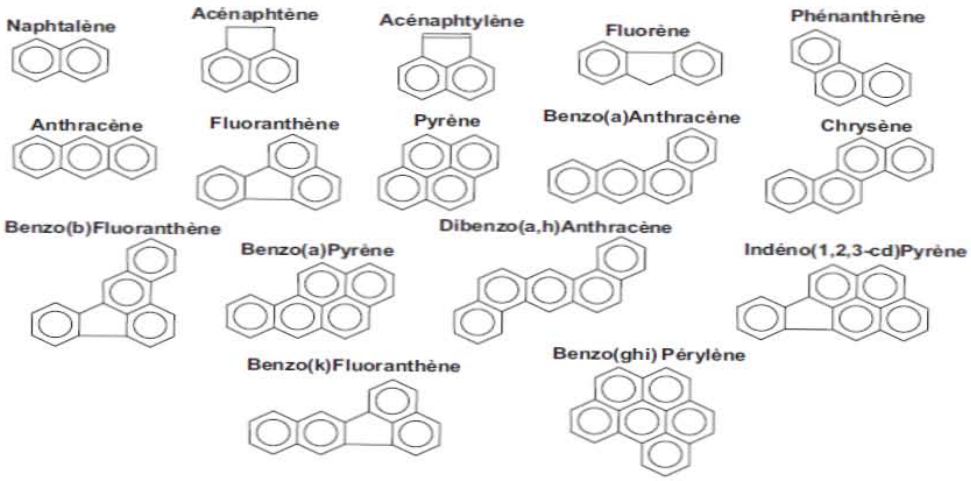

Figure 2 : Nom et formule développée des 16 HAP considérés comme polluants prioritaires par l'US-EPA

II.1.2 / Origine

Trois processus sont connus comme étant à l'origine de la formation de HAP : les processus biogéniques, les processus diagénétiques, les processus pyrolytiques (réactions de combustion) (Tolosa et al., 1996).

- Les HAP d'origine naturelle sont synthétisés par certaines plantes (origine biogénique) ou par des activités des microorganismes.
- Les HAP anthropiques d'origine pétrolière (nommés HAP fossiles) correspondent aux HAP provenant des pétroles bruts et de leurs produits dérivés (essence, fioul, lubrifiant, bitume) obtenus par distillation dans les raffineries. Dans une acceptation plus large du terme d'«origine pétrolière», nous inclurons tous les HAP issus de matières organiques fossiles incluant ainsi le charbon qui est une matière organique fossile issue de transformations diagénétiques de matières organiques continentales initialement riches en structures aromatiques.
- Les HAP d'origine pyrolytique sont produits par la combustion incomplète de toute matière organique à haute température (biomasse, charbon, pétrole, etc.) (Menzie et al., 1992). Ces HAP de combustion sont pour une grande part, émis dans l'atmosphère et engendrent une pollution diffuse de l'atmosphère, des sédiments aquatiques et des sols.

II.1.3 / Propriétés

Les HAP sont des composés hydrophobes. Leur hydrophobicité augmente avec le nombre de cycles alors que leur solubilité et leur volatilité diminuent (Annexe II). L'hydrophobicité est quantifiée grâce au coefficient de partage entre l'octanol et l'eau (Kow). Ce coefficient est un bon indicateur de la capacité d'un polluant à s'adsorber sur des surfaces hydrophobes. Excepté pour les composés les plus légers (2 et 3 noyaux), la

solubilité et la volatilité des HAP sont très faibles, impliquant la forte tendance des HAP à persister dans les sols et les eaux par adsorption sur des cibles hydrophobes telles que la matière organiques. Le caractère lipophile (forte affinité pour les lipides) des HAP est un motif de transfert vers les organismes vivants, induisant une bioaccumulation importante au niveau des tissus adipeux. Ceci implique des risques de bioconcentration tout au long de la chaîne alimentaire jusqu'à l'homme.

II.2 / Les composés aromatiques polycycliques (CAP)

II.2.1 / Définition

Les CAP sont des composés constitués d'au moins deux noyaux aromatiques mais à la différence des HAP, ils contiennent des hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote ou le soufre dans le cycle ou aux cycles.

II.2.2 / Origine

Les CAP peuvent être initialement présents dans la contamination organique (ex. goudron de houille) mais peuvent être également produit par l'oxydation de HAP lors des processus d'oxydation ou de biodégradations partielles. L'anthracène peut, par exemple, être oxydé en anthraquinone par le HNO_3, ou en présence de NO_2, un dérivé nitré par substitution de l'hydrogène. (Höner, 2001).

II.2.3 / Propriétés

Les CAP sont beaucoup plus soluble dans l'eau que les HAP correspondant (Hartnik et al., 2007). Ainsi, par exemple, l'indène (HAP) a une solubilité dans l'eau de 300 mg / L, alors que celle de son analogique azoté, l'indole (CAP) est de 3000 mg / L. La solubilité qui dépend du poids moléculaire de la molécule considérée, dépend également du type et de la position de l'hétéroatome accolé au cycle benzénique. En règle générale, pour des concentrations similaires, il semble que la séquence de solubilité entre des analogues chimiques (même structure moléculaire) soit CAP-N > CAP-O > CAP-S. C'est le cas du benzo[b]furane (CAP oxygéné) et de son équivalent soufré benzo[b]thiophène de solubilités respectives de 224 et 160 mg/l.

Par ailleurs, tout comme les HAP, la toxicité augmente avec le nombre de cycles condensés (Sagner et al. 2006).

II.3 / Influence des phases minérales sur les CAP en contexte d'oxydation à l'air

II.3.1 / Influences des phases minérales sur la matière organiques

Selon les travaux de Grim (1947), les minéraux argileux concentrent les constituants argileux par adsorption dans leurs feuillets. L'effet de la rétention de la phase minérale est fonction du type de matière organique (Espitalié et *al*., 1984).

Il semble que la rétention s'exprime mieux pour une matière organique peu mature et d'origine terrestre, riche en composés hétéro atomiques, ce qui lui confère un caractère plus polaire impliquant des associations organo-argileuses plus fortes. L'influence du pourcentage de carbone organique total a été étudiée par Dembicki (1992). Il semble que l'efficacité de la matrice minérale diminue quand le contenu en carbone organique total augmente, par « empoisonnement » des sites d'adsorption.

Il existe deux types de catalyses associées à deux types de sites acides différents dans les minéraux argileux. Ces deux types de catalyse ont été particulièrement étudiés par Theng (1974) et Johns (1979) :

- Les sites acides de Lewis agissent comme des sites accepteurs d'électrons. Ils oxydent des composés organiques variés, activent la polarisation des monomères et forment des complexes de transfert de charge avec des molécules organiques.

- La seconde source catalytique des minéraux argileux est liée à leurs attributs structuraux. Les argiles à cations échangeables agissent comme de forts acides de Bronsted, l'acidité provenant de la dissociation des molécules d'eau interfolliaires du fait de la polarisation exercée par les cations échangeables.

Une autre catégorie de phase minérale particulièrement réactive correspond aux oxyhydroxydes de fer. De couleur brun jaune, la goethite est l'un des oxyhydroxydes de fer les plus fréquemment rencontré dans les sols (Schwertmann, 1989). Par sa forte réactivité et ses grandes capacités de sorption, la goethite joue un rôle clé dans le contrôle du transport des contaminants dans les eaux superficielles et souterraines (Prélot et al., 2003).

II.3.2 / Influence des phases minérales sur les hydrocarbures en contexte d'oxydation à l'air

Afin d'étudier l'influence des minéraux sur les hydrocarbures, des oxydations expérimentales à l'air ont été réalisé sur des composés modèles (n-alcanes) en présence de trois phases minérales fréquemment rencontrées dans les sols: calcite, illite, smectite. Les résultats de ces travaux expérimentaux sur des n-alcanes ont révélé l'aptitude des minéraux argileux à favoriser l'oxydation de composés stables Ces travaux montrent également que l'oxydation à l'air de chaînes aliphatiques conduit à une diminution progressive des poids moléculaires des composés initiaux et peut mener vers une minéralisation très importante (voire totale) des contaminants sur le long terme (Faure et Landais, 2000, Faure et al., 2010).

Plus récemment, des travaux similaires (oxydation expérimentale) ont été réalisé avec un hydrocarbure aromatique polycyclique modèle, le fluoranthène (HAP de 4 cycles abondant dans les systèmes naturels pollués par l'utilisation du charbon industrielle) en présence de trois phases minérales : sable, calcaire et smectite pendant 180 jours (environs 6 mois). Aucun produit de réaction n'a été détecté pour le fluoranthène pure. En revanche, à partir de deux mois d'oxydation, des produits de réaction de poids moléculaire plus élevé que celui du fluoranthène pure apparaissent comme $C_{32}H_{18}$ (m/z 402) et $C_{32}H_{18}O$ (m/z 418). L'oxydation du fluoranthène en présence de phases minérales conduit donc à la formation de composés de haut poids moléculaire (Ghislain et al., 2010).

II.4 / Objectif du travail de Master

L'objectif de ce master sera d'évaluer l'influence de phases minérales fréquemment rencontrées dans les sols, sur le devenir de contaminations organiques (CAP) héritées d'activités de cokerie. Pour cela nous avons sélectionné deux phases minérales, la goethite et la smectite réputées être très réactives et fréquemment rencontrés dans les sols. Du sable de fontainebleau servira de référence.

Ce travail comportera deux volets :

- **Matrices dopées** : Un système simplifié en prenant uniquement la fraction organique extractible au solvant (MOE) pour doper les phases minérales. Ce qui reste toutefois nettement plus représentatif que travailler sur composés modèles. Première étape de prise en compte de la complexité de ces terres polluées. Cette étape d'extraction préalable et de dopage peut avoir une influence notable sur la disponibilité des polluants et donc leur réactivité.

- **Matrices mélangées** : Des terres brutes (non modifiées excepté les étapes de lyophilisation et de broyage-tamisage) mélangées avec les phases minérales sélectionnées. Cette deuxième modalité permet de prendre en compte la fraction organique non extractible au solvant (kérogène) et les phases minérales déjà

présentes dans la terre. Par ailleurs, cette modalité (mélange physique de terre et de matrice minérale) n'affecte pas (ou peu) la disponibilité initiale des contaminants. Néanmoins, pour évaluer l'influence d'une extraction au solvant sur la disponibilité des contaminants (et faire le lien avec les matrices dopées), une modalité complémentaire a été réalisée en effectuant une séquence extraction / ré-dopage d'une terre afin de la comparer avec une terre brute.

Ces matrices dopées ou mélangés seront oxydées à l'air à deux températures : 60°C et 100°C. Les expériences réalisées à 100°C ont pour objectif d'accélérer les mécanismes de transformations sans toutefois impliquer d'autres mécanismes qui n'auraient pas lieu à températures naturelles. Toutefois, pour s'assurer de ce fait, nous avons également réalisé des expériences à 60°C afin d'avoir un intermédiaire entre des expériences accélérées (100°C) et des évolutions naturelles qu'il n'est pas envisageable de suivre dans le cadre d'un master, les transformations étant trop lentes.

Pour mieux contraindre les transformations des produits organiques, nous avons étudié les trois compartiments qui peuvent être affectés : les gaz (en suivant la production de CO_2), la fraction organiques extractible (incluant les composés organiques prioritaires : 16 HAP) et la fraction organique insoluble (en la quantifiant par le biais du TOC pour les matrices dopées).

La fraction extractible a fait l'objet d'un panel analytique permettant de l'aborder à l'échelle moléculaire (GPC-HPLC et GCMS) et à l'échelle structurale (IRTF).

III / LES METHODES ET TECHNIQUES D'ANALYSES UTILISEES

III.1 / Les échantillons utilisés

Au cours de notre travail, nous avons utilisé des échantillons de terre polluée issus de sols de cokeries fournis par le GISFI. Il s'agit des terres de l'ancienne cokerie de Homécourt et de Neuves-Maisons.

Ces terres sont contaminées à la fois par des éléments métalliques et des composés organiques (notamment des HAP). Ils présentent des teneurs particulièrement élevées en plomb et en zinc (Biache, 2010). Ils possèdent évidemment une phase minérale, qui est majoritairement constituée d'oxydes et d'hydroxydes de fers, de carbonates de calcium et de magnésium (Voir photo et tableau en annexe III). Des phases argileuses sont également présentent bien qu'elles ne soient pas majoritaires.

Les phases minérales utilisées sont :

- Du sable de fontainebleau (VWR)
- De la smectite de Géorgie (fournie par le laboratoire Environnement et Minéralurgie)
- De la goethite (fournie par le laboratoire LCPME) - variété d'oxyhydroxyde de fer(III).

Ces matrices minérales ont été préalablement broyées (500µm) et extraites au chloroforme afin d'éliminer toutes traces éventuelles de composés organiques pouvant perturber nos expérimentations.

Le schéma suivant présente la démarche expérimentale et analytique utilisée.

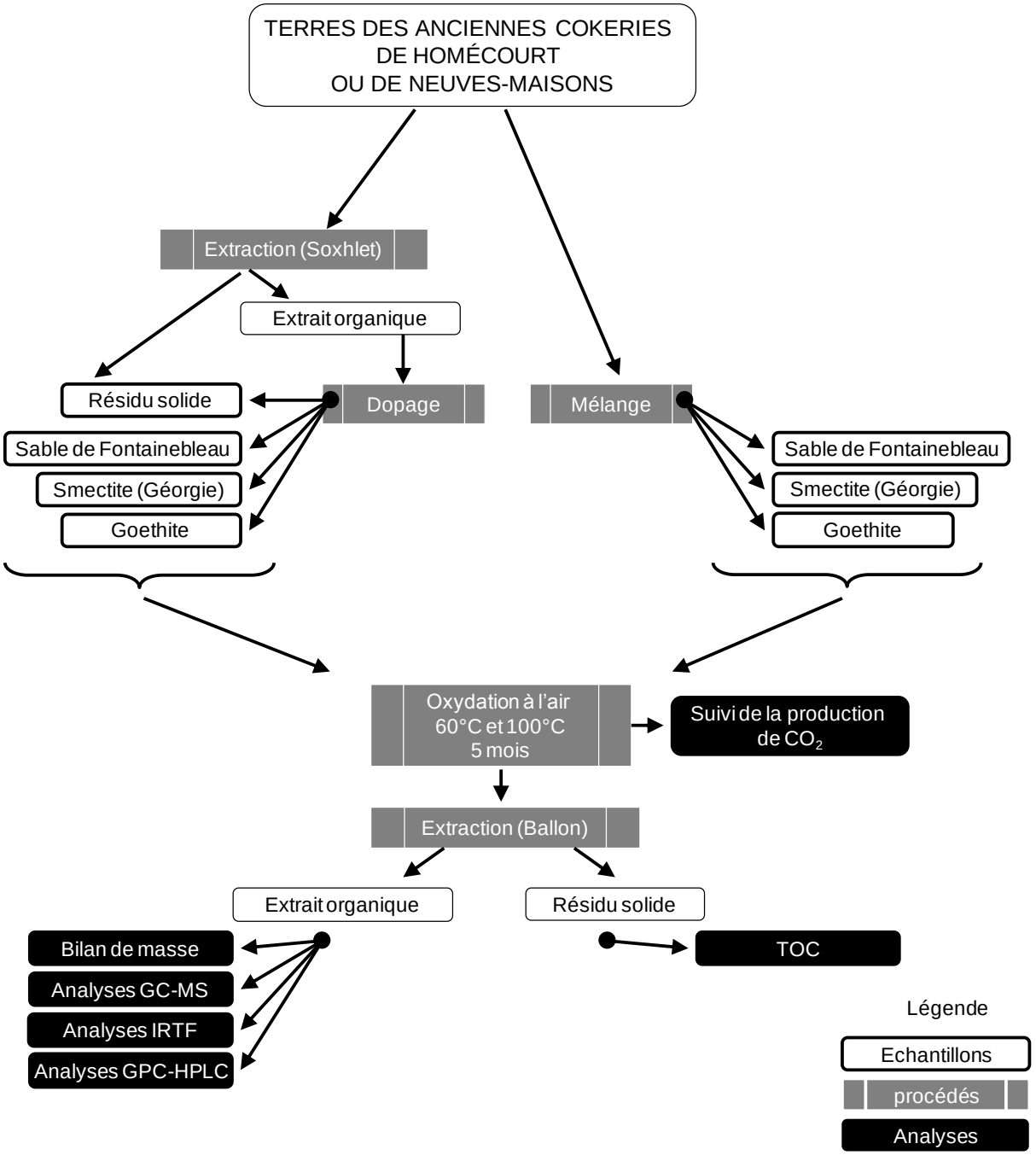

Figure 3 : Organigramme présentant la préparation des échantillons et les analyses effectuées sur la terre ou les extraits de terre de Homécourt et de Neuves Maisons.

