HAL
open science

Transport d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de métaux dans les sols non saturés

Julien Michel

To cite this version:

Julien Michel. Transport d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de métaux dans les sols non saturés. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009. Français. NNT : 2009INPL058N . tel-01748728

HAL Id: tel-01748728

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748728v1

Submitted on 29 Mar 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

NANCY UNIVERSITE – INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES
LABORATOIRE DES SCIENCES DU GENIE CHIMIQUE
ECOLE DOCTORALE RP2E

THESE

Présentée en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'INPL

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

Par

Julien MICHEL

Transport d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de métaux dans les sols non saturés

Soutenue publiquement le 9 octobre 2009 devant le jury composé de :

Rapporteurs	Radu BARNA (Professeur, Ecole des Mines d'Albi) Philippe BEHRA (Professeur, ENSIACET, Toulouse)
Examinateurs	Cécile DELOLME (Ingénieur Divisionnaire, ENTPE, Vaulx-en-Velin) Michel SARDIN (Professeur, ENSIC, Nancy)
Directeurs de thèse	Marie-Odile SIMONNOT (Professeur, EEIGM, Nancy) Sébastien DENYS (Ingénieur Recherche et Etude, INERIS, Verneuil-en-Halatte)
Invitée	Stéphanie OUVRARD (Chargée de Recherche, INRA, Nancy)

Transport d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de métaux dans les sols non saturés

Résumé : Ce travail visait à évaluer le transport d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et de métaux dans des sols multi pollués, en s'intéressant plus particulièrement au couplage transport-réaction dans la zone non saturée du sol, selon deux axes de travail. En premier lieu, puisque de nombreux sites industriels sont multi pollués, nous avons choisi d'étudier l'influence des métaux sur la sorption des HAP et *vice versa* en système modèle. Nous avons montré que lors d'une pollution simultanée par du fluoranthène et du zinc, ce dernier est beaucoup moins retenu que lorsqu'il est présent seul et peut donc migrer plus facilement vers la nappe phréatique. Le plomb, quant à lui, est plus fortement retenu en présence de fluoranthène. En revanche, l'effet des métaux sur la rétention du fluoranthène est plus limité. En second lieu, nous avons évalué le transport des HAP et des métaux dans une terre d'une ancienne cokerie lorraine à plusieurs échelles : en colonne de laboratoire en conditions saturées et non saturées ainsi qu'en lysimètre de terrain, afin d'évaluer le pouvoir prédictif des sytèmes de laboratoire. Nous avons montré que les expériences en colonne de laboratoire surestiment la sortie des HAP telle qu'elle a lieu sur le terrain. En revanche, la sortie des métaux est bien prédite par de telles expériences. Mais le lysimètre ne peut pas être utilisé lors d'études de risque puisqu'il demande des durées d'expériences de plusieurs années afin d'avoir une vue globale des phénomènes qui s'y produisent. C'est pourquoi nous avons conçu un système original au laboratoire, capable d'évaluer leur transport conformément à ce qui se passe sur le terrain.

Mots clés : sol, HAP, métaux, transport, sorption/désorption, colonne, lysimètre, écoulements saturés et non saturés

Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) and heavy metal transport in unsaturated soils

Abstract: PAHs and heavy metals are major soil pollutants and most of former industrial soils are co-polluted by both types of compounds. The aim of this work was to assess their transport in polluted soils under saturated and unsaturated flow conditions. This study was carried out by two approaches. First, heavy metal influence on PAH sorption and *vice versa* was studied with a "model" system. We showed that when the soil was simultaneously contaminated with fluoranthene and zinc, zinc retention was lower than when it was alone in the soil. As a consequence zinc would be expected to migrate more easily to the water table in co-polluted soils. Lead was more strongly retained in the presence of fluoranthene. But heavy metal influence on fluoranthene sorption was of minor importance. Then, PAH and heavy metal transport in a former coking plant soil was evaluated at the laboratory scale, under saturated and unsaturated flow conditions, by means of column experiments, and at the lysimeter scale under natural atmospheric conditions. The goal of these experiments was to compare PAH and heavy metal migration in a field-like situation with results obtained in the laboratory and to determine the appropriate experimental device for risk assessment studies. We showed that column experiments may overestimate PAH migration at the field scale. However heavy metal leaching was in accordance with what was expected from lysimeter experiments. But such experiments are rather time consuming and quite expensive, and as a consequence not adapted for risk assessment studies. Therefore we designed an original laboratory set up able to represent PAH and heavy metal migration at the field scale.

Keywords: soil, PAH, heavy metals, migration, sorption/desorption, column, lysimeter, saturated and unsaturated flow conditions

Remerciements

Ces trois années de thèse, et plus généralement toutes mes années d'études, ont été l'occasion de rencontres enrichissantes, tant sur le plan personnel que professionnel. Merci donc à toutes les personnes qui ont croisé mon chemin, et qui ont contribué à faire de moi ce que je suis aujourd'hui.

Mes remerciements vont à l'INERIS et à la région Lorraine pour avoir financé ce travail. Je tiens également à remercier mes directeurs de thèse. Tout d'abord Sébastien Denys, Ingénieur d'Etudes et de Recherches à l'INERIS, pour son encadrement tout au long de ces trois années, ainsi que pour son aide précieuse et ses conseils avisés. Merci également à Marie-Odile Simonnot, Professeur à l'INPL, pour la confiance et la liberté qu'elle m'a accordées.

Je tiens à exprimer ma très grande reconnaissance à tous les membres de mon jury : Michel Sardin qui m'a fait l'honneur de présider le jury, ainsi que Philippe Behra, Radu Barna et Cécile Delolme qui ont accepté de juger mon travail.

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, à Nancy. J'adresse en particulier mes sincères remerciements à Lise Lucas qui m'a aidé à ne pas me noyer dans les nombreuses données provenant du lysimètre. Merci également aux « filles du secrétariat » pour l'aide apportée dans les taches administratives du quotidien et à l'atelier pour la construction du mini-lysimètre. Je n'oublie pas non plus les collègues qui sont devenus des amis, et avec qui j'ai partagé une partie de cette aventure (mais aussi mon bureau !) : Valérie, Paula, Li, Lenka, Julien, Romain, et bien sûr Viet.

Au cours de cette thèse, j'ai par ailleurs été amené à effectuer plusieurs passages à l'INERIS. Je remercie donc vivement toutes les personnes du pôle RISK pour leur chaleureux accueil lors de mes venues à Verneuil. Merci à Karine Tack pour avoir suivi mes travaux.

Un grand merci également à tout le personnel du Laboratoire Sol et Environnement. Vous m'avez toujours dépanné et je vous en suis très reconnaissant. Merci à Catherine pour sa disponibilité et à François pour l'aide sur les expériences de conductivité hydraulique à saturation. Merci à Alain, Thibault, François, et Jean-Claude pour les bons moments passés lors des repas à l'INIST.

Je n'oublie pas le GISFI, et en particulier Noële pour son aide sur la station expérimentale d'Homécourt et sa bonne humeur lors de nos déplacements sur le terrain, même sous la pluie ou la neige ! J'en garderai de bons souvenirs ! Merci aussi à Cindy et Lucas qui, par leur efficacité, m'ont permis d'espacer mes visites sur le terrain sur la fin de ma thèse, pendant la période très prenante de rédaction.

Un merci tout particulier à mes amis de longue date qui m'ont supporté pendant ces trois ans : Céline, Stéphanie, Nono et Davy.

Enfin, mes remerciements vont à mes parents, pour m'avoir soutenu et encouragé pendant toutes ces années d'étude.

Table des matières

REMERCIEMENTS ..... **- 3 -**

TABLE DES MATIÈRES ..... **- 5 -**

TABLE DES FIGURES ..... **- 11 -**

TABLE DES ILLUSTRATIONS ..... **- 15 -**

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS ..... **- 17 -**

INTRODUCTION GENERALE ..... **- 20 -**

Chapitre I : Les HAP et les métaux dans les sols ..... **- 23 -**

1 Introduction ..... **- 24 -**

2 Le sol ..... **- 24 -**

2.1 La phase solide ..... - 25 -

2.1.1 La phase minérale ..... - 25 -

2.1.2 La matière organique ..... - 27 -

2.2 La phase liquide ..... - 28 -

2.3 La phase gazeuse ..... - 28 -

2.4 Caractéristiques physiques ..... - 28 -

2.4.1 La teneur en eau ..... - 28 -

2.4.2 Courbes de rétention d'eau – Modèles ..... - 29 -

2.4.3 Conductivité hydraulique – Modèles ..... - 31 -

3 Le transport en milieu poreux ..... **- 32 -**

3.1 Hydrodynamique ..... - 32 -

3.1.1 Milieu saturé en eau ..... - 32 -

3.1.1.1 Loi de comportement dynamique – Loi de Darcy ..... *- 32 -*

3.1.1.2 L'équation de continuité ..... *- 34 -*

3.1.1.3 Equation générale des écoulements en milieu saturé ..... *- 34 -*

3.1.2 Milieu non saturé en eau ..... - 35 -

3.1.2.1 Loi de comportement dynamique : généralisation de la loi de Darcy - *35 -*

3.1.2.2 L'équation de continuité ..... *- 35 -*

3.1.2.3 Equation générale des écoulements en milieu non saturé ..... *- 36 -*

3.2 Sorption de composés réactifs ..... - 36 -

3.2.1 Les modèles empiriques ..... - 37 -

3.2.1.1 Les modèles mono constituants ..... *- 38 -*

- ***Sorption linéaire*** ..... *- 38 -*
- ***Modèle de Freundlich*** ..... *- 38 -*
- ***Modèle de Langmuir*** ..... *- 39 -*

3.2.1.2 Les modèles multi constituants ..... *- 39 -*
➢ ***Modèle de Freundlich modifié*** ..... *- 39 -*
➢ ***Modèle de Langmuir modifié*** ..... *- 39 -*
3.2.2 Aperçu des modèles mécanistiques ..... - 40 -
4 Les principaux polluants des sols de cokerie ..... - 42 -
4.1 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) ..... - 42 -
4.1.1 Origine et formation des HAP ..... - 42 -
4.1.2 Toxicité des HAP ..... - 43 -
4.1.3 Les 16 HAP classés par l'US EPA ..... - 44 -
4.2 Les métaux lourds ..... - 48 -
4.2.1 Le plomb ..... - 49 -
4.2.1.1 Origine ..... *- 50 -*
4.2.1.2 Toxicité ..... *- 51 -*
4.2.2 Le zinc ..... - 51 -
4.2.2.1 Origine ..... *- 52 -*
4.2.2.2 Toxicité ..... *- 53 -*
4.3 La pollution des sols : contexte réglementaire ..... - 53 -
4.3.1 Valeurs limites dans les sols ..... - 54 -
4.3.2 La gestion des sites pollués : l'analyse de risques ..... - 55 -
4.4 Interactions entre ces polluants et les sols ..... - 56 -
4.4.1 La sorption ..... - 56 -
4.4.1.1 Sorption des HAP dans les sols ..... *- 56 -*
4.4.1.2 Sorption des métaux dans les sols ..... *- 58 -*
4.4.2 Le transport des HAP et des métaux dans les sols ..... - 61 -
4.4.2.1 Transport colloïdal ..... *- 61 -*
4.4.2.2 Transport des HAP dans les sols ..... *- 62 -*
4.4.2.3 Transport du zinc et du plomb dans les sols ..... *- 63 -*
5 Méthode d'étude de la migration des HAP et des métaux dans les sols ..... - 64 -
5.1 Expériences en systèmes fermés ..... - 65 -
5.2 Expériences en colonne ..... - 66 -
5.3 Expériences à l'échelle du terrain ..... - 67 -
5.4 Influence mutuelle des HAP et des métaux sur leur sorption ..... - 68 -
6 Domaines de recherche à explorer ..... - 69 -

Chapitre II : Caractérisation des milieux poreux et méthodes analytiques ..... - 71 -
1 Introduction ..... - 72 -
2 Matériels ..... - 72 -
2.1 Milieux poreux étudiés ..... - 72 -
3 Méthodes analytiques ..... - 73 -
3.1 Analyses organiques ..... - 73 -

3.1.1 Extraction des HAP d'une matrice solide ..... - 73 -
3.1.2 Extraction des HAP en solution ..... - 73 -
3.1.3 Dosage du fluoranthène ..... - 73 -
3.1.4 Dosage des 16 HAP US EPA ..... - 74 -
3.1.5 Dosage du Carbone Organique Total (COT) ..... - 76 -
3.2 Analyses minérales ..... - 76 -
3.2.1 Cations majeurs ..... - 76 -
3.2.2 Anions majeurs ..... - 77 -
3.2.3 Métaux (zinc et plomb) ..... - 77 -
3.3 Assurance qualité des analyses ..... - 78 -
4 Caractérisation des matrices ..... - 79 -
4.1 Propriétés physico-chimiques ..... - 79 -
4.2 Teneurs en HAP ..... - 80 -
4.3 Détermination des courbes de rétention d'eau ..... - 82 -
4.3.1 Montage expérimental et principe de la mesure ..... - 82 -
4.3.2 Profil d'humidité des terres étudiées ..... - 83 -
4.4 Détermination des conductivités hydrauliques à saturation ..... - 85 -
4.4.1 Montage expérimental et principe de la mesure ..... - 85 -
4.4.2 Conductivités hydrauliques à saturation des terres TCh et THo ..... - 86 -
4.5 Caractérisation physique de la terre THoT utilisée pour les expériences en régime transitoire ..... - 87 -
4.5.1 Détermination de la masse volumique des grains ..... - 87 -
4.5.2 Analyse granulométrique ..... - 88 -
4.5.3 Détermination de la conductivité hydraulique à saturation ..... - 89 -
5 Conclusion ..... - 90 -

Chapitre III : Sorption compétitive des HAP et des métaux sur une terre non polluée ..... - 91 -
1 Introduction ..... - 92 -
2 Démarche d'étude expérimentale de la sorption simultanée du fluoranthène, du zinc et du plomb sur la terre TCh ..... - 93 -
2.1 Solutions ..... - 93 -
3 Etude de la sorption du fluoranthène, du zinc et du plomb sur la terre TCh en conditions statiques ..... - 94 -
3.1 Principe ..... - 94 -
3.2 Mode opératoire ..... - 95 -
3.3 Représentation des résultats ..... - 96 -
3.4 Résultats de la sorption du fluoranthène et des métaux sur la terre TCh, en conditions statiques ..... - 96 -
3.4.1 Cinétique de sorption du fluoranthène, du zinc et du plomb sur la terre TCh ..... - 96 -
3.4.2 Sorption du fluoranthène sur la terre TCh ..... - 98 -

3.4.3 Sorption du zinc sur la terre TCh ..... - 102 -
3.4.4 Sorption du plomb sur la terre TCh ..... - 105 -
3.4.5 Influence des métaux sur la sorption des HAP – Cas des systèmes fluoranthène - zinc et fluoranthène – plomb ..... - 107 -
3.4.5.1 Isothermes de sorption du fluoranthène en présence de Zn et Pb ... - 107 -
3.4.5.2 Discussion sur une possible influence du zinc et du plomb sur la sorption du fluoranthène sur la terre TCh ..... - 109 -
3.4.5.3 Conclusion sur l'influence des métaux sur la sorption des HAP sur une terre non polluée ..... - 111 -
3.4.6 Influence des HAP sur la sorption des métaux – Cas des systèmes fluoranthène - zinc et fluoranthène-plomb ..... - 112 -
3.4.6.1 Influence du fluoranthène sur la sorption du zinc..... - 112 -
3.4.6.2 Influence du fluoranthène sur la sorption du plomb ..... - 114 -
3.4.6.3 Conclusion sur l'influence des HAP sur la sorption des métaux sur une terre non polluée ..... - 115 -
3.4.7 Conclusion de la sorption compétitive des HAP et des métaux sur une terre non polluée, en conditions statiques ..... - 116 -
4 Sorption du fluoranthène et du zinc sur la terre TCh, en conditions dynamiques ..... - 117 -
4.1 Principe..... - 117 -
4.2 Montage expérimental..... - 117 -
4.3 Représentation des résultats ..... - 119 -
4.4 Résultats de la sorption du fluoranthène et du zinc sur la terre TCh, en conditions dynamiques ..... - 119 -
4.4.1 Sorption du fluoranthène sur la terre TCh ..... - 119 -
4.4.2 Sorption du zinc sur la terre TCh, en conditions dynamiques ..... - 123 -
4.4.3 Sorption du fluoranthène et du zinc sur la terre TCh..... - 124 -
4.4.4 Conclusion des sorptions simultanées en conditions dynamiques..... - 129 -
5 Conclusion sur la sorption compétitive des HAP et des métaux sur une terre non polluée ..... - 130 -

Chapitre IV : Transport de HAP et de métaux à l'échelle du laboratoire, en régime permanent..... - 132 -
1 Introduction..... - 133 -
2 Démarche d'étude expérimentale du transport des HAP et des métaux à l'échelle du laboratoire ..... - 133 -
2.1 Montage expérimental..... - 133 -
2.2 Transport des HAP et des métaux en colonne de laboratoire..... - 135 -
2.3 Représentation des résultats ..... - 137 -
3 Lixiviation des HAP et des métaux en conditions saturées ..... - 138 -
3.1 Transport des HAP en conditions saturées..... - 138 -
3.2 Transport des métaux en conditions saturées ..... - 142 -

3.2.1 Transport du zinc ..... - 142 -
3.2.2 Transport du plomb ..... - 144 -
3.3 Evolution des concentrations en cations et anions majeurs ..... - 144 -
3.3.1 Cations majeurs ..... - 144 -
3.3.2 Anions majeurs ..... - 146 -
4 Lixiviation des HAP et des métaux en conditions non saturées - 147 -
4.1 Transport des HAP en conditions non saturées ..... - 147 -
4.2 Transport des métaux en conditions non saturées ..... - 151 -
4.2.1 Transport du zinc ..... - 151 -
4.2.2 Transport du plomb ..... - 153 -
4.3 Evolution des cations et anions majeurs ..... - 153 -
4.3.1 Cations majeurs ..... - 153 -
4.3.2 Anions majeurs ..... - 154 -
4.4 Comportement du Carbone Organique Total (COT) ..... - 155 -
4.4.1 Evolution du COT en conditions saturées ..... - 155 -
5 Conclusion ..... - 164 -

Chapitre V : Transport de HAP et de métaux à l'échelle du lysimètre de terrain ..... - 165 -
1 Introduction ..... - 166 -
2 Dispositif expérimental et traitements des lixiviats ..... - 167 -
2.1 Présentation ..... - 167 -
2.2 Protocole de remplissage ..... - 169 -
2.3 Suivi du fonctionnement du lysimètre ..... - 171 -
2.3.1 Stratégie de collecte ..... - 171 -
2.3.2 Analyse des lixiviats ..... - 171 -
2.4 Représentation des résultats ..... - 172 -
3 Résultats des expériences de lixiviation en lysimètre de terrain - 172 -
3.1 Evolution des teneurs en eau à l'intérieur du lysimètre ..... - 172 -
3.2 Evolution du pH ..... - 173 -
3.3 Evolution des HAP ..... - 174 -
3.4 Evolution du carbone organique total (COT) ..... - 178 -
3.5 Evolution des concentrations en Zn et Pb ..... - 179 -
3.5.1 Zn ..... - 179 -
3.5.2 Pb ..... - 180 -
3.6 Evolution des cations et anions majeurs ..... - 181 -
3.6.1 Cations majeurs ..... - 181 -
3.6.2 Anions majeurs ..... - 184 -
3.7 Conclusion des expériences en lysimètre de terrain ..... - 186 -
4 Quelles alternatives au lysimètre de terrain ? ..... - 186 -
4.1 Présentation du dispositif ..... - 187 -
4.2 Stratégie d'étude de la lixiviation des polluants en mini lysimètre ..... - 189 -

4.3 Représentation des résultats ..... - 189 -
4.4 Résultats des expériences en mini-lysimètre ..... - 190 -
4.4.1 Expérience de traçage ..... - 190 -
4.4.2 Evolution du pH ..... - 191 -
4.4.3 Evolution des concentrations en HAP ..... - 192 -
4.4.4 Evolution du COT ..... - 194 -
4.4.5 Evolution des concentrations en métaux ..... - 195 -
4.4.5.1 Zn ..... - 195 -
4.4.5.2 Pb ..... - 196 -
4.4.6 Evolution des concentrations en cations et anions majeurs ..... - 197 -
4.4.6.1 Cations majeurs ..... - 197 -
4.4.6.2 Anions majeurs ..... - 198 -
4.5 Résumé des expériences en mini lysimètre ..... - 199 -
5 Conclusion des expériences en régime transitoire ..... - 199 -
CONCLUSION GENERALE ..... - 201 -
REFERENCES ..... - 206 -
ANNEXES AU CHAPITRE III ..... - 223 -
ANNEXES AU CHAPITRE IV ..... - 226 -
ANNEXES AU CHAPITRE V ..... - 233 -

Table des figures

Figure I.1 : Teneur moyenne des principaux éléments chimiques du sol (d'après Sposito, 1989 in Calvet, 2003a) ..... - 25 -

Figure I.2 : Triangle des textures (Calvet, 2003a)..... - 26 -

Figure I.3 : Les quatre types d'isothermes (d'après Giles et al., 1974) ..... - 38 -

Figure I.4 : Modèles de double couche à proximité d'une surface chargée (Sigg et al., 2000) ..... …- 41 -

Figure I.5 : Les 16 HAP prioritaires selon l'US EPA ..... - 46 -

Figure I.6 : Schéma d'un complexe de sphère interne (d'après Shriver et Atkins, 2001) .. - 59 -

Figure I.7 : Schéma d'un complexe de sphère externe (Sigg et al., 2000)..... - 59 -

Figure I.8 : Démarche d'étude expérimentale du transport des HAP et des métaux ..... - 70 -

Figure II.1 : Répartition massique des 16 HAP US EPA dans les terres polluées..... - 81 -

Figure II.2: Colonne utilisée pour la détermination des courbes de rétention d'eau ..... - 82 -

Figure II.3 : Courbes de rétention d'eau des terres TCh et THo ..... - 84 -

Figure II.4 : Remontée capillaire avant mesure du K_S ..... - 85 -

Figure II.5 : Schéma du montage utilisé pour la détermination de la conductivité hydraulique à saturation des terres TCh et THo (adapté de Gujisaite, 2008) ..... - 86 -

Figure II.6 : Courbe granulométrique de la terre THoT (Lefèvre, 2007)..... - 88 -

Figure II.7 : Dispositif expérimental pour la détermination de la conductivité hydraulique à saturation (Lefèvre, 2007) ..... - 89 -

Figure III.1 : Cinétiques de sorption du fluoranthène, du zinc et du plomb sur la terre TCh ....- 97 -

Figure III.2 : Isotherme de sorption du fluoranthène sur la terre TCh ..... - 98 -

Figure III.3 : Isotherme de sorption du zinc sur la terre TCh..... - 102 -

Figure III.4 : Isotherme de sorption du plomb sur la terre TCh ..... - 105 -

Figure III.5 : Isotherme de sorption du fluoranthène sur la terre TCh, en absence et en présence de zinc ..... - 107 -

Figure III.6 : Isothermes de sorption du fluoranthène sur la terre TCh en absence et en présence de plomb ..... - 108 -

Figure III.7 : Isothermes de sorption du zinc sur la terre TCh en absence et en présence de fluoranthène ..... - 112 -

Figure III.8 : Isothermes de sorption du plomb sur la terre TCh, en absence et en présence de fluoranthène ..... - 115 -

Figure III.9 : Montage expérimental utilisé pour les expériences de sorption simultanée du fluoranthène et du zinc en conditions dynamiques ..... - 118 -

Figure III.10 : Courbe de percée du fluoranthène lors de sa sorption sur la terre TCh ..... - 120 -

Figure III.11 : Isotherme de sorption du fluoranthène sur la terre TCh ..... - 121 -

Figure III.12 : Evolution du pH lors de la sorption du fluoranthène sur la terre TCh..... - 122 -

Figure III.13 : Courbe de percée du zinc, en colonne, sur la terre TCh ..... - 123 -

Figure III.14 : Courbes de percée du fluoranthène et du zinc lors de leur sorption simultanée sur la terre TCh ..... - 125 -

Figure III.15 : Comparaison des courbes de percée du fluoranthène lors de sa sorption sur la terre TCh en absence et en présence de zinc ..... - 126 -

Figure III.16 : Comparaison des courbes de percée du zinc, en absence et en présence de fluoranthène ..... - 128 -

Figure III.17 : Evolution du pH lors de la sorption simultanée du fluoranthène et du zinc sur la terre TCh, en colonne ..... - 129 -

Figure IV.1 : Montage expérimental utilisé pour la lixiviation des HAP et des métaux en régime permanent ..... - 134 -

Figure IV.2 : Concentrations totales des 16 HAP US EPA en sortie de colonne, en conditions saturées ..... - 138 -

Figure IV.3 : Courbes de percée du zinc lors des expériences en conditions saturées ..... - 143 -

Figure IV.4 : Courbes de percée des cations majeurs lors des expériences en conditions saturées ..... - 145 -

Figure IV.5 : Courbes de percée des anions majeurs lors des expériences en conditions saturées ..... - 146 -

Figure IV.6 : Courbe de percée des 16 HAP US EPA en conditions non saturées ..... - 147 -

Figure IV.7 : Comparaison des concentrations totales en HAP pour les expériences en conditions saturées et non saturées ..... - 148 -

Figure IV.8 : Comparaison de la somme des concentrations en acénaphtène, fluoranthène et pyrène, en conditions saturées et non saturées ..... - 149 -

Figure IV.9 : Illustration schématique du mouvement de l'eau à différentes teneurs en eau (d'après Toride et al., 2003) ..... - 150 -

Figure IV.10 : Courbe de percée du zinc en conditions non saturées ..... - 151 -

Figure IV.11 : Courbes de percée des cations majeurs lors de l'expérience en conditions non saturées ..... - 153 -

Figure IV.12 : Courbes de percée des anions majeurs lors de l'expérience en conditions non saturées ..... - 154 -

Figure IV.13 : Evolution de la concentration en COT pour les expériences en conditions saturées ..... - 155 -

Figure IV.14 : Schéma d'un macropore de sol (d'après Jacobsen et al., 1998) ..... - 156 -

Figure IV.15 : Comparaison des courbes de percée du COT lors des expériences en conditions saturées et non saturées ..... - 157 -

Figure IV.16 : Courbes de percée du COT (expérience d'écoulement à débit interrompu – série 1) ..... - 159 -

Figure IV.17 : Courbes de percée du COT – Expérience d'écoulement à débit interrompu – Série 1 – Echelle modifiée..... - 160 -

Figure IV.18 : Courbe de percée du COT en écoulement à débit interrompu – Série 2 ... - 161 -

Figure IV.19 : Courbe de percée du COT en écoulement à débit interrompu – Série 3 ... - 162 -

Figure V.1: Vue d'ensemble des lysimètres de la station expérimentale d'Homécourt ... - 167 -

Figure V.2 : Disposition des sondes dans le lysimètre..... - 167 -

Figure V.3 : Damage d'une couche de terre..... - 169 -

Figure V.4 : Installation des sondes ..... - 170 -

Figure V.5 : Evolution des teneurs en eau à l'intérieur du lysimètre..... - 173 -

Figure V.6 : Evolution du pH de la solution du sol au niveau des bougies poreuses et du percolat ..... - 174 -

Figure V.7 : Evolution des concentrations en HAP ..... - 174 -

Figure V.8 : Evolution du carbone organique total ..... - 178 -

Figure V.9 : Evolution des concentrations en zinc..... - 179 -

Figure V.10 : Evolution des concentrations en plomb ..... - 180 -

Figure V.11 : Evolution des cations majeurs (par profondeur) ..... - 182 -

Figure V.12 : Evolution des cations majeurs (par espèce) ..... - 183 -

Figure V.13 : Evolution des anions majeurs (par profondeur) ..... - 184 -

Figure V.14 : Evolution des anions majeurs (par espèce) ..... - 185 -

Figure V.15 : Grande colonne de laboratoire utilisée pour les expériences de lixiviation sur la terre THoT ..... - 188 -

Figure V.16 : Plaque d'alimentation ..... - 188 -

Figure V.17 : Cycles d'écoulement/séchage en mini-lysimètre ..... - 189 -

Figure V.18 : Courbe de percée des bromures en mini-lysimètre ..... - 190 -

Figure V.19 : Evolution du pH en mini-lysimètre ..... - 191 -

Figure V.20 : Evolution des HAP en mini-lysimètre ..... - 192 -

Figure V.21 : Evolution du carbone organique total en mini-lysimètre ..... - 194 -

Figure V.22 : Evolution du zinc en mini-lysimètre ..... - 196 -

Figure V.23 : Evolution des cations majeurs en mini-lysimètre ..... - 197 -

Figure V.24 : Evolution des anions majeurs en mini-lysimètre ..... - 198 -

Table des illustrations

Tableau I.1 : Signification des acronymes utilisés dans le triangle des textures ..... - 27 -

Tableau I.2 : Validité de la loi de Darcy ..... - 34 -

Tableau I.3 : Les 16 HAP prioritaires selon l'EPA (d'après Vessigaud, 2007)..... - 45 -

Tableau I.4 : Normes de qualité environnementale (NQE) dans le domaine de l'eau (directive 2008/105/CE), en µg L^{-1} ..... - 47 -

Tableau I.5 : Concentrations moyennes en ETM rencontrées dans les sols agricoles français ..... …- 48 -

Tableau I.6 : Constantes de solubilité des principaux complexes du plomb..... - 50 -

Tableau I.7 : Concentrations ubiquitaires du plomb dans l'environnement (Pichard et al., 2003)..... - 50 -

Tableau I.8 : Constantes de solubilité des principaux complexes du zinc ..... - 52 -

Tableau I.9 : Concentrations ubiquitaires de zinc dans l'environnement (Pichard et al., 2005).. ..... - 53 -

Tableau I.10 : Valeurs guides pour les HAP et les métaux dans les sols..... - 55 -

Tableau II.1 : Temps de rétention des 16 HAP US EPA et longueurs d'ondes utilisées pour la détection en fluorescence ..... - 75 -

Tableau II.2: Propriétés physico-chimiques des matrices utilisées..... - 79 -

Tableau II.3 : Concentration des 16 HAP US EPA..... - 81 -

Tableau II.4 : Paramètres de van Genuchten des milieux étudiés..... - 83 -

Tableau II.5 : Conductivités hydrauliques à saturation des terres TCh et THo ..... - 86 -

Tableau II.6 : Conductivités hydrauliques à saturation de la terre THoT ..... - 90 -

Tableau III.1 : Paramètres d'entrée pour le calcul de spéciation du zinc et du plomb à l'aide du logiciel JChess..... - 94 -

Tableau III.2 : K_{OC} obtenus d'après les relations extraites de la littérature ..... - 100 -

Tableau III.3 : Coefficients de partage pour la sorption du fluoranthène sur la terre TCh en présence de zinc ..... - 108 -

Tableau III.4 : Paramètres relatifs à la sorption du fluoranthène sur la terre TCh en absence et en présence de plomb ..... - 109 -

Tableau III.5 : Paramètres de Freundlich relatifs à la sorption du zinc sur la terre TCh en absence et en présence de fluoranthène ..... - 113 -

Tableau III.6 : Résumé des expériences de sorption simultanée du fluoranthène et du zinc sur la terre TCh, en conditions dynamiques ..... - 119 -

Tableau III.7 : Quantités de fluoranthène fixées sur la terre TCh en absence et en présence de zinc ..... - 127 -

Tableau IV.1 : Conditions opératoires utilisées lors de la lixiviation des HAP et des métaux en régime permanent ..... - 137 -

Tableau IV.2 : Bilans de matière en HAP pour les expériences de transport en conditions saturées ..... - 141 -

Tableau IV.3 : Comparaison des masses de zinc lixiviées lors des expériences en conditions saturées ..... - 143 -

Tableau IV.4 : Masses de HAP lixiviées en conditions saturées et non saturées..... - 150 -

Tableau IV.5 : Masses de zinc lixiviées en conditions saturées et non saturées..... - 152 -

Tableau IV.6 : Paramètres de la modélisation des courbes de percée du COT en conditions saturées ..... - 158 -

Tableau IV.7 : Masses de COT lixiviées lors des expériences d'écoulement à débit interrompu sur la terre de cokerie ..... - 162 -

Tableau IV.8 : Paramètres de la modélisation des courbes de percée du COT lors des expériences d'écoulement à débit interrompu ..... - 163 -

Tableau V.1 : Principales données de remplissage du lysimètre ..... - 170 -

Tableau V.2 : Concentrations en 5 HAP nécessaires à la détermination de la potabilité des eaux de consommation ..... - 177 -

Tableau V.3 : Données relatives aux collectes du mini-lysimètre ..... - 190 -

Tableau V.4 : Concentrations en 5 HAP nécessaires à la détermination de la potabilité des eaux de consommation, en mini-lysimètre ..... - 193 -

Liste des symboles et abréviations

Symbole	Signification	Unité
A	constante affectant la forme des courbes de percée du COT	$mg\ L^{-1}$
A_λ	absorbance d'une solution	-
C	concentration en solution	$mg\ L^{-1}$
C_{eq}	concentration en solution à l'équilibre	$mg\ L^{-1}$
C_0	concentration initiale en solution	$mg\ L^{-1}$
c	vitesse de la lumière	$m\ s^{-1}$
c(h)	capacité capillaire	$L\ m^{-1}$
d	diamètre moyen des particules	m
f_{oc}	fraction massique de carbone organique	-
g	accélération de la pesanteur	$m\ s^{-2}$
ΔH	différence de charge totale	m
H	potentiel total de la phase liquide	m
h	potentiel de pression	m
h_a	pression d'entrée d'air	m
h_s	charge hydraulique du sol	m
I	intensité lumineuse transmise	cd
I_0	intensité lumineuse incidente	cd
K	constante affectant la forme des courbes de percée du COT	min^{-1}
K_D	coefficient de partage du soluté entre les phases liquide et solide	$L\ kg^{-1}$
K_F	constante de Freundlich	$(L\ kg^{-1})^{1/n}$
K_h	conductivité hydraulique du sol	$m\ s^{-1}$
K_L	constante de Langmuir	$L\ mg^{-1}$
K_{oc}	coefficient de partage entre l'eau du sol et le carbone organique du sol	$L\ kg^{-1}$
K_{ow}	coefficient de partage octanol/eau	-
K_s	conductivité hydraulique à saturation	$m\ s^{-1}$
L	longueur	m
l	paramètre représentant la connectivité entre les pores	-
l_0	longueur du trajet optique	m
M_s	masse de terre sèche	kg
M_w	masse d'eau contenue dans le sol	kg
m	masse de terre	kg
m_d	facteur correctif de Dupuits	-
m_r	constante empirique affectant la forme de la courbe de rétention d'eau	-

n	constante du modèle de Freundlich liée à la non linéarité de la courbe	-
n_r	constante empirique affectant la forme de la courbe de rétention d'eau	-
Q	quantité de soluté sorbée sur la terre	mg kg^{-1}
Q_{max}	capacité maximum de sorption	mg kg^{-1}
Q_v	débit volumique	m^3 s^{-1}
q	densité de flux	m s^{-1}
Re	nombre de Reynolds	-
S	section	m^2
S_{re}	saturation réduite	-
t	temps	s
t_s	temps de séjour moyen	s
V	volume de solution	L
V_p	volume poreux	L
V_t	volume total	L
V_w	volume d'eau contenu dans le sol	L
V_0	volume d'eau dans la colonne de terre	L
$\bar{v}$	vitesse moyenne du fluide	m s^{-1}
w_p	teneur en eau massique	-
z	potentiel de gravité	m
α	constante empirique affectant la forme de la courbe de rétention d'eau	m^{-1}
ε	porosité du milieu	-
ε_m	coefficient d'extinction molaire	L mol^{-1} m^{-1}
ε_0	constante diélectrique	-
η_w	viscosité dynamique de l'eau	Pa s
θ	teneur en eau volumique du sol	-
θ_r	teneur en eau volumique résiduelle	-
θ_s	teneur en eau volumique à saturation	-
κ	perméabilité intrinsèque du sol	m^2
λ	paramètre décrivant la distribution de taille des pores affectant la forme de la courbe de rétention d'eau	-
λ_{EM}	longueur d'onde d'émission	nm
λ_{EX}	longueur d'onde d'excitation	nm
μ_n	moment d'ordre n	s^n
ρ_{app}	masse volumique apparente	kg m^{-3}
ρ_{fluide}	masse volumique du fluide considéré	kg m^{-3}
ρ_{vraie}	masse volumique vraie	kg m^{-3}
ρ_w	masse volumique de l'eau	kg m^{-3}

Abréviation	Signification
COT	carbone organique total
ETM	élément trace métallique
HAP	hydrocarbure aromatique polycyclique
MO	matière organique
MOD	matière organique dissoute

Introduction générale

La sensibilisation de l'opinion publique sur les questions d'environnement est récente et sa mobilisation de plus en plus active. Ainsi, au niveau des énergies, la tendance n'est plus à la consommation excessive mais à l'économie des ressources. La notion de développement durable est alors apparue pour la première fois dans le rapport Brundtland publié en 1987 par la Commission Mondiale sur l'Environnement et le Développement. Il définit ce concept comme « un mode de développement qui répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures de répondre aux leurs ». Mais, si cette conscience environnementale s'est fortement accrue en faveur d'une gestion plus raisonnée des ressources de la planète, son développement est très récent en faveur du sol, pourtant indispensable à la vie et support de toute activité humaine. Ainsi, après une directive cadre sur l'eau en 2000, une directive cadre sur la protection des sols (communément appelée Directive sols) a été adoptée en première lecture par les députés européens en novembre 2007. Elle vise à mettre en place une stratégie commune pour la protection et l'utilisation durable des sols. La date probable de la signature de la directive sol serait 2011 avec une transposition en droit français ne pouvant avoir lieu qu'en 2013.

Mais, bien que l'étude des pollutions dans les sols soit un domaine pionnier, celui-ci fait partie, au même titre que l'eau, des ressources non renouvelables menacées. Contrairement aux idées reçues, il n'a pas qu'un rôle d'épurateur et de filtre naturel et sa contamination peut avoir des conséquences sur la santé humaine, notamment en raison des transferts vers la ressource en eau. Dans les régions à forte tradition industrielle, comme la Lorraine, l'arrêt des usines métallurgiques et des cokeries a généré de vastes superficies de friches industrielles. Ces sols sont pollués par des contaminants organiques, comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dont certains sont cancérigènes et mutagènes, des métaux tels que le cadmium, le plomb, ou le zinc, ou encore des cyanures, toxiques pour l'Homme. Ces polluants sont connus pour être fortement retenus dans les sols et les sédiments. Les contaminants organiques, comme les HAP, sont qualifiés de persistants, du fait de leur séquestration dans le sol suite à des phénomènes de vieillissement. Mais ils sont susceptibles de migrer vers d'autres compartiments de l'environnement suite à leur volatilisation, leur biodégradation, leur absorption par les plantes ou encore leur lixiviation lors d'épisodes pluvieux. Bien que les métaux ne soient pas sujets à la biodégradation, ils peuvent également se déplacer dans les sols suite à des changements des conditions physico-chimiques gouvernant leur spéciation. La migration des polluants est due au couplage entre des processus physiques, tels que le transport convectif et dispersif, chimiques comme les réactions de sorption, la précipitation/dissolution ou encore la formation de complexes et biologiques tels que l'éventuelle biodégradation par les microorganismes.

Le devenir des polluants dans les sols apparaît comme une problématique complexe qu'il convient avant tout de comprendre afin de pouvoir prédire leur comportement à long terme. L'étude de leur éventuelle migration dans les sols s'avère donc indispensable en vue de la conduite d'études de risque sur des sites pollués préalablement à leur requalification. En effet, les concepts qui sous tendent cette question sont les notions de danger et de risque. Le **danger** est intrinsèque aux polluants ; leur présence dans les sols constitue donc un danger puisqu'ils sont toxiques pour l'Homme et les écosystèmes. Mais le **risque** associé à une telle situation est la combinaison du danger, de la probabilité d'occurrence et de la gravité. La gravité, pour les cibles sensibles précitées, peut être assez importante au vu de la toxicité des contaminants présents dans le sol. En revanche, le terme de probabilité d'occurrence est directement relié à leur mobilité dans les sols : s'ils y sont immobiles et ne peuvent pas se transférer vers la ressource en eau ou les plantes, celle-ci est nulle et le risque est mineur. La question de savoir si les polluants migrent réellement dans le sol et sont transférés vers la ressource en eau et des cibles sensibles telles que les écosystèmes et l'Homme est cruciale et plusieurs interrogations se posent alors :

- De quelle manière et dans quelle mesure les contaminants peuvent-ils migrer dans le sol ?
- Est-ce que cette migration est significative en terme de risque ?
- Quelle est la représentativité des expériences effectuées au laboratoire pour estimer la quantité de polluants capable de migrer à l'échelle du terrain ?

Cette thèse, financée par l'INERIS et la région Lorraine, a pour objectif de répondre à ces questions, au travers de l'évaluation du transport de HAP et de métaux dans des sols multi pollués, en s'intéressant plus particulièrement au **couplage transport-réaction dans la zone non saturée du sol**, puisqu'il existe encore plusieurs verrous scientifiques sur ces aspects.

En effet, les recherches sur le transport des polluants portent soit sur les HAP (Simonnot *et al.*, 2001 ; Benhabib, 2005 ; Vessigaud, 2007) soit sur les métaux (Cances *et al.*, 2003). A notre connaissance, le transport simultané des HAP et des métaux et l'effet d'une classe de polluants sur l'autre ont été très peu étudiés. Pourtant, cela ne correspond pas seulement à un modèle de laboratoire puisque la plupart des sites de friches métallurgiques sont multi pollués (Saison *et al.*, 2004 ; Gao *et al.*, 2006). Il est donc indispensable d'approfondir ces recherches. Notre objectif est d'apporter des connaissances permettant de mieux comprendre et prédire ce transport. Ce travail est mené selon deux axes.

En premier lieu, nous proposons d'étudier l'influence des métaux sur la sorption des HAP et *vice versa*, à l'aide d'un système modèle, à savoir une terre non polluée, un HAP (le fluoranthène) et deux représentants des métaux (le zinc et le plomb). A terme, ce type d'étude permettra de déterminer si, lors d'une contamination accidentelle d'un site de manière simultanée par des HAP et des métaux, ils vont avoir tendance à être retenus de manière différente par rapport à une contamination par l'une ou l'autre classe de ces polluants seule.

En second lieu, nous nous intéresserons au changement d'échelle depuis le laboratoire jusqu'au pilote ou lysimètre. En effet, le transport des contaminants est le plus souvent étudié à l'échelle du laboratoire au moyen d'expérimentations en réacteurs fermés ou en colonne, en milieu poreux saturé. A cette échelle, on travaille avec une fraction tamisée de terre, généralement inférieure à 2 mm et en convection forcée. Par conséquent, un certain nombre de processus risquent d'être masqués ou amplifiés et il convient alors de se demander si ces conditions sont réalistes par rapport à ce qui se passe sur le terrain. De ce fait, dans le cadre de nos recherches, après une étude de la migration des contaminants en colonne en conditions saturées et non saturées sur une terre de cokerie, nous allons nous intéresser à l'extrapolation de l'échelle de laboratoire à celle du lysimètre, pour tester la validité des conclusions obtenues grâce aux expériences en colonne de laboratoire sur la prédiction des risques de migration des polluants vers des cibles sensibles comme l'eau souterraine, en vue de déterminer leur pertinence lors de la conduite d'études de risque.

Ainsi, ces deux volets de recherche permettront de répondre à deux questions, correspondant à deux scénarios différents de contamination d'un site :

- Que se passe-t-il lors d'une contamination d'un site par des HAP et des métaux de manière simultanée ? Leur migration vers la nappe phréatique est-elle similaire à ce qui se passe lorsqu'ils sont présents seuls ?
- Quel est le devenir à long terme des polluants et le risque associé pour des cibles sensibles telles que la ressource en eau ?

Ce mémoire de thèse s'articule en cinq parties. Après un premier chapitre de synthèse bibliographique dédié à la présentation des polluants étudiés, et de l'état des connaissances sur leur migration dans les sols, une seconde partie est consacrée aux matériels et méthodes communs utilisés au cours de ce travail de thèse, à savoir les terres polluées et non polluées ainsi que les méthodes analytiques employées. Ensuite, l'influence des HAP sur la sorption des métaux et *vice versa* en conditions statiques et dynamiques est présentée. Dans les deux derniers chapitres, nous nous intéresserons à l'évaluation du transport des HAP et des métaux à partir d'une terre polluée provenant d'une ancienne cokerie lorraine, tout d'abord en colonne de laboratoire, puis en lysimètre de terrain, afin de déterminer quelle est l'échelle la plus pertinente à utiliser lors de la conduite d'études de risque.

Chapitre I : Les HAP et les métaux dans les sols

1 Introduction

Le sol, qui a longtemps été considéré comme ayant une capacité d'absorption illimitée, fait partie des ressources non renouvelables menacées. Il est le support de toute activité humaine et reçoit de ce fait des pollutions multiples. En effet, dans les régions à forte tradition industrielle, on rencontre de vastes superficies de friches suite à l'arrêt des usines métallurgiques et des cokeries. Les sols de ces friches industrielles présentent des pollutions organiques et minérales, et sont contaminés en particulier par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ainsi que des métaux, de l'arsenic ou encore du cyanure.

Le devenir de ces polluants dans les sols dépend de processus physiques, chimiques et biologiques. Ainsi, il se pose la question de savoir s'ils vont avoir tendance à migrer dans le sol, et de ce fait contaminer la ressource en eau et l'Homme.

Après une première partie consacrée à la présentation générale du sol et s'attachant à décrire les différentes phases qui le composent ainsi que ses caractéristiques physiques, les équations générales du transport en milieux poreux, en conditions saturées et non saturées, sont présentées. Dans cette seconde partie, l'accent sera mis sur les différents modèles utilisés pour la représentation de la sorption des polluants dans les sols. Les deux parties suivantes s'attachent à décrire les HAP et les métaux, et présentent une revue bibliographique de leur comportement dans les sols, en termes de sorption mais également de transport. La dernière partie est une synthèse des différentes méthodes d'étude utilisées à ce jour pour évaluer la migration des contaminants dans les sols.

2 Le sol

Un sol peut être défini comme le « produit, remanié et organisé, de l'altération de la couche superficielle de la croûte terrestre, essentiellement sous l'action d'agents climatiques et biologiques » (Musy et Soutter, 1991). Il résulte de « l'altération, du remaniement et de l'organisation des couches superficielles des continents sous l'action des organismes vivants (biosphère), de l'hydrosphère, de l'atmosphère et des échanges de matières et d'énergie (dont la gravité) qui s'y manifestent » (Girard *et al.*, 2005). Il apparaît donc comme une entité complexe, au sein de laquelle plusieurs phénomènes chimiques et biologiques se combinent et gouvernent ainsi son évolution.

Le sol est un milieu poreux tri-phasique (solide, liquide et gaz) dont la composition évolue dans l'espace et dans le temps. Les modifications de la phase solide du sol, comme par exemple sa composition granulométrique, sont en général très lentes (constante à l'échelle humaine), alors que ses phases fluides (liquide ou gaz) peuvent évoluer beaucoup plus rapidement, en termes de composition ou d'organisation (de l'ordre de quelques heures pour

l'évolution de la teneur en eau par exemple). En général, lors de l'étude du sol, la phase solide est décrite d'un point de vue statique, alors que les phases fluides sont décrites par des lois dynamiques. De plus, les différentes phases sont en interaction les unes avec les autres.

2.1 La phase solide

La phase solide est composée de minéraux et de matière organique. La composition en minéraux de la phase solide est variable d'un sol à l'autre et dépend de la roche mère sur laquelle ils se sont formés et des conditions de cette formation, à savoir principalement le climat, la végétation et les modalités d'utilisation du sol. Ces facteurs influencent également la formation de la matière organique qui provient principalement des résidus de végétaux.

2.1.1 La phase minérale

La phase minérale est en général caractérisée de trois manières différentes, à savoir la détermination de sa composition élémentaire, sa composition minéralogique et sa composition granulométrique (Calvet, 2003a).

- La composition élémentaire de la fraction minérale est voisine de celle de la roche mère, bien qu'il puisse y avoir parfois un enrichissement suite à son altération, ou un appauvrissement, résultant d'un transport par la solution du sol. La Figure I.1 présente les teneurs moyennes des principaux éléments chimiques des sols, pour la couche de surface du sol d'une épaisseur de 20 cm, pour les sols d'Amérique du Nord, représentant bien les sols du monde (Calvet, 2003a).

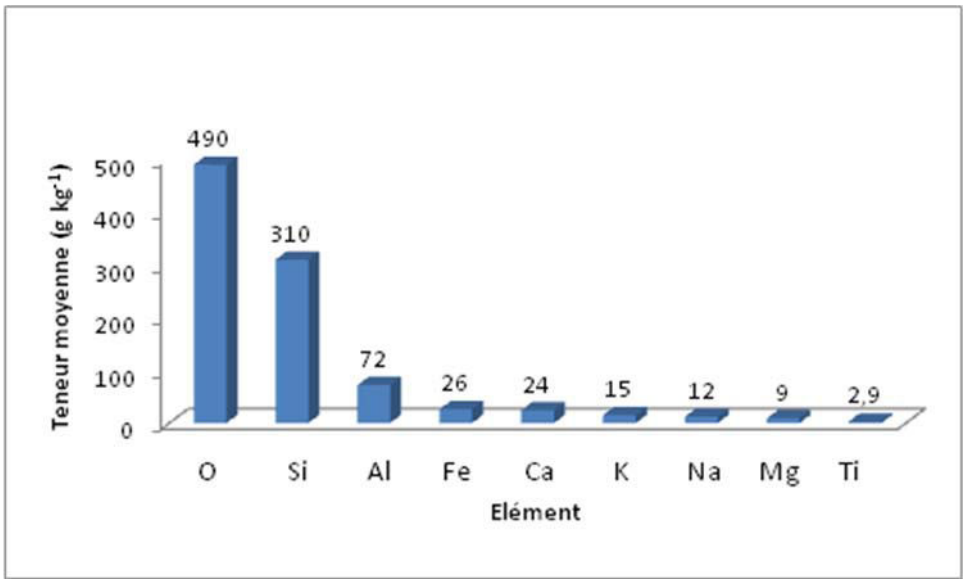


Figure I.1 : Teneur moyenne des principaux éléments chimiques du sol (d'après Sposito, 1989 in Calvet, 2003a)

Les éléments chimiques les plus abondants sont l'oxygène et le silicium, les métaux les plus abondants étant l'aluminium et le fer.

- La composition minéralogique du sol reflète en général celle de la roche mère, mais peut être également un mélange de minéraux de stœchiométrie différente. Ils peuvent être classés en deux familles : d'une part, les minéraux primaires comme le zircon ou le rutile, issus de la roche mère, et d'autre part, les minéraux secondaires qui correspondent à des minéraux primaires altérés ou à des minéraux résultant de précipitations (minéraux argileux, oxydes, hydroxydes et carbonates).

- La caractérisation granulométrique d'un sol permet de répartir les particules minérales en classes, en fonction de leur taille : les argiles (< 2 µm), les limons (2-50 µm), et les sables (50-2000 µm). Les limons peuvent également être divisés en limons fins (2-20 µm) et en limons grossiers (20-50 µm) et les sables en sables fins (50-200 µm) et en sables grossiers (200-2000 µm). Ces valeurs, extraites de la norme NF X 31-107, sont arbitraires et permettent uniquement une comparaison des sols entre eux. Ainsi, d'autres échelles granulométriques ont été proposées dans d'autres pays. De plus, précisons que les termes argiles, limons et sables de ces classifications sont ambigus et ne correspondent pas à des compositions élémentaires ou minéralogiques particulières, mais sont uniquement associés à des dimensions de particules. Le quartz et les feldspaths sont les minéraux les plus abondants dans les « sables » et les « limons », alors que les « argiles » contiennent majoritairement des minéraux argileux (principalement des phyllosilicates). La texture des sols peut alors être déterminée en s'appuyant sur sa composition granulométrique (par exemple, texture sableuse, limoneuse…). A titre d'exemple, la Figure I.2 présente le diagramme utilisé en France et proposé par Jamagne permettant de classer les sols selon leur texture, et le Tableau I.1 donne la signification des acronymes utilisés (Jamagne, 1967).

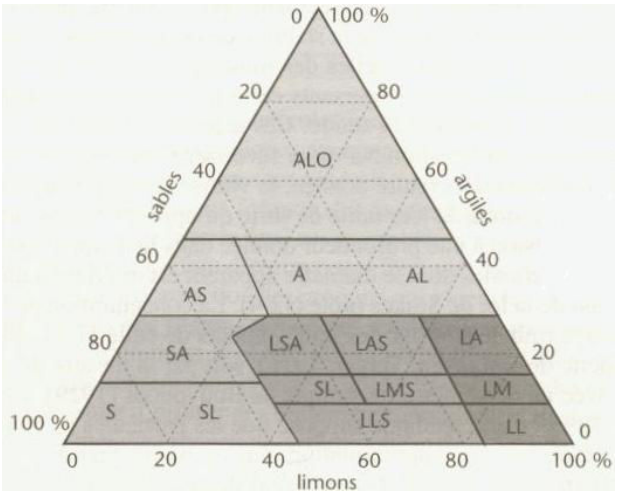


Figure I.2 : Triangle des textures (Calvet, 2003a)

Tableau I.1 : Signification des acronymes utilisés dans le triangle des textures

Textures sableuses		**Textures limoneuses**	
S	Sable	LL	Limon léger
SL	Sable limoneux	LM	Limon moyen
SA	Sable argileux	LA	Limon argileux
Textures limono-sableuses		**Texture argilo-sableuse**	
LLS	Limon léger sableux	AS	Argile sableuse
LS	Limon sableux	**Textures argileuses**	
LMS	Limon moyen sableux	A	Argile
LSA	Limon sablo-argileux	AL	Argile limoneuse
LAS	Limon argilo-sableux	**Texture très argileuse**	
		ALO	Argile lourde

La texture d'un sol est déterminée dans le triangle des textures par un point dont les coordonnées correspondent aux pourcentages de sables, limons et argiles granulométriques.

2.1.2 La matière organique

La composition de la matière organique du sol est variable d'un sol à l'autre et dépend du climat et du couvert végétal. Elle est composée de biopolymères (comme les lipides, les protéines, les carbohydrates) qui sont dégradés et condensés pour former des géopolymères, tels que les acides fulviques et humiques, ainsi que l'humine. Ceux-ci sont encore sujets à des modifications de structure au cours du temps (pendant les diagénèse et catagenèse), avec pour produit final le graphite. Ainsi, la matière organique se trouvera sous différents degrés d'altération suivant son âge.

Les composés de la matière organique peuvent être classés en deux groupes :

- **les substances humiques** : les acides humiques (solubles en milieu alcalin), les acides fulviques (solubles en milieux alcalin et acide) et l'humine (non soluble en milieux alcalin et acide). Ce sont des composés organiques résultant de la dégradation des détritus animaux et végétaux, composés d'un mélange de macro molécules de poids moléculaire variant entre 500 et 300 000 (Jordan *et al.*, 1997). Leurs formules chimiques ne sont pas connues précisément mais elles seraient proches de $C_{10}H_{12}O_5N$ pour les acides humiques et $C_{12}H_{12}O_9N$ pour les acides fulviques (Stevenson, 1994). Les acides humiques sont en général plus hydrophobes que les acides fulviques. Ces deux types d'acides contiennent les groupes fonctionnels suivants : groupes hydroxyles, carboxyles, phénoliques et carbonyles, pouvant former des liaisons avec les éléments traces métalliques (ETM).

- **<u>les substances non humiques</u>** : les composés azotés, parmi lesquels on retrouve des acides aminés provenant des parois cellulaires des micro-organismes, les hydrates de carbone (issus des résidus des végétaux et des synthèses microbiennes) et les lipides (acides organiques par exemple).

La caractérisation de la matière organique du sol constitue néanmoins un verrou scientifique. En effet, elle est en général caractérisée à l'aide de données globales comme par exemple le carbone organique total (COT) de la terre. Une description plus détaillée de la matière organique est beaucoup moins aisée et fait intervenir des techniques plus lourdes comme la RMN ou la spectroscopie infra rouge dont l'exploitation est souvent délicate.

On peut également rencontrer des complexes argilo-humiques dans les sols, association de matière organique et d'argile, via des ponts calciques, ou encore des ponts constitués d'hydroxydes de fer et d'alumine.

2.2 La phase liquide

La phase liquide contient des substances dissoutes organiques et inorganiques, ionisées et non ionisées. Il n'est pas possible d'en proposer une composition type, puisque celle-ci est variable, de par les phénomènes extérieurs au sol, comme les précipitations qui constituent des apports, mais également en raison de pertes par l'évaporation ou l'alimentation souterraine. La composition de la phase solide permet également son enrichissement ou son appauvrissement, par exemple au travers de réactions de précipitation/dissolution. En général, c'est une solution peu concentrée, contenant des éléments majeurs tels que Na^{+}, Mg^{2+}, Cl^{-}, SO_4^{2-} et des mineurs (comme des éléments traces métalliques).

2.3 La phase gazeuse

La composition de la phase gazeuse du sol diffère de la composition de l'air atmosphérique avec lequel elle est en contact en raison des divers processus consommateurs et producteurs de gaz ayant lieu dans le sol. En effet, les microorganismes sont des producteurs de dioxyde de carbone et des consommateurs d'oxygène. La composition de la phase gazeuse du sol est donc en constante modification.

2.4 Caractéristiques physiques

2.4.1 La teneur en eau

Le sol est un milieu poreux, et l'espace poral peut être totalement ou partiellement rempli d'eau ; le sol est alors respectivement saturé ou non saturé. Le taux de saturation est déterminé en mesurant la teneur en eau.

On distingue :

- la teneur en eau massique, rapport de la masse d'eau M_W (kg) à la masse de terre sèche M_S (kg)

$$w_p = \frac{M_W}{M_s} \qquad \textit{Équation I.1}$$

- la teneur en eau volumique, rapport du volume d'eau V_W (L) au volume total V_t (L)

$$\theta = \frac{V_w}{V_t} \qquad \textit{Équation I.2}$$

Elle varie entre une valeur maximale θ_s, correspondant à la teneur en eau à saturation, et une valeur minimale θ_r, teneur en eau résiduelle.

2.4.2 Courbes de rétention d'eau – Modèles

Plusieurs auteurs ont proposé des relations permettant de modéliser les courbes de rétention d'eau, afin de passer d'une description discrète de résultats expérimentaux à une distribution continue, permettant d'avoir accès à la teneur en eau à saturation ainsi qu'à la teneur en eau résiduelle. Les plus utilisés sont les modèles de Brooks et Corey (Brooks et Corey, 1964) et de van Genuchten (van Genuchten, 1980).

Ils sont utilisés dans le code de calcul RETC (van Genuchten *et al.*, 1991), qui nous a permis de modéliser les courbes de rétention en eau obtenues expérimentalement.

Le modèle de Brooks et Corey (Brooks et Corey, 1964) s'écrit :

$$S_{re} = \begin{cases} (\alpha h_s)^{-\lambda} & (\text{pour } \frac{h_s}{h_a} > 1) \\ 1 & (\text{pour } \frac{h_s}{h_a} \leq 1) \end{cases} \qquad \textit{Équation I.3}$$

Où h_s est la charge hydraulique du sol (m)
α est une constante empirique affectant la forme de la courbe de rétention (m^{-1})
λ est un paramètre décrivant la distribution de taille des pores, affectant la pente de la fonction de rétention (-)
h_a correspond à la pression d'entrée de l'air dans le milieu (m)

S_{re} est la saturation réduite, ayant pour expression

$$S_{re} = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \qquad \textit{Équation I.4}$$

Avec θ_r la teneur en eau volumique résiduelle (-)
θ_s la teneur en eau volumique à saturation (-)
θ la teneur en eau volumique (-)

Le modèle de van Genuchten (van Genuchten, 1980) pour la courbe de rétention en eau est le suivant :

$$S_{re} = \frac{1}{[1 + (\alpha h_S)^{n_r}]^{m_r}} \qquad \textit{Équation I.5}$$

α (m^{-1}), n_r et m_r (-) sont des constantes empiriques affectant la forme de la courbe de rétention en eau.

Le modèle que nous avons retenu pour la modélisation des courbes de rétention d'eau est celui de van Genuchten, qui est le plus utilisé puisqu'il s'applique à un plus grand nombre de sols (van Genuchten et Nielsen, 1985).

La valeur de m_r varie en fonction du modèle capillaire choisi, décrivant la géométrie du réseau poral. Plusieurs valeurs de m_r ont été proposées, et les modèles les plus courants sont ceux de :

- Mualem (Mualem, 1976), suggéré par van Genuchten (van Genuchten, 1980), à savoir

$$m_r = 1 - \frac{1}{n_r} \qquad \textit{Équation I.6}$$

- Burdine (Burdine, 1953), à savoir

$$m_r = 1 - \frac{2}{n_r} \qquad \textit{Équation I.7}$$

Il a été montré que les équations associées au modèle capillaire de Burdine étaient dans la plupart des cas en moins bon accord avec les résultats expérimentaux que les équations associées au modèle capillaire de Mualem, qui correspond également au modèle le plus utilisé (van Genuchten, 1980). C'est pourquoi nous avons employé ce dernier modèle.

2.4.3 Conductivité hydraulique – Modèles

La conductivité hydraulique d'un sol traduit l'effet de sa résistance à l'écoulement dû aux forces de frottement. Ainsi, plus celle-ci sera élevée, moins le sol opposera de résistance à l'écoulement de l'eau.

Deux modèles sont généralement utilisés pour modéliser les courbes de conductivité hydraulique : le modèle de Brooks et Corey (Brooks et Corey, 1964) et celui de van Genuchten (van Genuchten, 1980). Ils se basent sur la conductivité hydraulique à saturation ainsi que sur la courbe de rétention d'eau du sol considéré pour obtenir la variation de la conductivité hydraulique en fonction de la teneur en eau du milieu.

La conductivité hydraulique à saturation, K_S (m s^{-1}) s'exprime de la manière suivante :

$$K_S = \frac{\kappa \rho_W g}{\eta_W} \qquad \textit{Équation I.8}$$

Avec κ la perméabilité intrinsèque du sol, exprimant le pouvoir de résistance à l'écoulement que manifeste un sol face à n'importe quel fluide (m^2)
η_W la viscosité dynamique de l'eau (Pa s)
ρ_W la masse volumique de l'eau (kg m^{-3})
g l'accélération de la pesanteur (m s^{-2})

Le modèle de Brooks et Corey s'écrit :

$$K_h(S_{re}) = K_S S_{re}^{l+2+\frac{2}{\lambda}} \qquad \textit{Équation I.9}$$

Avec l un paramètre représentant la connectivité entre les pores (-)
l = 0,5 pour la plupart des sols (Mualem, 1976)

Le modèle de van Genuchten pour la courbe de conductivité hydraulique s'écrit, lorsque le modèle capillaire de Mualem est choisi :

$$K_h(S_{re}) = K_s S_{re}^{l}[1-(1-S_{re}^{\frac{1}{m}})^m]^2 \qquad \textit{Équation I.10}$$

Pour les courbes de conductivité hydraulique, nous avons choisi le modèle de Brooks et Corey qui convient bien pour représenter la conductivité hydraulique de sols à texture sableuse (van Genuchten et Nielsen, 1985).

3 Le transport en milieu poreux

3.1 Hydrodynamique

L'eau contenue dans le sol est utile aux organismes vivants et aux plantes, et elle est le vecteur des substances dissoutes et en suspension. Il est donc indispensable de connaître les lois de transport de l'eau en milieu poreux.

La dynamique des fluides dans un milieu poreux tel que le sol est particulièrement délicate, du fait de la structure même du système poral et de l'irrégularité des sections de cheminement. Il existe alors deux approches pour décrire le phénomène de transport en milieu poreux : une approche microscopique, décrivant le transport dans les micro-conduits et les tubes capillaires formés par l'espace poral du sol, et une approche macroscopique, étudiant le transfert de manière globale. Dans tous les cas, la première, ne pouvant pas être extrapolée à l'échelle macroscopique sans hypothèses extrêmement réductrices, est abandonnée au profit de la seconde. Dans une approche macroscopique, l'écoulement au travers d'un élément de sol est considéré comme uniforme sur toute sa section.

3.1.1 Milieu saturé en eau

La dynamique de la phase liquide en milieu saturé est décrite par l'association d'une loi de comportement dynamique et d'une loi de continuité. L'analyse dynamique repose sur la relation entre les forces auxquelles est soumis le fluide (gravité, pression, capillarité, adsorption) et sa vitesse d'écoulement, mais comme il s'agit d'un fluide réel et non parfait, il est également nécessaire de prendre en compte les forces de frottement.

3.1.1.1 Loi de comportement dynamique – Loi de Darcy

Darcy a observé expérimentalement la relation entre le débit d'écoulement à travers un matériau poreux et la perte de charge qui lui était associée. Le montage expérimental était constitué d'une colonne de longueur L (m) et de section S (m^2), contenant un filtre à sable, au travers duquel s'écoulait de l'eau, à un débit Q_v (m^3 s^{-1}). Il en a déduit l'expression (Darcy, 1856) :

$$Q_v = SK_S \frac{\Delta H}{L} \qquad \textit{Équation I.11}$$

Avec ΔH (m) la différence de charge totale existant entre les extrémités de la colonne.

La loi de Darcy peut également être formulée en faisant intervenir la densité de flux, q (flux par unité de surface, m s^{-1}) :

$$q = K_S \frac{\Delta H}{L} \qquad \textit{Équation I.12}$$

Le potentiel total de la phase liquide H (m), en un point quelconque du système d'écoulement considéré, s'exprime comme la somme des potentiels de pression h (m) et de gravité z (m) :

$$H = h + z$$

L'expression unidimensionnelle de la loi de Darcy se généralise à trois dimensions, en faisant l'hypothèse que le sol est isotrope :

$$\vec{q} = -K_S \overrightarrow{\text{grad}} H \qquad \textit{Équation I.13}$$

La loi de Darcy est valable lorsque les hypothèses suivantes sont satisfaites :

- la matrice solide est homogène, isotrope et stable,
- le fluide est homogène, isotherme et incompressible,
- l'énergie cinétique est négligeable,
- le régime d'écoulement est permanent,
- l'écoulement est laminaire.

Ce sont les deux dernières hypothèses qui limitent l'application de la loi de Darcy. En effet, le mode d'écoulement est connu d'après le nombre de Reynolds, qui s'exprime par :

$$Re = \frac{d\bar{v}\rho_W}{\eta_W} \qquad \textit{Équation I.14}$$

Avec d une longueur caractéristique du milieu poreux (le diamètre moyen de particules) (m)
$\bar{v}$ la vitesse moyenne du fluide (m s^{-1})
ρ_W la masse volumique de l'eau (kg m^{-3})
η_W la viscosité dynamique de l'eau (Pa s)

Les limites de validité de la loi de Darcy en milieu poreux sont présentées dans le Tableau I.2 (Musy et Soutter, 1991).

Tableau I.2 : Validité de la loi de Darcy

Re	Régime	Loi
<1	Laminaire	Darcy
1≤Re<60	Transition	Loi de Darcy avec correction de Dupuits $q^{m_d} = -K\frac{\Delta H}{L}$ ou $aq + bq^2 = -K\frac{\Delta H}{L}$
Re≥60	Turbulent	Loi de Darcy non applicable

3.1.1.2 L'équation de continuité

Grâce à la loi de Darcy, il est possible de connaître la densité de flux en un point quelconque du sol. Afin de décrire complètement le phénomène, il faut encore lui adjoindre l'équation de continuité, exprimant le principe de conservation de la masse. Cette équation est basée sur le bilan des masses entrant et sortant d'un volume de sol considéré, pendant un intervalle de temps donné. Dans le cas d'un sol en conditions saturées (milieu indéformable et fluide homogène et incompressible), l'équation de continuité s'écrit :

$$\mathrm{div}\vec{q} = 0 \qquad \textit{Équation I.15}$$

3.1.1.3 Equation générale des écoulements en milieu saturé

Elle est également appelée équation de Laplace et résulte de la combinaison de la loi de comportement dynamique et de l'équation de continuité.

$$\vec{q} = -K_S\overrightarrow{\mathrm{grad}}H \quad \text{et} \quad \mathrm{div}\vec{q} = 0$$

Donc

$$\mathrm{div}(-K_S\overrightarrow{\mathrm{grad}}H) = 0 \qquad \textit{Équation I.16}$$

D'où

$$\nabla^2 H = 0 \qquad \textit{Équation I.17}$$

Où ∇^2 correspond à l'opérateur Laplacien

3.1.2 Milieu non saturé en eau

La dynamique des fluides en milieu non saturé repose sur la généralisation des lois de comportement dynamique ainsi que de l'équation de continuité, établies dans le cas d'un écoulement en conditions saturées. La complexité est accrue du fait que l'écoulement n'a alors plus lieu dans tout l'espace poral du sol. De plus, la teneur en eau devient également une variable. La force motrice de l'écoulement en conditions non saturées est un gradient de potentiel total, résultant de la somme des potentiels de pression matricielle et de gravité.

La différence majeure par rapport aux écoulements en milieu saturé repose sur la résistance à l'écoulement, augmentant avec la diminution de la teneur en eau. De plus, c'est dans la zone du front d'hydratation que la force motrice de l'écoulement est maximale. Le gradient de succion peut atteindre plusieurs dizaines de mètres par centimètre de sol, d'où une force motrice pouvant être plusieurs milliers de fois supérieure à la force de la pesanteur. C'est cette force qui permet l'écoulement dans la zone sèche du sol, où la résistance à l'écoulement est très importante (Musy et Soutter, 1991).

3.1.2.1 Loi de comportement dynamique : généralisation de la loi de Darcy

Dans ce cas, la conductivité hydraulique dépend de la teneur en eau θ (donc du potentiel de pression h puisque ces deux grandeurs sont liées). La loi de Darcy se généralise alors de la façon suivante :

$$\vec{q} = -K(h)\overrightarrow{\text{grad}}H \qquad \textit{Équation I.18}$$

ou

$$\vec{q} = -K(\theta)\overrightarrow{\text{grad}}H \qquad \textit{Équation I.19}$$

3.1.2.2 L'équation de continuité

Elle est établie de la même manière que pour les écoulements en conditions saturées, en écrivant un bilan sur les masses entrant et sortant d'un volume de sol considéré, pendant un intervalle de temps donné. Elle s'écrit :

$$\text{div}\vec{q} = -\frac{\partial\theta}{\partial t} \qquad \textit{Équation I.20}$$

3.1.2.3 Equation générale des écoulements en milieu non saturé

De la même manière que pour les écoulements en milieu saturé, elle est obtenue par combinaison de la loi dynamique et de l'équation de continuité.

En prenant la teneur en eau pour variable principale, l'équation générale des écoulements en milieu non saturé, appelée équation de Richards, s'écrit :

$$\mathrm{div}(K(\theta)\overrightarrow{\mathrm{grad}}H) = \frac{\partial\theta}{\partial t} \qquad \textit{Équation I.21}$$

Avec $H(\theta) = h(\theta) + z$

Si la variable principale est la charge de pression, cette équation se met sous la forme :

$$\mathrm{div}(K(h)\overrightarrow{\mathrm{grad}}H) = c(h)\frac{\partial h}{\partial t} \qquad \textit{Équation I.22}$$

Avec c(h) la capacité capillaire ($L\ m^{-1}$)

3.2 Sorption de composés réactifs

Lors de leur transport par la phase liquide, les composés de la solution du sol peuvent interagir avec la phase solide. En effet, les processus de sorption et de désorption jouent un grand rôle sur le devenir et le transport des contaminants dans le sol. Ces phénomènes sont relativement **rapides** et sont **limités par la diffusion** du soluté vers le site de sorption, qui a lieu à une vitesse beaucoup plus lente que la réaction de sorption elle-même. La **cinétique chimique** n'est donc pas limitante, contrairement à la **cinétique de transfert**.

La sorption de solutés dans le sol est modélisée selon deux types d'approches :

- les modèles empiriques, comme les modèles de Freundlich et de Langmuir, pour lesquels le modèle est choisi *a posteriori*, après observation des données expérimentales
- les modèles mécanistiques (ou semi-empiriques), dans lesquels la forme mathématique est choisie *a priori*, par la mise en place de réactions d'équilibre, liées par les bilans massiques des différents composés, et les effets de charge de surface

3.2.1 Les modèles empiriques

Les modèles de Freundlich et Langmuir sont basés sur des relations mathématiques et relient la concentration dans la phase solide à la concentration en solution à l'équilibre à température constante. Cet équilibre peut être défini par l'égalité des potentiels chimiques des deux phases. Ces relations sont appelées isothermes de sorption. Les isothermes de sorption ont d'abord été développées pour l'adsorption à l'interface gaz solide, et ont été ensuite étendues à des échanges liquide-solide. Ainsi, elles ont tout d'abord été utilisées par Langmuir en 1916 pour décrire l'adsorption de gaz sur des surfaces planes homogènes.
Le terme de sorption a été proposé par Sposito pour regrouper les différents mécanismes responsables de la fixation d'un soluté sur la phase solide du sol (Sposito, 1984). En effet, la rétention peut par exemple être due à des mécanismes de surface, ne créant pas de structure tridimensionnelle, ou encore à la précipitation d'une nouvelle phase solide. D'autres auteurs parlent de courbe de disparition du soluté (Schweich et Sardin, 1981).

Note : dans tout ce mémoire, le terme « sorption » fait référence à tous les phénomènes responsables de la fixation d'un composé à partir d'une solution aqueuse (et donc sa disparition de cette même solution) sur une matrice solide ; il englobe les processus d'absorption, d'adsorption (spécifique ou non spécifique), ainsi que la précipitation de surface.

Quatre types d'isothermes ont été proposés par Giles (Giles *et al.*, 1974) : les isothermes C, L, H et S (Figure I.3).

L'isotherme C (Figure I.3 a) permet de modéliser la sorption linéaire d'un composé. L'isotherme L (Figure I.3 b) peut être divisée en deux groupes : le premier, pour lequel il n'y a pas de plateau au sens strict du terme (donc pas de maximum de sorption clairement identifié), représenté par le modèle de Freundlich, et le second pour lequel la sorption atteint un plateau, représentant ainsi une capacité de sorption maximale du solide étudié (modèle de Langmuir). L'isotherme H (Figure I.3 c) est un cas particulier de l'isotherme L, puisqu'elle a la même forme, avec un coefficient directeur plus élevé dans sa partie linéaire. Elles font partie des isothermes les plus rencontrées. L'isotherme S (Figure I.3 d) est une courbe sigmoïdale et présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est le résultat d'au moins deux mécanismes opposés, comme rapporté par Limousin (Limousin *et al.*, 2007). Elle peut se rencontrer lors de la sorption de composés organiques apolaires ou de métaux en présence de ligands.

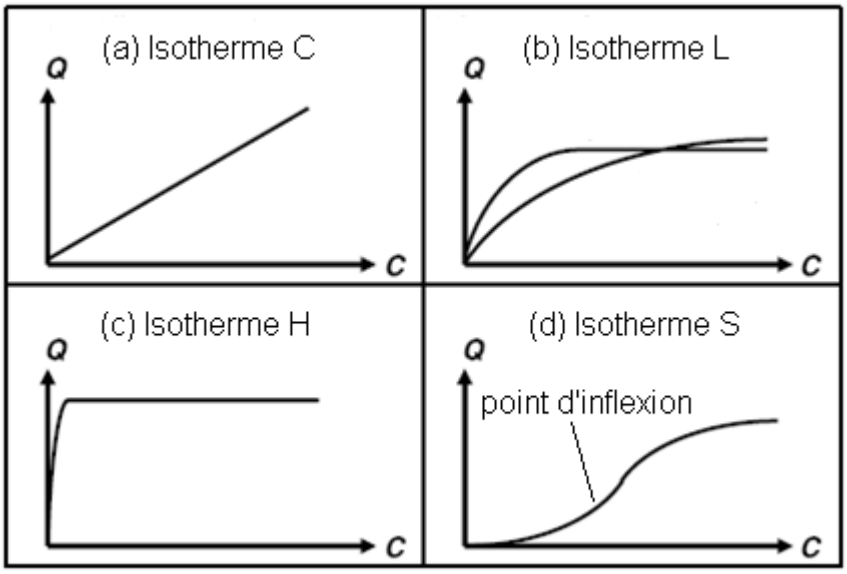


Figure I.3 : Les quatre types d'isothermes (d'après Giles et al., 1974)

3.2.1.1 Les modèles mono constituants

- **Sorption linéaire**

L'isotherme linéaire (isotherme C Figure I.3 a) est une droite passant par l'origine. La concentration en solution à l'équilibre (C_{eq}, en mg L^{-1}) et la quantité sorbée (Q, en mg kg^{-1}) suivent la relation :

$$\mathbf{Q = K_D\, C_{eq}} \qquad \textit{Équation I.23}$$

avec K_D le coefficient de partage (L kg^{-1})

Il est à noter que cette approche par le « K_D » est uniquement adaptée à une sorption linéaire et de ce fait n'a plus de signification lorsqu'il s'agit d'une sorption non linéaire.

- **Modèle de Freundlich**

Il permet de modéliser les isothermes non linéaires de la forme de l'isotherme L (Figure I.3 b) et s'écrit :

$$\mathbf{Q = K_F\, C_{eq}^{n}} \qquad \textit{Équation I.24}$$

avec Q la quantité sorbée sur le solide (mg kg^{-1})
C_{eq} la concentration en solution à l'équilibre (mg L^{-1})
K_F le coefficient de partage de Freundlich (L kg^{-1})$^{1/n}$
n une constante, liée à la non linéarité de la courbe

K_F représente la capacité de sorption du solide, et n l'intensité du processus de sorption (Sarkar *et al.*, 1989).

- **Modèle de Langmuir**

Lorsque le solide considéré comporte une capacité de sorption maximale, le modèle de Langmuir est utilisé :

$$Q = Q_{max} \frac{K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \qquad \textit{Équation I.25}$$

avec K_L le coefficient de Langmuir (L mg^{-1})
Q_{max} la capacité maximum de sorption (mg kg^{-1})
C_{eq} la concentration en solution à l'équilibre (mg L^{-1})
Q la quantité sorbée (mg kg^{-1})

3.2.1.2 Les modèles multi constituants

- **Modèle de Freundlich modifié**

Pour prendre en compte la compétition existant entre différentes espèces, de nombreuses équations de Freundlich modifiées ont été proposées, avec par exemple, pour m espèces compétitives (Limousin *et al.*, 2007) :

$$Q_i = K_{Fi} C_{eq,i} \left(\sum_{j=1}^{m} a_{i,j} C_{eq,j} \right)^{m-1} \qquad \textit{Équation I.26}$$

avec $a_{i,j}$ le coefficient de compétition de l'espèce i en présence de l'espèce j (sans dimension)
K_{Fi} et n_i les coefficients de l'isotherme de Freundlich de l'espèce i

- **Modèle de Langmuir modifié**

Lors de l'étude de la sorption des métaux dans les sols, des déviations ont été observées entre les résultats calculés d'après le modèle de Langmuir et les valeurs expérimentales, ce qui a été expliqué par une compétition entre différents sorbats pour des sites de sorption de surface (Bradl, 2004).

L'équation de Langmuir a alors été modifiée pour prendre en compte ces compétitions :

$$Q_1 = \frac{Q_{max,1} K_{L1} C_{eq,1}}{1 + \sum_{j=1}^{m} K_{Lj} C_{eq,j}} \qquad \textit{Équation I.27}$$

Cette équation permet donc de rendre compte de l'effet du pH et de la force ionique, par compétition lors de la sorption. Mais cette compétition n'est pas la seule raison pour laquelle des déviations sont observées. En effet, les sites de sorption peuvent être hétérogènes, surtout lorsqu'il s'agit d'argiles. L'équation de Langmuir multi-sites a alors été proposée. Elle prend en compte un nombre discret de sites de types différents, caractérisés par une concentration et une affinité différente pour le sorbat. La sorption est alors la somme des sorptions sur Z types de sites, chacun ayant un comportement de type Langmuir :

$$Q = \sum_{i=1}^{Z} \frac{Q_{max,i} K_{Li} C_{eq}}{1 + K_{Li} C_{eq}} \qquad \textit{Équation I.28}$$

Les modifications des isothermes de Langmuir prenant en compte la compétition et les hétérogénéités des sites de sorption ont augmenté considérablement le nombre de paramètres ajustables, rendant ces modèles plus difficiles d'emploi au regard de paramètres expérimentaux.

3.2.2 Aperçu des modèles mécanistiques

Les modèles empiriques précédents ne permettent pas de rendre compte des interactions électrostatiques qu'il existe entre les ions en solution et les surfaces chargées, ni des changements des propriétés électriques des surfaces après sorption d'espèces chargées, en particulier lors de la fixation des métaux dans les sols. Les modèles mécanistiques pallient ce problème, en décrivant la sorption d'après les réactions ayant lieu entre les ions en solution et les surfaces chargées. Les deux réactions considérées en général sont (Bradl, 2004) :

- l'échange d'ions, qui est un phénomène principalement de nature électrostatique
- la complexation de surface, processus de nature chimique

Les modèles de complexation de surface décrivent la sorption des solutés aux interfaces solution aqueuse-mineral. En les combinant avec un modèle de double couche électrique, cette approche est très performante dans la prédiction de la sorption des ions sur des surfaces chargées, comme les argiles ou les oxydes et hydroxydes de métaux dans les sols. Différents modèles électrostatiques sont disponibles, et diffèrent par la façon dont la double couche à l'interface solide-solution est décrite. Deux modèles de double couche sont proposés

Figure I.4 (Sigg *et al.*, 2000). Le modèle I est le modèle à capacité constante et le modèle II est le modèle de Gouy-Chapman.

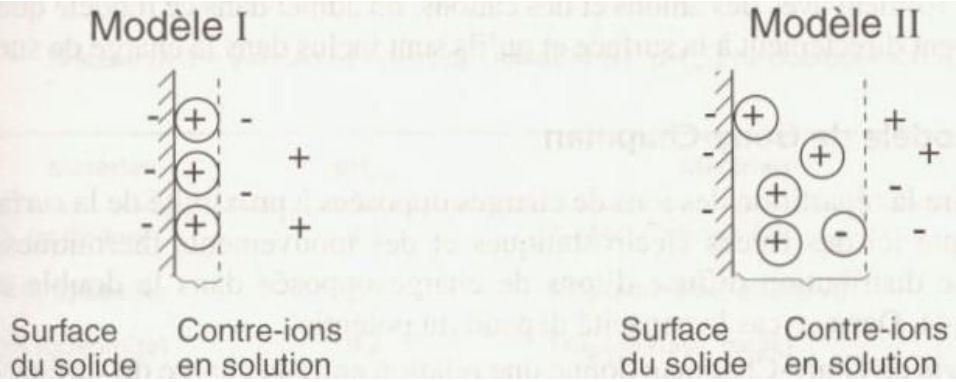


Figure I.4 : Modèles de double couche à proximité d'une surface chargée (Sigg et al., 2000)

Dans le modèle à capacité constante, la double couche électrique est représentée par deux plans parallèles. La charge de surface est associée à un plan et la charge des contre-ions est associée à l'autre plan. Ainsi, les contre-ions se trouvent à une distance déterminée de la surface chargée. Le modèle de Gouy-Chapman, en revanche, prend en compte les forces électrostatiques et les mouvements thermiques pour décrire la répartition des contre-ions à proximité de la surface chargée.

Dans ces modèles méchanistiques, le nombre de paramètres ajustables est plus grand que pour les modèles empiriques, ce qui les rend plus complexes. Mais la différence entre modèles empiriques et mécanistiques est souvent floue et des modèles empiriques peuvent par exemple être améliorés en prenant en compte des mécanismes, comme la compétition pour certains sites de sorption ou encore l'hétérogénéité de la phase solide (Bradl, 2004).

4 Les principaux polluants des sols de cokerie

Lors de l'arrêt de leurs activités, les usines métallurgiques et les cokeries ont laissé derrière elles des friches industrielles dont les sols sont pollués par des hydrocarbures lourds (comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques ou HAP), ou encore des métaux. Ceux-ci présentent un intérêt particulier pour les autorités sanitaires en raison du danger qu'ils présentent pour la santé humaine.