Les échantillons de sols provenant des terres de Homécourt et de Neuves-Maisons ont été préalablement lyophilisés puis tamisés (2 mm). Ils ont été ensuite séparés en deux sous-fractions :

- A partir de la première fraction, des extractions au soxhlet (chloroforme) ont été réalisées et ont permit d'obtenir des extraits organiques de Terres d'Homécourt et de Neuves Maisons respectivement concentrés à 2,36 mg/ml et 1,41 mg/ml et des résidus insoluble comportant la matière organique insoluble et les phases minérales.

- La seconde partie a été finement broyée (500 µm) grâce à un broyeur à disque (porphyrisateur). Ce broyage a pour but d'obtenir un échantillon homogène afin de pouvoir ensuite évaluer les effets de différents traitements expérimentaux.

A partir de ces éléments, 70 flacons ont été préparés :

- 15 flacons contenant des extraits de terre de cokerie de Homécourt,
- 15 flacons contenant des extraits de terre de cokerie de Neuves Maisons,
- 20 flacons contenant des terres brutes de cokerie de Homécourt
- 20 flacons contenant des terres brutes de cokerie de Neuves Maisons.

Les flacons ont été préparés suivant les inscriptions du tableau 1

Matrices dopées par les extraits organiques des sols de cokerie (60°C et 100°C - 5 mois)

Modalité	Origine de l'extrait	Quantité d'extrait organique (mg)	Quantité de Matrice (g)
Sable de fontainebleau	Homécourt	47,1	2
	Neuves-Maisons	48,7	2
Goethite	Homécourt	47,1	0,5
	Neuves-Maisons	48,7	0,5
Smectite de Géorgie	Homécourt	47,1	1
	Neuves-Maisons	48,7	1

Tableau 1 : Différentes modalités pour les expériences sur matrices dopées par des extraits organiques de cokerie

Matrices dopées par la terre de cokerie (60°C et 100°C - 5 mois)

Modalité	Origine de la terre	Quantité de terre	Quantité de Matrice (g)
Terre brute	Homécourt	2,5g	/
	Neuves-Maisons	5g	/
Goethite	Homécourt	2,5g	0,5
	Neuves-Maisons	5g	0,5
Smectite de Géorgie	Homécourt	2,5g	1
	Neuves-Maisons	5g	1
Terre pré-extraite puis dopée	Homécourt	47,1 mg	1,3
	Neuves-Maisons	48,7 mg	3,6

Tableau 2 : Différentes modalités pour les expériences sur matrices dopées par des terres de cokerie

Dans le but de faciliter la lecture de ce travail, un tableau des abréviations utilisés vous est présenté (Tableau 2)

Modalité	Codification
Terre de cokerie de Homécourt	H-Brt
Extrait organique issus de la terre de Homécourt	E-H
Terre de Homécourt pré-extraite puis dopée	Res EH
Terre de cokerie de Neuves-Maisons	NM-Brt
Extrait organique issus de la terre de Neuves-Maisons	ENM-Brt
Terre de Neuves-Maisons pré-extraite puis dopée	Res ENM
Sable de Fontainebleau	Sab
Goethite	G
Smectite de Géorgie	Sm

Tableau 3 : Abréviations utilisés dans le travail

III.2 / Mesure du CO2

Le CO_2 généré lors de la dégradation des composés organiques (oxydation abiotique) a été mesuré périodiquement pendant 5 mois. Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'un analyseur infrarouge BINOS 1004 disponible au LIMOS **(**Laboratoire des Interactions Microorganismes-Minéraux- Matière Organique dans les

Sols). Cet appareil permet de déterminer la concentration du CO_2 dans un mélange gazeux par mesure photométrique de l'absorption par le CO_2, d'une radiation spécifique (2325,6 cm^{-1}). La valeur obtenue est en ppmv. Pour convertir cette valeur en concentration (CO_2) en ‰ de carbone organique, il est nécessaire d'effectuer le calcul suivant :

$$\text{Concentration } (CO_2) \text{ (‰ de Corg)} = ((X \times Mm \times V / 22{,}4.103) / Corg) \times F$$

Avec

- X : valeur lue en ppmv
- Mm : masse molaire du carbone : 12 g/mol
- V : volume d'atmosphère dans le flacon
- Corg : carbone organique de l'échantillon (EH = 792,2 g/kg et ENM = 657 g/kg. TH = 100 g/kg et TNM = 72,5 g/kg)
- F : facteur de dilution : 42,86 (déduit du volume de la boucle d'injection).

Les mesures ont été effectuées de la manière suivante : tout d'abord deux fois par mois au démarrage de l'expérience d'oxydation (15ème et 29ème jours) puis une seule fois par mois (50ème, 78ème et 106ème jours) et enfin au 113ème, 148ème, 159ème jours.

Les flacons ont été aérés 1h sous hotte après chaque mesure de CO_2 afin que le manque d'oxygène dans les flacons ne soit pas un facteur limitant à la dégradation des composés organiques.

III.3 / L'isolation de la matière organique extractible (MOE)

III.3.1 / Extraction soxhlet

L'isolation de l'extrait organique des deux terres qui sera utilisé pour doper les matrices, a été réalisée à l'aide d'un extracteur soxhlet en utilisant le chloroforme comme solvant et pendant 24 heures.

III.3.2 / Extraction au ballon

Après avoir réalisé les expériences d'oxydation à l'air pendant 5 mois, les flacons sont retirés de l'étuve puis leur contenu est transvasé dans des ballons de 250 ml auxquels sont ajoutés 100ml de chloroforme pour réaliser l'extraction sur un barreau aimanté. Le ballon est chauffé à 60°C (température voisine de la température d'évaporation du chloroforme) pendant 45 minutes sous agitation.

Le mélange est ensuite filtré et le filtra (matière organique extractible : MOE) est ramené à 20 ml à l'aide d'une fiole jaugée.

- 3ml sont prélevés pour être séchés sous un faible flux d'azote (pour éviter une éventuelle oxydation) et pesés afin de réaliser un bilan de masse. Ces extraits secs seront ensuite utilisés pour réaliser les analyses infrarouges.
- Les 17 ml restant seront utilisés pour effectuer les analyses GC-MS et GPC-HPLC.

III.4 / Analyse des extraits organiques par micro-spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier

Les extraits organiques ont été analyses par spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier au LEM (Le Laboratoire Environnement et Minéralurgie). La spectroscopie infrarouge (parfois désignée comme spectroscopie IR) est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. C'est une spectroscopie d'absorption vibrationnelle qui peut être employée pour étudier la structure de composés organiques (Demirdöven, 2004).

La spectroscopie infrarouge exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets (modes vibratoires). Ces fréquences de résonance sont déterminées par la forme des surfaces d'énergie potentielle, les masses atomiques et par le couplage vibronique associé (Hamm et al, 1998).

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de l'échantillon. L'examen de la lumière transmise indique la quantité d'énergie absorbée à chaque nombre d'onde (Mukamel, 2000). On peut le faire avec un faisceau monochromatique, avec une modification de la longueur d'onde dans le temps, ou en utilisant un instrument à transformée de Fourier afin de mesurer tous nombres d'onde simultanément. On peut alors produire les spectres en absorbance ou en transmittance, et indiquer les longueurs d'ondes d'absorption. L'analyse de ces caractéristiques indique des détails de la structure moléculaire de l'échantillon. Cette technique fonctionne quasiment exclusivement sur les échantillons présentant des liaisons covalentes.

III.5 / Analyse des phases organiques par la Chromatographie sur Gel Perméable (GPC) - Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC)

III.5.1 / Principe de la perméation de gel (GPC-HPLC)

La Chromatographie par perméation de gel (GPC-HPLC) permet la séparation de macromolécules en fonction de leur masse.

Contrairement aux méthodes de chromatographie d'affinité, le principal phénomène physique permettant la séparation des différentes molécules n'est pas basé sur l'affinité chimique avec le support, mais sur la taille des molécules en solution (leur volume hydrodynamique).

Suivant leur taille, les molécules éluées peuvent plus ou moins pénétrer dans les pores de la phase stationnaire, un gel polymère dont sont remplies les colonnes. Ainsi, les molécules les plus petites sont davantage retenues que les plus grosses, d'où un temps de rétention plus long pour les premières que pour les secondes. Chaque colonne possède un domaine de séparation spécifique.

III.5.2 / Colonne et détecteurs HPLC

Le liquide qui constitue la phase mobile (tetrahydrofuran) circule dans le système chromatographique à l'aide d'une ou de plusieurs pompes. Le solvant est dégazé à l'aide d'un dégazeur en ligne afin d'en retirer l'air dissous qui pourrait former des bulles. Celles-ci peuvent gêner la progression du liquide dans les colonnes (mauvais débits) et créer des faux pics ou artéfacts au niveau du détecteur. L'injecteur qui permet de prélever l'échantillon est connecté à la colonne dont la température est régulée (effet Peltier) et permet la séparation. La colonne est suivie d'un détecteur chromatographique (UV, barrette de diode, fluorimètre, réfractomètre...). Un ordinateur complète ce dispositif, pour la commande du système chromatographique, ainsi que l'acquisition et le traitement des données.

A la sortie de colonne, la proportion relative de chacun des constituant peut être mesurée par différents types de détecteurs

- détecteur UV ou à barrette de diodes (DAD) pour les substances chromophores,
- détecteur à fluorescence (FLD) pour les substances fluorescentes,
- détecteur réfractométrique (RID) pour toutes les substances.

Les étapes de mise en œuvre et le FLD utilisé dans ce travail sont décrits en annexe IV:

III.5.3 / Caractéristique de la GPC-HPLC utilisé

Les analyses ont été réalisées sur une colonne pLgel mixed E (Varian) montée sur une chaine HPLC Hewlett Packard équipée d'un dégazeur à vide G1322A Series HP 1100, d'une pompe binaire G1312A HP Series 1100, d'un passeur automatique d'échantillon G1329A HP Series 1200, d'une enceinte à colonne à régulation thermostatique G1316A HP Series 1100, et d'un détecteur DAD G1315A HP Series 1100. Le tout est relié à un ordinateur à l'aide d'une interface, sur lequel est installé le logiciel d'acquisition et de traitement des données Chemstation Rev. B.02.01. L'appareil a été préalablement calibré à l'aide d'un mélange de polymères Easycal

PS-L Polystyrene Kit de chez Varian, permettant un étalonnage de masses allant de 162 à 38600 Da. La calibration permet d'obtenir une distribution des masses de l'échantillon (Figure 16). Les échantillons ont été dilués dans du THF à 1mg.mL-1. Le même solvant a été élué dans le système de chromatographie à un débit de 1mL.min-1. La colonne a été maintenue à une température de 25°C lors des analyses.

III.6 / Analyse des extraits organiques par le couplage de chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse (GC-MS)

III.6.1 / Principe de la GC-MS

La chromatographie en phase gazeuse permet la séparation de différents composés présents dans une solution. La phase mobile est un gaz (le plus souvent H_2 ou He). Le mélange à analyser est introduit dans le circuit gazeux par vaporisation dans une chambre d'injection. La vapeur formée circule dans la colonne capillaire au contact de la phase stationnaire. Les constituants du mélange à séparer se partagent entre le gaz vecteur et la phase stationnaire sur laquelle ils s'adsorbent (Annexe V). La colonne placée dans un four à température programmable, est chauffée progressivement. Le gaz vecteur entraîne progressivement les molécules à séparer en fonction de leur taille et de leur polarité.

Les molécules, partiellement ou entièrement résolues par l'analyse chromatographique, sont amenées dans la source d'ionisation du spectromètre de masse grâce à la ligne de transfert chauffée. Le spectromètre de masse est constitué d'une chambre d'ionisation dans laquelle des filaments génèrent un faisceau d'électrons de 70eV. Ce faisceau va bombarder les molécules permettant en proportion variable soit uniquement leur ionisation ou bien leur fragmentation et ionisation. Les ions sont focalisés, accélérés et passent dans l'analyseur du spectromètre de masse qui est un quadripôle puis détectés par électro-multiplicateur

III.6.2 / Le GCMS-QP 2010 Plus (SHIMADZU CORPORATION)

La calibration de l'appareil ainsi que la méthodologie d'exploitation des résultats est disponible dans le document en annexe VI.

Dans le cadre de ce travail, l'appareil utilisé est un chromatographe Shimadzu QP 2010 Plus avec un injecteur split-splitless. La séparation chromatographique est réalisée avec une colonne capillaire en silice fondue DB-5MS J&W Scientific (d'une longueur de 60m, d'un diamètre de 0.25mm et avec une épaisseur de film de 0.1µm) à phase non polaire (5% phenyl-methylpolysiloxane) selon le programme de température suivant :

- de 70°C à 130°C à 15°C.min-1
- de 130°C à 315°C à 3°C.min-1
- un palier de 15 min à 315°C.

Le gaz vecteur utilisé est l'hélium avec un débit constant de 1,4 mL.min-1.

Le chromatographe est couplé à un spectromètre de masse via une ligne de transfert chauffée à 300°C.

IV / RESULTATS

IV.1 / Minéralisation

Les mesures de CO_2 ont été réalisées pendant 5 mois sur (i) la série de matrices dopées par les extraits organiques issus des terres de Homécourt et de Neuves maisons et (ii) sur les mélanges matrices minérales - terre de cokerie pour les deux températures d'oxydation 60 et à 100°C (annexe VII). La production de CO_2 cumulée après 5 mois d'expérience est présentée pour les matrices dopées ou mélangées aux terres dans la figure 4 et 5 respectivement. Les courbes de productions de CO_2 au cours du temps sont fournies en annexe 3.

IV.1.1 / Matrices dopées par les extraits organiques de Homécourt et de Neuves Maisons et oxydées à 60°C et à 100°C

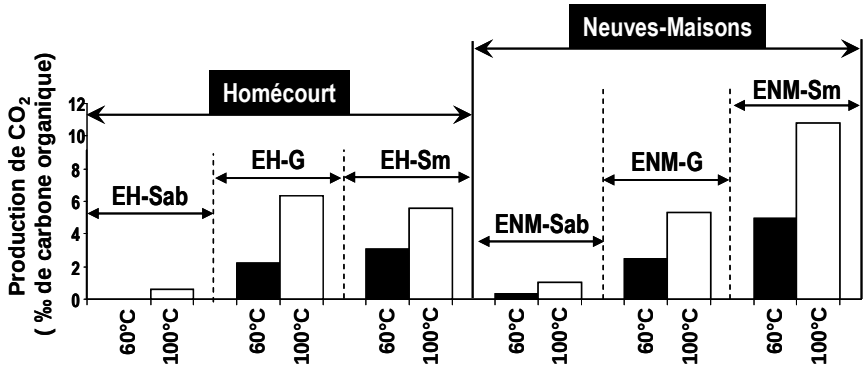

Figure 4 : Production de CO_2 mesurée après 5 mois d'oxydation à 60°C et 100°C pour les matrices minérales (Sab : sable de Fontainebleau, G : goethite, Sm : smectite de Géorgie) dopées par les différents extraits issus des terres de cokerie de Neuves-Maisons (NM) et de Homécourt (H).

Les valeurs de production de CO_2, quelles soient les modalités restent relativement limitées (maximum 1,1% du carbone organique initial)

Influence de la température : La production de CO_2 est toujours plus importante pour les expériences réalisées à 100°C qu'à 60°C.

Influence de la nature du dopant : L'intensité de la minéralisation est plus élevée pour les matrices dopées par les extraits organiques issus de Neuves-Maisons que pour celles dopées par les extraits organiques issus d'Homécourt excepté la goethite pour laquelle il n'y a pas de différences notables.

Influence des phases minérales : Quelle que soit la nature du dopant (extrait organique de Homécourt ou Neuves-Maisons), la production de CO_2 est minimum dans le cas du sable de Fontainebleau aussi bien à 60°C qu'à 100°C. Les deux autres phases ne semblent pas réagir de façon similaire suivant la nature du dopant. Pour Homécourt, la goethite (G) semble favoriser la production de CO_2 alors que pour Neuves-Maisons, c'est la smectite qui semble plus efficace.

IV.1.2 / Matrices mélangées avec les terres brutes de Homécourt et de Neuves Maisons et oxydées à 60°C et à 100°C

Les valeurs de production de CO_2, pour les modalités terres brutes ou mélangées restent relativement limitées (maximum 0,6% du carbone organique initial). En revanche, l'étape de pré-extraction favorise une production plus élevée de CO_2 (3,8% du carbone organique initial pour la terre de Neuves-Maisons).