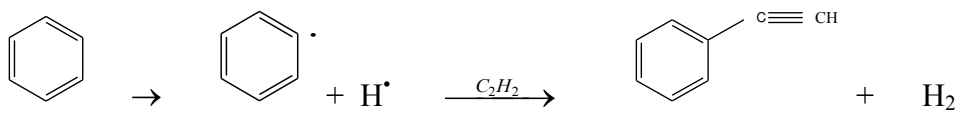
4.1 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Les HAP sont une famille de plus de cent composés organiques comportant au moins deux cycles benzéniques. Le plus simple d'entre eux est le naphtalène, composé de 2 cycles et le plus complexe le coronène (7 cycles). Ils sont peu solubles dans l'eau et peu volatils (à l'exception du naphtalène). Ce sont des molécules neutres, hydrophobes et apolaires.

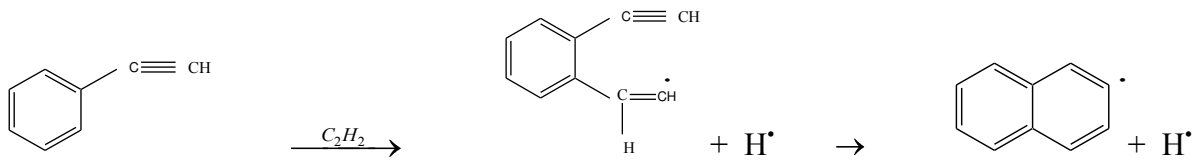
Ce sont des composés ubiquistes puisqu'ils sont répandus dans tous les compartiments de notre environnement. On les rencontre dans l'air (présence dans les gaz d'échappement), dans l'eau (eaux de ruissellement en milieu urbain, effluents industriels), dans le sol (sites industriels dont les activités sont liés aux hydrocarbures) ainsi que dans le compartiment biologique (ingestion d'eau contaminée par exemple) (Brignon, 2006).

4.1.1 Origine et formation des HAP

Les HAP sont des composés organiques synthétisés lors de la formation d'énergies fossiles (ce qui explique leur présence dans le pétrole, le charbon et leurs produits dérivés). Ils proviennent également de la combustion incomplète de matières organiques (chauffage au fuel, feux de forêts, (Brignon, 2006)) et sont formés selon un mécanisme radicalaire. Par exemple :



Équation I.29



Équation I.30

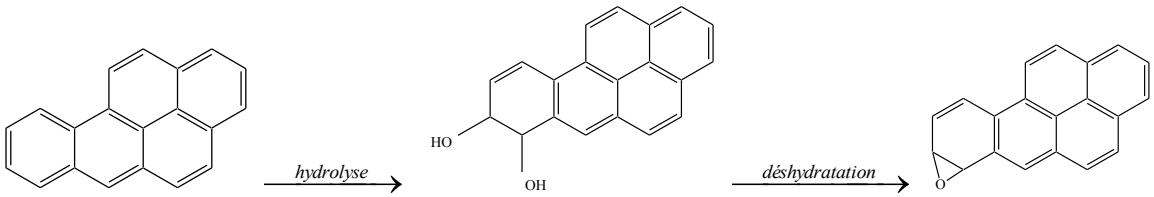
Un radical est alors obtenu, et celui-ci peut encore croître.

Dans les sols, les HAP peuvent être associés aux particules organiques, à la matière organique dissoute, ou même à la phase gazeuse pour les plus volatiles. La base de données BASOL du ministère de l'Ecologie, du Développement et de l'Aménagement Durables (http://basol.ecologie.gouv.fr) recense 736 sites pollués (ou potentiellement pollués) par des HAP en France, appelant une action des pouvoirs publics. Les HAP sont particulièrement persistents dans les sols et les sédiments, bien que de nombreux micro-organismes sont connus pour être capable de les dégrader (Leglize *et al.*, 2006 ; Cébron *et al.*, 2008).

Notons que certains HAP entrent dans la composition de produits manufacturés et sont utilisés par exemple dans des polymères, des teintures ou encore des pigments. Ils entrent également dans la composition de la créosote, produit de préservation du bois aux propriétés biocides et hydrofuges, appliqué sur les traverses de chemins de fer ou les poteaux téléphoniques. L'utilisation de cette dernière est néanmoins limitée depuis 2003 en application de la directive 2001/90/CE.

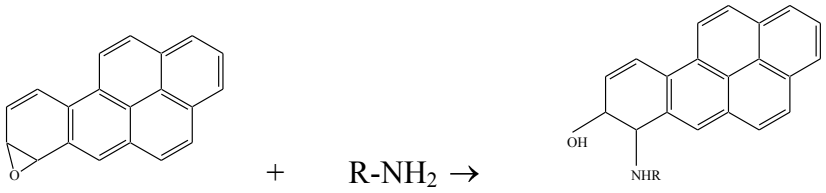
4.1.2 Toxicité des HAP

De nombreux HAP sont cancérigènes et/ou mutagènes. En effet, prenons l'exemple du benzo(a)pyrène, absorbé par un être vivant. Il va subir une hydrolyse (par une enzyme) suivie d'une déshydratation, pour former un anhydride :



Équation I.31

Ce sont ces anhydrides qui sont toxiques, puisqu'ils vont être capables de fixer définitivement les acides aminés, et de ce fait perturber les duplications d'ARN et d'ADN, ce qui entraîne mutation ou cancer.



Équation I.32

L'Homme est exposé aux HAP principalement par voie orale, au travers de l'alimentation, en consommant de l'eau contaminée, des graines, des fruits ou des légumes sur lesquels se sont déposés des HAP lors de pollutions atmosphériques et par voie pulmonaire (Doornaert et Pichard, 2003).

4.1.3 Les 16 HAP classés par l'US EPA

En raison de leur grande toxicité, les HAP ont été répertoriés et sont inclus dans la liste des polluants prioritaires de l'EPA (Environmental Protection Agency) aux Etats-Unis ainsi qu'en Europe. L'US EPA a classé 16 HAP (voir Tableau I.3), alors que l'Agence Européenne n'en recense que 6, comme polluants prioritaires (soulignés dans le Tableau I.3). Ils sont représentés Figure I.5.

Pour les expériences de sorption simultanée des HAP et des métaux sur la terre TCh, **le fluoranthène** a été choisi en tant que HAP modèle. Il a été sélectionné selon deux critères :

- sa solubilité dans l'eau parmi les plus importantes, comparativement aux autres HAP,
- sa présence en grande quantité dans les sols pollués par des HAP.

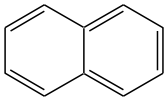
Tableau I.3 : Les 16 HAP prioritaires selon l'EPA (d'après Vessigaud, 2007)

HAP	Pression de vapeur (Torr) à 20 °C	Solubilité dans l'eau (mg L^{-1}) à 20 °C	K_{OW}	Potentiel cancérigène Classification IARC*/EPA
Naphtalène, Naph	0,0492	32	$2,3\ 10^{3}$	
Acénaphtylène, Acy	10^{-3}-10^{-2}	3,93	$1,2\ 10^{4}$	
Acénaphtène, Ace	10^{-3}-10^{-2}	3,4	$2,1\ 10^{4}$	
Fluorène, Flu	10^{-3}-10^{-2}	1,9	$1,5\ 10^{4}$	
Phénanthrène, Phe	$6,8\ 10^{-4}$	1,0-1,3	$2,9\ 10^{4}$	3
Anthracène, Ant	210^{-4}	0,05-0,07	$2,8\ 10^{4}$	3
Fluoranthène, Fla	10^{-6} à 10^{-4}	0,26	$3,4\ 10^{5}$	3
Pyrène, Pyr	$6,9\ 10^{-9}$	0,14	$2\ 10^{5}$	3
Benzo(a)anthracène, BaA	$5\ 10^{-9}$	0,01	$4\ 10^{5}$	2A/B2
Chrysène, Chry	10^{-11} à 10^{-6}	0,002	$4\ 10^{5}$	3/B2
Benzo(b)fluoranthène, BbF	10^{-11} à 10^{-6}	0,0012	$4\ 10^{6}$	2B/B2
Benzo(k)fluoranthène, BkF	$9,6\ 10^{-7}$	0,0006	$7\ 10^{6}$	2B
Benzo(a)pyrène, BaP	$5\ 10^{-9}$	0,0038	10^{6}	2A/B2
Dibenzo(a,h)anthracène, DahA	$\approx 10^{-10}$	0,0005	10^{6}	2A/B2
Benzo(ghi)pérylène, BghiP	$\approx 10^{-10}$	0,00026	10^{7}	3
Indéno(1,2,3-cd)pyrène, IcdP	$\approx 10^{-10}$	0,0001	$5\ 10^{7}$	2B/B2

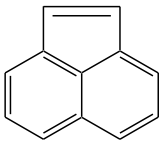
*IARC : International Agency for Research on Cancer

La signification des symboles alphanumériques rencontrés dans le Tableau I.3 est la suivante :

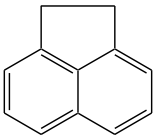
2A/B2 : probablement cancérigène pour l'Homme
2B : agent cancérigène possible pour l'Homme
3 : non classifiable en tant que cancérigène pour l'Homme
Blanc : non testé pour la cancérogénicité pour l'Homme



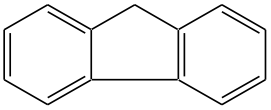
Naphtalène



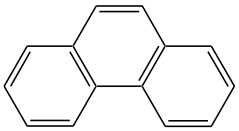
Acénaphtylène



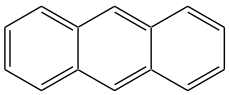
Acénaphtène



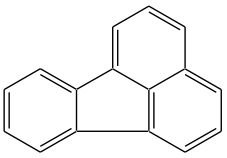
Fluorène



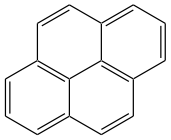
Phénanthrène



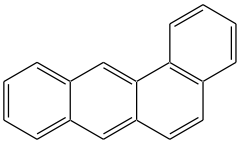
Anthracène



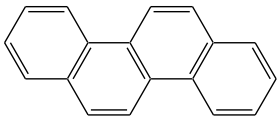
Fluoranthène



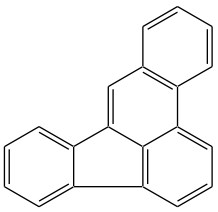
Pyrène



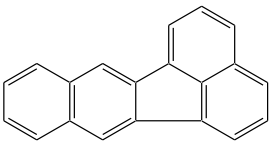
Benzo(a)anthracène



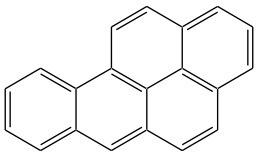
Chrysène



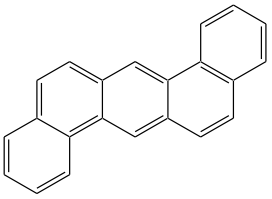
Benzo(b)fluoranthène



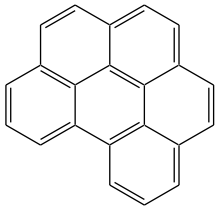
Benzo(k)fluoranthène



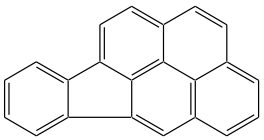
Benzo(a)pyrène



Dibenzo(a,h)anthracène



Benzo(ghi)pérylène



Indéno(1,2,3-cd)pyrène

<u>Figure I.5</u> : Les 16 HAP prioritaires selon l'US EPA

Plusieurs textes réglementaires fixent des concentrations maximales en HAP dans les eaux. Par exemple :

- La directive 98/83/CE relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine fixe des valeurs limites dans l'eau potable à 0,01 µg L^{-1} pour le benzo(a)pyrène et à 0,1 µg L^{-1} pour la somme des quatre HAP suivants : Benzo(b)fluoranthène, Benzo(k)fluoranthène, Benzo(ghi)pérylène, Indéno(1,2,3-cd)pyrène.

- La directive 2008/105/CE du parlement européen et du conseil du 16 décembre 2008 fixe des normes de qualité environnementale (NQE) dans le domaine de l'eau pour 8 HAP. Elles sont exprimées en µg L^{-1} dans le Tableau I.4. Il est à noter que ces valeurs doivent être respectées pour chaque composé.

Tableau I.4 : Normes de qualité environnementale (NQE) dans le domaine de l'eau (directive 2008/105/CE), en µg L^{-1}

HAP	**NQE-MA*** **Eaux de surface intérieures**	**NQE-MA Autres eaux de surface**	**NQE-CMA** Eaux de surface intérieures**	**NQE-CMA Autres eaux de surface**
Naphtalène	2,4	1,2	Sans objet	Sans objet
Anthracène	0,1	0,1	0,4	0,4
Fluoranthène	0,1	0,1	1	1
Benzo(b)fluoranthène + Benzo(k)fluoranthène	Σ = 0,03	Σ = 0,03	Sans objet	Sans objet
Benzo(a)pyrène	0,05	0,05	0,1	0,1
Benzo(ghi)pérylène + Indeno(1,2,3-cd)pyrène	Σ = 0,002	Σ = 0,002	Sans objet	Sans objet

*MA = moyenne annuelle
**CMA = concentration maximale admissible

Les eaux de surface intérieures représentent les cours d'eau et les lacs, et les autres eaux de surfaces correspondent aux eaux côtières et territoriales.

Dans les sols non pollués, les concentrations en HAP varient entre **1 et 10 µg kg^{-1}** de sol pour chaque HAP (Wilcke, 2000).

4.2 Les métaux lourds

Le terme « métaux lourds », bien qu'il soit maintenant entré dans les usages et dans de nombreuses législations, n'est pas défini de manière univoque. Pour certains auteurs, (Crosby, 1998), qui parlent de « vrais métaux lourds », ils incluent uniquement le mercure, le thallium, le plomb et le bismuth. En général, le cadmium, le cuivre, le zinc, le nickel et l'arsenic (qui est en fait un métalloïde, puisque ses propriétés se situent entre celles des métaux et des non métaux) en font également partie, et sont désignés sous le terme plus général d'éléments traces métalliques (ETM). La différence entre les ETM et les composés organiques toxiques réside dans le fait qu'ils sont totalement non biodégradables, et peuvent donc s'accumuler dans l'environnement.

La toxicité des ETM dépend de leur spéciation et ils sont en général plus toxiques sous leur forme cationique, et lorsqu'ils sont liés à des chaines carbonées courtes, qu'en tant qu'élément (Baird, 1998). Leur toxicité provient notamment de la stabilité de la liaison du cation avec les sulfures. En effet, les groupes SH sont présents dans les enzymes qui contrôlent la vitesse des réactions métaboliques dans le corps humain. Les cations métalliques ingérés, ainsi que les molécules contenant les métaux vont s'y attacher, affectant l'enzyme qui ne pourra plus fonctionner normalement.

La réaction d'un élément trace métallique sous sa forme cationique (symbolisé par M^{2+}) avec une enzyme (symbolisée par RSH) peut être écrite selon :

$$M^{2+} + 2\ RSH \longrightarrow RSMSR + 2\ H^{+} \qquad \textit{Équation I.33}$$

Dans les sols de friches industrielles, on rencontre une grande variété de métaux (par exemple Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) (Wagenet *et al.*, 1979 ; Fevrier, 2001 ; Hlavackova, 2005 ; Svecova, 2007). Néanmoins, les éléments traces métalliques sont présents naturellement dans les sols, correspondant au fond géochimique. Les concentrations moyennes rencontrées dans les sols agricoles français sont présentées dans le Tableau I.5 (Baize, 2000).

Tableau I.5 : Concentrations moyennes en ETM rencontrées dans les sols agricoles français

ETM	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Concentration mg kg^{-1}	**0,05-0,45**	**2-23**	**10-90**	**2-20**	**2-60**	**9-50**	**10-100**

Les métaux lourds sont répartis entre plusieurs fractions dans les sols : la solution du sol, la phase échangeable, la matière organique, les carbonates, piégés dans les oxydes et les argiles, et la fraction résiduelle dans la phase minérale primaire (Jalali et Khanboluki, 2008).

Le zinc et le plomb sont les deux éléments traces métalliques considérés dans ce travail ; par conséquent leur origine dans l'environnement ainsi que leur toxicité pour l'Homme sont exposées dans les paragraphes suivants. Ils ont été choisis au vu de leur comportement différent dans les sols considérés suite à une étude bibliographique. En effet, le plomb a beaucoup plus d'affinité pour la matière organique que le zinc (Weng et al., 2002 ; Chang Chien et al., 2006) avec laquelle il formera des complexes de sphère interne (Sipos et al., 2008). Le plomb est également beaucoup plus fortement lié à la matière minérale que le zinc (Saha et al., 2002 ; Singla et al., 2003). Dans les sols contenant des carbonates, ce qui est le cas des sols étudiés, la rétention du plomb sera *a priori* plus importante que celle du zinc (Welp et Bruemmer, 1999 ; Lassabatere *et al.*, 2007). Les sols sont sujets à des contaminations par les métaux lourds comme le plomb et le zinc par le biais des activités anthropogéniques telles que l'agriculture (au travers de l'application de boues, d'engrais et de pesticides), l'industrie, les transports, et les ordures ménagères (Kos et Lestan, 2004 ; Jalali et Khanboluki, 2008).

4.2.1 Le plomb

Le plomb est présent dans la croûte terrestre et dans tous les compartiments de la biosphère. On le trouve dans divers minéraux, dont les plus importants sont la galène (PbS), la cérusite ($PbCO_3$) et l'anglésite ($PbSO_4$). Le procédé industriel d'obtention du plomb consiste à broyer le minerai qui est ensuite enrichi par flottation. Le plomb métal est obtenu après fusion et purification. Il peut aussi être obtenu par raffinage de résidus contenant du plomb.

Le plomb est principalement utilisé dans les batteries pour l'automobile (représentant 65 à 70% de son utilisation dans le monde occidental (Pichard *et al.*, 2003)). Il est également présent dans des alliages ou encore des enrobages de câbles.

Le plomb peut exister sous les états d'oxydation 0, +II, et +IV, mais il est rencontré uniquement sous sa forme +II dans l'environnement, principalement sous forme de sulfure de plomb.

La plupart des composés inorganiques du plomb II sont peu solubles dans l'eau (par exemple PbS, $PbCO_3$, $PbSO_4$), les composés halogénés du plomb ou les acétates de plomb étant plus solubles. Dans l'eau, le plomb sous forme dissoute forme des complexes avec des ligands tels que HCO_3^-, CO_3^{2-}, OH^-, ou encore Cl^-. Le Tableau I.6 présente les constantes de solubilité de quelques complexes du plomb. Toutes les constantes thermodynamiques des équilibres ont été extraites de Morel (Morel, 1983) sauf pour [a] (Marcos, 2001).

Tableau I.6 : Constantes de solubilité des principaux complexes du plomb

Equilibre	log K à 25 °C
Complexes solubles	
$Pb^{2+} + OH^- \leftrightarrow PbOH^+$	6,3
$Pb^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow Pb(OH)_2$	10,9
$Pb^{2+} + 3OH^- \leftrightarrow Pb(OH)_3^-$	13,9
$Pb^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow PbCO_3$	6,3[a]
Complexes minéraux	
$PbCO_3(s) \leftrightarrow Pb^{2+} + CO_3^{2-}$	-13,1
$PbO\ (s) + 2H^+ \leftrightarrow Pb^{2+} + H_2O$	12,7

4.2.1.1 Origine

Les rejets atmosphériques de plomb sont essentiellement d'origine anthropique : ils proviennent des industries de fusion du plomb ainsi que du transport routier. Cependant, les retombées atmosphériques ont nettement diminué du fait de la disparition des carburants plombés.

Les rejets aquatiques les plus importants proviennent de la sidérurgie. Le plomb peut également se retrouver dans l'eau de consommation après passage dans des canalisations anciennes en plomb, dans les régions où l'eau est naturellement légèrement acide.

Dans les sols, le plomb est présent de manière naturelle, ou il résulte des retombées atmosphériques, ainsi que des déchets industriels.

Les concentrations ubiquitaires de plomb dans l'environnement sont présentées dans le Tableau I.7.

Tableau I.7 : Concentrations ubiquitaires du plomb dans l'environnement (Pichard et al., 2003)

Milieu	Concentration
Air	0,1 ng m^{-3}
Eaux	
eau douce de surface	1 à 10 µg L^{-1}
eau de mer	< 50 ng L^{-1}
eau de pluie	< 3 µg L^{-1}
Sols	5 à 60 mg kg^{-1} de sol sec

4.2.1.2 Toxicité

Les sources d'exposition humaine au plomb sont :

- l'ingestion, soit directement de particules de terre (en particulier chez les enfants), soit par le biais de l'alimentation, en consommant des plantes contaminées par des dépôts atmosphériques, des produits d'origine animale dont les tissus sont contaminés, des produits contaminés par leur conditionnement dans des emballages contenant du plomb, ou encore l'eau ayant séjourné dans des conduites en plomb,

- l'inhalation de poussières provenant de rejets atmosphériques, ou de poussières de peintures au plomb.

Le plomb et ses dérivés ont fait l'objet d'une classification quant à leurs effets cancérigènes. Pour l'Union Européenne, l'arséniate de plomb est cancérigène pour l'Homme (catégorie 1), les chromates, sulfochromates et molybdates de plomb sont des substances préoccupantes pour l'homme en raison d'effets cancérigènes possibles mais pour lesquelles les informations disponibles ne permettent pas une évaluation satisfaisante (catégorie 3).

Pour l'IARC :

- Groupe 2B : le plomb et ses dérivés inorganiques pourraient être potentiellement cancérigènes pour l'Homme (1980),
- Groupe 1 : les chromates et arséniates de plomb sont classés comme cancérigènes pour l'Homme (1987),
- Groupe 3 : les composés organiques ne peuvent être classés pour leur cancérogénicité pour l'Homme (1987).

Le plomb n'a de plus pas été classé comme génotoxique par la commission européenne.

La France (décret 2001-1220 du 20 décembre 2001), l'Union Européenne (directive 98/83/CE du 3 novembre 1998) et l'OMS (1996) ont fixé la valeur limite en plomb dans les eaux de consommation à 10 $\mu g\ L^{-1}$.

4.2.2 Le zinc

Le zinc est un élément présent naturellement dans l'écorce terrestre, principalement sous forme de sulfure (blende), mais aussi sous d'autres formes telles que la smithsonite ($ZnCO_3$), ou encore l'hydrozincite ($Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$) (Pichard *et al.*, 2005).

Il peut être fabriqué à l'aide d'un procédé pyrométallurgique ayant lieu en quatre étapes :

- enrichissement et grillage du minerai,
- extraction du zinc soluble par fusion et lessivage du concentrat à l'acide sulfurique,
- purification,
- raffinage électrolytique.

Le zinc est principalement utilisé pour la protection des métaux contre la corrosion, comme la galvanoplastie, et entre dans la composition de nombreux alliages (laiton, bronze). C'est un matériau également employé en construction, ainsi que pour les équipements d'automobiles et les chemins de fer. Il sert d'agent réducteur en chimie organique et de réactif en chimie analytique.

Dans l'environnement, le zinc se trouve principalement à l'état d'oxydation +II. Le Tableau I.8 présente les constantes de solubilité des principaux complexes du zinc. Toutes les constantes thermodynamiques des équilibres ont été extraites de Stumm et Morgan (Stumm et Morgan, 1981) sauf pour [a] (Marcos, 2001).

Tableau I.8 : Constantes de solubilité des principaux complexes du zinc

Equilibre	log K à 25 °C
Complexes solubles	
$Zn^{2+} + H_2O \leftrightarrow ZnOH^+ + H^+$	-8,96
$Zn^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow Zn(OH)_2 + 2H^+$	-16,9
$Zn^{2+} + 3H_2O \leftrightarrow Zn(OH)_3^- + 3H^+$	-28,4
$Zn^{2+} + 4H_2O \leftrightarrow Zn(OH)_4^{2-} + 4H^+$	-41,2
$Zn^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow ZnCO_3$	4,76[a]
Complexes minéraux	
$ZnCO_3(s) + 2H^+ \leftrightarrow Zn^{2+} + H_2CO_3$	6,7
$Zn_5(OH)_6(CO_3)_2\ (s) + 10H^+ \leftrightarrow 5Zn^{2+} + 2H_2CO_3 + 6H_2O$	9,4
$ZnO\ (s) + 2H^+ \leftrightarrow Zn^{2+} + H_2O$	11,4

4.2.2.1 Origine

Il entre naturellement dans l'atmosphère à partir des éruptions volcaniques, des feux de forêts ainsi que des émissions d'aérosols marins.

Les apports anthropiques de zinc dans l'environnement proviennent de trois activités principales :

- les activités industrielles et minières, comme le traitement des minerais,
- les épandages de boues et lisiers,
- les activités urbaines, comme le trafic automobile.

Les concentrations ubiquitaires de zinc dans l'environnement sont présentées dans le Tableau I.9.

Tableau I.9 : Concentrations ubiquitaires de zinc dans l'environnement (Pichard et al., 2005)

Milieu	Concentration
Air	0,01 à 0,2 µg m^{-3}
Eaux	
eaux de surface	
rivières	10 µg L^{-1}
lacs	20 µg L^{-1}
mers	<1 µg L^{-1}
eau souterraine	100 µg L^{-1}
eau de pluie	10 µg L^{-1}
Sols	10 à 300 mg kg^{-1} de sol sec

4.2.2.2 Toxicité

La pénétration du zinc dans l'organisme se fait essentiellement par voie orale, via la nourriture, ou par inhalation. Le zinc sous sa forme métallique présente une faible toxicité selon ces deux modes. Certains de ses composés peuvent néanmoins être toxiques, comme les chromates de zinc qui sont classés en catégorie 1 par l'Union Européenne (substances que l'on sait être cancérigènes pour l'Homme).

Le zinc et ses dérivés n'ont pas fait l'objet d'une classification par l'IARC, ni par l'Union Européenne et ils font partie de la classe D pour l'US EPA (substances non classifiables quant à leur cancérogénicité pour l'Homme).

La France, l'Union Européenne, et l'OMS n'ont pas fixé de valeurs limites dans les eaux de consommation car il n'existe pas de problèmes aux concentrations généralement rencontrées.

4.3 La pollution des sols : contexte réglementaire

En matière de gestion des sites pollués, chaque pays a mis en place sa propre politique. En France, elle est basée sur l'évaluation des risques, et non sur l'application de normes au caractère arbitraire qui ne prennent pas en compte la diversité des différents sites, en terme de facteurs naturels, géologiques, climatiques, mais également économiques et sociaux ou industriels (Lecomte, 1998). De ce fait, chaque cas est considéré spécifiquement et le niveau d'intervention correspond au risque réel que présente le site.

4.3.1 Valeurs limites dans les sols

En France, il n'existe pas de réglementation à l'heure actuelle concernant des concentrations maximales admissibles en HAP ou en métaux dans les sols.

Au Québec, des valeurs guides sont utilisées, correspondant à la concentration dans le sol à partir de laquelle le site doit être dépollué. Les valeurs présentées dans le Tableau I.10 ont été publiées notamment par Costes et Druelle (Costes et Druelle, 1997) et par le ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs du Québec On distingue trois niveaux : A, correspondant au bruit de fond ou à la limite de détection du contaminant, B, constituant le seuil de contamination pour lequel des analyses approfondies sont nécessaires, et C pour lequel des techniques de dépollution doivent être mises en œuvre.

Les Pays-Bas ont également défini des concentrations maximales autorisées dans les sols (Kalf *et al.*, 1995). Les valeurs présentées dans le Tableau I.10 ont été publiées par le RIVM (National Institute for Public Health and the Environment) et mises à jour en 2009. Les cases grisées correspondent à des composés pour lesquels les limites n'ont pas été déterminées. L'abréviation pvl signifie qu'il n'y a pas de valeur limite.

Tableau I.10 : Valeurs guides pour les HAP et les métaux dans les sols

	France (VCI) mg kg^{-1}		Pays Bas mg kg^{-1}	Quebec mg kg^{-1}		
	usage sensible	**usage non sensible**		**A**	**B**	**C**
Naph	46	pvl	0,14	0,1	5	50
Acy				0,1	10	100
Ace				0,1	10	100
Flu				0,1	10	100
Phe			0,51	0,1	5	50
Ant	pvl	pvl	0,12	0,1	10	100
Fla	6100	pvl	2,6	0,1	10	100
Pyr				0,1	10	100
BaA	13,9	252	0,25	0,1	1	10
Chry	10350	25200	10,7	0,1	1	10
BbF				0,1	1	10
BkF	900	2520	2,4	0,1	1	10
BaP	7	25	0,26	0,1	1	10
DahA				0,1	1	10
BghiP			7,5	0,1	1	10
IcdP	16,1	252	5,9	0,1	1	10
Cd	20	60	13	1,5	5	20
Cr	130	7 000	Cr III 180 Cr VI 78	85	250	800
Co	240	1 200	190	15	50	300
Cu	190	950	190	40	100	500
Ni	140	900	100	50	100	500
Pb	400	2 000	530	50	500	1 000
Zn	9 000	pvl	720	110	500	1 500

4.3.2 La gestion des sites pollués : l'analyse de risques

En général, pour toutes les substances chimiques, et en particulier pour les polluants des friches industrielles, l'évaluation du risque sanitaire et écologique est une approche en quatre axes (Devillers *et al.*, 2005) :

- formulation du risque,
- analyse du danger,
- analyse de l'exposition,
- caractérisation du risque.

Dans le cas de l'évaluation du risque pour la santé humaine, la **formulation du risque** s'intéresse aux populations. Elles incluent les personnes présentes et travaillant sur le site, lors de la pollution et après la pollution, ainsi que les personnes vivant au voisinage direct (riverains) ou indirect (par exemple alimentées par de l'eau captée en aval du site). Ainsi, le risque est évalué en prenant en compte le danger (donc des valeurs toxicologiques pour les populations) et l'exposition (donc la quantité inhalée, en contact ou ingérée).

L'analyse du danger comprend l'évaluation par des données expérimentales de la toxicité aiguë et chronique, de la mutagenèse, de la cancérogenèse ainsi que de la toxicité vis-à-vis des fonctions de reproduction des polluants envers les cibles, et conduit à des valeurs toxicologiques de référence.

L'analyse de l'exposition correspond au potentiel qu'a la substance chimique d'altérer la santé de l'Homme. L'exposition est estimée en fonction de l'usage du site. Pour les populations (consommateurs), et dans le cas d'une terre polluée, elle pourra être estimée en fonction des concentrations en polluants dans les eaux, pour la voie d'exposition « ingestion d'eau ». **Notre travail s'insère pleinement dans cette étape de l'analyse des risques** : en effet, il va permettre d'évaluer le transfert des polluants (HAP et métaux) du sol vers la ressource en eau, et donc de définir si les populations y sont exposées. Son but sera également de déterminer si les techniques utilisées au laboratoire pour évaluer le transfert des polluants dans un sol représentent fidèlement ce qui se passe à l'échelle du terrain, et le cas échéant, de proposer un outil expérimental pouvant être utilisé lors d'études de risque pour estimer la migration des HAP et des métaux dans les sols.

Enfin, **la caractérisation du risque** peut être menée selon deux voies. La première consiste en l'évaluation du risque sanitaire en comparant l'exposition aux valeurs toxicologiques de référence. Si l'exposition est inférieure à ces valeurs, le risque prévisible est considéré comme acceptable. La seconde concerne les effets sans seuil. Dans ce cas, le risque est exprimé par une probabilité de survenue d'un cancer, qui doit être inférieure à 10^{-5} le plus souvent.

4.4 Interactions entre ces polluants et les sols

4.4.1 La sorption

4.4.1.1 Sorption des HAP dans les sols

La sorption des composés organiques hydrophobes, comme les HAP, dans les sols est attribuée en majorité à la matière organique du sol. Elle représente d'ailleurs l'un des sorbants les plus importants dans les horizons de surface (Ettler *et al.*, 2005).

Il a été montré que le coefficient de partage des HAP entre l'eau du sol et la matière solide du sol dépendait principalement de la fraction de carbone organique du sol (Karickhoff *et al.*, 1979, Means *et al.*, 1980, Limousin *et al.*, 2007). En effet, le mécanisme de sorption est gouverné par le partage entre l'eau du sol (précisément la matière organique dissoute) et la

matière organique naturelle du sol. La faiblesse de la sorption des HAP sur les matières minérales du sol, et leur forte sorption en présence de matière organique a été confirmée par certains auteurs (Appert-Collin *et al.*, 1999).

La plupart du temps, la sorption des HAP dans les sols est considérée comme linéaire, et elle est traitée comme un partage entre la phase aqueuse et la matière organique du sol, vue comme une phase organique. Elle peut être quantifiée par un coefficient de partage K_D (L kg^{-1}) (Karickhoff *et al.*, 1979) :

$$\mathbf{K_D = f_{OC}\, K_{OC}} \qquad \textit{Équation I.34}$$

Avec f_{OC} la fraction massique de carbone organique dans la terre
K_{OC} le coefficient de partage entre l'eau du sol et le carbone organique du sol (L (kg de carbone organique)$^{-1}$)

K_{OC} (L kg^{-1}) peut être relié au coefficient de partage octanol-eau K_{OW}, tabulé pour de nombreux solutés organiques. Par exemple, la relation suivante a été proposée (Karickhoff *et al.*, 1979) :

$$\log K_{OC} = 1{,}00 \log K_{OW} - 0{,}21 \qquad \textit{Équation I.35}$$

La notion du K_{OC} repose sur le fait que la structure et la composition de la matière organique n'ont pas d'influence sur sa réactivité (Means *et al.*, 1980). Elle repose en outre sur les hypothèses suivantes :

- la quantité sorbée ne dépend que de la concentration du polluant dans la solution aqueuse,
- la sorption est totalement réversible,
- la sorption est un processus linéaire qui ne dépend pas de la concentration du sorbant,
- le substrat ne se sature pas avec le polluant.

Certains auteurs ont montré que ces matières organiques dissoutes du sol avaient une structure interne nanoporeuse, fournissant ainsi des sites de sorption spécifiques pour les composés organiques (Pignatello, 1998).

Mais le modèle de sorption linéaire des HAP sur une matière organique (MO) homogène est de plus en plus abandonné au profit de modèles non linéaires qui la considèrent comme un milieu hétérogène. L'un des plus utilisés est le modèle de sorption « dual mode » qui établit une analogie entre la sorption de composés organiques hydrophobes (COH) par la matière organique du sol et leur sorption par des polymères synthétiques (Xing et Pignatello, 1996 ; Xing et Pignatello, 1997 ; Leboeuf et Weber Jr., 2000 ; Weber Jr. *et al.*, 2002). La matière organique est alors divisée en deux domaines amorphes : un domaine expansé et un domaine

condensé (Xing *et al.*, 1996 ; Gunasekara *et al.*, 2003 ; Gunasekara et Xing, 2003). La sorption des COH par la partie expansée de la matière organique est linéaire et s'effectue selon un mécanisme de partage entre la solution du sol et la matière organique ; elle y est de plus rapide et réversible. En revanche, le domaine condensé de la MO donne lieu à une sorption non linéaire, plutôt lente et caractérisée par une hystérèse, selon un mécanisme de partage concomitant à un processus de remplissage de pores. Ces pores sont des sites isolés dispersés dans la matrice solide pour lesquels une sorption spécifique a lieu selon une isotherme de Langmuir.

La sorption des HAP dans les sols est influencée par plusieurs paramètres. Tout d'abord, la composition de la matière organique naturelle du sol est un élément qui conditionne la sorption des composés organiques hydrophobes. En effet, les acides humiques ont une plus grande affinité pour les composés organiques hydrophobes que les acides fulviques (Garbarini et Lion, 1986). De plus, la sorption de ces composés sur les substances humiques est moins élevée lorsque ces dernières sont sorbées sur des surfaces minérales (Schlautman et Morgan, 1993). Lors d'expériences de laboratoire, la composition de l'électrolyte et sa force ionique vont influencer la sorption des HAP sur un sol : en effet, la sorption des composés organiques hydrophobes sur la matière organique du sol est d'autant plus élevée que la force ionique de l'électrolyte est faible (Murphy et Zachara, 1995). Ces auteurs ont également montré que le calcium présent en solution diminuait l'adsorption des composés organiques hydrophobes.

Bien que la matière organique du sol soit le facteur principal contrôlant la sorption des HAP dans les sols, les argiles peuvent également influencer la sorption des composés organiques dans les sols par deux mécanismes principaux (De Jonge *et al.*, 2008) :

- en augmentant la contribution de la fraction minérale du sol dans les processus de rétention,
- en influant sur l'affinité de la matière organique pour les HAP par des interactions affectant l'accessibilité de la matière organique ainsi que sa capacité de sorption.

4.4.1.2 Sorption des métaux dans les sols

La sorption des métaux dans les sols est régie par trois processus principaux : **l'adsorption, la précipitation de surface et l'absorption** (Evans, 1989 ; Voegelin *et al.*, 2003a ; Bradl, 2004 ; Hanna *et al.*, 2009).
L'**adsorption** est une accumulation en deux dimensions de matière à l'interface solide/liquide, consistant en des interactions intermoléculaires entre le soluté et la phase solide. Ces interactions comprennent la complexation de surface ainsi que des interactions électrostatiques. L'adsorption des métaux est donc souvent divisée en deux groupes :

- **l'adsorption spécifique**, qui met en jeu des liaisons relativement fortes, plutôt irréversibles et sélectives, formant des complexes de sphère interne (Figure I.6,

exemple de $Mn(OH_2)_6SO_4$). Dans de tels complexes, les ligands sont fixés directement à l'ion métallique. L'adsorption spécifique peut être décrite comme une complexation de surface, entre les groupes fonctionnels de surface et un ion en solution. Parmi les groupes fonctionnels, pour les surfaces minérales, les principaux sont les groupements aluminol, silanol, les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse (Evans, 1989, Hanna *et al.*, 2009) et pour la matière organique, ce sont les groupes carboxyles, carbonyles et phénoliques des substances humiques. Ces réactions sont donc principalement dues aux groupes OH de surface, et sont extrêmement dépendantes du pH, puisque le nombre de surfaces négativement chargées augmente avec le pH. Elles peuvent être schématisées comme suit, avec Me un cation métallique et S une surface (Fe, Al, Mn ou Si pour les oxydes de fer, d'aluminium, de manganèse et le quartz respectivement) :

$$S\text{-}OH + Me^{2+} + H_2O \longleftrightarrow S\text{-}O\text{-}MeOH_2^+ + H^+$$

Équation I.36

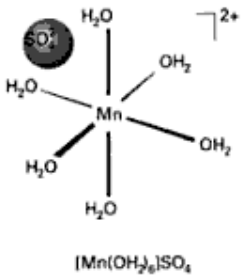


Figure I.6 : Schéma d'un complexe de sphère interne (d'après Shriver et Atkins, 2001)

- **l'adsorption non spécifique** (ou échange d'ions), qui met en jeu des liaisons électrostatiques, donc plus faibles, plutôt réversibles, formant des complexes de sphère externe (Figure I.7). Du fait de cette faible association, les cations liés sont facilement échangeables par d'autres cations qui forment également des complexes de sphère externe (Evans, 1989). Les argiles et la matière organique créent des liaisons avec les métaux au moyen d'échange d'ions (Hanna *et al.*, 2009). Les aluminosilicates sont également des surfaces très importantes pour l'adsorption des métaux, puisqu'ils possèdent des sites échangeurs d'ions.

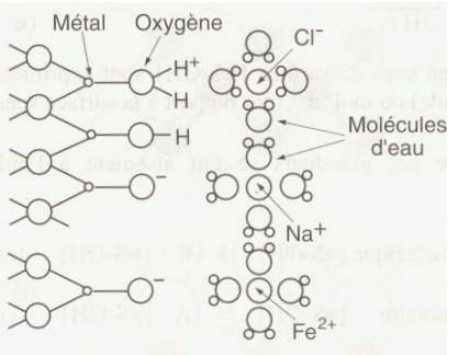


Figure I.7 : Schéma d'un complexe de sphère externe (Sigg et al., 2000)

La **précipitation de surface**, elle, provoque la formation d'une nouvelle phase solide, formant un réseau en trois dimensions. Les métaux peuvent précipiter en tant qu'oxydes, hydroxydes, carbonates, sulfures ou phosphates dans les sols (Evans, 1989). Des réactions de co précipitation peuvent également avoir lieu (Hanna *et al.*, 2009).

L'**absorption** correspond à la diffusion d'un métal en solution dans la phase solide. C'est également un processus ayant lieu en trois dimensions. Les métaux qui sont adsorbés spécifiquement sur les argiles et les oxydes de métaux peuvent diffuser dans l'espace poral de la structure minérale et s'y fixer (diffusion en phase solide).

La matière organique, les argiles, ainsi que les oxydes et hydroxydes de fer, de manganèse et d'aluminium sont les principaux composés contrôlant la sorption et la désorption des métaux dans les sols. La matière organique forme des complexes stables avec les métaux, les substances humiques ayant la capacité de créer des liaisons fortes avec les ions métaux, du fait de l'interaction des ions métaux avec les groupes fonctionnels carboxylique et phénolique. Certains auteurs distinguent même deux types de sites parmi les complexants organiques, suivant la force de leurs énergies de liaison : les sites majeurs et mineurs (Sekaly *et al.*, 1999). Les premiers, pour lesquels les liaisons sont plus faibles, sont présents en grande quantité et comprennent principalement les groupes fonctionnels carboxylique et phénolique. Au contraire, les sites mineurs seront capables de réaliser des liaisons fortes, mais ils représentent une faible fraction de la totalité des sites, tout en englobant une large variété de type de sites, comme par exemple des groupes fonctionnels comportant de l'azote ou du soufre. Ces auteurs ont étudié l'effet du rapport molaire métal/acide fulvique sur la liaison de différents métaux et en particulier le plomb. Ils ont montré que lorsque ce rapport augmente, les sites formant des liaisons fortes sont saturés, et les métaux en excès se lient alors aux sites plus faibles, formant des complexes labiles. Sous forme dissoute, les acides humiques peuvent former des complexes avec les ions métalliques, alors que sous forme solide, ils leur fournissent une surface de sorption (Chang Chien *et al.*, 2006). Les argiles vont plutôt fixer les ions métalliques grâce à des processus d'échange d'ions en surface, et à de l'adsorption de surface de complexes métalliques (Sipos *et al.*, 2008).

La sorption et la désorption des métaux dans les sols dépend de nombreux paramètres tels que le pH du sol, la capacité d'échange cationique, la nature du métal et la source de pollution (Kandpal *et al.*, 2005).

Le type de sol, donc sa composition minéralogique et sa proportion de matière organique jouent également un rôle important dans la rétention des métaux. Un sol de texture fine sera plus enclin à retenir les métaux (Bradl, 2004). En effet, la fraction fine contient des particules avec des réactivités et des surfaces importantes, comme les argiles, les oxyhydroxydes de fer et de manganèse ainsi que les acides humiques. Par exemple, les oxydes de fer et d'aluminium

retiennent les métaux lourds avec une énergie élevée (Azevedo *et al.*, 2006). De plus, la matière organique dissoute augmente le transport des métaux dans les sols, comme démontré par Dunnivant lors de l'étude du transport de cadmium dans les sols (Dunnivant *et al.*, 1992).

L'augmentation de l'alcalinité du sol favorise la sorption des métaux par complexation de surface et la précipitation (Chaturvedi *et al.*, 2007). Ceci a été confirmé par Weng, qui a montré qu'en général, les métaux (Cd, Zn et Ni) sont plus mobilisés lors d'une diminution de pH, à l'exception de Pb et Cu, lesquels n'ont pas une mobilité considérablement accrue suite à une acidification (Weng *et al.*, 2001). De plus, dans les sols de pH neutre à alcalin, l'adsorption spécifique et la précipitation sont prépondérantes (Voegelin *et al.*, 2003a).

La liaison des ions métalliques aux substances humiques est d'une grande importance en science du sol, puisque cela peut avoir des impacts sur leur concentration en solution. Elles sont bien évidemment à prendre en compte lors d'analyses de risques, puisque leur rôle est double (Kinniburgh *et al.*, 1999) :

- d'une part, elles permettent de réduire la quantité de métaux présents en solution, puisque ceux-ci sont liés à la matière organique naturelle,
- d'autre part, elles peuvent également augmenter cette quantité, lorsqu'ils sont liés à la matière organique dissoute.

4.4.2 Le transport des HAP et des métaux dans les sols

La question de la migration des polluants dans les sols est d'importance majeure en évaluation des risques. En effet, si ceux-ci sont immobilisés dans le sol et n'ont pas la capacité d'être transférés vers la ressource en eau, ou encore vers les plantes, le risque est nul pour les populations, sauf en cas d'ingestion directe de particules de terre.

4.4.2.1 Transport colloïdal

La migration des contaminants dans un sol est souvent modélisée en considérant un milieu diphasique : la matrice du sol immobile et l'eau mobile. Mais dans beaucoup de systèmes, les contaminants peuvent migrer à une vitesse supérieure à celle de la solution lorsque des colloïdes mobiles sont présents. En effet, la vitesse moyenne des colloïdes à travers le sol peut être supérieure à celle de la solution, à cause de leur exclusion des petits pores. Ils sont capables de fixer les contaminants et d'augmenter ainsi leur solubilité apparente. On parle de transport facilité grâce aux colloïdes, ou encore de co-transport (Thompson et Scharf, 1994).

Les colloïdes sont définis comme des particules de petite taille qui possèdent une grande surface spécifique et pour lesquelles l'influence des forces de gravitation est négligeable devant celle du mouvement brownien. La limite de taille supérieure varie selon les auteurs, mais elle est généralement comprise entre 1 et 10 µm. La stabilité des colloïdes est déterminée principalement par des interactions de différentes forces interfaciales, comme des répulsions

électrostatiques, des forces d'attraction de type van der Waals, des phénomènes d'hydratation, des interactions hydrodynamiques lors de collisions de particules, et des forces dues aux substances sorbées. Ceci est décrit par la théorie DLVO, présentée notamment par Ryan et Elimelech (Ryan et Elimelech, 1996).

On rencontre en général trois types de colloïdes dans les milieux souterrains (Ouyang *et al.*, 1996 ; Kretzschmar et Sticher, 1997) :

- les colloïdes inorganiques, comme les argiles, ou les oxydes et hydroxydes métalliques,
- les colloïdes organiques, comme l'humus,
- les biocolloïdes, tels que les virus et les bactéries.

Pour que le transport des contaminants par voie colloïdale ait lieu, il faut que trois conditions soient réunies :

- génération de colloïdes,
- association des contaminants aux colloïdes,
- transport des colloïdes dans l'eau.

La génération des colloïdes se fait par un changement de la chimie de la solution ou des perturbations physiques : elle sera favorisée par une force ionique faible, la présence de cations monovalents (surtout du sodium), un pH élevé (supérieur à 7 – 8), et un débit élevé provoquant des forces de cisaillement (Ouyang *et al.*, 1996 ; Roy et Dzombak, 1996 ; Ryan et Elimelech, 1996 ; Kretzschmar et Sticher, 1997). En général, le transport colloïdal des polluants est évalué au laboratoire, à l'aide d'expérimentations en colonne en conditions saturées et plus rarement en conditions non saturées (Choi et Corapcioglu, 1997 ; Benhabib, 2005 ; Gujisaite, 2008).

4.4.2.2 Transport des HAP dans les sols

Les colloïdes jouent un grand rôle dans le transport des HAP dans les sols. En effet, il a été montré que les HAP les plus légers étaient transportés sous forme dissoute, alors que les plus lourds étaient principalement transportés en association avec des colloïdes (Benhabib, 2005). La matière organique participe également activement au co-transport des HAP.

En effet, les composés organiques hydrophobes, comme les HAP, ont une très forte affinité pour les colloïdes sur lesquels ils peuvent se fixer. Ils peuvent donc être transportés plus facilement (Magee *et al.*, 1991 ; Thompson et Scharf, 1994 ; Villholth, 1999). La présence de macromolécules organiques peut également faciliter le transport des composés organiques hydrophobes.

Mais la présence de matière organique dissoute ou de colloïdes n'induit pas toujours une mobilité accrue (Kögel-Knabner et Totsche, 1998). Ces auteurs ont en effet observé des concentrations en HAP dans les effluents moins élevées en présence de matière organique dissoute, une mobilité réduite et une traînée plus importante de la courbe de percée des polluants lors de l'injection d'un mélange de HAP et de MOD en conditions non saturées. Ceci s'explique par une co-sorption (fixation sur la phase solide de MOD sur laquelle sont fixés des HAP) ce qui augmente la capacité de sorption globale de la matrice solide. Il a également été reporté par d'autres auteurs que la MOD avait plus d'affinité pour la matrice solide en conditions non saturées (Totsche *et al.*, 1997).

Le transport de HAP peut également se faire en association à la MOD en conditions saturées (Wehrer et Totsche, 2005). Ces auteurs ont montré lors d'expériences de lixiviation sur une terre polluée que 42 % des HAP lixiviés étaient transportés sous forme particulaire. Ainsi, ils ne sont pas uniquement transportés sous forme dissoute, mais sont transportés en association avec d'autres particules de taille différente comprise entre 0,7 et 200 µm.

4.4.2.3 Transport du zinc et du plomb dans les sols

Le transport des métaux dans les sols a été étudié de diverses manières, que ce soit avec des sols artificiellement pollués (Alvarez *et al.*, 2001 ; Liu *et al.*, 2006), des boues contaminées en ETM appliquées sur des sols ou mélangées à ceux-ci (Berti et Jacobs, 1996 ; Kandpal *et al.*, 2005), lors de percolations avec une solution contenant des métaux (Voegelin *et al.*, 2002), ou directement avec une terre contaminée par des métaux (Voegelin *et al.*, 2003a ; Lassabatere *et al.*, 2004 ; Larmet, 2007). Des études ont également été réalisées sur des sols reconstitués (Hlavackova, 2005 ; Barna *et al.*, 2007).

La mobilité du zinc et des métaux en général dans un sol est principalement due à ses propriétés (type d'argile, matière organique du sol), au temps de réaction dans le sol et à la quantité de zinc ajoutée (Alvarez *et al.*, 2001, Mahmood-Ul-Hassan *et al.*, 2008).

De la même manière que les HAP, **les métaux peuvent avoir une affinité plus grande pour la sorption avec les colloïdes du sol** (qu'ils soient minéraux ou organiques) qu'avec la matrice du sol en raison de la petite taille, de l'aire spécifique importante ainsi que des propriétés de charge des colloïdes (Karathanasis, 1999). Cet auteur a montré que la présence de colloïdes augmentait de 5 à 50 fois le transport des métaux. **Leur affinité pour les colloïdes augmente avec la teneur en carbone organique, le pH, et lorsque la charge de surface est négative**.

Il a été montré que, lors d'expériences d'injection impulsion du plomb dans une colonne de sol, ce dernier était transporté à plus de 50% par des colloïdes mobiles (Newman *et al.*, 1993). Il en est de même lors d'expériences d'injection échelon sur une terre non contaminée (Grolimund *et al.*, 1996). De plus, Karathanasis a montré que bien que 60 à 90 % de

l'augmentation du transport du plomb en présence de colloïdes soit due à du plomb lié à ceux-ci, le reste de l'augmentation peut s'expliquer par une exclusion du plomb soluble de la matrice du sol. Ce phénomène est dû à un blocage des micropores par les colloïdes, induisant une compétition entre la sorption du plomb et des colloïdes sur la matrice solide (Karathanasis, 2000). L'augmentation du plomb transporté en présence de colloïdes est dépendante des propriétés des colloïdes, du sol considéré mais aussi de la concentration en plomb. Ainsi, lorsque la concentration en plomb est supérieure à 10 mg L^{-1}, le transport colloïdal est très fortement inhibé, et ceci à cause de phénomènes de coagulation, floculation et de bouchage des pores.

De même, la matière organique dissoute peut faire office de transporteur du plomb puisqu'il s'y complexe (Cappuyns et Swennen, 2008). Dans ce sens, il a été reporté que le mouvement descendant du plomb dans les sols était dû exclusivement à la sédimentation de la matière organique du sol (Dorr et Munnich, 1991).

Le co transport du zinc est nettement moins important que celui du plomb puisqu'il a une plus forte affinité pour la matrice solide que pour les colloïdes (Moran *et al.*, 1996 ; Karathanasis *et al.*, 2005). En effet, puisqu'il a beaucoup moins d'affinité que le plomb pour la matière organique dissoute, il ne va pas (ou très peu) s'y complexer, conduisant à un transport relativement limité par cette voie. Bien qu'une partie du zinc puisse cependant être transporté par voie colloïdale (Karathanasis *et al.*, 2005 ; Zhang *et al.*, 2005 ; Moran *et al.*, 1996), la majeure partie du zinc qui migre dans la solution du sol se trouvera sous forme dissoute (Domenech *et al.*, 2002).

5 Méthode d'étude de la migration des HAP et des métaux dans les sols

Les techniques d'étude du transport des HAP et des métaux dans les sols sont diverses, et font appel à des systèmes tout aussi différents les uns des autres. La méthode la plus connue est le test de lixiviation qui permet d'extraire de façon normalisée les éléments d'intérêt afin de quantifier le risque maximal de transfert. Dans un contecte de recherche, la migration des polluants est étudiée au moyen d'expériences en laboratoire, en système fermé ou en colonne, et plus rarement à plus grande échelle. En revanche, lors d'un diagnostic de site, elle est évaluée à l'échelle du terrain.

5.1 Expériences en systèmes fermés

Les expérimentations en conditions statiques sont très largement utilisées, du fait de leur mise en œuvre expérimentale relativement aisée. En effet, la technique consiste à mettre en contact le solide avec la solution contenant le polluant à étudier, et à agiter cette suspension jusqu'à obtenir un équilibre entre la phase aqueuse et la phase solide. Des isothermes de sorption peuvent alors être tracées et elles sont utilisées pour prédire la rétention (et donc le transport) des polluants dans les sols. De nombreuses études ont été effectuées pour quantifier la rétention des HAP dans les sols selon ce principe (par exemple Means *et al.*, 1980 ; Kimble et Chin, 1994 ; Burgos *et al.*, 1996; Chiou *et al.*, 1998 ; Burgos *et al.*, 1999). Ces études se font toujours avec les HAP les plus légers, et en particulier le naphtalène, le phénanthrène, le pyrène et l'anthracène. A notre connaissance les seules contributions au niveau du fluoranthène sont celles de He (He *et al.*, 1995) et Vessigaud (Vessigaud, 2007). Après sorption, la désorption est souvent mesurée, afin d'en estimer la réversibilité et ainsi de prédire le transport des contaminants dans les sols pollués. Il en est de même pour les métaux (cadmium, cuivre, nickel, zinc et plomb en général), pour lesquels la fixation en batch est très souvent mesurée (Shukla *et al.*, 1980 ; Lee *et al.*, 1998 ; Rodriguez-Maroto *et al.*, 2003 ; Hanna *et al.*, 2009).

La rétention des HAP et des métaux a également été quantifiée sur des constituants du sol pris séparément. Ainsi, la sorption des HAP sur les surfaces minérales a été étudiée (Brunk *et al.*, 1997 ; Mader *et al.*, 1997), pour montrer que les composés organiques hydrophobes interagissent faiblement et de manière non spécifique avec celles-ci. Mais la plupart des recherches se sont portées sur la fixation des HAP sur des substances humiques (acides humiques et fulviques en solution) ou sur de la matière organique, particulièrement connues pour leur très forte affinité envers les composés organiques hydrophobes (Gauthier *et al.*, 1986 ; Gauthier *et al.*, 1987 ; Herbert *et al.*, 1993 ; Schlautman et Morgan, 1993 ; Brunk *et al.*, 1997 ; Salloum *et al.*, 2002 ; Lee *et al.*, 2003), ou encore sur des surfaces minérales telles que la kaolinite ou l'hématite sur lesquelles des substances humiques étaient fixées (Murphy *et al.*, 1990 ; Murphy *et al.*, 1994). Il en est de même pour les métaux (Manceau *et al.*, 1992 ; Ouatmane *et al.*, 1999 ; Ehrhardt *et al.*, 2000 ; Sauve *et al.*, 2000a ; Behra *et al.*, 2001 ; Christl *et al.*, 2001 ; Buerge-Weirich *et al.*, 2002 ; Buerge-Weirich *et al.*, 2003 ; Delolme *et al.*, 2004). Ces travaux, portant sur l'interaction d'une surface bien caractérisée et d'un polluant en solution permettent d'étudier précisément les mécanismes de sorption et de mesurer des énergies ou encore des longueurs de liaison. Ils sont donc d'un très grand intérêt fondamental, mais ces résultats ne sont pas forcément utilisables dans le cas de milieux plus complexes tels que le sol. En effet, en présence d'une surface solide, les HAP auront plus d'affinité que pour la solution et vont s'y fixer. Pourtant, ceci ne préjuge en rien de leur comportement dans le sol dans lequel tous ces constituants sont présents et interagissent entre eux.

Il est également important de noter que dans ce cas, les pollutions apportées à la terre sont récentes. Pourtant, il a été montré que l'âge d'une pollution avait une influence sur le relargage des HAP (Nam *et al.*, 1998 ; Vessigaud, 2007) mettant en évidence une

séquestration par la matière organique des HAP lors du vieillissement. Ainsi, pour des systèmes dont la pollution vient d'être ajoutée en laboratoire, la désorption des HAP peut être surestimée par rapport à ce qui se passe à l'échelle du terrain. Il en est de même pour les métaux, pour lesquels la fraction échangeable diminue au cours du temps et leur passage en solution diminue en général avec l'âge de la pollution (McBride *et al.*, 1997 ; Jalali et Khanlari, 2008). Il faut également noter que la nature du terme source n'est pas la même lors de ces expériences de laboratoire, puisque dans ce dernier cas la pollution est le plus souvent apportée sous forme d'une solution saline, alors que la contamination du sol pourra avoir lieu par des particules solides sur le terrain. C'est par exemple le cas pour des HAP libérés par des particules de goudron de houille (Benhabib *et al.*, 2006 ; Benhabib *et al.*, 2009).

De ce fait, certains auteurs ont extrait en système fermé les HAP contenus dans une terre polluée (par exemple Lane et Loehr, 1992 ; Lane et Loehr, 1995 ; Carmichael *et al.*, 1997) ou encore les métaux (Voegelin *et al.*, 2003a ; He *et al.*, 2006). Mais certains biais peuvent apparaître lors de telles manipulations. En effet, lors de l'agitation, les agrégats de terre peuvent être détruits, ce qui peut mener à des désorptions de contaminants plus importantes que ce qui se passe dans les conditions du terrain (Enell *et al.*, 2004 ; Mahmood-Ul-Hassan *et al.*, 2008). De plus, de telles expériences se font généralement sur des fractions tamisées à 2 mm ce qui pourrait masquer ou amplifier certains phénomènes. La même remarque pourrait être apportée quant au rapport liquide/solide ($\frac{L}{S}$) beaucoup plus élevé dans ces conditions que sur le terrain.

Enfin, une autre méthode consiste en l'introduction d'une troisième phase en tant qu'adsorbant au système sol/solution. Cette technique permet d'évaluer le relargage et l'extractibilité des HAP. Mais il y a un risque de surestimation du relargage des HAP, dû à la possibilité de transfert non aqueux sur l'adsorbant (Enell *et al.*, 2004).

5.2 Expériences en colonne

Les expériences en systèmes fermés donnent un bon aperçu des phénomènes se déroulant dans le sol mais elles nécessitent d'être validées en conditions dynamiques. Les expériences en colonne de laboratoire sont alors utilisées dans ce cas. Elles offrent une simulation plus réaliste et plus proche des conditions de terrain que les extractions en batch (Cappuyns et Swennen, 2008). Néanmoins, elles sont nettement moins exploitées que les expérimentations en batch, du fait d'une mise en œuvre plus délicate et plus contraignante et nécessitent des temps d'expérimentation beaucoup plus longs. Dans ce cas, deux types d'étude sont en général réalisés :

- La colonne est remplie d'une terre non polluée, et elle est alimentée par une solution contenant le(s) polluant(s) à étudier (Appert-Collin, 1999 ; Broholm *et al.*, 1999 pour les HAP, Voegelin *et al.*, 2002 pour les métaux), et leurs courbes de percée sont mesurées, permettant encore une fois de tracer des isothermes de sorption et de

quantifier la rétention des polluants. Une variante de cette méthode consiste à contaminer le sol avant sa mise en place dans la colonne (De Jonge *et al.*, 2008 pour les HAP, Alvarez *et al.*, 2001 ; Liu *et al.*, 2006 pour les métaux). Cette étape de sorption est souvent suivie d'une étape de désorption, qu'il faudra interpréter avec prudence puisque, tout comme pour les systèmes fermés, la pollution est récente et les contaminants ne se comporteront pas comme dans une terre pour laquelle la pollution est ancienne. Ainsi, cette démarche d'étude a pour but de comprendre les mécanismes responsables de la sorption des contaminants ; elle est souvent le complément des expérimentations en conditions statiques, et permet de les valider.

- La colonne est remplie d'une terre polluée, et les contaminants sont lixiviés par de l'eau ou par une solution saline. Dans ce cas, l'évaluation du transport des polluants est plus réaliste, puisqu'elle s'appuie sur des expérimentations en conditions dynamiques, sur une terre comportant une pollution ancienne. Cette technique est principalement utilisée avec une colonne saturée en solution, soumise à un écoulement permanent (Appert-Collin, 1999 ; Benhabib, 2005) et les principaux travaux proviennent de l'équipe de Totsche pour les HAP (Wehrer et Totsche, 2005; Totsche *et al.*, 2006). Le transport des métaux a également été étudié en conditions saturées (Voegelin *et al.*, 2003a ; Lassabatere *et al.*, 2004). Les études en conditions non saturées sont plus rares (par exemple Enell *et al.*, 2004 ; Gujisaite, 2008 pour les HAP, He *et al.*, 2006 ; Linde *et al.*, 2007 pour les métaux). Ces dernières conditions sont plus répandues lors de l'étude de la migration des métaux que lors de l'étude de la migration des HAP.

5.3 Expériences à l'échelle du terrain

Les études de la migration des polluants dans les conditions du terrain sont encore relativement rares. En effet, afin d'avoir un bon aperçu du comportement des contaminants, elles nécessitent une mise en oeuvre sur de longues périodes (plusieurs années). Elles sont de plus relativement lourdes et coûteuses à mettre en place. Elles consistent en général en la mise en place de grands systèmes sur le terrain, appelés lysimètres. Leur principal avantage réside dans le fait qu'elles permettent de quantifier exactement la migration des polluants telle qu'elle va se dérouler sur un site pollué. La conduite de telles expériences est de plus indispensable afin de vérifier que les études de risques qui s'appuient sur des expérimentations de laboratoire sont représentatives de ce qui se passe sur le terrain. Il faut également remarquer que la limite entre colonne de laboratoire et lysimètre est assez floue puisque ce dernier terme n'est pas normalisé, et il existe de grands systèmes de laboratoire.

Les études à l'échelle du terrain ont eu pour objet l'étude des flux d'eau ou de pesticides (Schoen, 1996 ; Schoen *et al.*, 1999a) mais dans ce cas avec une alimentation imposée (donc non soumis aux conditions naturelles) en régime permanent. Cet auteur a montré dans ce cas que 20 % de l'eau était immobile dans le lysimètre (1,7 m^3) et il a mis en évidence la présence d'écoulement préférentiel. Mais tout comme lors de l'application d'une pollution artificielle

au laboratoire sur une terre non polluée, la migration des contaminants pourrait ici ne pas être représentative de ce qui se passe sur une terre dont la pollution est ancienne. Les études en lysimètre de terrain soumis aux conditions naturelles et donc en régime transitoire sont très peu nombreuses (par exemple en ce qui concerne les HAP : Totsche *et al.*, 2003 ; Totsche *et al.*, 2007 et pour les métaux Denaix *et al.*, 2001 ; Roulier *et al.*, 2008).

Avec un lysimètre de profondeur 35 cm et de surface 0,25 m^2, Totsche a montré que dans la fraction inférieure à 0,7 µm, la sortie des HAP était très faible (majoritairement inférieure à 1,5 µg L^{-1} dans les collectes) et que les épisodes pluvieux n'avaient pas d'influence sur le relargage des HAP associés à cette fraction (Totsche *et al.*, 2007). Les concentrations en HAP dans la fraction comprise entre 0,7 µm et 200 µm étaient du même ordre de grandeur, mais plus de HAP étaient mobilisés après une période de séchage plus longue et un épisode pluvieux plus intense, à cause d'un relargage plus important de particules colloïdales.

En ce qui concerne les métaux, Denaix a observé une sortie continue du zinc à des concentrations voisines de 10 mg L^{-1}, principalement (à 95%) sous forme dissoute pour des prélèvements à 34, 46 et 65 cm de profondeur et une surface de collecte de 280 cm^2 (Denaix *et al.*, 2001). Le relargage du cadmium et du plomb avaient également lieu de manière continue, à des concentrations principalement comprises entre 0,04 - 0,08 mg L^{-1} et 0,015 – 0,03 mg L^{-1} respectivement.

Ainsi, les études de la migration des HAP et des métaux dans un sol pollué, en conditions naturelles à l'échelle du terrain, en conditions non saturées et en régime transitoire sont très rares. Il est nécessaire de poursuivre ces recherches puisque le comportement des polluants à l'échelle du terrain pourrait être différent de celui observé à l'échelle du laboratoire, notamment en raison d'une saturation du milieu très différente et du caractère transitoire de l'écoulement.

5.4 Influence mutuelle des HAP et des métaux sur leur sorption

Les études de l'influence des métaux sur la sorption des HAP et *vice versa* sont également très rares dans la littérature et à notre connaissance, il n'existe que trois contributions principales (Saison *et al.*, 2004 ; Gao *et al.*, 2006 ; Luo *et al.*, 2008). Certains auteurs ont également étudié l'effet d'ions métalliques sur la matière organique et la sorption de HAP sur cette matière organique modifiée en présence d'ETM mais ces études ne concordent pas entre elles puisque certains ont observé une augmentation de la sorption de HAP (Wang *et al.*, 2007) et d'autres une diminution (Yuan et Xing, 2001 ; Lu et Pignatello, 2004).

Cependant, ces multi pollutions ne sont pas qu'un modèle de laboratoire. On peut s'attendre à ce que les HAP, qui se fixent principalement sur la matière organique, aient une influence sur sa réactivité ou sa capacité à former des complexes avec les métaux, entraînant de ce fait une modification de leur rétention.

Il est donc nécessaire de poursuivre ces études afin de pouvoir conclure quant à l'effet de ces deux classes de polluants l'une sur l'autre, puisque de nombreux sites industriels sont multi pollués.

6 Domaines de recherche à explorer

Cette synthèse bibliographique sur le transport des hydrocarbures aromatiques polycycliques et des métaux dans les sols a permis de mettre en lumière plusieurs points essentiels à la compréhension des différents phénomènes régissant le transfert des polluants.

Tout d'abord, il est apparu que les **HAP** avait une forte affinité pour la **matière organique** et que leur rétention dans les sols était la plupart du temps interprétée comme un **partage** entre cette dernière et la solution du sol. En revanche, la migration des **métaux** est gouvernée par d'autres phénomènes, et est notamment dépendante du **pH** de la solution du sol. Leur sorption est régie par trois réactions principales, à savoir **l'adsorption, l'absorption et la précipitation**. La migration des polluants dans les sols n'est de plus pas toujours gouvernée par leur solubilité dans l'eau puisqu'ils peuvent migrer en association avec d'autres particules (comme des colloïdes), ce qui facilite leur transport dans le milieu poreux.

La migration des contaminants est le plus souvent étudiée à l'échelle du laboratoire, tout d'abord au moyen d'expérimentations en système fermé (« batch ») permettant de mesurer les cinétiques et les équilibres de sorption/desorption, puis à l'aide de manipulations en colonne, en général en milieux poreux saturés, en régime d'écoulement permanent. Il s'agit de plus de systèmes de petites dimensions, travaillant sur une fraction de terre généralement tamisée et préalablement homogénéisée. Pourtant, ces conditions sont relativement éloignées de celles du terrain, et les études en conditions non saturées, en régime d'écoulement transitoire et à l'échelle du terrain sont encore marginales dans la littérature. On peut dès lors s'interroger sur le **pouvoir prédictif** de tels dispositifs. **Il apparaît donc indispensable de conduire des recherches sur la migration des contaminants dans les sols à l'échelle du lysimètre**, et de comparer ces résultats à ceux obtenus lors d'expériences en batch ou en colonne de laboratoire. Ce type d'étude permettra de déterminer le système de laboratoire le plus pertinent à utiliser lors de la conduite d'études de risque, pour la phase d'analyse de l'exposition.

Il en est de même pour les **recherches concernant la possible influence des HAP sur les métaux et *vice versa* au cours de leur sorption et de leur migration dans les sols**. En effet, puisque ces deux groupes de composés peuvent être transportés par voie colloïdale, il

convient de se demander s'il existe une compétition entre eux et dans quelle mesure celle-ci affecterait le transfert des polluants, dans la zone saturée mais également dans la zone non saturée. De plus, puisque la sorption des HAP est principalement attribuée à la matière organique, et que les métaux peuvent s'y complexer, il est nécessaire de vérifier si la présence d'une classe de polluants pourrait influencer le comportement d'une autre classe de contaminants.

La Figure I.8 présente la démarche d'étude expérimentale adoptée pour répondre à ces questions.

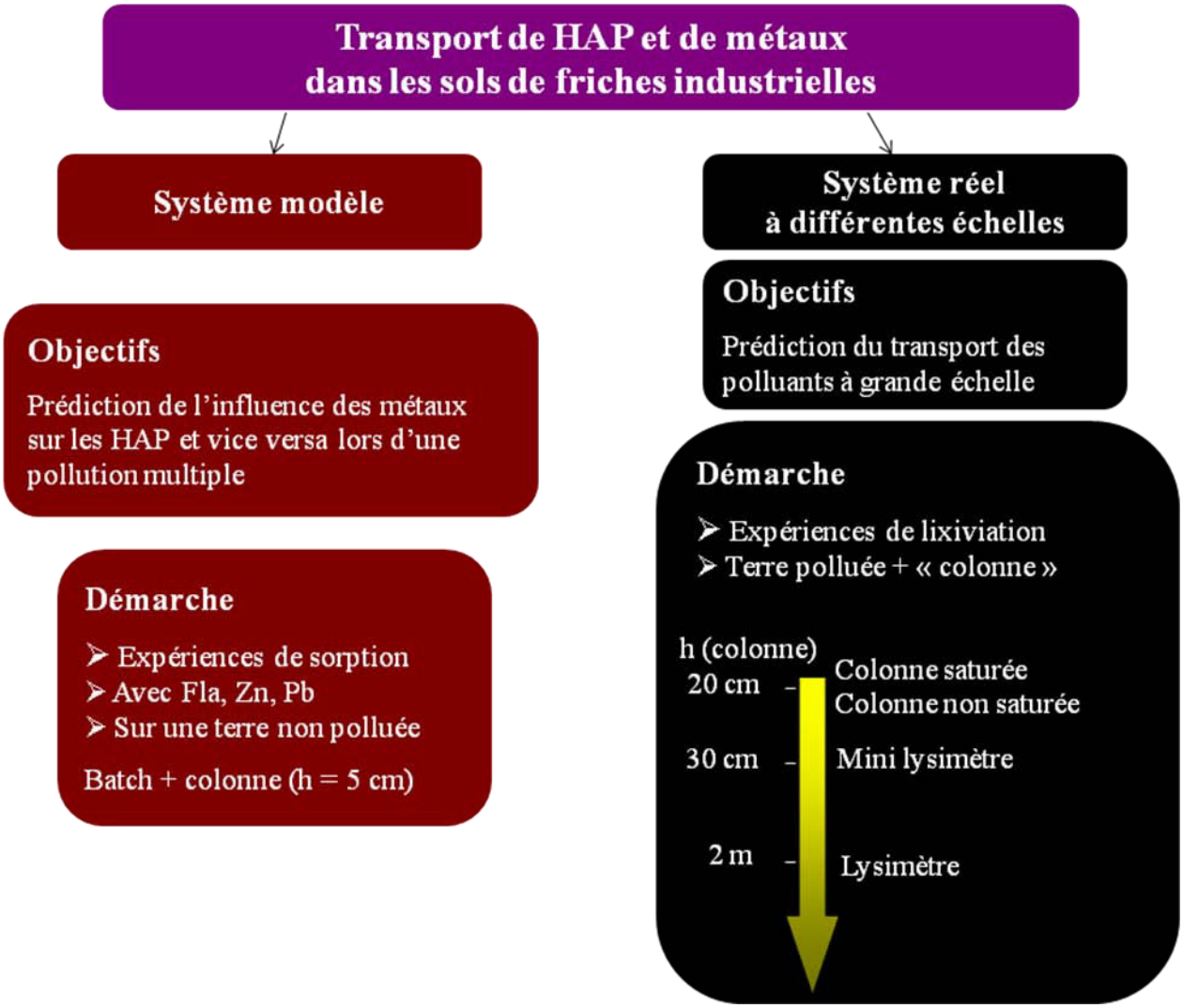


Figure I.8 : Démarche d'étude expérimentale du transport des HAP et des métaux dans les sols

Chapitre II : Caractérisation des milieux poreux et méthodes analytiques

1 Introduction

Ce chapitre a pour but de **rassembler et présenter les matériels communs** auxquels il sera fait référence tout au long de ce mémoire, ainsi que les **méthodes analytiques utilisées**. Tout d'abord, les matrices d'étude sont présentées, ainsi que les méthodes analytiques employées. Les résultats des caractérisations des matrices sont finalement exposés.

2 Matériels

2.1 Milieux poreux étudiés

Trois matrices d'origines et de natures différentes ont été utilisées tout au long de ce travail : une **terre non polluée, notée dans la suite du mémoire TCh** et deux échantillons de terre polluée provenant d'une friche industrielle, le premier utilisé pour les expériences en colonne de laboratoire en **régime permanent, noté THo**, et le second pour les expériences en **régime transitoire, noté THoT**.

La terre utilisée pour les expériences de **sorption compétitive des HAP et des métaux (terre TCh) est une terre agricole** sablo-limoneuse, prélevée dans l'horizon supérieur d'une parcelle ayant été chaulée, sur la commune de Chenevières (Meurthe-et-Moselle). Elle a déjà fait l'objet de nombreuses recherches (Saison, 2001 ; Gujisaite, 2008 ; Sirguey *et al.*, 2008 ; de Souza e Silva *et al.*, 2009a ; de Souza e Silva *et al.*, 2009b). Environ 50 kg ont été prélevés en mars 2007, homogénéisés, et séchés à l'air à température ambiante avant tamisage entre 50 µm et 2 mm.

Les deux échantillons de terre polluée (notés THo et THoT) proviennent de la friche industrielle de la ville d'Homécourt (Meurthe-et-Moselle), où se situait une cokerie. Les installations ont été arrêtées en 1980 et démantelées en 1985. Les sols y sont pollués sur une profondeur de 5 m par des goudrons et des HAP, des métaux et localement par des cyanures. Cette terre a déjà été étudiée dans le cadre du GISFI (Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Friches Industrielles) (Benhabib, 2005 ; de Souza e Silva, 2007 ; Gujisaite, 2008). Ces deux échantillons de terre polluée sont issus d'une campagne de prélèvement menée en juillet 2003. Après homogénéisation et quartage, la terre a été criblée à 15 cm puis à 4 cm, et répartie en plusieurs lots. Au cours de ce travail de thèse, deux lots de terre ont été utilisés. Ceux-ci ont été conservés en extérieur, sous bache plastique, depuis leur prélèvement.

Pour les expériences de laboratoire **en régime permanent,** 50 kg de terre ont été récupérés du premier lot, puis tamisés entre 50 µm et 2 mm, après séchage à l'air à température ambiante. Pour les expériences en **régime transitoire (au laboratoire ou en lysimètre),** la terre utilisée provient du deuxième lot. Elle a été caractérisée par le LAEGO (Laboratoire Environnement Géomécanique et Ouvrages, Lefèvre, 2007) en décembre 2007. Quatre fûts de 60 L de

matériau, soit environ 200 kg ont été fournis au laboratoire. Ils ont eux-mêmes été homogénéisés et quartés avant analyse afin d'obtenir des fractions représentatives.

3 Méthodes analytiques

3.1 Analyses organiques

3.1.1 Extraction des HAP d'une matrice solide

Les HAP ont été extraits d'échantillons de 1 g de terre par ASE (Accelerated Solvant Extractor, Dionex ASE200) à l'aide d'un mélange 50/50 v/v de dichlorométhane/acétone, de qualité HPLC. Chaque échantillon a été placé avec un agent séchant (sulfate de sodium) ainsi que du Florisil® dans la cellule d'extraction, chauffée à 100 °C sous une pression de 140 bar.

L'extrait a ensuite été évaporé à température ambiante sous flux d'azote, repris dans 5 mL d'acétonitrile puis filtré sur filtre Rotilabo en PTFE, de porosité 0,2 µm.

3.1.2 Extraction des HAP en solution

L'extraction liquide/liquide a été effectuée sur 50 mL de solution pour les expériences de laboratoire en régime permanent, et les HAP ont été extraits trois fois à l'aide de 10 mL de dichlorométhane de qualité HPLC. Chaque cycle comprenait une étape d'agitation (3 min) et une étape de décantation (6 min). L'extrait organique récupéré a été alors évaporé à température ambiante sous flux d'azote, puis repris avec 2 mL d'acétonitrile de qualité HPLC. Cette solution de HAP dans l'acétonitrile a ensuite été filtrée sur filtre Rotilabo en PTFE, de porosité 0,2 µm (Roth).

Pour les expériences en régime transitoire (au laboratoire et en lysimètre), l'extraction s'est effectuée de la même manière, mais cette fois avec 100 mL de solution et à chaque fois 30 mL de dichlorométhane, en soumettant la solution à 6 min d'agitation et 6 min de décantation.

Les rendements d'extraction ont été calculés pour chacun des 16 HAP à doser, et étaient en moyenne de 93 %.

3.1.3 Dosage du fluoranthène

Lors des expériences de sorption compétitive des HAP et des métaux en conditions statiques et dynamiques (Chapitre III), le fluoranthène a été dosé directement par fluorimétrie, à l'aide d'un fluorimètre F 2500 Digilab (Hitachi). L'incertitude de mesure était de l'ordre de 10 %.

Le principe de la fluorimétrie consiste à exciter une molécule à une longueur d'onde λ_{EX}, et à mesurer l'intensité de fluorescence (l'énergie libérée), à une certaine longueur d'onde d'émission λ_{EM}.

Selon la règle de Stokes, les transitions électroniques réclament plus d'énergie pour l'excitation d'une molécule qu'il n'en sera libéré sous forme d'énergie rayonnante. Le spectre de fluorescence est donc décalé vers les longueurs d'onde élevées par rapport au spectre d'absorption (spectre d'excitation), ce qui signifie que la longueur d'onde d'émission est supérieure à la longueur d'onde d'excitation.

La longueur d'onde d'émission maximale λ_{EM} du composé a été déterminée en mesurant le spectre d'émission du composé, à une longueur d'onde d'excitation de 250 nm (Vessigaud, 2007).

On obtient alors :

$$\boldsymbol{\lambda_{EM} = 453 \text{ nm}}$$

Une plus grande intensité d'émission de fluorescence est obtenue si l'échantillon est excité à une longueur d'onde correspondant à son maximum d'absorption. Pour déterminer cette longueur d'onde d'excitation maximale du fluoranthène, un spectre d'excitation du composé a été mesuré, en se plaçant à la longueur d'onde d'émission maximale déterminée précédemment (453 nm). La longueur d'onde d'excitation maximale du composé est alors :

$$\boldsymbol{\lambda_{EX} = 280 \text{ nm}}$$

3.1.4 Dosage des 16 HAP US EPA

Ils sont dosés par HPLC (High Performance Liquid Chromatography).

Le principe d'une telle analyse est le suivant : l'échantillon à doser est injecté dans une colonne remplie d'une phase stationnaire de fine granulométrie puis il est poussé dans la colonne à l'aide d'une phase mobile composée d'un mélange de solvants. Les différents constituants du mélange sont inégalement retenus par la colonne en raison de différences d'affinités avec la phase solide. Il en résulte que les constituants du mélange injecté se déplacent tous moins vite que la phase mobile et avec des vitesses de déplacement différentes. Ils sont ainsi élués de la colonne les uns après les autres et donc séparés. Un détecteur placé en sortie de colonne permet d'obtenir un chromatogramme.

Pour les expériences de laboratoire en régime permanent, les HAP ont été dosés sur une chaîne HPLC de marque Varian, munie d'un détecteur à barrette de diodes et d'une colonne

Waters PAH C18 (5 µm, 120 Å, 250 mm x 4,6 mm, Waters). Pour les expériences en régime transitoire il s'agissait d'une chaîne HPLC de marque Shimadzu, équipée d'un détecteur UV à barrette de diodes et d'un détecteur de fluorescence, munie d'une colonne Prosphere C18 (5 µm, 300 Å, 250 mm x 4,6 mm, Alltech). En effet, dans ce cas, les concentrations en HAP sont inférieures aux limites de quantification obtenues avec un détecteur UV et nécessitent l'emploi d'une méthode de détection par fluorescence.

Dans les deux cas, l'éluant était un mélange eau/acétonitrile, le débit était de 0,8 mL min^{-1} et le gradient était formé comme suit : initialement, il se composait d'un mélange eau/acétonitrile (v/v) 40/60, puis il passait linéairement à 10/90 en 15 minutes, puis à 5/95 en trois minutes. La composition de l'éluant est ensuite restée constante jusqu'à la fin de l'analyse, à savoir 35 minutes.

En UV, les HAP ont été détectés à 210 nm. Les temps de rétention, ainsi que les longueurs d'onde utilisées pour la détection en fluorescence des 16 HAP US EPA sont présentés dans le Tableau II.1 (pour la colonne Prosphere). Concernant les analyses avec la colonne Waters, les temps de rétention ainsi que les limites de quantifications en UV étaient du même ordre de grandeur, mais dans ce cas, le chrysène et le benzo(a)anthracène étaient co-élués. En outre, les incertitudes de mesure étaient de l'ordre de 15 %.

Tableau II.1 : Temps de rétention des 16 HAP US EPA et longueurs d'ondes utilisées pour la détection en fluorescence

HAP	Temps de rétention (min)	Longueur d'onde d'excitation (nm)	Longueur d'onde d'émission (nm)	Limites de quantification (µg L^{-1}) UV	Limites de quantification (µg L^{-1}) Fluorescence
1. Naph	8,208	224	330	0,091	0,017
2. Acy*	9,307			0,315	
3. Ace	9,922	280	340	0,212	0,005
4. Flu	10,313	280	340	0,128	0,015
5. Phe	11,366	280	355	0,162	0,012
6. Ant	12,622	250	420	0,540	0,004
7. Fla	13,813	250	420	0,152	0,005
8. Pyr	14,774	250	420	0,678	0,013
9. BaA	18,396	270	390	0,109	0,005
10. Chry	19,514	270	390	0,109	0,009
11. BbF	22,197	270	410	0,243	0,010
12. BkF	24,010	290	410	0,231	0,014
13. BaP	25,198	290	410	0,256	0,004
14. DahA	28,601	300	465	0,443	0,011
15. BghiP	29,229	300	465	0,145	0,009
16. IcdP	31,667	300	465	0,199	0,009

*L'acénaphtylène n'est pas détectable par fluorescence.

3.1.5 Dosage du Carbone Organique Total (COT)

Il a été dosé en UV, à 240 nm, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis (Anthelie Light, Secomam).

Cette technique repose sur la mesure de l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée. En effet, lorsqu'une lumière d'intensité I_0 traverse une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le soluté, et l'absorbance de la solution est alors définie par :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \qquad \textit{Équation II.1}$$

Avec I l'intensité de la lumière transmise.

La proportionnalité entre l'absorbance d'une solution et sa concentration est décrite par la loi de Beer-Lambert qui s'écrit :

$$A_\lambda = \varepsilon_m \, l_0 \, C \qquad \textit{Équation II.2}$$

Avec ε_m le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante en solution ($L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$)
l_0 la longueur du trajet optique (cm)
C la concentration de l'espèce absorbante ($mol\ L^{-1}$)

La proportionnalité entre le COT et l'absorbance de la solution à 240 nm a été vérifiée sur des échantillons dont la teneur en COT était connue, et ayant été dosés à l'aide d'un COT-mètre par le Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques de Nancy (CRPG, CNRS).

3.2 Analyses minérales

3.2.1 Cations majeurs

Les cations majeurs (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+ et K^+) ont été dosés par absorption atomique (Thermo Scientific) avec une flamme air-acétylène. Les solutions ont été filtrées à l'aide de filtre pour seringue en acétate de cellulose de porosité 0,22 µm (Roth) et acidifiées avec 1% vol. d'acide nitrique concentré. L'incertitude de mesure était de l'ordre de 10 %.

Cette technique spectrophotométrique met en œuvre la propriété qu'ont les atomes d'absorber une longueur d'onde qui leur est propre quand ils passent à l'état excité. Il s'agit donc de faire passer les composés à doser de leur forme primaire à la forme atomique, en les soumettant à une forte température dans une flamme. Pour ce faire, la solution est introduite dans un nébuliseur qui aspire et transforme la solution de départ en un nuage de fines gouttelettes, qui est ensuite amené dans une flamme où l'atomisation a lieu.

En absorption atomique, on utilise une source lumineuse particulière : une lampe à cathode creuse. Ce type de lampe a la propriété d'émettre les longueurs d'ondes recherchées (elles sont composées de l'élément étudié qui est excité et qui émet ses longueurs d'onde propres en revenant à l'état fondamental).

Les atomes à l'état fondamental de l'élément à doser se retrouvent dans la flamme. Ils sont alors excités par le rayonnement de la lampe à cathode creuse et en absorbent une partie. C'est le rapport de l'intensité du rayon incident sur celle du rayon émanent qui est mesuré par le détecteur du spectrophotomètre d'absorption atomique (cellule photoélectrique).

3.2.2 Anions majeurs

Les anions majeurs (Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-) ont été dosés par chromatographie ionique (Dionex ICS 3000 muni d'une colonne IonPac AS18, 4 x 250 mm) après filtration sur filtre pour seringue en acétate de cellulose de rétention 0,22 µm (Roth). L'incertitude de mesure était de l'ordre de 10 %.

Le principe de la chromatographie ionique repose sur les propriétés des résines échangeuses d'ions, qui permettent de fixer sélectivement des anions ou des cations présents dans une solution. La colonne utilisée pour l'analyse des anions contient une résine échangeuse d'ions chargée positivement dans laquelle circule un éluant, qui est de l'hydroxyde de potassium dans notre cas (28 mM, à un débit de 1 mL min^{-1}). Lorsque la solution à analyser est injectée, les anions présents sont fixés sélectivement sur la colonne, puis désorbés l'un après l'autre en fonction de leur taille, leur charge et leur rayon d'hydratation. La détection se fait par conductimétrie.

3.2.3 Métaux (zinc et plomb)

Deux méthodes ont été utilisées pour doser le zinc en solution, suivant les concentrations présentes. Pour les expériences de sorption simultanée des HAP et des métaux sur la terre TCh (Chapitre III), le zinc a été dosé par absorption atomique (Chapitre II3.2.1). Pour les

autres expériences (Chapitre IV et V), il a été dosé par ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass spectrometry), de même que le plomb.

L'analyse des échantillons par ICP-MS s'effectue en quatre étapes : introduction-nébulisation, ionisation, séparation en masse et détection. L'échantillon est introduit dans une chambre de vaporisation, où un nébuliseur le transforme en aérosol liquide à l'aide d'argon. Cet aérosol est envoyé dans une torche à plasma d'argon à très haute température (entre 6 000 et 10 000 °C), suffisante pour vaporiser, dissocier, atomiser et ioniser complètement la plupart des éléments. Un système de vide différentiel accélère les ions du plasma vers un ensemble de lentilles électrostatiques qui extrait les ions chargés positivement et les transporte vers un filtre de masse quadripolaire, qui transmet au détecteur seulement les ions présentant un rapport masse sur charge particulier. La partie détection s'effectue grâce à un multiplicateur d'électrons à dynodes discrètes.

Pour les expériences de lixiviation des polluants en lysimètre, les analyses ont été réalisées au LSGC, avec un ICP-MS de marque Thermo. Pour les autres expériences les échantillons ont été analysés par les laboratoires Alcontrol. Les incertitudes de mesure étaient de l'ordre de 20 %.

Deux traitements différents ont été appliqués aux échantillons avant dosage du zinc et du plomb par ICP-MS :

- Traitement dissous (D) : filtration à 0,22 µm sur filtre pour seringue en acétate de cellulose, puis acidification à 1% vol. à l'aide d'acide nitrique concentré. Ce traitement permet d'avoir accès uniquement aux éléments dissous.

- Traitement particulaire (P) : Acidification à 1% vol. à l'aide d'acide nitrique concentré, puis filtration à 0,22 µm sur filtre pour seringue en acétate de cellulose. Ce traitement permet d'avoir accès aux composés dissous et associés à des colloïdes et /ou particules.

3.3 Assurance qualité des analyses

Lors de chaque série d'analyses, les appareils ont été étalonnés dans la gamme de concentrations attendues et un échantillon de contrôle a été placé tous les 5 à 10 échantillons. Les analyses ont été déclarées conformes lorsqu'un écart maximum de 10 % a été observé entre la concentration théorique de l'échantillon de contrôle et sa concentration mesurée. Dans le cas contraire, les échantillons précédant les contrôles non-conformes ont été analysés à nouveau jusqu'à l'obtention d'un contrôle conforme.

4 Caractérisation des matrices

4.1 Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques principales des trois terres utilisées tout au long de ce travail ont été déterminées par le Laboratoire d'Analyse des Sols d'Arras (Tableau II.2). Elles ont été tamisées entre 50 µm et 2 mm pour les besoins des analyses.

Tableau II.2: Propriétés physico-chimiques des matrices utilisées

	Terre non polluée TCh	**Terre polluée THo**	**Terre polluée THoT**
Granulométrie *5 fractions sans décarbonatation (g kg^{-1})*			
Argiles	65	130	105
Limons fins	69	119	127
Limons grossiers	43	73	76
Sables fins	112	171	149
Sables grossiers	711	507	543
Carbone organique et azote total (g kg^{-1})			
Carbone organique	9,92	122	139
Azote	0,732	2,34	2,83
pH eau	8,3	8,8	8,3
Calcaire total (g kg^{-1})	8,09	323	287
CEC (meq kg^{-1})	33,5	112	106
Eléments traces totaux (mg kg^{-1})			
Cr	19,4	56,3	63,8
Cu	8,62	27,6	45,5
Ni	7,43	24,5	26,1
Zn	**33,1**	**362**	**391**
Co	3,61	10,2	11,7
Pb	**27,2**	**115**	**153**
Cd	0,098	5,62	7,69

Les trois terres étudiées étaient majoritairement sableuses. Le pH de la terre TCh était relativement élevé comparé aux valeurs usuellement rencontrées pour des terres agricoles (Thind et Rowell, 1999 ; Gaultier *et al.*, 2008), ce qui s'explique par un chaulage de la zone de prélèvement. En effet le pH de cette terre était normalement de l'ordre de 5 (Gujisaite, 2008). Le pH des terres polluées était relativement élevé à cause du taux de calcaire présent (Lassabatere *et al.*, 2004 ; Zhang *et al.*, 2005). La terre TCh a été choisie avec un pH élevé comparable à celui des terres polluées. Néanmoins, la teneur en calcaire de la terre TCh était très inférieure à celle des terres THo et THoT.

Le taux de carbone organique de la terre TCh était du même ordre de grandeur que celui rencontré habituellement dans une terre agricole (Stevens *et al.*, 2008). Par contre, les deux terres polluées présentaient un taux de carbone organique élevé (12,2% et 13,9%) s'expliquant par les activités qui ont eu lieu sur le site. La matière organique des terres polluées est principalement composée de sous produits organiques provenant des activités industrielles ayant eu lieu sur le site, comme des goudrons de houille (Benhabib *et al.*, 2006 ; Sirguey *et al.*, 2008 ; Benhabib *et al.*, 2009 ; Monserie *et al.*, 2009). Elle a été caractérisée au cours de la thèse de K. Benhabib (Benhabib, 2005). L'extrait organique, isolé de la terre par ASE, contenait des hydrocarbures aromatiques (72,1%) dont 30% correspondait aux 16 HAP US EPA, des composés polaires (24,1%) ainsi que des hydrocarbures aliphatiques (3,8%).

Les teneurs en métaux présents dans la terre TCh étaient conformes aux valeurs habituellement rencontrées dans les terres agricoles françaises (Baize, 2000), à savoir (en mg kg^{-1} de terre) Cr 10-90 ; Cu 2-20 ; Ni 2-60 ; Zn 10-100 ; Co 2-23 ; Pb 9-50 ; Cd 0,05-0,45. Il en est de même pour les teneurs en Cr, Ni, et Co dans les terres polluées THo et THoT. En revanche, les teneurs en Cu, Zn, Pb et Cd étaient supérieures à ces valeurs, montrant qu'une pollution par les métaux a bien eu lieu sur ce site. Néanmoins, la pollution reste modérée.

4.2 Teneurs en HAP

Les terres polluées ont été soumises à une extraction par ASE comme décrit au Chapitre II3.1.1 et les 16 HAP US EPA ont été dosés comme présenté au Chapitre II3.1.4. Les résultats sont présentés dans le Tableau II.3. Les concentrations en HAP étaient du même ordre de grandeur pour les trois essais, montrant que les extractions et les analyses étaient répétables (Tableau II.3).

Tableau II.3 : Concentration des 16 HAP US EPA dans les deux terres polluées utilisées (THo et THoT)

Composé	**Expériences en régime permanent (THo)**		**Expériences en régime transitoire (THoT)**	
	Concentration (mg kg^{-1})	Variation sur 3 essais (%)	Concentration (mg kg^{-1})	Variation sur 3 essais (%)
1. Naphtalène	59	2	31	3
2. Acénaphtylène	78	7	14	5
3. Acénaphtène	53	1	112	3
4. Fluorène	41	3	68	10
5. Phénanthrène	279	4	293	10
6. Anthracène	382	6	697	16
7. Fluoranthène	602	10	548	2
8. Pyrène	1 240	14	901	20
9. Benzo(a) anthracène	1 259	13	556	7
10. Chrysène			459	4
11. Benzo(b)fluoranthène	358	7	357	8
12. Benzo(k)fluoranthène	1 108	7	80	8
13. Benzo(a)pyrène	517	7	331	7
14. Dibenzo(a,h)anthracène	406	4	91	14
15. Benzo(ghi)pérylène	165	9	137	12
16. Indéno(1,2,3-cd)pyrène	242	8	233	14
Total	**6789**	**7**	**4908**	**6**

La concentration en HAP de cette terre de cokerie est donc relativement élevée. Dans les deux échantillons, on observe une majorité de HAP à 4 cycles (représentant environ la moitié du total des 16 HAP US EPA), et la proportion de HAP à 2 et 6 cycles est similaire (Figure II.1). En revanche, la terre THoT contient 2 fois plus de HAP à 3 cycles et 2 fois moins de HAP à 5 cycles que la terre THo. Ceci montre que la pollution est hétérogène sur ce site.

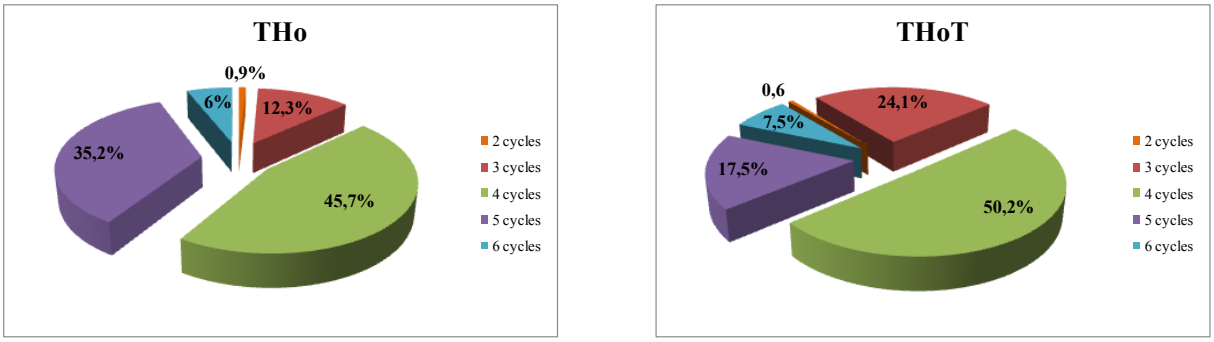


Figure II.1 : Répartition massique des 16 HAP US EPA dans les terres polluées

A titre de comparaison, les analyses réalisées par Benhabib (Benhabib, 2005) donnaient une concentration totale en HAP de 1 815 mg kg^{-1}, pour un échantillon prélevé sur le même site, avec un majorité de HAP à 3 cycles (70%), 2 fois moins de HAP à 4 cycles (21%) et très peu de HAP à 5 et 6 cycles (respectivement 7 et 2%), confirmant l'hétérogénéité de la pollution sur cet ancien site de cokerie. D'autres échantillons ont révélé une présence de 2 500 mg kg^{-1}, ce qui reste toujours du même ordre de grandeur. Cette concentration en HAP peut être considérée comme élevée, même si certains sites d'anciennes cokeries peuvent présenter des teneurs en HAP de l'ordre de 30 g kg^{-1} (Vessigaud, 2007).

4.3 Détermination des courbes de rétention d'eau

4.3.1 Montage expérimental et principe de la mesure

Les courbes de rétention en eau ont été mesurées à l'aide d'une colonne démontable en PVC de 1 mètre de haut et de 2,6 cm de diamètre interne (Figure II.2), remplie de terre tamisée entre 50 µm et 2 mm.

Figure II.2: Colonne utilisée pour la détermination des courbes de rétention d'eau

La colonne était composé de 30 cylindres : 20 de 2 cm de haut, et 10 de 6 cm de haut. La colonne a été saturée de bas en haut à l'aide d'une solution de $Ca(NO_3)_2$ de concentration 2 mM à un débit de 1 mL min^{-1}, puis un drainage gravitationnel a été effectué. La teneur en eau de chaque partie de la colonne a ensuite été déterminée par pesée de la terre qu'elle contenait avant et après passage à l'étuve à 105 °C pendant 24 h. Une courbe représentant la hauteur de

colonne en fonction de la teneur en eau a alors été obtenue ; après drainage, la phase liquide du sol est en équilibre hydrostatique, le profil hydrique z(θ) correspond alors à la courbe caractéristique d'humidité du milieu considéré h(θ), qui représente la variation du potentiel de pression en fonction de la teneur en eau volumique. Cette courbe mesurée expérimentalement a ensuite été modélisée à l'aide du code RETC (van Genuchten *et al.*, 1991) en utilisant la relation de van Genuchten (van Genuchten, 1980) associé au modèle capillaire de Mualem (Mualem, 1976). Les équations correspondantes sont présentées au Chapitre I2.4.2.

Les courbes expérimentales correspondent à la compilation de trois essais, et non à une moyenne sur trois essais. En effet, nous nous sommes attachés à obtenir un nombre relativement élevé de points expérimentaux, afin de réaliser une modélisation, plutôt que d'obtenir une erreur sur quelques points, ce qui n'aurait pas amélioré la modélisation. Pour ce faire, les différents éléments de la colonne démontable n'ont pas été placés dans le même ordre au cours des trois essais, permettant ainsi d'avoir accès à différentes hauteurs de colonne.

Les paramètres θ_R, α et n des milieux étudiés ont été ajustés et déterminés grâce au code RETC de manière à s'approcher des courbes expérimentales. La teneur en eau volumique à saturation θ_S a quant à elle été déterminée en moyennant les mesures des quantités de solution nécessaires à la saturation de la colonne pour les trois essais.

4.3.2 Profil d'humidité des terres étudiées

Les paramètres de van Genuchten (van Genuchten, 1980) des terres TCh et THo sont consignés dans le Tableau II.4.

Tableau II.4 : Paramètres de van Genuchten des milieux étudiés

Milieu	θ_r	θ_s	α (cm^{-1})	**n**	**Masse volumique ($g\ cm^{-3}$)**
TCh	0,14	0,38 ± 0,01	0,059	3,87	1,43 ± 0,02
THo	0,29	0,47 ± 0,01	0,039	3,98	1,20 ± 0,02

Les faibles erreurs sur les masses volumiques permettent de confirmer la répétabilité du remplissage de la colonne. De plus, il y était homogène puisque la variation des masses volumiques sur chaque tranche de colonne était en moyenne de 4,5% et au maximum de 10%.

Les courbes de rétention d'eau des terres TCh et THo[1], ainsi que les courbes modélisées par le logiciel RETC sont présentées Figure II.3.

[1] La courbe de rétention d'eau n'a pas été mesurée avec la terre THoT puisqu'elle n'était pas tamisée et ne pouvait donc pas être utilisée avec notre système de mesure, dont le diamètre interne était seulement de 2,6 cm.

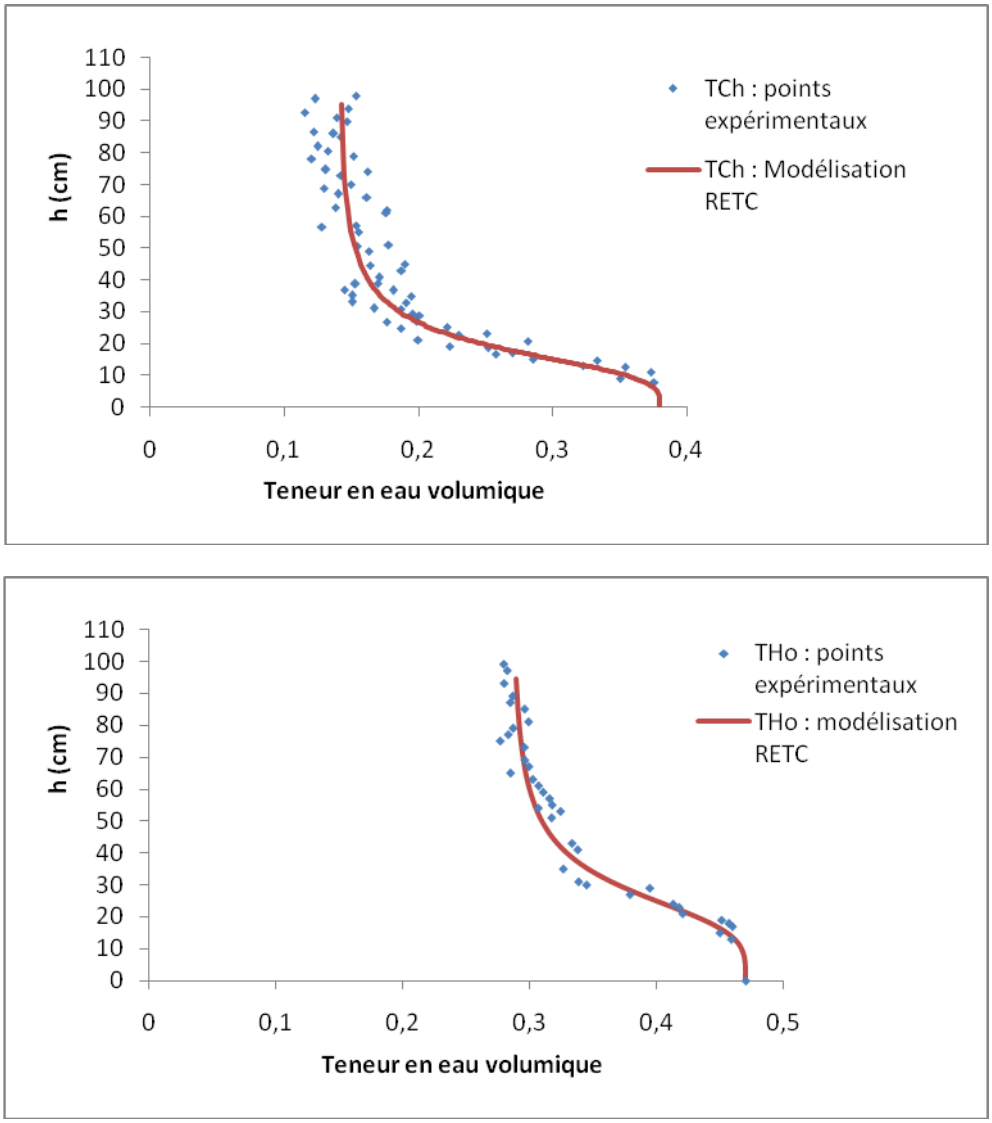


Figure II.3 : Courbes de rétention d'eau des terres TCh et THo

Les courbes h (θ) des deux milieux montrent que la rétention de l'eau reste relativement élevée, même pour des grandes succions matricielles avec des valeurs de teneur en eau résiduelle pour TCh et THo respectivement de 0,14 et 0,29. Elle est plus élevée pour THo que pour TCh car la teneur en argiles est deux fois plus forte dans ce cas, ce qui se traduit également par une gamme de teneur en eau plus restreinte pour les succions considérées pour la terre THo que TCh (Gujisaite, 2008). De plus, ces teneurs en eau reflètent bien le fait que la terre THo contient plus d'argiles que la terre TCh, puisque pour une même succion matricielle, la teneur en eau est plus élevée pour le milieu THo que pour la matrice TCh (Calvet, 2003b).

Dans les deux cas, la succion n'est élevée que pour les teneurs en eau très proches de la teneur en eau résiduelle, puis elle varie peu lorsque la teneur en eau augmente, et chute pour des valeurs de teneurs en eau très proches de la teneur en eau à saturation. Ces profils sont

caractéristiques de sols majoritairement sableux (Musy et Soutter, 1991), ce qui est conforme à l'analyse granulométrique (Tableau II.2).

Le comportement au drainage de ces milieux est corrélé à la pente de la zone de transition entre les fortes et les basses pressions. Une pente de cette zone plus élevée pour la terre THo que pour TCh indique une meilleure capacité de drainage pour ce milieu que pour la terre TCh.

4.4 Détermination des conductivités hydrauliques à saturation

4.4.1 Montage expérimental et principe de la mesure

La mesure de K_S, conductivité hydraulique à saturation (m s^{-1}), repose sur la loi de Darcy (Equation I.11).

Pour la déterminer, une colonne de terre (longueur 5 cm, diamètre 8 cm) a été saturée par remontée capillaire (Figure II.4) à l'aide d'une solution de $Ca(NO_3)_2$ 2 mM. La surface était humidifiée à 90% au bout de 10 minutes.

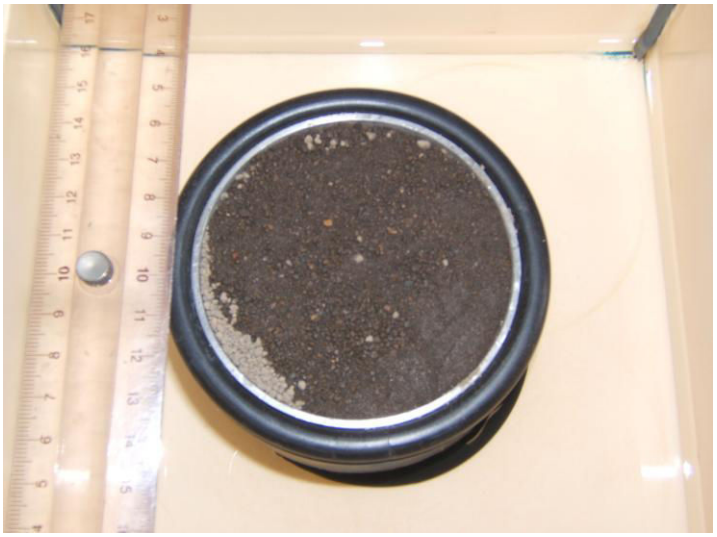


Figure II.4 : Remontée capillaire avant mesure du K_S

Ensuite, cette colonne de terre a été intégrée dans le montage représenté schématiquement Figure II.5.

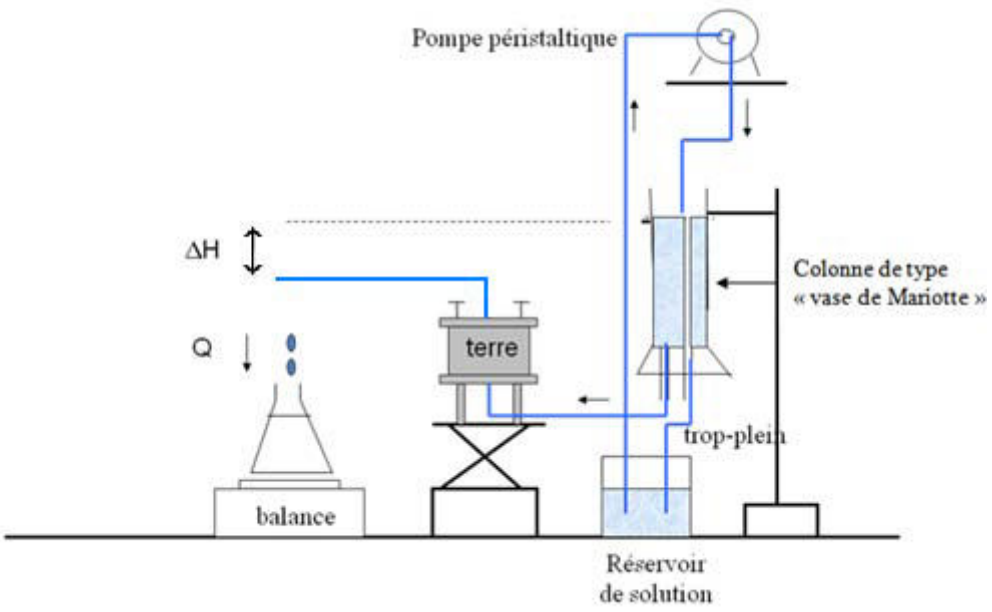


Figure II.5 : Schéma du montage utilisé pour la détermination de la conductivité hydraulique à saturation des terres TCh et THo (adapté de Gujisaite, 2008)

Ce montage se compose d'une colonne de terre reliée à une colonne de type « vase de Mariotte » contenant une solution de $Ca(NO_3)_2$ 2 mM, alimentée par une pompe péristaltique. Celle-ci permet de garder un niveau de liquide constant et donc une dépression constante au cours des mesures. Le débit de cette solution à travers la colonne a été mesuré (avec une balance de précision 0,1 g), pour trois valeurs de ΔH : 1 ; 1,5 et 2 cm. La conductivité hydraulique à saturation a été calculée d'après la loi de Darcy (Equation I.11).

4.4.2 Conductivités hydrauliques à saturation des terres TCh et THo

Les valeurs moyennes des conductivités hydrauliques à saturation des terres TCh et THo obtenues sur trois essais sont consignées dans le Tableau II.5.

Tableau II.5 : Conductivités hydrauliques à saturation des terres TCh et THo

Terre	TCh	THo
K_S (mm s^{-1})	0,35 ± 0,05	0,65 ±0,01

Les faibles erreurs sur la conductivité hydraulique à saturation pour les trois essais réalisés montrent un remplissage répétable de la colonne utilisée pour la remontée capillaire.

Les valeurs des conductivités hydrauliques à saturation des deux milieux étudiés sont du même ordre de grandeur que celles rencontrées dans la littérature pour des sols majoritairement sableux, à savoir de 10^{-2} à 1 mm s^{-1} (Musy et Soutter, 1991). Ce résultat est cohérent avec la texture majoritairement sableuse des deux matrices, révélée par l'analyse granulométrique (Tableau II.2). La valeur plus élevée de K_S pour la terre THo confirme ce qui avait été déduit des pentes des zones de transition entre les fortes et les basses pressions des courbes de rétention d'eau, à savoir un meilleur drainage pour la matrice THo que pour la matrice TCh.

Ces valeurs élevées confirment également la faible durée de remontée capillaire, puisque 90 % de la surface de la terre était humidifiée au bout de 10 minutes, montrant ainsi le caractère non (ou peu) hydrophobe des terre étudiées.

Ces matrices permettront de plus de bonnes possibilités de drainage lors de leur utilisation en colonne, puisque de telles valeurs sont garantes d'une très grande perméabilité (Calvet, 2003b).

4.5 Caractérisation physique de la terre THoT utilisée pour les expériences en régime transitoire

4.5.1 Détermination de la masse volumique des grains

L'essai a été réalisé sur une fraction de matériau broyé à la broyeuse annulaire, dont 95% en masse était de granulométrie inférieure à 80 µm, et séché. Un creuset a été rempli avec une masse connue d'échantillon, puis placé dans la chambre d'un pycnomètre automatique (ACCUPYC 1330), déterminant le volume et la densité du matériau.

La masse volumique moyenne calculée sur 5 essais, était de :

$$\mathbf{2{,}52 \pm 0{,}01\ g\ cm^{-3}}$$

Cette valeur correspond à la masse volumique vraie (ρ_{vraie}) du matériau ; elle nous permettra donc de calculer la porosité du milieu lors des expériences en lysimètre, puisqu'elle est reliée à la masse volumique apparente (ρ_{app}) par la relation :

$$\rho_{app} = (1 - \varepsilon)\ \rho_{vraie} + \varepsilon\ \rho_{fluide} \qquad \text{Équation II.3}$$

avec ε la porosité du milieu

4.5.2 Analyse granulométrique

La distribution granulométrique a été mesurée selon la norme AFNOR XP P94-041 par tamisage par voie humide sur tamis à maille carrée. La série de tamis utilisés était la suivante : 80 µm – 125 µm – 200 µm – 400 µm – 630 µm – 1,25 mm – 2,5 mm – 5 mm – 10 mm – 20 mm – 40 mm. La masse humide de la prise d'essai était de 12,9 kg. La courbe granulométrique cumulée de la terre THoT est présentée Figure II.6.

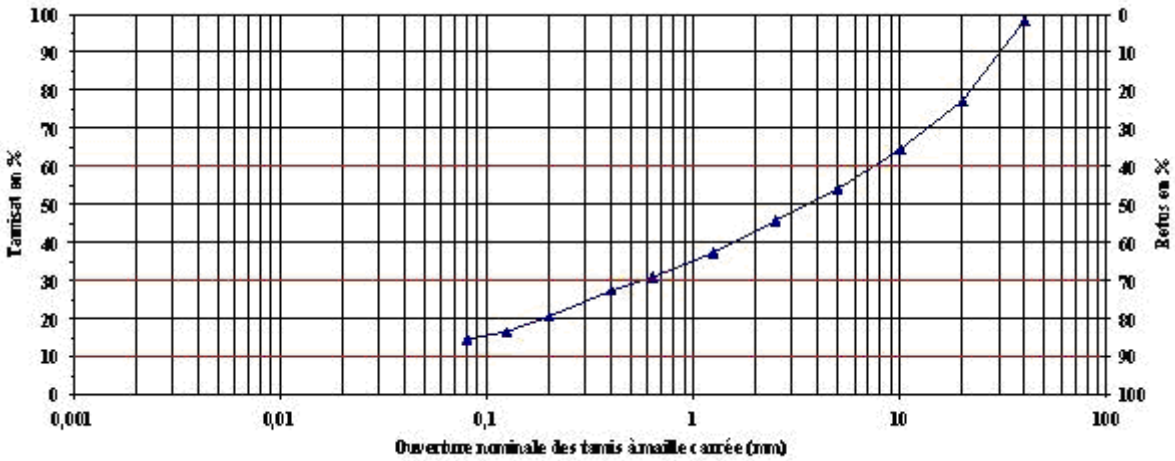


Figure II.6 : Courbe granulométrique de la terre THoT (Lefèvre, 2007)

La fraction massique de tamisat correspond au rapport exprimé en pourcentage de la masse sèche du passant à travers un tamis d'ouverture d à la masse totale initiale du matériau sec passant à travers le tamis de dimension nominale maximale utilisé lors de l'analyse. La fraction massique de refus correspond au rapport exprimé en pourcentage de la masse de matériau sec retenu par un tamis d'ouverture d à la masse totale initiale du matériau sec passant à travers le tamis de dimension nominale maximale utilisé lors de l'analyse.

Suite à l'observation de la terre, il semble que la fraction supérieure à 40 mm soit mal représentée au niveau de la courbe granulométrique par rapport à la réalité. En effet, des blocs de 60 mm voire même de 80 mm étaient présents dans le matériau initial. Mais les résultats obtenus donnent une représentation relativement fidèle de la réalité, puisque la proportion massique de ces gros éléments est faible par rapport au reste du matériau.

La courbe granulométrique permet de classer la terre THoT comme une grave limoneuse (classification des sols grenus) et dans la catégorie des sables et graves très silteux (B5) selon la classification RTR (Recommandations pour les Terrassements Routiers) (Lefèvre, 2007).

4.5.3 Détermination de la conductivité hydraulique à saturation

Le montage utilisé est présenté Figure II.7. Le principe de mesure est le même que celui présenté au Chapitre II4.4.1. Cet essai vise à déterminer si une évolution de la perméabilité peut apparaître au cours du temps, et donc modifier la capacité de la terre à laisser passer le fluide. Le matériau est tout d'abord compacté à une teneur massique en eau de 15%, puis mis en saturation pendant 24 heures. La conductivité hydraulique à saturation est mesurée après différents temps de repos sur le même échantillon (Tableau II.6), afin de mettre en évidence une modification des caractéristiques de la terre, après un éventuel lessivage ou colmatage. Les 4 premières mesures sont effectuées tout de suite après la saturation.

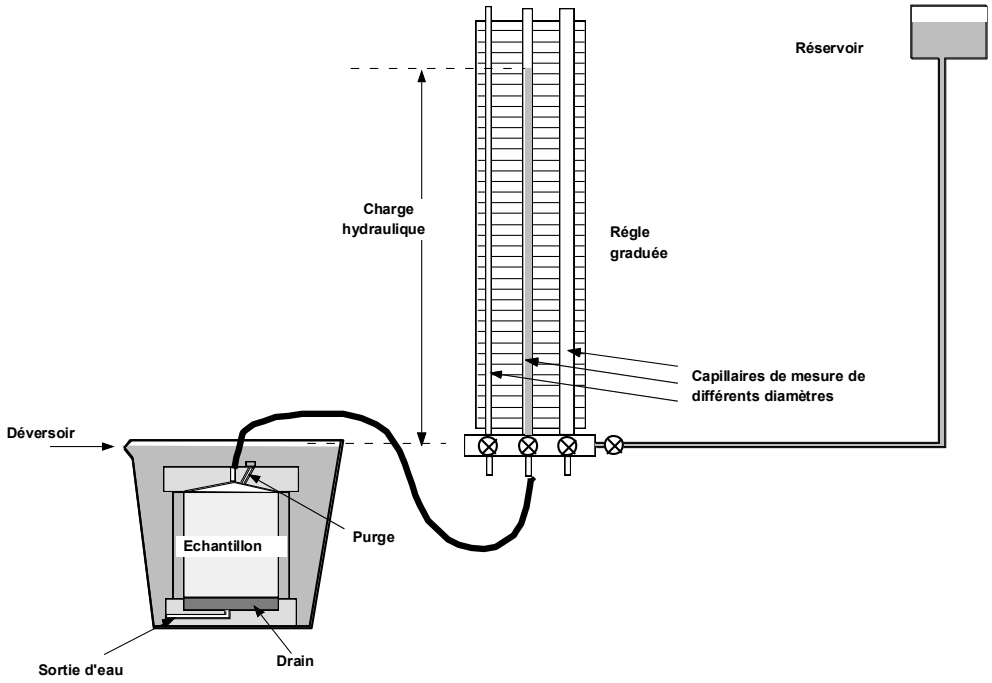


Figure II.7 : Dispositif expérimental pour la détermination de la conductivité hydraulique à saturation (Lefèvre, 2007)

D'après le Tableau II.6, on ne constate pas d'évolution de la conductivité hydraulique à saturation au cours du temps, montrant qu'aucun colmatage n'aura lieu lors de son utilisation prolongée en colonne. Cette valeur peut être comparée à celle obtenue pour la terre THo utilisée pour les expériences en régime permanent (qui était tamisée entre 50 µm et 2 mm), à savoir 0,65 mm s^{-1}. La terre utilisée ici présente donc une plus forte résistance à l'écoulement, même si ces valeurs sont encore garantes d'un drainage relativement bon. Elles sont de plus cohérentes avec les valeurs rencontrées habituellement pour des sols majoritairement sableux (Musy et Soutter, 1991). Cette différence peut être due au compactage de la terre avant la mesure ainsi qu'à l'absence de tamisage qui conserve la fraction fine.

Tableau II.6 : Conductivités hydrauliques à saturation de la terre THoT

Essai	Repos après saturation (jours)	Conductivité hydraulique à saturation (mm s^{-1})
1	0	**0,011**
2		**0,011**
3		**0,011**
4		**0,0099**
5	1	**0,009**
6		**0,010**
7	8	**0,014**
8		**0,016**

5 Conclusion

Les caractérisations des trois matrices étudiées ont permis de mettre en évidence les propriétés de **deux sols différents, à savoir un sol agricole et un sol de friche industrielle,** et confirment la possibilité de les étudier dans des **systèmes diverses**, permettant ainsi une **analyse complète de leur comportement**. En outre, toutes les matrices sont bien adaptées à des expérimentations en colonne, du fait d'une conductivité hydraulique à saturation importante, garantissant un drainage aisé.

Mais l'intérêt et la pertinence du choix des différentes matrices résident dans les **similarités** rencontrées au niveau de certaines de leurs propriétés, et en particulier du point de vue de leur **structure et de leur pH**. Leurs compositions granulométriques sont en effet très proches, avec une large majorité de sables. Leur pH est également volontairement du même ordre de grandeur afin que l'étude de la sorption compétitive des HAP et des métaux sur la terre non polluée soit la plus réaliste possible du point de vue de la terre provenant d'une friche industrielle. De plus, l'utilisation d'une même terre de cokerie, mais dont le tamisage diffère, offre de ce fait une gamme envisageable de dimensions de colonne très large, allant du petit système de laboratoire au lysimètre de terrain, donnant une réelle possibilité de comparaison de leur comportement à différentes échelles.

Chapitre III : Sorption compétitive des HAP et des métaux sur une terre non polluée

1 Introduction

De nombreux sols de friches industrielles présentent une pollution multiple : ils sont pollués d'une part par des polluants organiques, tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), et d'autre part par des pollutions minérales telles que les éléments traces métalliques (ETM). De nombreux travaux ont déjà été publiés sur la quantification de la rétention de ces deux classes de composés dans des sols de diverses natures.

Néanmoins, il se pose la question de savoir si la capacité de rétention d'un sol déjà pollué par l'une ou l'autre classe de ces polluants est différente de celle d'un sol non pollué, ou si une pollution organique et métallique simultanée modifierait le comportement des composés pris séparément. Très peu d'études ont été réalisées dans cette direction, et ces dernières concernent principalement des sols à l'origine non pollués, auxquels une pollution est ajoutée en laboratoire, et sur lesquels des expériences en conditions statiques sont menées. La majorité des sites étant multi pollués, qu'en est-il lors de la sorption simultanée de composés organiques et métalliques, sur une terre non polluée ? **Il nous est donc apparu indispensable d'étudier la sorption simultanée de ces deux classes de polluants en conditions statiques, mais également en conditions dynamiques.**

Ce chapitre s'attache donc à décrire la fixation d'un HAP modèle (le fluoranthène) et de deux représentants des éléments traces métalliques (le zinc et le plomb) sur la terre non polluée TCh. Il est divisé en deux grandes parties : la première qui présente les résultats des sorptions de ces composés seuls puis deux à deux en conditions statiques, puis la seconde, qui les présente en conditions dynamiques.

2 Démarche d'étude expérimentale de la sorption simultanée du fluoranthène, du zinc et du plomb sur la terre TCh

La sorption simultanée des HAP et des métaux a été effectuée sur la terre TCh, présentée au Chapitre II4.

La démarche d'étude de la sorption simultanée des HAP et des métaux s'est articulée en deux axes. Tout d'abord, des **expérimentations en conditions statiques** (c'est-à-dire en **réacteurs fermés, ou « batch »**) ont été menées ; ensuite, leur fixation sur la terre TCh a été étudiée en **conditions dynamiques** au moyen de manipulations en **colonne** en vue de valider les résultats obtenus en batch.

2.1 Solutions

Les solutions de fluoranthène, de zinc, et de plomb ont été préparées dans $Ca(NO_3)_2$ (pro analysis, Merck) de concentration 2 mM, afin de conserver la stabilité des argiles.

Du fait de la faible solubilité du fluoranthène dans l'eau, sa dissolution a été effectuée en utilisant du méthanol en tant que co-solvant. Ainsi, du fluoranthène solide (pureté > 98,5%, Fluka) a été utilisé pour préparer une solution de fluoranthène à 1 g L^{-1} dans le méthanol (HPLC fluorescence grade, Fisher Scientific). Cette solution a ensuite été diluée dans de l'eau ultra pure, afin d'obtenir des solutions de fluoranthène de concentration variant entre 60 µg L^{-1} (valeur minimale permettant la mesure de la concentration en solution après sorption avec une précision suffisante) et 240 µg L^{-1} (valeur à 92 % de la solubilité du fluoranthène dans l'eau, afin d'être certain que tout le fluoranthène ajouté ait bien été introduit sous forme dissoute). La teneur en méthanol a été ajustée à 0,5 % en volume. La présence de méthanol à une telle teneur en solution ne modifie pas les propriétés de sorption des HAP (Dridi-Dhaouadi, 1997). Le pH de ces solutions était de 5,9.

Les solutions de zinc (pH 5,4), dont la concentration variait entre 0,5 et 15 mg L^{-1} ont été préparées par dilution d'une solution de concentration 700 mg L^{-1} obtenue par dissolution du sel $Zn(NO_3)_2$, 6 H_2O (pureté ≥ 99%, Fluka) dans l'eau ultra pure. La teneur en méthanol a également été ajustée à 0,5 % en volume, afin de se placer dans les mêmes conditions que lors de la sorption du fluoranthène seul.

De même, les solutions de plomb (pH 5,4), dont la concentration variait entre 0,1 et 5 mg L^{-1} ont été préparées par dilution d'une solution de concentration 3 g L^{-1} obtenue par dissolution du sel $Pb(NO_3)_2$, 6 H_2O (pureté 99,5%, Prolabo) dans l'eau ultra pure, et la teneur en méthanol a été ajustée à 0,5 % en volume.

Les concentrations des solutions de zinc et de plomb ont été choisies de manière à ce qu'ils se trouvent majoritairement sous forme d'ions libres en solution (Zn^{2+} et Pb^{2+}) à l'équilibre et

afin de balayer une gamme de concentrations la plus large possible. Des calculs de spéciation ont été effectués à l'aide du logiciel JChess (Van Der Lee et De Windt, 2000), permettant de déterminer la composition à l'équilibre (donc après sorption) des solutions de concentration 5 mg L^{-1} en zinc (7,6 10^{-2} mM) et 0,1 mg L^{-1} en plomb (4,8 10^{-4} mM), qui sont les concentrations maximales rencontrées en solution à l'équilibre lors des expériences de sorption (Tableau III.1). Les résultats ont montré que le zinc et le plomb étaient majoritairement sous forme de cations Zn^{2+} et Pb^{2+} en solution (respectivement à 99 et 73 %).

Tableau III.1 : Paramètres d'entrée pour le calcul de spéciation du zinc et du plomb à l'aide du logiciel JChess

Zn					**Pb**				
pH	Ca^{2+} (mM)	NO_3^- (mM)	Zn^{2+} (mM)	HCO_3^- (mM)	pH	Ca^{2+} (mM)	NO_3^- (mM)	Pb^{2+} (µM)	HCO_3^- (mM)
7,2	2,000	4,152	0,076	0,038	7,3	2	4,001	0,48	0,038

La concentration en NO_3^- a été calculée d'après la concentration initiale du sel de fond (à savoir 4 mM) et en le considérant comme contre-ion du zinc et du plomb, afin de respecter la neutralité électrique des solutions. Les autres espèces majoritaires sont présentées en Annexe III.1. La concentration en HCO_3^- a été déterminée par dosage acide-base.

3 Etude de la sorption du fluoranthène, du zinc et du plomb sur la terre TCh en conditions statiques

3.1 Principe

L'étude de la sorption du fluoranthène, du zinc et du plomb sur la terre TCh en conditions statiques repose sur la mesure **d'isothermes de sorption**, qui relient à une température donnée, la **concentration en polluant sorbé sur la terre à l'équilibre et sa concentration en solution.** Elles consistent à mettre en contact une solution contenant le(s) soluté(s) avec la matrice solide. Après un certain temps de contact permettant d'atteindre l'équilibre, la concentration du composé en solution est mesurée, et sa concentration fixée sur la terre est déterminée par différence avec la quantité initiale introduite dans le système, selon :

$$Q = \frac{V}{m}(C_0 - C_{eq})$$ *Équation III.1*

Avec Q la concentration du composé fixé sur la terre (mg kg^{-1})
V le volume de la solution (L)
m la masse de terre (kg)
C_0 la concentration initiale du composé en solution (mg L^{-1})
C_{eq} la concentration du composé en solution à l'équilibre (mg L^{-1})

L'interprétation de ces expériences permettra d'émettre des **hypothèses sur les processus physico-chimiques rapides** responsables de la sorption des composés étudiés sur la terre TCh.

Tout d'abord, les isothermes de sorption du **fluoranthène, du zinc et du plomb seuls** ont été mesurées, puis la **sorption simultanée du fluoranthène et du zinc, ainsi que du fluoranthène et du plomb** a été étudiée, permettant d'observer l'influence des HAP sur la sorption des métaux et *vice versa*.

3.2 Mode opératoire

Toutes les isothermes de sorption ont été mesurées à **24 ± 2 °C**. Une masse de 1 g de terre pour 100 g de solution a été introduite dans des flacons en verre de 250 mL, soit un rapport de liquide (L) sur solide (S) $\frac{L}{S} = 100$.

La terre a été préalablement conditionnée en en plaçant 1 g dans chaque flacon en contact avec 10 mL d'une solution de $Ca(NO_3)_2$ de concentration 2 mM et en agitant ce mélange pendant 1 heure, à une vitesse de 100 tours par minutes, afin d'humidifier la terre. Cette durée est estimée suffisante pour éviter la pénétration d'eau entraînée par capillarité au sein d'un sol sec, et de ce fait la pénétration de molécules du composé étudié (Vessigaud, 2007). Ensuite, un volume de 90 mL des solutions contenant les composés à étudier a été mis en contact avec la solution précédente, et agité selon un mouvement horizontal pendant 15 heures à 175 tr min^{-1}, à l'aide d'une table d'agitation. Dans le cas de sorptions monoconstituant, la solution contenait uniquement du fluoranthène, du zinc, ou du plomb, et dans le cas de sorptions multiconstituant, elle contenait du fluoranthène et un ETM. Dans ce cas, les isothermes d'un composé en présence de trois concentrations différentes d'un autre composé ont été tracées. Trois répliquats ont été réalisés pour chaque expérience.

Avant dosage du fluoranthène, le surnageant a été filtré sous vide à l'aide d'un filtre de porosité 1,6 µm en fibre de verre (Fisherbrand). Ce matériau permet d'éviter la fixation de fluoranthène sur le support de filtration. Avant dosage du zinc et du plomb, le surnageant a été filtré sur filtre pour seringue en acétate de cellulose de rétention 0,22 µm (Roth), puis acidifié à l'aide de 1% en volume d'acide nitrique 67-69% (pour analyse de traces, Carlo Erba) pour les besoins de l'analyse. Ces porosités de filtre ont été choisies afin de doser uniquement la partie dissoute des solutés.

Les temps d'agitation ont été déterminés par une étude cinétique préalable de la sorption du fluoranthène, du zinc et du plomb sur la terre TCh. Dans ce cas, un volume de 90 mL de la solution du composé à étudier a été mis en contact avec la terre préalablement conditionnée avec $Ca(NO_3)_2$. Les batch ont été agités à une vitesse de 175 tr min^{-1}, le surnageant prélevé à différents instants, et la concentration en solution mesurée. Nous avons estimé que l'équilibre était atteint lorsque la concentration en solution restait constante.

3.3 Représentation des résultats

Les graphiques relatifs à l'étude de la sorption du fluoranthène, du zinc et du plomb sur la terre TCh en conditions statiques présentent la quantité de polluant sorbé sur la terre à l'équilibre en fonction de la concentration en ce même polluant en solution à l'équilibre. Les incertitudes sur les concentrations à l'équilibre en solution et sur les quantités fixées sur la terre sont reportées sur les graphiques à l'aide de barres d'erreur. Elles correspondent à l'écart type calculé à partir des résultats des trois réplicats. Dans le cas où ces dernières n'apparaissent pas (en abscisse et/ou en ordonnée), cela signifie que l'erreur est inférieure à la taille du point.

3.4 Résultats de la sorption du fluoranthène et des métaux sur la terre TCh, en conditions statiques

Les cinétiques de sorption du fluoranthène, du zinc et du plomb sur la terre TCh sont présentées dans cette partie, ainsi que les isothermes de sorption de ces composés seuls, puis l'influence des métaux sur la fixation du fluoranthène et *vice versa*.

3.4.1 Cinétique de sorption du fluoranthène, du zinc et du plomb sur la terre TCh

La Figure III.1 présente les cinétiques de sorption du fluoranthène, du zinc et du plomb sur la terre TCh.

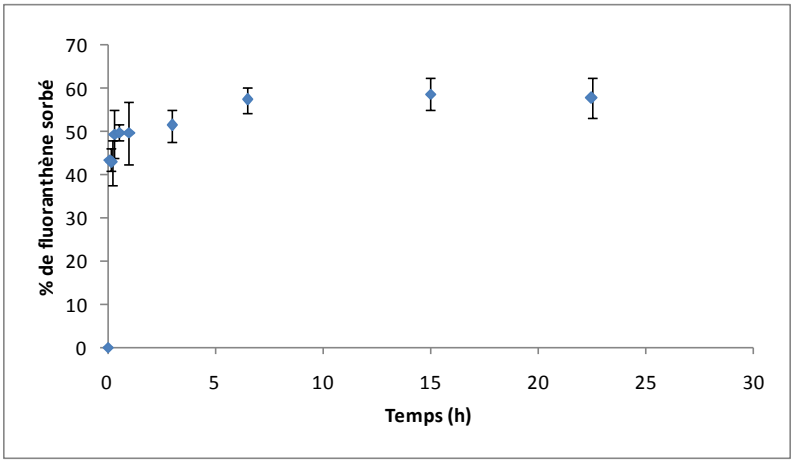
Dans le cas du fluoranthène et du zinc, on peut considérer qu'un état stationnaire a été atteint au bout de 5 heures. Le fait que la concentration en fluoranthène en solution soit constante à partir de ce temps de contact, et ce jusqu'à 24 heures de temps de contact montre également qu'aucun phénomène de biodégradation du fluoranthène n'a eu lieu au cours de sa sorption sur la terre TCh.

Dans le cas du plomb, un état stationnaire a été atteint très rapidement. En effet, après une dizaine de minutes de contact entre la terre et la solution, plus de 96% du plomb présent au départ était sorbé.

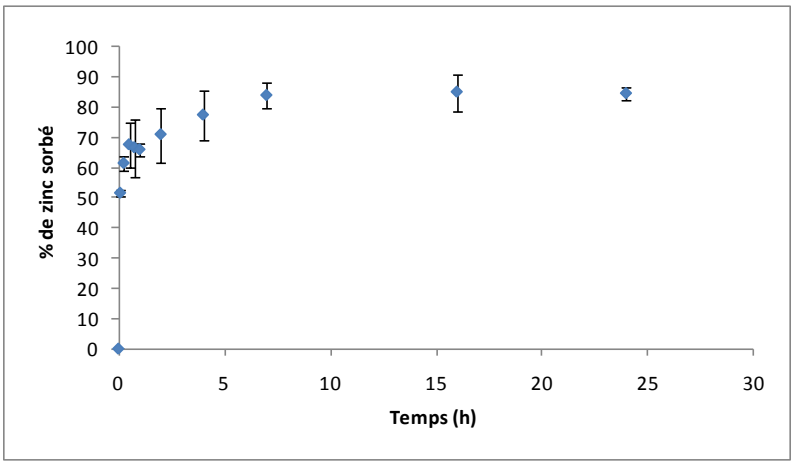
Ces états stationnaires sont attribués à des états d'équilibre.

Pour la sorption du fluoranthène, du zinc et du plomb ainsi que les sorptions compétitives de ces composés sur la terre TCh, un temps d'agitation de 15 heures a été choisi.

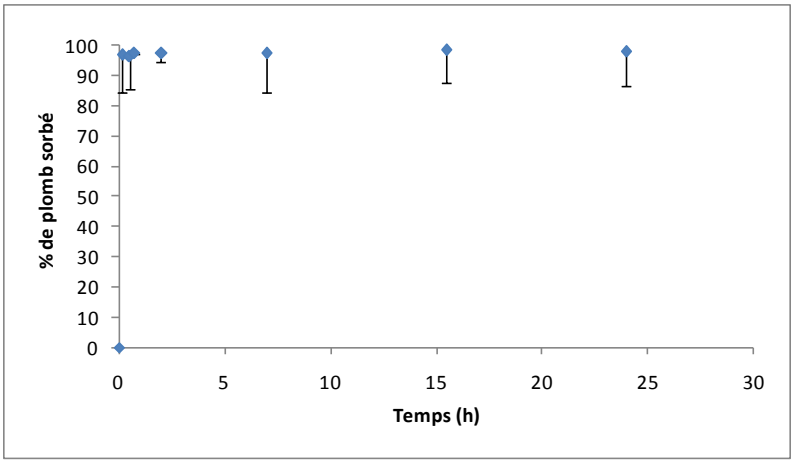
a) Fluoranthène



b) Zinc



c) Plomb



<u>Figure III.1</u> : Cinétiques de sorption du fluoranthène, du zinc et du plomb sur la terre TCh

Dans tous les cas, une faible diminution de pH par rapport au pH de la terre (soit 8,3) a été observée après la sorption du fluoranthène, du zinc et du plomb sur la terre TCh (respectivement 7,4 ; 7,2 et 7,3 pour le fluoranthène, le zinc et le plomb). Ceci est dû au fait que le rapport $\frac{L}{S}$ est différent ici (100) par rapport à celui qui a été utilisé pour la mesure du pH de la terre (5).

3.4.2 Sorption du fluoranthène sur la terre TCh

La sorption du fluoranthène sur la terre TCh est linéaire dans la gamme de concentrations considérée (Figure III.2) et le coefficient de partage est le suivant :

$$\mathbf{K_D = 536 \pm 19\ L\ kg^{-1}}$$

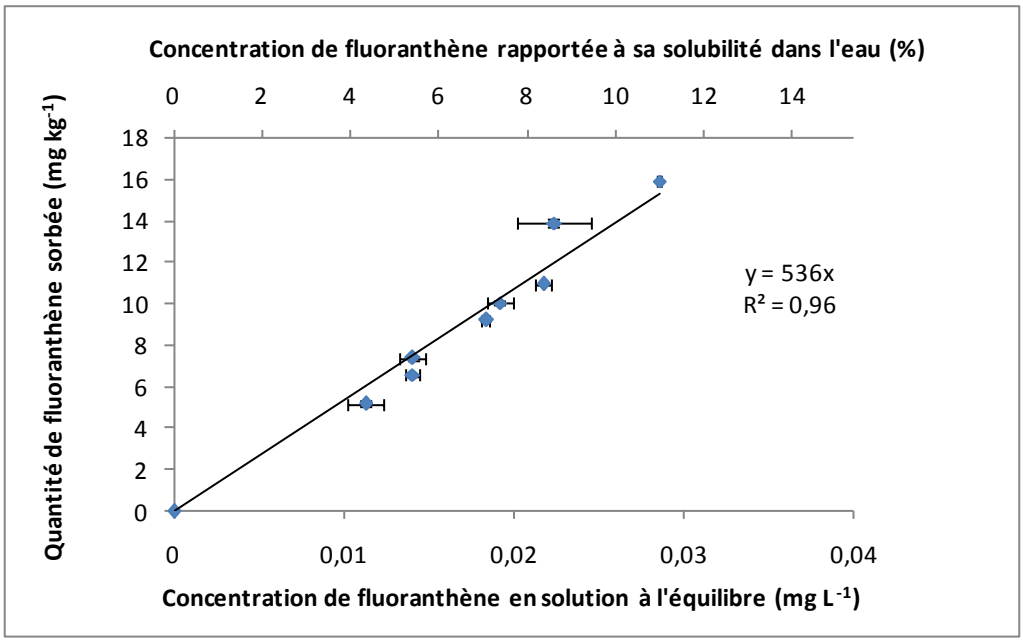


Figure III.2 : Isotherme de sorption du fluoranthène sur la terre TCh

Cette linéarité indique un mécanisme de partage linéaire lors de la sorption (Toul *et al.*, 2003), dans la gamme de concentrations considérée, entre la phase aqueuse et la phase solide, à savoir principalement la matière organique du sol dans le cas du fluoranthène (Karickhoff *et al.*, 1979 ; Means *et al.*, 1980 ; Ettler *et al.*, 2005 ; Limousin *et al.*, 2007).

De plus, la cinétique de sorption du fluoranthène (Figure III.1) montre sa fixation en deux étapes : une première phase rapide (au cours des 30 premières minutes) et une deuxième phase plus lente, le mécanisme principal de sorption du fluoranthène étant vraisemblablement l'interaction hydrophobe (Jonker et Koelmans, 2002). Ainsi, certains auteurs ont également

reporté une sorption en deux étapes, la première étant rapide, et correspondant à une fixation sur des sites facilement accessibles, et la seconde plus lente, sur des sites moins accessibles (Weissenfels *et al.*, 1992).

Les études relatives à la sorption des HAP dans les sols sont le plus souvent effectuées sur des HAP légers de 2 ou 3 cycles comme le naphtalène ou le phénanthrène. A notre connaissance, les études faisant intervenir le fluoranthène ou des HAP plus lourds sont moins fréquentes. En outre, He (He *et al.*, 1995) a obtenu des isothermes linéaires lors de la sorption du fluoranthène sur des sols dont la teneur en carbone organique variait entre 0,64 et 2,24 % dans la gamme de concentration en fluoranthène en solution à l'équilibre 0 – 0,03 mg L^{-1}, corroborant ainsi nos observations. D'autres auteurs ont également observé une sorption linéaire de polluants organiques sur des sol ou des sédiments, pour des concentrations en solution inférieures à la moitié de la solubilité dans l'eau du composé (Karickhoff, 1981 ; Appert-Collin, 1999).

Un léger écart à la linéarité a été observé par Vessigaud (Vessigaud, 2007), dans le cas de sa sorption sur une terre agricole contenant 1,1 % de carbone organique, pour des concentrations à l'équilibre inférieures à 0,01 mg L^{-1}. Le coefficient n de Freundlich était égal à 0,90, permettant encore une fois de faire l'hypothèse d'un partage linéaire entre la solution et la matière organique du sol. Cette légère non linéarité a été expliquée en faisant l'hypothèse d'une part d'un nombre limité de sites de sorption, entraînant leur saturation, et d'autre part d'une hétérogénéité des sites de sorption.

Certains auteurs ont néanmoins observé des isothermes « anormales » lors de la sorption du fluoranthène sur un sol. En particulier Javier Rivas a observé, lors de la sorption du fluoranthène sur une terre de pH 7,9 contenant 4,58 % de matière organique, une isotherme anormale, puisque sa fixation sur la terre diminuait significativement lorsque la concentration en solution à l'équilibre augmentait (Javier Rivas *et al.*, 2008). Il a attribué ceci à la présence d'agents chélatants organiques dans le sol, capable d'être relargués en solution. Ceux-ci formaient donc des complexes avec les HAP en solution, qui se fixaient en quantité moins importante sur la terre.

La teneur en carbone organique de la terre est souvent exprimée sous la forme d'une fraction massique f_{OC} et la relation entre le coefficient de partage et cette fraction massique de carbone organique est donnée par la loi de Karickhoff (Karickhoff *et al.*, 1979) :

$$K_D = f_{OC}\, K_{OC} = f_{OC}\, b\, K_{OW}^{a} \qquad \text{Équation III.2}$$

avec f_{OC} la teneur en carbone organique de la terre, qui est de 0,992 % dans notre cas
K_{OC} le coefficient de partage rapporté à la quantité de carbone organique dans la terre ($L\ kg^{-1}$)

Les constantes a et b sont déterminées de manière empirique, et sont caractéristiques de groupes de solutés.

Donc dans notre cas,

$$\mathbf{K_{OC} = 54\,033 \pm 1\,915\ L\ kg^{-1}}$$

Dans la littérature, plusieurs équations ont permis d'estimer K_{OC} à partir du coefficient de partage octanol-eau K_{ow} ou encore de la solubilité dans l'eau du composé considéré (Wilcke, 2000). Les équations les plus couramment rencontrées sont présentées dans le Tableau III.2, ainsi que leur mode de détermination et le K_{OC} en résultant dans le cas du fluoranthène.

Tableau III.2 : K_{OC} obtenus d'après les relations extraites de la littérature

Equation	Source	Méthode de détermination	K_{OC} fluoranthène ($L\ kg^{-1}$)
$\log K_{OC} = \log K_{ow} - 0{,}21$ (Équation III.3)	Karickhoff *et al.*, 1979	Etude expérimentale	77 624
$\log K_{OC} = 0{,}989 \log K_{ow} - 0{,}346$ (Équation III.4)	Karickhoff, 1981	Approche semi-empirique	49 876
	Vessigaud, 2007	Etude expérimentale	43 651
	He *et al.*, 1995	Etude expérimentale	44 668 à 66 069
	US EPA, 1996 in Toul *et al.*, 2003	Compilation de données	49 096
	Mackay *et al.*, 1999 in Toul *et al.*, 2003	Compilation de données	68 043

Pour le fluoranthène, $\log K_{ow} = 5{,}1$.

Les données du Tableau III.2 ont été obtenues de manière différente. En effet, la première relation de Karickhoff (Karickhoff *et al.*, 1979) a été déterminée en mesurant la sorption de certains polluants organiques (par exemple pour les HAP : naphtalène, anthracène, phénanthrène et pyrène) et en déterminant expérimentalement la corrélation entre leur K_{OC} et leur K_{OW}. La seconde relation proposée par Karickhoff (Karickhoff, 1981) a quant à elle été établie en combinant la théorie de la thermodynamique ainsi que des relations empiriques. Ainsi, la théorie est utilisée pour obtenir la forme mathématique de l'équation en relation avec les propriétés physiques des composés, et les données expérimentales de son étude de sorption de polluants hydrophobes (pour les HAP : naphtalène, anthracène, phénanthrène et pyrène) sur des sols et des sédiments sont utilisées pour déterminer empiriquement les constantes de ces équations mathématiques, qui ont ensuite été validées en les appliquant avec succès à des données publiées.

Les constantes de partage obtenues par He et Vessigaud (He *et al.*, 1995 ; Vessigaud, 2007) proviennent de la mesure d'isothermes de sorption du fluoranthène sur des sols de différentes natures (teneur en carbone organique variant de 0,64 à 2,24 %).

Les deux dernières lignes du tableau proviennent de bases de données qui compilent des données publiées sur les propriétés des polluants organiques. Les deux valeurs mentionnées dans le tableau correspondent à la valeur moyenne du K_{OC}. Les valeurs de K_{OC} pour l'US EPA varient de 41 697 à 54 954 L kg^{-1} alors qu'elles varient de 10 000 à 2 398 833 L kg^{-1} pour Mackay.

Ainsi, le K_{OC} que nous avons mesuré est en bon accord avec la relation de Karickhoff (Karickhoff, 1981) puisqu'il est supérieur de 8 %. Il se situe également dans la gamme de K_{OC} mesuré par He, ainsi que dans les gammes fournies par l'US EPA et Mackay (certes très larges). Il s'éloigne cependant de celui mesuré par Vessigaud (supérieur de 24 %) et de celui obtenu par la première relation de Karickhoff (inférieur de 30 %).

Les différences entre le K_{OC} obtenu lors de cette étude et les données extraites de la littérature, et plus généralement entre les différents K_{OC} publiés dans la littérature ont principalement **deux causes**.

La première vient du fait que les méthodes appliquées pour la détermination du K_D ne sont pas normalisées, notamment en ce qui concerne le prétraitement de l'échantillon et surtout la manière de doser le soluté, puisque bien évidemment la fiabilité de la technique analytique utilisée pour son dosage est le point critique ici.

La seconde raison provient de l'hypothèse même du modèle de sorption linéaire à savoir une sorption de solutés non polaires majoritairement contrôlée par leur partage entre la phase aqueuse et la matière organique prise comme un ensemble homogène et amorphe. En effet, l'affinité de la matière organique avec les composés organiques non polaires est influencée par sa nature, son origine, et son passé géologique et géochimique (Toul *et al.*, 2003). Ainsi, la matière organique des sols récents permet la sorption de moins de composés organiques hydrophobes que la matière organique de sols plus anciens, riches en carbone (Grathwohl, 1990 ; Weber Jr. *et al.*, 1991). En effet, lors de la sédimentation, les biopolymères (comme les lipides, les protéines, les carbohydrates) sont dégradés et condensés pour former des geopolymères, tels que les acides fulviques et humiques, ainsi que l'humine, composants de la matière organique. Ceux-ci sont encore sujets à des modifications de structure au cours du temps (pendant les diagénèse et catagenèse), avec pour produit final le graphite. Ainsi, au cours de ces processus, les rapports hydrogène/carbone (H/C) et oxygène/carbone (O/C) diminuent, résultant en une augmentation de la teneur en carbone organique dans la matière organique. Ainsi, la matière organique aura bien une structure et une composition différentes selon son âge, confirmant le fait qu'elle est plus encline à fixer les composés organiques hydrophobes quand elle est âgée, en raison d'un plus fort taux de carbone organique. Il est donc très peu probable de rencontrer les mêmes propriétés de sorption pour un composé d'un sol à l'autre.

Il est également possible que les composés organiques ne puissent pas interagir avec toute la matière organique présente. En effet, Holmen et Gschwend ont émis l'hypothèse qu'une partie de la matière organique était emprisonnée dans la phase minérale et donc inaccessible, lorsqu'ils ont observé une sorption moins importante que prévue de naphtalène, d'acénaphtène, et de phénanthrène en colonne sur des sables dont la teneur en carbone organique était comprise entre 0,048 et 0,109 % (Holmen et Gschwend, 1997).

Ceci montre donc les limites des expressions utilisées plus haut pour le calcul de K_{OC} lors de la prédiction de la sorption de composés organiques sur des milieux naturels comme les sols, puisqu'elles ne s'appuient pas sur la composition de la matière organique.

Ainsi, dans notre cas, un K_{OC} inférieur à celui obtenu par la première relation de Karickhoff mais supérieur à celui mesuré par Vessigaud indique que la matière organique présente dans les sédiments étudiés par Karickhoff est plus ancienne que celle présente dans la terre TCh, elle-même plus ancienne que celle présente dans la terre agricole utilisée par Vessigaud.

3.4.3 Sorption du zinc sur la terre TCh

La Figure III.3 présente l'isotherme de sorption du zinc sur la terre TCh. La courbe représentant le logarithme décimal de la quantité de zinc sorbée en mg kg^{-1} (logQ), en fonction du logarithme décimal de la concentration en solution à l'équilibre en mg L^{-1} (logC) est bien ajustée par une droite, donc la sorption du zinc sur la terre TCh peut être décrite par le modèle de Freundlich (Equation I.28) dont les paramètres sont les suivants :

$$\mathbf{K_F = 339 \pm 7\ L\ kg^{-1}}$$

$$\mathbf{n = 0{,}59 \pm 0{,}01}$$

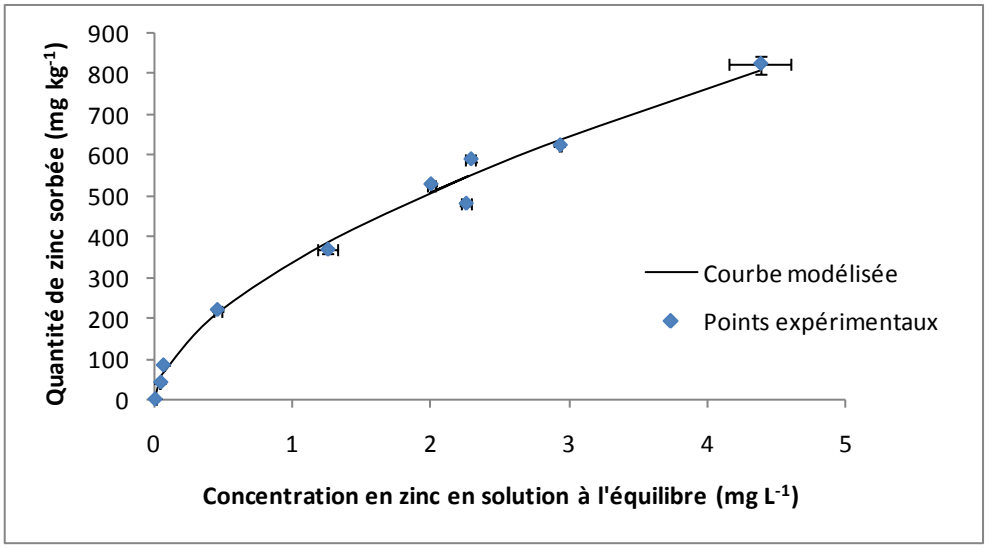


Figure III.3 : Isotherme de sorption du zinc sur la terre TCh

La fixation du zinc sur des terres non polluées a été très étudiée en conditions statiques, et le comportement du zinc observé ici est conforme à ce qui est reporté dans la littérature, à savoir que la sorption des métaux sur les sols, et du zinc en particulier, suit le plus souvent le modèle de Freundlich (Mesquita et Vieira E Silva, 1996; Streck et Richter, 1997 ; Zhang *et al.*, 2005 ; Vega *et al.*, 2006). Une sorption selon le modèle de Langmuir a également été observée par certains auteurs montrant clairement dans ce cas une capacité de sorption maximum pour la terre étudiée (Sarkar *et al.*, 1989). Elle n'a pas été mise en évidence dans notre cas certainement parce que les concentrations utilisées n'étaient pas assez élevées pour l'atteindre.

Contrairement aux HAP, la forme chimique des métaux en solution aqueuse dépend des paramètres de la solution, et principalement du pH ainsi que de sa composition chimique. En effet, dans la phase liquide, le zinc peut être sujet à plusieurs réactions chimiques. Ainsi, la détermination de sa spéciation (forme chimique sous laquelle il se trouve en solution) est importante afin de prévoir les mécanismes de rétention possibles.

A ce pH et pour les concentrations en zinc utilisées, le calcul présenté au Chapitre III2.1 (à l'aide du logiciel JChess) et dont les paramètres sont consignés dans le Tableau III.1, nous a permis de montrer que le zinc se trouvait à plus de 99% sous forme d'ions Zn^{2+} en solution.

Trois mécanismes principaux (Chapitre I) sont responsables de la rétention des métaux dans les sols :

- l'adsorption, qui peut être soit spécifique (décrite comme une complexation de surface), avec formation de complexes de sphère interne soit non spécifique (décrite par l'échange d'ions) et formant des complexes de sphère externe,
- la précipitation de surface,
- l'absorption.

Puisque le zinc se trouve majoritairement sous forme Zn^{2+}, on pourrait penser que sa fixation est due essentiellement à des mécanismes d'échange d'ions. Mais en règle générale, l'échange d'ions n'est pas le seul mécanisme responsable de la fixation du zinc dans les sols. Ainsi, lors d'une expérience d'échange d'ions zinc/calcium menée par Igloria, la quantité de calcium désorbée ne correspondait pas à la quantité de zinc fixé, prouvant bien que l'échange d'ions n'était pas le seul mécanisme entrant en jeu (Igloria *et al.*, 1996). Cette hypothèse peut de plus être écartée dans notre cas puisque la solution contient du calcium en tant que sel de fond, à une concentration de 2 mM, donc en large excès par rapport à la concentration en zinc en solution (entre 0,008 et 0,2 mM), ce qui prouve que **les processus d'échange d'ions sont ici très minoritaires voire inexistants**. En effet, les sites échangeurs d'ions sont saturés par les ions calcium qui occupent donc les sites non spécifiques, laissant la fixation du zinc sur les

sites spécifiques (Mesquita et Vieira E Silva, 1996). De plus, Sipos a reporté que l'échange d'ions était négligeable en présence d'un fort taux de calcite (Sipos *et al.*, 2008).

Ainsi, d'autres sites de sorption sont responsables de la fixation du zinc. Plusieurs auteurs ont montré que la fixation du zinc sur une terre était due à la présence de plus d'un type de site de sorption, avec chacun une affinité différente pour le zinc (Prasad *et al.*, 1997). Ainsi, Igloria a montré les effets de la matière organique naturelle sur le transport des métaux lourds lors d'une infiltration, et a observé une diminution du transport du zinc en présence de matière organique, prouvant que cette dernière offrait des sites de sorption pour le zinc (Igloria *et al.*, 1996), mais dans une moindre mesure par rapport aux oxydes et hydroxydes de fer, de manganèse et d'aluminium (Fuller et Davis, 1987 ; Voegelin et Kretzschmar, 2005 ; Vega *et al.*, 2006 ; Hanna *et al.*, 2009), avec lesquels il forme également des complexes. Encore une fois, le sel de fond joue un rôle puisque la présence d'ions calcium supprime l'adsorption des métaux sur les oxydes de fer (Bradl, 2004). Néanmoins, la présence de calcium n'a pas d'autre influence sur la sorption du zinc sur une terre (Shukla *et al.*, 1980). Ainsi, ceci montre que la **complexation de surface est bien l'un des mécanismes entrant en jeu** ici lors de la fixation du zinc sur la terre TCh, puisqu'elle est due principalement aux groupements OH de surface, qui sont présents dans les oxydes et les hydroxydes, mais également au niveau des acides humiques (Bradl, 2004 ; Antoniadis, 2008).

L'absorption qui correspond à la diffusion d'un métal en solution dans la phase solide peut également avoir lieu puisque les métaux qui sont adsorbés spécifiquement sur les argiles peuvent diffuser dans l'espace poral de la structure minérale.

De plus, **les mécanismes de précipitation de surface** sont le plus souvent associés à des conditions neutres à alcalines dans les sols (Sipos *et al.*, 2008), comme rencontrées pour la terre TCh, et ont certainement lieu ici. La capacité de sorption des sols peut alors être augmentée en présence de certains composés tels que les carbonates, où les conditions alcalines vont résulter en une précipitation plus importante des métaux, et donc une plus forte rétention.

Ainsi, dans les sols calcaires et alcalins comme c'est le cas ici, Bradl (Bradl, 2004) a suggéré que la rétention du zinc était principalement due à la **sorption du zinc par les carbonates, la précipitation d'hydroxydes et de carbonates de zinc, ou la formation de zincate de calcium insoluble**.

Il apparaît donc clairement que **la fixation du zinc sur une terre est très dépendante des propriétés de celle-ci**, et principalement de la composition de sa matière organique et de ses argiles (en terme de composition chimique et de groupes fonctionnels). A titre d'exemple, Karimian et Moafpouryian ont étudié la sorption du zinc sur des terres de différentes natures (pH variant entre 7,7 et 8,4 ; argiles de 130 à 530 g kg^{-1} de terre) et ont obtenu des coefficients de Freundlich variant entre 422 et 1390 L kg^{-1} (Karimian et Moafpouryan, 1999). Ils en ont déduit que ce coefficient était uniquement corrélé au pH de la terre et à sa teneur en argiles. Néanmoins, le coefficient de corrélation de cette expression était très faible (0,47), ce qui

s'explique par le fait que, comme nous venons de le mentionner, la rétention du zinc est également due aux carbonates présents dans la terre.

De ce fait, nous attribuons la fixation du zinc sur la terre TCh à des mécanismes de complexation de surface au niveau des oxydes et des hydroxydes, de précipitation de surface avec les carbonates et d'absorption dans la structure minérale.

3.4.4 Sorption du plomb sur la terre TCh

La Figure III.4 présente l'isotherme de sorption du plomb sur la terre TCh. On peut considérer que la sorption du plomb sur la terre TCh s'apparente à une sorption linéaire dans la gamme de concentrations considérée.

Le coefficient de partage est :

$$\mathbf{K_D = 680 \pm 43\ L\ kg^{-1}}$$

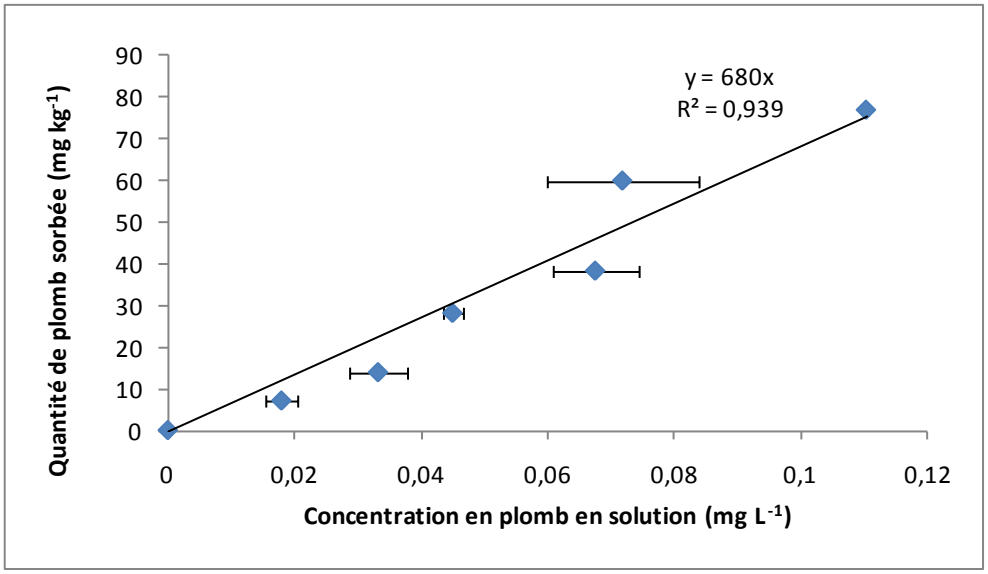


Figure III.4 : Isotherme de sorption du plomb sur la terre TCh

Ce résultat peut sembler contradictoire avec les données publiées dans la littérature, mentionnant une sorption du plomb sur les sols généralement de type Freundlich ou Langmuir (Streck et Richter, 1997 ; Lee *et al.*, 1998 ; Karathanasis, 2000 ; Rodriguez-Maroto *et al.*, 2003 ; Markiewicz-Patkowska *et al.*, 2005 ; Vega *et al.*, 2006 ; Covelo *et al.*, 2008). Mais toutes ces études ont été effectuées sur des gammes de concentrations beaucoup plus larges que celle étudiée ici. De ce fait, notre mesure concorde bien avec les autres études publiées, puisqu'il est toujours possible d'observer une sorption linéaire du plomb sur les sols pour des

faibles concentrations en solution à l'équilibre. En effet, pour de telles concentrations, on se situe dans le domaine de linéarité de l'isotherme de Freundlich ou Langmuir.
Ainsi, pour Covelo, la non linéarité commençait à se manifester à partir d'une concentration en plomb ajoutée de 200 mg L^{-1} lors de sorptions simultanées de Cr, Cd, Cu, Ni, Pb et Zn sur un sol de pH 5,4 (Covelo *et al.*, 2008). De même, Trancoso a modélisé la sorption du plomb sur 7 terres à différents pH (entre 6 et 7,2) par des isothermes de type Langmuir, pour des concentrations en plomb en solution à l'équilibre allant jusqu'à 2 mg L^{-1} (Trancoso *et al.*, 2007). Néanmoins, les parties linéaires de ces courbes s'étendaient généralement entre 0 et 0,2 mg L^{-1}, corroborant ainsi nos mesures.

Tout comme pour le zinc, la forme chimique sous laquelle se trouve le plomb en solution est régie par les propriétés de cette dernière, et en particulier son pH.

Ainsi, un calcul avec le logiciel JChess (Tableau III.1), a montré que le plomb était présent majoritairement (à plus de 73 %) sous forme Pb^{2+} en solution, et à environ 25 % sous forme de complexe soluble $Pb(OH)^{+}$. En effet, la mobilité et la biodisponibilité des métaux dans les sols dépendent essentiellement de leur spéciation puisqu'ils peuvent s'adsorber sur la matière organique du sol ainsi que sur les minéraux (argiles, oxydes et hydroxydes, carbonates) (Voegelin et Kretzschmar, 2005).

De même que pour le zinc, **un mécanisme d'échange d'ions peut ici encore être écarté**, au vu du large excès de calcium présent en solution.

Néanmoins, le plomb n'a pas le même comportement que le zinc dans les sols et la solution du sol. En effet, sa complexation avec la matière organique dissoute est beaucoup plus importante que pour le zinc (Weng *et al.*, 2002 ; Chang Chien *et al.*, 2006) et il a une affinité plus grande pour la matrice solide (Igloria *et al.*, 1996a ; Bradl, 2004), surtout à pH élevé (Welp et Bruemmer, 1999). La plus grande partie du plomb dans les sols est précipitée en tant que phase minérale modérément soluble, ou liée à la matière organique, à la fraction argileuse ou aux oxydes de fer. Les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse et la matière organique ont en effet une grande capacité à fixer le plomb (Fuller et Davis, 1987 ; Manceau *et al.*, 1992 ; Karathanasis, 2000 ; Sauve *et al.*, 2000a ; Bradl, 2004) par des réactions d'adsorption spécifique (donc avec formation de complexes de sphère interne (Hanna *et al.*, 2009)). De plus, les oxydes de fer et de manganèse sorbent préférentiellement le plomb par rapport au zinc (Covelo *et al.*, 2007), et il a plus d'affinité pour les oxydes de manganèse que pour les oxydes de fer (Jalali et Khanboluki, 2008). La sorption sur les oxydes de fer est ici encore supprimée à cause de la présence d'ions calcium (Bradl, 2004).

Pour les mêmes raisons que pour le zinc, il est très probable que **des réactions de précipitation de surface** aient lieu lors de la rétention du plomb sur la terre TCh, à cause de conditions alcalines dues aux carbonates.

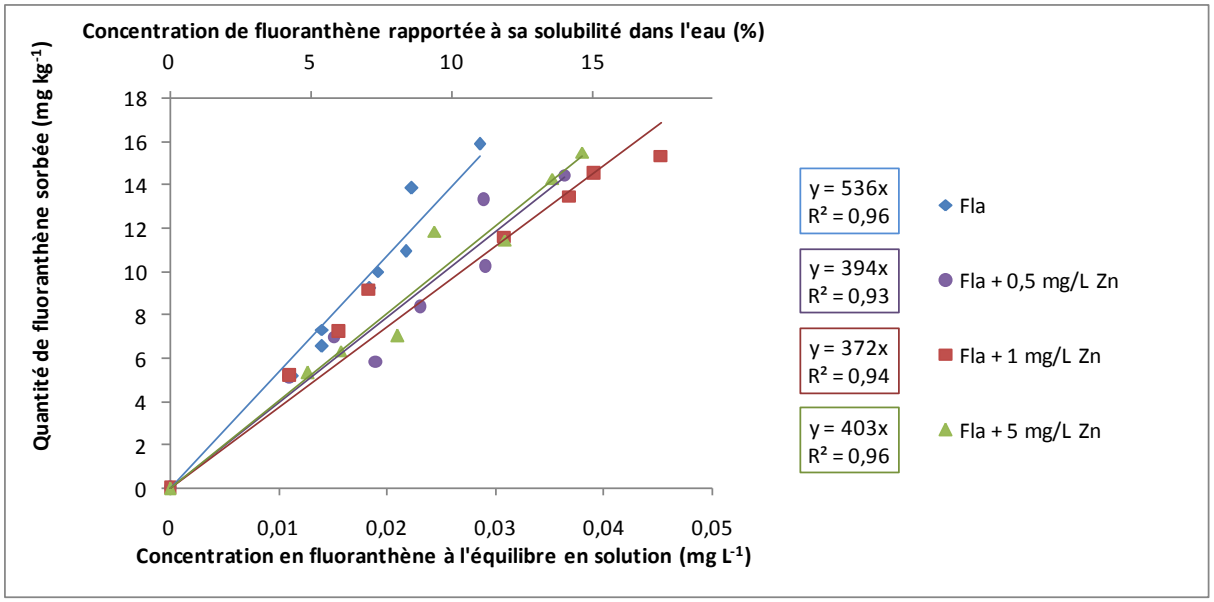
Ainsi, la fixation du plomb s'explique ici principalement par des réactions de **précipitation de surface**, notamment avec les carbonates et de l'**adsorption spécifique**, par la formation de complexes de sphère interne avec la matière organique, ainsi qu'avec les oxydes et les hydroxydes, décrite comme une **complexation de surface** avec les groupes fonctionnels hydroxyles et les oxydes (pour les surfaces minérales) et les groupes carboxyle, carbonyle et phénolique de la matière organique, ce mécanisme étant favorisé par des conditions alcalines (Chaturvedi *et al.*, 2007). De même que pour le zinc, des mécanismes d'**absorption** peuvent également avoir lieu.

3.4.5 Influence des métaux sur la sorption des HAP – Cas des systèmes fluoranthène - zinc et fluoranthène – plomb

Dans cette sous-partie, les résultats de l'influence du zinc et du plomb sur la sorption du fluoranthène sont tout d'abord présentés. Ensuite leur possible compétition lors de la fixation sur la terre TCh est discutée.