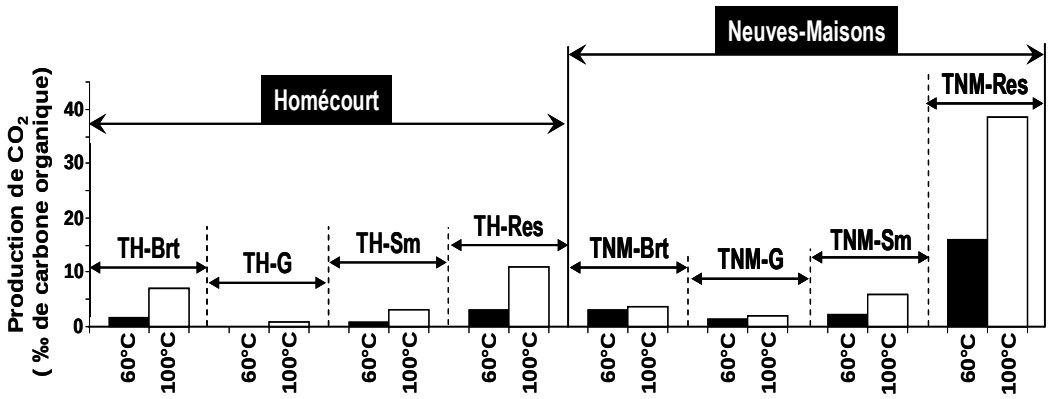

Figure 5 : Production de CO_2 mesurée après 5 mois d'oxydation à 60°C et 100°C pour les différentes terres de cokerie de Homécourt (H) et de Neuves Maisons (NM) brutes, mélangées avec les matrices minérales (G : goethite, Sm : smectite de Géorgie) ou préalablement extraites puis ré-dopées avec leur propre extrait (Res).

Influence de la température : La production de CO_2 est toujours plus importante pour les expériences réalisées à 100°C qu'à 60°C.

Influence de la nature de la terre: L'intensité de la minéralisation est plus élevée pour la terre brute de Homécourt que celle de Neuves Maisons. En revanche, la production de CO_2 est systématiquement plus élevée pour les matrices mélangées à la terre de Neuves maisons que pour celle de Homécourt.

Influence des phases minérales : la smectite et la goethite semblent réagir de façons similaire quelque soit la terre utilisée pour le mélange. Toutefois, pour les deux terres, la goethite (G) semble impliquer une production de CO_2 plus faible que la smectite.

Influence du résidu d'extraction (disponibilité) : Quelle que soit la nature de la terre, la pré-extraction favorise une augmentation systématique de la production de CO_2.

IV.2 / Bilan de masse sur la matière organique extractible (MOE) au solvant

IV.2.1 / Matrices dopées par les extraits organiques de Homécourt et de Neuves Maisons et oxydées à 60°C et à 100°C

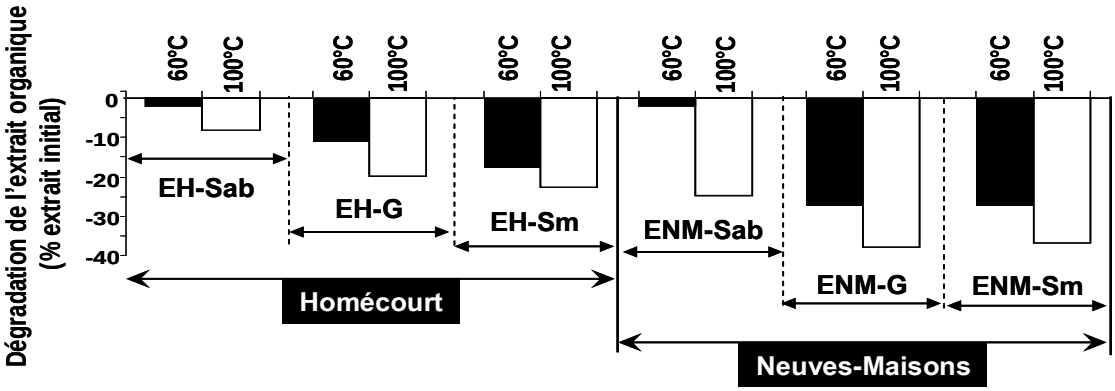

Figure 6 : Pourcentage de dégradation de la MOE (% de MOE initial) déduit du bilan de masse après 5 mois d'oxydation à 60°C et 100°C pour les matrices minérales (Sab : sable de Fontainebleau, G : goethite, Sm : smectite de Géorgie) dopées par les différents extraits issus des terres de cokerie de Neuves-Maisons (NM) et de Homécourt (H).

Influence de la température : La dégradation est toujours plus importante pour les expériences réalisées à 100°C qu'à 60°C.

Influence de la nature du dopant : les matrices dopées par les extraits organiques issus de Neuves-Maisons engendrent une dégradation plus importante que celles dopées par Homécourt

Influence des phases minérales : le sable de fontainebleau provoque une dégradation moins importante que la goethite et la smectite aussi bien pour les extraits organiques de Homécourt que de Neuves Maisons. Ces deux phases minérales semblent avoir une intensité de dégradation assez proche quelle que soit l'origine du dopant utilisé. Ainsi, pour Homécourt à 100°C, la smectite semble légèrement plus efficace que la goethite avec des intensités de dégradation respectives de 22,6% et 19,8%.Pour Neuves Maisons, la dégradation favorisée par ces deux phases minérales est voisine de 37%.

IV.2.2 / Matrices mélangées avec les terres de Homécourt et de Neuves Maisons et oxydées à 60°C et à 100°C

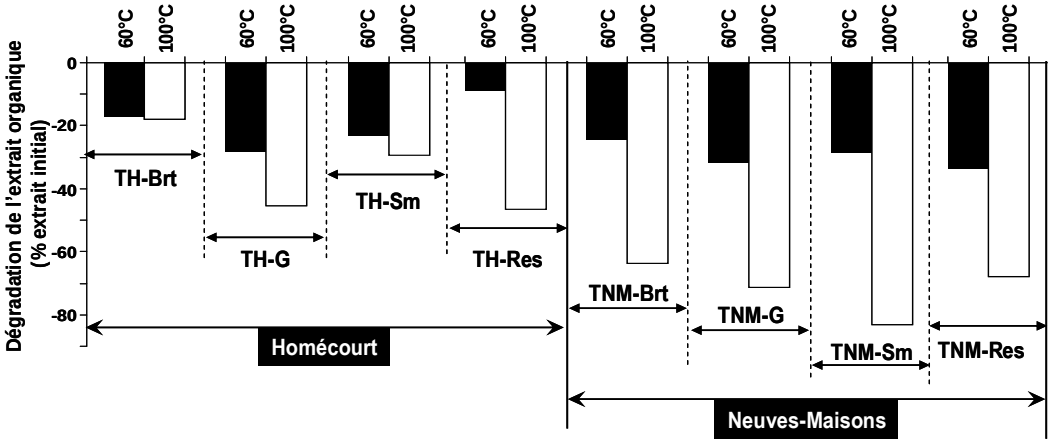

Figure 7 : Pourcentage de dégradation de la MOE déduit du bilan de masse après 5 mois d'oxydation à 60°C et 100°C pour les différentes terres de cokerie de Homécourt (H) et de Neuves Maisons (NM) mélangées avec les matrices minérales (G : goethite, Sm : smectite de Géorgie) ou préalablement extraites puis ré-dopées avec leur propre extrait (Res).

Influence de la température : La dégradation est toujours plus importante pour les expériences réalisées à 100°C qu'à 60°C.

Influence de la nature de la terre: L'intensité de la dégradation est systématiquement plus élevée pour les matrices mélangées avec la terre de Neuves Maisons que pour celles de Homécourt.

Influence des phases minérales : la smectite et la goethite semble réagir de façon différente en fonction de la terre utilisé pour le mélange. Ainsi à 100°C, la goethite (G), plus efficace pour la terre de Homécourt, semble favoriser une dégradation (~45%) par rapport a la terre brute (~18%). Pour Neuves Maison, c'est la smectite qui est plus efficace avec une dégradation d'environ 83% de MOE à 100°C par rapport à la terre initiale égale à 63%

Influence du résidu d'extraction (disponibilité) : La terre extraite et re-dopée montre une dégradation de la MOE plus forte par rapport à la terre brute (Brt) dans le cas de Homécourt (46% et 18% de dégradation respectivement) alors que pour Neuves-Maisons, la dégradation ne semble pas influencée par l'étape de pré-extraction.

IV.3 / Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les analyses infrarouges ont été réalisées sur les extraits organiques issus des matrices dopées par les extraits organiques de Homécourt et de Neuves Maison à 100°C et les matrices mélangées avec les terres brutes de Homécourt et de Neuves Maisons et oxydées à 100°C et 60°C. Les spectres infrarouges obtenus pour les expériences réalisées à 60°C n'ayant pas montré de différence assez significative, seuls les résultats concernant les expériences à 100°C sont présentés dans ce travail.

Deux exemple de spectre infrarouge sont présenté à la figure 8, les autres sont disponibles en annexe VIII.

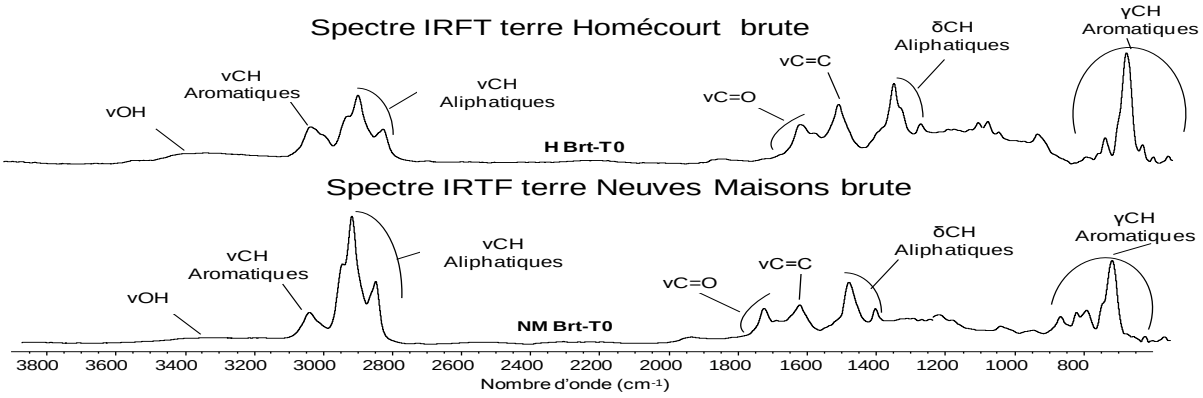

Figure 8 : Exemple de spectres infrarouges obtenus pour les terres brutes de Homécourt (H Brt) et Neuves Maisons (NM Brt)

Les spectres infrarouges (figure 8) des extraits initiaux des deux terres de cokerie (Homécourt et Neuves-Maisons présentent des bandes associées aux structures aromatiques importantes (νCH_{aro} : 3100-3000 cm^{-1} et $\nu C=C$: 1620-1590 cm^{-1} et γCH_{aro} : 900-700 cm_{-1}). Les bandes aliphatiques νCH_{ali} (3000 – 2800 cm^{-1}) et δCH_{ali} (1470 - 1360 cm^{-1}) sont également fortes avec une proportion plus importante pour les terres de Neuves-Maisons. Enfin les bandes associées aux fonctions oxygénées ($\nu C=O$: 1745-1705 cm^{-1} et $\nu O-H$: 3700-3100 cm^{-1}) sont relativement limitées (annexe IX).

Le pourcentage des aires des bandes majeures associées aux structures aliphatiques (νCH_{ali} : 3000 – 2800 cm^{-1}), aux structures aromatiques (νCH_{aro} : 3100-3000 cm^{-1} et $\nu C=C$: 1620-1590 cm^{-1}) et aux fonctions oxygénées ($\nu C=O$: 1745-1705 cm^{-1}) a été mesuré et rapporté à la somme totale des aires mesurées pour ces bandes. L'évolution de la proportion de ces bandes a été étudiée pour les différentes modalités.

IV.3.1 / Matrices dopées par les extraits organiques de Homécourt et de Neuves Maisons et oxydées à 100°C

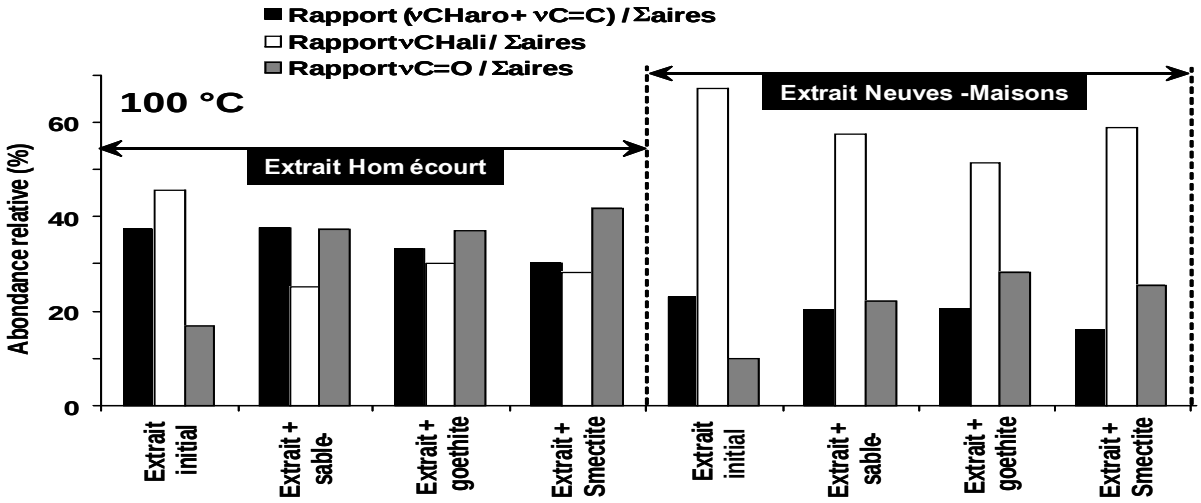

Figure 9 : Rapport de la sommes des aires de bandes aromatiques (νCH_{aro} et $\nu C=C$), aliphatiques (νCH_{ali}) et oxygénées ($\nu C=O$) sur la somme des aires des spectres infra rouge obtenus après 5 mois d'oxydation à 100°C pour les matrices minérales (Sab : sable de Fontainebleau, G : goethite, Sm : smectite de Géorgie) dopées par les différents extraits issus des terres de cokerie de Neuves-Maisons (NM) et de Homécourt (H).

Les deux extraits initiaux de cokerie sont dominés par les structures aliphatiques (νCH_{ali}) avec toutefois une proportion plus élevée pour l'extrait de Neuves-Maisons. Les structures aromatiques (νCH_{aro} et $\nu C=C$) et surtout oxygénées ($\nu C=O$) sont moins représentées

Influence de la nature du dopant : Avec l'oxydation, pour les deux terres, quel que soit la modalité, l'abondance relative de la bande oxygénée (νC=O) augmente tandis que celles des bandes aliphatiques et aromatiques diminuent.

Influence des phases minérales : La nature des matrices ne semble pas impliquer de différences majeures, avec toutefois une proportion légèrement plus forte de la bande (νC=O) pour la goethite et la smectite pour l'extrait de Neuves-Maisons.

IV.3.2 / Matrices mélangées avec les terres brutes de Homécourt et de Neuves Maisons et oxydées à 100°C

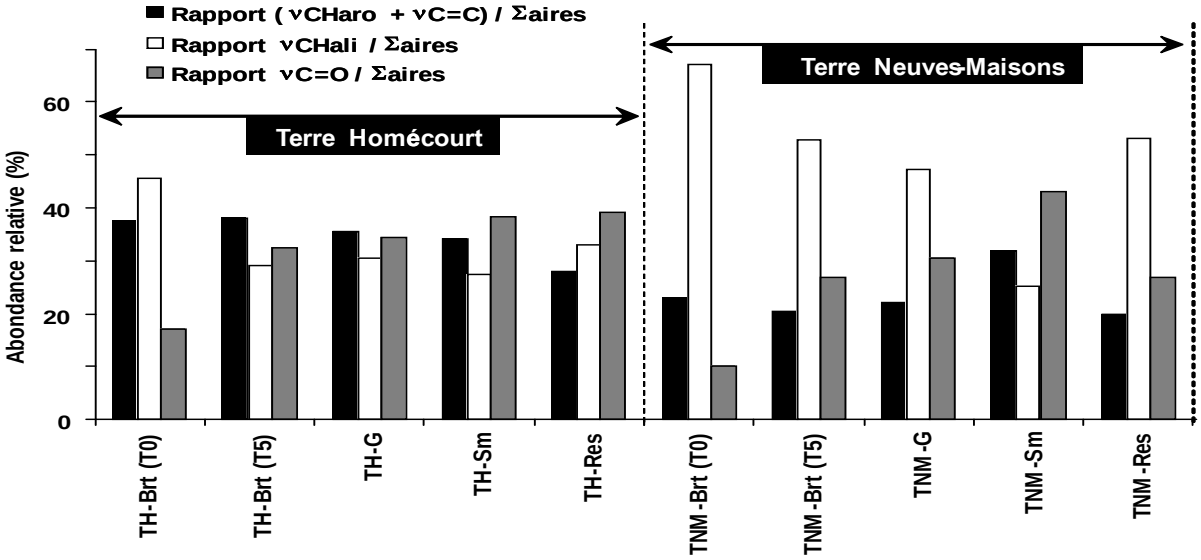

Figure 10 : Rapport de la sommes des aires de bandes aromatiques (νCH_{aro} et νC=C), aliphatiques (νCH_{ali}) et oxygénées (νC=O) sur la somme des aires déduit des spectres infra rouge obtenus après 5 mois d'oxydation à 100°C pour les différentes terres de cokerie de Homécourt (H) et de Neuves Maisons (NM) mélangées avec les matrices minérales (G : goethite, Sm : smectite de Géorgie) ou préalablement extraites puis ré-dopées avec leur propre extrait (Res).

Influence de la nature de la terre : Pour les deux terres, l'oxydation conduit à une augmentation relative de l'intensité de la bande νC=O avec toutefois une évolution nettement plus marquée pour la terre de Neuves-Maisons.

Influence des phases minérales : Dans le cas de la terre de Homécourt, les effets de matrices sont relativement faibles avec pour toutes les modalités une augmentation de la bande νC=O et diminution des autres bandes. En revanche, pour la terre de Neuves-Maisons, la smectite montre une évolution nettement plus marquée avec une bande νC=O qui domine l'aire des autres bandes (νCH_{ali}, νCH_{aro} et νC=C).

Influence du résidu d'extraction (disponibilité) : L'extraction/dopage de la terre de Neuves-Maisons ne montre pas de différence significative avec la terre brute correspondante. En revanche, une différence est observée dans le cas de la terre de Homécourt avec une augmentation de la bande νC=O et une diminution des bandes associées aux structures aromatiques (νCH_{aro} et νC=C).

IV.4 / Analyses moléculaires

IV.4.1 / Analyse par GPC-HPLC

Pour les analyses réalisées par perméation de gel, tous les extraits organiques issus des échantillons (matrices dopées par les extraits ou matrices mélangées avec les terres brutes) ont été préparés en ajoutant 100µl de tetrahydrofuran (THF) à 10µl de solution (issu d'un volume d'extrait initialement normalisé à 20ml).

Ainsi la valeur absolue de fluorescence peut être considérée comme proportionnelle à la quantité de composés qui fluorescent.

Les analyses ayant été effectuées avec le détecteur par fluorescence (longueur d'onde d'excitation à 400 nm), les distributions sont données en temps d'élution (pas de calibration sur ce détecteur, les standards de calibration n'ayant pas tous la propriété d'être fluorescent).

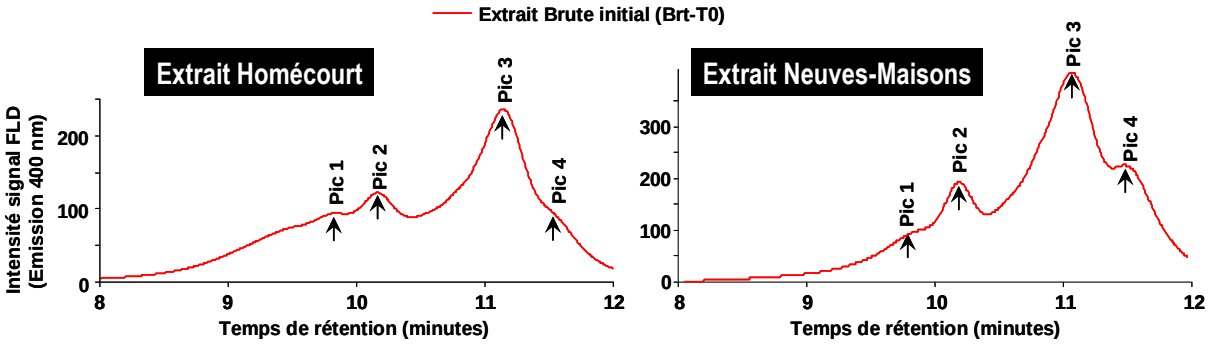

Figure 11 : Chromatogrammes des extraits organiques obtenus par GPC-HPLC avec détection FLD (longueur d'onde d'excitation 400 nm) initial des extraits issus des terres de cokerie de Neuves-Maisons et de Homécourt.

Matrices dopées par les extraits organiques de Homécourt et de Neuves Maisons et oxydées à 60°C et à 100°C

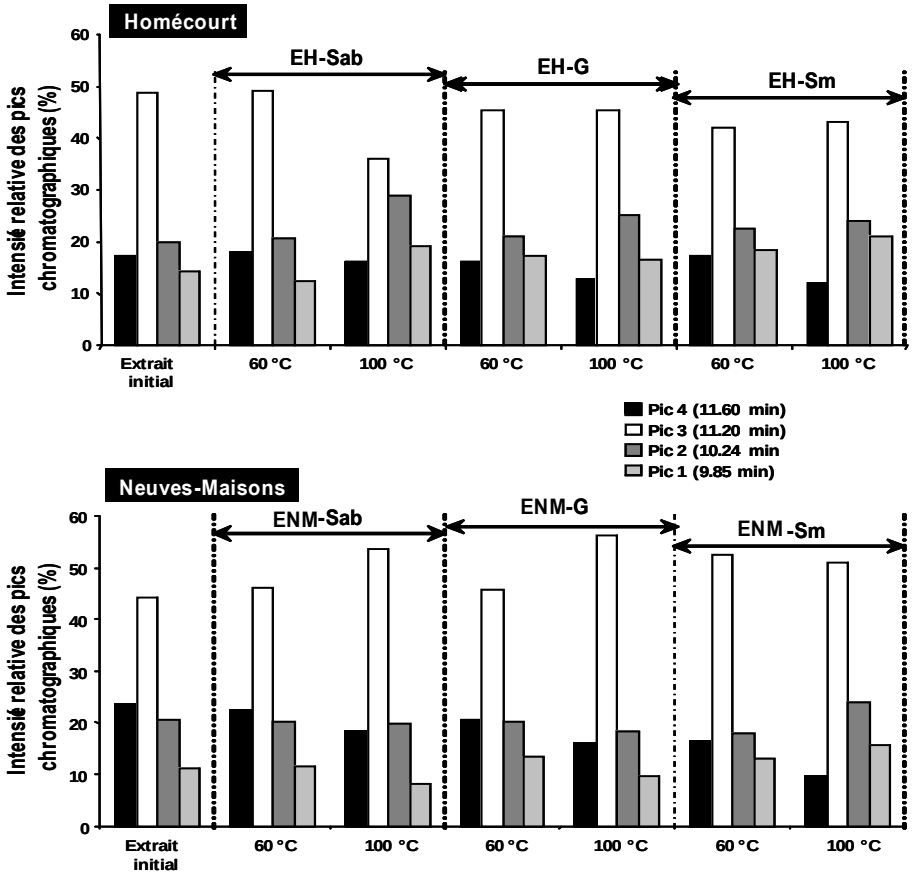

Figure 12 : Intensité relative des 4 pics pour les extraits organiques obtenus par GPC-HPLC avec détection FLD (longueur d'onde d'excitation 400 nm) initial et après 5 mois d'oxydation à 60°C et 100°C pour les matrices minérales (Sab : sable de Fontainebleau, G : goethite, Sm : smectite de Géorgie) dopées par les différents extraits issus des terres de cokerie de Neuves-Maisons (NM) et de Homécourt (H).

Les élugrammes (distributions moléculaires) des deux extraits initiaux des terres de Homécourt et de Neuves-Maisons (figure 11) sont relativement similaires avec quatre pics à 9.85, 10.24, 11.20 et 11.60 min (annexe X).

Pour suivre une éventuelle modification de la distribution de masse des extraits organiques, nous avons mesuré l'intensité des quatre pics pour tous les échantillons et leur proportion relative a été calculée.

Influence de la température : Aucune différence de distribution n'est observée à 60°C. En revanche à 100°C, des différences significatives sont observées.

Influence de la nature du dopant et des phases minérales : Pour l'extrait de Homécourt, à 100°C, une augmentation des poids moléculaires élevés (pic 3 et 4) est observée pour toutes les matrices avec une modification majeure pour le sable alors que pour les extraits de Neuves-Maisons, le poids moléculaire diminue sauf dans le cas de smectite.

<u>Matrices mélangées avec les terres brutes de Homécourt et de Neuves Maisons et oxydées à 60 et à 100°C</u>

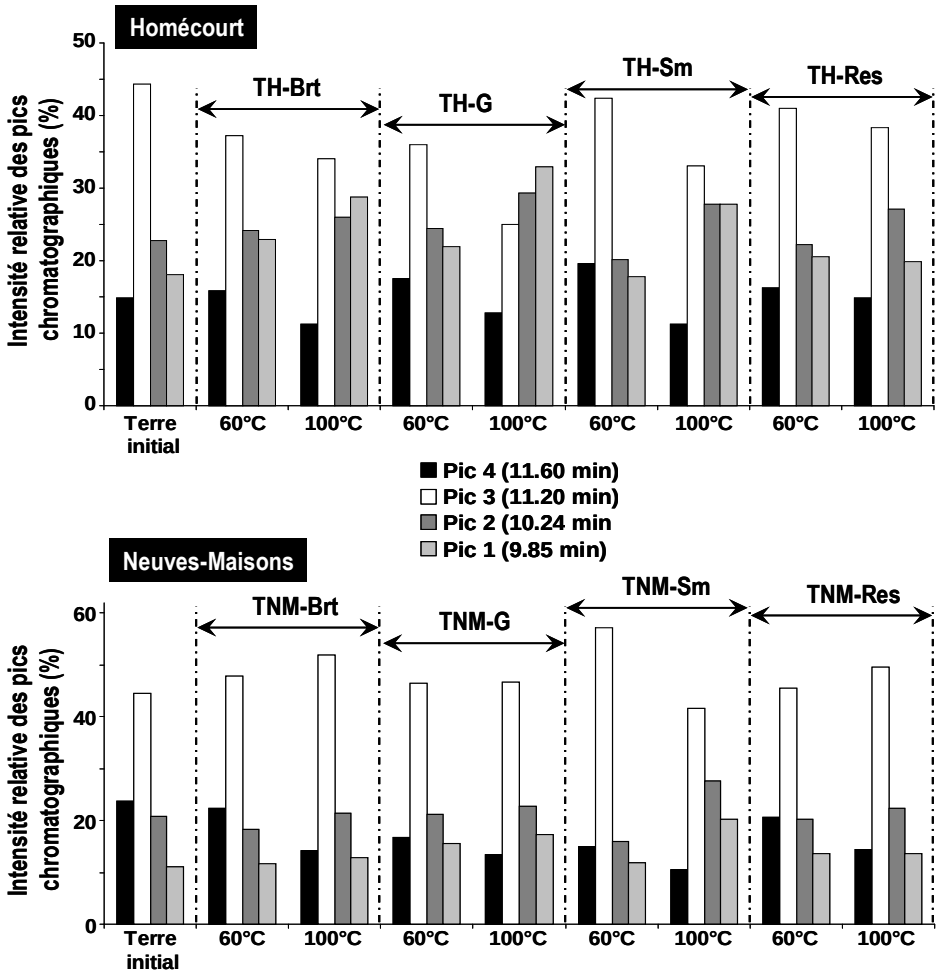

Figure 13 : Intensité relative des 4 pics pour les extraits organiques obtenus par GPC-HPLC avec détection FLD (longueur d'onde d'excitation 400 nm) initial et après 5 mois d'oxydation à 60°C et 100°C pour les différentes terres de cokerie de Homécourt (H) et de Neuves Maisons (NM) mélangées avec les matrices minérales (G : goethite, Sm : smectite de Géorgie) ou préalablement extraites puis ré-dopées avec leur propre extrait (Res).

Influence de la température : Tout comme les extraits, les expériences sur les terres à 60°C ne montrent pas de modification notable alors qu'à 100°C, les distributions sont modifiées.

Influence des phases minérales et de la nature du dopant : Pour les terres de Homécourt, les poids moléculaires sont décalés vers des masses plus importantes avec une intensité plus marquée dans le cas de la goethite. Pour les terre de Neuves-Maisons, les modifications sont plus limitées et maximales pour la smectite.

Influence du résidu d'extraction (disponibilité) : L'ajout du résidu d'extraction ne semble pas induire de modifications importantes à 60°C et 100°C puisque les distributions sont voisines de celles des terres brutes oxydées aux mêmes températures pour les terres de Neuves-Maisons. Pour les terres de Homécourt, il semble même que l'étape d'extraction/dopage limite le décalage vers les composés lourds à 100°C par rapport à la terre brute oxydée à la même température.

IV.4.2 / Analyse par GCMS

Les chromatogrammes des extraits issus des terres de cokerie de Homécourt et de Neuves-Maisons sont initialement dominés par les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) parents. Toutefois l'extrait de Homécourt présente une abondance plus importante en HAP de bas poids moléculaires (2 et 3 cycles aromatiques).

Seule la quantité des 16 HAP réglementaires et des HAP-O dosés dans le cadre de ce master (cf. liste en annexe II) sera détaillée.

Matrices dopées par les extraits organiques de Homécourt et de Neuves Maisons et oxydées à 100°C

	EH Brt-T0	**EH-Sab-T5-100**		**EH-G-T5-100**		**EH-Sm-T5-100**	
	Masse (µg)	Masse (µg)	Evol.(%)	Masse (µg)	Evol.(%)	Masse (µg)	Evol.(%)
Σ 16 HAP EPA	1961	812	59	697	64	706	64
Σ PAC-Oxygénés	316	457	-45	704	-123	810	-156
LMW/HMW	0,47	2,13		1,39		0,75	

	ENM Brt-T0	**ENM-Sab-T5-100**		**ENM-G-T5-100**		**ENM-Sm-T5-100**	
	Masse (µg)	Masse (µg)	Evol.(%)	Masse (µg)	Evol.(%)	Masse (µg)	Evol.(%)
Σ 16 HAP EPA	5284	2141	59	1860	65	569	89
Σ PAC-Oxygénés	302	423	-40	539	-78	328	-8
LMW/HMW	5,00	28,20		23,82		9,52	

Tableau 4 : Quantité des 16 HAP réglementaires (EPA), de 5 PAC-O et valeur du rapport LMW/HMW dans les extraits organiques initiaux et après 5 mois d'oxydation à 100°C pour les matrices minérales (Sab : sable de Fontainebleau, G : goethite, Sm : smectite de Géorgie) dopées par les différents extraits issus des terres de cokerie de Neuves-Maisons (NM) et de Homécourt (H)

Après 5 mois d'oxydation, la quantité des 16 HAP réglementaire diminue de plus de la moitié pour les deux extraits. Toutefois, l'abattement est plus important avec la goethite et surtout pour le smectite dans le cas de l'extrait de Neuves-Maisons. En parallèle, la teneur en PAC-O augmente dans tous les cas, avec une forte augmentation pour la goethite et pour la smectite pour l'extrait de Homécourt. Pour l'extrait de Neuves-Maisons, la production de PAC-O est relativement stable en présence de smectite.

Le rapport LMW/HMW augmente dans tous les cas mais de façon plus marquée pour le sable et la goethite que pour la smectite pour laquelle cette augmentation est plus limitée. Cette augmentation révèle une proportion plus forte de HAP de bas poids moléculaire.

Matrices mélangées avec les terres brutes de Homécourt et de Neuves Maisons et oxydées à 60 et à 100°C

	H Brt-T0	H Brt-T5-100		H-G-T5-100		H-Sm-T5-100		H-Res-T5-100	
	Masse (µg)	Masse (µg)		Masse (µg)		Masse (µg)		Masse (µg)	
Σ 16 HAP EPA	2212	445	80	169	92	286	87	822	63
Σ PAC-Oxygénés	467	406	13	239	49	443	5	701	-50
LMW/HMW	0,72	1,01		1,01		0,66		0,96	

	NM Brt-T0	NM Brt-T5-100		NM-G-T5-100		NM-Sm-T5-100		NM-Res-T5-100	
	Masse (µg)	Masse (µg)		Masse (µg)		Masse (µg)		Masse (µg)	
Σ 16 HAP EPA	1755	235	87	139	92	89	95	1006	43
Σ PAC-Oxygénés	254	76	70	55	78	105	59	195	23
LMW/HMW	3,62	6,91		9,34		4,10		9,48	

% d'abattement

Tableau 5 : Quantité des 16 HAP réglementaires (EPA), de 5 PAC-O et valeur du rapport LMW/HMW dans les extraits organiques initiaux et après 5 mois d'oxydation à 60°C et 100°C pour les différentes terres de cokerie de Homécourt (H) et de Neuves Maisons (NM) mélangées avec les matrices minérales (G : goethite, Sm : smectite de Géorgie) ou préalablement extraites puis ré-dopées avec leur propre extrait (Res)

Quelles que soient les modalités, les 16 HAP réglementaires diminuent après 5 mois d'oxydation. Il en va de même pour les PAC-O excepté dans le cas de la terre de Homécourt préalablement extraite puis ré-dopée (50% en plus). La goethite semble fournir les meilleurs résultats d'abattement.