3.4.5.1 Isothermes de sorption du fluoranthène en présence de Zn et Pb

La Figure III.5 présente les isothermes de sorption du fluoranthène sur la terre TCh, en absence et en présence de zinc (Fla = fluoranthène).



<u>Figure III.5</u> : Isotherme de sorption du fluoranthène sur la terre TCh, en absence et en présence de zinc [1]

[1] Les barres d'erreurs n'ont pas été reportées sur le graphique par souci de clarté. Elles sont du même ordre de grandeur que celles mesurées lors de l'isotherme de sorption du fluoranthène seul sur la terre TCh.

La sorption du fluoranthène sur la terre TCh en présence de zinc est toujours linéaire dans la gamme de concentrations considérée (Figure III.5). Les coefficients de partage sont présentés dans le Tableau III.3.

Tableau III.3 : Coefficients de partage pour la sorption du fluoranthène sur la terre TCh en présence de zinc

Expérience	Fla seul	Fla + 0,5 mg L^{-1} Zn	Fla + 1 mg L^{-1} Zn	Fla + 5 mg L^{-1} Zn
K_D (L kg^{-1})	536	394	372	403

On observe une diminution de l'ordre de 25 % de la sorption du fluoranthène sur la terre TCh en présence de zinc, mais celle-ci n'est pas corrélée à la quantité de zinc introduite dans le système, puisque les coefficients de partage sont tous du même ordre de grandeur (autour de 400 L kg^{-1}) lorsque du zinc est présent.

En revanche, la sorption du fluoranthène sur la terre TCh en présence de plomb n'a pas toujours été modélisée par une isotherme linéaire (Figure III.6).

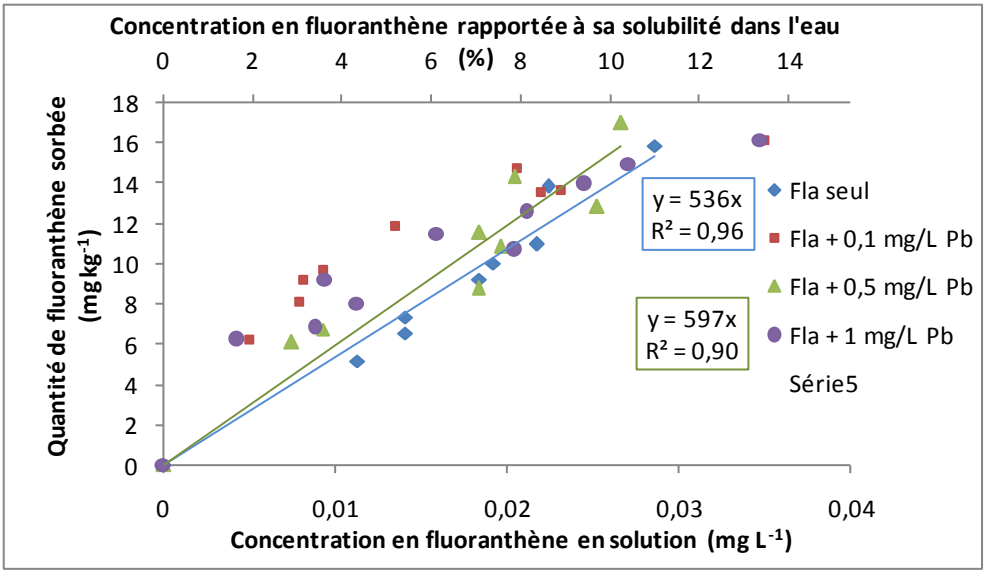


Figure III.6 : Isothermes de sorption du fluoranthène sur la terre TCh en absence et en présence de plomb

En présence de 0,5 mg L^{-1} de plomb, on peut considérer que la sorption du fluoranthène sur la terre TCh s'apparente à une sorption linéaire dans la gamme de concentrations considérée, alors qu'elle est mieux représentée par le modèle de Freundlich pour des concentrations en plomb de 0,1 et 1 mg L^{-1}. Le Tableau III.4 présente les différents paramètres relatifs à la sorption du fluoranthène sur la terre TCh en absence et en présence de plomb.

Tableau III.4 : Paramètres relatifs à la sorption du fluoranthène sur la terre TCh en absence et en présence de plomb

	Fla seul	**Fla + 0,1 mg L^{-1} Pb**	**Fla + 0,5 mg L^{-1} Pb**	**Fla + 1 mg L^{-1} Pb**
Type	Linéaire	Freundlich	Linéaire	Freundlich
K_D ou K_F (L kg^{-1} ou (L $kg^{-1})^{1/n}$)	536	86	597	84
n	1,00	0,48	1,00	0,50
r^2	0,96	0,95	0,90	0,91

Puisque la sorption du fluoranthène ne suit pas le même modèle selon la quantité de plomb présente, les coefficients de partage relatifs à la sorption linéaire (K_D) ne peuvent pas être comparés aux coefficients de Freundlich (K_F). Une comparaison des courbes point par point est la seule possible. Elle montre que la sorption du fluoranthène est significativement augmentée en présence de plomb, pour des concentrations de fluoranthène en solution à l'équilibre inférieures à 0,02 mg L^{-1}, surtout pour des concentrations en plomb ajoutées au système de 0,1 et 1 mg L^{-1}. En effet, la sorption du fluoranthène sur la terre TCh est augmentée de seulement 11 % en présence de 0,5 mg L^{-1} de plomb, ce qui n'est pas significatif en considérant la précision du dosage du fluoranthène en fluorimétrie de l'ordre de 10 %. De plus, cette augmentation est indépendante de la quantité de plomb introduite dans le système. En revanche, pour des concentrations en solution à l'équilibre de fluoranthène supérieures à 0,02 mg L^{-1}, on n'observe pas d'influence du plomb sur la sorption du fluoranthène.

3.4.5.2 Discussion sur une possible influence du zinc et du plomb sur la sorption du fluoranthène sur la terre TCh

Comme nous l'avons vu précédemment, la sorption des composés organiques hydrophobes comme les HAP, dans les sols, est attribuée en majorité à la matière organique du sol. Les métaux, quant à eux, peuvent former des complexes avec la matière organique ainsi qu'avec les oxydes et les hydroxydes. De plus, le plomb aura beaucoup plus tendance à se complexer à la matière organique que le zinc (Weng et al., 2002 ; Chang Chien et al., 2006).

La diminution de la sorption du fluoranthène en présence de zinc pourrait s'expliquer par une **sorption compétitive de ces deux composés sur le même type de sites, à savoir certains groupes fonctionnels de la matière organique**. Le zinc pourrait modifier la conformation de la matière organique, et bloquer l'accès d'une partie au fluoranthène.

En ce qui concerne le plomb, il a l'effet inverse sur la sorption du fluoranthène puisqu'elle est augmentée pour des concentrations en fluoranthène en solution inférieures à 0,02 mg L^{-1} et nous faisons l'hypothèse qu'il **modifie la conformation de la matière organique lors de sa sorption et donc sa réactivité** par rapport au fluoranthène. Le fait que la sorption soit augmentée aux faibles concentrations, mais qu'elle reste la même aux concentrations élevées pourrait s'expliquer par le fait que le plomb, en modifiant la réactivité de la matière organique, rende plus accessibles certains sites de sorption, mais en faible quantité (puisque la matière organique n'est pas son seul site de sorption), ou crée de nouveaux sites de sorption pour le fluoranthène.

L'effet de cations divalents et trivalents sur la matière organique du sol a été reporté dans la littérature (Traina *et al.*, 1989 ; Yuan et Xing, 2001 ; Lu et Pignatello, 2004 ; Luo *et al.*, 2008). En présence d'une force ionique élevée et de cations tels que Ca^{2+} ou encore Al^{3+}, les groupes fonctionnels anioniques des substances humiques seraient moins ionisés, ce qui réduirait les forces de répulsion entre les régions proches dans un même polymère, et entre les polymères adjacents. Ceci augmenterait l'hydrophobicité de ces polymères organiques, et mènerait à la floculation et à la coagulation des substances humiques en bobine, réduisant ainsi la surface exposée à la solution aqueuse. Ce phénomène pourrait aussi résulter de la formation de ponts avec des cations entre les groupes fonctionnels anioniques des substances humiques. Différents effets ont été observés sur la sorption de HAP sur des sols pollués par des métaux : certains auteurs ont montré une diminution de la sorption des HAP (Traina *et al.*, 1989 ; Yuan et Xing, 2001 ; Lu et Pignatello, 2004 ; Luo *et al.*, 2008), et d'autres une augmentation (Saison *et al.*, 2004 ; Gao *et al.*, 2006 ; Wang *et al.*, 2007). Par exemple, Gao a conclu à une augmentation de la sorption du phénanthrène sur une terre préalablement contaminée par du zinc, en mesurant une augmentation de sa sorption de 10 % sur une terre contenant 1,39 % de matière organique à un pH de 5,2 (Gao *et al.*, 2006). Pour le même type d'étude, mais cette fois avec une terre de pH 6,6 et une teneur en matière organique de 0,87 %, Saison a observé une forte augmentation de la sorption du phénanthrène pour un sol artificiellement pollué avec 4 métaux, à savoir Cd, Cu, Zn et Pb (Saison *et al.*, 2004).

Ces différences pourraient s'expliquer par l'action même des métaux, définie précédemment : lorsque la matière organique devient plus hydrophobe, elle est capable de fixer plus de HAP, mais puisqu'elle coagule également, moins de surface est exposée pour la sorption, et moins de HAP peuvent s'y fixer. Ces deux effets antagonistes ont donc lieu simultanément en présence de cations divalents et l'un ou l'autre est prépondérant selon les conditions et suivant les métaux en présence. Ainsi, en présence de zinc, la coagulation est prépondérante, menant à une diminution de la fixation du fluoranthène sur la terre, alors qu'en présence de plomb, elle est de moindre importance. La différence d'effet du zinc et du plomb pourrait également s'expliquer par le fait que les gammes de concentration molaire de ces deux composés sont différentes.

Les études de ce type sont très rares voire inexistantes dans la littérature. En effet, les seules données publiées à ce sujet concernent la sorption de HAP sur des sols artificiellement pollués par des métaux au laboratoire, et à notre connaissance, aucune étude n'a été menée sur la sorption simultanée des HAP et des métaux sur une terre non polluée et leur possible compétition. Les différences de résultats entre ces contributions pourraient également s'expliquer par le fait que la sorption des HAP, attribuée principalement à la matière organique du sol, est très dépendante des conditions expérimentales, comme le pH, mais également la teneur en matière organique, sa nature et sa composition (Chiou *et al.*, 1986 ; Murphy *et al.*, 1990 ; Brion et Pelletier, 2005), comme nous l'avons également montré lors de la sorption du fluoranthène seul sur la terre TCh. Elle dépend de son origine, de son poids moléculaire, de sa polarité, ainsi que de la configuration des substances humiques. La sorption des HAP est plus élevée lorsque la polarité de la matière organique diminue, et meilleure avec les acides humiques que les acides fulviques. De plus, certaines parties de la matière organique peuvent être non accessibles (Spark et Swift, 2002 ; Ling *et al.*, 2006). Ceci pourrait donc expliquer les différences entre les résultats publiés dans la littérature et ceux obtenus dans le cadre de cette étude.

De plus, la plus grande différence entre ces études et la nôtre réside dans le fait que les HAP et les métaux n'ont pas été ajoutés simultanément à la terre mais bien l'un après l'autre. Ainsi, l'effet de compétition est atténué puisque dans ce dernier cas le métal se fixe sur les sites qui sont disponibles, et le HAP sur les sites restants s'il n'est pas capable de « remplacer » le métal, ce qui est vraisemblable puisque plusieurs cas de sorption non réversibles du zinc ont été reportés. Ainsi, la sorption des métaux sur les oxydes de manganèse n'est pas réversible (Covelo *et al.*, 2007), et sur les argiles en général (Jalali et Khanboluki, 2008) puisqu'ils peuvent entrer dans le réseau cristallin des silicates par des substitutions isomorphes ou par diffusion dans la structure cristalline. Il n'est donc pas possible de comparer nos données avec celles publiées puisque des méthodes d'études différentes mènent à des mécanismes différents.

Ainsi, d'après les conclusions des travaux publiés et de nos observations, **nous faisons l'hypothèse que la conformation et donc la réactivité de la matière organique vis-à-vis des composés organiques hydrophobes sont modifiées en présence de cations divalents tels que Zn^{2+} et Pb^{2+}**, mais les mécanismes gouvernant de tels phénomènes n'apparaissent pas encore clairement.

3.4.5.3 Conclusion sur l'influence des métaux sur la sorption des HAP sur une terre non polluée

Une influence du zinc et du plomb sur la sorption du fluoranthène a été observée, mais ces deux métaux n'ont pas la même action. D'une part, le **zinc**, qui est un élément trace métallique rencontré plutôt sous forme d'ions libres en solution, a pour effet de **diminuer de**

25 % la fixation du fluoranthène sur la terre TCh, quelle que soit la quantité de zinc ajoutée.

D'autre part, le **plomb**, qui aura plus tendance à se complexer à la matière organique que le zinc, provoque une **augmentation de la sorption du fluoranthène sur la terre TCh**, pour des concentrations en solution à l'équilibre en fluoranthène inférieures à 0,02 mg L^{-1}.

Ce comportement du fluoranthène en présence de métaux est attribué à une **modification de conformation de la matière organique** par les métaux, et donc de sa réactivité vis-à-vis du fluoranthène, pour lequel elle constitue le principal site de sorption.

3.4.6 Influence des HAP sur la sorption des métaux – Cas des systèmes fluoranthène - zinc et fluoranthène-plomb

3.4.6.1 Influence du fluoranthène sur la sorption du zinc

La Figure III.7 présente les isothermes de sorption du zinc sur la terre TCh en absence et en présence de fluoranthène. Elles suivent le modèle de Freundlich dont les paramètres sont consignés dans le Tableau III.5.

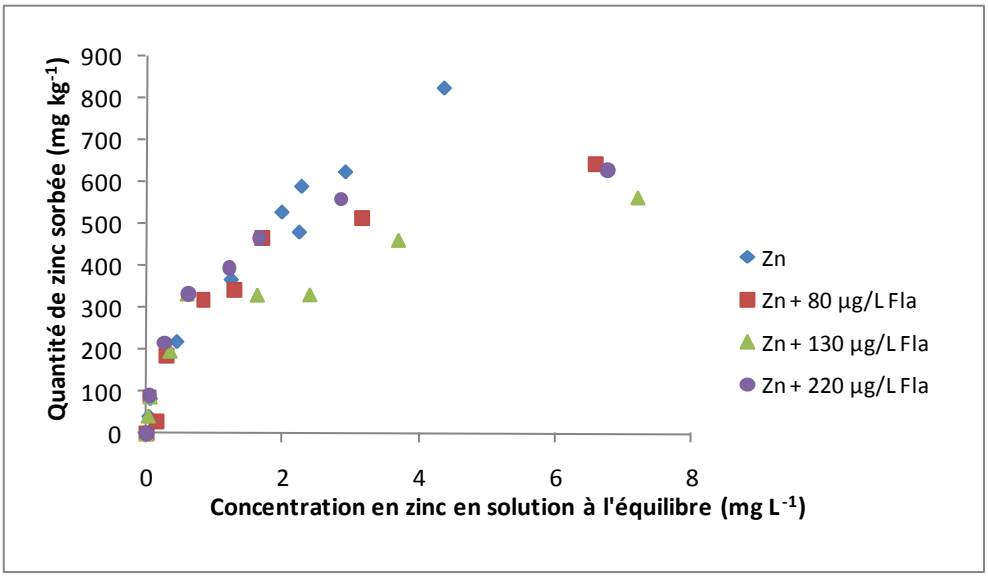


Figure III.7 : Isothermes de sorption du zinc sur la terre TCh en absence et en présence de fluoranthène[1]

Les coefficients de partage du Tableau III.5 relatifs à la sorption du zinc seul et en présence de fluoranthène sur la terre TCh sont du même ordre de grandeur, sauf lorsqu'une

[1] Dans un souci de clarté de la représentation, les barres d'erreur n'ont pas été reportées sur ce graphique. Elles sont néanmoins du même ordre de grandeur que celles calculées lors de la sorption du zinc seul sur la terre TCh.

concentration en fluoranthène de 130 µg L^{-1} est présente ; dans ce cas, une diminution de 20 % du coefficient de partage est observée.

Tableau III.5 : Paramètres de Freundlich relatifs à la sorption du zinc sur la terre TCh en absence et en présence de fluoranthène

Expérience	Zn seul	Zn + 80 µg L^{-1} Fla	Zn + 130 µg L^{-1} Fla	Zn +220 µg L^{-1} Fla
K_F (L $kg^{-1})^{1/n}$	339	321	271	352
n	0,59	0,41	0,43	0,40
r^2	0,98	0,99	0,93	0,97

La Figure III.7 montre que pour des concentrations en zinc en solution à l'équilibre inférieures à 2 mg L^{-1}, sa sorption n'est pas modifiée en présence de fluoranthène, et ce quelle que soit la quantité introduite dans le système. En revanche, pour des concentrations en zinc en solution supérieures à 2 mg L^{-1}, la sorption du zinc diminue, et cette diminution n'est pas corrélée à la quantité de fluoranthène présente, mais elle est du même ordre de grandeur pour les différentes concentrations de fluoranthène ajoutées. Ceci est conforme à ce qu'a observé Khan lors de l'étude de l'effet de polluants organiques tels que des alcools, des cétones ou encore des aldéhydes, sur la sorption des métaux dans les sols indiens, à savoir un blocage des sites de sorption par les polluants organiques permettant aux métaux de migrer plus facilement (Khan *et al.*, 1991).

Dans ce sens, il a été reporté dans la littérature des **changements de conformation de la matière organique lors de la sorption de composés organiques hydrophobes** sur cette dernière. Ge a réalisé une étude sur l'adsorption et l'agrégation des substances humiques sur le mica (Ge *et al.*, 2006). Il a observé qu'après sorption de naphtalène sur ces substances humiques, ces dernières étaient plus compactes, et que le naphtalène renforçait les connexions entre les acides humiques. En effet, lors de la sorption de composés organiques sur la matière organique, celle-ci se déforme irréversiblement (Braida *et al.*, 2003 ; Sander *et al.*, 2005), en gonflant en présence de soluté (Xia et Pignatello, 2001 ; Gunasekara et Xing, 2003). Ainsi, des modèles de sorption des HAP différents du modèle de partage entre la matière organique du sol et la solution ont été développés, et notamment le modèle de sorption « dual mode ». Ce modèle suppose que la sorption de composés organiques hydrophobes par la matière organique du sol s'apparente à leur sorption par des polymères synthétiques. Dans ce modèle, la sorption a lieu selon un mécanisme de partage de manière simultanée avec un mécanisme de « remplissage de pores ». Ces pores sont des sites isolés dispersés dans la matrice solide pour lesquels une sorption spécifique a lieu et peut être décrite selon une isotherme de Langmuir. Dans ce cas, la matière organique ne se comporte plus comme un milieu idéal pour le partage (Xing *et al.*, 1996). Elle est alors séparée en deux types de domaines amorphes : un domaine expansé, dans lequel la sorption se fait selon un partage, et un domaine condensé, pour lequel la sorption se fait selon un partage et un processus de « remplissage de pores » (ou

adsorption), par analogie avec les polymères caoutchoutiques et vitreux respectivement. C'est particulièrement ce domaine condensé qui va gonfler en présence de soluté (de manière analogue au gonflement des polymères fixant des composés organiques hydrophobes), ce qui augmente la proportion du domaine expansé (Leboeuf et Weber Jr., 2000). Ce gonflement de la matrice solide en présence de soluté est attribué à un effet similaire à celui de la température. En effet, dans les deux cas, l'apport d'énergie est augmenté (énergie chimique et thermique respectivement), amenant à l'augmentation du « désordre » de la structure de la matière organique du sol.

Nous faisons donc l'hypothèse que la **conformation et la réactivité de la matière organique ont été modifiées** au cours de la sorption. Ainsi, l'hypothèse d'une **fixation du zinc sur la partie condensée de la matière organique** pourrait expliquer le changement de réactivité de la matière organique vis-à-vis du zinc en présence de fluoranthène, et donc sa fixation moins importante, puisque la proportion du domaine condensé diminue.

La manière de prendre en compte la matière organique constitue encore un verrou scientifique. D'une part, des données très globales telles que le carbone organique total ou la fraction de carbone organique peuvent être utilisées, mais elles ne permettent pas de la caractériser finement. D'autre part, il est possible de l'analyser à un niveau très détaillé avec des techniques longues et coûteuses comme la RMN ou la spectroscopie infra-rouge mais dont les spectres s'avèrent souvent très délicats à interpréter (Celerier, 2008).

3.4.6.2 Influence du fluoranthène sur la sorption du plomb

Etant donnée la très forte rétention du plomb sur la terre TCh (environ 98 %), et la grande incertitude des mesures réalisée en ICP-MS à ces concentrations, seule une tendance a pu être dégagée de ces expériences. Ainsi, l'influence du fluoranthène sur la sorption du plomb a été calculée à partir des expériences de sorption du fluoranthène sur la terre TCh en présence de plomb, sans en effectuer de nouvelles (Figure III.8).

Aux faibles concentrations en plomb en solution à l'équilibre (< 0,05 mg L^{-1}), la sorption du plomb sur la terre TCh n'est pas modifiée. En revanche, à des concentrations en solution à l'équilibre supérieures à 0,05 mg L^{-1}, pour des concentrations en fluoranthène de 80 et 130 µg L^{-1}, et pour une même concentration en plomb à l'équilibre en solution, la quantité de plomb sorbée augmente en fonction de la quantité de plomb initialement introduite dans le système. Ceci permet d'avancer l'hypothèse d'une action du fluoranthène similaire à celle du plomb sur la matière organique, à savoir la création de sites de sorption ou leur modification lors de sa sorption, engendrant une capacité de sorption plus importante pour le plomb.

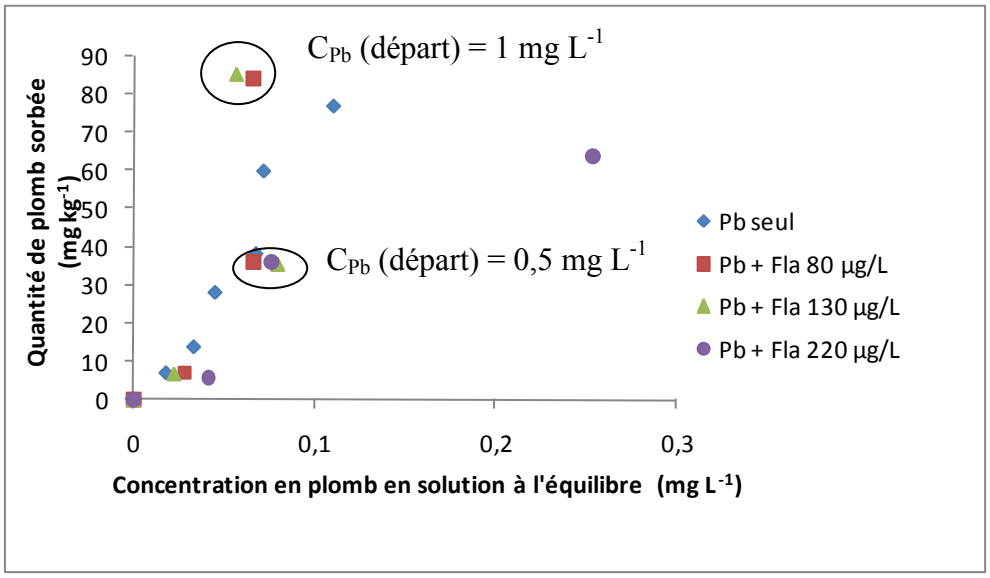


Figure III.8 : Isothermes de sorption du plomb sur la terre TCh, en absence et en présence de fluoranthène

Tout comme lors de l'effet du fluoranthène sur la sorption du zinc, ces observations vont bien dans le sens d'une **modification de la réactivité de la matière organique** en fonction des composés qui y sont fixés, et donc une modification possible du comportement d'autres composés qui seraient susceptibles de s'y fixer. En revanche, contrairement au zinc, la sorption du plomb est augmentée en présence de fluoranthène ce qui amène l'hypothèse d'une **fixation du plomb sur la partie expansée de la matière organique**, puisque comme nous l'avons vu précédemment, la proportion de celle-ci augmente lors de la fixation de composés organiques hydrophobes. Néanmoins, ces résultats permettent difficilement de conclure quant à une réelle interaction du fluoranthène sur la sorption du plomb, au vu du très faible nombre de points expérimentaux disponibles.

3.4.6.3 Conclusion sur l'influence des HAP sur la sorption des métaux sur une terre non polluée

Une influence du **fluoranthène** sur la sorption des métaux a été observée. En effet, lors de sa sorption, il **modifierait la conformation de la matière organique** qui comporte deux domaines (expansé et condensé) **et donc sa réactivité vis-à-vis d'autres composés** pour lesquels elle offre des sites de sorption. Le zinc, qui se fixerait sur sa partie condensée voit sa sorption diminuer, alors que la fixation du plomb, attribuée à sa partie expansée, augmente.

3.4.7 Conclusion de la sorption compétitive des HAP et des métaux sur une terre non polluée, en conditions statiques

Ces expériences de sorption simultanée d'un HAP (le fluoranthène) et de deux éléments traces métalliques (le zinc et le plomb) sur une terre non polluée en conditions statiques donnent un premier aperçu du comportement de ces deux classes de polluants lors de leur sorption compétitive. **Il a été montré que ces deux classes de composés avaient un comportement différent suivant qu'ils étaient fixés seuls ou simultanément sur une terre non polluée.**

Ainsi, le fluoranthène, dont la sorption est essentiellement contrôlée par la matière organique, agit sur cette dernière en modifiant sa conformation et donc sa réactivité vis-à-vis des métaux. Ceci vérifie l'hypothèse d'une matière organique comportant des sites de sorption hétérogènes, principalement divisés en deux domaines : un domaine expansé et un domaine condensé. Lors de sa fixation sur la partie condensée, le fluoranthène engendre un gonflement de celle-ci et donc une augmentation de la proportion du domaine expansé. Le zinc, dont la sorption diminue en présence de fluoranthène, se fixerait alors principalement sur la partie condensée, alors que l'augmentation de la sorption du plomb serait due à sa fixation sur le domaine expansé.

Les métaux ont également une influence sur la sorption du fluoranthène. Le zinc diminue sa fixation, alors qu'elle est augmentée en présence de plomb pour des concentrations en solution à l'équilibre inférieures à 0,02 mg L^{-1} en fluoranthène. Ainsi, les métaux agissent également sur **la conformation de la matière organique en modifiant sa réactivité** vis-à-vis du fluoranthène.

Ces expériences en conditions statiques ont donc permis de mettre en évidence une **interaction des métaux et des HAP avec la matière organique lors de leur sorption**, ce qui engendrerait une **modification de sa conformation et de sa réactivité**, induisant une **sorption modifiée** lorsque les HAP et les métaux sont présents de manière simultanée. Mais les expériences en conditions statiques peuvent introduire des artefacts expérimentaux, dus notamment au grand rapport liquide/solide utilisé. Ainsi ces expériences doivent être plutôt considérées comme un préliminaire nécessaire au dimensionnement des expériences en conditions dynamiques et permettant de mettre en évidence des phénomènes nécessitant d'être approfondis et validés par des expériences en colonne.

4 Sorption du fluoranthène et du zinc sur la terre TCh, en conditions dynamiques

Les expériences menées en conditions statiques ont permis d'avoir un premier aperçu du comportement des HAP et des métaux lors de leur sorption simultanée sur la terre TCh, et des hypothèses concernant les mécanismes ont été avancées. L'objectif des expériences en conditions dynamiques présentées dans cette partie est de les valider.

La sorption du fluoranthène seul puis du zinc seul en colonne sur la terre TCh sera tout d'abord présentée. Ensuite, l'influence du zinc sur la sorption du fluoranthène et *vice versa* sera exposée. En raison de sa très forte rétention dans les conditions expérimentales utilisées, la sorption du plomb n'a pas été étudiée en colonne.

4.1 Principe

Cette étude repose sur le principe de la **chromatographie éluto-frontale**, et consiste à mesurer et interpréter les **courbes de percée** du composé à étudier. Une solution du ou des composés à étudier est injectée dans une colonne remplie de terre, et la concentration dudit composé est mesurée en sortie de colonne, ainsi que le pH et la conductivité. Ces expériences en **conditions dynamiques, plus proches des conditions du terrain, ont pour objectif de confirmer ou infirmer les hypothèses avancées à partir des expériences menées en conditions statiques**.

4.2 Montage expérimental

Le montage expérimental (Figure III.9) était composé d'une pompe à pistons (Pharmacia P-500 ; Labequip Ltd., Markham, Canada), d'une colonne en verre (Pharmacia XK 16, D.I. 1,6 cm, h 5 cm) et d'un collecteur de fractions (Gilson 206). La conductivité et le pH ont été mesurés en ligne à l'aide d'un conductimètre Pharmacia et d'un pH-mètre de type PHM 210 (Radiometer analytical) muni d'une électrode Inlab Routine (Mettler Toledo).

La colonne, remplie d'environ 12 g de terre, a été saturée de bas en haut à un débit de 0,15 mL min^{-1} à l'aide d'une solution de $Ca(NO_3)_2$ de concentration 2 mM. Elle a ensuite été balayée avec cette même solution durant 15 heures à un débit de 1 mL min^{-1}. Des expériences de traçage ont été réalisées sur chaque colonne utilisée, afin d'en vérifier la qualité de remplissage et d'en déterminer le volume poreux. Une injection échelon a été appliquée, à savoir le passage d'une solution de $Ca(NO_3)_2$ de concentration 2 mM à une solution de $Ca(NO_3)_2$ de concentration 10 mM (échelon positif) puis passage de nouveau à une solution de $Ca(NO_3)_2$ de concentration 2 mM (échelon négatif), tout en enregistrant la conductivité en sortie de colonne. La méthode utilisée pour la réalisation et l'exploitation d'une expérience de traçage est présentée en Annexe III.2.

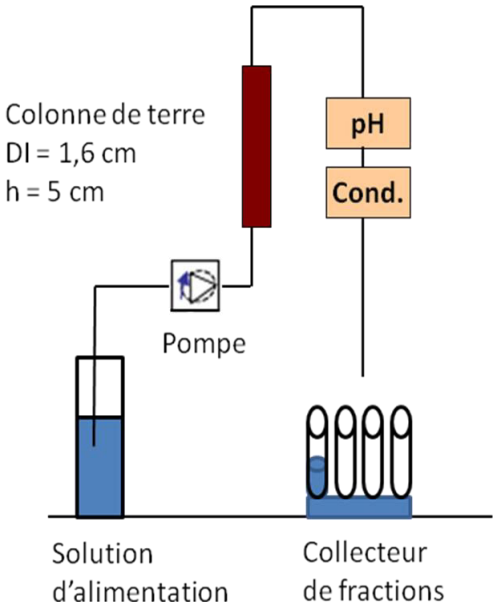


Figure III.9 : Montage expérimental utilisé pour les expériences de sorption simultanée du fluoranthène et du zinc en conditions dynamiques

Trois expériences réalisées avec ce montage, chaque fois avec un nouvel échantillon de terre, à un débit de 1 mL min^{-1}, sont présentées dans ce chapitre :

- **Sorption/désorption du fluoranthène** (colonne C1) : une solution de fluoranthène de concentration 150 µg L^{-1} préparée dans $Ca(NO_3)_2$ de concentration 2 mM a été injectée dans la colonne jusqu'à ce que la concentration en fluoranthène en solution en sortie de colonne soit égale à celle d'entrée (étape de sorption du fluoranthène). Ensuite, une solution de $Ca(NO_3)_2$ de concentration 2 mM a été injectée, jusqu'à ce que le fluoranthène ne soit plus détecté en sortie (étape de désorption du fluoranthène).

- **Sorption du zinc** (colonne C2) : une solution de concentration 4,5 mg L^{-1} en zinc dans $Ca(NO_3)_2$ 2 mM a été injectée dans la colonne jusqu'à ce que la concentration en zinc de la solution en sortie soit égale à celle de la solution d'entrée.

- **Sorption simultanée du fluoranthène et du zinc** (colonne C3) : la colonne a été alimentée avec une solution de fluoranthène de concentration 150 µg L^{-1} pendant 3 100 volumes poreux. A partir de ce moment (donc avant que la sorption du fluoranthène sur la terre TCh soit complète), une solution contenant 150 µg L^{-1} de fluoranthène et 4,5 mg L^{-1} de zinc a été injectée dans la colonne jusqu'à ce que la concentration en zinc en solution en sortie de colonne soit égale à celle d'entrée (2 700 volumes poreux supplémentaires, étape de sorption du zinc). Dès lors, la colonne a été alimentée par une solution de fluoranthène de concentration 150 µg L^{-1} (désorption du zinc et poursuite de la sorption du fluoranthène, pendant 3 000 volumes poreux supplémentaires), puis par une solution de $Ca(NO_3)_2$ de concentration 2 mM, pour la désorption du fluoranthène.

Un résumé de ces expériences en colonne ainsi que les conditions expérimentales sont présentés dans le Tableau III.6.

Tableau III.6 : Résumé des expériences de sorption simultanée du fluoranthène et du zinc sur la terre TCh, en conditions dynamiques

Expérience	Colonne	m terre (g)	Vp (mL)
Sorption du fluoranthène	C1	12,74	5,60
Sorption du zinc	C2	13,68	5,15
Sorption simultanée du fluoranthène et du zinc	C3	12,91	5,85

4.3 Représentation des résultats

Les courbes de percée relatives à la sorption du fluoranthène et du zinc sur la terre TCh présentent la concentration du composé étudié en sortie de colonne en fonction du volume réduit $\frac{V}{Vp}$, où V correspond au volume de solution injecté dans la colonne, et Vp au volume poreux de cette même colonne. Les masses sorbées et désorbées pour les expériences en colonne ont été calculées par intégration de l'aire sous la courbe de percée par la méthode des trapèzes, appliquée point par point sur les courbes expérimentales.

4.4 Résultats de la sorption du fluoranthène et du zinc sur la terre TCh, en conditions dynamiques

4.4.1 Sorption du fluoranthène sur la terre TCh

La Figure III.10 présente la courbe de percée du fluoranthène lors de sa sorption et de sa désorption sur la terre TCh.

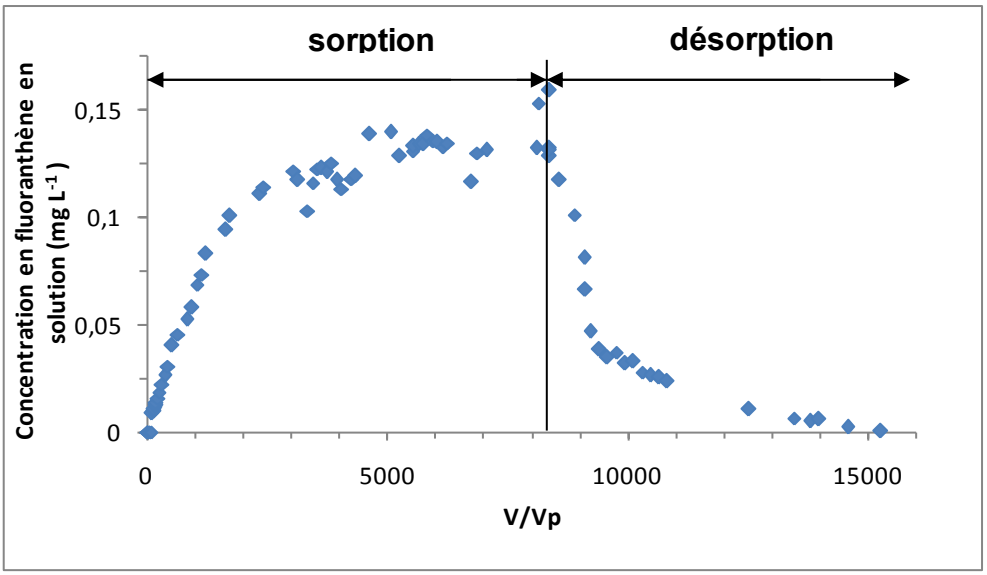


Figure III.10 : Courbe de percée du fluoranthène lors de sa sorption sur la terre TCh

La masse de fluoranthène fixée lors de la sorption est :

$$m_{Fla\text{-}fixée\text{-}C1} = 142 \pm 5 \text{ mg kg}^{-1}\text{, soit } 7 \pm 0{,}2\ 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1} \text{ de terre}$$

La masse de fluoranthène désorbée est :

$$m_{Fla\text{-}désorbée\text{-}C1} = 80 \pm 10 \text{ mg kg}^{-1}\text{, soit } 3{,}9 \pm 0{,}5\ 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$$

La masse de fluoranthène désorbée est inférieure à ce qui s'est fixé de 45 %. Des phénomènes d'hystérèse ont également été observés par d'autres auteurs lors de la sorption/désorption de composés organiques dans les sols (Vessigaud, 2007 ; Weber Jr. *et al.*, 2002 ; Braida *et al.*, 2003 ; Celis *et al.*, 2006) et ont été attribués à l'hétérogénéité des sites de sorption, certains sites de sorption fixant ces composés de manière irréversible. L'irréversibilité de la sorption des composés organiques sur la matière organique du sol s'explique par une déformation irréversible du support de sorption par le composé qui s'y fixe (Pan *et al.*, 2007). La conformation de la matière organique change donc après sorption du fluoranthène, menant à une désorption différente de la sorption. Ainsi, un effet de piégeage par la matrice a été introduit (Weber Jr. *et al.*, 2002). Comme nous l'avons vu lors de la sorption simultanée du fluoranthène et du zinc sur la terre TCh en conditions statiques, la matière organique, responsable de la sorption du fluoranthène, se compose de deux domaines, l'un expansé et l'autre condensé. Lors de sa sorption, la partie condensée de la matière organique gonfle, celle-ci étant donc dans un état expansé lors de la sorption du fluoranthène. Lors de l'étape de désorption, la matrice se rétracte pour être dans un état moins expansé, piégeant ainsi le soluté.

De plus, la linéarité de la sorption du fluoranthène sur la terre TCh peut être examinée en comparant la masse de fluoranthène fixée dans le cas de l'expérience en conditions dynamiques, et la masse qui serait fixée sur la terre pour une concentration en solution à l'équilibre de 150 µg L^{-1} en appliquant l'équation obtenue par l'isotherme de sorption du fluoranthène en conditions statiques. Dans ce dernier cas, la masse de fluoranthène fixée serait :

$$m_{Fla\text{-}fixée\text{-}batch} = 80 \text{ mg kg}^{-1}$$

Cette masse est 45 % inférieure à la masse fixée en conditions dynamiques, montrant que la sorption du fluoranthène sur la terre TCh n'est pas linéaire. Néanmoins, en plaçant le point sur l'isotherme de sorption du fluoranthène déterminée en conditions statiques, on s'aperçoit que la non linéarité est beaucoup moins évidente (Figure III.11) ; il est donc difficile de conclure quant à la linéarité de la sorption avec cette courbe, puisque la répartition des points n'est pas adaptée. En effet, tous les points sont situés dans la zone correspondant à des concentrations inférieures à 11 % de sa solubilité dans l'eau, et le point obtenu en conditions dynamiques est très éloigné (environ 60 % de la solubilité), ce qui permet d'obtenir encore une fois une corrélation linéaire entre la concentration en solution à l'équilibre et la masse de fluoranthène fixée.

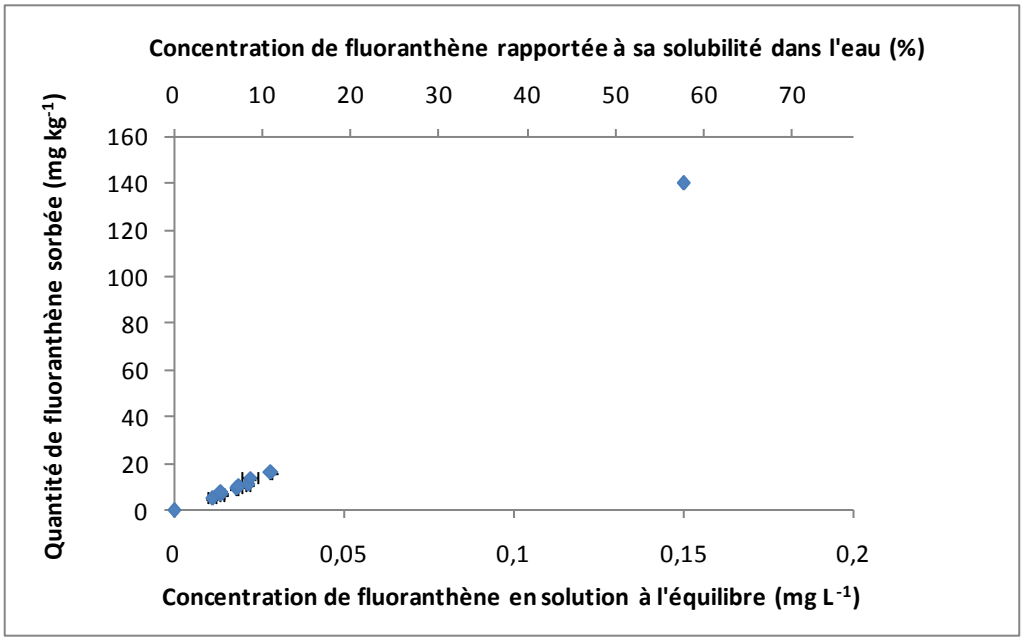


Figure III.11 : Isotherme de sorption du fluoranthène sur la terre TCh
Compilation des conditions statique et dynamique

Un moyen de trancher est de comparer les courbes de sorption et de désorption (Sardin *et al.*, 1991 ; Appert-Collin *et al.*, 1999). Pour une sorption linéaire, celles-ci doivent être

« symétriques », c'est-à-dire que la courbe de sorption ($\frac{C_{sorb}}{C_0}$) et la transformée de la courbe de désorption (1 - $\frac{C_{des}}{C_0}$) doivent être superposées, C_0 correspond à la concentration en fluoranthène de la solution d'alimentation, et C_{sorb} et C_{des} représentant respectivement les concentrations en fluoranthène en sortie de colonne lors des étapes de sorption et de désorption. Elles ne sont évidemment pas superposables puisque l'aire sous ces courbes est très différente (la quantité désorbée est inférieure de 45% à celle sorbée) prouvant bien que **la sorption du fluoranthène sur la terre TCh est non linéaire.** Notons que ceci peut également être le résultat d'un effet cinétique puisqu'il peut exister une cinétique de sorption et de désorption différente, entraînant une non superposition des courbes de sorption et de désorption. Une tendance similaire a été observée lors d'expériences de sorption de phénanthrène sur un sable contenant 2 % de matière organique, à savoir une non linéarité de l'isotherme de sorption pour des concentrations en solution à l'équilibre supérieures à 40 % de la solubilité du composé dans l'eau (Appert-Collin, 1999). Ceci confirme de plus le mécanisme avancé précédemment et permettant d'expliquer la sorption compétitive du fluoranthène et des métaux, à savoir une **matière organique** responsable de la sorption du fluoranthène qui comporte des **sites de sorption hétérogènes, et deux domaines (expansé et condensé)** et dont le mécanisme de sorption n'est **pas uniquement un partage sol/solution, mais également un processus de remplissage de pore**.

La Figure III.12 présente l'évolution du pH lors de la sorption du fluoranthène sur la terre TCh, en conditions dynamiques.

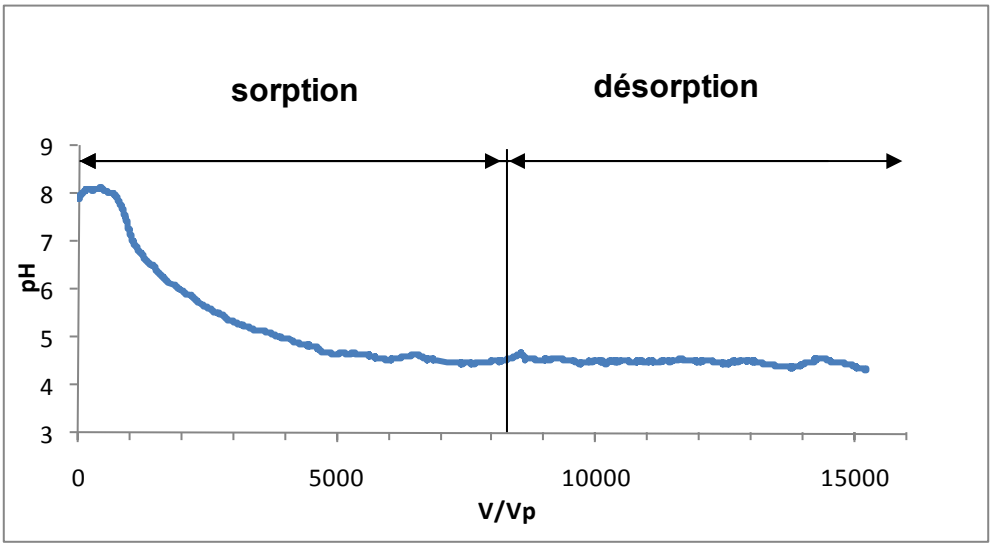


Figure III.12 : Evolution du pH lors de la sorption du fluoranthène sur la terre TCh

En début d'expérience, une légère augmentation de pH de 7,9 à 8,1 est observée, ce qui n'est pas significatif. En revanche, la valeur du pH diminue ensuite de 8,1 à 4,5 pendant environ 5 000 volumes poreux. Elle reste ensuite constante jusqu'à la fin de l'expérience.

Deux phénomènes principaux sont responsables des variations de pH dans la solution du sol : la dissolution des carbonates et le relargage de matière organique résultant en la formation de matière organique dissoute (MOD) (Totsche *et al.*, 2006). Le premier phénomène se traduirait par une augmentation du pH de la solution, alors que le second induirait une diminution de pH à cause d'une déprotonation de groupes fonctionnels acides (notamment les groupes COOH). La diminution de pH observée ici peut se diviser en deux parties. Tout d'abord, en début d'expérience et ce pendant 2 000 volumes poreux échangés, le pH de la solution en sortie de colonne est plus élevé que celui de la solution d'entrée (pH 5,9), montrant que les phénomènes de dissolution des carbonates sont prépondérants par rapport à la formation de MOD. Le pH diminue ensuite pendant 4 000 volumes poreux échangés supplémentaires, pour être inférieur à sa valeur d'entrée, montrant l'augmentation de la prédominance des mécanismes de formation de MOD (libérant des ions H^+) sur la dissolution des carbonates.

4.4.2 Sorption du zinc sur la terre TCh, en conditions dynamiques

La Figure III.13 présente la courbe de percée du zinc lors de sa sorption sur la terre TCh. La concentration en zinc en sortie de colonne est nulle jusqu'à 200 volumes poreux. On observe ensuite un front dispersif pour la sorption du zinc sur la terre TCh. Lors de cette expérience, le pH n'a pas été mesuré en ligne, mais dans les collectes. On ne note pas de variation significative, puisqu'il s'établit autour de 6,5. Ce pH plus élevé que celui de la solution d'entrée est attribué à la dissolution des carbonates.

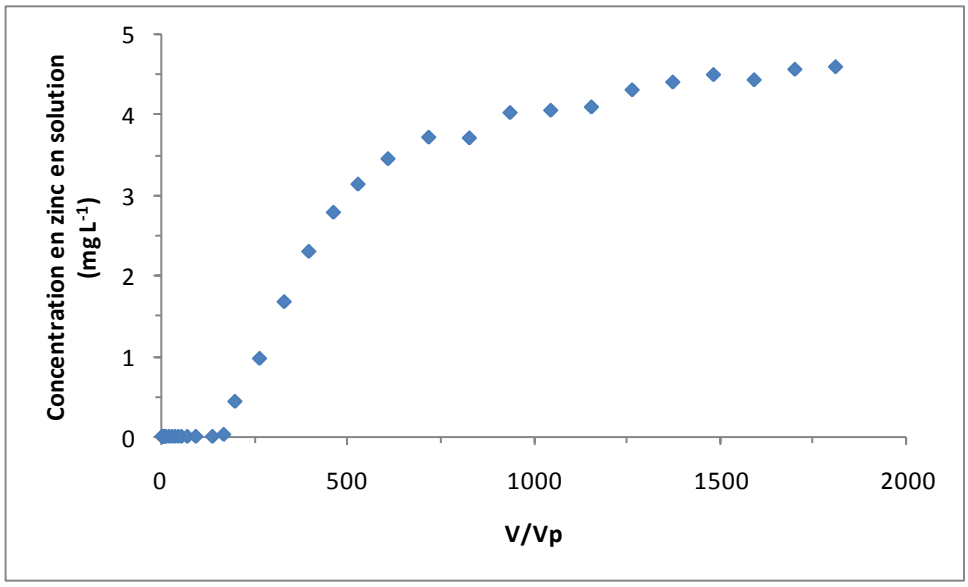


Figure III.13 : Courbe de percée du zinc, en colonne, sur la terre TCh

La masse de zinc fixée au cours de cette expérience de sorption du zinc en colonne sur la terre TCh est :

$m_{Zn\text{-}fixée\text{-}C2}$ = 1 100 ± 64 mg kg^{-1} soit 1,7 ± 0,1 10^{-2} mol kg^{-1} de terre (ou 3,4 10^{-2} eq kg^{-1})
Lors de la sorption du zinc sur la terre TCh en batch, pour une concentration en zinc à l'équilibre en solution de 4,5 mg L^{-1}, la masse de zinc sorbée était

$m_{Zn\text{-}fixée\text{-}batch}$ = 780 mg kg^{-1} soit 1,2 10^{-2} mol kg^{-1} de terre

La masse de zinc fixée en colonne est donc 42 % plus élevée que celle fixée lors des expériences en conditions statiques. Cette différence est en accord avec les données publiées dans la littérature (Hinz et Selim, 1999 ; Twardowska et Kyziol, 2003). Twardowska a également mesuré une quantité fixée en colonne 1,5 fois plus élevée que celle fixée lors d'expériences en batch.

Ces deux approches utilisées pour la mesure d'isothermes de sorption sont très différentes. En effet, les expériences en conditions statiques reposent sur des rapports liquide/solide grands et le temps de contact entre la solution et le sol est grand, assurant ainsi l'équilibre. En revanche, lors d'expériences en conditions dynamiques, le rapport liquide/solide instantané est beaucoup plus petit et conditionné par le volume poreux de la colonne. Dans ce dernier cas, la sorption a de plus lieu en deux étapes : on observe tout d'abord une sorption complète du soluté, puis sa percée. Ce mode de contact est en général plus représentatif des conditions naturelles régnant dans l'environnement. De plus, lors d'expériences en colonne, un plus petit rapport liquide/solide mène à une concentration de site de sorption plus grande, ce qui permet de quantifier et de détecter des interactions solide/solution très faibles (Delolme *et al.*, 2004). Mais la principale différence entre ces deux stratégies de mesure de la sorption réside dans le fait qu'en colonne, les produits de réaction sont constamment enlevés du système, alors qu'ils y restent pendant toute la durée de l'expérience en conditions statiques. De plus, les particules de terre peuvent être détruites ou endommagées lors de l'agitation. Tout ceci mène à des conditions opératoires différentes pouvant mener à des mécanismes différents selon le mode de contact sol/solution (Barna *et al.*, 2007).

4.4.3 Sorption du fluoranthène et du zinc sur la terre TCh

La Figure III.14 présente une vue d'ensemble des courbes de percée du fluoranthène et du zinc lors de leur sorption simultanée sur la terre TCh. Tout d'abord, la colonne a été alimentée par une solution de fluoranthène de concentration 150 µg L^{-1} pendant 3 100 volumes poreux. A partir de ce moment (donc avant que la sorption du fluoranthène sur la terre TCh soit complète), une solution contenant 150 µg L^{-1} de fluoranthène et 4,5 mg L^{-1} de zinc a été injectée dans la colonne jusqu'à ce que la concentration en zinc en solution en sortie de colonne soit égale à celle d'entrée (2 700 volumes poreux supplémentaires). Dès lors, la colonne a été alimentée par une solution de fluoranthène de concentration 150 µg L^{-1} (désorption du zinc et poursuite de la sorption du fluoranthène, pendant 3 000 volumes poreux

supplémentaires), puis par une solution de $Ca(NO_3)_2$ de concentration 2 mM, pour la désorption du fluoranthène.

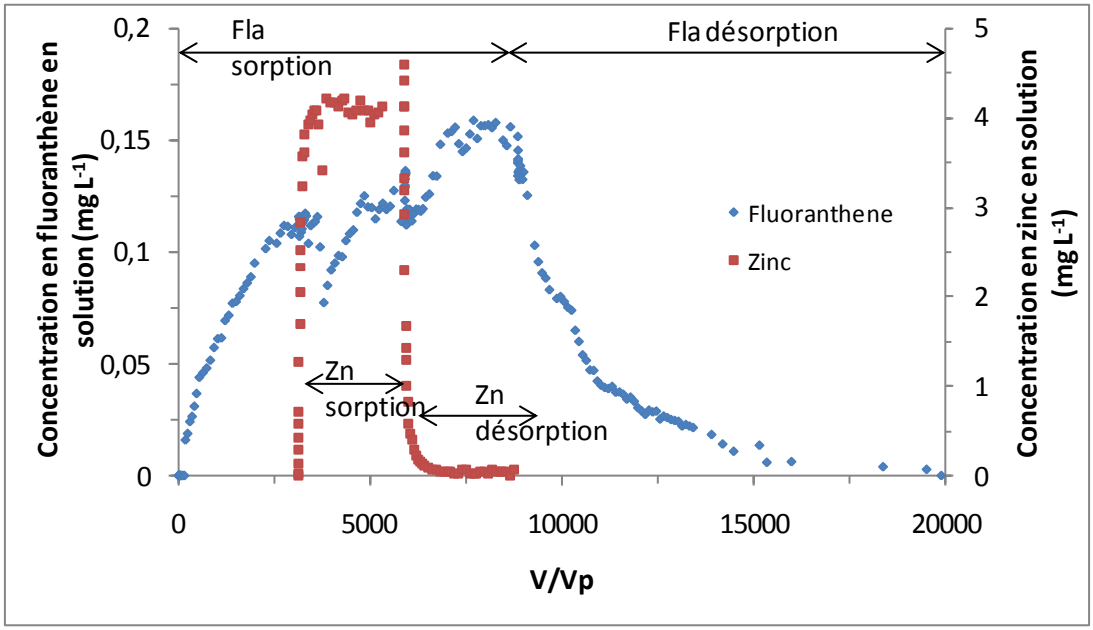


Figure III.14 : Courbes de percée du fluoranthène et du zinc lors de leur sorption simultanée sur la terre TCh

Dès l'injection de zinc, et pendant environ 500 volumes poreux, la concentration de fluoranthène en sortie de colonne reste constante à environ 120 µg L^{-1}, valeur à laquelle elle se trouvait avant l'injection de zinc. Ensuite, elle diminue brutalement sur 170 volumes poreux pour atteindre une valeur de 80 µg L^{-1}. Elle augmente ensuite pour se stabiliser à sa valeur correspondant au début de l'injection de zinc, à savoir 120 µg L^{-1}, jusqu'à l'arrêt de l'injection de zinc. Le zinc a donc une influence sur la sorption du fluoranthène.

Pour expliquer cette chute brutale de la concentration en fluoranthène 500 volumes poreux après l'injection de zinc, deux hypothèses peuvent être avancées.

Premièrement, l'éventualité d'une activité bactérienne a été considérée. En effet, bien que la terre utilisée soit non polluée, et ne comporte donc pas *a priori* de bactéries pouvant dégrader le fluoranthène, il est probable que la population bactérienne se soit adaptée à ce composé et devienne capable de le dégrader au bout d'un certain temps. De même, le zinc est un élément indispensable à leur vie, et dans un sol carencé en zinc comme c'est le cas pour la terre TCh, un ajout de zinc aurait été utilisé par les bactéries. Néanmoins, deux observations nous permettent d'écarter cette hypothèse :

- d'une part, la courbe de percée du fluoranthène seul en colonne ne montre pas une telle chute de concentration au bout de 4 000 volumes poreux échangés, ni à aucun moment, montrant que l'activité biologique au sein de la colonne peut être négligée,

- d'autre part, si les bactéries avaient commencé à dégrader le fluoranthène, elles auraient continué tout au long de l'expérience, et la concentration en fluoranthène aurait atteint un plateau à la concentration de 80 µg L^{-1} (valeur à laquelle la concentration en fluoranthène a chuté après l'ajout de zinc).

La deuxième hypothèse permettant d'expliquer cette chute de concentration est une réelle influence du zinc sur la sorption du fluoranthène, et la création de nouveaux sites de sorption pour le fluoranthène. Le zinc, en se complexant à la matière organique, modifierait la configuration et la réactivité des sites responsables de la sorption du fluoranthène, et permettrait une fixation plus importante du fluoranthène. Le fait que la concentration en fluoranthène en solution en sortie de colonne croît de nouveau rapidement après cette chute brutale montre que la quantité de sites créés est petite, ce qui est confirmé par le fait que la matière organique n'est pas le site de sorption principal du zinc. **Ainsi, l'influence du zinc sur la sorption du fluoranthène serait limitée.**

La Figure III.15 présente les courbes de percée du fluoranthène lors de sa sorption sur la terre TCh en absence et en présence de zinc. La sorption et la désorption du fluoranthène en présence de zinc ont globalement la même allure qu'en absence de zinc.

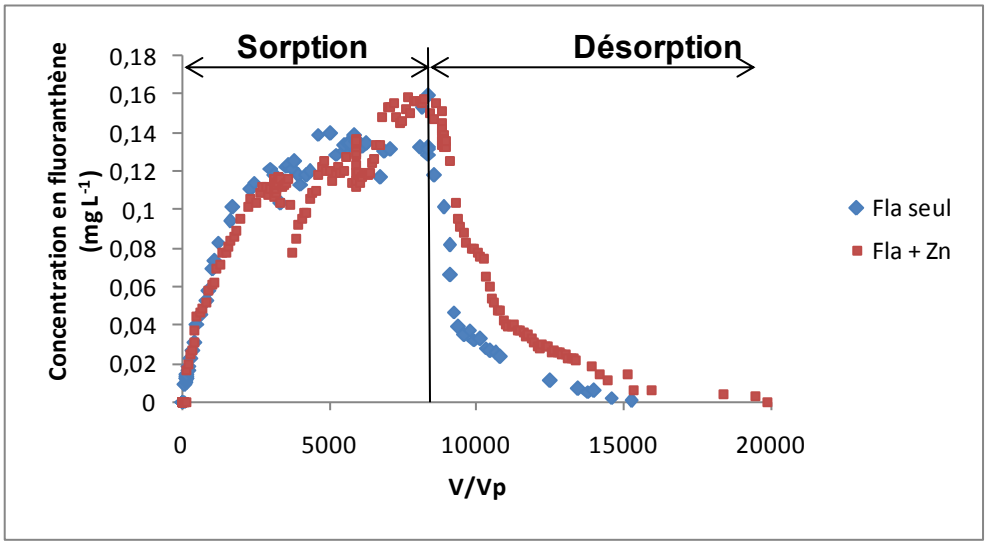


Figure III.15 : Comparaison des courbes de percée du fluoranthène lors de sa sorption sur la terre TCh en absence et en présence de zinc

Les quantités de fluoranthène fixées et désorbées en présence et en absence de zinc sont présentées dans le Tableau III.7.

Tableau III.7 : Quantités de fluoranthène fixées sur la terre TCh en absence et en présence de zinc

	$m_{fixée}$ mg kg^{-1} de terre	$m_{désorbée}$ mg kg^{-1} de terre	Ecart $m_{désorbée}$/ $m_{fixée}$ %
Fluoranthène seul	142 ± 5	80 ± 10	40
Fluoranthène + zinc	165 ± 3	134 ± 6	25

La quantité de fluoranthène fixée est plus élevée (15%) en présence de zinc. Cette augmentation est essentiellement due à la chute brutale de la concentration en fluoranthène dans les collectes aux environs de 4 000 volumes poreux échangés, qui correspond à la seule différence majeure entre les deux courbes. A première vue, cette observation semble contraire à ce qui a été observé en conditions statiques, à savoir une diminution de la sorption du fluoranthène de 25 % en présence de zinc. Cependant, dans ce dernier cas, la gamme de concentrations explorée était restreinte, à savoir une concentration en fluoranthène en solution à l'équilibre inférieure à 12 % de sa solubilité dans l'eau, contre 60 % lors de l'expérience en conditions dynamiques. Ainsi, l'effet observé en conditions statiques, ayant néanmoins permis de mettre en évidence une influence du zinc sur la sorption du fluoranthène, a certainement été biaisé par la petite fenêtre d'étude. Ceci montre que les expériences en batch sont un bon outil pour mettre en évidence des phénomènes, mais que les expériences en colonne sont indispensables afin d'approfondir leur étude. Une étude en colonne avec d'autres concentrations de fluoranthène permettrait de confirmer cette tendance.

Pour les deux expériences en colonne, la quantité de fluoranthène désorbée est plus faible que la quantité fixée (40 % lors de la sorption du fluoranthène seul, et 25 % lors de la sorption simultanée du fluoranthène et du zinc), ce qui est encore une fois conforme aux données publiées dans la littérature (Weber Jr. *et al.*, 2002 ; Braida *et al.*, 2003 ; Celis *et al.*, 2006 ; Pan *et al.*, 2007). Ceci confirme donc bien les hypothèses avancées précédemment au sujet du comportement de la matière organique lors de la fixation du fluoranthène, à savoir un mécanisme différent d'un seul partage linéaire entre cette dernière et la solution, mais plutôt un mécanisme de partage concomitant à un mécanisme de « remplissage de pores » (non linéaire) sur une **matière organique hétérogène comportant un domaine expansé et un domaine condensé**.

De plus, le fait que proportionnellement plus de fluoranthène se soit désorbé en présence de **zinc** que lorsqu'il a été fixé seul sur la terre TCh confirme également une **modification de la réactivité de la matière organique** par celui-ci lors de sa sorption.

La Figure III.16 présente les courbes de percée du zinc lors de sa sorption sur la terre TCh seul et en présence de fluoranthène.

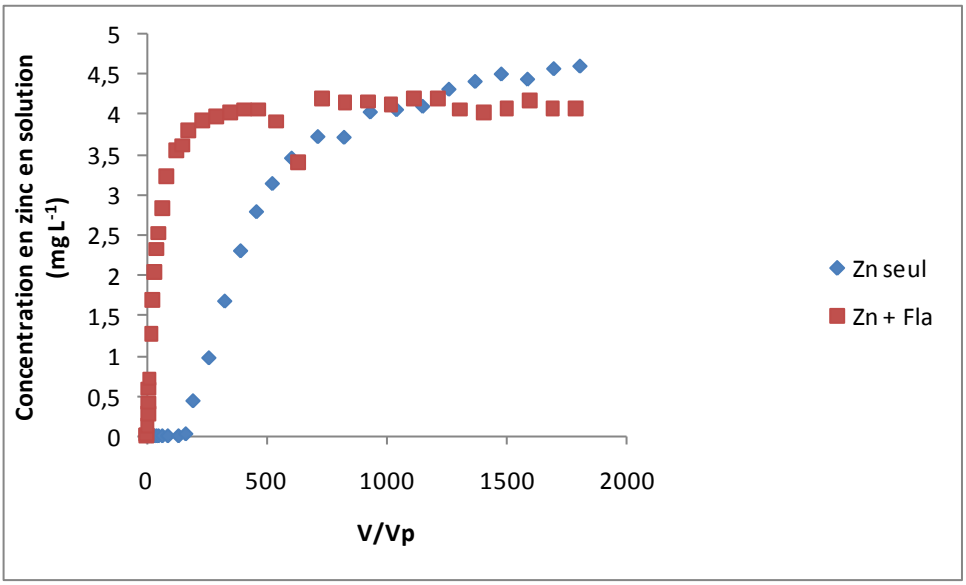


Figure III.16 : Comparaison des courbes de percée du zinc, en absence et en présence de fluoranthène

On observe que les deux courbes n'ont pas du tout la même allure. En effet, en présence de fluoranthène, le zinc perce beaucoup plus tôt : la concentration en sortie de colonne est égale à la concentration d'entrée au bout de 400 volumes poreux, alors qu'il en faut 1500 en absence de fluoranthène. De plus, tout comme pour la courbe de percée du fluoranthène, une diminution de la concentration en zinc en sortie de colonne est observée au bout de 500 volumes poreux échangés en présence de fluoranthène, montrant une influence du fluoranthène sur la sorption de ce dernier. Enfin, la concentration en sortie de colonne revient brutalement à sa valeur d'entrée après 170 volumes poreux.
Ici, la quantité de zinc sorbée sur la terre est de :

$m_{Zn\text{-}fixée\text{-}C3}$ = 175 ± 16 mg kg^{-1} soit 2,6 ± 0,2 10^{-6} mol kg^{-1} de terre

Ce résultat est à comparer avec la quantité de zinc retenue lors de sa sorption seul en colonne, soit 1100 mg kg^{-1}. **La quantité de zinc fixée en présence de fluoranthène est donc 7 fois plus faible.**

Une influence du fluoranthène sur la sorption du zinc est donc clairement observée ici, puisque celle-ci se voit largement diminuée en présence de fluoranthène. **Ceci valide les comportements observés en conditions statiques ainsi que les hypothèses avancées sur les mécanismes de sorption du fluoranthène et du zinc.** Le fluoranthène modifie donc la configuration de la matière organique en la faisant gonfler lors de sa sorption, et donc en modifiant la proportion des domaines condensé et expansé, ce qui modifie sa réactivité vis-à-vis du zinc, qui se fixerait plutôt sur sa partie condensée, moins importante en présence de

fluoranthène. **La réactivité changeante de la matière organique en fonction des composés présents est confirmée.**

La Figure III.17 présente l'évolution du pH lors de l'expérience de sorption simultanée du fluoranthène et du zinc sur la terre TCh, en colonne.

En début d'expérience lors de l'injection de fluoranthène, une augmentation de pH de 7,4 à 8,2 est observée sur 600 volumes poreux échangés, s'expliquant par une large prépondérance des mécanismes de dissolution des carbonates par rapport à la formation de MOD. Cette valeur diminue ensuite pendant 3 100 volumes poreux pour arriver à 5,4, valeur légèrement inférieure à la valeur de la solution d'entrée. A partir de l'injection simultanée de fluoranthène et de zinc, le pH reste constant à environ 5,4 jusqu'à la fin de l'expérience. Dans ce cas, le relargage de matière organique a donc été moins important que lors de la sorption du fluoranthène seul, puisque le pH était de 4,3 en fin d'expérience. Ceci confirme encore une fois **une réactivité modifiée de la matière organique en fonction des polluants présents.**

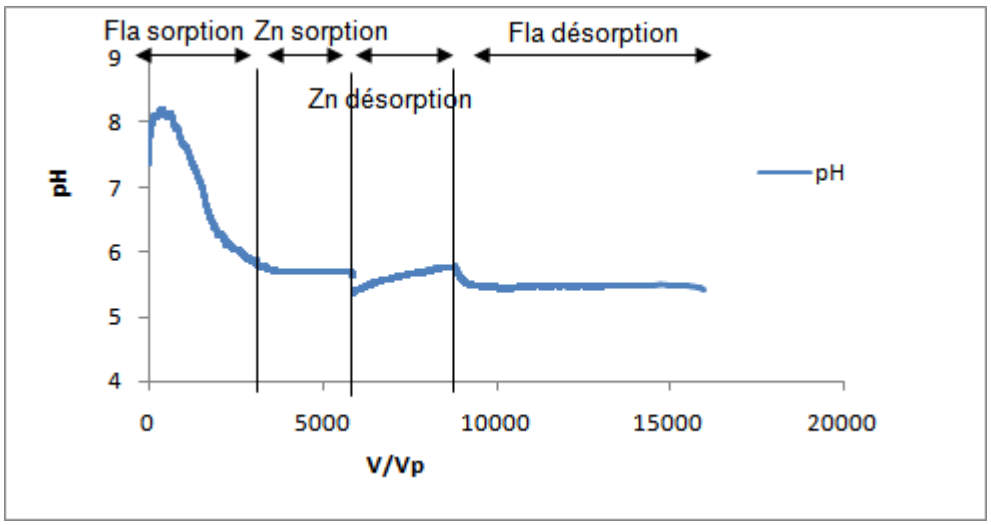


Figure III.17 : Evolution du pH lors de la sorption simultanée du fluoranthène et du zinc sur la terre TCh, en colonne

4.4.4 Conclusion des sorptions simultanées en conditions dynamiques

Les expériences de sorption du fluoranthène et du zinc en conditions dynamiques ont permis de confirmer certaines hypothèses avancées suite aux expériences en conditions statiques.

Ainsi, il apparaît clairement que **le fluoranthène a une influence sur la sorption du zinc** sur cette terre non polluée. En effet, lors de la sorption simultanée de ces deux composés, la fixation du zinc sur la terre était significativement moins élevée en présence de fluoranthène. Ceci confirme les hypothèses avancées suite aux expériences en conditions statiques, à savoir

une **modification de la conformation de la matière organique** lors de la sorption du fluoranthène entraînant un changement de sa réactivité vis-à-vis du zinc, qui se fixerait sur sa partie condensée.

En revanche, l'influence du zinc sur la sorption du fuoranthène est plus limitée. En effet, la sorption du fluoranthène est augmentée d'environ 20 % en présence de zinc, ce qui pourrait indiquer une **action du zinc sur la matière organique, changeant sa réactivité** vis-à-vis du fluoranthène lors de sa fixation. Mais des expériences complémentaires sont nécessaires afin de confirmer cette tendance.

5 Conclusion sur la sorption compétitive des HAP et des métaux sur une terre non polluée

Afin d'étudier le comportement des HAP et des métaux lors de leur sorption simultanée, la fixation sur une terre non polluée d'un représentant des HAP (le fluoranthène) et de deux éléments traces métalliques modèles (le zinc et le plomb) a été examinée en conditions statiques et dynamiques. Ces expériences ont permis de montrer que **la pollution d'une terre déjà polluée ou polluée simultanément par des HAP et des métaux n'aura pas les mêmes effets que la pollution d'une terre non polluée ou qu'une pollution par une seule classe de contaminants**.

En effet, **le fluoranthène, dont la sorption est principalement contrôlée par la matière organique, agit sur cette dernière** lors de sa fixation en **changeant irréversiblement sa conformation, et donc sa réactivité vis-à-vis des métaux**. La matière organique, considérée comme un **milieu hétérogène** composé d'un **domaine condensé** et d'un **domaine expansé**, gonfle lors de la sorption du fluoranthène, augmentant la proportion du domaine expansé, et permettant à moins de zinc de se fixer. Nous avons alors fait l'hypothèse que la sorption de celui-ci avait lieu principalement sur le domaine condensé. En ce qui concerne les métaux comme le zinc, qui ont une faible affinité pour la matière organique, on pourrait alors schématiser cet effet par un « masquage » de certains sites réactifs par le fluoranthène, qui n'offre de plus aucun site réactif pour les métaux. Ainsi, lors d'une **pollution simultanée** d'un site par du fluoranthène et du zinc, ce dernier sera **moins retenu** et va donc migrer plus rapidement vers la nappe phréatique, présentant un **risque pour la santé humaine** plus grand que celui qui aurait résulté d'une pollution monoconstituant. Il en est de même lors d'une pollution métallique sur un site déjà pollué par des HAP.

Cette **modification de la conformation** de la matière organique serait **confirmée** par les tendances observées lors des expériences en batch concernant la sorption du plomb, qui est

augmentée en présence de fluoranthène. Mais ces premiers résultats sont à prendre avec précaution puisque ces travaux ont pu mettre en lumière les limitations des expériences en batch. Cette technique est une bonne approche expérimentale d'un problème, et permet de mettre en évidence certains phénomènes, mais elle ne saurait se suffire à elle-même et une étude plus poussée en conditions dynamiques est indispensable afin de pouvoir clairement identifier les phénomènes.

En revanche, **l'effet des métaux sur le fluoranthène semble plus limité**. En présence de zinc, sa sorption est diminuée pour des faibles concentrations en fluoranthène en solution (inférieures à 15 % de sa solubilité dans l'eau), et les expériences en conditions dynamiques ont montré une augmentation de 15 % de sa sorption. D'autres expériences en conditions dynamiques en balayant une gamme assez large de concentrations en fluoranthène permettraient de confirmer ces tendances. En présence de plomb, sa sorption est augmentée pour des faibles concentrations en fluoranthène en solution. Mais le cas du plomb n'a été examiné qu'en batch, et pour des concentrations en solution à l'équilibre en fluoranthène inférieures à 15% de sa solubilité dans l'eau. Ainsi, il est difficile de conclure sur l'effet du plomb puisque, tout comme il a été montré dans le cas du zinc en colonne, ce phénomène pourrait être de faible importance pour des concentrations en fluoranthène plus élevées.

Tous ces résultats vont dans le sens d'une interaction entre la matière organique et les polluants présents, qui modifieraient sa conformation et sa réactivité. Il serait cependant intéressant de confirmer cette hypothèse à l'aide de techniques analytiques plus lourdes telles que la RMN du carbone en phase solide pour identifier les fonctions présentes dans la matière organique, ou encore la RMN du proton qui permettrait de quantifier la contribution des structures aromatiques et aliphatiques.

Ces travaux ne prétendent pas constituer une étude exhaustive de l'influence des HAP sur les métaux et *vice versa* lors de leur sorption sur les sols. Ils donnent un premier aperçu et mériteraient d'être complétés. D'un point de vue expérimental, il faudrait s'intéresser à différents HAP et métaux avec cette même terre, puis avec d'autres terres, à différents pH et taux de matière organique afin d'en tirer des généralités.

Chapitre IV : Transport de HAP et de métaux à l'échelle du laboratoire, en régime permanent

1 Introduction

Le transport des polluants dans un sol, mais surtout leur éventuel transfert à la nappe phréatique et à l'Homme est un grand problème environnemental. Dans ce sens, une démarche de gestion des sites pollués est engagée et de nombreuses études de risque sont effectuées afin d'évaluer la quantité de polluants capable de migrer dans le sol. Pour ce faire, le transport des polluants dans les sols est très souvent évalué en colonne de laboratoire en conditions saturées (Appert-Collin, 1999 ; Benhabib, 2005 ; Wehrer et Totsche, 2005; Totsche *et al.*, 2006). Il convient alors de se demander si une telle expérience estime correctement la quantité de HAP et de métaux lixiviable par rapport à ce qui se passe dans la nature et si une expérience en conditions non saturées ne serait pas plus appropriée.

Le but de cette partie est de comparer le transport des HAP et des métaux en conditions saturées et non saturées en colonne de laboratoire, en régime permanent, et de déterminer leur mode de transport. De plus, les expériences en conditions non saturées serviront d'appui aux expériences d'évaluation du transport des polluants en conditions du terrain. Ainsi, un éclairage pourra être apporté quant au mode d'étude approprié du transport des polluants lors d'études de risque.

Trois expériences ont été réalisées : deux expériences en conditions saturées, afin d'évaluer le transport colloïdal des polluants, et une expérience en conditions non saturées. Tout d'abord, le montage expérimental ainsi que la démarche d'étude sont présentés. Ensuite, les résultats des différentes expériences sont analysés et comparés.

2 Démarche d'étude expérimentale du transport des HAP et des métaux à l'échelle du laboratoire

2.1 Montage expérimental

Le montage expérimental utilisé pour la lixiviation des HAP et des métaux en régime permanent sur la terre THo, en conditions saturées et non saturées est présenté Figure IV.1 (Totsche et Scheibke, 1999). Il est commercialisé par la société allemande emc (Environmental Measurement and Consult) et permet la conduite d'expériences de lixiviation sur des milieux poreux à une teneur en eau constante et contrôlée, en régime d'écoulement permanent.

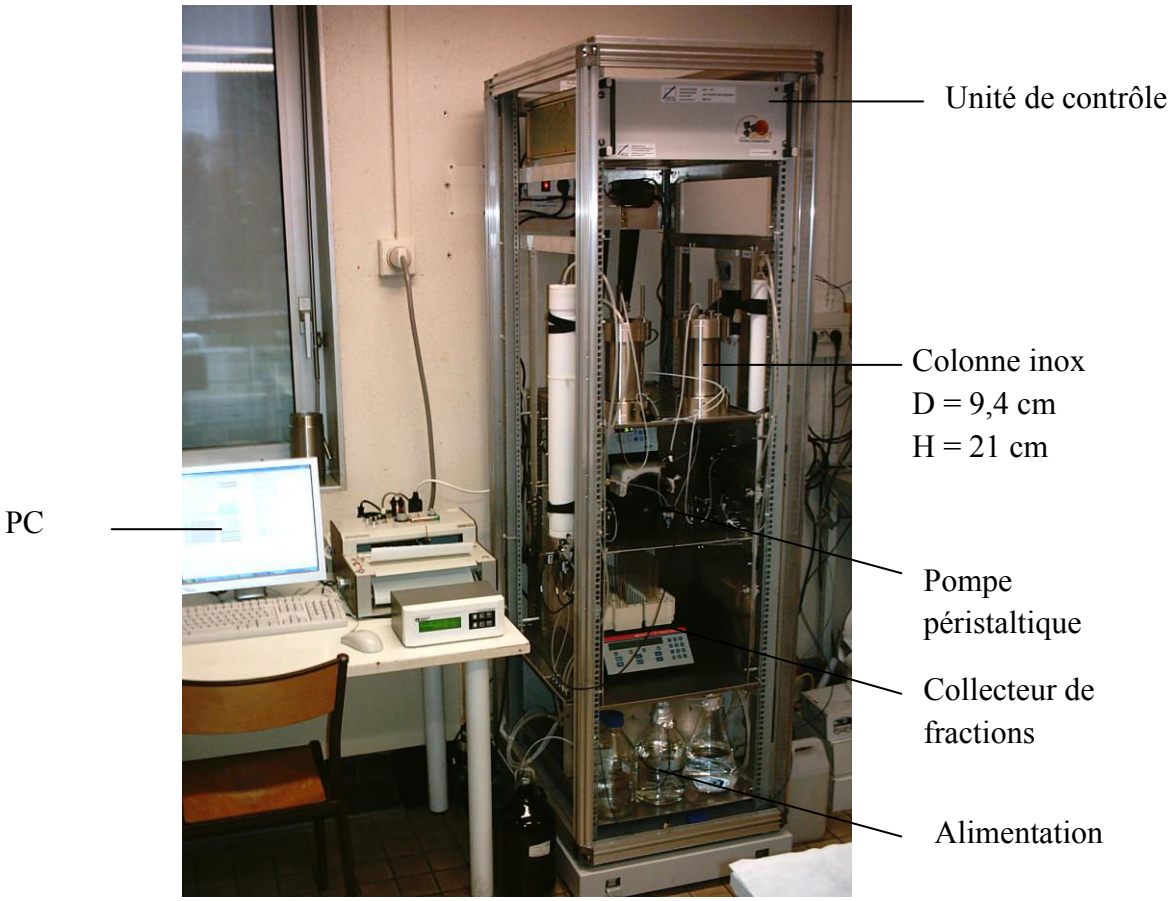


Figure IV.1 : Montage expérimental utilisé pour la lixiviation des HAP et des métaux en régime permanent

La colonne en inox (diamètre 9,4 cm, hauteur 21 cm), dans laquelle est placée la terre, est alimentée par une pompe péristaltique multicanaux (Ismatec). Le dispositif est équipé d'un collecteur de fractions (Spectra/Chrom) permettant la récupération des solutions de percolation à un temps donné en vue de leur analyse ultérieure. Le tout est piloté par ordinateur : un logiciel gère le fonctionnement, la commande des différents appareils, et l'ouverture et la fermeture des différentes vannes. Un conductimètre (Pharmacia) placé en sortie de colonne permet la mesure de la conductivité des solutions en continu.

Les colonnes ont été remplies manuellement en introduisant la terre par couches successives de même masse, et en effectuant à chaque fois des mouvements horizontaux avec la colonne, permettant d'obtenir un remplissage homogène.

Préalablement à toute expérience effectuée à 22 ± 2 °C, la colonne de terre a été saturée de bas en haut avec une solution de $Ca(NO_3)_2$ 2 mM, à un débit de 0,2 mL min^{-1}. La saturation s'est effectuée à un débit très faible afin d'éviter la création de chemins préférentiels et la présence d'air entre les agrégats de terre, permettant ainsi de saturer totalement la colonne.

Toutes les solutions ont de plus été préparées à l'aide d'eau ultra pure dégazée. En sortie de colonne (*i.e.* en haut de la colonne en conditions saturées et en bas de la colonne en conditions non saturées) des frittés en inox de différentes porosités ont été placés. Les colonnes ont été pesées avant et après saturation afin de déterminer la masse d'eau qu'elles contenaient.

En conditions saturées, l'expérience a été démarrée dès la fin de la saturation de la colonne, à un débit constant. La percolation s'est effectuée de bas en haut de la colonne, permettant ainsi de garder une saturation totale de la colonne pendant toute la durée de l'expérience. Le filtre en inox placée en tête de colonne était de porosité 0,5 ou 140 µm.

En conditions non saturées, le sens d'alimentation de la colonne est inversé juste après sa saturation complète, la percolation s'effectuant ainsi de haut en bas. La succion à une dépression constante est également démarrée à l'aide d'une pompe à vide à membrane (KNF) permettant de maintenir une dépression constante dans un réservoir de 5 L. Elle est appliquée en bas de colonne au niveau du fritté en inox, par l'intermédiaire d'une cellule spécifique. Dans ce cas, la colonne est équipée d'un système d'alimentation goutte à goutte et la membrane poreuse en inox placée en bas de colonne est de porosité 0,5 µm.

2.2 Transport des HAP[1] et des métaux en colonne de laboratoire

L'objectif de ces expériences était d'évaluer la part de transport colloïdal des HAP et des métaux et de comparer les manipulations effectuées en conditions saturées et non saturées, afin d'avoir un premier aperçu des comportements des polluants attendu en lysimètre de terrain.

Trois expériences en régime permanent ont été réalisées avec ce montage, avec une terre fraîche dans chaque cas :

- expérience en **conditions saturées**, filtre en inox de porosité **140 µm** (expérience S1),
- expérience en **conditions saturées**, filtre en inox de porosité **0,5 µm** (expérience S2),
- expérience en **conditions non saturées**, filtre en inox de porosité **0,5 µm** (expérience NS).

Les colonnes ont été alimentées en continu avec une solution de $Ca(NO_3)_2$ 2 mM et un traçage a été réalisé sur chaque colonne en fin d'expérience afin d'en vérifier le volume poreux et la qualité de remplissage, comme décrit au Chapitre III4.2. Un exemple de courbe de DTS obtenue en conditions saturées, avec un filtre de porosité 140 µm, est présenté en Annexe IV.1 et les volumes d'eau contenus dans la colonne dans le Tableau IV.1.

[1] Les expériences relatves à la lixiviation des HAP ont été réalisées avec V. Gujisaite (Gujisaite, 2008).

Deux fractions de 250 mL ont été collectées par volume poreux de liquide lixivié, et les traitements suivants ont été appliqués (Chapitre II) :

- mesure du pH (pH-mètre PHM 210 Radiometer Analytical),
- dosage du Carbone Organique Total (COT),
- extraction et dosage des HAP,
- dosage des cations et anions majeurs,
- dosage du zinc et du plomb, après traitement dissous (D) et particulaire (P).

En conditions non saturées, le régime permanent, à savoir un débit de sortie constant égal au débit d'entrée, a été atteint très rapidement (au bout de 4 h environ, soit à partir de la quatrième collecte). La dépression à appliquer en pied de colonne a été déterminée par la courbe h(θ) et le débit à utiliser dans ce cas a été obtenu par la courbe présentant la variation de la conductivité hydraulique en fonction de la teneur en eau : à chaque teneur en eau θ du milieu poreux correspond une conductivité hydraulique K. Grace à la loi de Darcy en milieu non saturé, le débit à utiliser est calculé selon :

$$Q = K(\theta)\frac{\partial H}{\partial z} \qquad \textit{Équation IV.1}$$

Dans le cas d'un profil de teneur en eau uniforme, le rapport $\frac{\partial H}{\partial z}$ est voisin de 1.