Pour toutes les modalités, le rapport LMW/HMW augmente avec toutefois une diminution relative dans le cas de du mélange de la terre Homécourt et la smectite.

V / DISCUSSION - CONCLUSION

V.1 / Matrices dopées

Les résultats des expériences sur les matrices dopées montrent que les tendances sont similaires à 60°C et 100°C avec toutefois une évolution plus marquée à 100°C.

L'ajout des matrices réactives (goethite et smectite) induit une minéralisation plus intense, une diminution plus importante de la quantité d'extrait organique lorsque l'on compare les résultats avec le sable de Fontainebleau.

Même si ces deux dopants (extraits de Homécourt et de Neuves-Maisons), présentent des structures différentes révélées par IRTF, les évolutions sont relativement similaires avec une augmentation des poids moléculaire (données GPC), une incorporation de composés oxygénés dans la structure (IRTF).

L'évolution des teneurs en HAP diminue de façon significative dans le cas du sable mais l'ajout des matrices réactives induit un abattement supérieur (64 et 65% pour Homécourt et 64 et 89% pour Neuves-Maisons avec la goethite et la smectite respectivement) par rapport au sable (59%). Toutefois, en parallèle la quantité de CAP-oxygénée augmente sauf avec la smectite dans le cas de Neuves-Maisons où elle reste relativement stable.

Dans le cas des phases minérales dopées par les extraits organiques des terres de cokerie de Homécourt et de Neuves-Maisons, il a été possible d'effectuer un bilan carbone. Ce bilan prend en compte le carbone généré sous forme de gaz (CO_2), sous forme d'extrait organique (MOE) et sous forme de solide resté piégé dans

les matrices minérales. Pour réaliser ce bilan, nous avons considéré que les extraits organiques mesurés par pesée, étaient constitués de 80% de carbone.

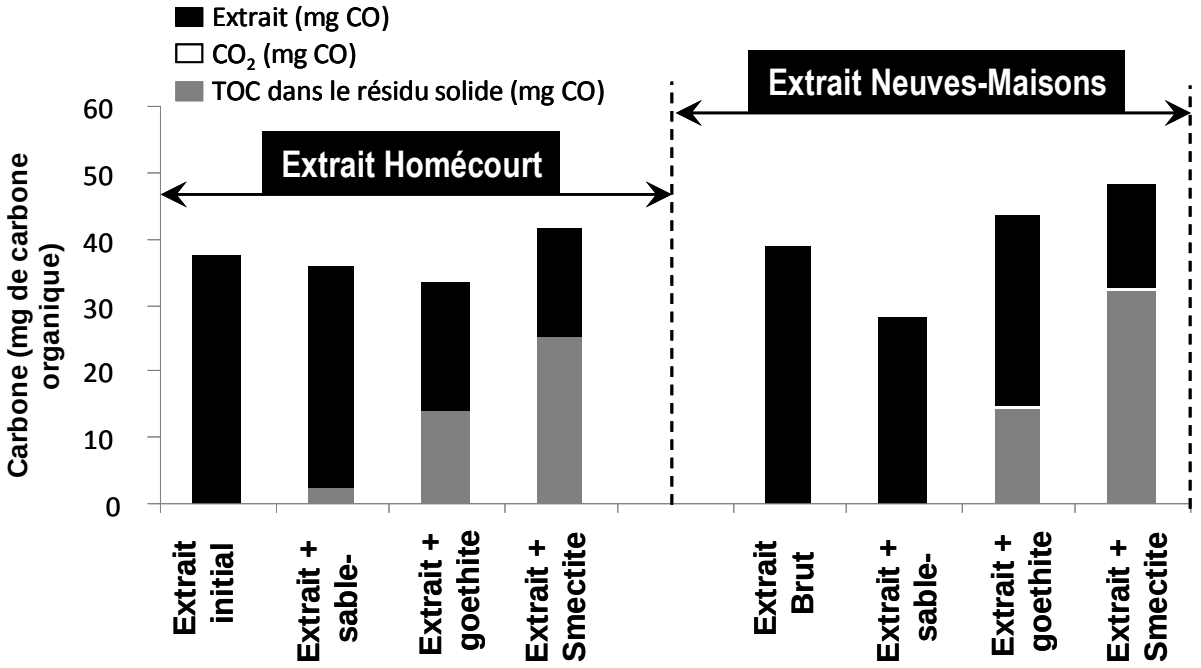

Figure 14 : Bilan carbone après 5 mois d'oxydation à 100°C (phase gazeuse – phase extractible – phases non-extractible) pour les matrices minérales (Sab : sable de Fontainebleau, G : goethite, Sm : smectite de Géorgie) dopées par les différents extraits issus des terres de cokerie de Neuves-Maisons (NM) et de Homécourt (H)

Même si la quantité mesurée après expérience d'oxydation n'est pas égale précisément à la quantité introduite initialement (précision de la mesure COT du résidu solide), il est possible de constater que la quantité de carbone non extractible est forte pour la goethite (42 et 33% pour Homécourt et Neuves-Maisons respectivement) et la smectite (60 et 66% pour Homécourt et Neuves-Maisons respectivement). La quantité piégée dans le sable est nettement plus limitée (moins de 6%).

Ce bilan révèle également que la perte de carbone par minéralisation est négligeable.

Ainsi, la disparition de l'extrait organique et notamment des HAP est essentiellement liée à leur incorporation dans les matrices solides réactives (goethite et smectite). Même si dans le détail, les analyses réalisées sur les deux dopants montrent parfois des différences de comportement, le bilan carbone montre les mêmes tendances dominées par une stabilisation de la contamination dans les solides.

V.2 / Matrices mélangées

Contrairement aux expériences avec les extraits organiques, l'oxydation des terres avec ou sans phases minérales réactives est nettement plus complexe. En effet, s'ajoute à l'extrait organique proprement dit, une fraction organique insoluble dans les solvants (charbon, coke…) et des phases minérales. On peut constater que la production de CO_2 est nettement plus limitée par rapport aux expériences avec uniquement l'extrait. En

revanche, les abattements de la teneur en extrait et en HAP sont nettement plus forts (jusqu'à 80% de diminution de la teneur en extrait et 95% de teneur en HAP). Par ailleurs, contrairement aux expériences de dopage, les CAP-oxygénés diminuent également. Cette forte diminution semble être attribuée à un mécanisme de condensation très visible par GPC pour les terres de Homécourt. Les faibles productions de CO_2, ne pouvant pas expliquer cette diminution.

Il est pour le moment difficile d'identifier quel est le paramètre favorisant ces mécanismes de condensation voire de sorption : est-ce des phases ou des mélanges de phases minérales qui contrôlent cet abattement ou bien la présence d'une composante organique insoluble.

Ainsi, ce travail montre que la transition entre des expériences réalisées sur les extraits organiques isolés et la terre globale est complexe, et qu'il serait nécessaire de réaliser des expériences complémentaires en isolant uniquement la fraction minérale (élimination de la matière organique insoluble) ou bien la fraction organique insoluble (élimination de la fraction minérale).

Le dernier volet concernant la disponibilité (extraction / dopage de la terre brute) montre que même si la minéralisation est plus élevée, les abattements en extrait organique et en HAP sont au mieux équivalent à la terre oxydées dans les mêmes conditions mais sans extraction/dopage préalable. Il est probable que cette étape d'extraction/dopage, qui rend plus disponible les composés extractibles, modifie les liens entre phase solide et extrait et diminue le potentiel catalytique ou de sorption des surfaces. Ceci peut notamment expliquer les meilleurs rendements d'abattement entre les expériences sur matrices dopées par rapport aux matrices mélangées.

V.3 / Effets des Matrices

Quelles que soient les matrices utilisées, nous avons observé que ces-dernières impliquaient une amélioration de la transformation des extraits organiques et des HAP. Toutefois, suivant la nature de l'extrait organique (Homécourt ou Neuves-Maisons), la phase minérale la plus favorable à la stabilisation de la pollution n'est pas la même. Pour Homécourt, la goethite semble plus efficace alors que pour Neuves-Maisons, c'est la smectite qui donne les meilleurs résultats. Ces deux extraits, qui montrent une distribution similaire par GPC-HPLC (méthode ciblant uniquement les structures qui fluorescent donc essentiellement les structures aromatiques), ont toutefois une composition différente (l'extrait de Neuves-Maisons est plus riche en structure aliphatique), ce qui peut expliquer les réponses distinctes suivant la phase minérale considérée.

VI / BIBLIOGRAPHIE

Alkorta, I. and Garbisu, C. (2001), “Phytoremediation of organic contaminants in soils.” Bioressource Technology 79: 273-276.

Alexander, M. (1999). “Biodegradation and Bioremediation.” San Diego, Academic Press., 453.p.

Bamforth, S. M. and Singleton, I. (2005), “Review - Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons: current knowledge and future directions.” Journal of Chemical Technology and Biotechnology 80: 723-736.

Biache, C., Mansuy-Huault, L., Faure, P., Munier-Lamy, C., Leyval, C. (2008), “Effects of thermal desorption on the composition of two coking plant soils: Impact on solvent extractable organic compounds and metal bioavailability.” Environ. Pollut., 156 (3), 671–677.

Biache, C. (2010), “Evolution des composants organiques d’un sol de Cokerie en contexte d’atténuation naturelle. ” Mémoire de doctorat, Université Henri Poincaré, 316p.

Corgié, S. C., Joner, E. J. and Leyval, C. (2003), "Rhizospheric degradation of phenanthrene is a function of proximity to roots." Plant and Soil 257: 143-150.

Dembicki, J., H. (1992), “The effects of mineral matrix on the determination of kinetic parameters using rock Eval pyrolysis.” Org Geochem.18, 531-539.

Demirdöven, N., C. M. Cheatum, H. S. Chung, M. Khalil, J. Knoester, A. Tokmakoff. (2004), “Two-dimensional infrared spectroscopy of antiparallel beta-sheet secondary structure.” Journal of the American Chemical Society, vol. 126/ 7981

Espitalie, J., Makadi, K., S. and Trichet, J. (1984), “Role of mineral matrix during pyrolysis.” Org. Geochem., 6, 365-382.

Faure, P. (1999), “Application des techniques de géochimie organique pétrolière à l’étude de problèmes environnementaux : polluants organiques, inertage et stockage des dechets ” Mémoire de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 291 p.

Faure, P., Landais, P., Griffault, L. (2010), “Behavior of organic matter from Callovian shales during low-temperature air oxidation” Fuel 78: 1515–1525

Faure, P., Landais, P. (2000) “Evidence for clay minerals catalytic effects during low-temperature air oxidation of *n*-alkanes” Fuel 79:1751–1756

Ghislain, T., Faure, P., Biache, C. and Michels, R. (2010), “Low-Temperature, Mineral-Catalyzed Air Oxidation: A Possible New Pathway for PAH Stabilization in Sediments and Soils” Environ. Sci. Technol. 44, 8547–8552.

Grim, R., E. (1947), “Relation of clay mineralogy to origin and recovery of petroleum.” Am. Ass. Pet. Geol, 31, 1491-1499.

Hamm, P., M. H. Lim, R. M. Hochstrasser, (1998), “Structure of the amide I band of peptides measured by femtosecond nonlinear-infrared spectroscopy.” *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, p. 6123

Hartnik, T., Norli, H. R., Eggen, T., Breedveld, G. D. (2007), “Bioassay-directed identification of toxic organic compounds in creosote-contaminated groundwater.” Chemosphere. 66, 435-443.

Höner, A. (2001), “Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) metabolites.” Elsevier, 3, 99-121.

Huan-Jung Fan, Shiuh-Tsuen Huang, Wen-Hsin Chung, Jeng-Lyan Jan, Wan-Yu Lin and Chiing-Chang Chen. (2009), “Degradation pathways of crystal violet by Fenton and Fenton-like systems: Condition optimization and intermediate separation and identification”. Journal of Hazardous Materials Vol 171: 1032-1044.

Johns, W., D., (1979), “Clay minerals analysis and petroleum generation”. Ann. Rev. Erth. Planet. Sci., 7, 199-225.

Johnsen, A. R., Wick, L. Y. and Harms, H. (2005), “Principles of microbial PAH-degradation in soil.” Environmental Pollution 133: 71-84.

Joner, E. J. and Leyval, C. (2003a), “Phytoremediation of organic pollutants using mycorrhizal plants: a new aspect of rhizosphere interactions.” Agronomie 23: 495-502.

Joner, E. J. and Leyval, C. (2003b), "Rhizosphere Gradients of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Dissipation in Two Industrial Soils and the Impact of Arbuscular Mycorrhiza. " Environmental Science and Technology 37(11): 2371-2375.

Lundstedt, S. (2003), "Analysis of PAHs and their transformation products in contaminated soil and remedial processes." Department of Chemistry Environmental Chemistry. Umea (Sweden), Umea University: 56.

Menzie, C. A., Potocki, B. B. and Santodonato, J. (1992), "Exposure to carcinogenic PAHs in the environment." Environmental Science & Technology 26(7): 1278-1284.

Mukamel, S. (2000), " Multidimensional Fentosecond Correlation Spectroscopies of Electronic and Vibrational Excitations " , *Annual Review of Physics and Chemistry*, vol. 51, p. 691.

Oppelt, E., T. (1986), "Hazardous waste destruction." Environmental Science and Technology 20(4): 312-318.

Prélot, B.,Villiéras, F.,Pelletier, M.,Gérard, G.,Gaboriaud, F., Ehrhardt, J., J,Perrone, J., Fedoroff, M., Jeanjean, J., Lefèvre, G.,Mazerolles, L, Pastol,J., L, Rouchaud, J., C and Lindecker, C. (2003), "Morphology and surface heterogeneities in synthetic goethites"Journal of Colloid and Interface Science 261. 244–254

Sagner, A., Brinkmann, C., Eisenträger, A., Hinger, G., Hollert, H., Tiehm, A.(2006),"Vorkommen und Ökotoxizität von heterozyklischen Kohlenwasserstoffen (NSO-HET). In: Tagungsband KORA Workshop Themenverbund 2: Gaswerke, Kokereien, Teerverarbeitung, Holzimprägnierung." Duisburg und Dresden, 37-41.

Schwertmann, U., Taylor, R., M., Dixon, J., B., S.B. Weed, S., B. (1989),"Minerals in Soil Environment."SSSA Book Serie, Vol. 1, Soil Science Society of America, Madison, WI, pp. 379–438.

Theng B.K.G. (1974), "The chemistry of clay-organic reactions." London Adam Higler, 343P.

Tolosa, I., Bayona, J. M. and Albaiges, J. (1996), "Aliphatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Sulfur/Oxygen Derivatives in Northwestern Mediterranean Sediments: Spatial and Temporal Variability, Fluxes, and Budgets." Environ. Sci. Technol. 30(8): 2495-2503.

USEPA. (1999), "Use of monitored natural attenuation at superfund, RCRA corrective action, and underground storage tank sites. Office of Solid Waste and Emergency Response: Washington (DC), USEPA, Office of Solid Waste and Emergency Response: Washington (DC)." OSWER Directive number 9200.4-17P.

ANNEXES

annexe I : Présentation du GISFI 27
annexe II : Propriétés des 16 HAP prioritaires..... 28
annexe III : Analyse de la fraction minérale du sol de Homécourt..... 29
annexe IV : Méthode d'analyse par GPC-HPLC..... 30
annexe V : principe de la GC-MS 31
annexe VI : Méthode de dosage en GC-MS..... 32
annexe VII : Suivi de la minéralisation (CO_2)..... 34
annexe VIII : Spectres infrarouges des extraits organiques 36
annexe IX : Attribution des bandes infrarouges..... 39
annexe X : Spectres GPC-HPLC des extraits organiques..... 40

ANNEXE I : PRESENTATION DU GISFI

PRESENTATION DU GISFI (GROUPEMENT D'INTERET SCIENTIFIQUE SUR LES FRICHES INDUSTRIELLES)

Les travaux réalisés dans le cadre de ce stage font partie intégrante du programme scientifique du GISFI (www.gisfi.prd.fr). Le GISFI (Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Friches Industrielles), est un consortium de 12 laboratoires de recherche publique de Lorraine relevant de Nancy-Université (INPL, UHP, Nancy II) et de l'université de Metz, de l'INRA, du CNRS, de l'INERIS et du BRGM, dont les membres appartiennent à un large spectre de disciplines allant des géosciences aux sciences humaines. Le GISFI a mis en place un site expérimental basé sur l'ancienne cokerie de Homécourt (Meurthe et Moselle, France). Ce site est équipé de parcelles lysimétriques mises en place en 2005 et de colonnes lysimétriques mises en place en 2008 qui sont dédiées à l'étude de sols contaminés et de leur dépollution. Ce dispositif a été mis en place dans le but :

- d'étudier *in situ* le devenir des polluants du sol sous l'influence de diverses espèces végétales et de microorganismes associés
- de préciser les mécanismes pour prévoir le devenir des polluants sur le long terme et les conséquences de leur présence dans le système eau-sol-plante Il offre la possibilité de réaliser des expériences en milieu contrôlé à l'échelle du terrain.

Source des informations : www.gisfi.fr

ANNEXE II : PROPRIETES DES 16 HAP PRIORITAIRES

Tableau 1 : Propriétés des 16 HAP figurant sur la liste de l'US-EPA (Lundstedt, 2003)

	Nombre de cycles	*Solubilité dans l'eau ($mg.L^{-1}$)*	*Pression de vapeur (Pa)*	Coefficient de partage octanol/eau : $log(K_{ow})$
Naphtalène	2	31	$1,0.10^{2}$	3,37
Acénaphtylène	3	16	$9,0.10^{-1}$	4,00
Acénaphtène	3	3,8	$3,0.10^{-1}$	3,92
Fluorène	3	1,9	$9,0.10^{-2}$	4,18
Phénanthrène	3	1,1	$2,0.10^{-2}$	4,57
Anthracène	3	0,045	$1,0.10^{-3}$	4,54
Fluoranthène	4	0,26	$1,2.10^{-3}$	5,22
Pyrène	4	0,13	$6,0.10^{-4}$	5,18
Benzo(a)anthracène	4	0,011	$2,8.10^{-5}$	5,91
Chrysène	4	0,006	$5,7.10^{-5}$	5,91
Benzo(b)fluoranthène	5	0,0015	/	5,80
Benzo(k)fluoranthène	5	0,0008	$5,2.10^{-8}$	6,00
Benzo(a)pyrène	5	0,0038	$7,0.10^{-7}$	5,91
Indeno(1,2,3-cd)pyrène	6	0,00019	/	6,50
Benzo(ghi)pérylène	6	0,00026	$1,4.10^{-8}$	6,50
Dibenzo(ah)anthracène	6	0,0006	$3,7.10^{-10}$	6,75

Naphtalène	2	31	$1,0.10^{2}$	3,37
Acénaphtylène	3	16	$9,0.10^{-1}$	4,00
Acénaphtène	3	3,8	$3,0.10^{-1}$	3,92
Fluorène	3	1,9	$9,0.10^{-2}$	4,18
Phénanthrène	3	1,1	$2,0.10^{-2}$	4,57
Anthracène	3	0,045	$1,0.10^{-3}$	4,54
Fluoranthène	4	0,26	$1,2.10^{-3}$	5,22
Pyrène	4	0,13	$6,0.10^{-4}$	5,18
Benzo(a)anthracène	4	0,011	$2,8.10^{-5}$	5,91
Chrysène	4	0,006	$5,7.10^{-5}$	5,91
Benzo(b)fluoranthène	5	0,0015	/	5,80
Benzo(k)fluoranthène	5	0,0008	$5,2.10^{-8}$	6,00
Benzo(a)pyrène	5	0,0038	$7,0.10^{-7}$	5,91
Indeno(1,2,3-cd)pyrène	6	0,00019	/	6,50
Benzo(ghi)pérylène	6	0,00026	$1,4.10^{-8}$	6,50
Dibenzo(ah)anthracène	6	0,0006	$3,7.10^{-10}$	6,75

ANNEXE III : ANALYSE DE LA FRACTION MINERALE DU SOL DE HOMECOURT

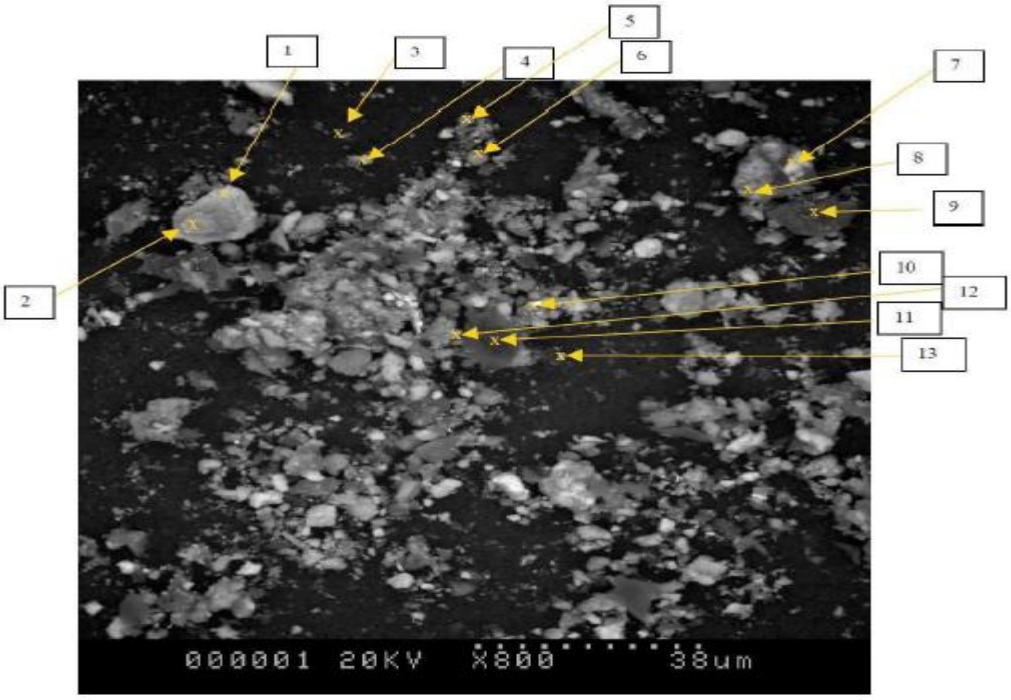

Figure 1 : Photo au MEB de particules de sol de Homécourt (grossissement 800x)

Tableau 2 : identification des objets numérotés sur la figure 1

N° sur Figure 4	Identification
1	Al=Si, (peut-être kaolinite) Oxyde de Fer, et un peu d'apatite $Ca_3(PO_4)_2$
2, 3, 5	Illite/Smectite et oxy-hydroxyde de fer ou oxyde de fer
4	Feldspath calcique (anorthite, illite/smectite et oxyde de fer)
6	Illite/smectite (70% illite-30% smectite)
7	Oxyde de fer et smectite en dessous + calcite.
8	Smectite en dessous + calcite
9	Matière organique, essentiellement carbone, avec présence smectite/illite, oxyde de fer. Soufre associé à la MO.
10	Beaucoup de matière organique (C), Oxyde de fer, smectite et phosphate de plomb.
11	Matière organique (Carbone)
12	Calcite – oxyde de fer (Ca, C, Fe et O) et smectite/illite, traces de phosphates et soufre (sulfures ou sulfates).
13	Oxyde de fer principalement avec présence de calcite et d'illite/chlorite

ANNEXE IV : METHODE D'ANALYSE PAR GPC-HPLC

Etapes de mise en œuvre d'une analyse GPC

L'analyse met en œuvre plusieurs étapes :

- préparation de l'échantillon par l'opérateur
- injection
- séparation chromatographique
- détection

La solution à analyser est préparée dans un solvant ou un mélange de solvant similaire à celui circulant dans le système. Il introduit une faible quantité de ce mélange dans une boucle d'injection, puis commence l'acquisition. La boucle est alors reliée dans l'injecteur au reste du système, provoquant le passage des molécules jusqu'en tête de colonne chromatographique. Cette colonne, est remplie d'une phase stationnaire, qui permettra de séparer les molécules en fonction de certaines de leurs propriétés respectives (taille, polarité, hydrophile, affinité,...). Les molécules sortiront ainsi de la colonne à différents temps de rétention, suivant leurs interactions avec la phase stationnaire et la phase mobile, et seront détectées, par le détecteur, là aussi, en fonction de certaines de leurs propriétés.

Le détecteur de fluorescence FLD

La source est une lampe Xénon Flash 20W en mode normal, 5W en mode. La longueur d'onde d'excitation peut varier de 200 à 700 nm. La longueur d'onde d'émission peut varier de 280 à 900 nm. Le détecteur est un photomultiplicateur.

ANNEXE V : PRINCIPE DE LA GC-MS

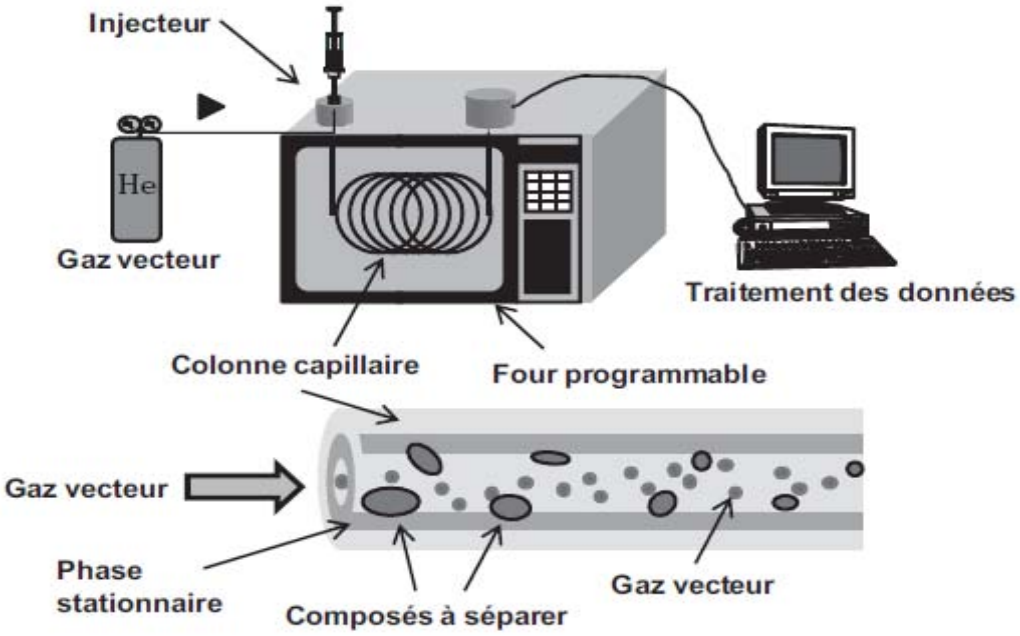

Figure 2 : Schéma du principe de la chromatographie en phase gazeuse

ANNEXE VI : METHODE DE DOSAGE EN GC-MS

Calibration de la GCMS

Des solutions de 0.5, 1, 2, 4, 6, et 8 µg/mL en HAP, HAP oxygénés et azotés ont été préparées. Dans celles-ci, les concentrations en standard interne sont de 4 ppm. Les standards internes utilisés sont un mélange de cinq HAP deutérés fournis par Cluzeau® utilisés comme standards internes (naphtalène-d8, acénaphtène-d10, phénanthrène-d10, chrysène-d12, pérylène-d12) et des *n*-C16, *n*-C20, *n*-C24 et *n*-C30 perdeutérés. Ces solutions ont été préparées dans de la verrerie jaugée certifiée, avec du chloroforme et conservées au congélateur à -18°C, dans des flacons capillaires afin d'éviter toute évaporation (Biache, 2010)

Analyses quantitatives

25µl de standard interne sont ajoutés à 75µl de chaque extrait concentré à 4 mg/ml auquel puis placée dans four à 60°C pendant une quinzaine de minutes. Les échantillons sont ensuite injectés sur un GCMS-QP 2010 Plus (SHIMADZU CORPORATION) décrit dans le rapport en § 3.5.2.

Principe de la quantification par GC-MS

La réponse (l'aire) d'un composé détecté en GC-MS est proportionnelle à sa concentration dans la solution analysée. Celle-ci est également fonction de différents paramètres, comme la molécule, les effets de matrices (environnement de la molécule) ainsi que le détecteur utilisé. L'équation suivante est ainsi obtenue :

Aire M= aM. [M]+bM

Où :

- Aire M = l'aire du pic de la molécule M sur le chromatogramme
- [M] = la concentration de la molécule M
- aM = le facteur de réponse pour la molécule M
- bM = constante

L'ajout de standards internes, qui sont des molécules « artificielles », chimiquement et structurellement proches du composé à doser, permettent de s'affranchir de l'effet de matrice qui peut interférer de manière importante lors de l'analyse. La même équation pour le standard interne peut également être obtenue :

Aire SI = a SI. [SI] + bSI

Où :

- Aire SI = l'aire du pic du standard interne sur le chromatogramme
- [SI] = la concentration du standard interne
- aSI = le facteur de réponse du standard interne
- bSI = constante

Les réponses étant relatives lors d'une même analyse, le rapport de ces deux équations donne donc suivante :

Aire M / Aire SI = a. [M]/ [SI] + b

Les deux molécules subissant les mêmes effets de matrice, **a** n'est plus fonction que de la molécule M, du standard interne SI et du détecteur. Lors de la calibration, la molécule M à doser est injectée à différentes concentrations. Les concentrations [SI] et [M] sont donc connues, les aires Aire SI et Aire M sont obtenues lors de l'analyse ce qui permet de tracer une droite de calibration

Aire M / Aire SI = f ([M] / [SI]) permettant l'obtention des paramètres **a** et **b**.

Les constantes obtenues lors de la calibration ne sont valables que pour la molécule M, le standard SI et le détecteur utilisés.

Les standards internes sont ajoutés en quantité connue à l'extrait réservé au dosage des HAP. Etant à volume constant, l'équation précédente devient alors :

Aire M / Aire SI = a. mM / mSI + b

Où

- mM = la quantité en masse de molécules M dans la solution
- et mSI = la quantité en masse de standard interne dans la solution

Dans cette équation, mM est alors la seule inconnue et on a :

mM = (AireM/AireSI – b).mSI/a

La valeur obtenue est ensuite corrigée par les différents facteurs de dilution afin d'obtenir la concentration en µg.g-1 d'échantillon sec.

ANNEXE VII : SUIVI DE LA MINERALISATION (CO_2)

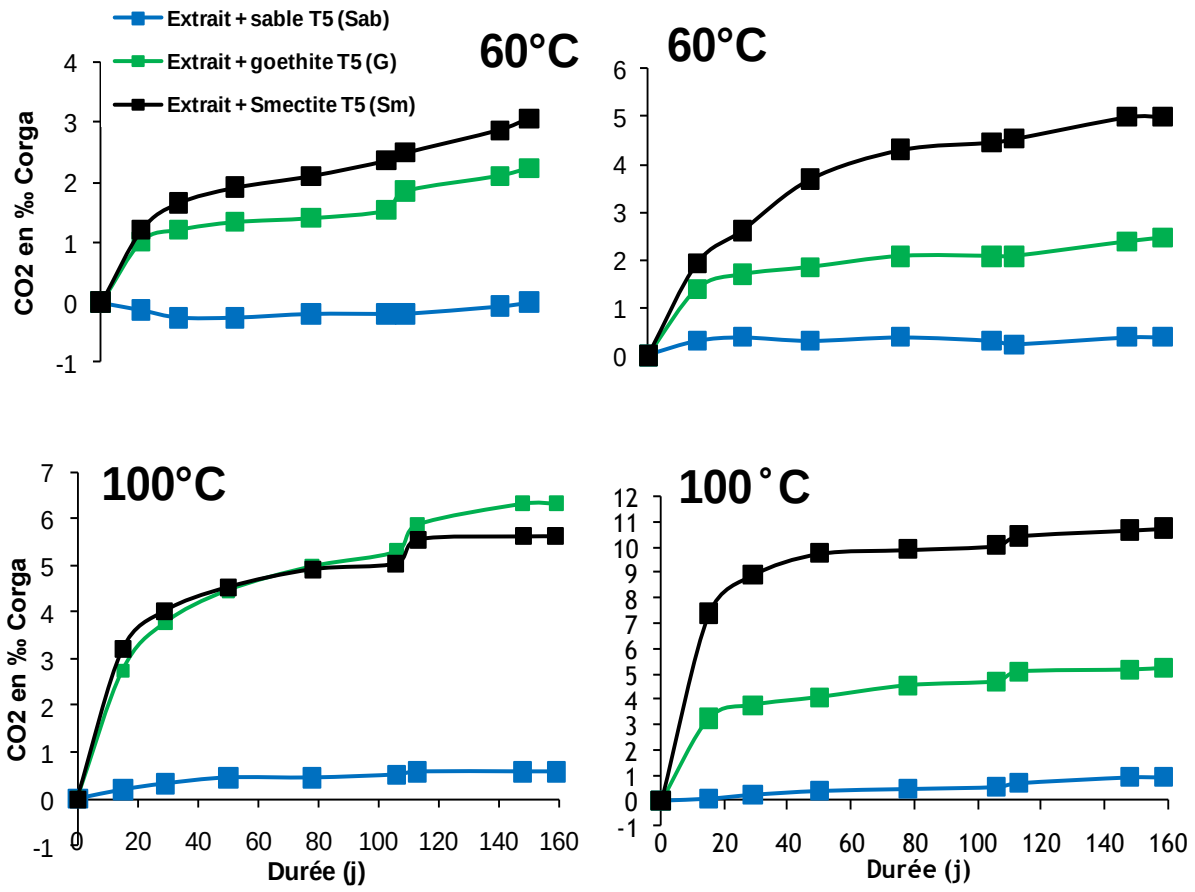

Figure 3 : Production de CO_2 mesurée au cours des 5 mois d'oxydation à 60°C et 100°C pour les matrices minérales (Sab : sable de Fontainebleau, G : goethite, Sm : smectite de Géorgie) dopées par les différents extraits issus des terres de cokerie de Neuves-Maisons (NM) et de Homécourt (H).