La conductivité hydraulique à différents degrés de saturation et donc pour différentes succions étant très difficile à mesurer expérimentalement, sa variation a été estimée à l'aide du code de calcul RETC (van Genuchten *et al.*, 1991) à partir de la courbe de rétention d'eau et de la conductivité hydraulique à saturation en utilisant la relation de Brooks et Corey (Brooks et Corey, 1964 ; voir Chapitre I2.4.3). La courbe présentant la conductivité hydraulique en fonction de la dépression h est présentée en Annexe IV.2.

Les conditions expérimentales de ces trois expériences sont résumées dans le Tableau IV.1. Le fait que la masse de terre ait été la même pour chaque colonne montre que son remplissage était répétable. Le volume poreux mesuré légèrement plus petit dans le premier cas que dans le deuxième pourrait indiquer la présence de plus de particules fines. Néanmoins, la différence n'est pas significative (5 %).

V_p correspond au volume poreux de la colonne, donc au volume de « vide » et V_0 correspond au volume d'eau contenu dans la colonne. V_p a été pris égal à V_0 déterminé par DTS en conditions saturées, et pour l'expérience en conditions non saturées, il a été déterminé par pesée de la colonne utilisée, juste après sa saturation. Le volume d'eau contenu dans la colonne en conditions non saturées était très proche de la saturation (704 mL contre 759 mL respectivement). La dépression était de 31 ± 1 cm d'eau ; un régime permanent stable n'a pas pu être obtenu avec une succion plus forte.

Les écarts entre les volumes d'eau obtenus par pesée et par DTS sont très faibles (entre 2 et 3%). Ceci montre que lors des expériences de DTS, tout le volume d'eau a participé à l'écoulement, indiquant l'absence de chemins préférentiels ou de zones mortes.

Tableau IV.1 : Conditions opératoires utilisées lors de la lixiviation des HAP et des métaux en régime permanent

	Saturé 140 µm (expérience S1)	**Saturé 0,5 µm (expérience S2)**	**Non saturé (expérience NS)**
Q (mL min^{-1})	3,4 ± 0,1	3,1 ± 0,1	2,9 ± 0,1
V_p (mL)	**685**	**724**	**759**
V_0 par DTS (mL)	**685**	**724**	**704**
V_0 par pesée (mL)	665	710	690
Ecart V_0 pesée / V_0 DTS	3%	2%	2%
m_{terre} (g)	1836	1832	1834
ρ_{app} (g cm^{-3})	1,26	1,26	1,26

ρ_{app} correspond à la masse volumique apparente, à savoir le rapport de la masse de terre contenue dans la colonne par le volume de celle-ci. Elle est la même dans les trois cas, indiquant encore une fois un remplissage répétable.

2.3 Représentation des résultats

Les trois expériences réalisées ont permis de tracer des courbes de percée des différents composés étudiés. Elles présentent leur concentration en solution en sortie de colonne dans les collectes en fonction du volume relatif $\frac{V}{V_0}$ (adimensionnel), correspondant au volume élué V au cours du temps divisé par le volume total d'eau contenue dans la colonne V_0. Les masses de HAP et de métaux lixiviées ont été calculées par la méthode des trapèzes appliquée point par point sur les courbes expérimentales.

3 Lixiviation des HAP et des métaux en conditions saturées

Les deux expériences réalisées en conditions saturées ont donc été conduites avec une membrane poreuse placée en sortie de colonne, de deux porosités différentes (0,5 et 140 µm) afin d'évaluer la part de transport colloïdal et/ou particulaire des contaminants.

3.1 Transport des HAP en conditions saturées

La Figure IV.2 présente l'évolution des concentrations totales des 16 HAP US EPA dans les collectes pour les expériences en conditions saturées, avec un filtre en inox de porosité 140 et 0,5 µm. Lors de ces expériences en conditions saturées, le pH des solutions est resté constant autour de 7,5. Ce pH inférieur à celui de la terre dans l'eau (8,8) s'explique par un relargage de matière organique au cours des expériences (Totsche *et al.*, 2006).

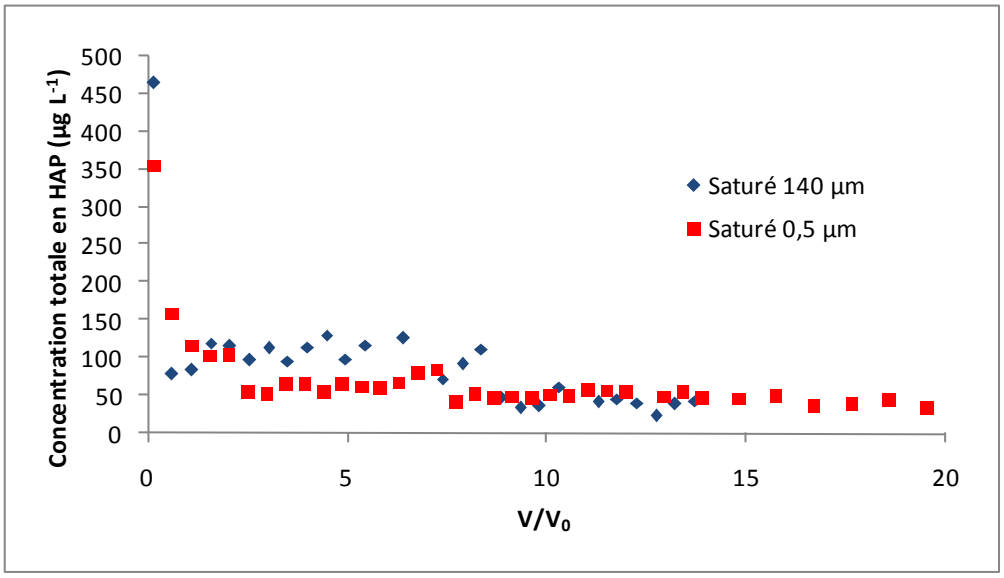


Figure IV.2 : Concentrations totales des 16 HAP US EPA en sortie de colonne, en conditions saturées

Les courbes de percée des HAP (Figure IV.2) en conditions saturées présentent toutes deux la même allure. Tout d'abord, on observe une décroissance rapide de la concentration sur les deux premiers volumes poreux percolés (appelée aussi « first flush » dans la littérature). Elle atteint ensuite un palier et reste constante jusqu'à la fin de l'expérience. Le fait que les concentrations des deux premières collectes étaient plus élevées s'explique par la méthode de saturation de la colonne : en effet, elle a été saturée à un débit très faible (0,2 mL min^{-1}) pendant 2 jours et demi. Ainsi, le temps de contact entre le sol et la solution qui sort de la colonne lors des deux premières collectes (premier volume poreux) a été beaucoup plus élevé que pour les solutions suivantes qui ont traversé la colonne à un débit de 3,1 et 3,4 mL min^{-1} (environ 60 h pour la saturation et 3,5 h pour l'expérience). Ceci a donc permis une désorption plus importante des HAP. En effet, il a été montré que la désorption des HAP lors d'expériences en colonne était limitée par la diffusion au sein des particules de sol et que le

relargage des HAP d'une terre polluée en conditions saturées dépendait principalement du temps de contact entre la solution et la terre (Wehrer et Totsche, 2005 ; Totsche *et al.*, 2006). Cette limitation est de plus bien illustrée par le palier atteint par la concentration en HAP pour la suite des expériences, comme observé également par Benhabib (Benhabib, 2005).

Les concentrations totales en HAP pour les deux expériences sont du même ordre de grandeur, excepté pour la première collecte, pour laquelle la concentration est plus élevée avec le filtre de porosité 140 µm. *A priori*, moins de HAP seraient relargués avec un filtre de porosité 0,5 µm ce qui indiquerait un transport colloïdal et/ou particulaire des HAP mais cette hypothèse sera examinée plus finement et analysée au regard des masses de HAP lixiviées et du comportement de chaque HAP pris séparément.

En examinant les courbes de percée des 16 HAP US EPA (Annexe IV.3), il vient plusieurs observations :

- dans les deux cas, le naphtalène et l'acénaphtylène n'ont pas été détectés dans les collectes. Ils correspondent aux HAP les plus légers qui sont également les plus volatils et sont présents en très faible quantité dans la terre par rapports aux autres (respectivement 59 et 78 mg kg^{-1}). La combinaison de ces deux facteurs pourrait donc expliquer leur absence des collectes,

- le benzo(k)fluoranthène n'a pas été détecté non plus. Il représente néanmoins 16 % du total de HAP présents dans la terre, mais fait partie de ceux dont la solubilité dans l'eau est la plus faible.

L'examen des courbes présentant la concentration en chaque HAP ainsi que leur concentration rapportée à leur solubilité dans l'eau à 20 °C (Annexe IV.3) montre que dans les deux cas, ils peuvent être divisés en deux groupes au regard de leur mode de transport :

- **Les HAP les plus légers** (de l'acénaphtène au pyrène) : ce sont les HAP à trois cycles, sauf le fluoranthène et le pyrène qui en comportent 4. Parmi ceux-ci, on distingue d'une part l'acénaphtène et l'anthracène dont les concentrations sont constantes tout au long des expériences et d'autre part le phénanthrène, le fluoranthène et le pyrène pour lesquels les courbes de percée ont la même allure que celle observée pour le total des HAP, à savoir une forte décroissance de la concentration en début d'expérience et l'atteinte d'un palier (qui peut être nul ou proche de zéro), avec néanmoins quelques points hauts pour le phénanthrène entre 7,5 et 8,5 volumes poreux percolés dans le cas de l'expérience avec la membrane en inox de porosité 140 µm. Le fluorène a le même comportement que le premier sous groupe avec un filtre de 140 µm mais avec le filtre de porosité 0,5 µm, son comportement s'apparente à celui du deuxième sous-groupe. **Dans les deux cas, ils sont transportés à une concentration inférieure à leur solubilité dans l'eau, donc sous forme dissoute.**

- **Les HAP les plus lourds** (du chrysène à l'indéno(1,2,3-cd)pyrène) : ils sont présents uniquement dans la première collecte. Notons de plus que le benzo(b)fluoranthène et le dibenzo(a,h)anthracène n'ont pas été détectés dans les collectes lors de l'expérience avec un filtre en inox de porosité 0,5 µm.

  Ils s'y trouvent à une concentration très supérieure à leur solubilité dans l'eau, ce qui prouve qu'ils sont transportés sous forme colloïdale ou associés à d'autres composés organiques. Néanmoins, dans le cas de l'expérience avec le fritté de porosité 140 µm le benzo(a)anthracène et le chrysène ont un comportement intermédiaire entre ces deux groupes de HAP. En effet, ils ont été détectés dans les collectes pendant 5 volumes poreux. Ils sont présents dans la première collecte à une concentration supérieure à leur solubilité dans l'eau, donc transportés sous forme particulaire, alors que leur concentration ne dépasse pas leur solubilité dans l'eau dans les autres collectes, montrant un transport sous forme dissoute.

Cette tendance est conforme à ce qui a été observé par Benhabib au cours d'expériences en petite colonne de laboratoire (23,5 cm de haut et 2,54 cm de diamètre) sur une terre polluée de même origine (Benhabib, 2005). D'autres auteurs ont également montré que les HAP n'étaient pas uniquement transportés sous forme dissoute, mais migraient également en association avec d'autres particules de tailles différentes (Totsche *et al.*, 2006). Ainsi, ils ont démontré que les particules de taille comprise entre 0,7 et 200 µm étaient relarguées pendant toute la phase de sortie des HAP (first flush et étape limitée par la diffusion), alors que les particules de taille inférieure à 0,7 µm étaient uniquement relarguées lors de l'étape limitée par la diffusion. Puisque les HAP lourds migrant sous forme colloïdale ne sont présents que dans la première collecte au cours de notre expérience, ceci montre qu'ils sont majoritairement associés à des particules de taille supérieure à 0,7 µm d'après les conclusions de Totsche.

Le Tableau IV.2 présente les bilans de matière pour les HAP lors des expériences S1 et S2. La comparaison de ces quantités pour les deux expériences en conditions saturées, a été effectuée sur 9 700 mL de solution percolée soit 14 et 13,4 V_0 pour l'expérience avec le filtre de porosité 140 µm et le filtre de porosité 0,5 µm respectivement.

Pour les HAP les plus légers, le pourcentage de masse éluée par rapport à ce qui était contenu dans la terre est plus élevé que pour les HAP les plus lourds (10 fois et 100 fois pour les expériences avec le filtre de porosité 140 µm et 0,5 µm respectivement).

La proportion de HAP lixiviée est très faible (en moyenne 0,015 % du total) et du même ordre de grandeur que ce qu'avait obtenu Benhabib, à savoir 0,023% (Benhabib, 2005). En revanche, les HAP lixiviés n'étaient pas les mêmes puisqu'il avait observé une proportion

similaire de HAP solubles et non solubles lixiviés (0,025% pour les premiers et 0,020% pour les seconds), donc plus de HAP lourds lixiviés. Ceci est probablement dû aux conditions expérimentales différentes : le débit était de 1 mL min^{-1}, la colonne n'avait pas les mêmes dimensions et la solution utilisée pour la lixiviation était une solution de $CaCl_2$ 2 mM. Néanmoins, au vu des faibles concentrations dosées, les masses de HAP lixiviées étaient du même ordre de grandeur que dans notre cas. D'autres auteurs ont également observé une faible proportion de HAP lixiviée lors d'expériences en colonne de laboratoire sur une terre polluée en conditions saturées, à savoir de 0,06 à 0,3 % de HAP relargués et une majorité de légers (Reemtsma et Mehrtens, 1997 ; Enell *et al.*, 2004). La faible disponibilité de ces composés et de plus due à leur séquestration accrue par le vieillissement (Nam *et al.*, 1998 ; Vessigaud, 2007). Néanmoins leurs concentrations sont supérieures aux valeurs imposées dans les eaux destinées à la consommation humaine (Chapitre I4.1.3).

Tableau IV.2 : Bilans de matière en HAP pour les expériences de transport en conditions saturées

HAP	Quantité éluée 140 µm (µg kg^{-1})	Quantité éluée 0,5 µm (µg kg^{-1})	Quantité totale (terre) (mg kg^{-1})	% quantité totale (140 µm)	% quantité totale (0,5 µm)
1. Naph	0	0	59	0	0
2. Acy	0	0	78	0	0
3. Ace	65	76	53	0,12	0,14
4. Flu	108	23	41	0,23	0,06
5. Phe	51	49	279	0,02	0,02
6. Ant	34	30	382	0,01	0,01
7. Fla	99	106	602	0,02	0,02
8. Pyr	64	97	1240	0,01	0,01
Total 1 à 8	**422**	**380**	**2734**	**0,015**	**0,014**
9+10. BaA +Chry	19	3	1259	0,001	0,0003
11. BbF	3	0	358	0,001	0
12. BkF	0	0	1108	0	0
13. BaP	2	2	517	0,0004	0,0003
14. DahA	2	0	406	0,0005	0
15. BghiP	1	0	165	0,001	0,0003
16. IcdP	2	1	242	0,001	0,0002
Total 9 à 16	**30**	**6**	**4055**	**0,001**	**0,0001**
Total	**452**	**386**	**6789**	**0,016**	**0,014**

Lors de l'expérience S2, la quantité totale lixiviée des 8 HAP les plus légers est 10 % inférieure à celle correspondant à l'expérience S1, ce qui ne représente pas une différence significative. Ainsi, le pourcentage de HAP élué par rapport à ce qui est présent dans la terre est le même dans les deux cas pour les 8 HAP les plus légers. Ceci confirme le fait qu'ils sont transportés sous forme dissoute, puisqu'une filtration différente n'a aucune influence sur leur

migration. La quantité de fluorène lixiviée est nettement inférieure dans le cas de l'expérience S2, ce qui est contradictoire puisqu'il est transporté dans les deux cas à une concentration très inférieure à sa solubilité dans l'eau donc sous forme dissoute, et ne devrait donc pas être piégé par le filtre. Cette différence serait donc plutôt attribuée à l'hétérogénéité de la terre.

En revanche, 5 fois moins de HAP de poids moléculaire élevé sont lixiviés lors de l'expérience S2. Ceci montre bien qu'ils sont transportés sous forme colloïdale ou associés à des composés organiques, de taille supérieure à 0,5 µm. Ce résultat reste significatif puisque les concentrations étaient 15 fois supérieures à la limite de quantification de l'HPLC.

3.2 Transport des métaux en conditions saturées

3.2.1 Transport du zinc

Lors des expériences S1 et S2, la concentration en zinc dans les collectes n'a pas montré d'évolution caractéristique. En effet, elle est restée constante, principalement à des valeurs inférieures à 10 µg L^{-1} (0,15 µmol L^{-1}) pour les traitements dissous et particulaire, à l'exception de quelques points hauts pour les expériences S1 et S2 après traitement particulaire, résultant vraisemblablement de contaminations des échantillons lors de leur filtration. La Figure IV.3 présente les courbes de percée du zinc pour les expériences S1, S2 et une comparaison de ces courbes de percée.

Ainsi, contrairement aux HAP, il ne semble pas y avoir d'épuisement du zinc au cours de cette expérience, ce qui montre que le zinc provenait d'une « source ». Le « réservoir » de zinc, tel que le zinc échangeable et la dissolution des précipités de zinc comme les sulfates et les carbonates de zinc, n'a pas été épuisé au cours de cette expérience, résultant ainsi en une concentration constante en zinc en sortie de colonne. Notons que le relargage du zinc ne peut pas être attribué à la dissolution d'un seul précipité, comme souligné par Lassabatere lors d'expériences de fixation du zinc en colonne, sur un dépôt fluvio-glaciaire de pH 8,65 (Lassabatere *et al.*, 2007). Ce comportement a également été observé par Voegelin lors d'expériences de lixiviation sur une terre polluée par des métaux, en colonne, en conditions saturées (Zn : 700 mg kg^{-1} ; pH 6,9) avec une solution de chlorure de calcium (Voegelin *et al.*, 2003a). Les concentrations de zinc étaient de plus du même ordre de grandeur que celles observées ici, à savoir autour de 35 µg L^{-1}, ce qui indique que le zinc provenait du même type de « source », à savoir du zinc échangeable et des carbonates et sulfates de zinc.

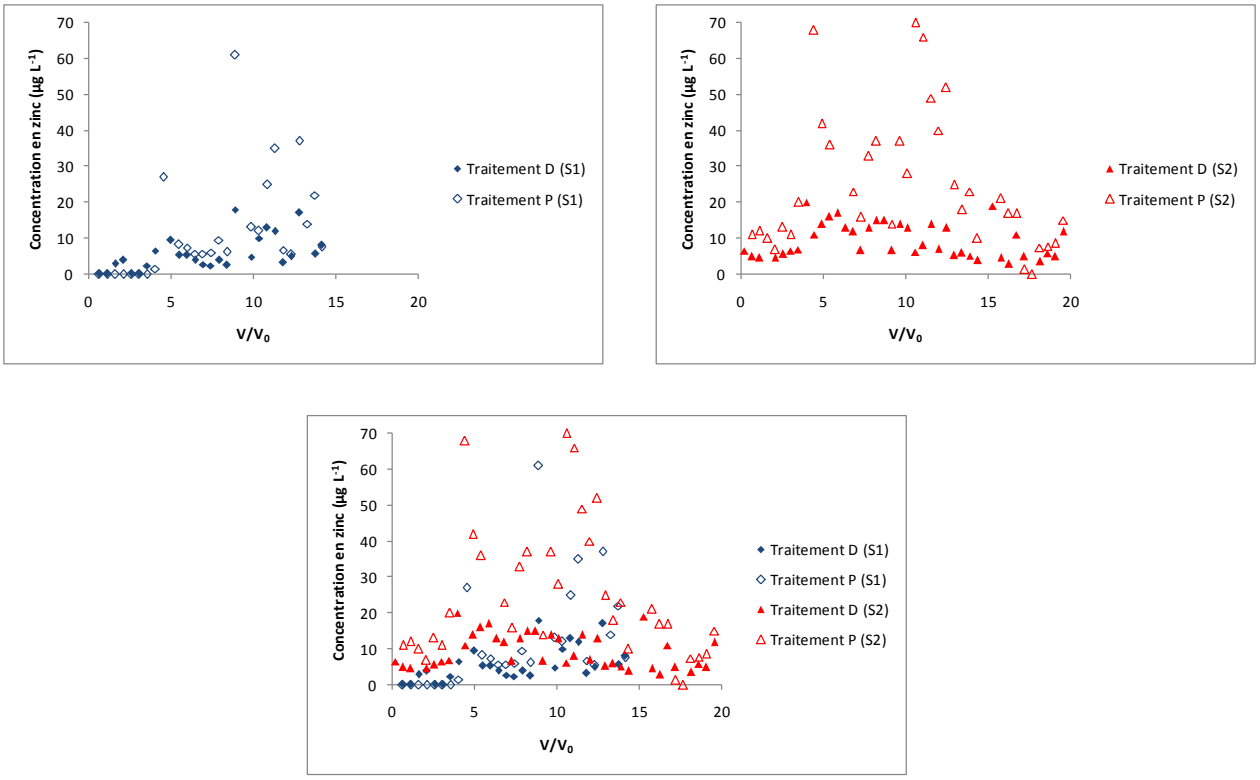


Figure IV.3 : Courbes de percée du zinc lors des expériences en conditions saturées

De plus, les concentrations en zinc sont du même ordre de grandeur pour les traitements D et P, à l'exception de quelques points hauts pour les traitements P provenant vraissemblablement d'une contamination des solutions lors des filtrations. Ceci prouve que la plupart du zinc transporté lors de cette expérience a migré sous forme dissoute en solution. Ces concentrations sont par ailleurs inférieures aux valeurs guides pour les eaux de consommation pour la CEE, à savoir 100 µg L^{-1} (Makepeace *et al.*, 1995).

Les masses de zinc lixiviées étaient très faibles comparativement à ce qui était présent dans la terre (Tableau IV.3). Tout comme pour les HAP, leur séquestration est favorisée par l'âge de la pollution (McBride *et al.*, 1997 ; Jalali et Khanlari, 2008).

Tableau IV.3 : Comparaison des masses de zinc lixiviées lors des expériences en conditions saturées

	Concentration en Zn dans la terre (µg kg^{-1})	Quantité lixiviée (traitement D) (µg kg^{-1})	% lixivié D	Quantité lixiviée (traitement P) (µg kg^{-1})	% lixivié P
S1	362 000	31	0,009	61	0,017
S2	362 000	54	0,015	185	0,051

Les masses de zinc lixiviées étaient du même ordre de grandeur pour le traitement D lors des deux expériences. Pour le traitement P, la masse lixiviée était environ 3 fois plus élevée que pour le traitement D lors de l'expérience S2, mais encore du même ordre de grandeur. Cette variation est plutôt attribuée à l'hétérogénéité de la pollution dans la terre.

3.2.2 Transport du plomb

Lors de l'expérience S1, le plomb n'a été détecté que dans la première collecte, à des concentrations de 8 et 12 µg L^{-1} pour les traitements D et P respectivement. Elles étaient ensuite inférieures à la limite de quantification de l'appareil (1 µg L^{-1}). Pour l'expérience S2, la concentration en plomb était inférieure à cette valeur tout au long de l'expérience. Cette observation confirme le fait que le plomb a une très forte affinité pour la matrice solide (Igloria *et al.*, 1996b). De plus, lorsque le pH est supérieur à 6 (ce qui est le cas ici), le plomb est fortement sorbé sur les argiles et les surfaces minérales (Newman *et al.*, 1993). Les concentrations mesurées ici sont inférieures aux valeurs guides pour les eaux de consommation, à savoir 10 µg L^{-1} (France, CEE et OMS).

Les métaux n'ont pas tous la même affinité pour les sites de sorption du sol, et certains auteurs ont montré que le plomb était beaucoup plus fortement lié que le zinc, ce qui pourrait expliquer pourquoi le zinc a été lixivié lors de ces expériences et pas le plomb (Saha *et al.*, 2002, Voegelin *et al.*, 2003a, Zhang *et al.*, 2005). Nous avons également mis en évidence au Chapitre III que la fixation du plomb était plus importante que celle du zinc sur la terre non polluée.

Le fait que le plomb ait été détecté dans la première collecte de l'expérience S1 mais pas pour l'expérience S2 montre qu'il a dans ce cas été mobilisé sous forme colloïdale et/ou particulaire lors de la saturation de la colonne, confirmant les observations de plusieurs auteurs (Grolimund *et al.*, 1996 ; Karathanasis, 2000).

3.3 Evolution des concentrations en cations et anions majeurs

3.3.1 Cations majeurs

La Figure IV.4 présente l'évolution des concentrations en cations majeurs (Ca^{2+}, K^{+}, Mg^{2+}, Na^{+}) dans les collectes lors des expériences en conditions saturées.

Dans les deux cas, toutes les courbes de percée des cations majeurs présentent la même allure, à savoir une forte décroissance des concentrations sur les 5 premiers volumes poreux percolés, que l'on interprète comme le lessivage des sels solubles cristallisés en surface des agrégats et la dissolution de minéraux tels que le gypse. Ensuite une décroissance moindre est observée jusqu'à la fin de l'expérience, montrant un épuisement des cations disponibles.

Même si le sel de fond utilisé pour la lixiviation contient du calcium à une concentration de 4 meq L^{-1} (2 mM), on remarque que l'ordre d'abondance des cations est le suivant :

$$Ca^{2+}>Mg^{2+}>K^{+}>Na^{+}$$

Ces résultats sont conformes à ce qu'avait observé Benhabib, lors de la lixiviation des HAP sur cette même terre, en conditions saturées, en petite colonne de laboratoire (hauteur 23,5 cm, diamètre 2,54 cm) (Benhabib, 2005).

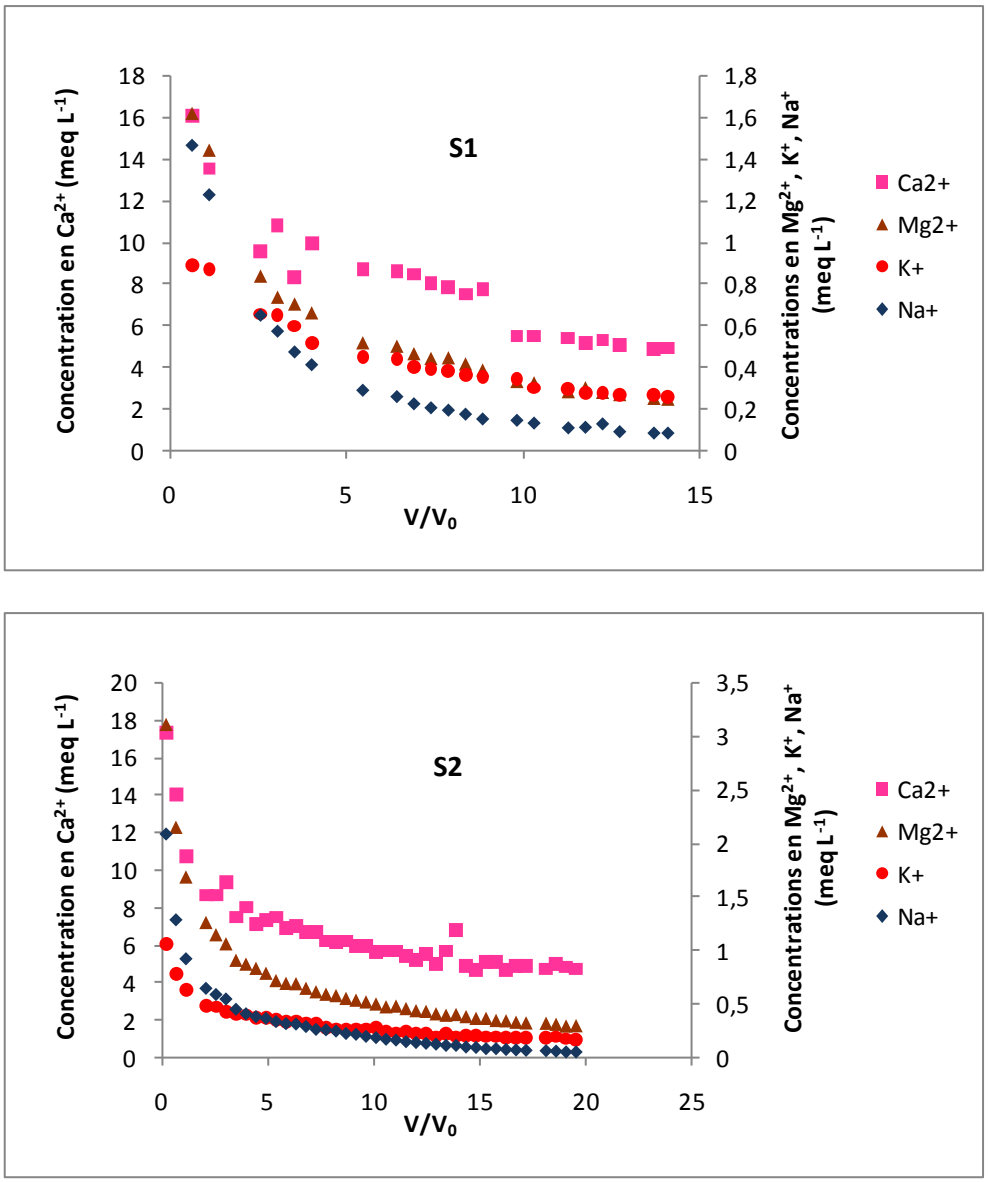


Figure IV.4 : Courbes de percée des cations majeurs lors des expériences en conditions saturées

3.3.2 Anions majeurs

La Figure IV.5 présente l'évolution des concentrations en anions majeurs dans les collectes, en conditions saturées.

Pour les deux expériences, le comportement des sulfates est identique à celui des cations majeurs, à savoir une forte décroissance de leur concentration sur 5 volumes poreux, puis une décroissance plus légère pendant le reste de l'expérience, ce qui pourrait être dû ici encore au lessivage des sels solubles cristallisés en surface des agrégats. La concentration en nitrates diminue quant à elle sur les 5 premiers volumes poreux, pour rester constante et égale à la concentration en nitrates de la solution d'alimentation jusqu'à la fin de l'expérience, à savoir 4 meq L^{-1}.

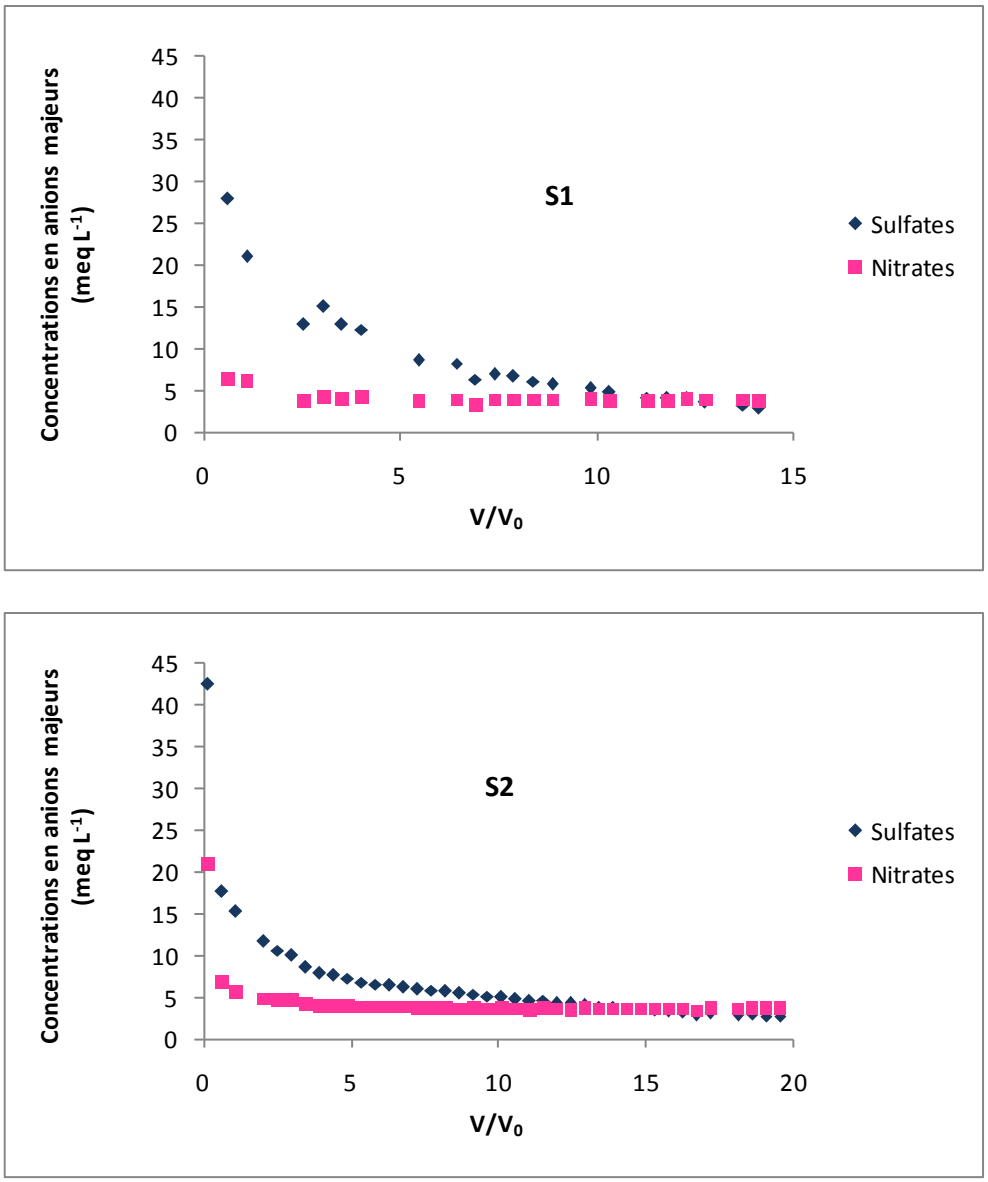


Figure IV.5 : Courbes de percée des anions majeurs lors des expériences en conditions saturées

Les concentrations sont de plus du même ordre de grandeur pour les deux expériences (pour l'expérience S1, les concentrations en anions majeurs n'ont pas pu être dosées dans la première collecte, expliquant le fait qu'une première valeur élevée de concentration ne s'y retrouve pas comme pour l'expérience S2).

4 Lixiviation des HAP et des métaux en conditions non saturées

Cette expérience en conditions non saturées a été réalisée avec un filtre en inox de porosité 0,5 µm placé en sortie de colonne (expérience NS). Son intérêt est double : d'une part, elle permettra de comparer le transport de HAP et de métaux en conditions saturées et non saturées, à l'échelle du laboratoire, en régime d'écoulement permanent. D'autre part, cette expérience sera considérée comme un préliminaire aux expériences à l'échelle du terrain, puisque dans ce cas, le sol est non saturé.

4.1 Transport des HAP en conditions non saturées

La Figure IV.6 présente l'évolution des concentrations totales en HAP lors de l'expérience en conditions non saturées. Tout comme en conditions saturées, le pH est resté constant tout au long de l'expérience autour de 7,6 (contre 8,8 pour la terre dans l'eau), indiquant encore une fois un relargage de matière organique (Totsche *et al.*, 2006).

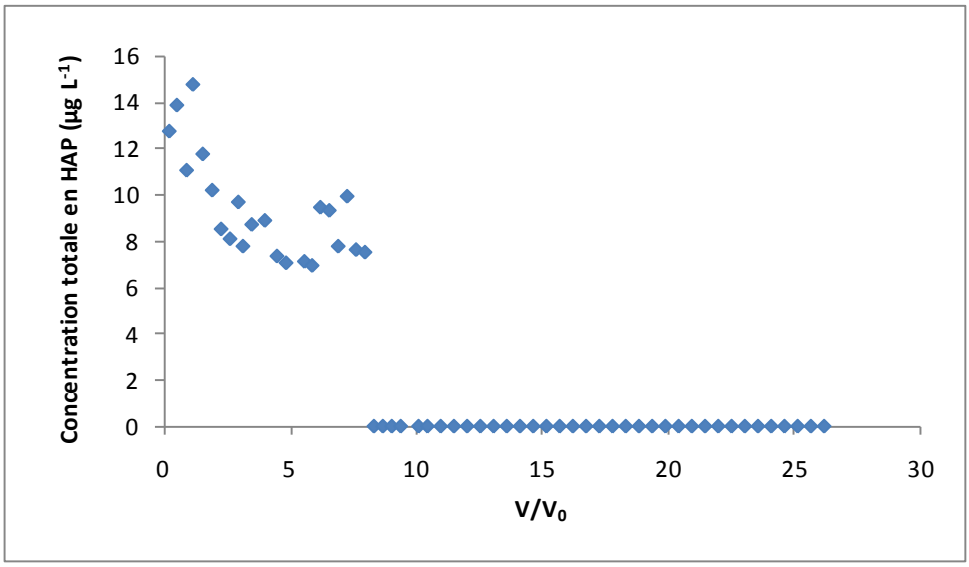


Figure IV.6 : Courbe de percée des 16 HAP US EPA en conditions non saturées

La courbe de percée des HAP en conditions non saturées présente trois parties : tout d'abord, on observe une décroissance rapide de la concentration totale (de 15 à 7 µg L^{-1}), puis un palier autour de 7 µg L^{-1}. Enfin, la concentration totale en HAP chute brutalement en dessous des

limites de quantification et détection de l'HPLC après 8 V_0 percolés, (les points correspondants sur la Figure IV.6 ont été placés à une valeur nulle). La Figure IV.7 présente une comparaison des concentrations totales en HAP entre les expériences en conditions saturées et non saturées. Celles-ci sont très supérieures dans le cas de l'expérience en conditions saturées (de l'ordre de 20 fois supérieures en début d'expérience et environ 10 fois supérieures ensuite).

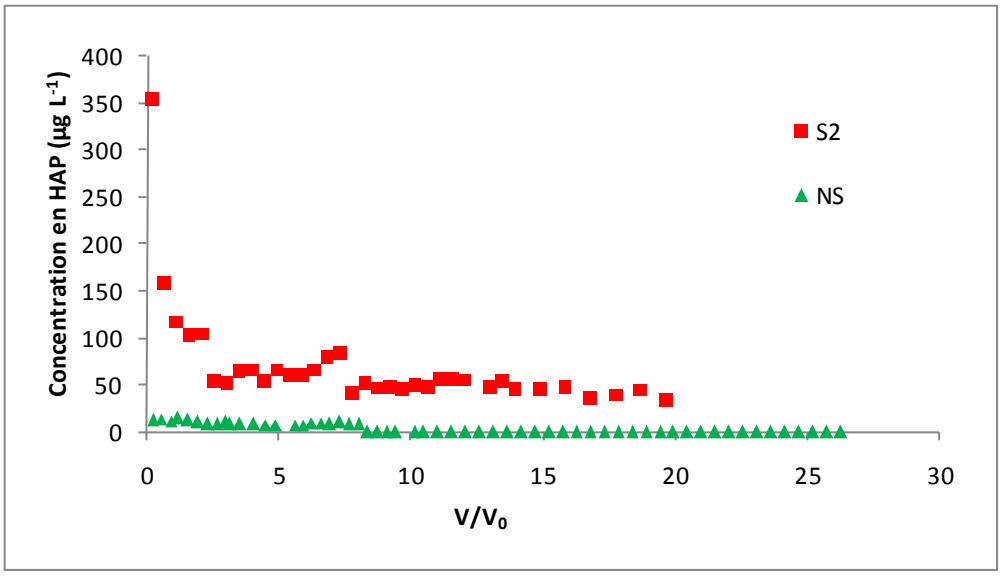


Figure IV.7 : Comparaison des concentrations totales en HAP pour les expériences en conditions saturées et non saturées

Par ailleurs, seul trois HAP ont été détectés dans les collectes : l'acénaphtène, le fluoranthène et le pyrène. Leurs courbes de percée sont présentées en Annexe IV.4. Ces deux derniers correspondent aux HAP légers les plus abondants dans la terre. Ils sont transportés à une concentration inférieure à leur solubilité dans l'eau à 20 °C (0,1 % pour l'acénaphtène, entre 1,5 et 2,5 % pour le fluoranthène et autour de 3 % pour le pyrène), ce qui indique qu'ils sont transportés sous forme dissoute, conformément à ce qui a été montré en conditions saturées. La Figure IV.8 présente la somme des concentrations en acénaphtène, fluoranthène et pyrène en conditions saturées et non saturées. On observe également dans ce cas une différence entre les valeurs de concentrations, qui sont environ dix fois plus élevées en conditions saturées.

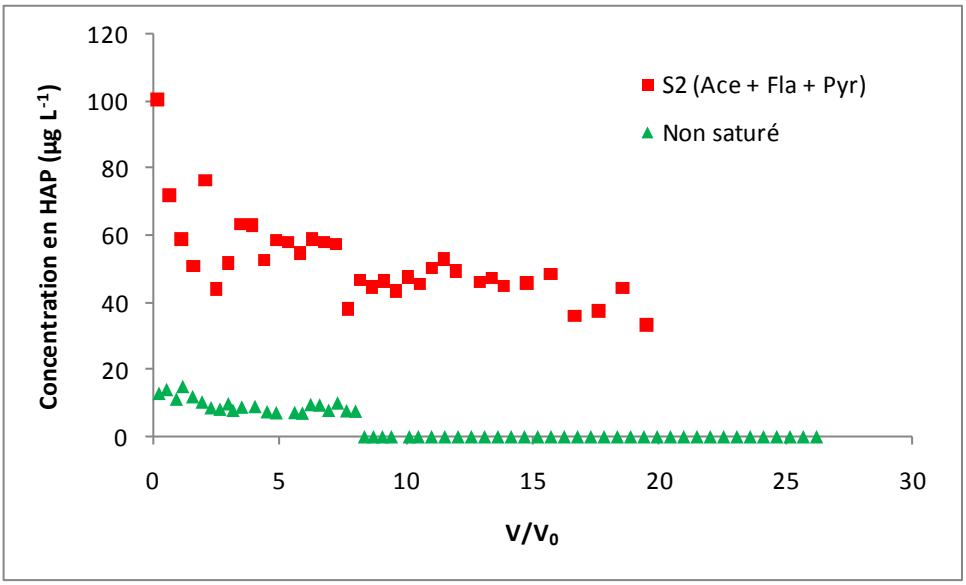


Figure IV.8 : Comparaison de la somme des concentrations en acénaphtène, fluoranthène et pyrène, en conditions saturées et non saturées

De plus, aucun HAP lourd n'a été détecté lors de cette expérience en conditions non saturées. Puisqu'ils sont transportés majoritairement sous forme colloïdale et/ou particulaire, cette observation correspond donc à ce qui était attendu. En effet, la rétention des colloïdes augmente lorsque la teneur en gaz augmente dans le milieu poreux, donc lorsque la teneur en eau diminue (Wan et Wilson, 1994 ; Ouyang *et al.*, 1996), favorisant de ce fait la rétention des HAP les plus lourds. Ceci confirme donc le peu de résultats publiés dans la littérature à ce sujet, à savoir un transport de HAP faible en conditions non saturées, ceux-ci ayant une affinité plus grande pour la matrice solide immobile que pour la phase mobile (Marschner, 1999). Par ailleurs, en conditions non saturées, l'espace poral n'est pas totalement rempli d'eau et la solution ne « visite » pas tous les pores lors de l'écoulement. Ainsi, elle va donc plutôt éviter les zones hydrophobes où se trouvent les HAP, permettant ainsi un passage moindre en solution des molécules organiques.

L'hydrodynamique en conditions non saturées est différente de celle en conditions saturées (Figure IV.9). La teneur en eau diminue, et la géométrie de la phase liquide dans l'espace poral est différente, permettant un mélange moins efficace, et la tortuosité est augmentée. Le mouvement de la solution aura lieu de plus en plus dans les films enveloppant les particules de sol (Toride *et al.*, 2003). Du fait d'une réduction de la surface de contact entre les phases mobile et immobile, et d'une augmentation de la tortuosité, l'échange de soluté entre ces deux phases est de plus en plus difficile, augmentant ainsi le temps nécessaire à cet échange.

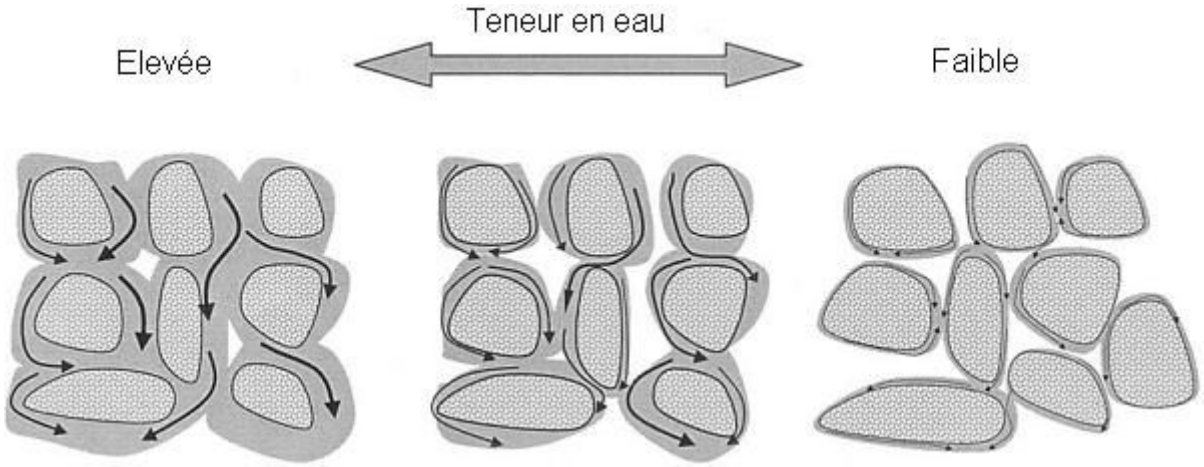


Figure IV.9 : Illustration schématique du mouvement de l'eau à différentes teneurs en eau (d'après Toride et al., 2003)

Ceci explique pourquoi, pour des débits proches, les concentrations en HAP dans les collectes en conditions non saturées sont beaucoup plus faibles qu'en conditions saturées.

Le Tableau IV.4 présente les masses de HAP lixiviées en conditions saturées et non saturées.

Tableau IV.4 : Masses de HAP lixiviées en conditions saturées et non saturées

HAP	Quantité éluée ($\mu g\ kg^{-1}$) Expérience S2	% de la quantité initiale	Quantité éluée ($\mu g\ kg^{-1}$) Expérience NS	% de la quantité initiale
1. Naph	0	0	0	0
2. Acy	0	0	0	0
3. Ace	76	0,14	2	0,004
4. Flu	23	0,06	0	0
5. Phe	49	0,02	0	0
6. Ant	30	0,01	0	0
7. Fla	106	0,02	14	0,002
8. Pyr	97	0,01	12	0,001
Total 1 à 8	**380**	**0,014**	**27**	**0,001**
Total Ace, Fla, Pyr	**279**	**0,015**	**27**	**0,001**
9+10. BaA+Chry	3	0,0003	0	0
11. BbF	0	0	0	0
12. BkF	0	0	0	0
13. BaP	2	0,0003	0	0
14. DahA	0	0	0	0
15. BghiP	0	0,0003	0	0
16. IcdP	1	0,0002	0	0
Total 9 à 15	**6**	**0,0001**	**0**	**0**
Total	**386**	**0,014**	**27**	**0,0004**

Les masses de HAP lixiviées en conditions non saturées sont au total 15 fois moins élevées qu'en conditions saturées. Tout comme en conditions saturées, la proportion de HAP lixiviée est encore une fois très faible devant la concentration de la terre en HAP (0,0004 % du total).

4.2 Transport des métaux en conditions non saturées

4.2.1 Transport du zinc

La concentration en zinc dans les collectes en fonction du volume réduit pour les traitements D et P est présentée Figure IV.10.

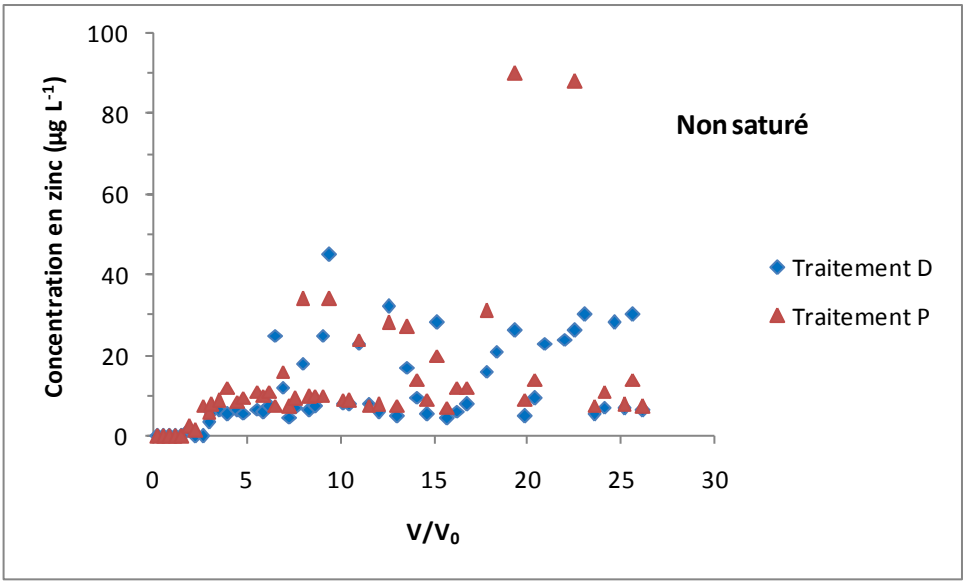


Figure IV.10 : Courbe de percée du zinc en conditions non saturées

Au début de l'expérience, le zinc n'a pas été détecté dans les collectes, et ce pendant 3 V_0 percolés. Ensuite, la sortie du zinc a eu lieu à concentration constante jusqu'à la fin de l'expérience, autour de 10 µg L^{-1} et avec quelques points plus hauts entre 20 et 35 µg L^{-1}. Les deux valeurs autour de 90 µg L^{-1} sont probablement dues à une contamination de l'échantillon lors de sa filtration. Ceci est conforme avec ce qui a été observé en conditions saturées, tant du point de vue du comportement du zinc que des concentrations en sortie de colonne : aucun épuisement du zinc n'a été observé, prouvant que la « source » de zinc (comme le zinc échangeable et la dissolution des précipités de zinc tels que les sulfates et les carbonates de zinc) n'a pas été épuisée au cours de cette expérience. Une sortie du zinc de manière constante a également été observée par Domenech lors d'expériences en colonne en conditions non saturées, sur un mélange de sol majoritairement sableux et de boue contaminée par des métaux (la teneur en zinc du sol était de 9 448 mg kg^{-1}) et le zinc était principalement associé à la fraction soluble dans l'eau (Domenech *et al.*, 2002). Ces auteurs ont de plus montré que cette fraction augmentait en montant dans la colonne, et ont attribué ce phénomène à la

formation par évaporation de sels à la surface (principalement des sulfates de zinc) qui se redissolvent lors d'un écoulement.
Ainsi, une expérience en conditions saturées permet de bien estimer la sortie du zinc en conditions non saturées. Ce résultat confirme de plus les conclusions avancées par Gujisaite lors de l'étude de l'échange calcium/zinc à différents degrés de saturation, dans une gamme de teneur en eau proche de la saturation sur un milieu modèle sable-argile, à savoir un comportement de ces cations non modifié par une diminution de la saturation laissant augurer d'un transport similaire de cations métalliques en conditions saturées et non saturées (Gujisaite, 2008).

Le Tableau IV.5 présente les masses de zinc lixiviées en conditions saturées et non saturées, pour les traitements D et P.

Tableau IV.5 : Masses de zinc lixiviées en conditions saturées et non saturées

	Teneur en zinc dans la terre ($\mu g\ kg^{-1}$)	**Zn D ($\mu g\ kg^{-1}$)**	**% lixivié D**	**Zn P ($\mu g\ kg^{-1}$)**	**% lixivié P**
S2	362 000	54	0,015	185	0,051
NS	362 000	54	0,015	61	0,017

Pour l'expérience en conditions non saturées, les masses de zinc lixiviées sont du même ordre de grandeur pour les traitements D et P, montrant que le zinc était majoritairement transporté sous forme dissoute au cours de cette expérience, confirmant ce qui a été mesuré lors de l'expérience en conditions saturées.

Ici encore, les masses de zinc lixiviées sont très faibles comparées à la quantité présente dans la terre. Cette tendance a également été observée par Alvarez lors de lixiviation d'une terre traitée avec un fertilisant contenant du zinc, qui avait été mélangé à la terre en surface, sur 1,5 cm. Ces expériences ont été réalisées en conditions non saturées et cet auteur a montré que la masse totale de zinc lixiviée était inférieure à 1 % de la masse initiale ajoutée à la terre, à un pH de 6,3 (Alvarez *et al.*, 2001). Il est cependant relativement difficile de comparer ces résultats à d'autres déjà publiés puisque le relargage du zinc dépend fortement des propriétés du sol (Alvarez *et al.*, 2001 ; Mahmood-Ul-Hassan *et al.*, 2008).

Pour le traitement D, on remarque que les masses de zinc lixiviées sont identiques au cours des deux expériences, menées en conditions saturées et non saturées. Elles étaient également du même ordre de grandeur pour les traitements P, la différence étant principalement attribuée à l'hétérogénéité de la pollution dans la terre et au biais introduit lors des filtrations, le zinc

étant présent dans notre environnement. Ceci montre qu'une expérience conduite en conditions saturées peut s'avérer suffisante pour évaluer la quantité de zinc susceptible de sortir de la colonne en conditions non saturées.

4.2.2 Transport du plomb

Le plomb n'a pas été détecté dans les collectes. Elzahabi et Yong ont étudié le transport de métaux dans la zone non saturée et ont montré que la migration du plomb dépendait des paramètres suivants (Elzahabi et Yong, 1997 ; Elzahabi et Yong, 2001) :

- le pH du sol : son augmentation favorise la rétention,
- les carbonates, qui favorisent également la rétention du plomb,
- le degré de saturation, qui favorise la rétention lorsqu'il diminue.

Le plomb n'a également pas été détecté lors de l'expérience en conditions saturées, et la teneur en eau dans la colonne était inférieure dans le cas de l'expérience en conditions non saturées. De plus, le pH et la teneur en carbonates étaient élevés. Tout ceci peut donc expliquer la forte rétention du plomb dans les conditions de l'expérience.

4.3 Evolution des cations et anions majeurs

4.3.1 Cations majeurs

La Figure IV.11 présente l'évolution des concentrations en cations majeurs (Ca^{2+}, K^{+}, Mg^{2+}, Na^{+}) dans les collectes lors des expériences en conditions non saturées.

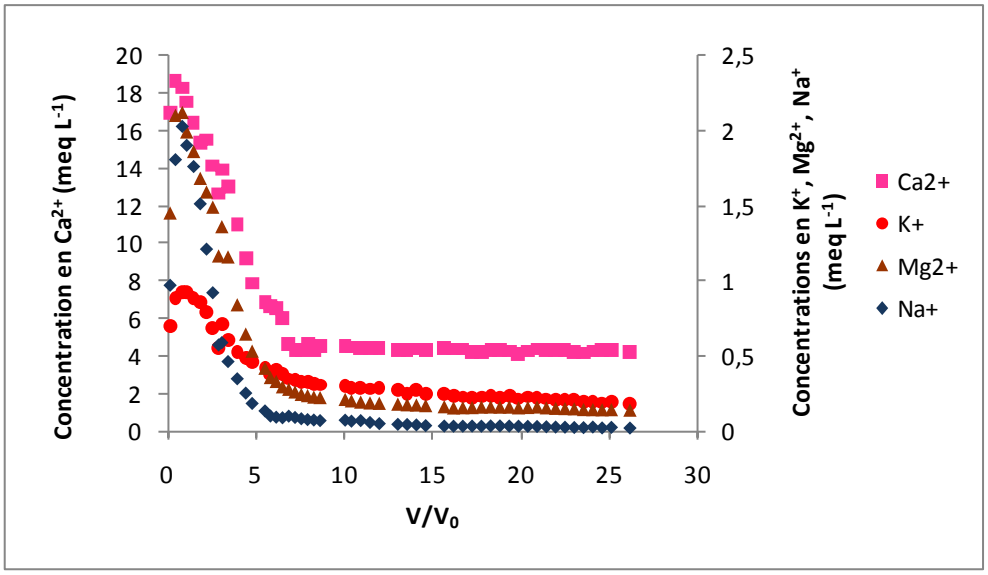


Figure IV.11 : Courbes de percée des cations majeurs lors de l'expérience en conditions non saturées

Les différents cations n'ont ici pas tout à fait le même comportement que lors de l'expérience en conditions saturées. En effet, on observe tout d'abord une augmentation de leur concentration dans les collectes au cours du premier volume poreux lixivié, ce qui correspond à la mise en place du régime permanent. Ensuite, le même comportement qu'en conditions saturées est observé, à savoir une forte décroissance de la concentration sur 5 à 6 volumes poreux, correspondant là encore au lessivage des sels solubles cristallisés en surface des agrégats. Enfin, les concentrations diminuent très légèrement jusqu'à la fin de l'expérience. L'ordre d'abondance des différents cations est légèrement modifié ici, puisque la concentration en magnésium est légèrement inférieure à la concentration en potassium à partir du palier (de l'ordre de 20 %). Ceci n'est néanmoins pas significatif au regard des faibles concentrations de ces deux éléments. Les concentrations des différents cations sont du même ordre de grandeur que lors de l'expérience en conditions saturées.

Ceci montre donc que le transport des cations majeurs de l'eau en conditions non saturées peut être estimé par une expérience en conditions saturées.

4.3.2 Anions majeurs

La Figure IV.12 présente l'évolution des concentrations en anions majeurs dans les collectes, en conditions non saturées.

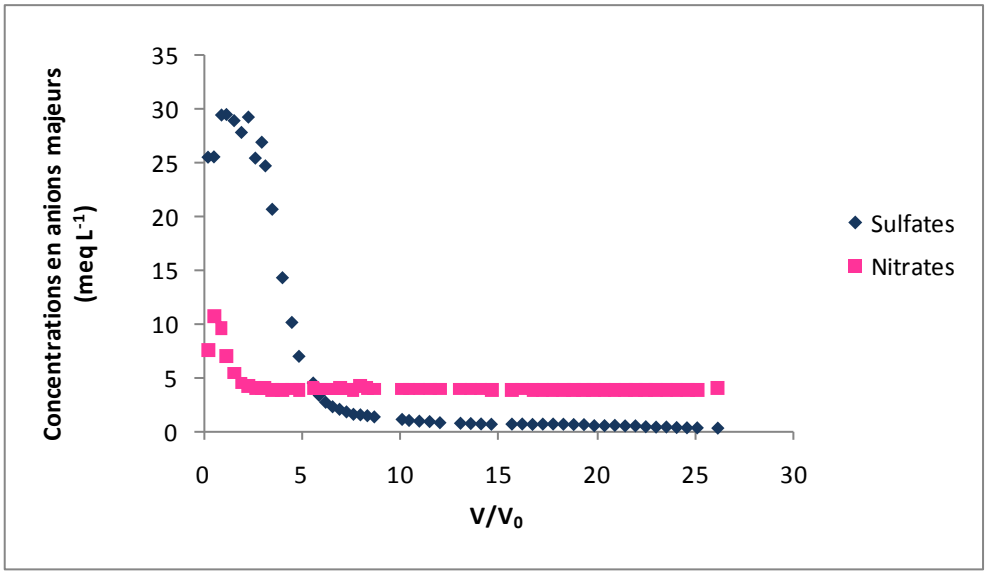


Figure IV.12 : Courbes de percée des anions majeurs lors de l'expérience en conditions non saturées

Le comportement des anions majeurs est identique à celui des cations majeurs avec une augmentation des concentrations en sortie de colonne (au cours du premier volume poreux pour les sulfates, et sur un demi volume poreux pour les nitrates), puis une décroissance forte

(sur 5 volumes poreux pour les sulfates et 2,5 volumes poreux pour les nitrates qui se stabilisent à leur valeur d'entrée). Notons que le comportement des nitrates est à part, puisqu'ils sont présents dans la solution d'alimentation à une concentration de 4 meq L^{-1}.

Hormis cette augmentation de concentration en début d'expérience probablement due à l'établissement du régime permanent, leur comportement est identique à celui observé en conditions saturées, et leurs concentrations sont du même ordre de grandeur. Ceci montre encore une fois que leur comportement en conditions non saturées peut être bien prédit par leur comportement en conditions saturées.

4.4 Comportement du Carbone Organique Total (COT)

4.4.1 Evolution du COT en conditions saturées

La Figure IV.13 présente l'évolution de la concentration en COT pour les deux expériences en conditions saturées.

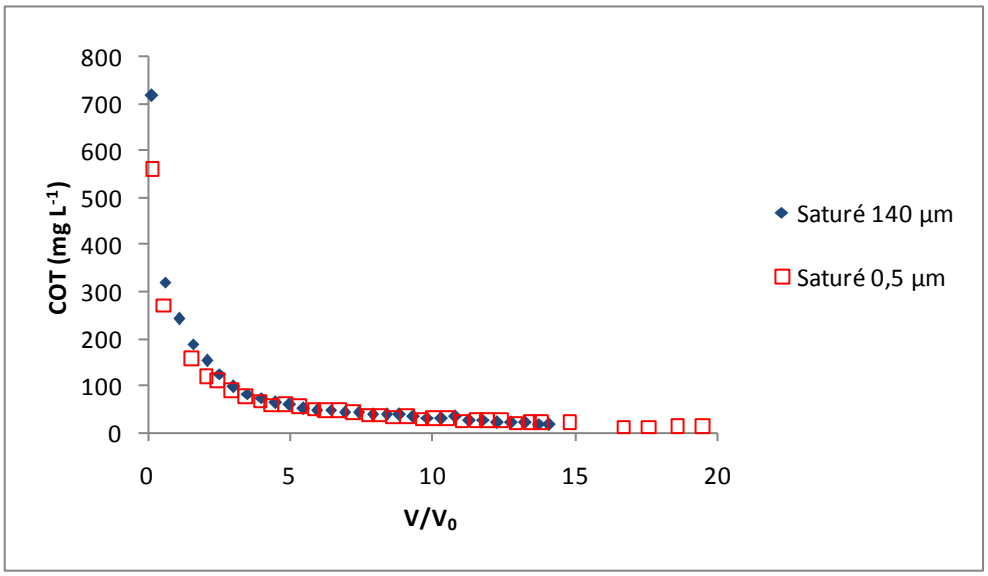


Figure IV.13 : Evolution de la concentration en COT pour les expériences en conditions saturées

La courbe de percée du COT comporte deux parties. Tout d'abord, pendant environ 5 V_0, la concentration en COT en sortie de colonne décroît rapidement, tout comme lors de la lixiviation des HAP, puis elle atteint un « palier » et décroît beaucoup plus lentement jusqu'à la fin de l'expérience. Plusieurs auteurs ont également reporté une sortie du COT en deux étapes (Weigand et Totsche, 1998 ; Münch *et al.*, 2002 ; Wehrer et Totsche, 2005 ; Totsche *et al.*, 2006 ; De Jonge *et al.*, 2008). Weigand et Totsche ont expliqué ce relargage de matière organique en deux parties par l'existence de deux types de matière organique (Weigand et

Totsche, 1998). Une fraction n'est pas réactive en n'interagissant pas avec la matrice solide, alors que la sortie de l'autre fraction est contrôlée par la diffusion intraparticulaire.

De plus, les courbes ont la même allure dans les deux cas. Les concentrations en COT au niveau du palier sont très proches ; elles sont cependant inférieures en conditions saturées avec un filtre de porosité 0,5 µm dans les deux premières collectes, ce qui montre une mobilisation d'une partie du COT sous forme de particules de taille supérieure à 0,5 µm lors de la saturation des colonnes.

Tout comme lors de la lixiviation des HAP, la forte concentration initiale en COT provient de la quantité importante de carbone organique dissous mobilisé lors de la saturation des colonnes (Weigand et Totsche, 1998 ; Münch et al., 2002). En effet, le séchage d'un sol produit de la matière organique soluble dans l'eau due à la lyse des cellules microbiennes (Christ et David, 1994 ; Kaiser et Zech, 1998). Cette matière organique se dissout ensuite rapidement lors de l'humidification de la terre et est lixiviée lors du démarrage de l'écoulement. Ensuite, le palier est dû à une fraction du COT dont le relargage est limité par la diffusion intraparticulaire mais aussi à travers l'eau stagnante (Figure IV.14). Après la surface du sol se trouve la double couche diffuse, puis une couche d'eau stagnante, avant l'eau mobile. C'est la diffusion à travers l'eau stagnante qui correspond également à l'étape limitante du point de vue cinétique (Jacobsen *et al.*, 1998).

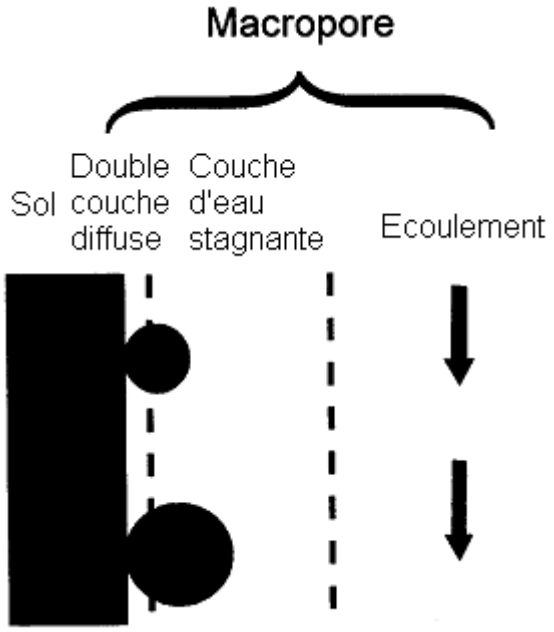


Figure IV.14 : Schéma d'un macropore de sol (d'après Jacobsen et al., 1998)

Le fait que lors de cette partie de la courbe limitée par la diffusion les concentrations en COT diminuent légèrement montre qu'un « pool » fini de COT est continuellement épuisé.

La Figure IV.15 présente les courbes de percée du COT pour les expériences en conditions saturées et non saturées.

Tout comme en conditions saturées, la courbe de percée du COT présente deux parties, avec une forte décroissance sur les 5 premiers V_0 puis un palier avec une tendance à la décroissance pour le reste de l'expérience, encore une fois conforme aux résultats publiés dans la littérature (Weigand et Totsche, 1998 ; Münch *et al.*, 2002 ; Wehrer et Totsche, 2005 ; Totsche *et al.*, 2006 ; De Jonge *et al.*, 2008).

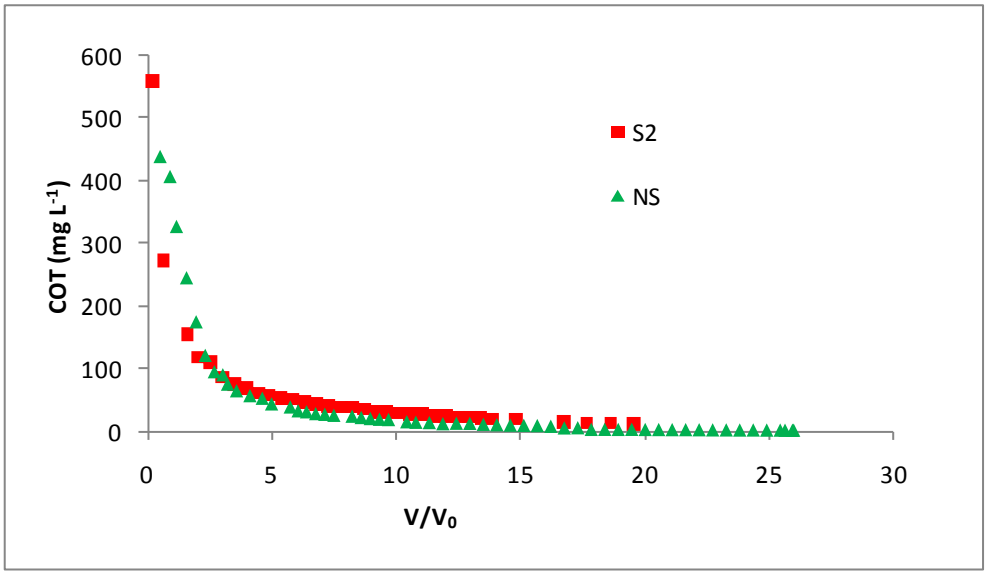


Figure IV.15 : Comparaison des courbes de percée du COT lors des expériences en conditions saturées et non saturées

Dans tous les cas, le comportement du COT peut être modélisé par une fonction exponentielle décroissante s'écrivant sous la forme :

$$C = A\exp(-Kt) \qquad \textit{Équation IV.2}$$

Avec C la concentration en COT (mg L^{-1})
t le temps (min)
K une constante (min^{-1})
A une constante (mg L^{-1})

Les paramètres de cette équation pour les trois expériences réalisées sont présentés dans le Tableau IV.6.

Tableau IV.6 : Paramètres de la modélisation des courbes de percée du COT en conditions saturées

Expérience	K (min^{-1})	A ($mg\ L^{-1}$)	r^2
Saturé 140 µm	0,0015	0,38	0,94
Saturé 0,5 µm	0,0011	0,37	0,93
Non saturé	0,0011	0,57	0,97

On remarque que les paramètres A et K sont du même ordre de grandeur pour les deux expériences, ce qui évoque une sortie du COT de manière caractéristique.

Pour vérifier ces observations, nous avons choisi d'effectuer des expériences d'écoulement à débit interrompu, pour se rapprocher le plus possible des conditions naturelles. En effet, dans la nature, une terre subit plusieurs cycles d'écoulement, c'est pourquoi nous avons réalisé des expériences de « stop and flow » sur la colonne utilisée pour les expériences de lixiviation précédentes, munie d'un filtre de porosité 140 µm. Ainsi, prédire la sortie du COT pourrait être intéressant lors d'études de risque puisque certains auteurs ont montré qu'elle était corrélée à la sortie des HAP (Benhabib, 2005 ; Totsche *et al.*, 2006) et que la matière organique était le sorbant principal des HAP (Karickhoff *et al.*, 1979 ; Means *et al.*, 1980 ; Limousin *et al.*, 2007 ; De Jonge *et al.*, 2008).

La colonne a été remplie de 1 745 g de terre et son volume poreux était de 746 mL. Avant la manipulation, elle a été saturée à un débit de 0,2 mL min^{-1} avec une solution de $Ca(NO_3)_2$ de concentration 2 mM. Dès la fin de la saturation, le premier écoulement a été démarré. Il a été arrêté au bout de 43 heures. La colonne a alors été laissée au repos pendant des durées différentes, selon le schéma suivant :

- écoulement 1 : 43 heures (débit 3,5 mL min^{-1}),
- **arrêt 1** : 124 heures (5 jours),
- écoulement 2 : 43 heures (débit 3,5 mL min^{-1}),
- **arrêt 2** : 19 jours,
- écoulement 3 : 43 heures (débit 3,5 mL min^{-1}).

Cette première série d'expériences a été réalisée en vue de déterminer si la durée de l'arrêt entre deux écoulements avait une influence sur la sortie du COT (Figure IV.16).

On remarque tout d'abord que, pour le premier écoulement, la courbe de percée du COT a la même allure que celles obtenues lors des expériences de lixiviation en conditions saturées et non saturées. Les concentrations en carbone organique total sont de plus du même ordre de grandeur que lors des expériences en conditions saturées. La courbe est composée de deux parties : au début de l'écoulement, la concentration en COT est voisine de 650 mg L^{-1}, puis on observe une forte décroissance sur 4 volumes poreux. Dans la seconde partie de la courbe, la

concentration en COT diminue plus lentement, puisqu'elle passe d'environ 75 mg L^{-1} à 30 mg L^{-1} sur 10 volumes poreux.

Un tel comportement a également été observé par Jacobsen, lors d'expériences de « stop and flow » sur une colonne de sol (18,3 cm de diamètre, 20 cm de long). Cet auteur a suivi la concentration de colloïdes en sortie et a observé une sortie importante des particules en début d'expérience, après quoi la concentration décroissait à une valeur faible constante (Jacobsen *et al.*, 1998). Le comportement du COT était également similaire lors d'expériences d'écoulements à débit interrompu sur un autre échantillon de terre polluée prélevée sur le même site (Benhabib, 2005).

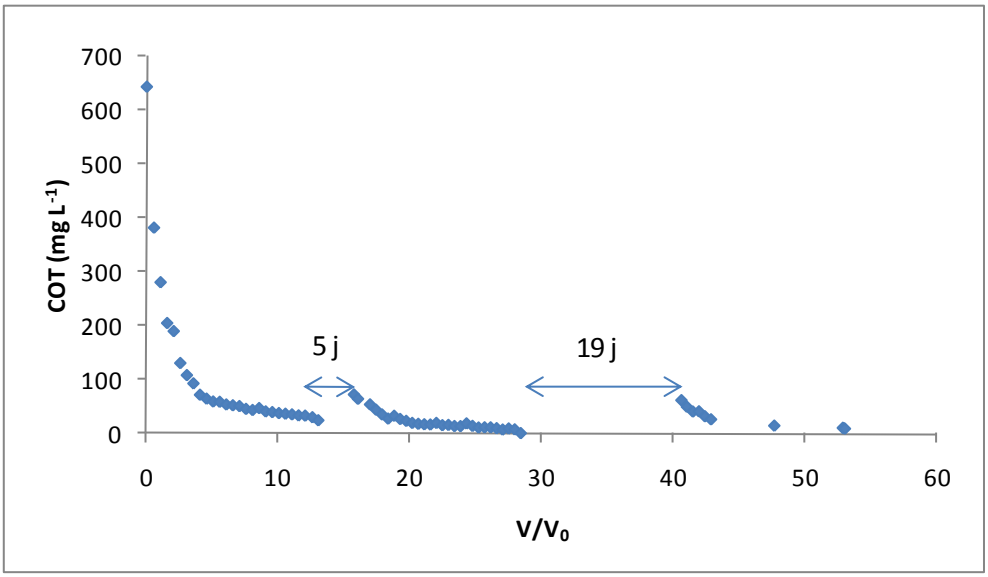


Figure IV.16 : Courbes de percée du COT (expérience d'écoulement à débit interrompu – série 1)[1]

La Figure IV.17 présente les courbes de COT en fonction de V/V_0 avec une échelle maximum de 200 mg L^{-1} en ordonnée, permettant ainsi de voir plus précisément l'allure des courbes correspondant aux écoulements 2 et 3.

Pour les deux derniers écoulements (Figure IV.17), la courbe de percée du COT a toujours la même allure. En revanche, la concentration en COT au début de l'écoulement est beaucoup plus faible dans les deux cas, puisqu'elle est de 75 mg L^{-1} pour le deuxième écoulement et de 65 mg L^{-1} pour le troisième. Or, avant le deuxième écoulement, l'arrêt était de 5 jours, alors qu'il était beaucoup plus long (19 jours) avant le troisième. Il semble donc que, quelle que soit la durée de l'arrêt entre deux écoulements, la concentration en COT sortant de la colonne

[1] L'échelle de l'axe des abscisses représentant le volume réduit V/V_0 a été construite de manière arbitraire. En effet, lors de chaque écoulement, elle représente le nombre de V_0 percolés, mais elle est indicative pour les arrêts, et permet visuellement de se rendre compte de la durée de l'arrêt uniquement par comparaison avec les autres.

au départ est du même ordre de grandeur, et est beaucoup plus faible que celle rencontrée lors du premier écoulement (d'un facteur 10). Pour chaque écoulement, cette concentration de départ est néanmoins plus élevée que la concentration finale du précédent écoulement ce qui confirme bien que la diffusion dans la particule ainsi qu'à travers l'eau stagnante est l'étape limitante du point de vue cinétique (Figure IV.14).

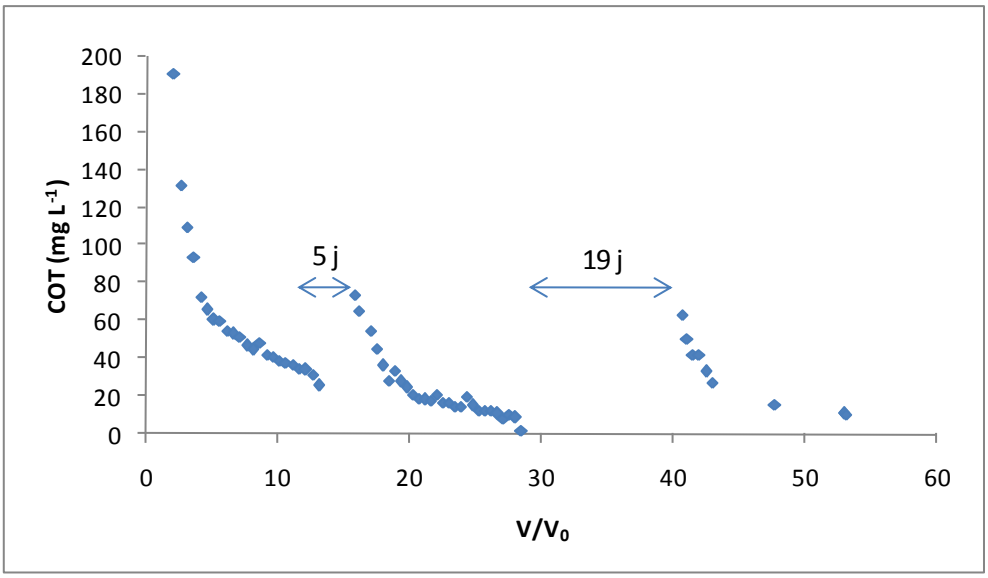


Figure IV.17 : Courbes de percée du COT – Expérience d'écoulement à débit interrompu – Série 1 – Echelle modifiée

Néanmoins, même si les concentrations en COT en début d'écoulement sont du même ordre de grandeur, on observe qu'elles sont de moins en moins élevées au fur et à mesure des écoulements, ce qui pourrait suggérer un épuisement du COT disponible. De plus, la valeur du palier en fin d'expérience n'est pas la même pour toutes : la concentration en COT se fixe aux alentours de 25 mg L^{-1} pour la première, alors qu'elle se stabilise autour de 10 mg L^{-1} pour les deux autres. Ceci est cohérent avec la diminution de la valeur de COT du début de l'écoulement. Tous ces résultats tendent à montrer que le carbone organique serait de moins en moins mobilisable au cours des écoulements auxquels la terre est soumise.

Nous avons cherché ensuite à évaluer l'influence du débit sur la sortie du COT. Pour cela, deux expériences ont été réalisées : la première à un débit de 5 mL min^{-1}, sur la colonne de terre précédente, et la seconde à un débit de 1,5 mL min^{-1}, selon le schéma suivant :

- **arrêt 3** : 20 jours,
- écoulement 4 : 24 heures (débit 5 mL min^{-1}),
- **arrêt 4** : 20 jours,
- écoulement 5 : 4,5 jours (débit 1,5 mL min^{-1}).

La Figure IV.18 représente la courbe de percée du COT lors de ces deux expériences. La courbe de sortie du COT a encore une fois la même allure que lors des écoulements précédents, à savoir une décroissance rapide sur les premiers V_0 puis une stabilisation de la concentration en COT. Néanmoins, remarquons que le palier atteint par le COT n'a pas la même valeur ici. Il s'établit autour de 5 mg L^{-1} pour l'expérience à 5 mL min^{-1}, alors qu'il se stabilise à 20 mg L^{-1} pour l'expérience à 1,5 mL min^{-1}. Ainsi, plus le débit est élevé, plus la valeur de ce palier est basse. Ceci confirme encore une fois l'hypothèse d'une limitation de la sortie du COT par la diffusion intraparticulaire : lorsque le débit est élevé, le temps de contact entre les particules de terre et la solution est plus court qu'avec un débit plus faible, permettant un passage moindre du COT de la phase solide immobile vers la phase liquide mobile.

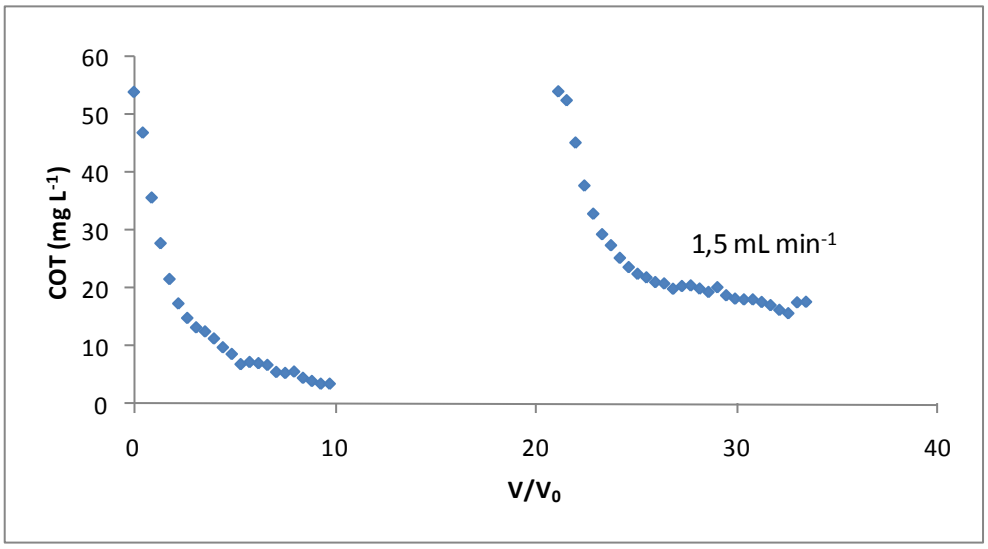


Figure IV.18 : Courbe de percée du COT en écoulement à débit interrompu – Série 2

Afin de confirmer cette sortie caractéristique du COT et d'évaluer l'influence d'arrêts plus longs, deux autres écoulements ont été réalisés selon le schéma suivant, à un débit de 3,5 mL min^{-1} :

- **Arrêt 5** : 240 jours
- Ecoulement 6 : 41 heures
- **Arrêt 6** : 80 jours
- Ecoulement 7 : 41 heures

Les courbes de percée du COT (Figure IV.19) présentent encore une fois la même allure, à savoir une forte décroissance sur les premiers V_0 percolés puis un palier avec une légère tendance à la décroissance. En revanche, la concentration en COT au démarrage de l'écoulement après 240 jours d'arrêt est plus élevée que celles mesurées pour des arrêts moins

longs pour le même débit d'alimentation (100 mg L^{-1} et 60 – 70 mg L^{-1} respectivement). Ceci permet de corroborer l'hypothèse d'une diffusion intraparticulaire limitant la sortie du COT lors des écoulements. Ce phénomène est, de plus, très long puisque l'augmentation de concentration reste relativement faible comparativement à la durée de l'arrêt qui était 12 fois plus long que les précédents. Néanmoins, la concentration en COT de départ du dernier écoulement est plus faible (45 mg L^{-1}) que lors des autres écoulements même pour un arrêt de 80 jours, ce qui pourrait également confirmer l'épuisement du COT disponible.

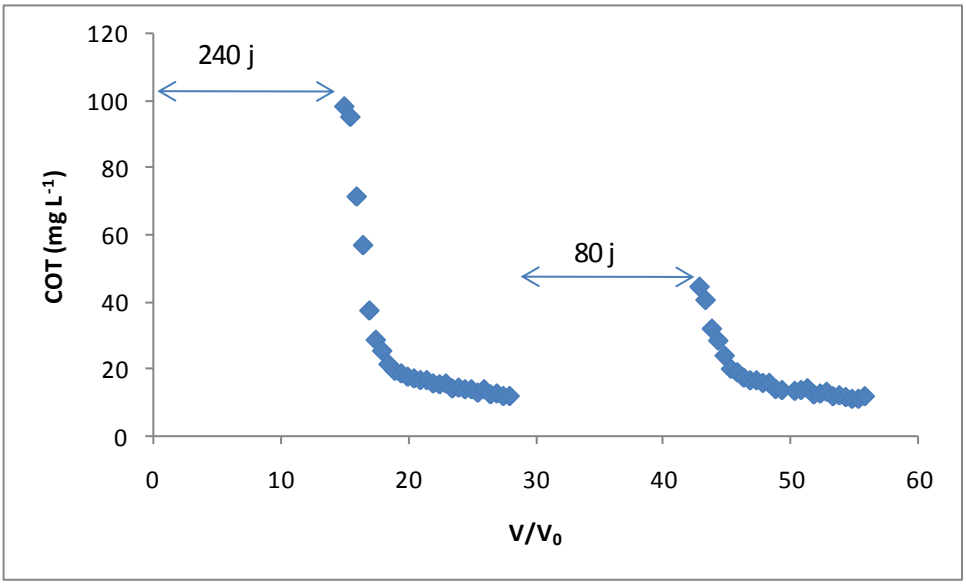


Figure IV.19 : Courbe de percée du COT en écoulement à débit interrompu – Série 3

Le Tableau IV.7 présente les masses de COT lixiviées pour les 5 écoulements sur 11 volumes poreux.