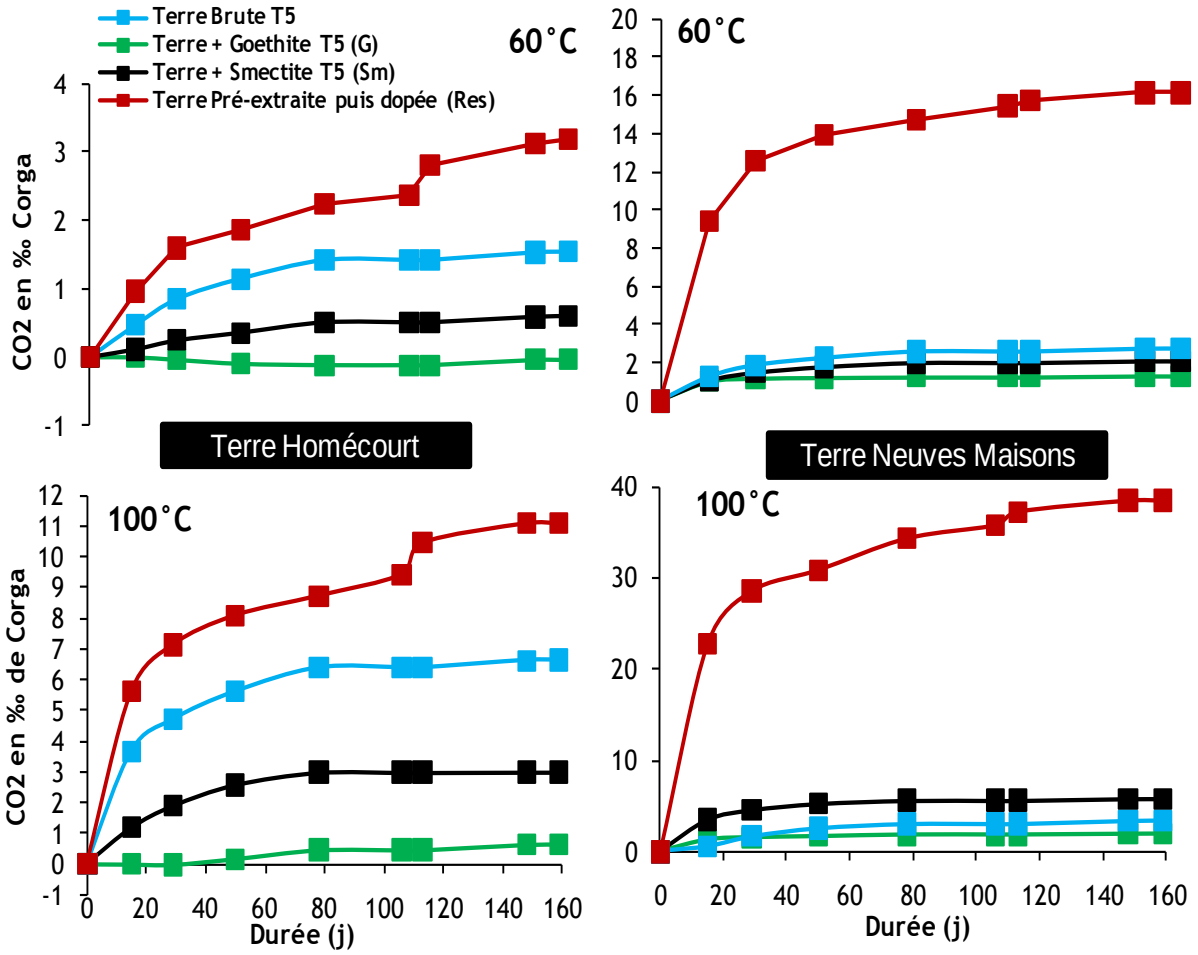

Figure 4 : Production de CO_2 mesurée au cours 5 mois d'oxydation à 60°C et 100°C pour les différentes terres de cokerie de Homécourt (H) et de Neuves Maisons (NM) brutes, mélangées avec les matrices minérales (G : goethite, Sm : smectite de Géorgie) ou préalablement extraites puis ré-dopées avec leur propre extrait (Res).

ANNEXE VIII : SPECTRES INFRAROUGES DES EXTRAITS ORGANIQUES

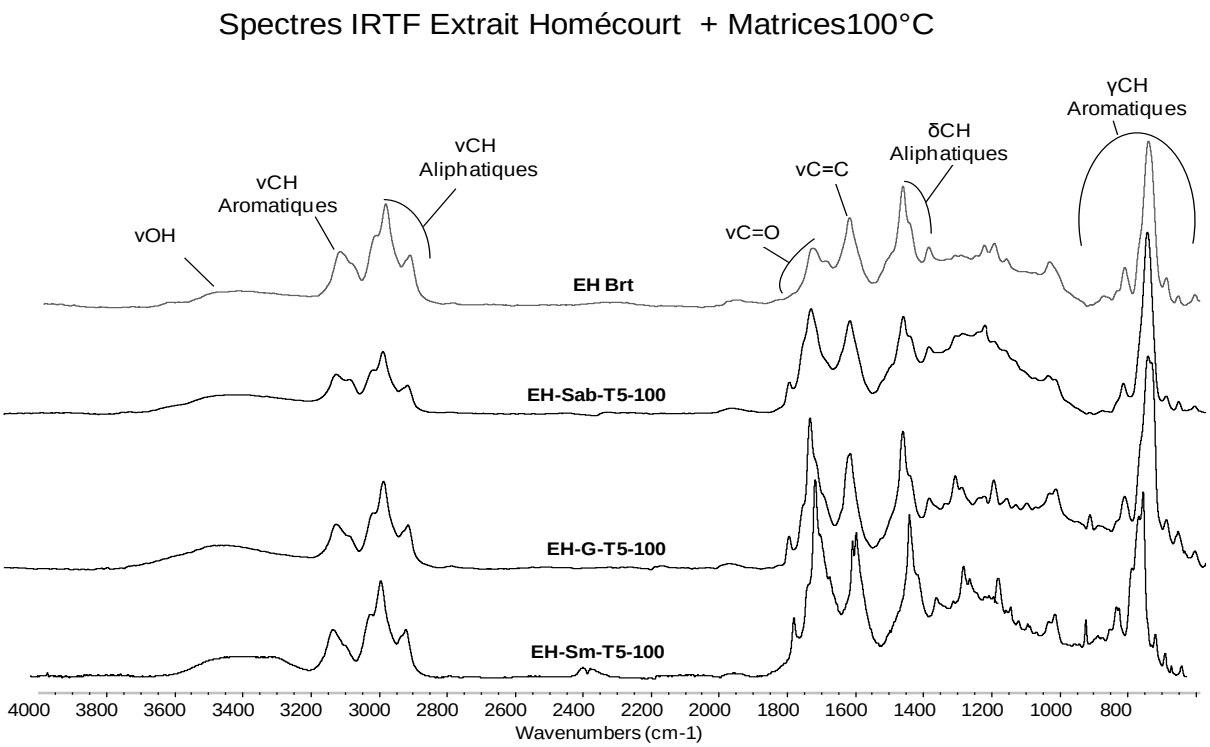

Figure 5 : spectres infrarouge obtenus après 5 mois d'oxydation à 100°C pour les matrices minérales (Sab : sable de Fontainebleau, G : goethite, Sm : smectite de Géorgie) dopées par les différents extraits issus des terres de cokerie de Homécourt (H).

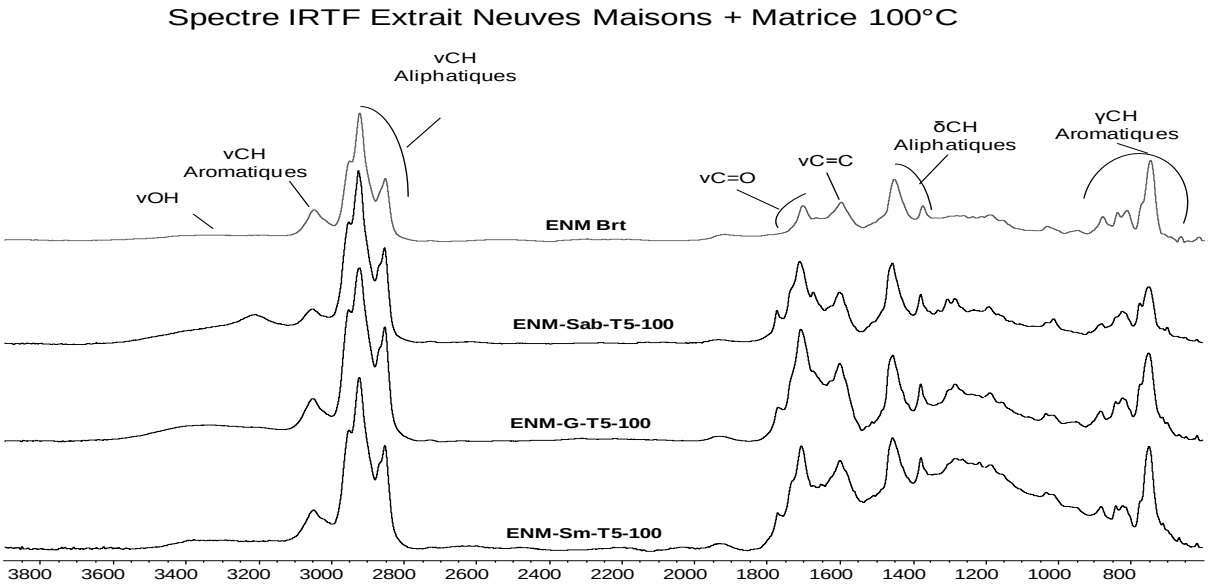

Figure 6 : spectres infrarouge obtenus après 5 mois d'oxydation à 100°C pour les matrices minérales (Sab : sable de Fontainebleau, G : goethite, Sm : smectite de Géorgie) dopées par les différents extraits issus des terres de cokerie de Neuves-Maisons (NM)

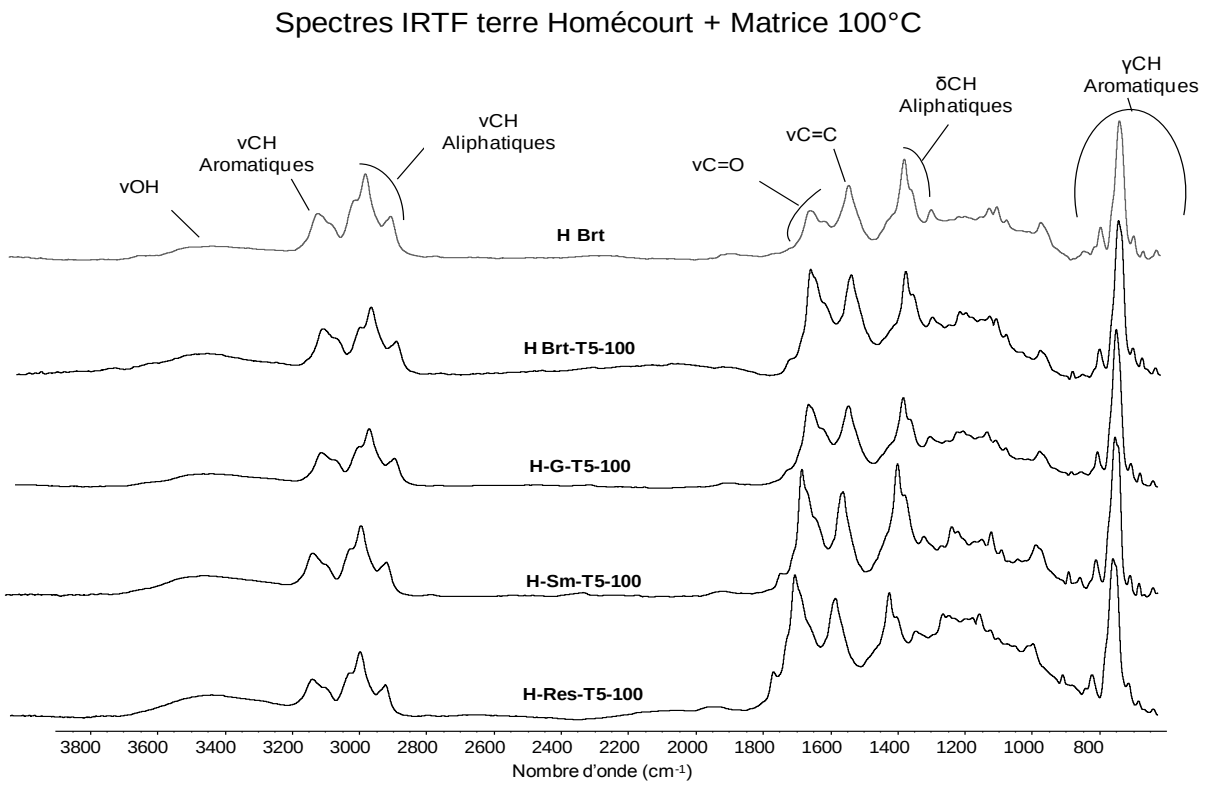

Figure 7 : spectres infra rouge obtenus après 5 mois d'oxydation à 100°C pour les différentes terres de cokerie de Homécourt (H) et de Neuves Maisons (NM) mélangées avec les matrices minérales (G : goethite, Sm : smectite de Géorgie) ou préalablement extraites puis ré-dopées avec leur propre extrait (Res).

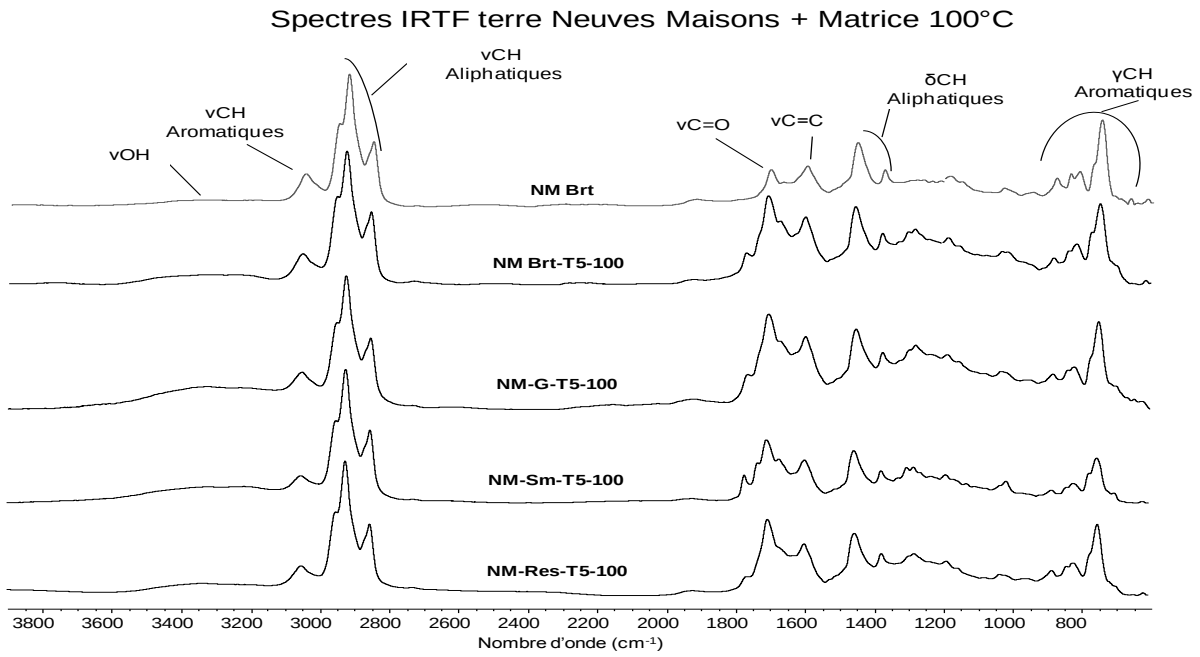

Figure 8 : spectres infra rouge obtenus après 5 mois d'oxydation à 100°C pour les différentes terres de cokerie de Neuves Maisons (NM) mélangées avec les matrices minérales (G : goethite, Sm : smectite de Géorgie) ou préalablement extraites puis ré-dopées avec leur propre extrait (Res).

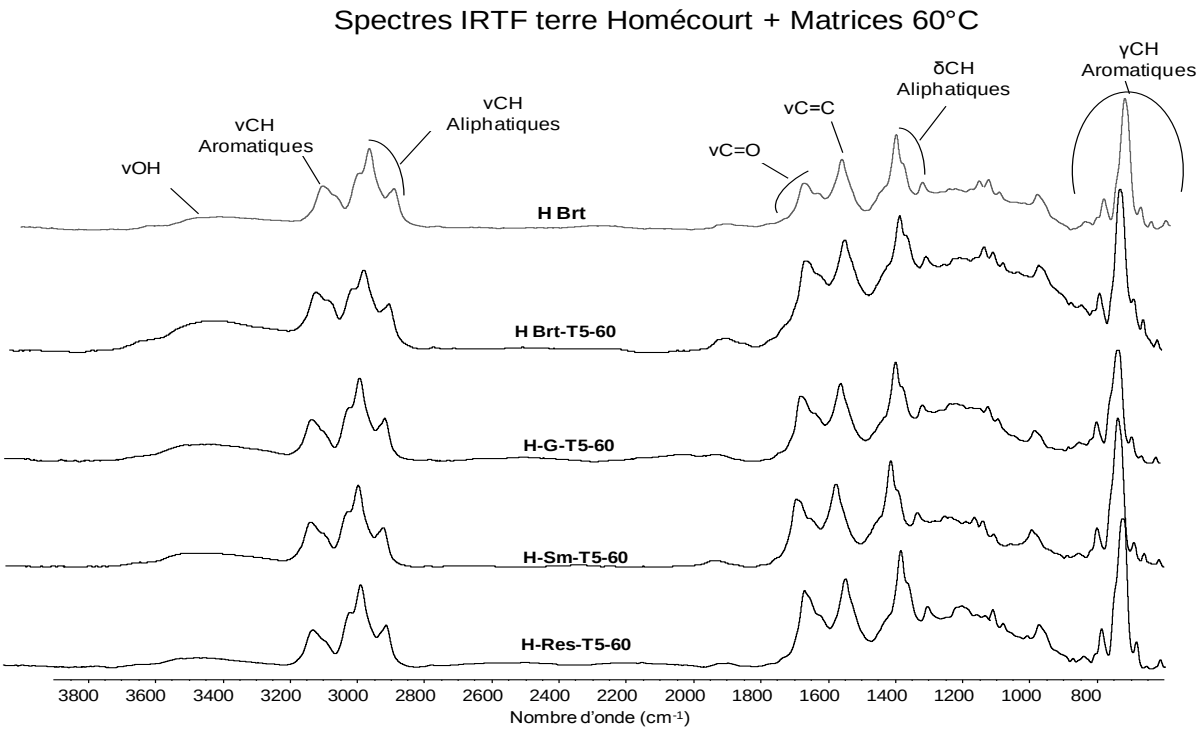

Figure 9 : spectres infra rouge obtenus après 5 mois d'oxydation à 60°C pour les différentes terres de cokerie de Homécourt (H) mélangées avec les matrices minérales (G : goethite, Sm : smectite de Géorgie) ou préalablement extraites puis ré-dopées avec leur propre extrait (Res).

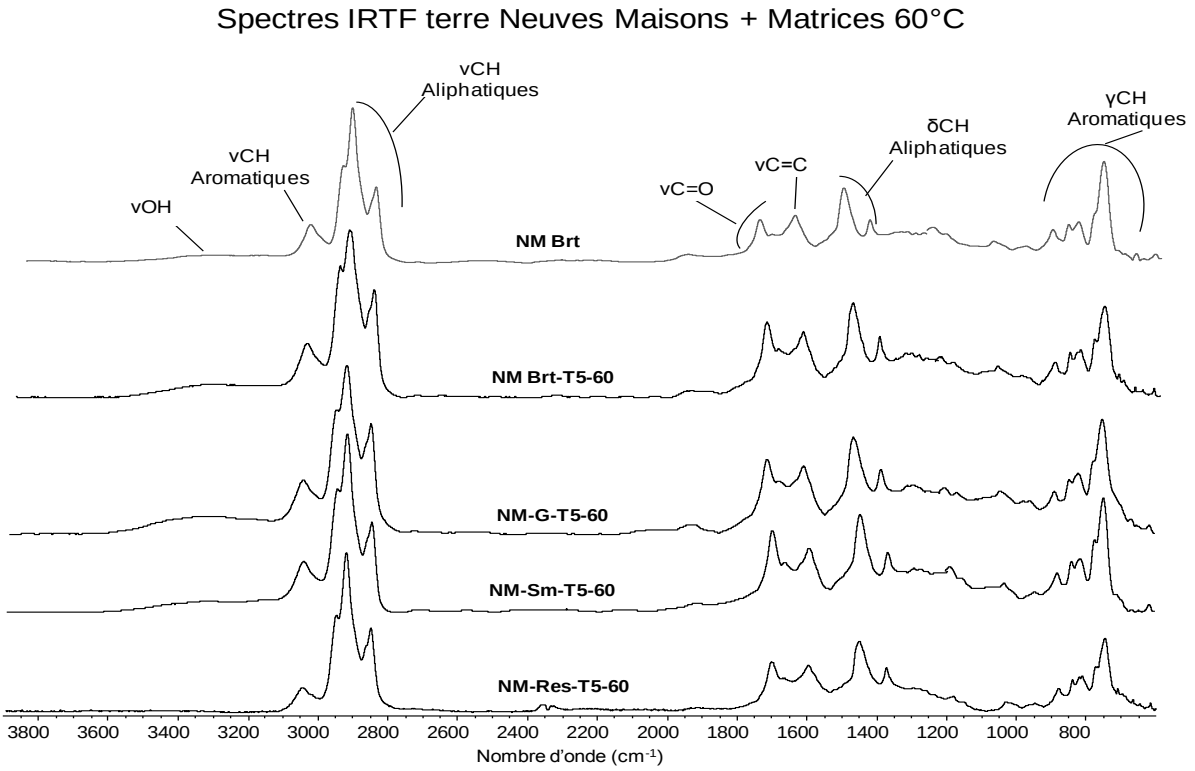

Figure 10 : spectres infra rouge obtenus après 5 mois d'oxydation à 100°C pour les différentes terres de cokerie de Neuves Maisons (NM) mélangées avec les matrices minérales (G : goethite, Sm : smectite de Géorgie) ou préalablement extraites puis ré-dopées avec leur propre extrait (Res).

ANNEXE IX : ATTRIBUTION DES BANDES INFRAROUGES

Tableau 3 : Attribution des principales bandes infrarouges observées dans le cadre de l'étude de la matière organique (Faure, 1999).

Position (cm^{-1})	Groupements	Type de vibration	Symbole
3700-3100	O-H	Elongation	νO-H
3100-3000	C-H Aromatiques	Elongation	νCHaro
3000-2800	C-H Aliphatiques	Elongation	νCHali
~ 2890	CH	Elongation	νCH
~ 2960	CH_3	Elongation asymétrique	ν as CH_3
~ 2870	CH_3	Elongation symétrique	ν s CH_3
~ 2920	CH_2	Elongation asymétrique	ν as CH_2
~ 2850	CH_2	Elongation symétrique	ν s CH_2
1745-1730	C=O (Esters et aldéhydes)	Elongation	νC=O
1710-1705	C=O (Carboxyls et cétones)	Elongation	νC=O
1620-1590	C=C	Elongation	νC=C
1470-1440	CH_3 + CH_2	Déformation dans le plan	δ CH_3 + CH_2
1390-1360	CH_3	Déformation dans le plan	δ CH_3
1290-1000	C-O (Ethers, esters, alcools,	Elongation	νC-O
	O-H	Déformation dans le plan	δO-H
900-700	C-H Aromatiques	Déformation hors du plan	γCHaro
~ 875	1 H	Déformation hors du plan	γ 1H
~ 830	2 H Adjacents	Déformation hors du plan	γ 2H
~ 750	4 H Adjacents	Déformation hors du plan	γ 4H
~ 720	$(CH_2)_n$ n > 4	Rotation	γ CH_2

ANNEXE X : SPECTRES GPC-HPLC DES EXTRAITS ORGANIQUES

Matrices dopées par les extraits organiques de Homécourt et de Neuves Maisons et oxydées à 60°C et à 100°C

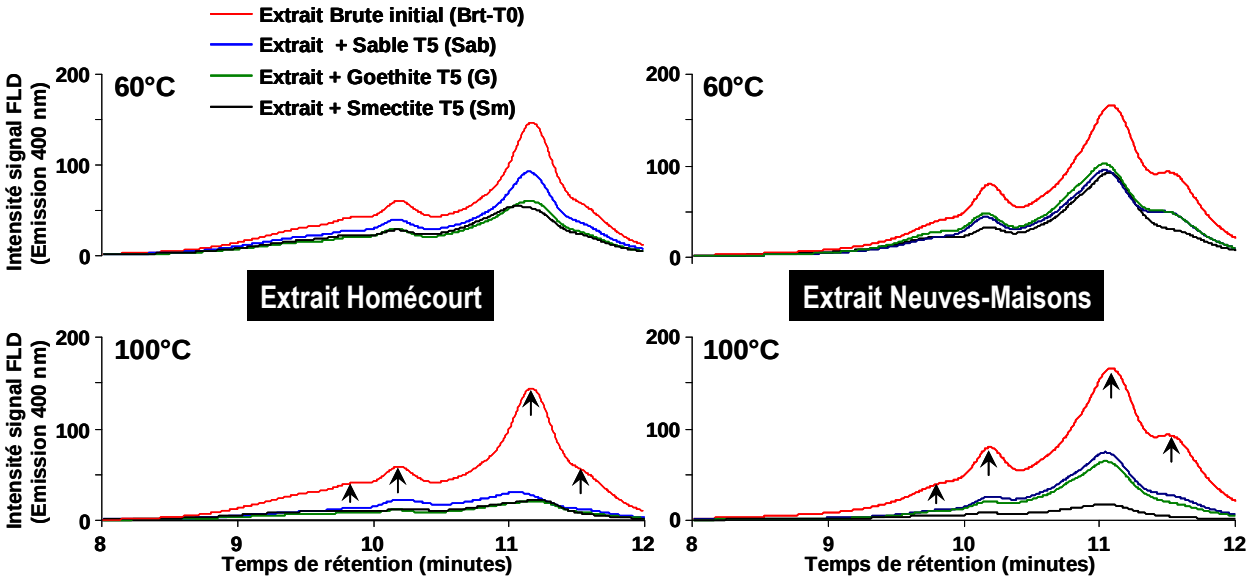

Figure 11 : Chromatogrammes des extraits organiques obtenus par GPC-HPLC avec détection FLD (longueur d'onde d'excitation 400 nm) initial et après 5 mois d'oxydation à 60°C et 100°C pour les matrices minérales (Sab : sable de Fontainebleau, G : goethite, Sm : smectite de Géorgie) dopées par les différents extraits issus des terres de cokerie de Neuves-Maisons (NM) et de Homécourt (H).

Matrices mélangées avec les terres brutes de Homécourt et de Neuves Maisons et oxydées à 60 et à 100°C

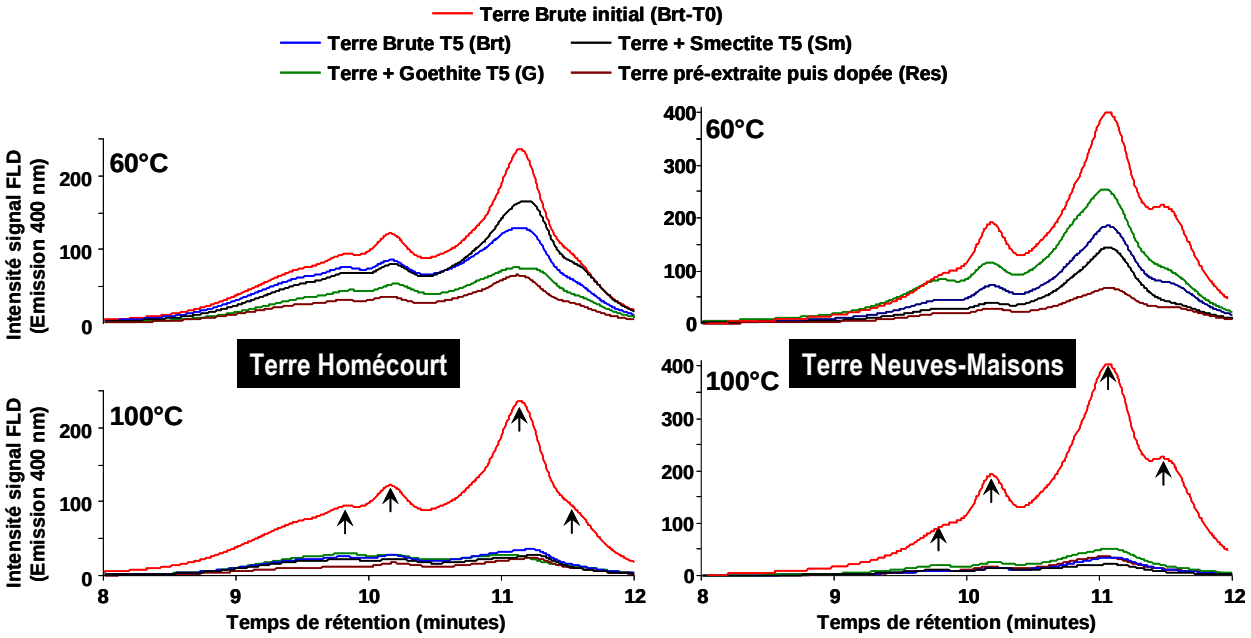

Figure 12 : Chromatogrammes des extraits organiques obtenus par GPC-HPLC avec détection FLD (longueur d'onde d'excitation 400 nm) initial et après 5 mois d'oxydation à 60°C et 100°C pour les différentes terres de cokerie de Homécourt (H) et de Neuves Maisons (NM) mélangées avec les matrices minérales (G : goethite, Sm : smectite de Géorgie) ou préalablement extraites puis ré-dopées avec leur propre extrait (Res).

RESUME

La forte réactivité de certaines phases minérales (argiles, oxydes de fer…) peut permettre de catalyser la dégradation ou la stabilisation de contaminations organiques (notamment les hydrocarbures) en contexte d'oxydation basse température. Pour mettre cela en évidence, des expériences d'oxydation à l'air ont été réalisées pendant 5 mois à deux températures (60° et 100°C), au laboratoire avec trois matrices minérales : deux réactives (goethite, smectite) et une considérée comme référence (sable).

Deux modalités complémentaires ont été appliquées : (i) système simple : dopage des phases minérales par les seuls extraits organiques issus de terre de cokerie (Homécourt et Neuves Maisons), (ii) système complexe : mélange des phases minérales avec les terres brutes de cokerie (Homécourt et Neuves Maisons) associant l'extrait organique, la fraction organique non extractible et la fraction minérale de la terre.

Les résultats présentés dans ce rapport suggèrent que (i) pour le système simple, l'abattement de l'extrait organique (incluant les HAP) est essentiellement liée à leur incorporation dans les matrices solides réactives (goethite et smectite) mais des composés aromatiques polycycliques oxygénés (CAP-O) sont générés, (ii) pour le système complexe : les abattements de la teneur en extrait et en HAP sont plus forts (jusqu'à 80% de diminution de la teneur en extrait et 95% de teneur en HAP). De plus, contrairement aux expériences de dopage, les CAP-O diminuent également.

Mots clés : Composés aromatiques polycycliques (CAP), smectite, goethite, terre de cokerie, extrait organique, stabilisation.

ABSTRACT

The high reactivity of certain mineral phases (clays, iron oxides ...) can be used to catalyze the degradation or stabilization of organic contaminants (including hydrocarbons) in the context of low-temperature oxidation. To put this into evidence, the air oxidation experiments were carried out for 5 months at two temperatures (60° and 100° C) in the laboratory with three mineral matrices: two of them considered as reactive (goethite, smectite) and one as reference (sand).

Two complementary methods were applied: (i) simple: Doping mineral phases only by organic extracts from coking soils (Homécourt and Neuves Maisons), (ii) complex: a mixture of mineral phases with the raw coking soils (Homécourt and Neuves Maisons) associating the organic extract, non-extractable organic fraction and mineral fraction of the soil.

The results presented in this report suggest that (i) for the simple system, the reduction of the organic extract (including PAH) is mainly due to their incorporation into the reactive solid matrices (goethite and smectite), but oxygenated polycyclic aromatic compounds (O-PAC) are generated, (ii) for the complex: the reductions of the contents of extract and PAH are significant (up to 80% reduction in the amount of extract and 95% of PAH). Moreover, unlike the doping experiments, the O-PAC decreases also.

Keywords: polycyclic aromatic compounds (PAC), smectite, goethite, a coking soil, organic extract, stabilization.