Tableau IV.7 : Masses de COT lixiviées lors des expériences d'écoulement à débit interrompu sur la terre de cokerie

Ecoulement	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
COT (mg)	**892**	**201**	**171**	**100**	**183**	**200**	**135**

On remarque que la masse de COT lixiviée lors du premier écoulement est très supérieure aux autres, ce qui est dû à la concentration importante dans les premières collectes, donc principalement au COT mobilisé lors de la saturation de la colonne. Pour les écoulements à un débit de 3,5 mL min^{-1} (2-3-6-7) et à 1,5 mL min^{-1} (5), les quantités de COT sont du même ordre de grandeur, sauf pour le dernier écoulement qui montre une mobilisation du COT plus faible, due essentiellement à l'épuisement du COT disponible. En revanche, pour l'expérience

à un débit de 5 mL min^{-1} (écoulement 4), la quantité de COT mobilisée est inférieure (environ 2 fois) à celle mesurée lors des autres écoulements.
Si le carbone organique était mobilisé uniquement sous l'effet d'une force hydrodynamique, une mobilisation plus importante serait attendue dans le cas d'une augmentation de débit, et une mobilisation moindre devrait se produire lors d'une diminution du débit. Or ce n'est pas le cas ici, et une sortie moins importante lors d'une augmentation de débit prouve bien que la sortie du COT est principalement limitée par la diffusion intraparticulaire. De plus, le fait que les quantités lixiviées soient équivalentes à 1,5 mL min^{-1} et à 3,5 mL min^{-1} montre que le débit limite pour lequel la diffusion au sein des particules serait plus importante n'a pas été atteint à 1,5 mL min^{-1}.

Dans tous les cas, la courbe de sortie du COT a pu être modélisée par l'Equation IV-2, dont les paramètres sont consignés dans le Tableau IV.8.

Tableau IV.8 : Paramètres de la modélisation des courbes de percée du COT lors des expériences d'écoulement à débit interrompu

Ecoulement	Débit (mL min^{-1})	A (mg L^{-1})	K (min^{-1})	r^2
1	3,5	0,44	0,0016	0,93
2	3,5	0,74	0,0008	0,92
3	3,5	0,83	0,0014	0,98
4	5	0,90	0,0030	0,97
5	1,5	0,69	0,0005	0,90
6	3,5	0,63	0,0020	0,93
7	3,5	0,73	0,0016	0,94

Les constantes K sont du même ordre de grandeur pour toutes les expériences, excepté pour les écoulements 2 et 5, où elles sont de deux à trois fois moins élevées que pour les autres. Ceci pourrait signifier que 1/K est un temps caractéristique du système. La sortie du COT peut donc être modélisée par une cinétique d'épuisement du premier ordre, que l'on peut représenter par une fonction exponentielle décroissante.

D'après les résultats précédents, la courbe de percée du COT en fonction du temps présente donc toujours la même allure, et ce quel que soit le débit d'alimentation de la colonne. On note de plus un épuisement du COT disponible au cours des différents écoulements.

5 Conclusion

Les deux expériences effectuées en **conditions saturées** ont permis de montrer que les **HAP les plus légers** étaient transportés majoritairement sous **forme dissoute**, alors que **les plus lourds** migraient sous **forme colloïdale ou associés à des composés organiques** de taille comprise entre 0,5 et 140 µm. Le relargage des HAP en conditions saturées est **limité par leur diffusion** au sein des particules de terre, tout comme pour le COT. Ainsi, les expériences d'écoulement à débit interrompu ont montré une sortie caractéristique du COT en deux étapes, à savoir une forte décroissance de la concentration puis un palier, ce qui s'explique par une sortie limitée par la diffusion intraparticulaire ainsi qu'à travers la couche d'eau stagnante. De plus, il a été montré qu'en **conditions non saturées**, les quantités de **HAP** sortant de la colonne étaient **très faibles**, et que seuls l'acénaphtène, le fluoranthène et le pyrène étaient capables de migrer. Le COT avait le même comportement qu'en conditions saturées.

Quant aux cations et anions majeurs, ils ont le même comportement, en conditions saturées et non saturées. Il en est de même pour le zinc, qui migre principalement sous forme dissoute. Le plomb n'a été détecté que lors de l'expérience en conditions saturées, avec un filtre de porosité 140 µm, dans les deux premières collectes et à une concentration très proche de la limite de quantification de 1 µg L^{-1}. Le plomb est donc très fortement retenu. Ainsi, **la sortie des cations et anions majeurs ainsi que du zinc et du plomb en conditions non saturées peut être bien prédite lors d'une expérience en conditions saturées.**

Ces manipulations, réalisées sous des conditions différentes, mettent alors en lumière le fait que la **migration des HAP a lieu de façon différente en conditions saturées et non saturées**. La question se pose alors de savoir quelles conditions de laboratoire permettent de représenter fidèlement le relargage des HAP à l'échelle du terrain, pour lequel l'écoulement s'effectue en conditions non saturées (avec une teneur en eau souvent proche de la teneur en eau résiduelle, donc bien inférieure à celle utilisée ici pour les expériences en conditions non saturées) mais également en régime transitoire puisque le système est soumis aux conditions naturelles. Pour répondre à cette question, il est indispensable d'avoir recours à **des manipulations en conditions non saturées et en régime d'écoulement transitoire, à plus grande échelle, et notamment à l'échelle du lysimètre de terrain.** Ce genre d'expérience permettra de déterminer les systèmes expérimentaux pertinents à utiliser lors d'études de risque. En effet, comme nous l'avons vu au Chapitre I, notre travail s'insère dans la partie d'analyse de l'exposition lors d'une étude de risque sur un site pollué. Il faut donc être capable d'évaluer au laboratoire la quantité de HAP et de métaux qui vont pouvoir être libérés à l'échelle du terrain, et pour ce faire, il est nécessaire de déterminer la fiabilité des outils utilisés actuellement au laboratoire, par comparaison avec des données de terrain.

Chapitre V : Transport de HAP et de métaux à l'échelle du lysimètre de terrain

1 Introduction

Dans le chapitre précédent, il a été montré que la colonne de laboratoire en conditions saturées surestimait d'un facteur 15 la quantité de HAP mobilisable par rapport à la colonne en conditions non saturées. Dans ce cas, **il est légitime de se demander si l'évaluation du transport des polluants au laboratoire** en conditions non saturées, en régime d'écoulement permanent est une **représentation fidèle des phénomènes ayant lieu sur le terrain**. En effet, les conditions sont très différentes de celles du terrain, avec en particulier l'utilisation d'une terre tamisée. Même si le tamisage d'une terre ne change pas la concentration moyenne de cette terre, ce procédé réduit de manière significative l'hétérogénéité de sa pollution (Ter Laak *et al.*, 2007). En revanche, ces mêmes auteurs ont montré que ce traitement, appliqué aux sols dans la majeure partie des recherches, affectait fortement la concentration des polluants dans la solution du sol, ce qui prouve que les résultats obtenus en laboratoire peuvent ne pas toujours refléter la réalité. De plus, dans la nature, une terre est soumise aux conditions climatiques composées de plusieurs cycles de pluie et de séchage, ceux-ci étant plus ou moins longs et plus ou moins intenses. Le régime hydrodynamique est donc très différent de celui imposé en colonne ; on peut donc s'interroger sur sa représentativité vis-à-vis du terrain.

Pour répondre à ces problématiques, des expériences à l'échelle du terrain sont indispensables. Les expériences en lysimètre sur la terre de cokerie THoT présentées dans cette partie visent donc à déterminer si les quantités de HAP et de métaux lixiviées en conditions non saturées au laboratoire sont une bonne estimation de ce qui se passe dans la nature, ceci en vue de choisir à quel système se référer lors de la réalisation d'études de risque.

Après avoir décrit le système expérimental, les courbes de percée des HAP, du carbone organique total (COT), des métaux (plus particulièrement du zinc et du plomb) ainsi que des cations et anions majeurs sont présentées. Enfin, une dernière partie de ce chapitre est destinée à la conception et à l'évaluation d'un système expérimental original permettant une détermination de la sortie des polluants en laboratoire, de manière fidèle à ce qui est observé à l'échelle du terrain.

2 Dispositif expérimental et traitements des lixiviats

2.1 Présentation

Les lysimètres sont situés sur la station expérimentale du GISFI (Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Friches Industrielles) à Homécourt (Meurthe-et-Moselle). La station comprend 24 lysimètres, groupés par quatre (Figure V.1).

Figure V.1: Vue d'ensemble des lysimètres de la station expérimentale d'Homécourt

Chaque groupe est composé d'une trappe, permettant l'accès aux différents instruments de mesure équipant les lysimètres.

Le lysimètre utilisé est une « colonne » de terre en inox de 2 m de hauteur et de 1 m^2 de section (diamètre 1,124 m). Il est placé sur peson, ce qui permet de connaître à tout instant la masse qu'il contient, donc la teneur en eau du système. L'eau de drainage est évacuée par un orifice en fond de lysimètre et est récupérée dans une bonbonne en verre.

Un jeu de trois sondes (Figure V.2 : une sonde TDR, un tensiomètre et une bougie poreuse permettant le prélèvement de la solution du sol) est placé à trois profondeurs différentes (50, 100 et 150 cm) et la température du sol est également mesurée.

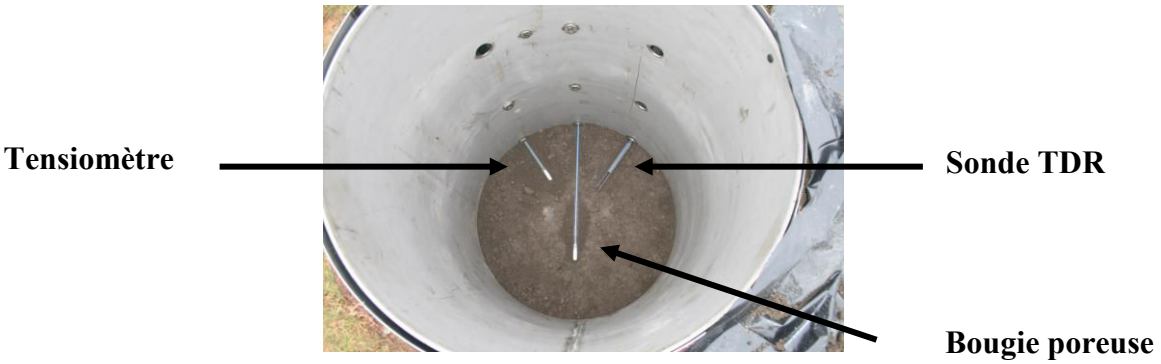


Figure V.2 : Disposition des sondes dans le lysimètre

Les sondes TDR (Time Domain Reflectometry) sont utilisées pour mesurer la teneur en eau volumique du sol.

Le principe de fonctionnement d'une sonde TDR est basé sur la mesure du temps de transit et de l'amplitude d'une impulsion électromagnétique dans un guide d'onde situé dans le sol.

Les instruments utilisent la relation suivante pour déterminer la teneur en eau volumique (θ) du sol (Alimi-Ichola et Gaidi, 2006) :

$$\theta = -0{,}053 + 0{,}29\,\varepsilon_0 - 5{,}51 \times 10^{-4}\,\varepsilon_0^2 + 4{,}3 \times 10^{-6}\,\varepsilon_0^3 \qquad \text{Équation V.1}$$

ε_0 est la constante diélectrique définie par :

$$\varepsilon_0 = \left(\frac{ct}{2L}\right)^2 \qquad \text{Équation V.2}$$

avec c la vitesse de la lumière (m s^{-1})
L la longueur du guide d'onde (m)
t le temps de transit (s)

La constante diélectrique de l'air vaut 1, celle de l'eau environ 80. Puisque le sol est constitué de trois phases (solide, liquide et gazeuse) en interaction entre elles, la variation de la teneur en eau affectera la valeur de la constante diélectrique du sol.

Les tensiomètres permettent de mesurer la charge hydraulique du sol. Ils sont constitués d'une bougie en céramique poreuse fixée à l'extrémité d'une tige enfoncée dans le sol, et reliée à un manomètre. Ces deux éléments sont remplis d'eau. La pression d'eau à l'intérieur du tube et la tension d'eau du sol s'équilibrent par l'intermédiaire de la bougie. Si l'humidité du sol diminue, l'eau diffuse à travers la bougie poreuse vers le milieu environnant, et une dépression se produit à l'intérieur du système. Lorsque l'humidité du sol augmente, c'est le phénomène inverse qui a lieu.

Les bougies poreuses servent au prélèvement de la solution du sol. Elles sont soumises à une dépression constante de 0,3 ; 0,4 et 0,5 bar pour les profondeurs de 50, 100 et 150 cm respectivement (soit en pression d'eau 3 ; 4 et 5 m). Ces dépressions sont largement inférieures à la valeur généralement admise correspondant à l'eau disponible d'un point de vue énergétique pour les plantes, à savoir 15 bar (Calvet, 2003b). Les plantes adaptées aux climats arides sont même capables de prélever de l'eau à une dépression supérieure. Ainsi, les dépressions au niveau des bougies poreuses donnent principalement accès à la même eau qui

est collectée au niveau du percolat en fond de lysimètre et une petite partie de l'eau qui serait disponible pour les plantes. La porosité des bougies poreuses est de 0,48 µm.

L'eau collectée est stockée dans des flacons en verre, situés dans le trou d'homme. Toutes les données (masse du système, température du sol, teneur en eau, charge hydraulique et débit d'eau en sortie du lysimètre) sont recueillies et enregistrées par un Data Logger toutes les heures. Le lysimètre est soumis aux conditions naturelles de température et de pluviométrie et il est laissé en « terre nue », la végétation spontanée qui s'y installe éventuellement étant régulièrement enlevée. Une station météo équipe également la station expérimentale, permettant ainsi d'avoir accès à la pluviométrie.

2.2 Protocole de remplissage

En fond de lysimètre, trois couches de sable de 5 cm de haut chacune sont mises en place. Leur granulométrie est la suivante :

- 3,15 – 5,6 mm pour la couche du fond,
- 0,71 – 1,25 mm pour la couche intermédiaire,
- 0,1 – 0,5 mm pour la couche du dessus.

Le sable fait office de support et de filtre naturel, et empêche l'entraînement et l'accumulation de terre dans les tuyaux, afin d'éviter un bouchage de l'installation.

La terre, non tamisée, est ensuite mise en place par couches successives de 200 kg. Chaque couche de terre reçoit 100 coups de dame (Figure V.3), assurant ainsi un remplissage contrôlé et reproductible en vue d'expériences futures. La hauteur restante du lysimètre est mesurée, afin d'en déduire la hauteur de chaque couche.

Figure V.3 : Damage d'une couche de terre

Les sondes sont installées au fur et à mesure du remplissage et elles sont entourées de terre tamisée à 10 mm afin d'assurer un contact parfait entre elles et le sol (Figure V.4).

Figure V.4 : Installation des sondes

Quinze couches de terre ont été nécessaires au remplissage du lysimètre. Les données relatives au remplissage du lysimètre, à savoir l'épaisseur, la masse, la densité apparente ainsi que la porosité de chaque couche de terre sont présentées en Annexe V.1 .

La masse de terre est de 3 089 kg, pour un volume de terre de 1,85 m^3, d'où une masse volumique apparente moyenne de 1 670 ± 115 kg m^{-3}, et une porosité moyenne de 0,54 ± 0,07.

La teneur massique en eau moyenne de la terre THoT lors du remplissage du lysimètre était :

$$w = 20\%$$

Le Tableau V.1 résume les principales caractéristiques de remplissage du lysimètre.

Tableau V.1 : Principales données de remplissage du lysimètre

m_{terre} (kg)	$m_{terre\ sèche}$ (kg)	V_{terre} (L)	V_p (L)
3 089	**2 574**	**1 850**	**999**

Note : V_p correspond au volume poreux du lysimètre et a été calculé d'après la porosité et la masse volumique apparente moyennes selon l'Equation II.4.

2.3 Suivi du fonctionnement du lysimètre

2.3.1 Stratégie de collecte

Le schéma résumant la stratégie de collecte de la solution du sol au niveau des bougies poreuses et du percolat est présenté en Annexe V.2. Lors de chaque collecte, 250 mL de solution du sol sont prélevés.

Dans tous les cas, un prélèvement du percolat est effectué à chaque fois que la bonbonne est pleine. Deux situations se présentent alors pour les prélèvements au niveau des bougies poreuses, suivant le volume (V) qu'elles contiennent

- si V > 250 mL, un prélèvement est effectué,
- si V < 250 mL, le prélèvement n'a lieu que si la période considérée est sèche (afin de toujours collecter la fin d'un épisode pluvieux).

Si la bonbonne n'est pas pleine, les prélèvements sont effectués suivant le volume (V) contenu dans les bougies poreuses :

- si V > 250 mL, un prélèvement est effectué au niveau du percolat et des bougies poreuses (afin de collecter un percolat à chaque fois qu'un prélèvement a lieu au niveau des bougies poreuses),
- si V < 250 mL, le prélèvement n'a lieu que si la période considérée est sèche (afin de toujours collecter la fin d'un épisode pluvieux).

Toutes les informations relatives aux différentes collectes (volume de percolat récupéré, volume percolé cumulé, volume de pluie, pluviométrie cumulée) sont présentés en Annexe V.3.

2.3.2 Analyse des lixiviats

Le pH et la conductivité des collectes sont mesurés sur le site, lors du prélèvement. Au laboratoire, les HAP, le COT, les métaux (zinc et plomb), ainsi que les cations et anions majeurs sont dosés selon les protocoles détaillés au chapitre II. Pour les métaux, deux traitements sont également appliqués aux solutions (traitements D et P) comme décrit au chapitre II, afin d'avoir accès d'une part uniquement à la partie des métaux qui migre sous forme dissoute, et d'autre part à celle migrant sous forme dissoute et particulaire.

L'évolution de la pluviométrie sur le site pour la période d'étude est présentée en Annexe V.4 et un graphique représentant les volumes de pluie et d'eau cumulés en fonction du temps est représenté en Annexe V.5.

2.4 Représentation des résultats

Tous les graphiques présentés dans ce chapitre représentent la concentration de l'espèce ou de l'élément étudié en fonction de la pluviométrie cumulée.

3 Résultats des expériences de lixiviation en lysimètre de terrain

3.1 Evolution des teneurs en eau à l'intérieur du lysimètre

La teneur en eau moyenne a été calculée d'après la masse d'eau contenue dans le lysimètre, elle-même déduite de la différence entre la masse totale du lysimètre et la masse de terre sèche qu'il contenait. Les teneurs en eau TDR 50, 100 et 150 correspondent aux moyennes des teneurs en eau sur chaque période de prélèvement calculées d'après les données horaires mesurées par les sondes TDR aux profondeurs de 50, 100 et 150 cm[1].

Les teneurs en eau moyenne et au niveau des bougies poreuses suivent la même évolution sur la période considérée (Figure V.5). Aux profondeurs 50 et 100 cm, les variations observées sont très faibles et les teneurs en eau volumiques sont comprises entre 27 et 29 % même après de fortes pluies, ce qui montre qu'à partir d'une certaine teneur en eau, l'eau ne s'accumule plus à l'intérieur du lysimètre. Les teneurs en eau ne varient pas non plus au sein de chaque période de prélèvement (l'écart à la moyenne est de l'ordre de 3 à 5 %).

On observe de plus que la teneur en eau à une profondeur de 150 cm est supérieure à celle régnant à une profondeur de 100 cm, elle-même supérieure à celle mesurée à 50 cm, conformément à ce qui est attendu.

Le fait que la teneur en eau moyenne soit plus faible que les teneurs en eau relevées au niveau des sondes TDR pourrait s'expliquer par la combinaison de deux facteurs :

- il est très probable que l'écoulement se fasse selon des chemins préférentiels. Ceci peut être encore accentué par le fait que de la terre tamisée à 10 mm a été placée autour des sondes lors du remplissage. Cette hypothèse permet également d'expliquer une teneur en eau à 150 cm très supérieure à celles mesurées à 50 et 100 cm,

[1] Aucune valeur de teneur en eau à la profondeur de 150 cm n'est disponible jusqu'à la collecte 15 en raison d'un défaut de la sonde.

- la zone située entre la surface et la première bougie poreuse est beaucoup plus sèche, puisque c'est uniquement à cet endroit que l'évaporation se produit, donc elle va contribuer à faire fortement diminuer la teneur en eau moyenne.

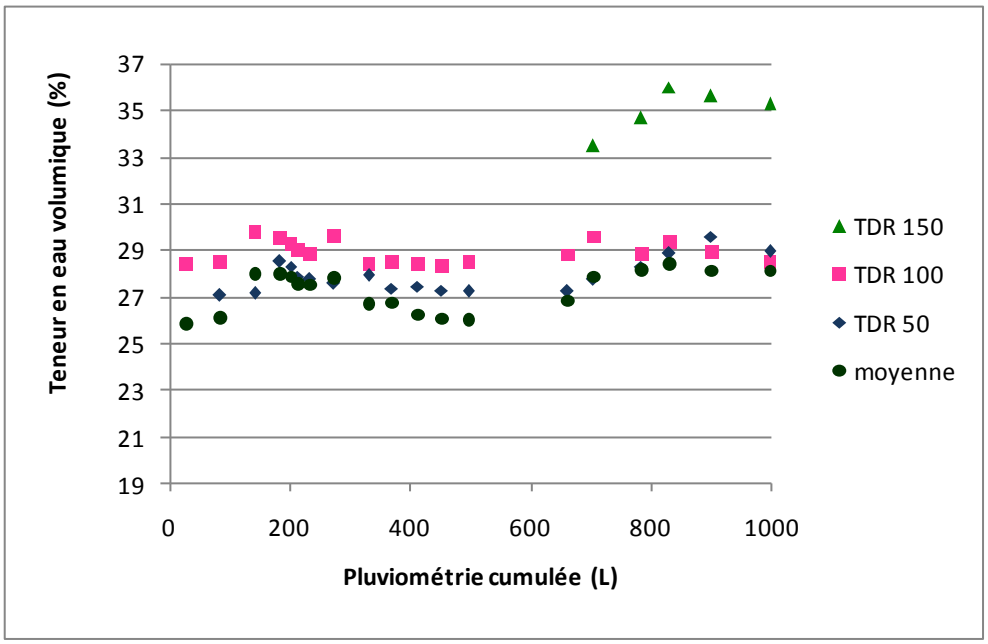


Figure V.5 : Evolution des teneurs en eau à l'intérieur du lysimètre

L'observation de l'évolution des teneurs en eau nous permet de conclure que l'eau n'a pas tendance à s'accumuler dans le lysimètre, même après de forts épisodes pluvieux. Ainsi, elle est globalement constante et proche de la teneur en eau résiduelle (teneur à laquelle se trouvait la terre lors de sa mise en place dans le lysimètre).

3.2 Evolution du pH

Au niveau du percolat, le pH varie peu au cours du temps (Figure V.6). Il se situe entre 7,5 et 8. Ces valeurs, inférieures au pH de la terre (8,3), pourraient indiquer un relargage de matière organique dans la solution (Totsche *et al.*, 2006). Néanmoins, la première valeur de pH est plus faible (6,8), ce qui indique un relargage plus important de matière organique lors du démarrage du lysimètre et pourrait être dû également à la présence de sable en fond de lysimètre. Cette tendance n'a pas été observée lors du premier prélèvement au niveau des bougies poreuses, ce qui montre que dans le percolat, la majeure partie de la matière organique relarguée était associée à des particules de taille supérieure à 0,48 µm (puisqu'une filtration a lieu lors du prélèvement au niveau des bougies poreuses).

Le pH au niveau des bougies poreuses est du même ordre de grandeur qu'au niveau du percolat (autour de 7,5) et il reste également constant. De plus, il est très proche pour chaque niveau de prélèvement.

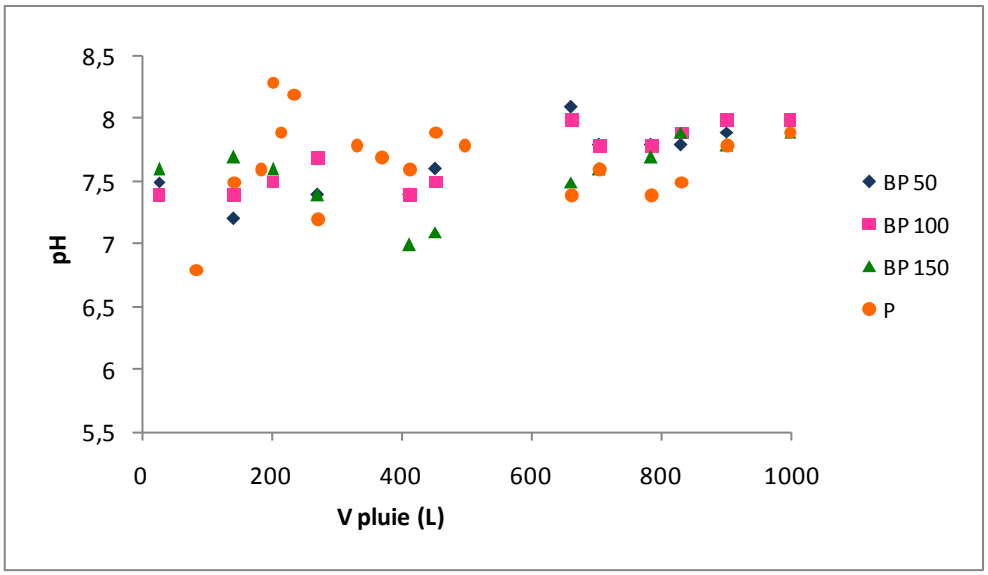


Figure V.6 : Evolution du pH de la solution du sol au niveau des bougies poreuses et du percolat

3.3 Evolution des HAP

La Figure V.7 présente l'évolution des concentrations totales en HAP à tous les niveaux de prélèvement du lysimètre. L'évolution des concentrations de chaque HAP est représentée en Annexe V.6.

Dans tous les cas, seuls 14 des 16 HAP US EPA ont été détectés dans les collectes. En effet, l'acénaphtylène (Acy) n'est pas quantifié par détection de fluorescence et le dibenzo(a,h)anthracène (DahA) était en dessous de la limite de quantification de l'HPLC, à savoir 0,011 µg L^{-1} dans toutes les collectes.

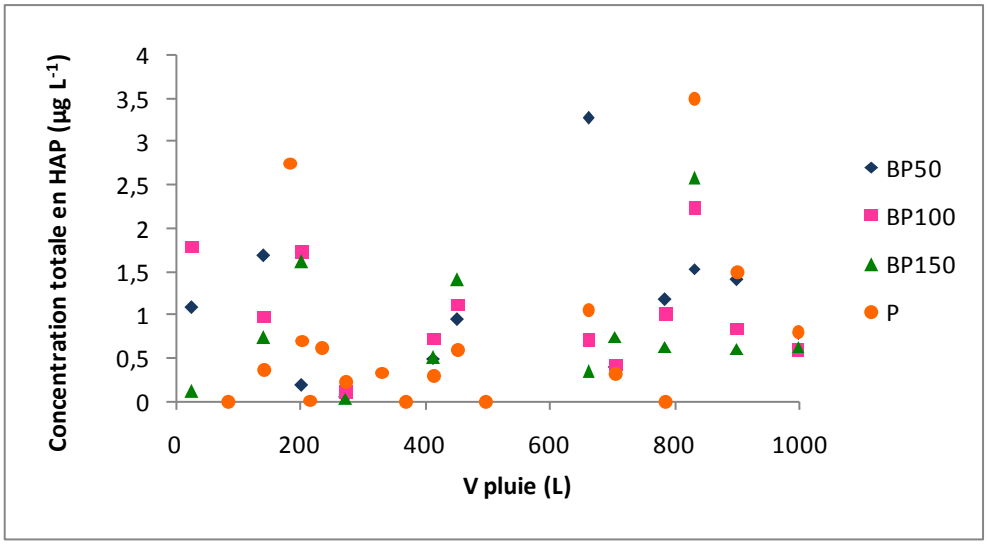


Figure V.7 : Evolution des concentrations en HAP

Au niveau du percolat, la sortie des HAP a lieu de manière continue, avec des concentrations principalement inférieures à 1 µg L^{-1}. Ces concentrations sont inférieures à celles mesurées lors des expériences de laboratoire en conditions non saturées qui variaient entre 7 et 15 µg L^{-1}. Les expériences en conditions non saturées au laboratoire, en régime d'écoulement permanent surestiment donc la quantité de HAP mobilisables à l'échelle du terrain, mais sont néanmoins plus proches que les expériences en conditions saturées, pour lesquelles les concentrations dans les collectes étaient comprises entre 50 et 350 µg L^{-1}. On note ici cependant deux points hauts à 2,75 et 3,5 µg L^{-1}, ce qui reste du même ordre de grandeur. Tous les percolats ne contiennent pas de HAP puisque pour certains points, la concentration en HAP était inférieure à la limite de quantification de l'HPLC, à savoir 0,14 µg L^{-1}.

Le comportement des HAP totaux est le même au niveau des bougies poreuses, avec une sortie continue. Les concentrations sont de plus du même ordre de grandeur que dans le percolat aux trois niveaux de prélèvement. On ne note pas d'ordre logique quant aux répartitions des concentrations suivant les profondeurs de prélèvement.

Le fait que les concentrations en sortie soient constantes résulte de limitations cinétiques (Enell *et al.*, 2004), de la même manière que lors des expériences en colonne de laboratoire. De plus, les concentrations inférieures à celles mesurées en conditions non saturées au laboratoire s'expliquent par un taux de saturation bien moins élevé. Ainsi, l'eau ne va pas « visiter » tout l'espace poral lors de l'écoulement, et va plutôt éviter les zones hydrophobes contenant les HAP, ce qui implique un passage en solution moins élevé de ceux-ci.

Les concentrations des HAP sont inférieures à leur limite de solubilité dans l'eau. Elles y sont très inférieures pour les HAP légers (Naph à Pyr), majoritairement en dessous de 1 % de leur solubilité dans l'eau dans le percolat et les bougies poreuses. Les HAP lourds (Chry à IcdP) sont transportés à des concentrations plus élevées au regard de leur solubilité dans l'eau, et certains HAP dépassent leur solubilité dans trois collectes au niveau du percolat (BghiP et IcdP) et des bougies poreuses (BbF et IcdP). Tous les HAP sont donc majoritairement transportés sous forme dissoute. Néanmoins, même si les HAP lourds se trouvent la plupart du temps à des concentrations inférieures à leurs limites de solubilité dans l'eau, puisque dans certaines collectes ils s'en rapprochent ou la dépassent, leur migration a probablement lieu sous forme particulaire également. Certains auteurs ont en effet montré que dans de tels systèmes, les HAP sont principalement associés à d'autres particules lors de leur migration (Totsche *et al.*, 2007).

A notre connaissance, les études de lixiviation de HAP à partir d'une terre polluée dans un système de dimensions comparables sont inexistantes dans la littérature. L'évaluation du transport de HAP sur le terrain a cependant été effectuée par Totsche, dans un lysimètre de profondeur 35 cm et de surface 0,25 m^2 (Totsche *et al.*, 2007). Ils ont montré que dans la fraction inférieure à 0,7 µm, la sortie des HAP avait lieu plutôt de manière continue avec des

concentrations inférieures à 1,5 µg L^{-1} et que les épisodes pluvieux et les périodes de séchage n'avaient pas d'influence sur leur relargage, ce qui confirme nos observations. Dans la fraction comprise entre 0,7 µm et 200 µm, les concentrations en HAP étaient du même ordre de grandeur sauf après une période de séchage plus longue et un épisode pluvieux plus intense, après quoi plus de HAP étaient relargués, principalement à cause d'une mobilisation plus importante de particules colloïdales. Ce phénomène n'a pourtant pas été observé dans notre cas, ce qui peut s'expliquer par des longueurs de « colonne » différentes. En effet, la profondeur de notre système est de 2 m, ce qui a pu permettre une réadsorption sur la terre de la plupart des particules colloïdales auxquelles étaient associés les HAP. Cet effet chromatographique a également été observé par Reemtsma et Mehrtens lors d'expériences en colonne de laboratoire (Reemtsma et Mehrtens, 1997). Cette hypothèse est de plus corroborée par le fait que les colloïdes ont plus d'affinité pour la matrice solide en conditions non saturées (Totsche *et al.*, 1997 ; Kögel-Knabner et Totsche, 1998). Néanmoins, les colloïdes auraient également pu être piégés par le sable en fond de lysimètre.

Le Tableau V.2 présente les concentrations en benzo(a)pyrène (BaP), ainsi que la somme des concentrations en benzo(b)fluoranthène (BbF), benzo(k)fluoranthène (BkF), benzo(ghi)pérylène (BghiP) et indéno(1,2,3-cd)pyrène (IcdP) (notée Σ4HAP) pour les prélèvements au niveau des bougies poreuses et du percolat. Rappelons que pour le BaP, et la somme des quatre HAP les limites de détection en HPLC étaient de 0,004 et 0,042 µg L^{-1} respectivement et les valeurs limites pour l'eau de consommation sont de 0,01 et 0,1 µg L^{-1}.

Dans le Tableau V.2, les valeurs « 0 » correspondent à des concentrations inférieures aux limites de quantification de l'HPLC. En outre, celles-ci sont inférieures aux limites admissibles pour les eaux de consommation, donc lorsque ces composés ne sont pas quantifiés, leurs concentrations y sont inférieures. Les valeurs supérieures à ces limites sont en rouge dans le Tableau V.2.

Au niveau du percolat, le BaP est présent uniquement dans 3 collectes et la Σ4HAP dans 6 collectes. Ces composés s'y trouvent à une concentration supérieure aux limites définies précédemment (sauf pour Σ4HAP dans les collectes 15 et 19, à des concentrations de 0,08 et 0,10 µg L^{-1}, très proches de la valeur limite). Au niveau des bougies poreuses, ces composés sont présents dans un peu plus de la moitié des collectes, et leurs concentrations sont la plupart du temps supérieures aux limites admissibles pour les eaux de consommation.

Mais le niveau de prélèvement le plus représentatif de l'eau qui peut arriver à la nappe phréatique est le percolat, puisqu'une dépression est appliquée au niveau des bougies poreuses, et ne donne pas accès uniquement à l'eau pouvant s'écouler par gravité. Du point de vue des HAP, la solution récupérée au niveau du percolat pose donc des problèmes relatifs à la qualité de l'eau de manière ponctuelle. Néanmoins, il est nécessaire d'étudier ce système sur une durée plus longue afin d'évaluer le comportement des HAP à plus long terme, et de confirmer cette tendance.

Tableau V.2 : Concentrations en 5 HAP nécessaires à la détermination de la potabilité des eaux de consommation

	BaP (µg L^{-1})				Σ4HAP			
Collecte	**P**	**BP50**	**BP100**	**BP150**	**P**	**BP50**	**BP100**	**BP150**
1		0,05	0	0		0,09	0	0
2	0				0			
3	0	0,005	0	0	0	0,28	0,19	0,16
4	0				0,60			
5	0	0,03	0,04	0,05	0	0,15	0,36	0,25
6	0				0			
7	0				0			
8	0	0,01	0	0	0	0	0,04	0,005
9	0				0			
10	0				0			
11	0	0	0,08	0	0	0	0	0,01
12	0	0	0	0	0	0	0	0
13	0				0			
14	0,15	0,33	0,11	0,05	0,76	2,46	0,32	0,18
15	0,02	0,02	0,02	0,03	0,08	0,16	0,10	0,27
16	0	0	0	0	0	0	0	0
17	0	0	0	0,09	0,25	0	0	0,54
18	0	0,57	0,64	0	0,28	0,10	0,20	0,29
19	0,04	0	0,03	0,04	0,10	0	0,09	0,09

La toxicité de certains percolats a été mesurée à l'aide du test Microtox (collectes 2, 6, 8, 10, 11, 14, 15). Ce test est approprié pour détecter une écotoxicité sur des lixiviats provenant de sols pollués par des HAP (Bispo *et al.*, 1999). Il est basé sur la détermination de l'effet inhibiteur d'échantillons d'eau sur la luminescence de la bactérie *Vibrio fischeri* (norme européenne NF EN ISO 11348-3, 1999 – Partie 3 : Méthode utilisant des bactéries lyophilisées). Le test Microtox avait pour but de mettre en évidence une toxicité non détectée par les analyses chimiques qui indiquent la présence de pas ou peu de HAP, et ainsi donner une alerte quant à la toxicité des échantillons. Le principe du test est présenté en Annexe V.7. Pour tous les échantillons testés, l'inhibition sur la luminescence de la bactérie était inférieure à 20%, montrant que la toxicité des percolats pour *Vibrio fischeri* était très faible et compatible avec les concentrations analysées. Ce test reste un indicateur de toxicité aiguë qui ne permet pas de rendre compte d'effets à plus long terme impactant l'écosystème.

Ainsi, à ce stade de l'expérience, il semble que **les expériences de laboratoire, en conditions non saturées et en régime d'écoulement permanent ne représentent pas fidèlement la migration des HAP telle qu'elle a lieu à l'échelle du terrain**, puisque les HAP qui étaient

mobilisés n'étaient pas les mêmes (seul Ace, Fla et Pyr migraient) et les concentrations étaient plus élevées (entre 7 et 15 µg L^{-1}).

3.4 Evolution du carbone organique total (COT)

La Figure V.8 présente l'évolution du COT en lysimètre. Il ne se comporte pas de la même manière à tous les niveaux de prélèvement, mais aucune corrélation entre la sortie du COT et l'épisode pluvieux ou la période de séchage précédent l'écoulement n'a pu être mise en évidence.

Au niveau du percolat, on observe une augmentation de la concentration en début d'expérience jusqu'à 200 L de pluie infiltrés, pouvant correspondre à une mise en marche du système. Ensuite, on observe une diminution brutale de 185 à 150 mg L^{-1} sur environ 100 L de pluie infiltrés puis un palier avec une tendance à la décroissance.

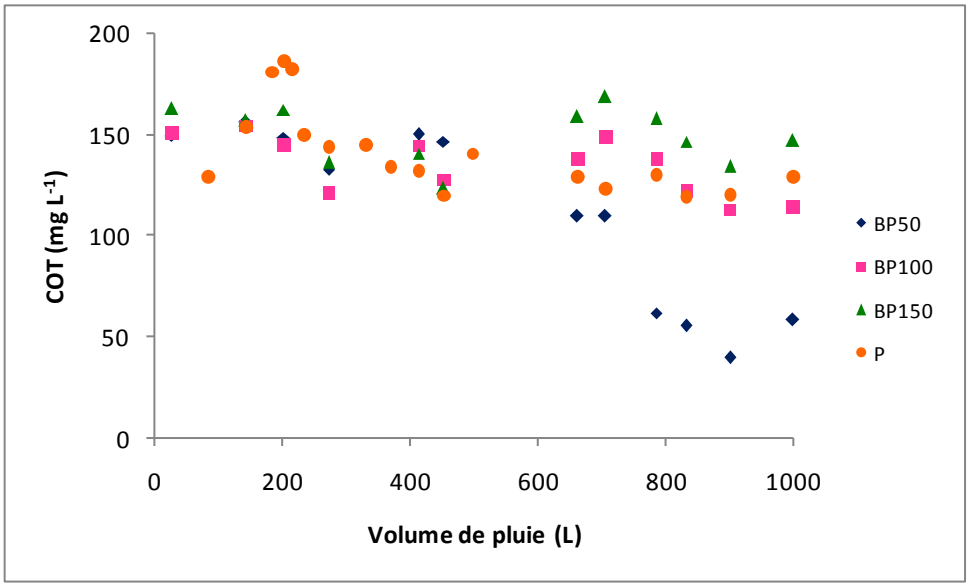


Figure V.8 : Evolution du carbone organique total

Le comportement du COT n'est de plus pas le même au niveau des trois bougies poreuses. Les BP 100 et 150 ont le même comportement, et on observe globalement une légère diminution du COT disponible sur la durée de l'expérience. En revanche, pour la BP 50, après une sortie constante jusqu'à 450 L de pluie infiltrés, on observe un épuisement du COT disponible jusqu'à la fin de l'expérience, tout comme en colonne de laboratoire, en conditions saturées et non saturées. Cette tendance suggère que le carbone organique dosé dans les couches inférieures provient de la mobilisation du COT qui est importé des couches supérieures (Totsche *et al.*, 2007). De plus, bien que les concentrations mesurées ici soient dans la gamme de concentrations dosées au laboratoire, il est nécessaire d'évaluer son comportement à plus long terme afin de confirmer ces tendances, à savoir un épuisement du COT disponible.

Néanmoins, la sortie du COT en lysimètre est différente de celle des HAP, puisque dans ce dernier cas aucun épuisement des HAP n'a pu être observé. De même, à l'échelle du terrain, Totsche n'a pas observé de corrélation entre la sortie des HAP et le relargage de carbone organique (Totsche *et al.*, 2007).

3.5 Evolution des concentrations en Zn et Pb

3.5.1 Zn

La Figure V.9 présente l'évolution des concentrations en zinc dans les collectes, aux quatre niveaux de prélèvement. Elles sont du même ordre de grandeur au niveau du percolat et des bougies poreuses. De plus, sa sortie s'effectue plutôt de manière continue, conformément à ce qui a été observé en laboratoire, en conditions saturées et non saturées. Les concentrations sont également du même ordre de grandeur que ce qui a été dosé en colonne, principalement inférieures à 10 µg L^{-1}. On observe cependant des points « hauts » pour les 3 dernières collectes, mais cette augmentation n'est pas significative au vue des faibles concentrations mesurées.

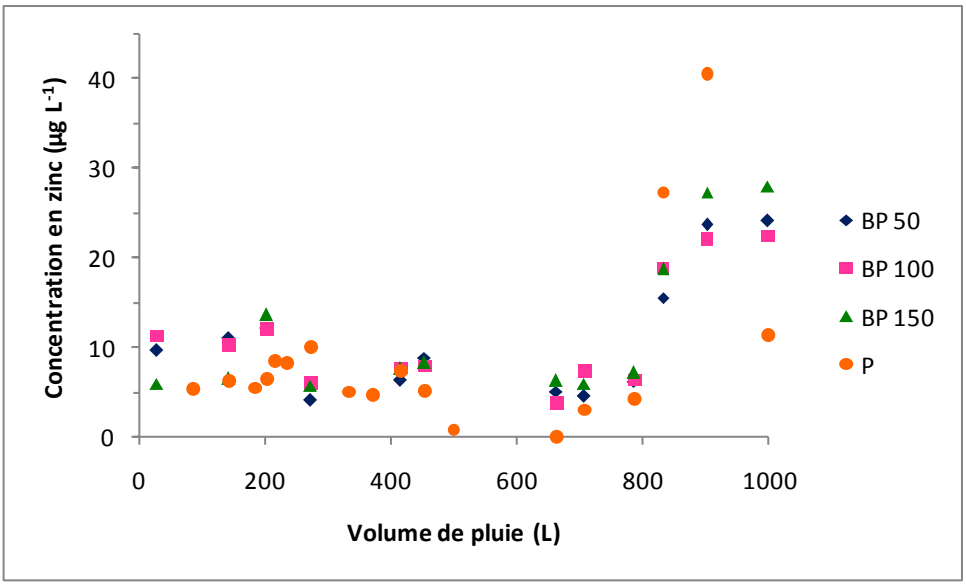


Figure V.9 : Evolution des concentrations en zinc

La concentration moyenne en zinc dans l'eau de pluie a de plus été dosée à 30 µg L^{-1}. Cette valeur est comparable à celle dosée dans les collectes du lysimètre. En effet, le zinc est présent dans notre environnement, et la différence n'est pas significative au vue des faibles concentrations mesurées. Ainsi, il n'est pas possible de déterminer si le zinc détecté dans les collectes provient de la terre ou de la pluie alimentant le système. Néanmoins, s'il provient de la terre, sa sortie continue s'explique comme au laboratoire par une source de zinc disponible provenant des carbonates et sulfates de zinc, ainsi que du zinc échangeable, qui n'a pas été épuisée sur la période d'étude (Voegelin *et al.*, 2003a). Ces concentrations sont de plus

inférieures aux valeurs guides pour les eaux de consommation pour la CEE, à savoir 100 µg L^{-1} (Makepeace *et al.*, 1995).

Les solutions sortant du lysimètre ne posent donc **pas de problème en ce qui concerne le zinc** pour la santé humaine puisqu'il n'a pas été dosé à une concentration significativement différente de ce qui est rencontré dans l'eau de pluie.

De plus, les concentrations en zinc sont du même ordre de grandeur pour les traitements D et P (Annexe V.8), ce qui montre que le zinc est majoritairement transporté sous forme dissoute, conformément à ce qui a été observé au laboratoire. Pour certaines collectes, la concentration en zinc suite au traitement P est légèrement inférieure à celle obtenue suite au traitement D, ce qui est dû à l'erreur analytique, étant données les faibles concentrations dosées ici.

Une sortie continue du zinc a également été observée par Denaix lors d'expériences de lixiviation de métaux d'une terre contaminée (Zn entre 12 et 8300 mg kg^{-1}) de pH variant entre 5,6 et 7,9 suivant la profondeur, à l'échelle du terrain (Denaix *et al.*, 2001). Ils ont également montré que le zinc était majoritairement (à 95 %) transporté sous forme dissoute.

Ceci montre que la sortie du zinc en lysimètre est bien représentée par une expérience de laboratoire en colonne, en conditions saturées ou non saturées, tant du point de vue des concentrations en solutions que du mode de transport du zinc.

3.5.2 Pb

La Figure V.10 présente l'évolution des concentrations en plomb dans le lysimètre, à tous les niveaux de prélèvement.

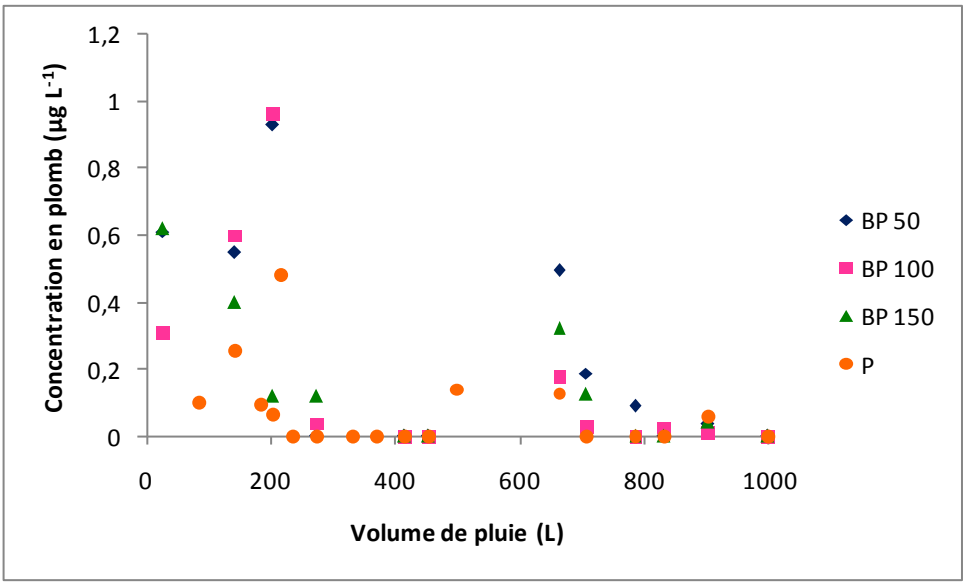


Figure V.10 : Evolution des concentrations en plomb

Les concentrations en plomb au niveau du percolat et des bougies poreuses sont du même ordre de grandeur. De plus, il est uniquement détecté dans quelques collectes, à des concentrations majoritairement inférieures à 0,4 µg L^{-1}. On note cependant quelques points plus hauts, mais toujours inférieurs à 1 µg L^{-1}. Cette différence n'est pas significative au vu des très faibles concentrations dosées ici.

En lysimètre, le plomb est donc très fortement retenu, ce qui confirme ce qui a été mesuré au laboratoire, mais également ce qui a été observé par Elzahabi et Yong à savoir une rétention du plomb favorisée par un pH élevé, un fort taux de carbonates et un faible taux de saturation (Elzahabi et Yong, 1997). Notons que dans l'eau de pluie, le plomb n'a pas été détecté.

Ici encore, la colonne de laboratoire en conditions saturées ou non saturées est une bonne représentation de la sortie du plomb à l'échelle du terrain. En effet, celui-ci n'avait pas été détecté pour une limite de quantification de 1 µg L^{-1}, ce qui est cohérent avec ce qui a été mesuré en lysimètre. En outre, les solutions ne posent pas de problème vis-à-vis du plomb, dont la concentration est inférieure à la valeur limite pour les eaux de consommation de 10 µg L^{-1}.

3.6 Evolution des cations et anions majeurs

3.6.1 Cations majeurs

Les concentrations relatives des différents cations ne sont pas les mêmes pour les bougies poreuses et le percolat (Figure V.11 et Figure V.12). Ainsi, l'ordre d'abondance au niveau du percolat est

$$Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^{+} > K^{+}$$

Il était le même au niveau des bougies poreuses jusqu' à 400 L de pluie pour les BP 50 et 100 et jusqu'à 660 L pour la BP 150. A partir de ces volumes de pluie, la concentration en magnésium est supérieure à la concentration en calcium.

L'ordre d'abondance est modifié par rapport à ce qui a été observé en colonne de laboratoire en conditions non saturées, puisqu'il était

$$Ca^{2+} > K^{+} > Mg^{2+} > Na^{+}$$

Ceci est probablement dû au fait que la terre utilisée ici n'est pas tamisée, contrairement aux expériences en colonnes.

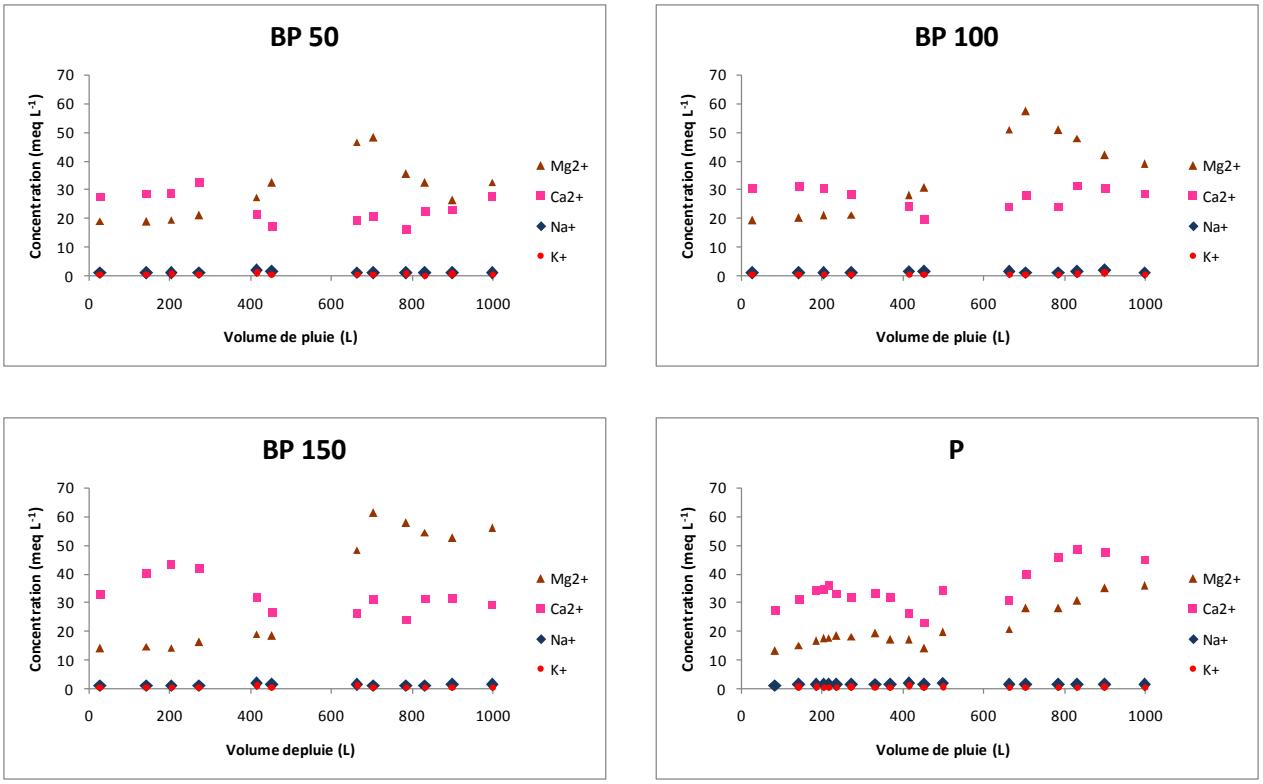


Figure V.11 : Evolution des cations majeurs (par profondeur)

Les différents cations n'ont de plus pas tout à fait le même comportement suivant la profondeur à laquelle la solution a été prélevée et peuvent être classés en deux groupes :

- **Les cations monovalents** (ici Na^+ et K^+) dont les concentrations sont faibles : on observe globalement une augmentation de leurs concentrations jusqu'à la collecte 13, puis une diminution, au niveau du percolat. Ceci est cohérent avec ce qui a été observé au laboratoire en conditions non saturées, à savoir une augmentation des concentrations en début d'expérience due à la mise en place du régime permanent puis à une diminution des concentrations du fait d'un épuisement des cations majeurs disponibles. L'augmentation des concentrations en cations majeurs dans le percolat correspondrait dans ce cas à la mise en marche de la colonne lysimétrique. Au niveau des bougies poreuses, ils se comportent de la même façon à toutes les profondeurs : leurs concentrations sont constantes jusqu'à la collecte 10, puis elles ont une tendance à la diminution, montrant également un épuisement des cations majeurs disponibles.

- **Les cations divalents** (ici Ca^{2+} et Mg^{2+}, dont les concentrations sont plus élevées) qui ne se comportent pas de la même façon à toutes les profondeurs : au niveau des bougies poreuses placées aux profondeurs de 50 et 100 cm, les courbes de percée de ces cations se décomposent en deux parties. Tout d'abord, les concentrations restent constantes, puis elles diminuent pour se

stabiliser ensuite dans le cas du calcium et elles augmentent puis diminuent pour le magnésium. Au niveau du percolat et de la bougie poreuse placée à 150 cm, on observe le même comportement qu'en colonne en conditions non saturées, à savoir une augmentation des concentrations en début d'expérience, pouvant traduire une mise en marche du système, puis une diminution jusqu'à la collecte 12 (sauf pour le magnésium au niveau de la BP 150 qui reste constant). Les concentrations de ces deux cations restent ensuite plutôt constantes au niveau de la BP 150 et augmentent au niveau du percolat.

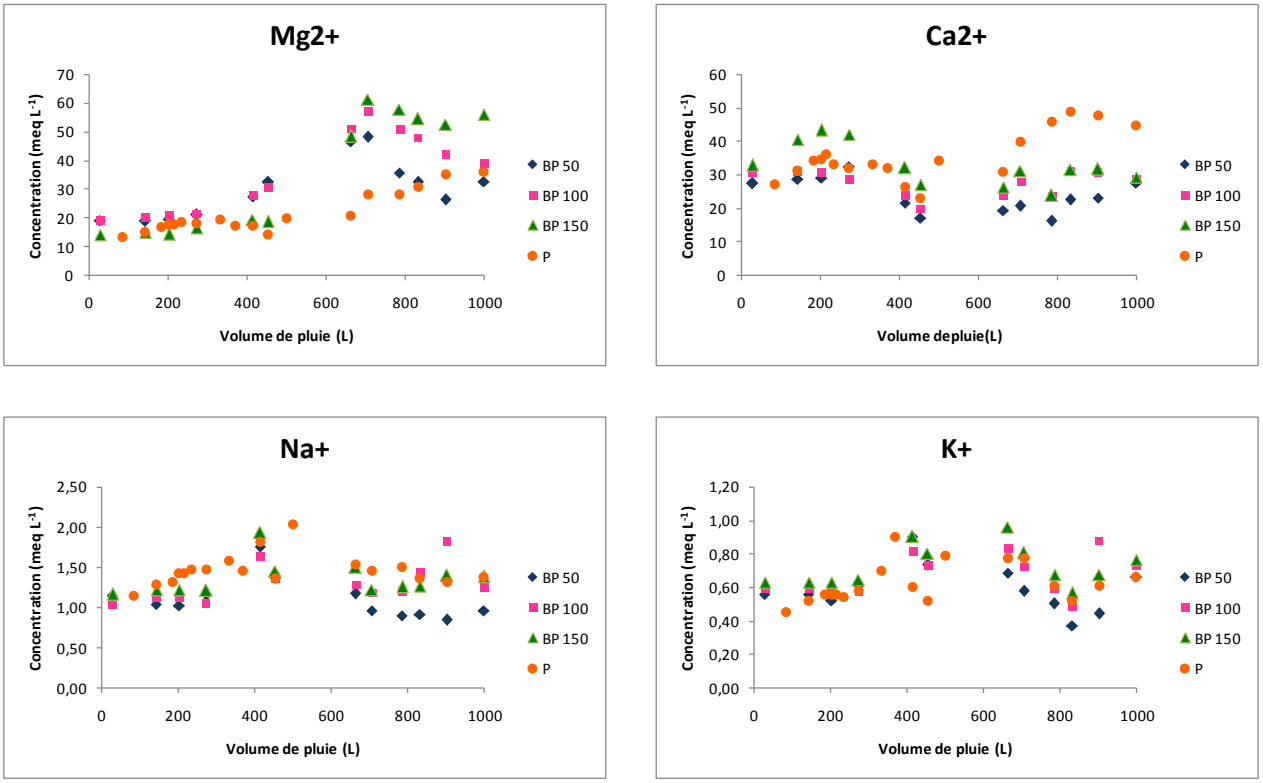


Figure V.12 : Evolution des cations majeurs (par espèce)

Globalement, les concentrations en cations majeurs ont une tendance à la diminution au cours de la période d'étude, montrant un **épuisement des cations majeurs disponibles**, qui correspondent au lessivage des sels cristallisés en surface des agrégats de terre (en effet, les concentrations moyennes en cations majeurs relevées dans l'eau de pluie sont très inférieures à celles dosées ici (Annexe V.9)). Afin de confirmer cette tendance similaire à ce qui a été observé au laboratoire, il est nécessaire d'étudier le lysimètre sur une durée plus longue, afin d'avoir une vision plus globale des phénomènes se déroulant au sein du lysimètre. En effet, les variations de concentrations observées ici, notamment pour le calcium et le magnésium, pourraient n'être pas significatives sur une échelle de temps plus longue si un épuisement des cations majeurs était observé comme au laboratoire.

3.6.2 Anions majeurs

L'ordre d'abondance des anions majeurs est le même à toutes les profondeurs (Figure V.13) :

$$SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^-$$

En colonne de laboratoire, en conditions saturées et non saturées, les chlorures n'avaient pas été détectés. Cette différence peut ici encore être expliquée par le tamisage de la terre en laboratoire.

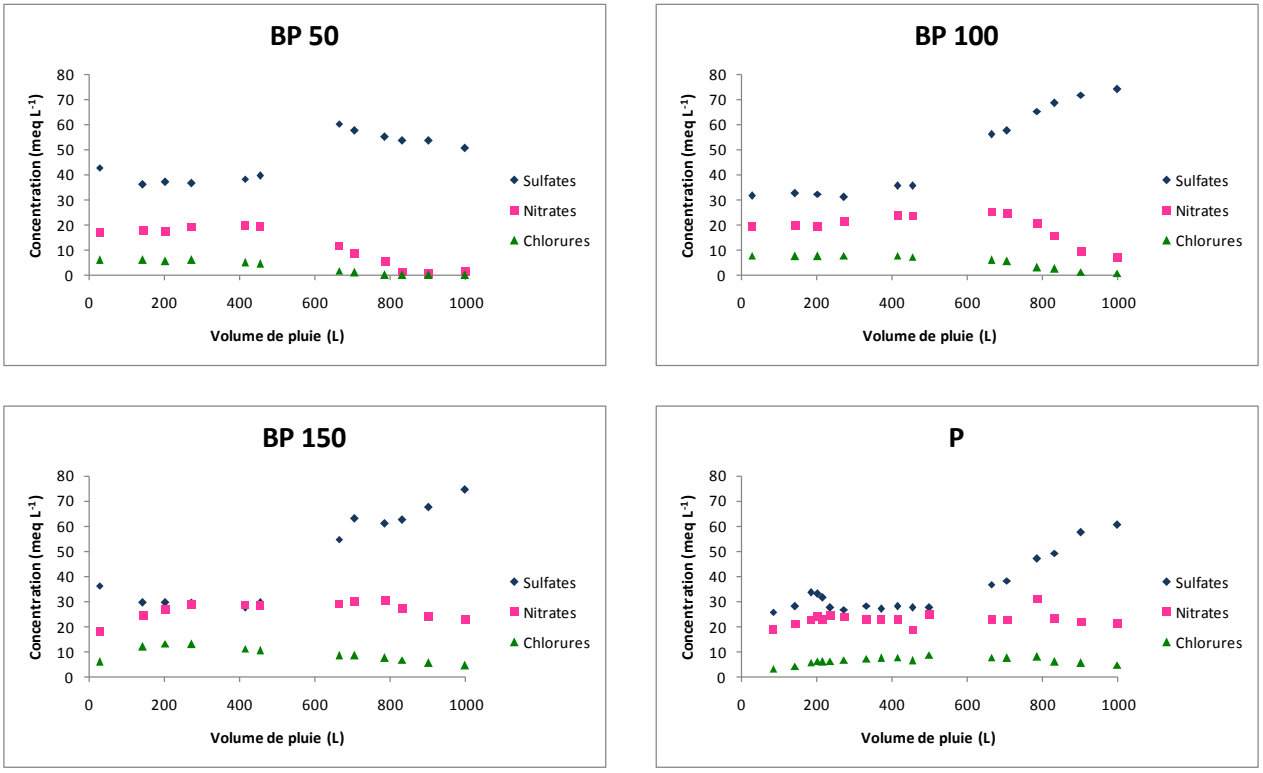


Figure V.13 : Evolution des anions majeurs (par profondeur)

De même que les cations majeurs, les anions peuvent être séparés en deux groupes, suivant leur comportement :

- **Les anions monovalents** (nitrates et chlorures) : leurs concentrations sont constantes au début de la période d'étude puis elles commencent à diminuer à partir de 660 L et 780 L de pluie pour les BP 50 et 100 respectivement, alors qu'elles restent constantes aux autres niveaux de prélèvement.

- **Les anions divalents** (sulfates) : ce sont les anions les plus abondants, et ils n'ont pas le même comportement à tous les niveaux de prélèvement. En début d'expérience (jusqu'à 450 L de pluie), leur concentration est constante à tous les niveaux et du même ordre de grandeur. Ensuite, à 50 cm de profondeur, elle

augmente rapidement pour diminuer jusqu'à la fin de la période d'étude. En revanche, à tous les autres niveaux, elle augmente pendant le reste de la période d'étude.

La Figure V.14 présente les différents anions majeurs par espèce. On remarque qu'en début d'expérience, les concentrations sont du même ordre de grandeur à tous les niveaux. Pour les nitrates et les chlorures, on observe à partir de 660 L de pluie un ordre dans leurs valeurs de concentration : elles sont inférieures à 50 cm de profondeur par rapport à 100 cm et du même ordre de grandeur pour les deux autres niveaux de prélèvement.

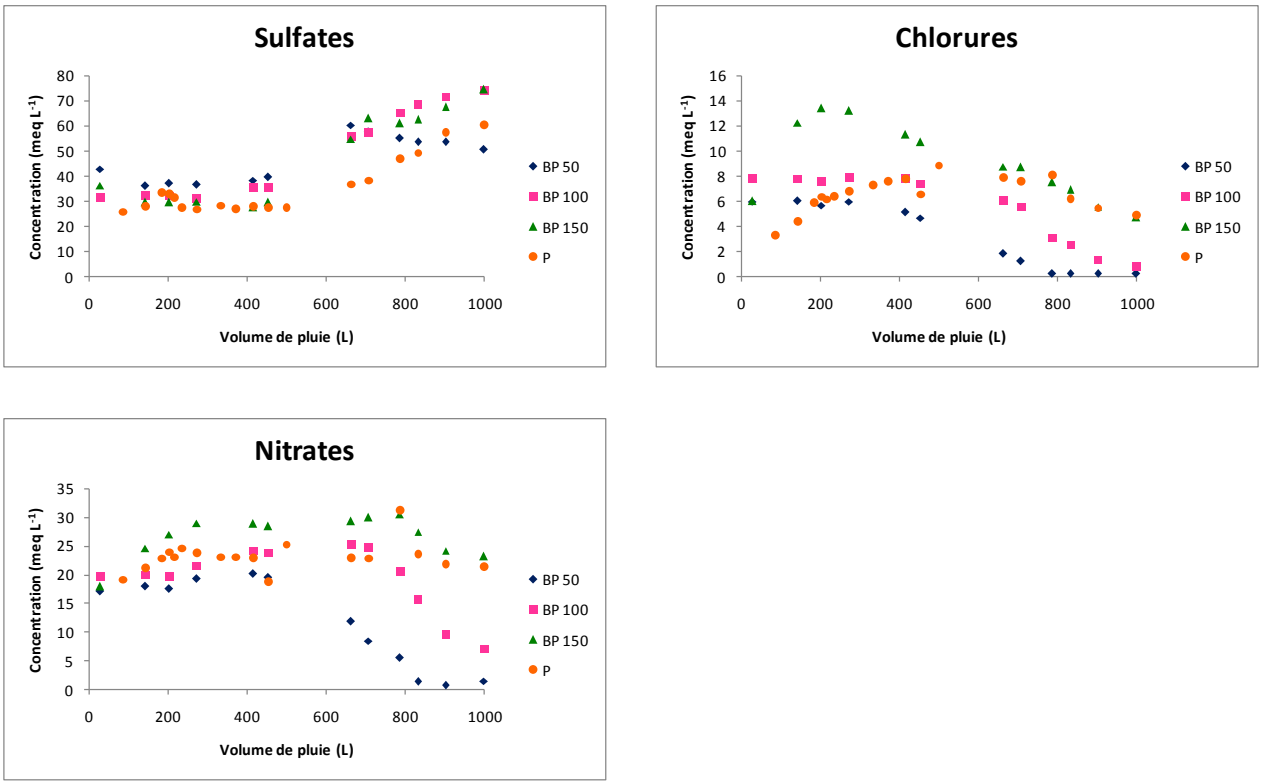


Figure V.14 : Evolution des anions majeurs (par espèce)

Ainsi, d'après l'observation du comportement des cations et anions majeurs, **la période d'étude du lysimètre pourrait être divisée en deux** : une première période (allant de la mise en place du lysimètre jusqu'à 660 - 780 L de pluie environ) pourrait donc correspondre à une **mise en marche du système**, comme constaté lors des expériences de laboratoire en conditions non saturées. Ensuite, on commence à observer un **épuisement de certains cations et anions majeurs disponibles**, montrant qu'ils proviennent également de sels solubles cristallisés en surface des agrégats de terre, confirmant encore une fois les expériences de laboratoire. Cette tendance est très nette au niveau de la BP 50, et de moins en moins prononcée au fur et à mesure que l'on descend dans le lysimètre, ce qui pourrait indiquer que les majeurs dosés en bas du système ont migré à partir des couches supérieures à l'intérieur de la colonne lysimétrique.

3.7 Conclusion des expériences en lysimètre de terrain

Les expériences conduites à l'échelle du terrain montrent que les **HAP sont très fortement retenus et qu'ils sortent de manière continue**. De plus, leur **concentration en solution est largement surestimée lors d'expériences en colonne de laboratoire** en conditions saturées, et les conditions non saturées ne sont pas satisfaisantes non plus puisque les HAP détectés ne sont pas les mêmes et leurs concentrations sont encore supérieures à ce qui est mesuré à l'échelle du terrain.

En revanche, la **sortie des métaux est bien prédite par des expériences de laboratoire**, en conditions saturées et non saturées. Le comportement des cations et des anions majeurs semble également s'apparenter à ce qui a été mesuré en colonne de laboratoire, mais une étude du lysimètre à plus long terme permettra de mettre en évidence un réel épuisement des cations et anions majeurs disponibles.

Néanmoins, le lysimètre ne peut pas être utilisé lors de la conduite d'études de risque à cause d'une durée d'expérience trop longue et doit être remplacé par un système simple d'utilisation pouvant fournir des informations très rapidement. C'est l'objet de la partie suivante.

4 Quelles alternatives au lysimètre de terrain ?

Bien que les expériences en colonne de laboratoire réalisées précédemment donnent un premier aperçu du comportement des polluants en conditions non saturées, les résultats des expériences en lysimètre ont montré que la sortie des HAP était surestimée lors de son évaluation au laboratoire en régime permanent, quelle que soit la saturation du milieu.

Toutefois, les expériences à l'échelle du terrain sont relativement longues, et il est nécessaire d'étudier le système sur une grande période (plusieurs années) afin d'avoir une vue globale des phénomènes qui s'y produisent, expliquant pourquoi elles sont toujours abandonnées au profit de manipulations moins coûteuses et moins contraignantes lors d'études de risque. Il convient alors de se demander s'il ne serait pas possible de reproduire le type d'écoulement ayant lieu en lysimètre (régime d'écoulement transitoire et conditions non saturées), mais cette fois à l'échelle du laboratoire, ce qui permettrait d'étudier le comportement des contaminants de manière plus simple. Cette partie présente donc un système expérimental original ayant pour vocation de répondre à cet enjeu ainsi que les résultats des lixiviations des constituants précédemment étudiés.

4.1 Présentation du dispositif

La colonne utilisée pour ces expériences est présentée Figure V.15. Elle est en PVC translucide et composée de trois parties :

- La partie alimentation, de hauteur 50 cm et de diamètre 15 cm, n'est pas remplie de terre. Elle permet le développement d'une lame d'eau éventuelle en cas d'écoulement difficile. A sa base, elle comporte une plaque d'alimentation (Figure V.16). Celle-ci est composée de trous de diamètre 0,6 cm, espacés de 1,5 cm, et surmontés de tubes PVC de 1 cm de hauteur. Ainsi, l'alimentation en eau de la colonne s'effectue par trop plein et de manière homogène sur toute la surface supérieure.

- La partie centrale, de hauteur 30 cm et de diamètre 15 cm est remplie de terre. Afin d'obtenir un remplissage reproductible, la colonne est remplie par couche de 5 cm et chaque couche reçoit 9 coups de dame, similaire à celle utilisée lors du remplissage du lysimètre. A la base de cette partie, un filtre en inox de porosité 180 µm est fixé, et l'écoulement a lieu dans un entonnoir en inox.

- La partie inférieure, servant de socle pour la colonne. Celle-ci est posée en permanence sur une balance, afin de contrôler la teneur en eau dans la colonne.

Des joints toriques assurent l'étanchéité entre ces trois parties. Ce dispositif sera nommé mini-lysimètre dans la suite.

La terre utilisée est la même que celle ayant servi au remplissage du lysimètre (terre ThoT) ; elle n'est donc pas tamisée. La colonne a été remplie avec 9,3 kg de terre, par couches successives d'environ 1,5 kg. La densité apparente moyenne est de 1 750 ± 100 kg m^{-3} et la porosité moyenne de 0,5 ± 0,06. Ces valeurs sont très proches de celles mesurées en lysimètre, à savoir 1 670 ± 115 kg m^{-3} et 0,54 ± 0,07 pour la densité apparente moyenne et la porosité respectivement. Le remplissage du mini-lysimètre est donc bien similaire à celui du lysimètre.

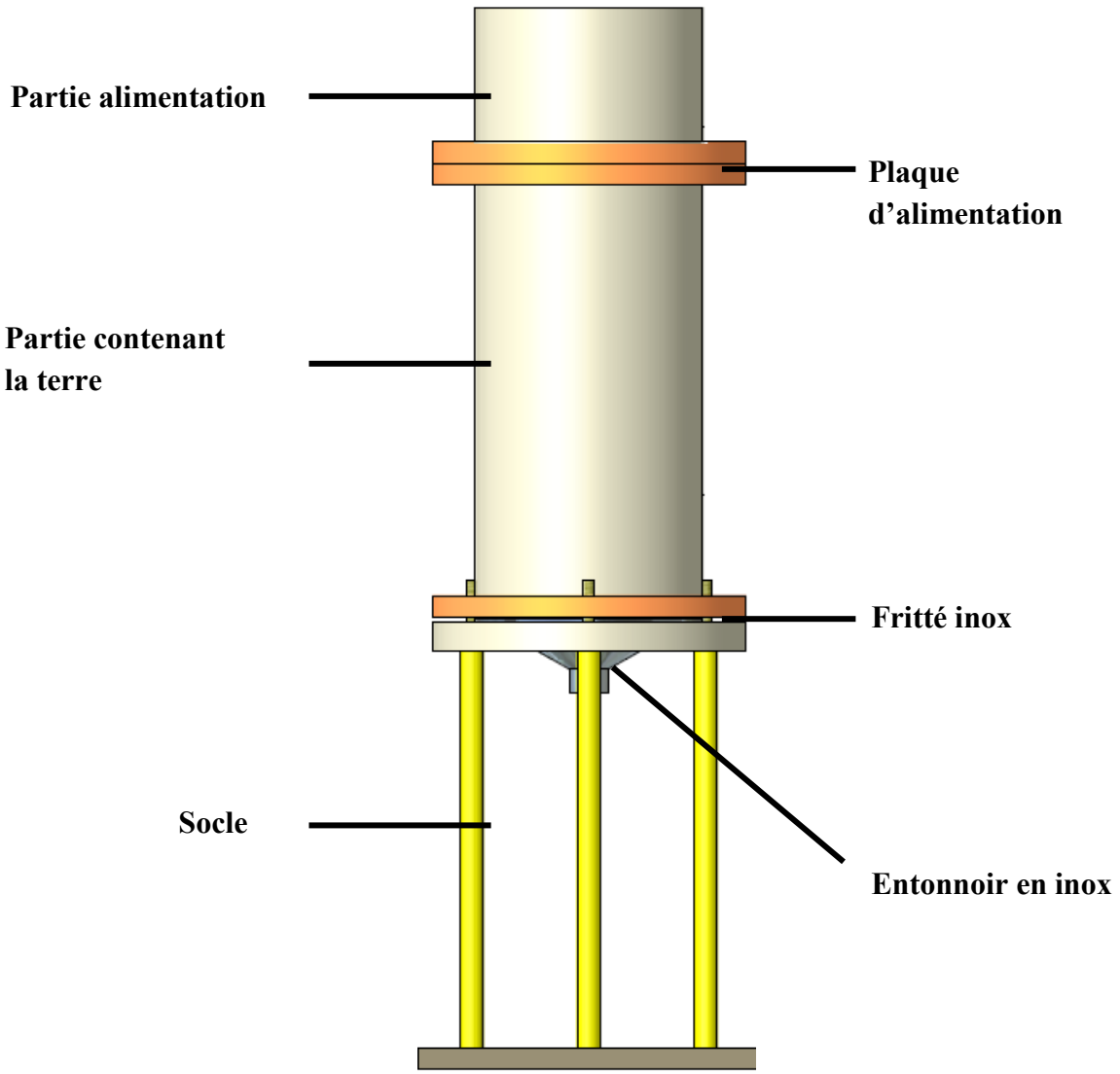


Figure V.15 : Grande colonne de laboratoire utilisée pour les expériences de lixiviation sur la terre THoT

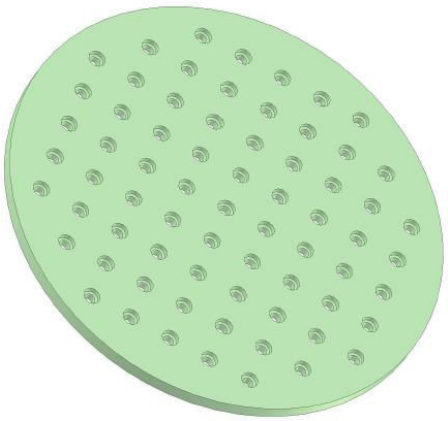


Figure V.16 : Plaque d'alimentation

4.2 Stratégie d'étude de la lixiviation des polluants en mini lysimètre

Puisque cette colonne joue le rôle de lysimètre miniature et se veut la plus proche possible des conditions de terrain, l'alimentation a été déterminée en se basant sur la pluviométrie en Lorraine, à Homécourt (lieu de la station expérimentale équipée de lysimètres), pour l'année 2007. Les données météorologiques ont été obtenues grâce à la station météo située sur le site. Au total, 430 épisodes pluvieux ont été recensés pour cette période. Comme préconisé par Météo France, les épisodes pluvieux d'intensité inférieure à 5 mm ne sont pas pris en compte (Larmet, 2007). Il en reste alors 59.

Nous avons cherché à simuler une pluie d'automne, à savoir une pluie longue d'intensité modérée, avec pour objectif de suivre l'évolution des polluants au cours de l'écoulement, et voir si leur comportement s'apparente plus à celui observé en petite colonne de laboratoire ou à celui observé en lysimètre. D'après l'examen des données météo, l'intensité moyenne d'une telle pluie est de 1,1 mm h^{-1}, soit 1,1 L m^{-2} h^{-1}.

La surface de la colonne est de 0,018 m^2, donc le débit d'alimentation devra être de 0,3 mL min^{-1}. Afin de simuler des cycles de séchage/humidification, 7 cycles d'écoulement/séchage ont été réalisés. Chaque écoulement a duré 24 h et deux collectes de 250 mL chacune ont été prélevées. Les durées d'arrêt entre chaque écoulement sont représentées schématiquement Figure V.17.

EC = écoulement (période d'alimentation, 1 j)
A = arrêt

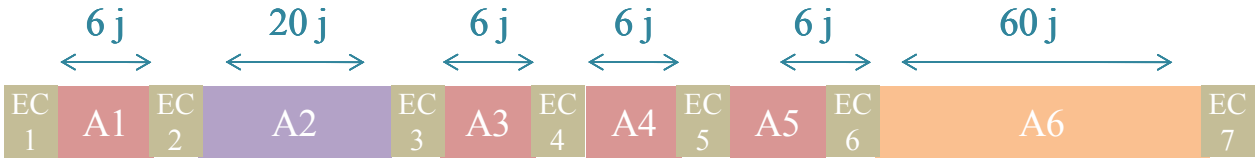


Figure V.17 : Cycles d'écoulement/séchage en mini-lysimètre

Les cations et anions majeurs ainsi que le zinc et le plomb ont été dosés dans l'eau utilisée pour alimenter le mini-lysimètre (Annexe V.10). Celle-ci est plus minéralisée que l'eau de pluie mais reste faiblement minéralisée.

4.3 Représentation des résultats

Pour toutes les expériences en mini-lysimètre, pour les courbes de percée des HAP, du COT, des métaux, ainsi que des cations et anions majeurs, les graphiques ont été construits ainsi : l'axe des ordonnées représente la concentration de ces composés ou éléments et l'axe des abscisses le numéro de collecte (de 1 à 14). Les durées des différents arrêts sont ainsi matérialisées sur les graphiques. Les cumuls des volumes d'eau moyens infiltrés (V_{mi}) et des

hauteurs d'eau moyennes infiltrées (H_{mi}) correspondants à chaque collecte sont présentés dans le Tableau V.3.

Tableau V.3 : Données relatives aux collectes du mini-lysimètre

Collecte	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**
V_{mi} (L)	0,22	0,49	0,70	0,90	1,04	1,25	1,49	1,69	1,85	2,16	2,47	2,67	2,89	3,14
H_{mi} (mm)	13	28	40	51	59	71	84	96	105	122	140	151	163	178

4.4 Résultats des expériences en mini-lysimètre

4.4.1 Expérience de traçage

Un traçage du mini-lysimètre a été effectué. Un volume de 90 mL (soit 5 mm) d'une solution de bromure de potassium 1 M (80 g L^{-1}) a été injecté selon une injection impulsion en tête de colonne, qui a été balayée par l'eau utilisée pour les expériences de lixiviation des polluants. La Figure V.18 présente la courbe de percée des bromures en fonction du volume d'eau infiltré.

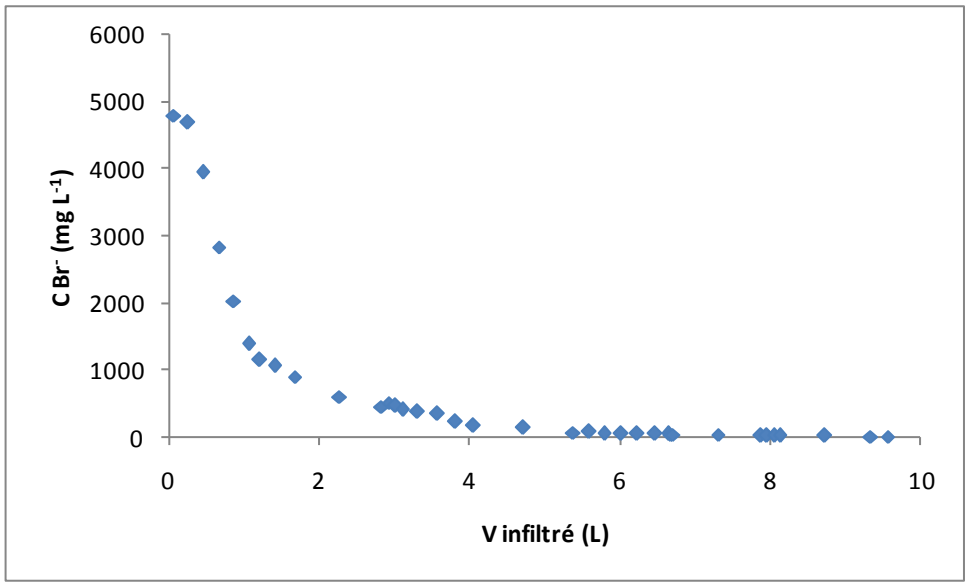


Figure V.18 : Courbe de percée des bromures en mini-lysimètre

Les bromures percent dès le début de l'écoulement. Cette courbe de percée montre que dans les conditions de l'expérience, à savoir à une teneur en eau très proche de la teneur en eau résiduelle comme en lysimètre, l'écoulement n'est pas similaire à celui d'un réacteur piston, puisqu'on s'attendrait à obtenir une courbe de percée de type gaussienne si tel était le cas. Ce

comportement serait attribué au fait que seule une très faible partie de l'eau résiduelle va pouvoir migrer dans la colonne lors de l'alimentation. En effet, puisque la teneur en eau est très proche de la teneur en eau résiduelle, l'eau contenue dans la colonne est liée et comme il a été souligné au Chapitre IV, l'hydrodynamique en conditions non saturées est différente de celle en conditions saturées : dans ce cas, le mouvement de la solution a lieu de plus en plus dans les films enveloppant les particules de sol et l'échange de soluté entre ces deux phases est de plus en plus difficile (Toride *et al.*, 2003). De plus, l'eau ne s'accumule pas dans la colonne mais s'écoule, tout comme en lysimètre.

En lysimètre, le traçage a été effectué de la même manière, en injectant 5 L (soit 5 mm) d'une solution de bromure de potassium de concentration 1 M. Il a été démarré en avril 2009. Dès 30 L (ou 30 mm) de pluie infiltré, les bromures ont été détectés dans la BP 50 (Annexe V.11). A ce stade de l'expérience, il n'est pas possible de comparer les deux courbes de percée, le traçage en lysimètre étant trop peu avancé. En effet, la quantité d'eau infiltrée depuis le début de l'expérience est seulement de 80 mm ; on se situe donc sur une petite fenêtre d'observation en comparaison de l'expérience en mini-lysimètre, pour laquelle presque 600 mm d'eau ont été nécessaires pour observer une sortie complète du traceur sur une profondeur de 30 cm (Annexe V.12). Néanmoins, puisque dès le départ des bromures sont détectés, il semble que l'écoulement au sein du lysimètre ne soit pas non plus assimilable à celui ayant lieu en réacteur piston mais s'apparente à celui observé en mini-lysimètre. Afin de pouvoir comparer cet écoulement avec celui observé en grande colonne, il faut donc poursuivre le suivi du lysimètre sur une plus longue période.

4.4.2 Evolution du pH

La Figure V.19 présente l'évolution du pH dans les collectes pour le mini-lysimètre.

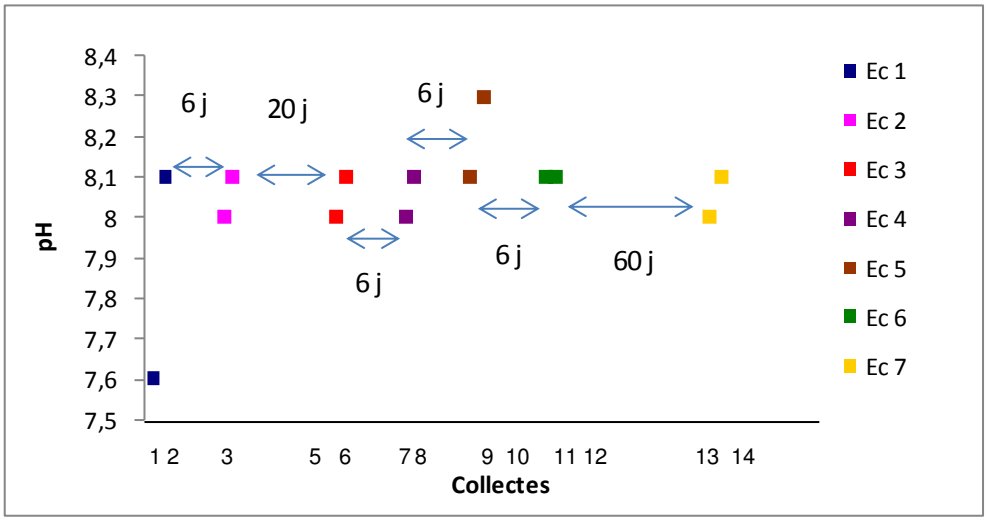


Figure V.19 : Evolution du pH en mini-lysimètre

Tout comme en lysimètre, on n'observe pas de variations significatives du pH, dont la valeur se situe entre 8 et 8,1, ce qui est légèrement supérieur à ce qui a été mesuré en lysimètre (entre 7,5 et 8) mais néanmoins du même ordre de grandeur. De plus, comme dans le cas du lysimètre, on note une valeur de pH moins élevé (7,6) dans la première collecte que pendant le reste de l'expérience, montrant un relargage plus important de matière organique en début d'expérience (Totsche *et al.*, 2006).

4.4.3 Evolution des concentrations en HAP[1]

La Figure V.20 présente l'évolution des concentrations en HAP en mini-lysimètre. Les courbes de percée de chaque HAP pris séparément sont représentées en Annexe V.13.

Dans tous les cas, tout comme en lysimètre, l'acénaphtylène (Acy) n'a pas été détecté puisqu'il n'est pas quantifié par détection de fluorescence. Le naphtalène (Naph) n'a pas été détecté non plus (il était présent dans seulement deux collectes au niveau du percolat du lysimètre). En effet, il est le moins abondant dans la terre et le plus volatil, ce qui explique que lors d'expériences sur de plus petites quantités de terre, il ne soit pas présent dans les collectes.

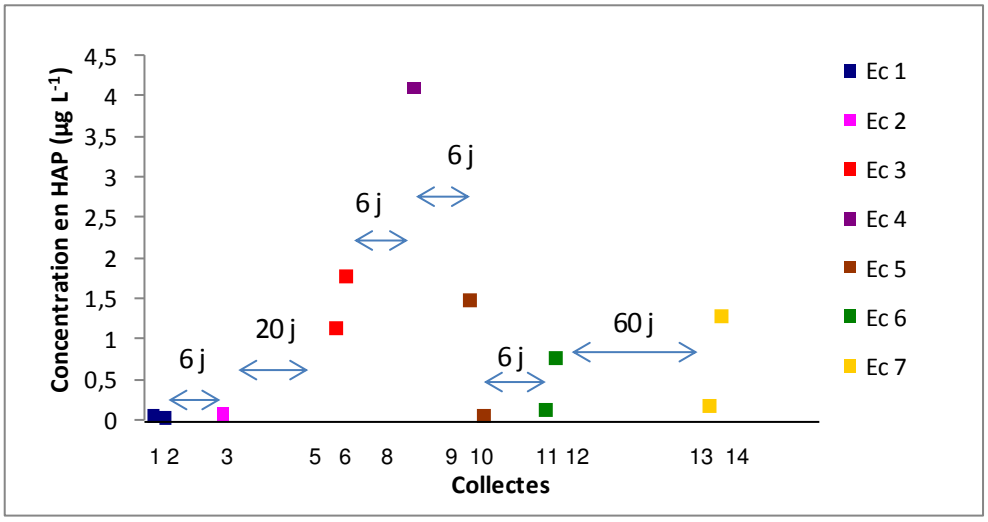


Figure V.20 : Evolution des HAP en mini-lysimètre

Tout comme en lysimètre, la sortie des HAP s'effectue plutôt de manière continue, avec des concentrations principalement inférieures à 1,5 µg L^{-1}. Elles sont de plus du même ordre de grandeur que celles mesurées en lysimètre. On observe un point haut autour de 4 µg L^{-1} (collecte 8) mais cette valeur n'est pas significative au vue des faibles concentrations dosées ici. Les concentrations en HAP sont de plus nettement inférieures à celles observées en conditions non saturées en colonne de laboratoire, qui variaient entre 7 et 15 µg L^{-1}.

[1] Les HAP n'ont pas pu être extraits des collectes numéro 4 et 7 faute d'un volume suffisant de solution.

Ce dispositif est donc efficace pour prédire les quantités totales de HAP qui pourront être lixiviées à l'échelle du terrain.

Le mode de transport des HAP est le même qu'en lysimètre. En effet, leurs concentrations sont majoritairement inférieures à leur limite de solubilité dans l'eau. Les HAP légers (Ace à Pyr) se trouvent à des concentrations très inférieures à leur limite de solubilité dans l'eau (en dessous de 1 %). Les HAP lourds (Chry à IcdP) sont transportés à des concentrations plus importantes au regard de leur solubilité dans l'eau, et deux HAP (BghiP, et IcdP) dépassent leur solubilité dans certaines collectes, comme dans le percolat du lysimètre. Tous les HAP sont donc principalement transportés sous forme dissoute, avec une partie de transport particulaire pour les lourds, comme en lysimètre.

Au niveau de la sortie des HAP, ce système est donc représentatif de ce qui se passe au niveau du terrain tant du point de vue des concentrations totales en HAP dans les collectes, que de leur mode de migration.

Le Tableau V.4 présente les concentrations en benzo(a)pyrène (BaP), ainsi que la somme des concentrations en benzo(b)fluoranthène (BbF), benzo(k)fluoranthène (BkF), benzo(ghi)pérylène (BghiP) et indéno(1,2,3-cd)pyrène (IcdP) (notée Σ4HAP) dans les collectes. Rappelons que pour le BaP, et la somme des quatre HAP les limites de détection en HPLC étaient de 0,004 et 0,042 µg L^{-1} et les valeurs limites pour l'eau de consommation 0,01 et 0,1 µg L^{-1}. Les valeurs en rouge dans le Tableau V.4 sont supérieures à ces limites.

Tableau V.4 : Concentrations en 5 HAP nécessaires à la détermination de la potabilité des eaux de consommation, en mini-lysimètre

Collectes	BaP (µg L^{-1})	Σ4HAP (µg L^{-1})
1	0	0
2	0	0
3	0	0
5	0	0
6	0,79	0,38
8	1,51	2,52
9	0,68	0,37
10	0	0
11	0	0
12	0	0,09
13	0,03	0,02
14	0	0

Dans le Tableau V.4, les valeurs « 0 » correspondent à des concentrations inférieures aux limites de quantification de l'HPLC. En outre, celles-ci sont inférieures aux limites admissibles pour les eaux de consommation, donc lorsque ces composés ne sont pas quantifiés, leurs concentrations sont inférieures à ces limites.

Le BaP est présent uniquement dans 4 collectes, dans lesquelles sa concentration est supérieure aux limites pour les eaux destinées à la consommation. La Σ4HAP est présente dans 5 collectes, et se trouve à une concentration supérieure aux limites définies précedemment dans trois d'entre elles, bien qu'elle soit très proche de la limite dans la collecte 12 (0,09 µg L^{-1}). Ainsi, tout comme pour le percolat du lysimètre, les solutions percolant du mini-lysimètre posent des problèmes du point de vue des HAP de manière ponctuelle, puisque leurs concentrations sont supérieures aux limites admissibles pour les eaux de consommation dans seulement un tiers des collectes.

A ce stade de l'expérience, **ce mini-lysimètre de laboratoire semble être un bon outil pour prédire la sortie des HAP à l'échelle du terrain**. En effet, il permet non seulement de prévoir les concentrations totales en HAP, mais aussi leur mode de transport et la toxicité des solutions. L'étude du lysimètre sur une plus longue période permettra de confirmer cette tendance.

4.4.4 Evolution du COT

La Figure V.21 présente l'évolution du COT en mini-lysimètre pour les différents écoulements réalisés.

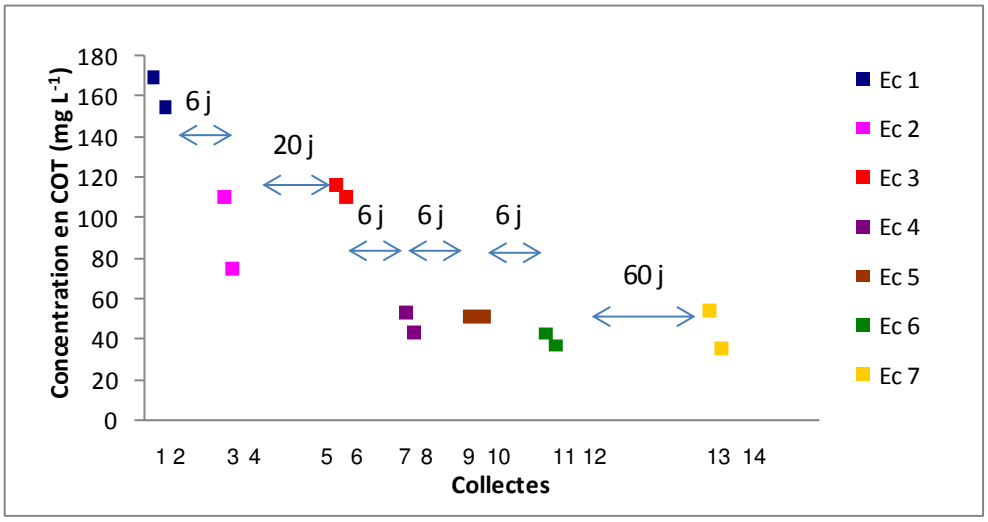


Figure V.21 : Evolution du carbone organique total en mini-lysimètre

La courbe de percée du COT peut se diviser en deux parties. Lors des quatre premiers écoulements, on observe une forte mobilisation du COT qui décroît fortement. En effet, le séchage d'un sol produit de la matière organique soluble dans l'eau due à la lyse des cellules microbiennes (Christ et David, 1994 ; Kaiser et Zech, 1998). Cette matière organique se dissout ensuite rapidement lors de l'humidification de la terre et est lixiviée lors des premiers écoulements. A première vue, ce phénomène semble avoir eu lieu en lysimètre au niveau de la

BP 50 mais pas pour le percolat et les BP 100 et 150. Il faut donc étudier le lysimètre sur une durée plus longue pour l'observer.

Avant les écoulements 5 et 6, le COT disponible n'avait pas encore été épuisé puisqu'une durée de séchage de 20 jours a permis une désorption plus importante du COT. Ensuite, on observe un palier, dû à une fraction du COT dont le relargage est limité par la diffusion intraparticulaire mais aussi à travers l'eau stagnante comme démontré au chapitre IV. Ceci est également bien illustré par des concentrations en COT dans la collecte 13 (donc après 60 jours d'arrêt) supérieures à celles mesurées dans la collecte 12.

Cette sortie du COT évoque donc deux fractions de matière organique : la première facilement disponible et la seconde limitée par la diffusion intraparticulaire. La sortie de la première fraction est néanmoins également limitée par la diffusion, mais le phénomène est plus rapide, puisqu'après des arrêts moins longs, on observe une mobilisation du COT supérieure à celle ayant eu lieu avant l'arrêt.

Les concentrations mesurées ici sont dans la gamme de ce qui a été dosé en colonne de laboratoire et du même ordre de grandeur qu'en lysimètre en début d'expérience. **Une étude du lysimètre à plus long terme permettra de déterminer si ce mini-lysimètre permet d'estimer la quantité de carbone organique capable de migrer à l'échelle du terrain.**

4.4.5 Evolution des concentrations en métaux

4.4.5.1 Zn

La Figure V.22 présente l'évolution des concentrations en zinc dans les collectes relatives au mini-lysimètre. Les carrés pleins correspondent au traitement D et les carrés vides au traitement P.

La sortie du zinc a eu lieu de manière continue pendant toute la durée de l'expérience, majoritairement à une concentration autour de 10 µg L^{-1}. Ceci est conforme avec ce qui a été observé en colonne de laboratoire, en conditions saturées et non saturées, mais également en lysimètre, tant du point de vue du comportement du zinc que des concentrations dans les collectes.

Comme en lysimètre, la concentration en zinc dans l'eau d'alimentation n'était pas significativement différente de celle dosée dans les collectes (en moyenne 20 µg L^{-1}). Il n'est donc pas non plus possible de déterminer si le zinc dosé dans les collectes provient de l'alimentation ou s'est désorbé de la terre.

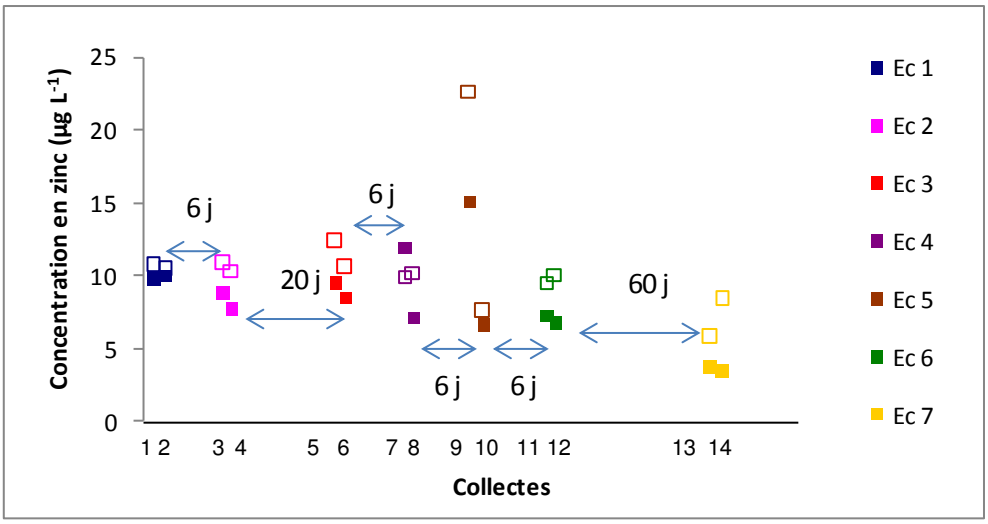


Figure V.22 : Evolution du zinc en mini-lysimètre

Ainsi, du point de vue du zinc, les solutions ne comportent pas de problèmes vis-à-vis des valeurs limites admissibles pour les eaux de consommation.

De plus, les concentrations sont du même ordre de grandeur pour les traitements D et P montrant que le zinc était transporté majoritairement sous forme dissoute, conformément aux expériences en colonne de laboratoire, en conditions saturées et non saturées, et en lysimètre.

4.4.5.2 Pb

Le plomb n'a pas été détecté dans les collectes. Sa concentration était inférieure à la limite de quantification de l'ICP-MS utilisé pour son dosage, à savoir 1 µg L^{-1}. Ceci confirme encore une fois les observations de Elzahabi et Yong qui ont montré que la rétention du plomb était favorisé par un taux de saturation qui diminue, un pH et un taux de carbonates élevés (Elzahabi et Yong, 1997). Ainsi, puisque le plomb n'a pas été détecté en colonne de laboratoire en conditions non saturées, ce résultat était attendu.

Ces mesures sont conformes avec ce qui a été observé en lysimètre, puisque les concentrations en plomb y étaient majoritairement inférieures à 0,4 µg L^{-1}. Les solutions ne posent donc pas non plus de problème du point de vue des limites admissibles pour les eaux de consommation en ce qui concerne le plomb.

A ce stade de l'expérience, le mini-lysimètre est un bon outil pour représenter la sortie des métaux à l'échelle du terrain, tant du point de vue des concentrations dans les collectes que du mode de transport.

4.4.6 Evolution des concentrations en cations et anions majeurs

4.4.6.1 Cations majeurs

La Figure V.23 présente l'évolution des cations majeurs en mini-lysimètre. On note tout d'abord que les concentrations des différents cations majeurs sont supérieures à celles mesurées lors des expériences en colonne de laboratoire, pour le calcium (environ 2 fois supérieures) et le magnésium (environ 10 fois supérieures). En revanche, en début d'expérience, elles sont du même ordre de grandeur que celles mesurées en lysimètre. Le sodium est le potassium se trouvent quant à eux à de faibles concentrations, conformément à ce qui a été mesuré en colonne de laboratoire et en lysimètre.

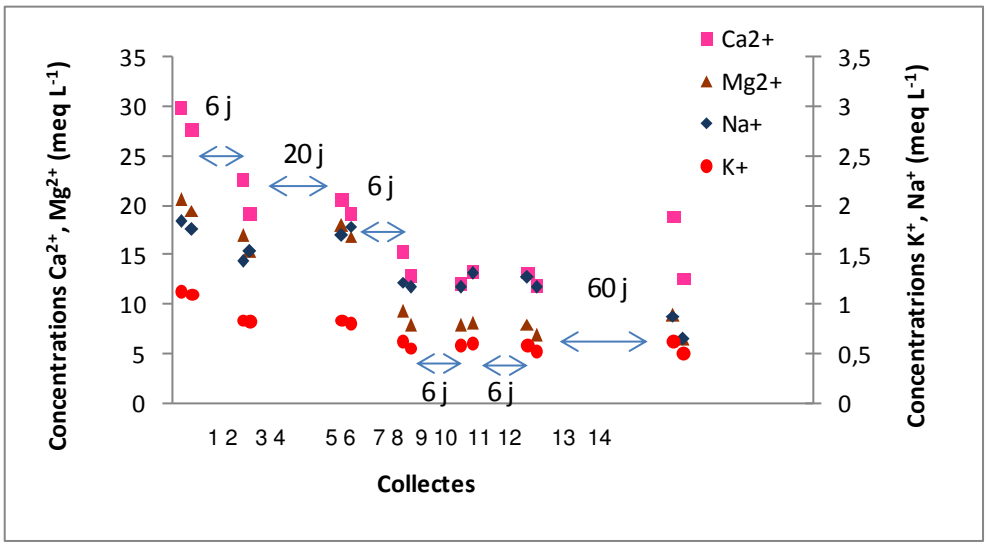


Figure V.23 : Evolution des cations majeurs en mini-lysimètre

Globalement, on observe un épuisement des cations majeurs disponibles au fur et à mesure des écoulements. Mais les arrêts ont une influence sur leur sortie. En effet, au départ, leur sortie correspond au lessivage des sels cristallisés en surface des agrégats de terre, tout comme en colonne de laboratoire. Après le premier arrêt, la décroissance des concentrations en sortie de colonne continue pour le calcium et le magnésium, alors qu'elles sont constantes pour le sodium et le potassium. En revanche, après le deuxième arrêt qui est de 20 jours, on observe une légère augmentation des concentrations en calcium, magnésium et sodium, pouvant provenir d'une recristallisation de ces éléments lors d'un séchage plus long. Ce phénomène est également observé pour le calcium lors du dernier arrêt de 60 jours, et dans une moindre mesure pour le potassium et le magnésium.

Quant à l'ordre d'abondance des différents cations, bien que le calcium soit toujours le cation le plus abondant, il est différent de celui observé en colonne de laboratoire, mais similaire à

celui mesuré en lysimètre, au niveau du percolat, correspondant à la profondeur la plus représentative en ce qui concerne la solution qui peut arriver jusqu'à la nappe phréatique.
Ainsi, la sortie des cations majeurs en mini-lysimètre représente bien ce qui se passe à l'échelle du terrain. Néanmoins, une étude du lysimètre sur une durée plus longue est nécessaire afin de confirmer les premiers résultats observés, à savoir un épuisement des cations majeurs disponibles.

4.4.6.2 Anions majeurs

La Figure V.24 présente la sortie des anions majeurs en mini-lysimètre. Ces trois anions n'ont pas le même comportement au cours des différents écoulements auxquels la terre a été soumise. Pour les nitrates et les chlorures, on observe une diminution de leur concentration au cours des deux premiers écoulements, suivie d'une augmentation de concentration pour la collecte effectuée juste après l'arrêt de 20 jours. Enfin, les concentrations diminuent et restent constantes à partir de la collecte 7. En effet, on note une légère augmentation de leurs concentrations après l'arrêt de 60 jours mais qui n'est pas significative. Les sulfates ont un comportement particulier puisque leur concentration est globalement constante lors des 3 premiers écoulements, puis elle diminue à partir du quatrième pour se stabiliser. Après un arrêt de 60 jours, la concentration est supérieure à celle mesurée dans la collecte avant l'arrêt montrant une recristallisation des sulfates lors du séchage. Ils sont probablement associés au calcium, puisque celui-ci a le même comportement.

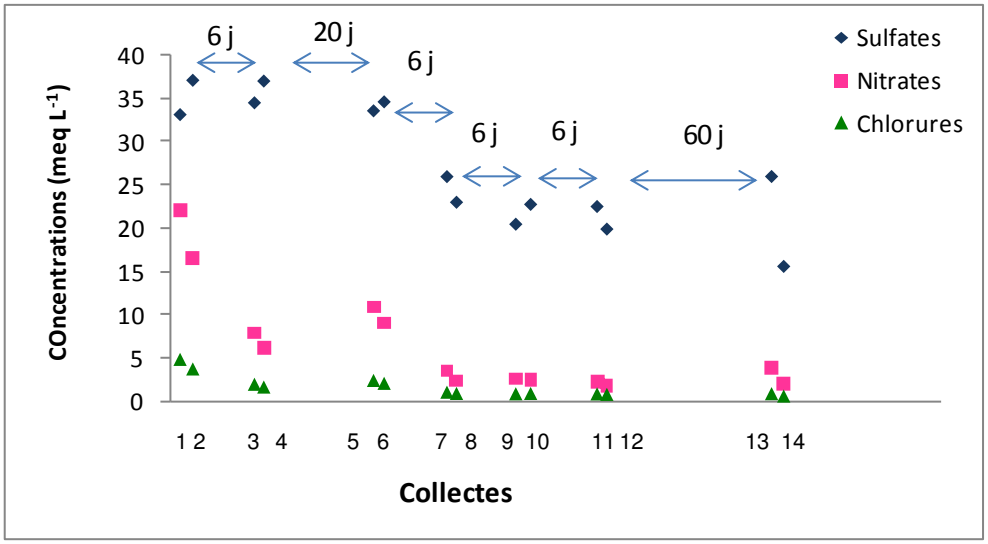


Figure V.24 : Evolution des anions majeurs en mini-lysimètre

Notons de plus que les concentrations en sulfates sont du même ordre de grandeur que celles mesurées en colonne en début d'expérience, en conditions saturées et non saturées. Les concentrations en nitrates ne sont pas comparables puisqu'ils entraient dans la composition du sel de fond utilisé pour les expériences de lixiviation des polluants au laboratoire. De plus, les chlorures n'étaient pas observés dans ce cas. En début d'expérience, les concentrations des

différents anions sont également du même ordre de grandeur que celles observées lors des expériences en lysimètre.
Tout comme pour les cations majeurs, une étude du lysimètre sur une durée plus longue est nécessaire afin de confirmer un épuisement des anions majeurs disponibles, mais **ces premiers résultats montrent qu'ils ont un comportement similaire en lysimètre et en mini-lysimètre**.

4.5 Résumé des expériences en mini lysimètre

A ce stade de l'expérience en lysimètre, **le mini-lysimètre semble être une bonne alternative pour représenter la sortie des contaminants telle qu'elle a lieu à l'échelle du terrain**. En effet, le relargage des HAP est représenté de manière fidèle, tant de point de vue de leur concentration en solution que de leur mode de transport. En effet, leur sortie s'effectue de manière constante, à des concentrations faibles majoritairement inférieures à 1,5 µg L^{-1}, et ils migrent principalement sous forme dissoute. Il en est de même pour les métaux ainsi que les cations et anions majeurs. La sortie du zinc s'effectue de manière continue et les concentrations en plomb dans les collectes sont très faibles (inférieures à 0,4 µg L^{-1}), tout comme en lysimètre. Une étude du lysimètre sur une plus longue période pourrait confirmer la validité de ces conclusions.

5 Conclusion des expériences en régime transitoire

Les expériences de lixiviation des polluants en régime transitoire ont permis de mettre en évidence leur sortie à l'échelle du terrain et de déterminer le système le plus pertinent pour étudier leur relargage à l'échelle du laboratoire.

Ainsi, **les HAP sont très fortement retenus dans les conditions du terrain** puisque leurs concentrations dans la solution du sol sont très faibles (inférieures à 1,5 µg L^{-1}), ce qui confirme le peu de résultats publiés à ce sujet, à savoir une forte rétention des HAP en conditions non saturées. De plus, ils sont majoritairement transportés sous forme **dissoute**. Il est donc apparu que **les expériences en colonne de laboratoire ne sont pas satisfaisantes** pour estimer la sortie des HAP. En effet, en conditions saturées, leurs concentrations en solution étaient très supérieures à ce qui a été mesuré en lysimètre, et en conditions non saturées, les HAP qui étaient lixiviés n'étaient pas les mêmes. Ces observations nous ont donc menés à la **conception d'un système expérimental original permettant de bien estimer leur relargage à l'échelle du terrain**. Contrairement au lysimètre, celui-ci est très simple et rapide à mettre en œuvre et permet l'estimation du transport des HAP en un temps raisonnable au laboratoire. En effet, il permet de bien estimer la concentration totale en HAP dans la solution du sol, mais également leur mode de transport.
En ce qui concerne **les métaux**, leur **sortie est bien prédite par des expériences de laboratoire** en conditions saturées et non saturées, mais également par le **mini-lysimètre**. La

sortie des **cations et anions majeurs en lysimètre** semble également **bien estimée** par des **expériences de laboratoire** et en **mini-lysimètre**, mais la poursuite de l'étude du lysimètre est nécessaire afin de montrer un réel épuisement des cations et anions majeurs disponibles à tous les niveaux de prélèvement et particulièrement dans le percolat.

Néanmoins, les études de risque ayant été effectuées jusqu'à présent avec des colonnes de laboratoire ne posent pas de problème pour la santé humaine puisqu'elles donnent une estimation conservative du risque. Elles demandent simplement la mise en place de plus de précautions que nécessaire.

Ainsi, à ce stade de l'expérience, **le mini-lysimètre est une très bonne alternative pour prédire les concentrations en polluants capables de migrer à l'échelle du terrain** et pourrait être utilisé lors de la conduite d'études de risque. Mais il est nécessaire de poursuivre l'étude du lysimètre sur une plus longue durée afin d'avoir un aperçu du comportement des contaminants à plus long terme et de confirmer la pertinence de l'utilisation du mini-lysimètre lors de la conduite d'études de risque.

Conclusion générale

Les HAP et les métaux sont des polluants fréquemment rencontrés dans les sols de friches industrielles et peuvent poser des problèmes sanitaires s'ils sont transférés vers la ressource en eau puisque les premiers sont cancérigènes et mutagènes et les seconds sont toxiques. Ainsi, leur migration dans les sols doit être quantifiée et leur comportement lors d'une pollution accidentelle d'un site mais aussi à long terme doit être estimé, afin de mettre en place une gestion efficace des sites et sols pollués. Dans ce sens, l'objectif de ce travail de thèse était d'évaluer le transport de HAP et de métaux dans les sols pollués, afin d'avoir une meilleure compréhension de leur comportement sur le terrain, au travers de **deux axes de travail** :

- étude de la **sorption compétitive des HAP et des métaux** afin d'observer leur comportement simultané lors d'une contamination d'un sol,

- **lixiviation des HAP et des métaux** d'une terre contaminée, **à l'échelle du laboratoire et du terrain**, permettant ainsi d'évaluer leur migration à long terme et de déterminer l'échelle d'étude la plus pertinente à utiliser lors de la conduite d'études de risque.

Sorption compétitive des HAP et des métaux

Le but de cette étude était de mettre en évidence une éventuelle différence de comportement des HAP et des métaux selon qu'ils étaient présents seuls ou de manière simultanée dans la terre. Bien que ce scénario ne soit pas qu'un modèle de laboratoire et ait bien lieu dans la nature puisque de nombreux sols de friches industrielles sont co-pollués par ces deux classes de contaminants, les recherches dans ce domaine sont très rares à notre connaissance. Ce type d'étude présente donc un caractère tout à fait original. C'est pourquoi nous avons développé une approche expérimentale à l'échelle du laboratoire basée sur deux méthodes de mesure de la sorption de polluants sur une terre non polluée ; nous l'avons tout d'abord évaluée en conditions statiques, à l'aide d'expérimentations en batch puis en conditions dynamiques, au moyen de manipulations en colonnes. Trois polluants modèles ont été étudiés, le fluoranthène comme représentant des HAP et le zinc et le plomb en tant que métaux modèles. De ce fait, nous avons travaillé sur des milieux « modèles » en conditions parfaitement contrôlées, afin de mettre en évidence d'éventuels phénomènes responsables d'une modification de la sorption des polluants lorsqu'ils sont présents de manière simultanée dans la terre.

Nous avons ainsi pu mettre en lumière le fait que **la matière organique du sol a une structure et des propriétés complexes**, qui, contrairement à ce qui est postulé dans la théorie du partage, lui confère un **caractère hétérogène**. En effet, l'affinité de la matière organique envers les composés organiques hydrophobes est influencée par sa nature, son origine, ainsi que son passé géologique et géochimique. De ce fait, nous avons montré que **les HAP et les métaux interagissent avec la matière organique lors de leur sorption, engendrant une modification de sa conformation et donc un changement de sa réactivité**. La résultante de ce phénomène est fonction des polluants présents : en effet, la fixation du zinc est nettement diminuée en présence de fluoranthène, qui « masquerait » certains sites réactifs pour le zinc.

Les **métaux**, quant à eux, semblent avoir une **action plus limitée sur le fluoranthène** et des expériences complémentaires sont nécessaires pour conclure quant à une réelle influence des métaux sur les HAP. En effet, la rétention du fluoranthène augmente en présence de plomb pour des concentrations en solution à l'équilibre inférieures à 15 % de sa solubilité dans l'eau. Le même phénomène est observé en présence de zinc, mais cette fois pour des concentrations à l'équilibre élevées. Pour des faibles concentrations en fluoranthène, les expériences en conditions statiques ont indiqué une diminution de sa fixation en présence de zinc.

Ce travail préliminaire a donc permis d'acquérir une **meilleure connaissance du comportement des HAP et des métaux dans un sol multi pollué** et s'inscrit dans un contexte **d'évaluation des risques**. Ces résultats montrent qu'une analyse de risques sur un site multi pollué doit prendre en compte la pollution dans sa globalité et ne doit pas s'effectuer d'une part sur les HAP et d'autre part sur les métaux. S'il s'avère que ces résultats sont transposables pour des pollutions âgées et à l'échelle du terrain, la migration de métaux tels que le zinc, n'ayant pas une grande affinité pour la matière organique, sera beaucoup plus élevée dans un sol multi pollué que dans un sol pollué uniquement par des métaux. En ce qui concerne les HAP, on peut s'attendre à une faible diminution de leur transport. Il faut cependant être encore prudent dans l'extrapolation de ces résultats, ce type d'étude étant nouvelle et nécessitant du recul et des expérimentations complémentaires. Elle constitue d'ailleurs souvent **une première approche pour l'évaluation du transport de polluants dans les sols**, et permet de mettre en avant des phénomènes qu'il convient d'étudier plus profondément. Ainsi, ces résultats encourageants ouvrent la voie à d'autres **travaux de recherches complémentaires**. Afin d'avoir une vue plus globale sur les phénomènes induits par les multi pollutions, nous proposons plusieurs axes de travail :

- tout d'abord, afin de **généraliser** les tendances observées ici, et même de **classifier** les métaux et les HAP en plusieurs groupes en fonction de leur action, une **étude avec d'autres HAP et métaux** sur la même terre, en batch et en colonne, pourrait être envisagée,

- ensuite, puisque nous avons souligné que les recherches faisant intervenir des pollutions récentes pouvaient ne pas refléter exactement ce qui se passe sur le terrain, à cause de phénomènes de vieillissement, il serait pertinent, si les conclusions du point précédent s'avèrent probantes, de transposer ce travail sur des **pollutions réelles**. Ceci

permettrait de prendre en compte non seulement les **phénomènes de vieillissement**, mais également la **forme de la pollution**, qui n'arrive pas sur le site sous forme de solution contenant des cations métalliques. Puisque nous avons montré que les comportements différents lors de la sorption sont dus à un changement de conformation de la matière organique et donc de sa réactivité, ce cas de figure permettrait par ailleurs de prendre en compte le **caractère anthropique de la matière organique des sites pollués**, et d'examiner son comportement par rapport à une matière organique naturelle. Dans un premier temps, l'étude de la fixation des HAP et des métaux sur une terre polluée pourrait être envisagée. Dans un second temps, l'idéal serait de trouver 3 terres dont les caractéristiques physico chimiques sont voisines et qui présenteraient respectivement des pollutions en HAP, en métaux, et une multi pollution HAP-métaux, et d'effectuer des expériences de lixiviation des polluants sur ces terres. Une telle étude permettrait de déterminer si le transport de ces polluants est affecté par la présence d'une autre famille de contaminants,

- ces recherches pourraient s'achever par des études de lixiviation des polluants sur les 3 terres précédemment citées en grands systèmes, tels que des lysimètres, afin de valider les résultats obtenus au laboratoire.

Ces recherches pourraient, à terme, indiquer si un site multi contaminé doit être considéré comme un site présentant une contamination par l'une et l'autre famille de polluants séparément ou de manière simultanée, du point de vue de l'analyse de risque, et donc **définir la stratégie d'évaluation des risques**.

Lixiviation des HAP et des métaux à partir d'une terre polluée

Les expériences de lixiviation des HAP et des métaux à l'échelle du laboratoire ont permis d'avoir un premier aperçu de leur comportement dans une terre contaminée, avant leur étude en lysimètre. Nous avons montré que les **HAP légers** étaient principalement transportés **sous forme dissoute**, alors que les **lourds** migraient plutôt sous **forme particulaire et / ou colloïdale**. En conditions saturées, nous avons également mis en évidence un **épuisement des HAP** disponibles au cours de la lixiviation, dû à une **limitation d'ordre diffusionnel** de leur relargage, au sein des particules de terre.

De plus, **le taux de saturation du milieu influence fortement la sortie des HAP**. En conditions non saturées, seuls trois HAP ont été détectés (Ace, Fla et Pyr), à des concentrations largement inférieures à ce qui avait été dosé en conditions saturées, montrant une forte rétention des HAP lorsque le taux de saturation du milieu diminue.

Dans ces deux cas, la proportion de HAP lixiviée correspond à un très faible pourcentage de ce qui est initialement présent dans le sol, montrant que **la mobilité des HAP est très faible**.

Néanmoins, en conditions saturées, leurs concentrations dans les collectes sont supérieures aux limites acceptables pour les eaux destinées à la consommation. En conditions non saturées, les 3 HAP détectés ne font pas l'objet de valeurs seuils dans la solution du sol.

En revanche, en ce qui concerne le **zinc**, son **comportement est identique en conditions saturées et non saturées**. En effet, sa sortie s'effectue plutôt de manière continue et il migre majoritairement sous forme dissoute. De plus, les concentrations rencontrées dans les collectes étaient très faibles puisqu'elles étaient majoritairement autour de 10 $\mu g\ L^{-1}$. La migration du plomb est quasiment inexistante puisqu'il a été détecté uniquement dans les premières collectes d'une expérience en conditions saturées.

A l'échelle du **lysimètre de terrain,** la sortie des **HAP** est encore **plus faible qu'en conditions non saturées au laboratoire**, et les HAP lixiviés ne sont pas les mêmes : en effet, seuls trois HAP (Ace, Fla, Pyr) ont été détectés en conditions non saturées, alors qu'à l'échelle du terrain, 14 des 16 HAP US EPA ont pu être dosés. De plus, nous avons montré que **le comportement des HAP était le même pour les 4 niveaux de collecte** (soit 50, 100, 150 et 200 cm de profondeur) et qu'ils étaient transportés majoritairement **sous forme dissoute**. Seuls certains lixiviats posent des problèmes vis à vis des limites maximales admissibles en HAP pour les eaux de consommation. Ainsi, les expériences de laboratoire en conditions saturées qui servent souvent de base aux études de risque surestiment largement les concentrations en HAP qui sont susceptibles de migrer à l'échelle du terrain, et une expérience en conditions saturées, et en régime d'écoulement permanent ne permet pas de prédire la sortie des HAP sur le terrain. Néanmoins, l'estimation du risque est conservatrice et ce mode d'étude ne pose pas de problème en ce qui concerne la santé humaine puisque plus de précautions que nécessaire sont prises.

En ce qui concerne **les métaux** (zinc et plomb), leur sortie en **lysimètre** s'apparente à celle observée au **laboratoire** en conditions saturées et non saturées. En effet, le plomb a été détecté à une concentration très faible, et pas dans toutes les collectes. Le zinc, quant à lui, a montré une sortie continue autour de 10 $\mu g\ L^{-1}$ et un transport majoritairement sous forme dissoute. De ce fait, les lixiviats **ne posent pas de problèmes relatifs à la qualité des eaux** de consommation vis-à-vis des métaux. Ainsi, en appliquant à ce cas de figure les résultats obtenus selon l'axe de travail précédent, la sortie du zinc correspondrait à un maximum attendu, et, en transposant ceci à une terre de mêmes caractéristiques physico-chimiques et uniquement polluée par des métaux, on s'attendrait à un relargage de zinc moins élevé. De plus, dans le cas d'un traitement de la terre par une technique permettant d'éliminer la pollution en HAP, la migration des métaux après traitement serait même moindre.

De ce fait, cette étude a permis une **meilleure connaissance du transport des HAP et des métaux à l'échelle du terrain**. En outre, nous avons souligné le fait que des expériences en colonne de laboratoire, menées en régime d'écoulement permanent, et en conditions saturées ou non saturées pouvaient ne pas représenter fidèlement ce qui se passe à l'échelle du terrain,

en particulier en ce qui concerne la migration des HAP. Or, les expériences en lysimètre sont longues, coûteuses et difficiles à mettre en œuvre et ne peuvent pas être utilisées lors de la conduite d'études de risque. C'est pourquoi **nous avons conçu un système expérimental original reproduisant le type d'écoulement ayant lieu en lysimètre**, à savoir en conditions non saturées et en régime d'écoulement transitoire, pouvant être **exploité au laboratoire**, et fournissant des résultats assez **rapidement**. Une pluie d'automne (longue et de faible intensité) a été simulée avec ce système, et il s'est avéré **très performant** quant à l'effet prédictif de la sortie des **HAP** à l'échelle du terrain, tant au niveau des concentrations dans les solutions que du mode de transport des HAP : ceux-ci migraient à de faibles concentrations comparables à celles mesurées en lysimètre (majoritairement inférieures à 1,5 µg L^{-1}), et principalement sous forme dissoute. De plus, en ce qui concerne la toxicité des lixiviats, les solutions posaient des problèmes vis à vis des teneurs admissibles de manière ponctuelle, tout comme en lysimètre. Il en est de même pour les métaux, dont la sortie représente bien ce qui se passe à l'échelle du terrain. Les concentrations en zinc et en plomb dans les lixiviats étaient par ailleurs inférieures aux valeurs maximales admissibles pour les eaux destinées à la consommation. Ainsi, pour une **meilleure évaluation du risque et à ce stade de la connaissance de la migration des polluants à l'échelle du terrain,** l'utilisation d'un tel outil s'avère pertinente lors de la conduite d'études de risque, par rapport à des systèmes fonctionnant en régime d'écoulement permanent, en conditions saturées ou non saturées.

En termes de **perspective de recherche** sur la **migration des contaminants dans les sols** et afin de valider les conclusions apportées ici, nous recommandons les axes de travail suivants :

- en premier lieu, **l'étude du système lysimétrique sur une durée plus longue** est indispensable. Elle permettra de confirmer ces résultats sur le long terme et de voir, notamment, si les dépassements ponctuels de teneurs en HAP admissibles pour les eaux de consommation rencontrés ici se généralisent,

- en second lieu, le **mini-lysimètre** pourrait être appliqué à **d'autres types de terres, voire à d'autres types de contaminations**, afin de **généraliser** son application à la conduite d'études de risque. Cet outil pourrait en outre se placer dans le cadre de l'évaluation de l'influence d'une classe de polluants sur une autre dans le cas de contamination multiples.

Références

Alimi-Ichola, I. et L. Gaidi (2006). "Influence of the unsaturated zone of soil layer on the solute migration." Engineering Geology **85**(1-2): 2-8.

Alvarez, J. M., J. Novillo, A. Obrador et L. M. Lopez-Valdivia (2001). "Mobility and leachability of zinc in two soils treated with six organic zinc complexes." Journal of Agricultural and Food Chemistry **49**(8): 3833-3840.

Antoniadis, V. (2008). "Sewage sludge application and soil properties effects on short-term zinc leaching in soil columns." Water, Air, and Soil Pollution **190**(1-4): 35-43.

Appert-Collin, J. C. (1999). Contribution à l'analyse des risques liés au transport d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans les milieux poreux naturels : du système modèle à l'échantillon de sol pollué. Nancy, INPL**:** 161.

Appert-Collin, J. C., S. Dridi-Dhaouadi, M. O. Simonnot et M. Sardin (1999). "Nonlinear sorption of naphtalene and phenanthrene during saturated transport in natural porous media." Physics and Chemistry of the Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere **24**(6): 543-548.

Azevedo, I. C. D., C. R. Nascentes, A. T. de Matos et R. F. de Azevedo (2006). "Determination of transport parameters for heavy metal in residual compacted soil using two methodologies." Canadian Journal of Civil Engineering **33**(7): 912-917.

Baird, C. (1998). Toxic heavy metals. Environmental chemistry. J. O'Neill. New York, W.H. Freeman Company**:** 381-385.

Baize, D. (2000). "Teneurs totales en métaux lourds dans les sols français-Résultats généraux du programme ASPITET." Le Courrier de l'environnement **39**.

Barna, R., A. Fernandez et P. Hlavackova (2007). "Assessment methodologies for copper and zinc mobility in a neutral synthetic soil: The influence of pH." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **306**(1-3 SPEC. ISS.): 56-67.

Behra, P., P. Bonnissel-Gissinger, M. Alnot, R. Revel et J. J. Ehrhardt (2001). "XPS and XAS study of the sorption of Hg(II) onto pyrite." Langmuir **17**(13): 3970-3979.

Benhabib, K. (2005). Transport dans les sols de cokerie de HAP issus de particules de goudrons de houille. Nancy, INPL**:** 244.

Benhabib, K., P. Faure, M. Sardin et M.-O. Simonnot (2009). "Characteristics of a solid coal tar sampled from a contaminated soil and of the organics transferred into water." Fuel.

Benhabib, K., M. O. Simonnot et M. Sardin (2006). "PAHs and organic matter partitioning and mass transfer form coal tar particles to water." Environmental Science and Technology **40**(19): 6038-6043.

Berti, W. R. et L. W. Jacobs (1996). "Chemistry and phytotoxicity of soil trace elements from repeated sewage sludge applications." Journal of Environmental Quality **25**(5): 1025-1032.

Bispo, A., M. J. Jourdain et M. Jauzein (1999). "Toxicity and genotoxicity of industrial soils polluted by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)." Organic Geochemistry **30**(8 B): 947-952.

Bradl, H. B. (2004). "Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents." Journal of Colloid and Interface Science **277**(1): 1-18.

Braida, W. J., J. J. Pignatello, Y. Lu, P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark et B. Xing (2003). "Sorption hysteresis of benzene in charcoal particles." Environmental Science and Technology **37**(2): 409-417.

Brignon, J. M. (2006). INERIS - Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, INERIS**:** 50.

Brion, D. et E. Pelletier (2005). "Modelling PAHs adsorption and sequestration in freshwater and marine sediments." Chemosphere **61**(6): 867-876.

Broholm, K., P. R. Jorgensen, A. B. Hansen, E. Arvin et M. Hansen (1999). "Transport of creosote compounds in a large, intact, macroporous clayey till column." Journal of Contaminant Hydrology **39**: 309-329.

Brooks, R. H. et A. T. Corey (1964). "Hydraulic properties of porous media." Hydrology paper - Colorado State University **3**: 1-27.

Brunk, B. K., G. H. Jirka et L. W. Lion (1997). "Effects of salinity changes and the formation of dissolved organic matter coatings on the sorption of phenanthrene : implications for pollutant trapping in estuaries." Environmental Science and Technology **37**(1): 119 -125.

Buerge-Weirich, D., P. Behra et L. Sigg (2003). "Adsorption of copper, nickel, and cadmium on goethite in the presence of organic ligands." Aquatic Geochemistry **9**(2): 65-85.

Buerge-Weirich, D., R. Hari, H. Xue, P. Behra et L. Sigg (2002). "Adsorption of Cu, Cd, and Ni on goethite in the presence of natural groundwater ligands." Environmental Science and Technology **36**(3): 328-336.

Burdine, N. T. (1953). "Relative permeability calculations from pore-size distribution data." Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers **198**: 71-78.

Burgos, W. D., C. M. Munson et C. J. Duffy (1999). "Phenanthrene adsorption-desorption hysteresis in soil described using discrete-interval equilibrium model." Water Resources Research **35**(7): 2043 -2051.

Burgos, W. D., J. T. Novak et D. F. Berry (1996). "Reversible sorption and irreversible binding of naphtalene and alpha-naphtol to soil : elucidation of processes." Environmental Science and Technology **30**(4): 1205 -1211.

Calvet, R. (2003a). Le Sol. Propriétés et fonctions. Tome 1 : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces.

Calvet, R. (2003b). Le Sol. Propriétés et fonctions. Tome 2 : Phénomènes physiques et chimiques. Applications agronomiques et environnementales.

Cances, B., M. Ponthieu, M. Castrec-Rouelle, E. Aubry et M. F. Benedetti (2003). "Metal ions speciation in a soil and its solution: experimental data and model results." Geoderma **113**(3-4): 341-355.

Cappuyns, V. et R. Swennen (2008). "The use of leaching tests to study the potential mobilization of heavy metals from soils and sediments: A comparison." Water, Air, and Soil Pollution **191**(1-4): 95-111.

Carmichael, L. M., R. F. Christman et F. K. Pfaender (1997). "Desorption and mineralization kinetics of phenanthrene and chrysene in contaminated soils." Environmental Science and Technology **31**(1): 126-132.

Cébron, A., M.-P. Norini, T. Beguiristain et C. Leyval (2008). "Real-Time PCR quantification of PAH-ring hydroxylating dioxygenase (PAH-RHDa) genes from Gram positive and Gram negative bacteria in soil and sediment samples." Journal of Microbiological Methods **73**(2): 148-159.

Celerier, J. (2008). Caractérisation moléculaire et dynamique de la matière organique de compost (déchets verts/biodéchets) dans un sol. Poitiers, Université de Poitiers**:** 328.

Celis, R., M. Real, M. C. Hermosín et J. Cornejo (2006). "Desorption, persistence, and leaching of dibenzofuran in European Soils." Soil Science Society of America Journal **70**(4): 1310-1317.

Chang Chien, S. W., M. C. Wang et C. C. Huang (2006). "Reactions of compost-derived humic substances with lead, copper, cadmium, and zinc." Chemosphere **64**(8): 1353-1361.

Chaturvedi, P. K., C. S. Seth et V. Misra (2007). "Selectivity sequences and sorption capacities of phosphatic clay and humus rich soil towards the heavy metals present in zinc mine tailing." Journal of Hazardous Materials **147**: 698-705.

Chiou, C. T., R. L. Malcolm, T. I. Brinton et D. E. Kile (1986). "Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids." Environmental Science and Technology **20**(5): 502-508.

Chiou, C. T., S. E. Mcgroddy et D. E. Kile (1998). "Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments." Environmental Science and Technology **32**(2): 269-269.

Chlopecka, A., J. R. Bacon, M. J. Wilson et J. Kay (1996). "Forms of cadmium, lead, and zinc in contaminated soils from southwest Poland." Journal of Environmental Quality **25**(1): 69-79.

Choi, H. et M. Y. Corapcioglu (1997). "Transport of a non-volatile contaminant in unsaturated porous media in the presence of colloids." Journal of Contaminant Hydrology **25**(3-4): 299-324.

Christ, M. et M. B. David (1994). "Fractionation of dissolved organic carbon in soil water: Effects of extraction and storage methods." Communications in Soil Science and Plant Analysis **25**(19-20): 3305-3319.

Christl, I., C. J. Milne, D. G. Kinniburgh et R. Kretzschmar (2001). "Relating ion binding by fulvic and humic acids to chemical composition and molecular size. 2. Metal binding." Environmental Science and Technology **35**(12): 2512-2517.

Costes, J.-M. et V. Druelle (1997). "The polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: The former industrial sites remediation." Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement : La réhabilitation des anciens sites industriels
Revue de l'Institut Francais du Petrole **52**(4): 425-440.

Covelo, E. F., F. A. Vega et M. L. Andrade (2007). "Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components." Journal of Hazardous Materials **140**(1-2): 308-315.

Covelo, E. F., F. A. Vega et M. L. Andrade (2008). "Sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn by a Fibric Histosol and its organo-mineral fraction." Journal of Hazardous Materials **159**(2-3): 342-347.

Crosby, D. G. (1998). Environmental Toxicology and Chemistry New York.

Darcy, H. (1856). Les fontaines publiques de la ville de Dijon. Exposition et application des principes à suivre et des formules à employer dans les questions de distribution d'eau Paris, Librairie des corps impériaux des ponts et chaussées et des mines.

De Jonge, L. W., P. Moldrup, H. De Jonge et R. Celis (2008). "Sorption and leaching of short-term-aged PAHs in eight European soils: Link to physicochemical properties and leaching of dissolved organic carbon." Soil Science **173**(1): 13-24.

de Souza e Silva, P. T. (2007). Etude des procédés d'oxydation avancée pour le traitement de sols pollués par les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques. Recife-Nancy, UFPE-INPL**:** 203.

de Souza e Silva, P. T., V. L. d. Silva, B. d. B. Neto et M.-O. Simonnot (2009a). "Phenanthrene and pyrene oxidation in contaminated soils using Fenton's reagent." Journal of Hazardous Materials **161**(2-3): 967-973.

de Souza e Silva, P. T., V. L. d. Silva, B. d. B. Neto et M.-O. Simonnot (2009b). "Potassium permanganate oxidation of phenanthrene and pyrene in contaminated soils." Journal of Hazardous Materials **168**(2-3): 1269-1273.

Delolme, C., C. Hebrard-Labit, L. Spadini et J.-P. Gaudet (2004). "Experimental study and modeling of the transfer of zinc in a low reactive sand column in the presence of acetate." Journal of Contaminant Hydrology **70**(3-4): 205-224.

Denaix, L., R. M. Semlali et F. Douay (2001). "Dissolved and colloidal transport of Cd, Pb, and Zn in a silt loam soil affected by atmospheric industrial deposition." Environmental Pollution **114**(1): 29-38.

Devillers, J., R. Farret, P. Girardin, J. L. Rivière et G. Soulas (2005). Indicateurs pour évaluer les risques liés à l'utilisation des pesticides. Lavoisier, Tec et Doc Paris.

Domenech, C., C. Ayora et J. De Pablo (2002). "Sludge weathering and mobility of contaminants in soil affected by the Aznalcollar tailing dam spill (SW Spain)." Chemical Geology **190**(1-4): 355-370.

Doornaert, B. et A. Pichard (2003). Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs). Evaluation de la relation dose-réponse pour des effets cancérigènes : Approche substance par substance (facteur d'équivalence toxique - FET) et approche par mélanges, INERIS**:** 64.

Dorr, H. et K. O. Munnich (1991). "Lead and cesium transport in European forest soils." Water, Air, and Soil Pollution **57-58**: 809-818.

Dridi-Dhaouadi, S. (1997). Contribution à l'étude du transport des hydrocarbures polyaromatiques en milieux poreux naturels saturés. Nancy, INPL**:** 186.

Dunnivant, F. M., P. M. Jardine, D. L. Taylor et J. F. McCarthy (1992). "Cotransport of cadmium and hexachlorobiphenyl by dissolved organic carbon through columns containing aquifer material." Environmental Science and Technology **26**(2): 360-368.

Ehrhardt, J.-J., P. Behra, P. Bonnissel-Gissinger et M. Alnot (2000). "XPS study of the sorption of Hg(II) onto pyrite FeS2." Surface and Interface Analysis **30**(1): 269-272.

Elzahabi, M. et R. N. Yong (1997). Vadose zone transport of heavy metals. Contaminated ground : fate of pollutants and remediation, Cardiff.

Elzahabi, M. et R. N. Yong (2001). "pH influence on sorption characteristics of heavy metal in the vadose zone." Engineering Geology **60**(1-4): 61-68.

Enell, A., F. Reichenberg, P. Warfvinge et G. Ewald (2004). "A column method for determination of leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged contaminated soil." Chemosphere **54**(6): 707-715.

Ettler, V., A. Vanek, M. Mihaljevic et P. Bezdicka (2005). "Contrasting lead speciation in forest and tilled soils heavily polluted by lead metallurgy." Chemosphere **58**(10): 1449-1459.

Evans, L. J. (1989). "Chemistry of metal retention by soils: Several processes are explained." ES and T Contents **23**(9): 1046-1056.

Fevrier, L. (2001). Transfert d'un mélange Zn-Cd-Pb dans un dépot fluvio-glaciaire carbonaté. Approche en colonnes de laboratoire. Lyon, INSA**:** 298.

Fuller, C. C. et J. A. Davis (1987). "Processes and kinetics of Cd2+ sorption by a calcareous aquifer sand." Geochimica et Cosmochimica Acta **51**(6): 1491-1502.

Gao, Y., W. Xiong, W. Ling et J. Xu (2006). "Sorption of phenanthrene by soils contaminated with heavy metals." Chemosphere **65**(8): 1355-1361.

Garbarini, D. R. et L. W. Lion (1986). "Influence of the nature of soil organics on the sorption of toluene and trichloroethylene." Environmental Science and Technology **20**(12): 1263-1269.

Gaultier, J., A. Farenhorst, J. Cathcart et T. Goddard (2008). "Degradation of [carboxyl-14C] 2,4-D and [ring-U-14C] 2,4-D in 114 agricultural soils as affected by soil organic carbon content." Soil Biology and Biochemistry **40**(1): 217-227.

Gauthier, T. D., W. R. Seltz et C. L. Grant (1987). "Effects of structural and compositional variations of dissolved humic materials on pyrene Koc values." Environmental Science and Technology **21**(3): 243-248.

Gauthier, T. D., E. C. Shane et W. F. Guerin (1986). "Fluorescence quenching method for determining equilibrium constants for polycyclic aromatic hydrocarbons binding to dissolved humic materials." Environmental Science and Technology **20**(11): 1162-1166.

Ge, X., Y. Zhou, C. Lu et H. Tang (2006). "AFM study on the adsorption and aggregation behavior of dissolved humic substances on mica." Science in China, Series B: Chemistry **49**(3): 256-266.

Giles, C. H., D. Smith et H. A. (1974). "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical." Journal of Colloid and Interface Science **47**: 755-765.

Girard, M. C., C. Walter, J.-C. Remy, J. Berthelin et J.-L. Morel (2005). Constituants originaux du sol : réactivité et interactions. Sols et environnement. Dunod.

Grathwohl, P. (1990). "Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: Implications on Koc correlations." Environmental Science & Technology **24**(11): 1687-1693.

Grolimund, D., M. Borkovec, K. Barmettler et H. Sticher (1996). "Colloid-facilitated transport of strongly sorbing contaminants in natural porous media: A laboratory column study." Environmental Science and Technology **30**(10): 3118-3123.

Gujisaite, V. (2008). Transport réactif en milieux poreux non saturés. Nancy, INPL**:** 218.

Gunasekara, A. S., M. J. Simpson et B. Xing (2003). "Identification and characterization of sorption domains in soil organic matter using structurally modified humic acids." Environmental Science and Technology **37**(5): 852-858.

Gunasekara, A. S. et B. Xing (2003). "Sorption and desorption of naphthalene by soil organic matter: Importance of aromatic and aliphatic components." Journal of Environmental Quality **32**(1): 240-246.

Hanna, K., L. Lassabatere et B. Bechet (2009). "Zinc and lead transfer in a contaminated roadside soil: Experimental study and modeling." Journal of Hazardous Materials **161**(2-3): 1499-1505.

He, Y., A. Yediler, T. Sun et A. Kettrup (1995). "Adsorption of fluoranthene on soil and lava: Effects of the organic carbon contents of adsorbents and temperature." Chemosphere **30**(1): 141-150.

He, Z. L., M. Zhang, X. E. Yang et P. J. Stoffella (2006). "Release behavior of copper and zinc from sandy soils." Soil Science Society of America Journal **70**(5): 1699-1707.

Herbert, B. E., P. M. Berisch et J. M. Novak (1993). "Pyrene sorption by water-soluble organic carbon." Environmental Science and Technology **27**(2): 398-403.

Hinz, C. et H. M. Selim (1999). "Kinetics of Zn sorption-desorption using a thin disk flow method." Soil Science **164**(2): 92-100.

Hlavackova, P. (2005). Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies. Lyon, INSA**:** 179.

Holmen, B. A. et P. M. Gschwend (1997). "Estimating sorption rates of hydrophobic organic compounds in iron oxide- and aluminosilicate clay-coated aquifer sands." Environmental Science and Technology **31**(1): 105-113.

Igloria, R. V., W. E. Hathhorn et D. R. Yonge (1996). "Effects of natural organic matter on heavy metal transport during infiltration." Transportation research record(1523): 167-172.

Igloria, R. V., W. E. Hathhorn et D. R. Yonge (1996a). "Transport of heavy metals during infiltration of simulated highway runoff through large scale soil columns." Transportation research record(1523): 160-166.

Igloria, R. V., W. E. Hathhorn et D. R. Yonge (1996b). "Effects of natural organic matter on heavy metal transport during infiltration." Transportation research record(1523): 167-172.

Jacobsen, O. H., P. Moldrup, H. de Jonge et L. W. de Jonge (1998). "Mobilization and transport of natural colloids in a macroporous soil." Physics and Chemistry of the Earth **23**(2): 159-162.

Jalali, M. et G. Khanboluki (2008). "Redistribution of zinc, cadmium, and lead among soil fractions in a sandy calcareous soil due to application of poultry litter." Environmental Monitoring and Assessment **136**(1-3): 327-335.

Jalali, M. et Z. V. Khanlari (2008). "Effect of aging process on the fractionation of heavy metals in some calcareous soils of Iran." Geoderma **143**(1-2): 26-40.

Jamagne, M. (1967). Bases techniques d'une cartographie des sols Annales Agronomiques.n° hors série 18.

Javier Rivas, F., R. Garcia de la Calle, P. Alvarez et B. Acedo (2008). "Polycyclic aromatic hydrocarbons sorption on soils: Some anomalous isotherms." Journal of Hazardous Materials **158**(2-3): 375-383.

Jonker, M. T. O. et A. A. Koelmans (2002). "Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls to soot and soot-like materials in the aqueous environment: Mechanistic considerations." Environmental Science and Technology **36**(17): 3725-3734.

Jordan, R. N., D. R. Yonge et W. E. Hathhorn (1997). "Enhanced mobility of Pb in the presence of dissolved natural organic matter." Journal of Contaminant Hydrology **29**(1): 59-80.

Kaiser, K. et W. Zech (1998). "Rates of dissolved organic matter release and sorption in forest soils." Soil Science **163**(9): 714-725.

Kalf, D. F., R. Crommentuijn, R. Posthumus et E. J. van de Plassche (1995). Integrated environmental quality objectives for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) Bilthoven, RIVM**:** 172.

Kandpal, G., P. C. Srivastava et B. Ram (2005). "Kinetics of desorption of heavy metals from polluted soils: Influence of soil type and metal source." Water, Air, and Soil Pollution **161**(1-4): 353-363.

Karathanasis, A. D. (1999). "Subsurface migration of copper and zinc mediated by soil colloids." Soil Science Society of America Journal **63**(4): 830-838.

Karathanasis, A. D. (2000). "Colloid-mediated transport of Pb through soil porous media." International Journal of Environmental Studies **57**(5): 579-596.

Karathanasis, A. D., D. M. C. Johnson et C. J. Matocha (2005). "Biosolid colloid-mediated transport of copper, zinc, and lead in waste-amended soils." Journal of Environmental Quality **34**(4): 1153-1164.

Karickhoff, S. W. (1981). "Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils." Chemosphere **10**(8): 833-846.

Karickhoff, S. W., D. S. Brown et T. A. Scott (1979). "Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments." Water Research **13**(3): 241-248.

Karimian, N. et G. R. Moafpouryan (1999). "Zinc adsorption characteristics of selected calcareous soils of Iran and their relationship with soil properties." Communications in Soil Science and Plant Analysis **30**(11-12): 1721-1731.

Khan, S., N. Nazar Khan et N. Iqbal (1991). "Studies on the effects of some organic pollutants on the heavy metal transport in an Indian soil." Environmental Pollution **70**(2): 109-115.

Kimble, K. D. et Y.-P. Chin (1994). "The sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by soils in low-methanol / water mixtures." Journal of Contaminant Hydrology **17**: 129-143.

Kinniburgh, D. G., W. H. Van Riemsdijk, L. K. Koopal, M. Borkovec, M. F. Benedetti et M. J. Avena (1999). "Ion binding to natural organic matter: Competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **151**(1-2): 147-166.

Kögel-Knabner, I. et K. U. Totsche (1998). "Influence of Dissolved and Colloidal Phase Humic Substances on the Transport of Hydrophobic Organic Contaminants in Soils." Physics and Chemistry of the Earth **23**(2): 179-185.

Kos, B. et D. Lestan (2004). "Soil washing of Pb, Zn and Cd using biodegradable chelator and permeable barriers and induced phytoextraction by Cannabis sativa." Plant and Soil **263**(1-2): 43-51.

Kretzschmar, R. et H. Sticher (1997). "Transport of humic-coated iron oxide colloids in a sandy soil: Influence of Ca2+ and trace metals." Environmental Science and Technology **31**(12): 3497-3504.

Lane, W. F. et R. C. Loehr (1992). "Estimating the equilibrium aqueous concentrations of polynuclear aromatic hydrocarbons in complex mixtures." Environmental Science and Technology **26**(5): 983-990.

Lane, W. F. et R. C. Loehr (1995). "Predicting aqueous concentrations of polynuclear aromatic hydrocarbons in complex mixtures." water Environement res **67**: 169-173.

Larmet, H. (2007). Mobilisation et transfert de Zn, Cd, Cu et des colloïdes bactériens dans les bassins d'infiltration d'eaux pluviales : influence des conditions hydrodynamiques. Grenoble, Université Joseph Fourier**:** 366.

Lassabatere, L., L. Spadini, C. Delolme, L. Fevrier, R. Galvez Cloutier et T. Winiarski (2007). "Concomitant Zn-Cd and Pb retention in a carbonated fluvio-glacial deposit under both static and dynamic conditions." Chemosphere **69**(9): 1499-1508.

Lassabatere, L., T. Winiarski et R. Galvez-Cloutier (2004). "Retention of three heavy metals (Zn, Pb, and Cd) in a calcareous soil controlled by the modification of flow with geotextiles." Environmental Science and Technology **38**(15): 4215-4221.

Leboeuf, E. J. et W. J. Weber Jr. (2000). "Macromolecular characteristics of natural organic matter. 2. Sorption and desorption behavior." Environmental Science and Technology **34**(17): 3632-3640.

Lecomte, P. (1998). Les sites pollués - Traitement des sols et des eaux souterraines Lavoisier, Tec et Doc Paris.

Lee, C.-L., L.-J. Kuo, H.-L. Wang et P.-C. Hsieh (2003). "Effects of ionic strength on the binding of phenanthrene and pyrene to humic substances: three-stage variation model." Water Research **37**: 4250-4258.

Lee, S.-Z., L. Chang, H.-H. Yang, C.-M. Chen et M.-C. Liu (1998). "Adsorption characteristics of lead onto soils." Journal of Hazardous Materials **63**(1): 37-49.

Lefèvre, E. (2007). Etude des paramètres d'identification et de caractérisation d'un sol de cokerie d'Homécourt. Vandoeuvre-lès-Nancy, LAEGO**:** 10.

Leglize, P., A. Saada, J. Berthelin et C. Leyval (2006). "Evaluation of matrices for the sorption and biodegradation of phenanthrene." Water Research **40**(12): 2397-2404.

Limousin, G., J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes et M. Krimissa (2007). "Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement." Applied Geochemistry **22**(2): 249-275.

Linde, M., I. Ã–born et J. P. Gustafsson (2007). "Effects of changed soil conditions on the mobility of trace metals in moderately contaminated urban soils." Water, Air, and Soil Pollution **183**(1-4): 69-83.

Ling, W., J. Xu et Y. Gao (2006). "Dissolved organic matter enhances the sorption of atrazine by soil." Bio Fertil soils **42**: 418-425.

Liu, C.-L., T.-W. Chang, M.-K. Wang et C.-H. Huang (2006). "Transport of cadmium, nickel, and zinc in Taoyuan red soil using one-dimensional convective-dispersive model." Geoderma **131**(1-2): 181-189.

Lu, Y. et J. J. Pignatello (2004). "Sorption of apolar aromatic compounds to soil humic acid particles affected by aluminum(III) ion cross-linking." Journal of Environmental Quality **33**(4): 1314-1321.

Luo, L., S. Zhang, Y. Ma, P. Christie et H. Huang (2008). "Facilitating effects of metal cations on phenanthrene sorption in soils." Environmental Science and Technology **42**(7): 2414-2419.

Mackay, D., S. Wan-Ying et M. Kuo-Ching (1999). Physical-chemical properties and environmental fate. Handbook database (CD-ROM form).

Mader, B. T., K. Uwe-Goss et S. J. Eisenreich (1997). "Sorption of nonionic, hydrophobic organic chemicals to mineral surfaces." Environmental Science and Technology **31**(4): 1079-1086.

Magee, B. R., L. W. Lion et A. T. Lemley (1991). "Transport of dissolved organic macromolecules and their effect on the transport of phenanthrene in porous media." Environmental Science and Technology **25**(2): 323-331.

Mahmood-Ul-Hassan, M., M. S. Akhtar et G. Nabi (2008). "Boron and Zinc Transport Through Intact Columns of Calcareous Soils." Pedosphere **18**(4): 524-532.

Makepeace, D. K., D. W. Smith et S. J. Stanley (1995). "Urban stormwater quality: Summary of contaminant data." Critical Reviews in Environmental Science and Technology **25**(2): 93-139.

Manceau, A., L. Charlet, M. C. Boisset, B. Didier et L. Spadini (1992). "Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn oxides. From microscopic to macroscopic." Applied Clay Science **7**(1-3): 201-223.

Marcos, L. (2001). Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modèles. Nantes, Ecole des Mines de Nantes**:** 281.

Markiewicz-Patkowska, J., A. Hursthouse et H. Przybyla-Kij (2005). "The interaction of heavy metals with urban soils: Sorption behaviour of Cd, Cu, Cr, Pb and Zn with a typical mixed brownfield deposit." Environment International **31**(4): 513-521.

Marschner, B. (1999). "Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and polychlorinated biphenyls (PCB) in soil." Journal of Plant Nutrition and Soil Science **162**(1): 1-14.

McBride, M., S. Sauve et W. Hendershot (1997). "Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils." European Journal of Soil Science **48**(2): 337-346.

Means, J. C., S. G. Wood, J. J. Hassett et W. L. Banwart (1980). "Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils." Environmental Science and Technology **14**(12): 1524-1528.

Mesquita, M. E. et J. M. Vieira E Silva (1996). "Zinc adsorption by a calcareous soil. Copper interaction." Geoderma **69**(1-2): 137-146.

Monserie, M.-F., F. Watteau, G. Villemin, S. Ouvrard et J.-L. Morel (2009). "Technosol genesis: identification of organo-mineral associations in a young Technosol derived from coking plant waste materials." Journal of Soils and Sediments: 1-10.

Moran, S. B., P. A. Yeats et P. W. Balls (1996). "On the role of colloids in trace metal solid-solution partitioning in continental shelf waters: a comparison of model results and field data." Continental shelf research **16**(3): 397-408.

Morel, F. M. M. (1983). Principles of aquatic chemistry New York-Chichester- Brisbane-Toronto-Singapore.

Mualem, Y. (1976). "A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media." Water Resources Research **12**(3): 513-522.

Münch, J.-M., K. U. Totsche et K. Kaiser (2002). "Physicochemical factors controlling the release of dissolved organic carbon from columns of forest subsoils." European Journal of Soil Science **53**(2): 311-320.

Murphy, E. M. et J. M. Zachara (1995). "The role of sorbed humic substances on the distribution of organic and inorganic contaminants in groundwater." Geoderma **67**(1-2): 103-124.

Murphy, E. M., J. M. Zachara et S. C. Smith (1990). "Influence of mineral bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds." Environmental Science and Technology **24**(10): 1507-1516.

Murphy, E. M., J. M. Zachara, S. C. Smith, J. L. Philips et T. W. Wietsma (1994). "Interaction of hydrophobic organic compounds with mineral bound humic substances." Environmental Science and Technology **28**(7): 1291-1299.

Musy, A. et M. Soutter (1991). Physique du sol Lausanne.

Nam, K., N. Chung et M. Alexander (1998). "Relationship between organic matter content of soil and the sequestration of phenanthrene." Environmental Science and Technology **32**(23): 3785-3788.

Newman, M. E., A. W. Elzerman et B. B. Looney (1993). "Facilitated transport of selected metals in aquifer material packed columns." Journal of Contaminant Hydrology **14**: 233-246.

Ouatmane, A., M. Hafidi, M. El Gharous et J. C. Revel (1999). "Complexation of calcium ions by humic and fulvic acids." Analusis **27**(5): 428-432.

Ouyang, Y., D. Shinde, R. S. Mansell et W. Harris (1996). "Colloid-enhanced transport of chemicals in subsurface environments: A review." Journal of Environmental Science and Health - Part C Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews **14**(1): 189-204.

Pan, B., S. Ghosh et B. Xing (2007). "Nonideal binding between dissolved humic acids and polyaromatic hydrocarbons." Environmental Science and Technology **41**(18): 6472-6478.

Pichard, A., M. Bisson, R. Diderich, C. Hulot, N. Houeix, G. Lacroix, J. P. Lefevre, S. Leveque, H. Magaud et A. Morin (2005). Zinc et ses dérivés, INERIS**:** 69.

Pichard, A., M. Bisson, C. Hulot, G. Lacroix, J. P. Lefèvre, H. Magaud, D. Oberson-Geneste, A. Morin et G. Pépin (2003). Plomb et ses dérivés, INERIS**:** 90.

Pignatello, J. J. (1998). "Soil organic matter as a nanoporous sorbent of organic pollutants." Advances in Colloid and Interface Science **76-77**: 445-467.

Prasad, R., D. Gowrisankar et L. M. Shukla (1997). "Adsorption and desorption of zinc in soils." Agrochimica **41**(6): 245-246.

Reemtsma, T. et J. Mehrtens (1997). "Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) leaching from contaminated soil by a column test with on-line solid phase extraction." Chemosphere **35**(11): 2491-2501.

Rodriguez-Maroto, J. M., R. A. Garcia-Delgado, C. Gomez-Lahoz, C. Vereda-Alonso, F. Garcia-Herruzo et M. P. Perez Munoz (2003). "Competitive retention of lead and cadmium on an agricultural soil." Environmental Monitoring and Assessment **89**: 165-177.

Roulier, S., B. Robinson, E. Kuster et R. Schulin (2008). "Analysing the preferential transport of lead in a vegetated roadside soil using lysimeter experiments and a dual-porosity model." European Journal of Soil Science **59**(1): 61-70.

Roy, S. B. et D. A. Dzombak (1996). "Colloid release and transport processes in natural and model porous media." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects A collection of papers presented at the Symposium on Colloidal and Interfacial Phenomena in Aquatic Environments **107**: 245-262.

Ryan, J. N. et M. Elimelech (1996). "Colloid mobilization and transport in groundwater." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **107**: 1-56.

Saha, U. K., S. Taniguchi et K. Sakurai (2002). "Simultaneous Adsorption of Cadmium, Zinc, and Lead on Hydroxyaluminum- and Hydroxyaluminosilicate-Montmorillonite Complexes." Soil Science Society of America Journal **66**(1): 117-128.

Saison, C. (2001). Dissipation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les sols à pollution multiple. Nancy, INPL**:** 183.

Saison, C., C. Perrin-Ganier, S. Amellal, J. L. Morel et M. Schiavon (2004). "Effect of metals on the adsorption and extractability of 14C-phenanthrene in soils." Chemosphere **55**: 477-485.

Salloum, M. J., B. Chefetz et P. G. Hatcher (2002). "Phenanthrene sorption by aliphatic-rich natural organic matter." Environmental Science and Technology **36**(9): 1953-1958.

Sander, M., Y. Lu et J. J. Pignatello (2005). "A thermodynamically based method to quantify true sorption hysteresis." Journal of Environmental Quality **34**(3): 1063-1072.

Sardin, M., D. Schweich, F. J. Leij et M. T. Van Genuchten (1991). "Modeling the nonequilibrium transport of linearly interacting solutes in porous media: a review." Water Resources Research **27**(9): 2287-2307.

Sarkar, D. K., G. K. Kumar et B. V. Seshiah (1989). "Adsorption desorption behaviour of Zn in some representative soils of Andhra Pradesh." Indian Journal of Agricultural Science **59**(6): 364-368.

Sauve, S., C. E. Martinez, M. McBride et W. Hendershot (2000a). "Adsorption of free lead (Pb2+) by pedogenic oxides, ferrihydrite, and leaf compost." Soil Science Society of America Journal **64**(2): 595-599.

Schlautman, M. A. et J. J. Morgan (1993). "Binding of a fluorescent hydrophobic organic probe by dissolved humic substances and organically-coated aluminum oxide surfaces." Environmental Science and Technology **27**(12): 2523-2532.

Schlautman, M. A. et J. J. Morgan (1993). "Effects of aqueous chemistry on the binding of polycyclic aromatic hydrocarbons by dissolved humic materials." Environmental Science and Technology **27**(5): 961-969.

Schoen, R. (1996). Transfert de solutés dans un lysimètre en conditions contrôlées : expériences et simulation. Grenoble, Université Joseph Fourier**:** 211.

Schoen, R., J. P. Gaudet et T. Bariac (1999a). "Preferential flow and solute transport in a large lysimeter, under controlled boundary conditions." Journal of Hydrology **215**(1-4): 70-81.

Schweich, D. et M. Sardin (1981). "Adsorption, partition, ion exchange and chemical reaction in batch reactors or in columns - A review." Journal of Hydrology **50**(C): 1-33.

Sekaly, A. L. R., R. Mandal, N. M. Hassan, J. Murimboh, C. L. Chakrabarti, M. H. Back, D. C. Gregoire et W. H. Schroeder (1999). "Effect of metal/fulvic acid mole ratios on the binding of Ni(II), Pb(II), Cu(II), Cd(II), and Al(III) by two well-characterized fulvic acids in aqueous model solutions." Analytica Chimica Acta **402**(1-2): 211-221.

Shriver, D. F. et P. W. Atkins (2001). Chimie inorganique De Boeck Universite Paris.

Shukla, U. C., S. B. Mittal et R. K. Gupta (1980). "Zinc adsorption in some soils as affected by exchangeable cations." Soil Science **129**(6): 366-370.

Sigg, L., P. Behra et W. Stumm (2000). Chimie des milieux auqatiques - Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. Dunod Paris.

Simonnot, M. O., J. C. Appert-Collin et M. Sardin (2001). "Modélisation systémique du transport de HAP en milieux poreux naturels : du système modèle monoconstituant aux système multiconstituants." Etude et gestion des sols **8**(3): 211-221.

Singla, A., Rachna, S. K. Sharma et S. John (2003). "Heavy metal sorption, mobility and distribution in soil." Indian Journal of Environmental Protection **23**(7): 800-804.

Sipos, P., T. Nemeth, V. K. Kis et I. Mohai (2008). "Sorption of copper, zinc and lead on soil mineral phases." Chemosphere **73**(4): 461-469.

Sirguey, C., P. Tereza de Souza e Silva, C. Schwartz et M.-O. Simonnot (2008). "Impact of chemical oxidation on soil quality." Chemosphere **72**(2): 282-289.

Spark, K. M. et R. S. Swift (2002). "Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption." Science of the Total Environment **298**(1-3): 147-161.

Sposito, G. (1984). The Surface Chemistry of soils. New York.

Sposito, G. (1989). The Chemistry of soils.1st ed. New York.

Stevens, A., B. van Wesemael, H. Bartholomeus, D. Rosillon, B. Tychon et E. Ben-Dor (2008). "Laboratory, field and airborne spectroscopy for monitoring organic carbon content in agricultural soils." Geoderma **144**(1-2): 395-404.

Stevenson, F. J. (1994). Humus chemistry, Genesis, composition, reactions. 2ème ed. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapour.

Streck, T. et J. Richter (1997). "Heavy metal displacement in a sandy soil at the field scale: I. Measurements and parameterization of sorption." Journal of Environmental Quality **26**(1): 49-56.

Stumm, W. et J. J. Morgan (1981). Aquatic chemistry - An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters New York-Chichester-Brisbane-Toronto.

Svecova, L. (2007). Etude des propriétés adsorbantes de biomasses fongiques - Application au traitement d'effluents métallifères. Alès, ENSM**:** 335.

Ter Laak, T. L., A. Barendregt et J. L. M. Hermens (2007). "Grinding and sieving soil affects the availability of organic contaminants : a kinetic analysis." Chemosphere **69**: 613-620.

Thind, H. S. et D. L. Rowell (1999). "Effects of algae and fertilizer-nitrogen on pH, Eh and depth of aerobic soil in laboratory columns of a flooded sandy loam." Biology and Fertility of Soils **28**(2): 162-168.

Thompson, M. L. et R. L. Scharf (1994). "An improved zero-tension lysimeter to monitor colloid transport in soils." Journal of Environmental Quality **23**(2): 378-383.

Toride, N., M. Inoue et F. J. Leij (2003). "Hydrodynamic dispersion in an unsaturated dune sand." Soil Science Society of America Journal **67**(3): 703-712.

Totsche, K. U., J. Danzer et I. Kögel-Knabner (1997). "Dissolved organic matter-enhanced retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil miscible displacement experiments." Journal of Environmental Quality **26**(4): 1090-1100.

Totsche, K. U. et R. Scheibke (1999). Scalable semi-open column for determination of chemical, physical and hydraulic parameters of water and mass transfer in porous media Germany, DE 19800887.

Totsche, K. U., I. Kögel-Knabner, B. Haas, S. Geisen et R. Scheibke (2003). "Preferential flow and aging of NAPL in the unsaturated soil zone of a hazardous waste site: Implications for contaminant transport." Journal of Plant Nutrition and Soil Science **166**(1): 102-110.

Totsche, K. U., S. Jann et I. Kögel-Knabner (2006). "Release of polycyclic aromatic hydrocarbons, dissolved organic carbon, and suspended matter from disturbed NAPL-contaminated gravelly soil material." Vadose Zone Journal **5**(1): 469-479.

Totsche, K. U., S. Jann et I. Kögel-Knabner (2007). "Single event-driven export of polycyclic aromatic hydrocarbons ans suspended matter from coal tar contaminated soil." Vadose zone journal **6**(2): 233-243.

Toul, J., J. Bezdek, M. Kovarova, Z. Bohacek, J. Hanak, J. Milicka et P. Muller (2003). "Sorption of hydrophobic organic pollutants on soils and sediments." Bulletin of Geosciences **78**(3): 205-223.

Traina, S. J., D. A. Spontak et T. J. Logan (1989). "Effects of cations on complexation of naphthalene by water-soluble organic carbon." Journal of Environmental Quality **18**(2): 221-227.

Trancoso, M. A., M. M. Correia Dos Santos et M. L. S. Gonçalves (2007). "Lead sorption to selected Portuguese soils." European Journal of Soil Science **58**(3): 854-863.

Twardowska, I. et J. Kyziol (2003). "Sorption of metals onto natural organic matter as a function of complexation and adsorbent-adsorbate contact mode." Environment International **28**(8): 783-791.

Van Der Lee, J. et L. De Windt (2000). Chess tutorial and cookbook, updated for version 2.5., Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Centre d'Informatique Géologique**:** 96.

van Genuchten, M. T. (1980). "A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils." Soil Science Society of America Journal **44**(5): 892-898.

van Genuchten, M. T., F. J. Leij et S. R. Yates (1991). The RETC code for Quantifying the Hydraulic Functions of Unsaturated soils Riverside, U.S. Salinity Laboratory, U.S. Department of Agriculture, Agricultural Research Service.

van Genuchten, M. T. et D. R. Nielsen (1985). "On describing and predicting the hydraulic porperties of unsaturated soils." Annales Geophysicae **3**(5): 615-627.

Vega, F. A., E. F. Covelo et M. L. Andrade (2006). "Competitive sorption and desorption of heavy metals in mine soils: Influence of mine soil characteristics." Journal of Colloid and Interface Science **298**(2): 582-592.

Vessigaud, S. (2007). Re-mobilisation des hydrocarbures aromatiques polycycliques de terres industrielles de cokerie et mécanismes impliqués dans le vieillissement du fluoranthène. Nancy, INPL**:** 249.

Villholth, K. G. (1999). "Colloid characterization and colloidal phase partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in two creosote-contaminated aquifers in Denmark." Environmental Science and Technology **33**(5): 691-699.

Voegelin, A., K. Barmettler et R. Kretzschmar (2003a). "Heavy metal release from contaminated soils: Comparison of column leaching and batch extraction results." Journal of Environmental Quality **32**(3): 865-875.

Voegelin, A. et R. Kretzschmar (2005). "Formation and dissolution of single and mixed Zn and Ni precipitates in soil: Evidence from column experiments and extended X-ray absorption fine structure spectroscopy." Environmental Science and Technology **39**(14): 5311-5318.

Voegelin, A., A. C. Scheinost, K. Buhlmann, K. Barmettler et R. Kretzschmar (2002). "Slow formation and dissolution of Zn precipitates in soil: A combined column-transport and XAFS study." Environmental Science and Technology **36**(17): 3749-3754.

Wagenet, R. J., W. J. Grenney, G. L. Wooldridge et J. J. Jurinak (1979). "An atmospheric-terrestrial heavy metal transport model. I. Model theory." Ecological Modelling **No. 6**: 253-272.

Wan, J. et J. L. Wilson (1994). "Colloid transport in unsaturated porous media." Water Resources Research **30**(4): 857-864.

Wang, X., K. Yang, S. Tao et B. Xing (2007). "Sorption of aromatic organic contaminants by biopolymers: Effects of pH, copper (II) complexation, and cellulose coating." Environmental Science and Technology **41**(1): 185-191.

Weber Jr., W. J., S. H. Kim et M. D. Johnson (2002). "Distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 15. High-concentration co-contaminant effects on phenanthrene sorption and desorption." Environmental Science and Technology **36**(16): 3625-3634.

Weber Jr., W. J., P. M. McGinley et L. E. Katz (1991). "Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models and effects on contaminant fate and transport." Water Research **25**(5): 499-528.

Wehrer, M. et K. U. Totsche (2005). "Determination of effective release rates of polycyclic aromatic hydrocarbons and dissolved organic carbon by column outflow experiments." European Journal of Soil Science **56**(6): 803-813.

Weigand, H. et K. U. Totsche (1998). "Flow and reactivity effects on dissolved organic matter transport in soil columns." Soil Science Society of America Journal **62**(5): 1268-1274.

Weissenfels, W. D., H.-J. Klewer et J. Langhoff (1992). "Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by soil particles: Influence on biodegradability and biotoxicity." Applied Microbiology and Biotechnology **36**(5): 689-696.

Welp, G. et G. W. Bruemmer (1999). "Adsorption and solubility of ten metals in soil samples of different composition." Journal of Plant Nutrition and Soil Science **162**(2): 155-161.

Weng, L., E. J. M. Temminghoff, S. Lofts, E. Tipping et W. H. Van Riemsdijk (2002). "Complexation with dissolved organic matter and solubility control of heavy metals in a sandy soil." Environmental Science and Technology **36**(22): 4804-4810.

Weng, L., E. J. M. Temminghoff et W. H. Van Riemsdijk (2001). "Contribution of individual sorbents to the control of heavy metal activity in sandy soil." Environmental Science and Technology **35**(22): 4436-4443.

Wilcke, W. (2000). "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil - A review." Journal of Plant Nutrition and Soil Science **163**(3): 229-248.

Xia, G. et J. J. Pignatello (2001). "Detailed sorption isotherms of polar and apolar compounds in a high-organic soil." Environmental Science and Technology **35**(1): 84-94.

Xing, B. et J. J. Pignatello (1996). "Time-dependent isotherm shape of organic compounds in soil organic matter: Implications for sorption mechanism." Environmental Toxicology and Chemistry **15**(8): 1282-1288.

Xing, B. et J. J. Pignatello (1997). "Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter." Environmental Science and Technology **31**(3): 792-799.

Xing, B., J. J. Pignatello et B. Gigliotti (1996). "Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents." Environmental Science and Technology **30**(8): 2432-2440.

Yuan, G. et B. Xing (2001). "Effects of metal cations on sorption and desorption of organic compounds in humic acids." Soil Science **166**(2): 107-115.

Zhang, M., W. Li, Y. Yang, B. Chen et F. Song (2005). "Effects of readily dispersible colloid on adsorption and transport of Zn, Cu, and Pb in soils." Environment International **31**(6): 840-844.

Annexes au Chapitre III

Annexe III.1 : Résultats des calculs de spéciation avec le logiciel JChess

Spéciation du zinc lors des expériences de sorption du zinc sur la terre TCh

	Zn^{2+}	$Zn(OH)^{+}$	$Zn(OH)_2$	$ZnCO_3$
Concentration (mM)	$7,5\ 10^{-2}$	$0,1\ 10^{-2}$	$6,3\ 10^{-5}$	$9,8\ 10^{-6}$

Spéciation du plomb lors des expériences de sorption du zinc sur la terre TCh

	Pb^{2+}	$Pb(OH)^{+}$	$Pb(OH)_2$	$PbCO_3$
Concentration (mM)	$3,5\ 10^{-4}$	$0,88\ 10^{-4}$	$5,2\ 10^{-7}$	$0,22\ 10^{-4}$

Annexe III.2 : Obtention et exploitation des courbes de DTS

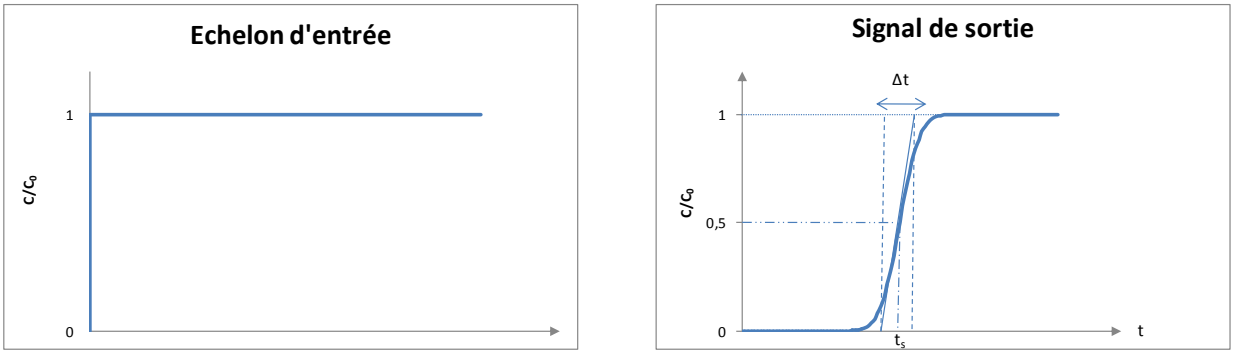
Un résumé de la méthode utilisée pour la mesure des DTS en colonne de laboratoire est présenté dans cette partie. La DTS, qui se caractérise par ses moments (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**), a en pratique été utilisée pour la détermination du volume d'eau contenue dans les colonnes à partir du calcul du moment d'ordre 1 autour de l'origine définit par

$$\mu_1 = \int_0^{\infty} tE(t)dt = \langle t_s \rangle$$

Où E(t) est la fonction de distribution des temps de séjour
$\langle t_s \rangle$ est le temps de séjour moyen

Expérimentalement, nous avons injecté un traceur ($Ca(NO_3)_2$) en entrée de colonne selon une injection échelon et nous avons mesuré la variation de conductivité de la solution en sortie de colonne.

La courbe représentant $\frac{C(t)}{C_0}$ en fonction du temps est la courbe normée en réponse à l'injection échelon en entrée, avec C(t) et C_0 les conductivités des solutions en sortie et en entrée de colonne respectivement.



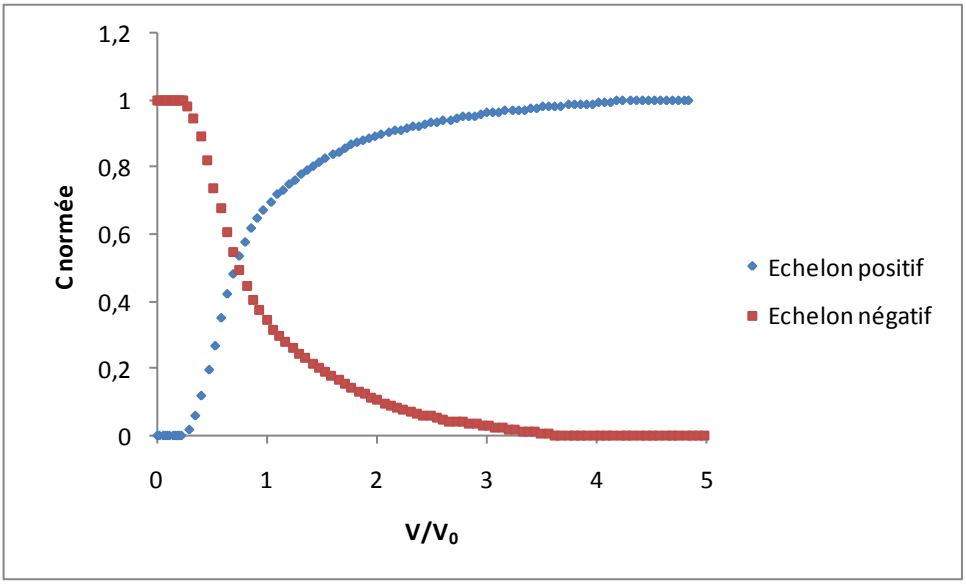
Signal d'entrée et de sortie lors d'une injection échelon

L'échelon inverse est ensuite appliqué et lorsque les courbes sont symétriques, proches d'une gaussienne, le temps de séjour moyen et la variance peuvent être calculés par une analyse numérique (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) ou graphique : $\langle t_s \rangle = t_{0,5}$ et $\sigma^2 = \frac{\Delta t^2}{2\pi}$

De cette manière, il est possible d'avoir accès au volume d'eau V_0 impliqué dans l'écoulement selon la formule $V_0 = t_s\, Q$, avec Q le débit du fluide dans la colonne.

Annexes au Chapitre IV

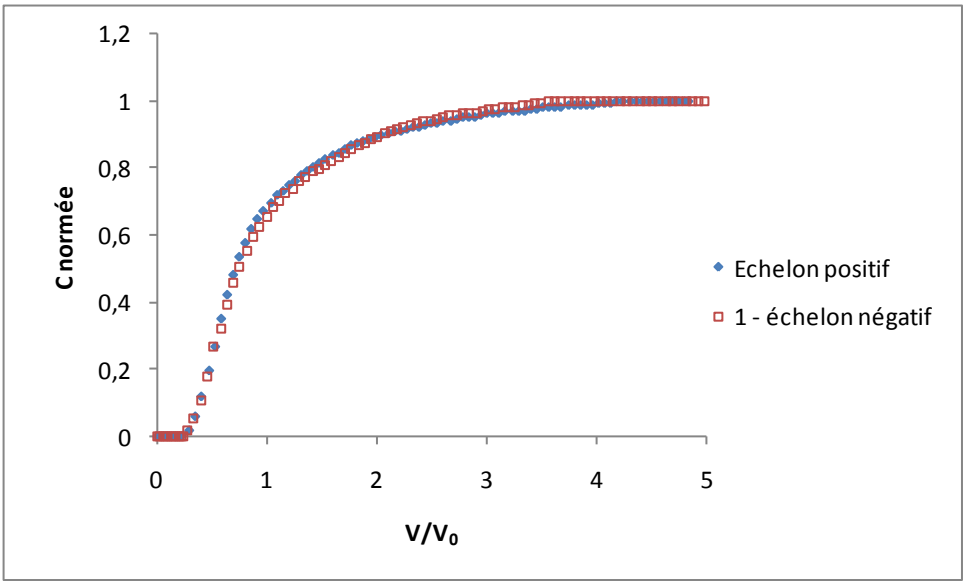
Annexe IV.1 : Courbe de DTS en conditions saturées, filtre de porosité 140 µm



DTS de la colonne en conditions saturées, avec un filtre de porosité 140 µm

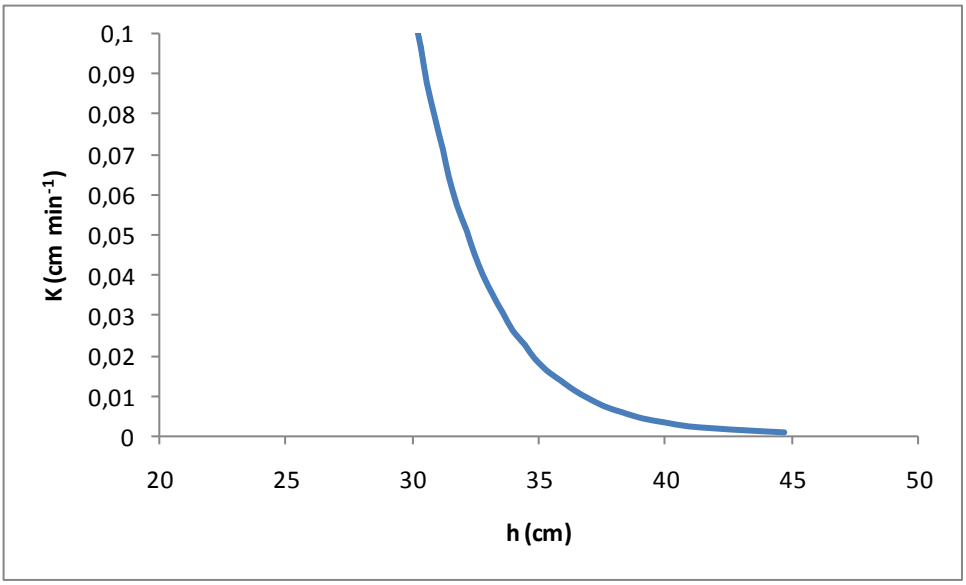
L'intersection des échelons positif et négatif est décalée vers les valeurs de V/V_0 inférieures à 1, montrant que les courbes ne sont pas parfaitement symétriques par rapport à ce point et présentent une trainée (Gujisaite, 2008).

La superposition de l'échelon positif et de l'inverse de l'échelon négatif montre que les expériences de traçage sont reproductibles.



DTS de la colonne en conditions saturées, avec un filtre de porosité 140 µm
Superposition de l'échelon positif et de l'inverse de l'échelon négatif

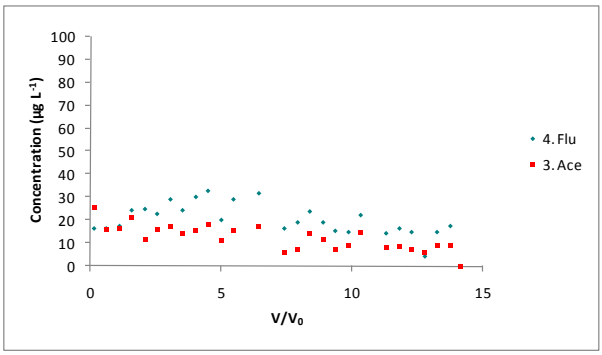
Annexe IV.2 : Conductivité hydraulique de la terre THo en fonction de la dépression h

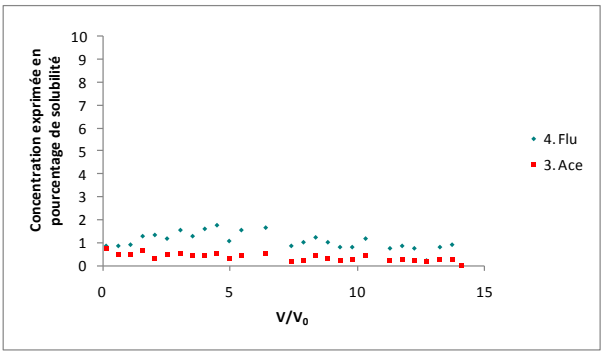


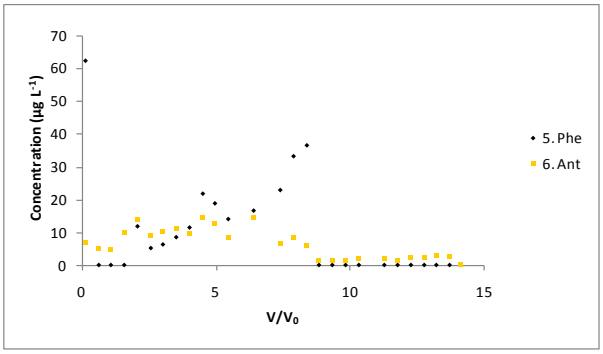
Conductivité hydraulique de la terre THo en fonction de la dépression h

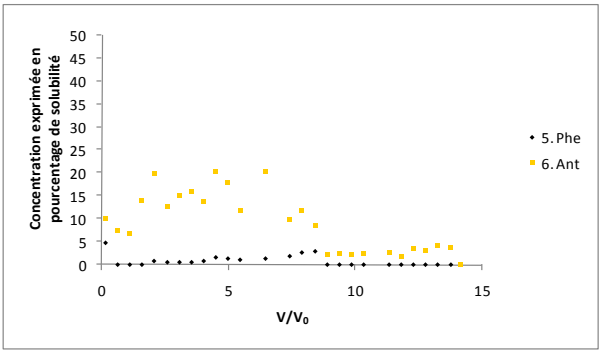
Annexe IV.3 : Courbes de percée des HAP en conditions saturées

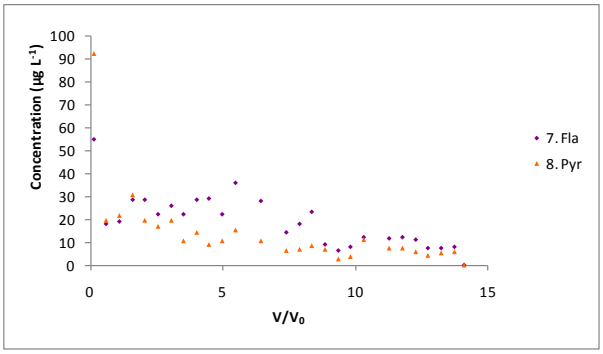
Filtre de porosité 140 µm

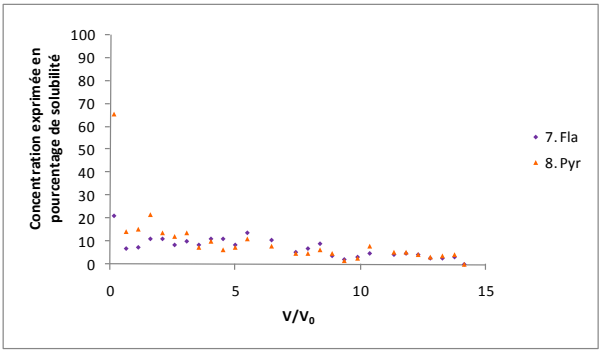


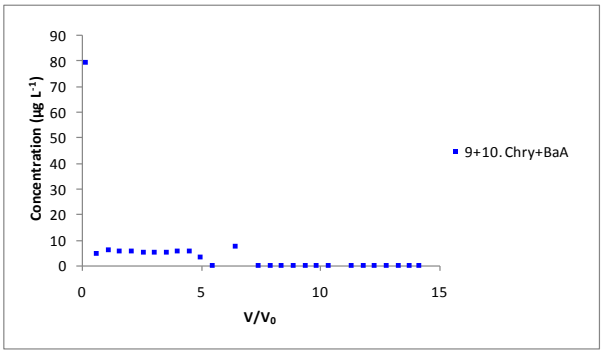


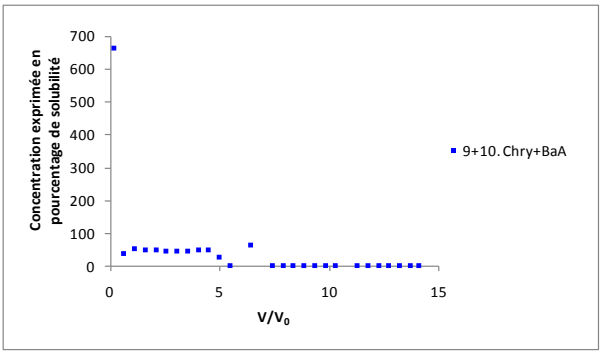


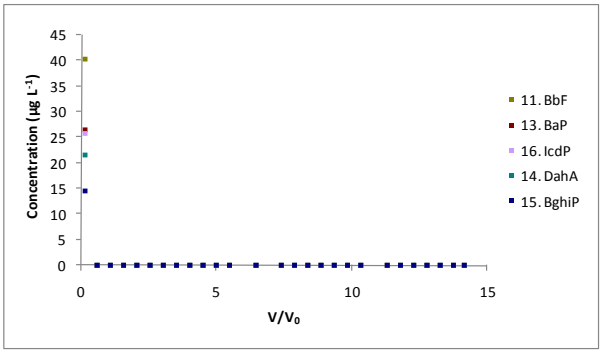


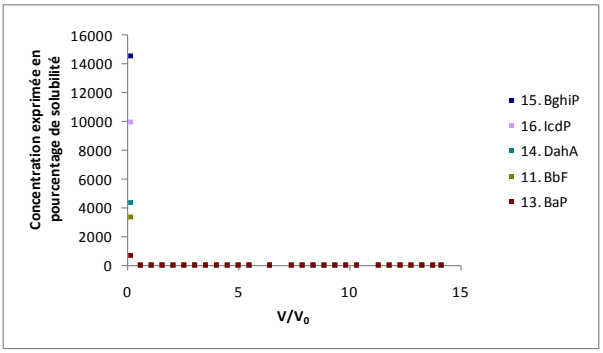




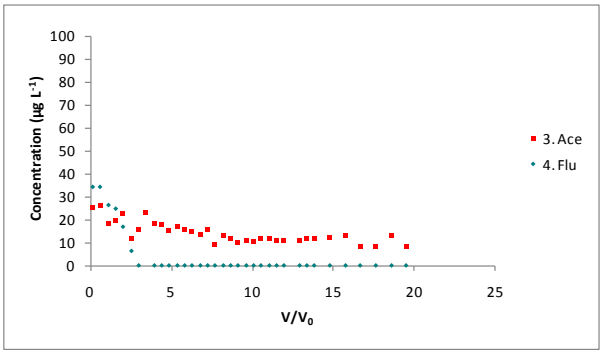


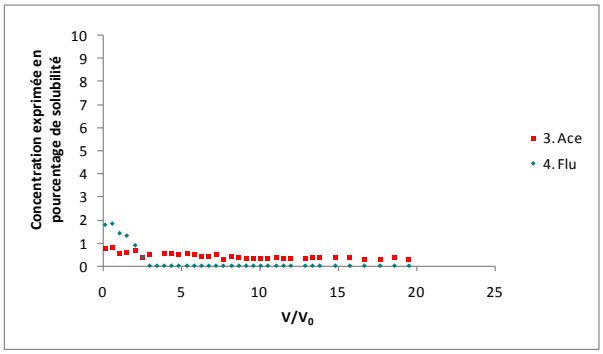


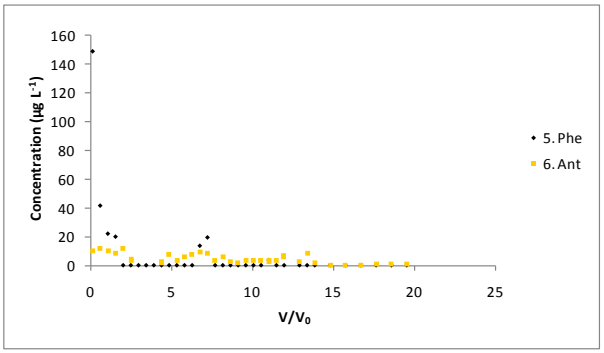


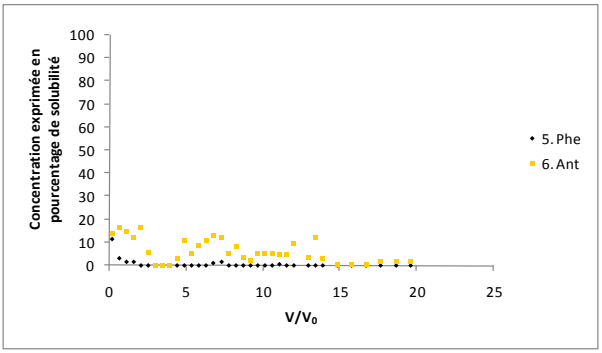


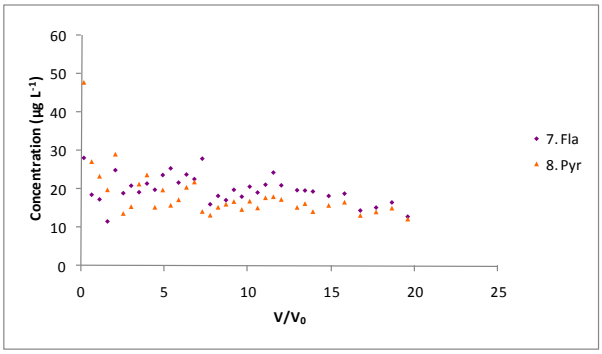
Filtre de porosité 0,5 µm

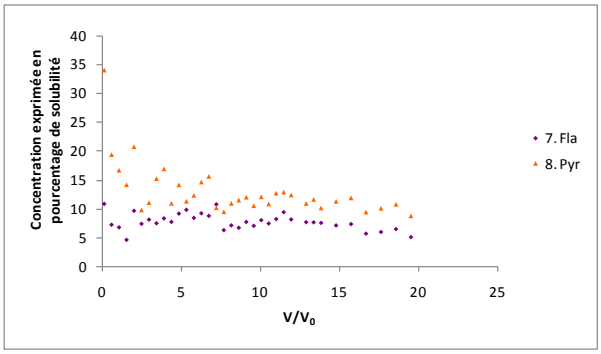


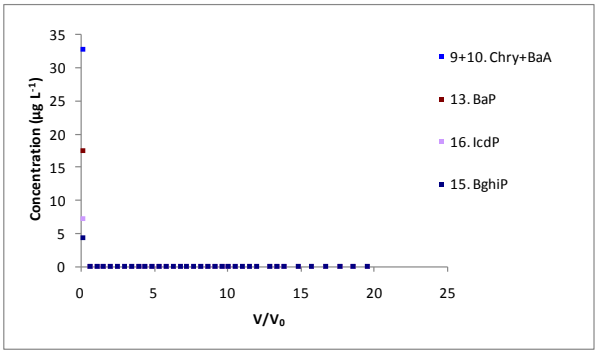


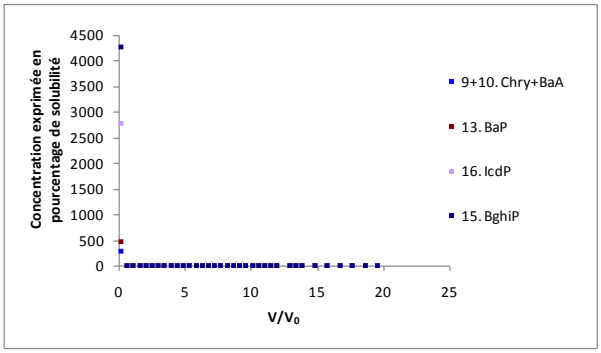




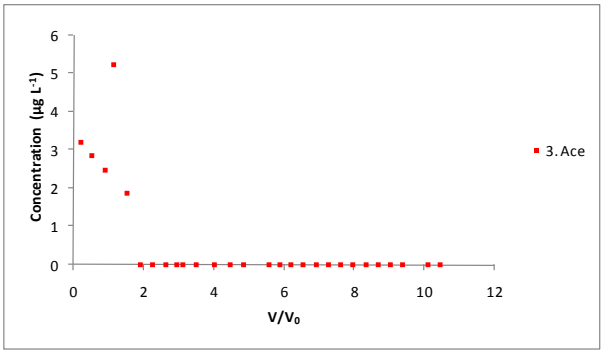


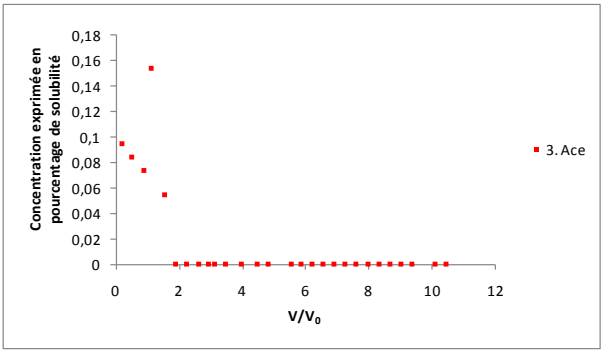


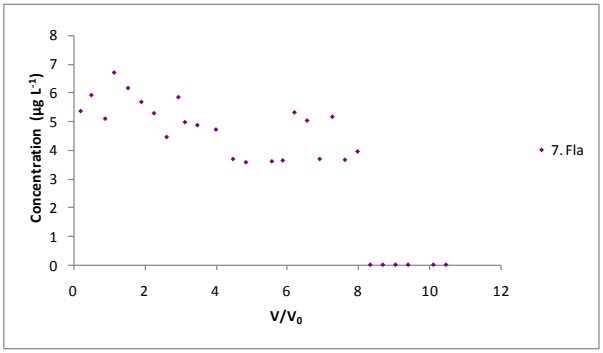

Concentration (µg L-1)
35
30
25
20
15
10
5
0
0
5
10
15
20
25
V/V0
9+10. Chry+BaA
13. BaP
16. IcdP
15. BghiP

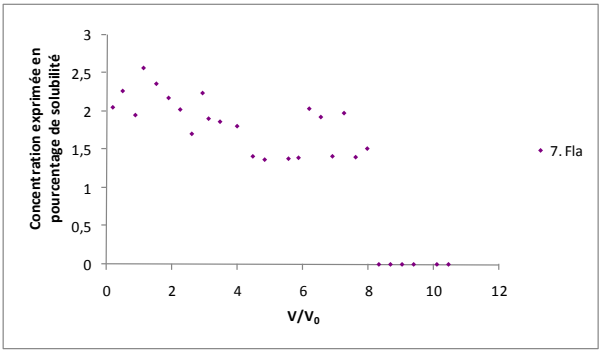

Concentration exprimée en pourcentage de solubilité
4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
0
5
10
15
20
25
V/V0
9+10. Chry+BaA
13. BaP
16. IcdP
15. BghiP

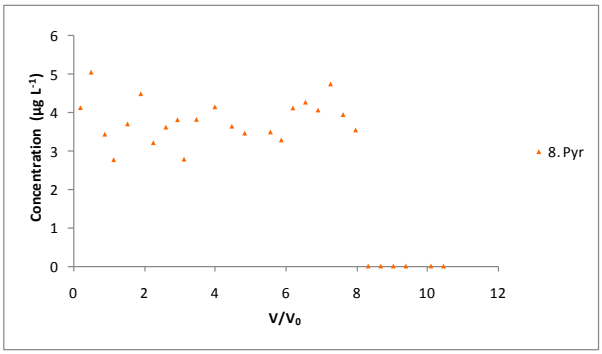
Annexe IV.4 : Courbes de percée des HAP en conditions non saturées

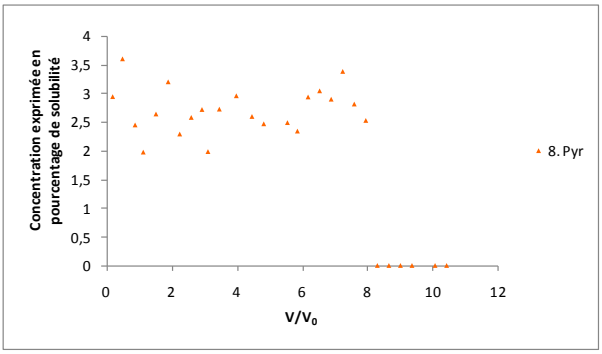










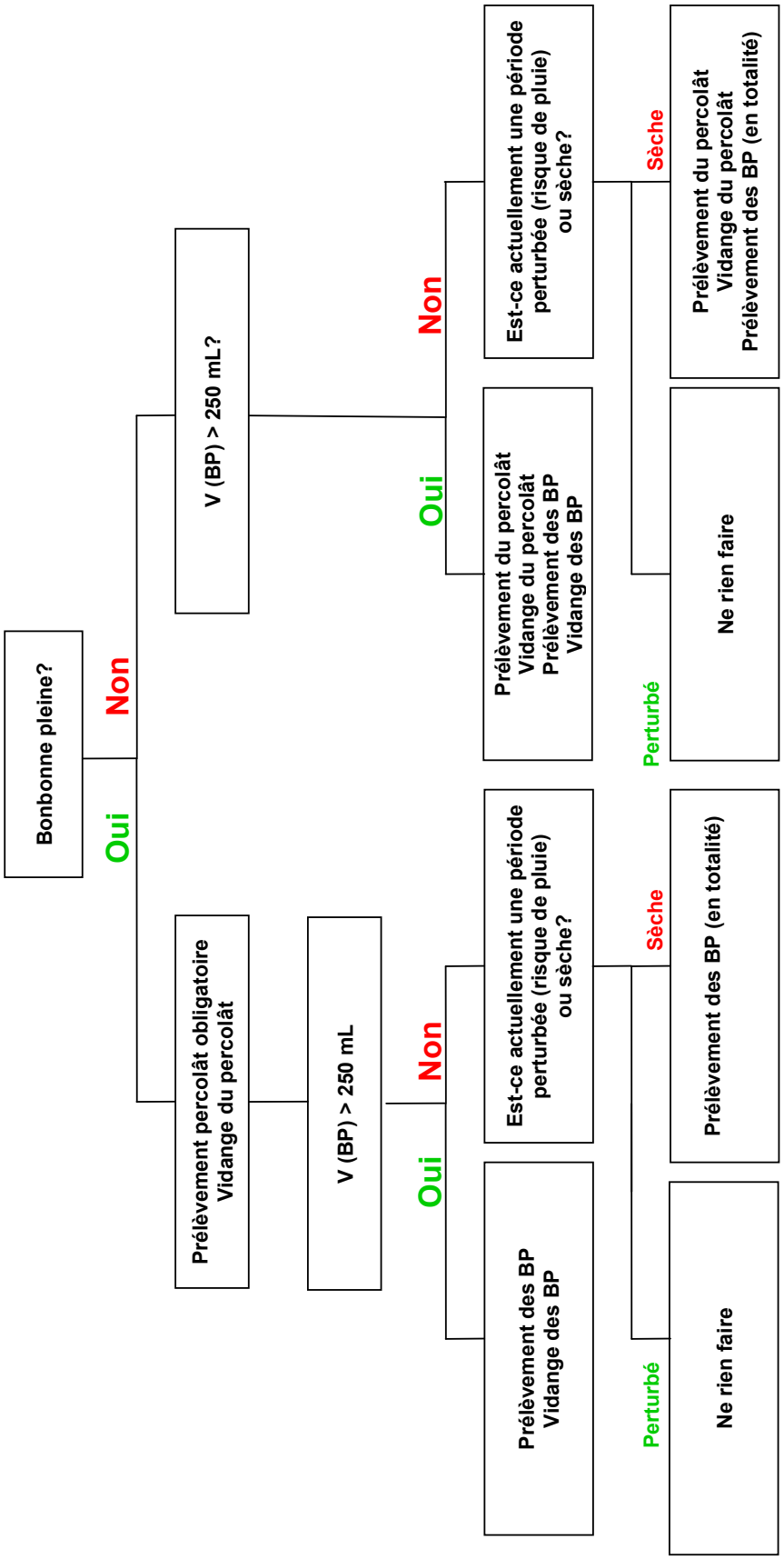


Annexes au Chapitre V

Annexe V.1 : Données de remplissage du lysimètre

Couche	Epaisseur (cm)	Masse (kg)	Densité apparente (kg m^{-3})	Porosité
sable	15	222,8	1 485	**0,68**
1	11,5	210,5	1 830	**0,45**
2	12,5	209,4	1 675	**0,56**
3	11	211,1	1 919	**0,40**
4	13,5	209,2	1 550	**0,64**
5	12,5	210,9	1 687	**0,55**
6	14	211,3	1 509	**0,67**
7	12	209,2	1 743	**0,51**
8	12,5	209,3	1 674	**0,56**
9	12,5	210,4	1 683	**0,55**
10	12,5	212	1 696	**0,54**
11	13	211	1 623	**0,59**
12	12,5	203,3	1 626	**0,59**
13	13	210	1 615	**0,60**
14	12	209,7	1 748	**0,51**
15	8	152	1900	**0,41**

Annexe V.2 : Stratégie de collecte des solutions du lysimètre



Annexe V.3 : Informations relatives aux collectes du lysimètre

Collecte	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Date	06/03/08	11/03/08	17/03/08	25/03/08	28/03/08	7/04/08	21/04/08	05/05/08	03/06/08
Type	BP	P	P+BP	P	P+BP	P	P	P+BP	P
V percolat (L)	0	2,35	19,15	44,6	57,55	63,9	71,6	83,35	106,2
V pluie (L)	26,6	83	141,65	183,1	201,6	214,25	233,6	271,95	331,2

10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
20/06/08	11/07/08	01/08/08	27/08/08	29/10/08	28/11/08	09/01/09	30/01/09	12/03/09	20/05/09
P	P+BP	P+BP	P	P+BP	P+BP	P+BP	P+BP	P+BP	P+BP
117,55	129,8	139,55	147,7	209,1	235,25	300,55	339,10	398,4	448,2
368,95	413,2	452,75	497,75	662,45	705,3	784,85	831,85	901,4	998,5

P = prélèvement au niveau du percolat
BP = prélèvement au niveau des trois bougies poreuses BP50, BP100 et BP150

Les lignes intitulées « V percolat » et « V pluie » correspondent respectivement au volume moyen cumulé d'eau ayant coulé à la date de la collecte, et au volume moyen cumulé de pluie ayant alimenté le lysimètre.

Annexe V.4 : Evolution de la pluviométrie sur Homécourt pour la période d'étude du lysimètre

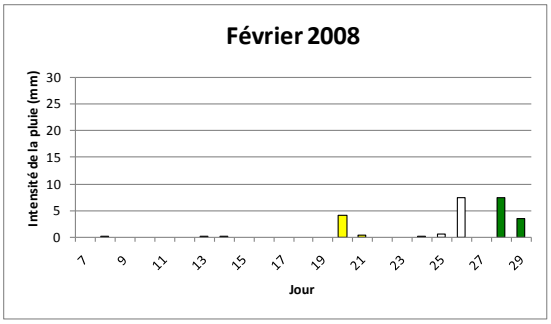
Les graphiques suivants représentent l'évolution journalière de la pluviométrie depuis le remplissage du lysimètre (rassemblée par mois), ainsi que les différentes collectes réalisées, ceci dans le but d'identifier les différents épisodes pluvieux qui peuvent avoir lieu, et d'y corréler éventuellement le comportement des polluants.

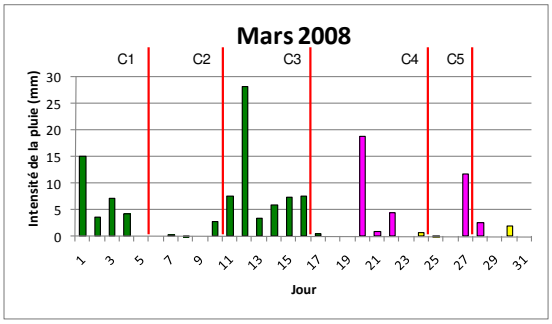
Les intensités et les durées de pluie ont été classées de manière arbitraire selon le schéma suivant :

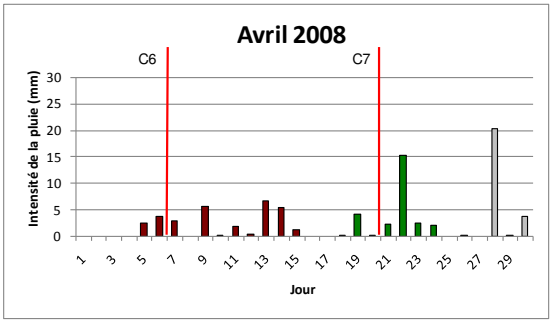
- L'intensité de la pluie est qualifiée
  - d'importante si elle est supérieure à 10 mm pendant au moins un jour
  - de modérée si elle est supérieure à 5 mm, mais toujours inférieure à 10 mm pendant au moins un jour
  - de faible si elle est tout le temps inférieure à 5mm
- La durée est qualifiée de
  - longue si elle est supérieure ou égale à 5 jours
  - modérée : entre 3 et 5 jours
  - courte : inférieure ou égale à 3 jours

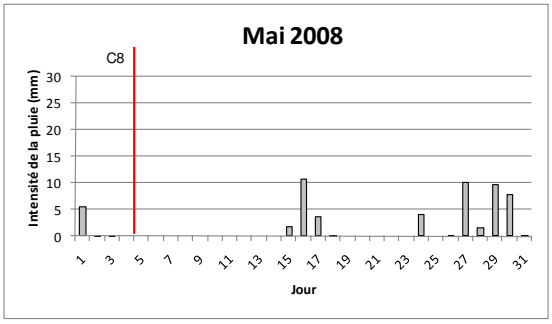
Classification des épisodes pluvieux

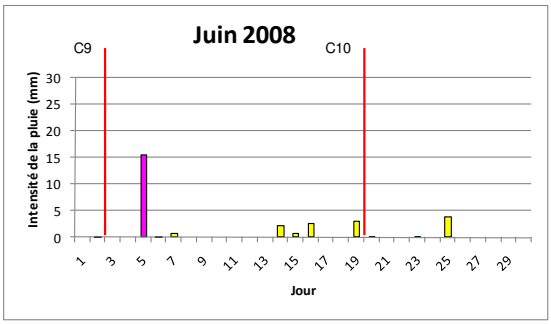
Intensité	Durée	Code couleur
Importante	Longue	Vert
Importante	Modérée	Gris
Importante	Courte	Rose
Modérée	Longue	Brun
Modérée	Modérée	Noir
Modérée	Courte	Blanc
Faible	Longue	Orange
Faible	Modérée	Vert clair
Faible	Courte	Jaune

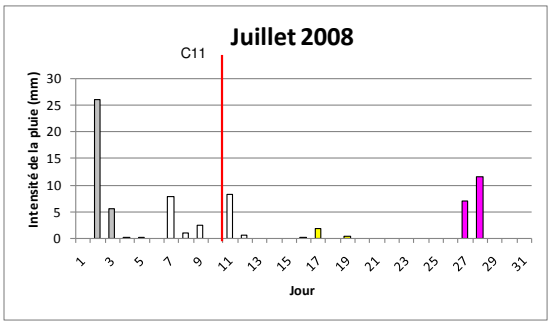

Février 2008
Intensité de la pluie (mm)
Jour

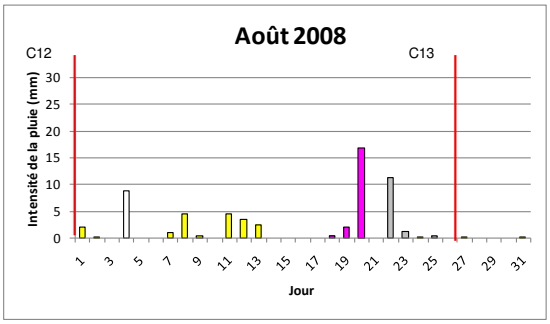

Mars 2008
C1
C2
C3
C4
C5
Intensité de la pluie (mm)
Jour

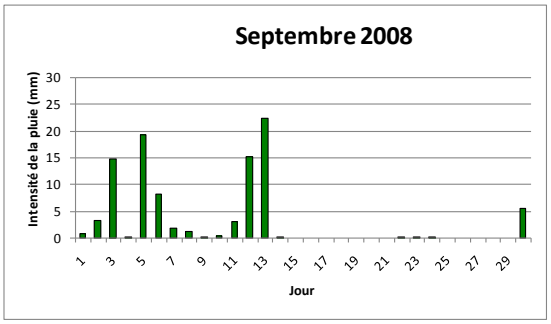

Avril 2008
C6
C7
Intensité de la pluie (mm)
Jour

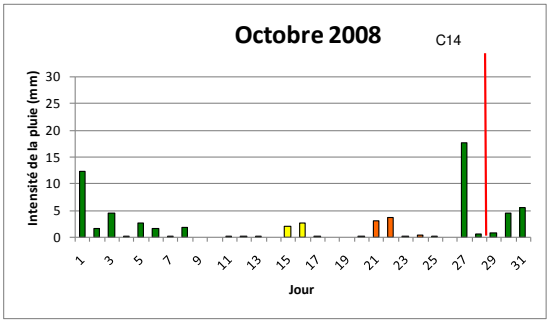

Mai 2008
C8
Intensité de la pluie (mm)
Jour

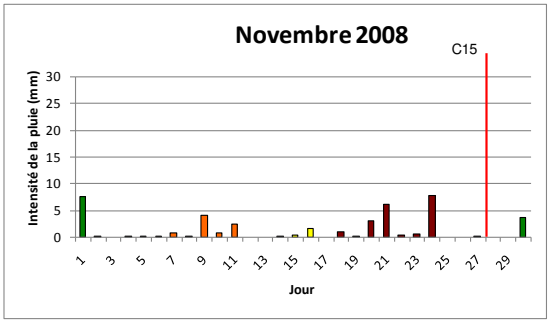

Juin 2008
C9
C10
Intensité de la pluie (mm)
Jour

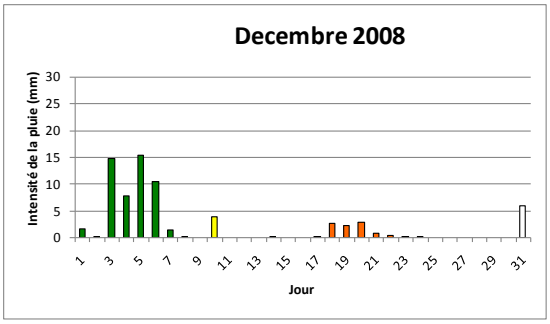

Juillet 2008
C11
Intensité de la pluie (mm)
Jour

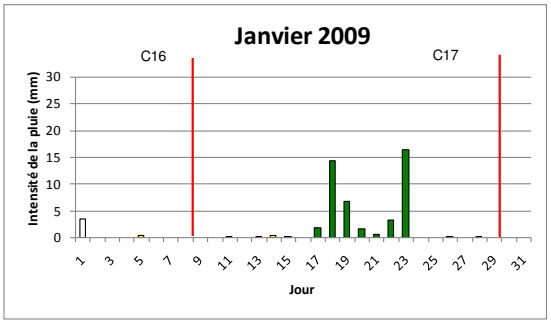

Août 2008
C12
C13
Intensité de la pluie (mm)
Jour

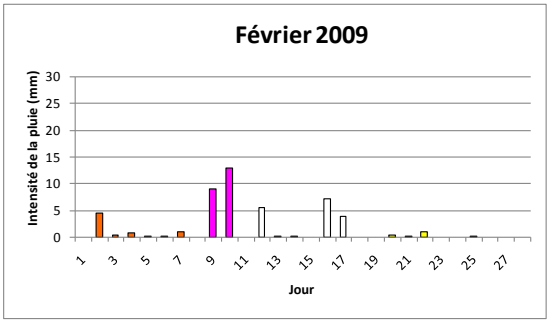

Septembre 2008
Intensité de la pluie (mm)
Jour

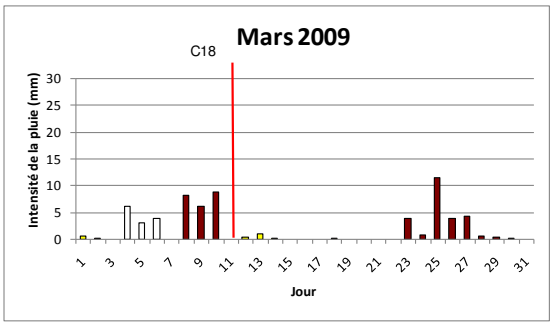

Octobre 2008
C14
Intensité de la pluie (mm)
Jour

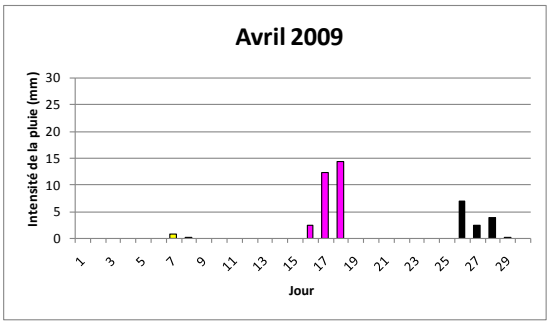

Novembre 2008
C15
Intensité de la pluie (mm)
Jour

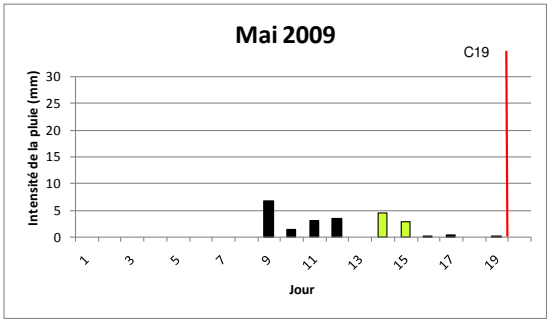






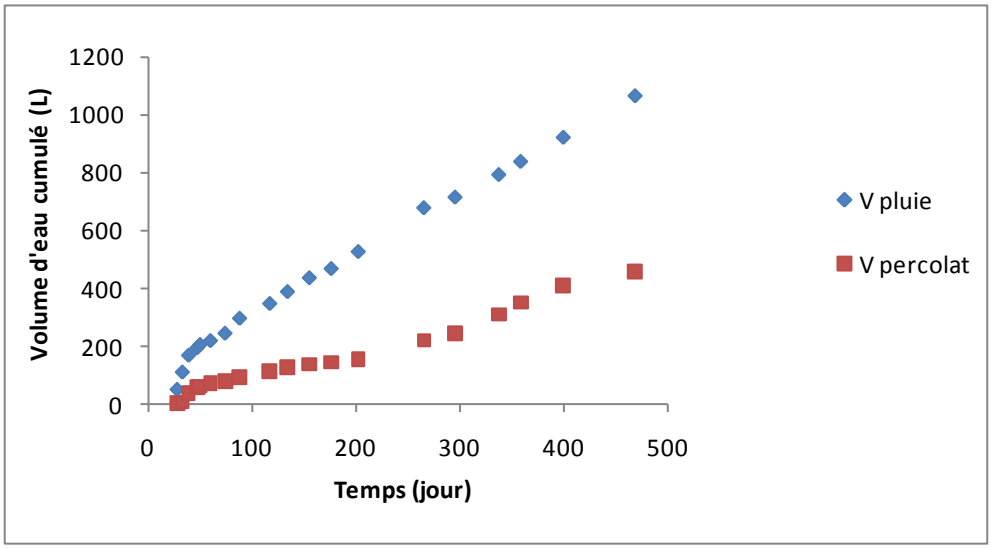






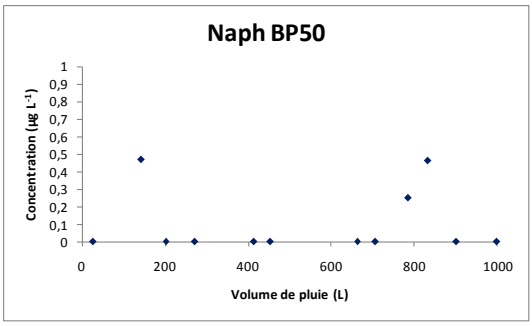
Pluviométrie à Homécourt pendant la période d'étude du lysimètre

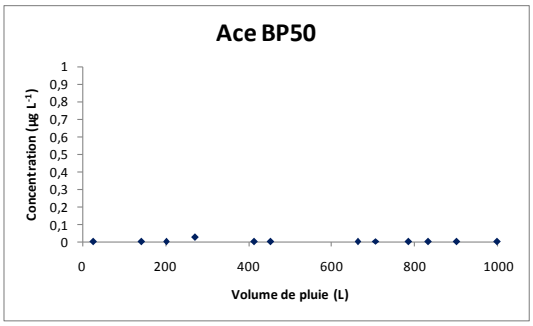
Annexe V.5 : volume cumulé de pluie ayant alimenté le lysimètre et volume d'eau percolé cumulé en fonction du temps

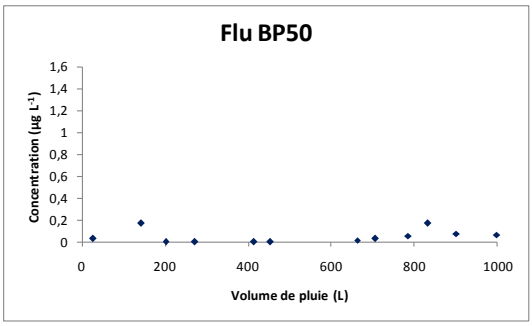


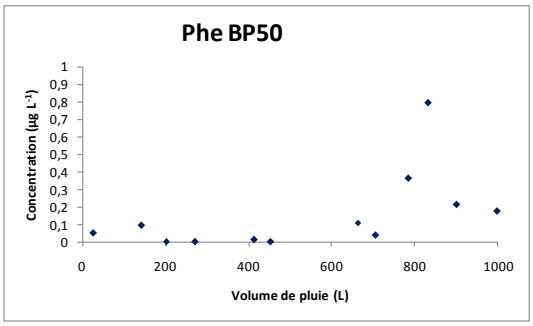
Annexe V.6 : Evolution des concentrations de chaque HAP pour tous les niveaux de prélèvement dans le lysimètre

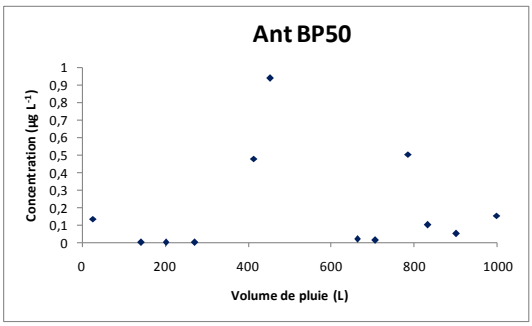
BP50

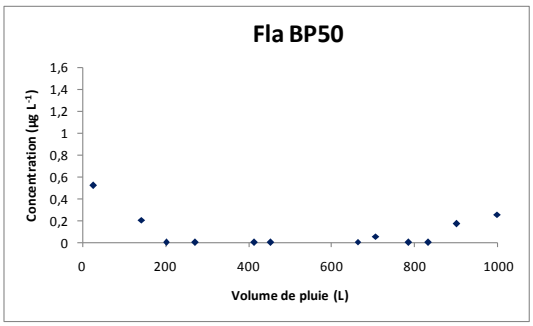


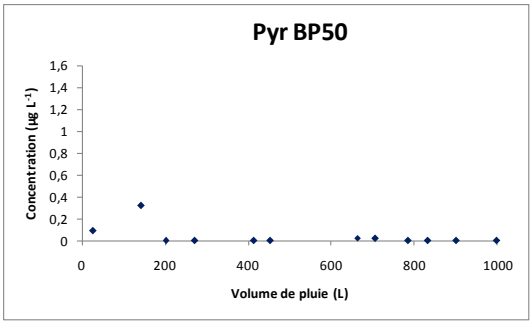


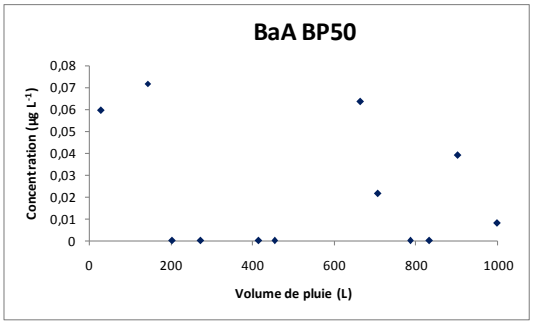


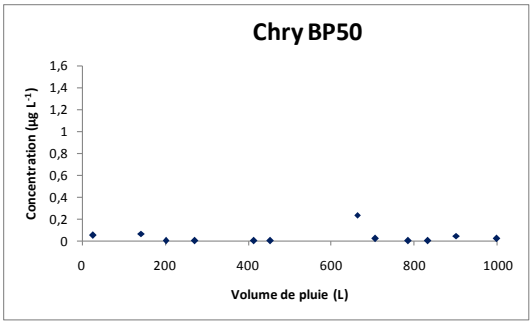


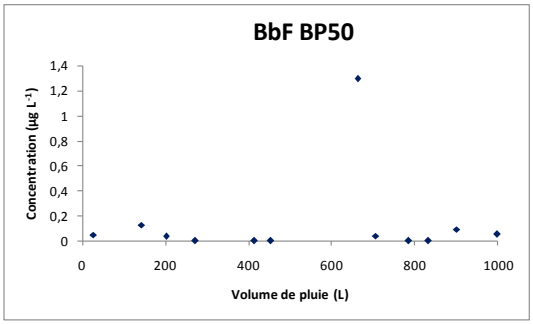


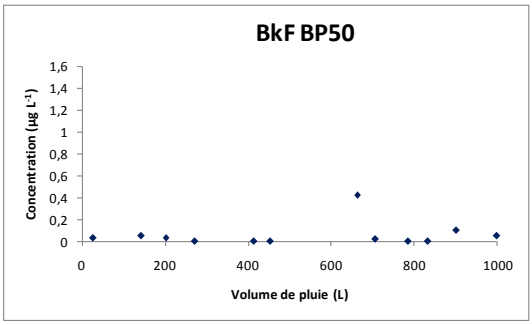


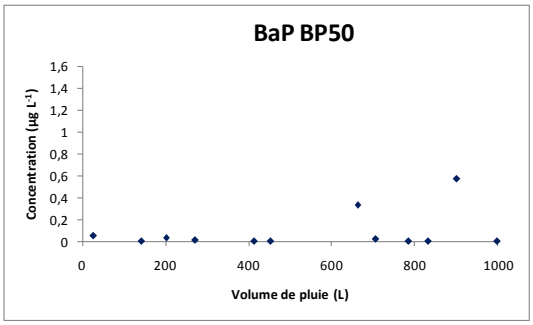


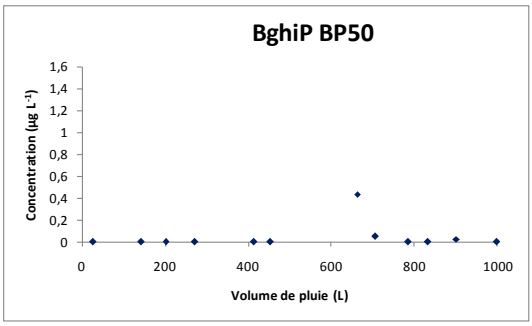


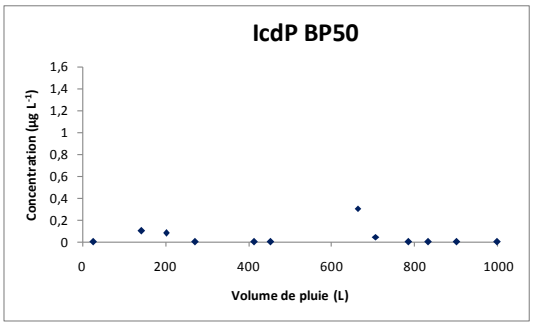

Chry BP50
Concentration (µg L-1)
Volume de pluie (L)


BbF BP50
Concentration (µg L-1)
Volume de pluie (L)

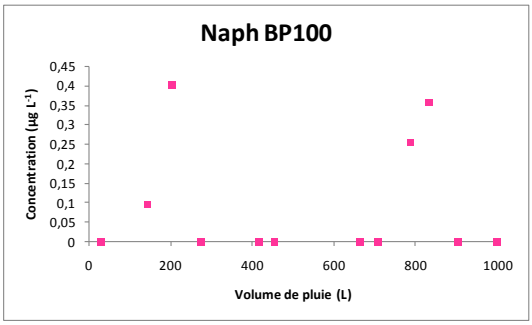

BkF BP50
Concentration (µg L-1)
Volume de pluie (L)

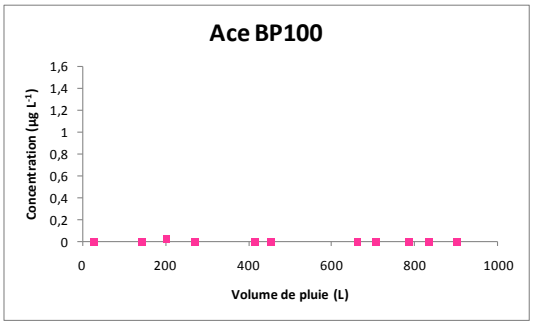

BaP BP50
Concentration (µg L-1)
Volume de pluie (L)

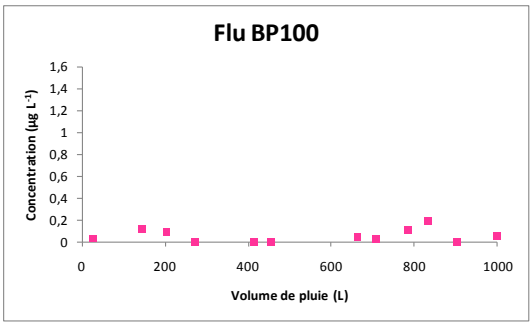

BghiP BP50
Concentration (µg L-1)
Volume de pluie (L)

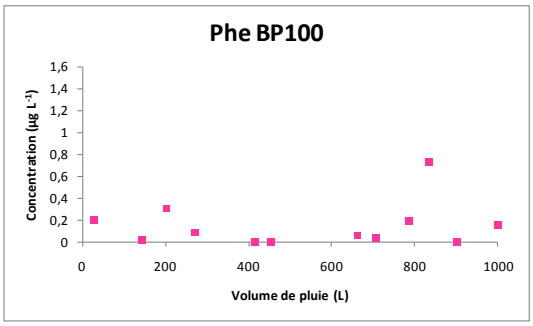

IcdP BP50
Concentration (µg L-1)
Volume de pluie (L)

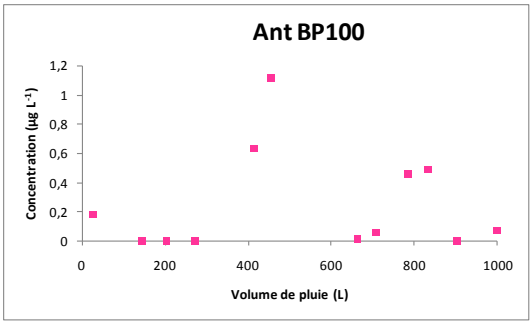
BP100

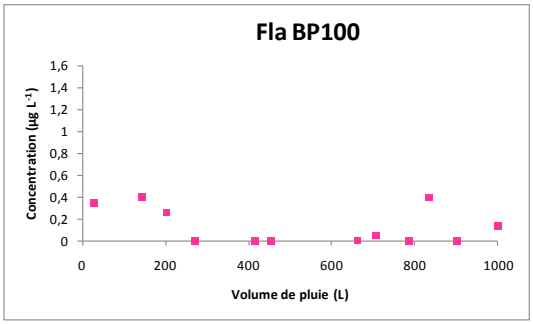

Naph BP100
Concentration (µg L-1)
Volume de pluie (L)

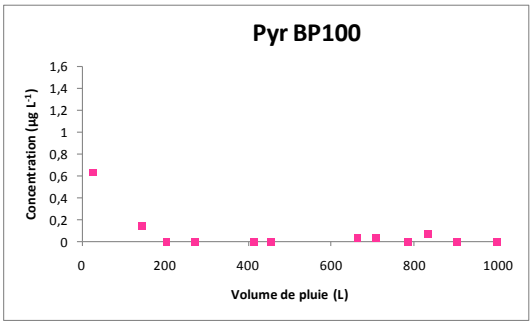

Ace BP100
Concentration (µg L-1)
Volume de pluie (L)

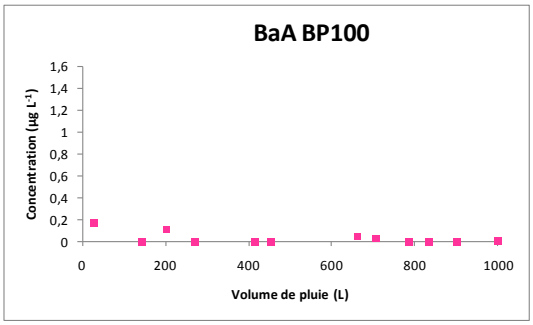

Flu BP100
Concentration (µg L-1)
Volume de pluie (L)

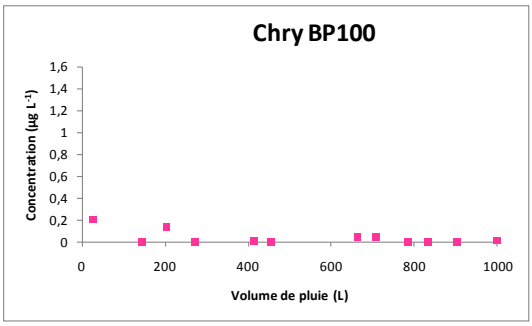

Phe BP100
Concentration (µg L-1)
Volume de pluie (L)

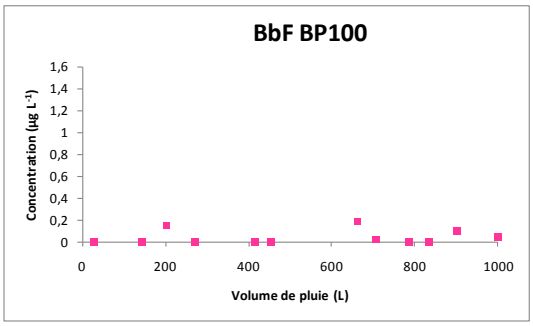

Ant BP100
Concentration (µg L-1)
Volume de pluie (L)

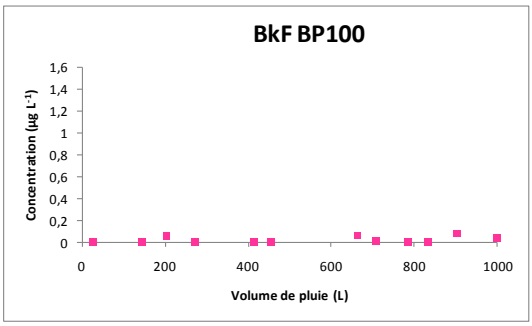

Fla BP100
Concentration (µg L-1)
Volume de pluie (L)

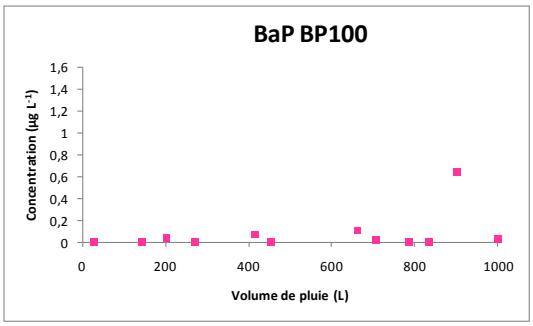

Pyr BP100
Concentration (µg L-1)
Volume de pluie (L)

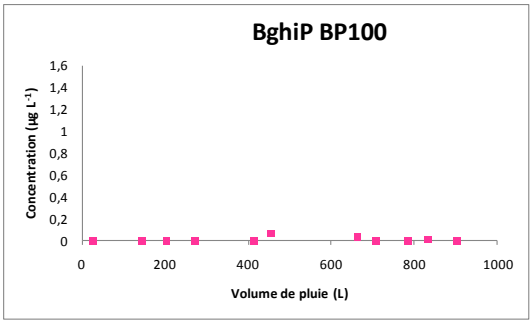

BaA BP100
Concentration (µg L-1)
Volume de pluie (L)

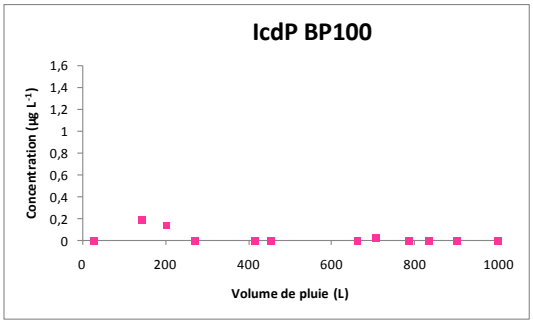

Chry BP100
Concentration (µg L-1)
Volume de pluie (L)


BbF BP100
Concentration (µg L-1)
Volume de pluie (L)

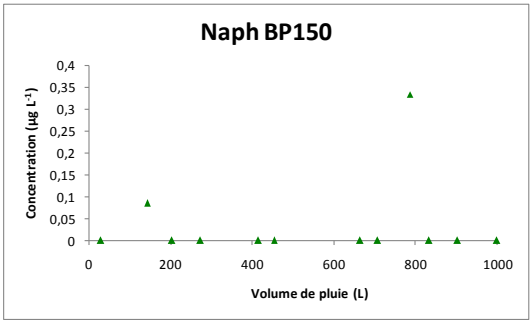

BkF BP100
Concentration (µg L-1)
Volume de pluie (L)

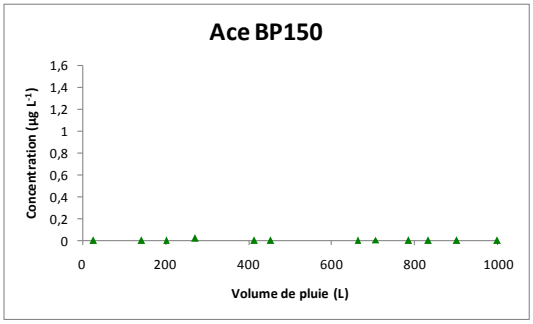

BaP BP100
Concentration (µg L-1)
Volume de pluie (L)

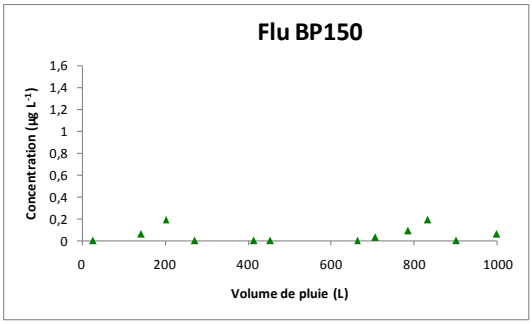

BghiP BP100
Concentration (µg L-1)
Volume de pluie (L)

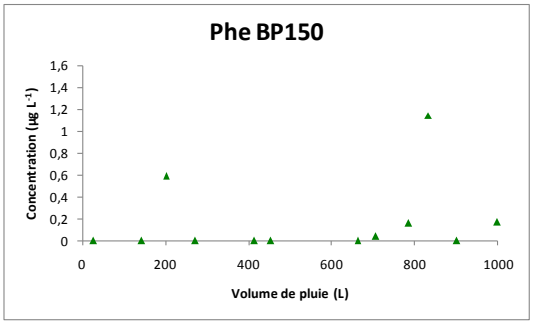

IcdP BP100
Concentration (µg L-1)
Volume de pluie (L)

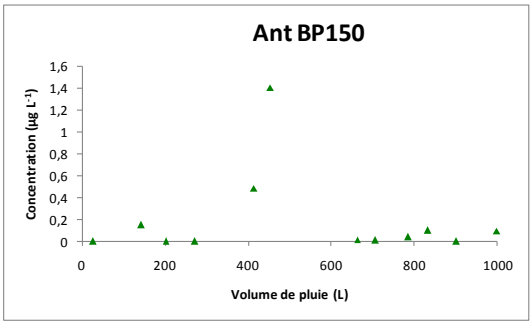
BP 150

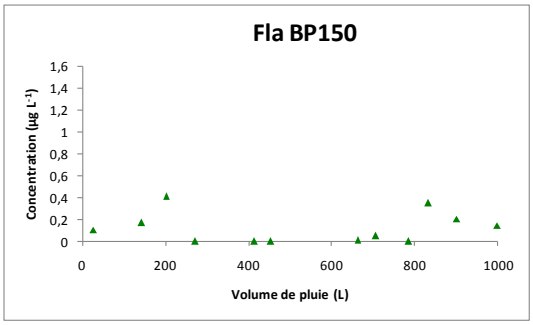

Naph BP150
Concentration (µg L-1)
0,4
0,35
0,3
0,25
0,2
0,15
0,1
0,05
0
0
200
400
600
800
1000
Volume de pluie (L)

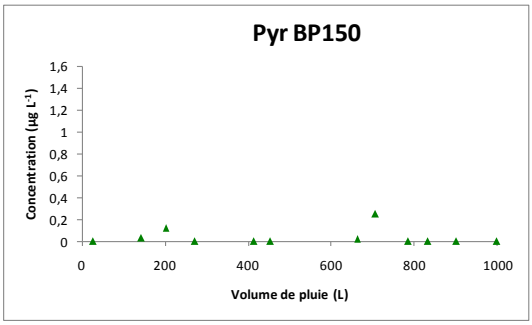

Ace BP150
Concentration (µg L-1)
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0
200
400
600
800
1000
Volume de pluie (L)

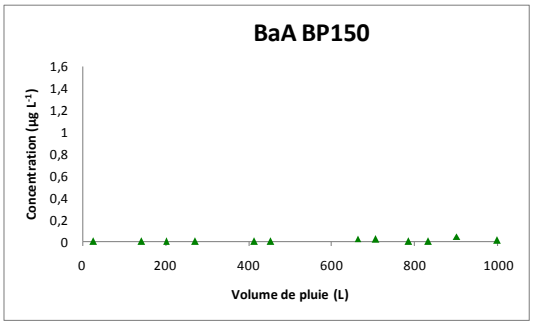

Flu BP150
Concentration (µg L-1)
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0
200
400
600
800
1000
Volume de pluie (L)

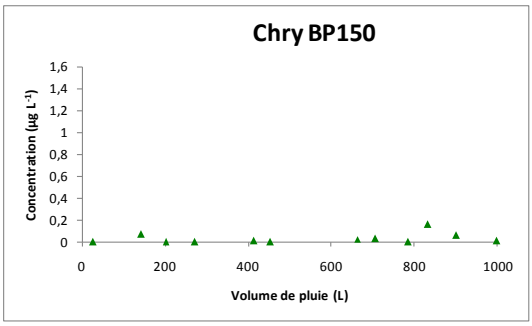

Phe BP150
Concentration (µg L-1)
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0
200
400
600
800
1000
Volume de pluie (L)

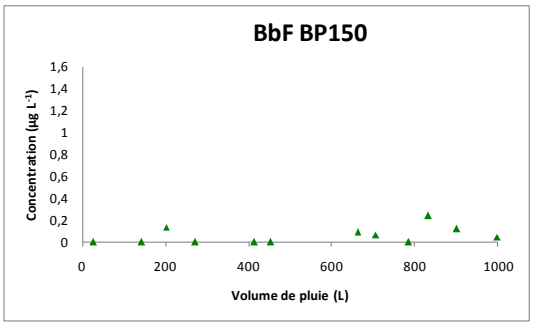

Ant BP150
Concentration (µg L-1)
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0
200
400
600
800
1000
Volume de pluie (L)

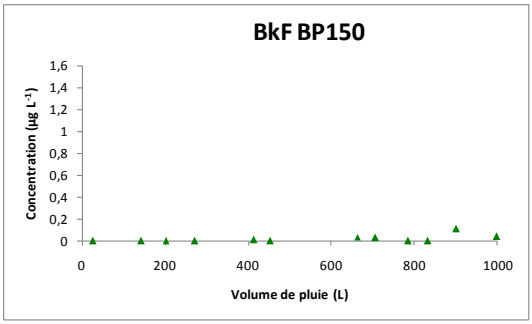

Fla BP150
Concentration (µg L-1)
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0
200
400
600
800
1000
Volume de pluie (L)

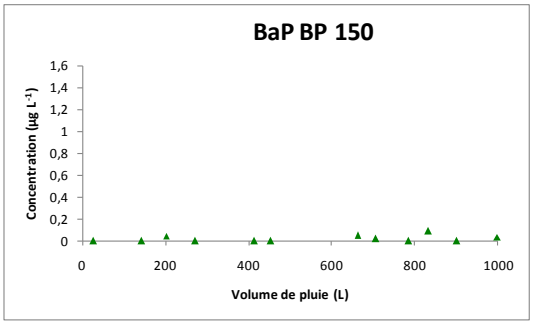

Pyr BP150
Concentration (µg L-1)
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0
200
400
600
800
1000
Volume de pluie (L)

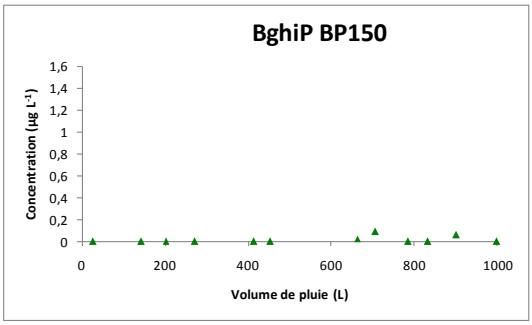

BaA BP150
Concentration (µg L-1)
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0
200
400
600
800
1000
Volume de pluie (L)

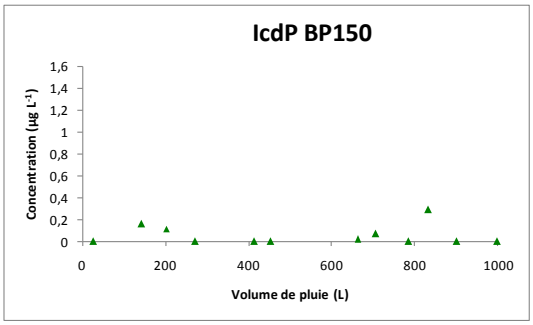

Chry BP150
Concentration (µg L-1)
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0
200
400
600
800
1000
Volume de pluie (L)


BbF BP150
Concentration (µg L-1)
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0
200
400
600
800
1000
Volume de pluie (L)

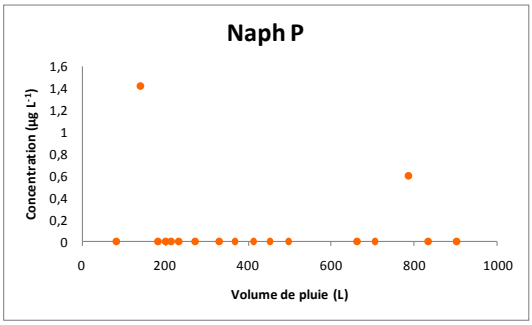

BkF BP150
Concentration (µg L-1)
Volume de pluie (L)

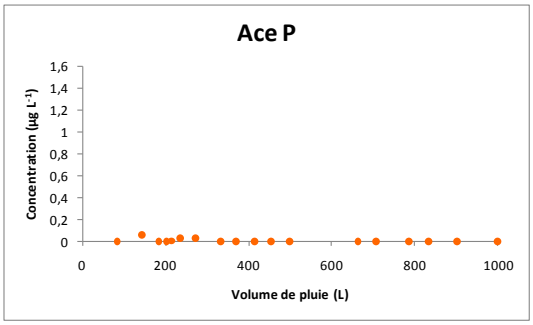

BaP BP 150
Concentration (µg L-1)
Volume de pluie (L)

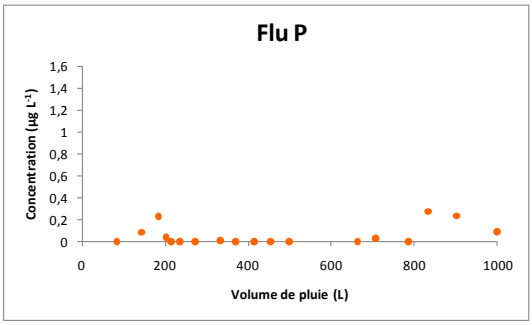

BghiP BP150
Concentration (µg L-1)
Volume de pluie (L)

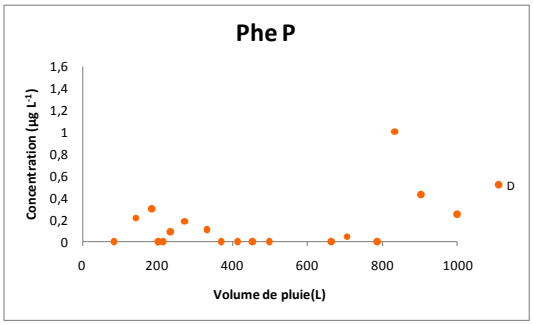

IcdP BP150
Concentration (µg L-1)
Volume de pluie (L)

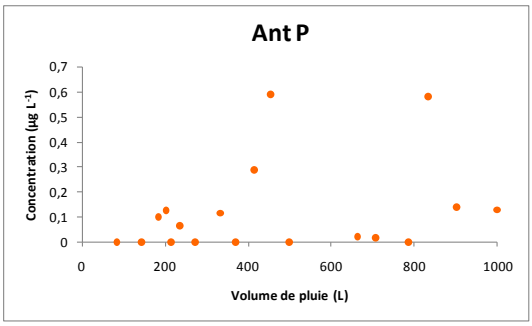
P

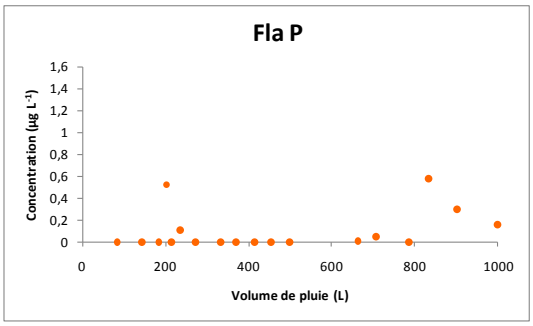

Naph P
Concentration (µg L-1)
Volume de pluie (L)

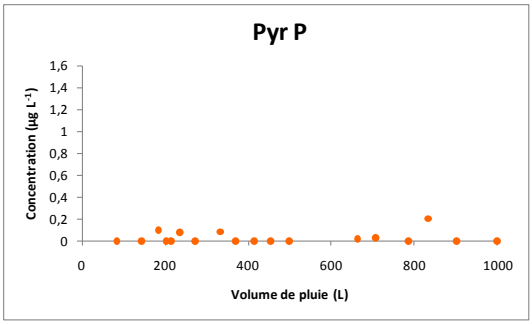

Ace P
Concentration (µg L-1)
Volume de pluie (L)

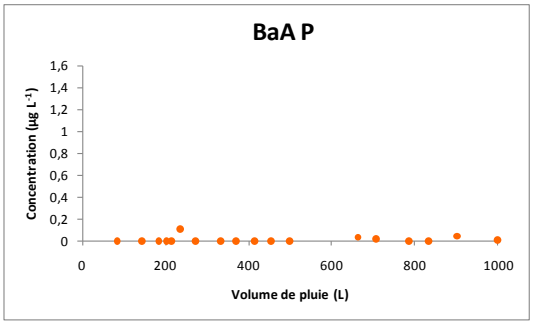

Flu P
Concentration (µg L-1)
Volume de pluie (L)

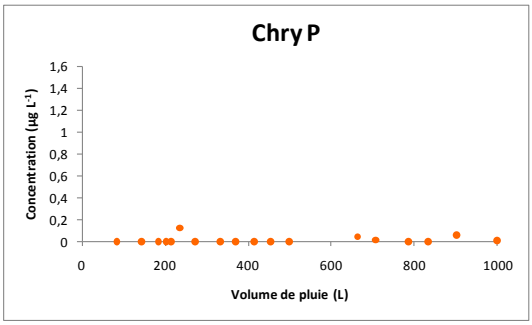

Phe P
Concentration (µg L-1)
Volume de pluie(L)

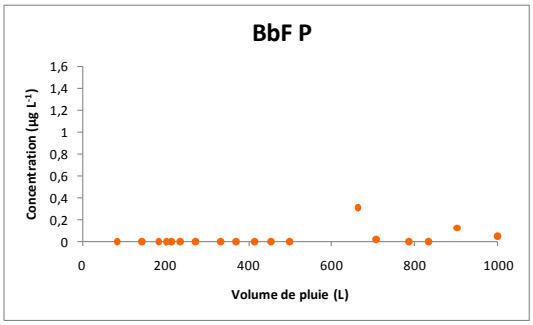

Ant P
Concentration (µg L-1)
Volume de pluie (L)

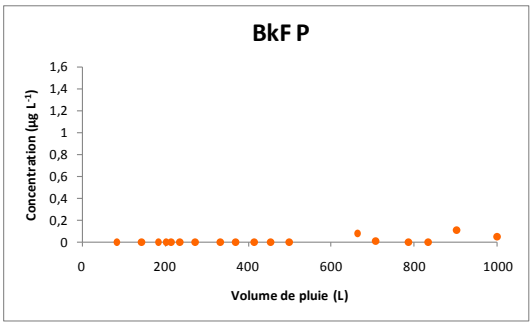

Fla P
Concentration (µg L-1)
Volume de pluie (L)

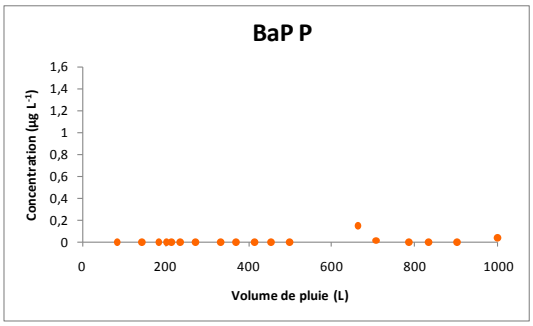

Pyr P
Concentration (µg L-1)
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0
200
400
600
800
1000
Volume de pluie (L)

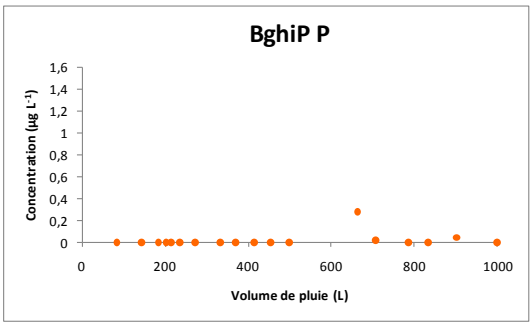

BaA P
Concentration (µg L-1)
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0
200
400
600
800
1000
Volume de pluie (L)

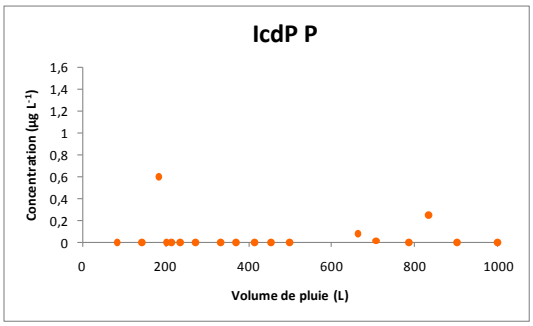

Chry P
Concentration (µg L-1)
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0
200
400
600
800
1000
Volume de pluie (L)


BbF P
Concentration (µg L-1)
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0
200
400
600
800
1000
Volume de pluie (L)


BkF P
Concentration (µg L-1)
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0
200
400
600
800
1000
Volume de pluie (L)


BaP P
Concentration (µg L-1)
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0
200
400
600
800
1000
Volume de pluie (L)


BghiP P
Concentration (µg L-1)
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0
200
400
600
800
1000
Volume de pluie (L)


IcdP P
Concentration (µg L-1)
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0
200
400
600
800
1000
Volume de pluie (L)

Annexe V.7 : Principe du test Microtox®

Le test Microtox® est un test de toxicité aiguë à faible temps de contact. Il est réalisé en phase liquide et se base sur la mesure de la modification de lumière d'une bactérie luminescente marine naturelle et non pathogène (*Vibrio fischeri*) exposée à une substance toxique ou à un échantillon contenant des toxiques.

Tout d'abord, les échantillons sont conditionnés à l'aide de NaCl à 20 g L^{-1} puis dilués à 4 niveaux de concentration (50%, 25%, 12,5% et 6,25%). La solution de culture est préparée dans NaCl 20 g L^{-1} et contient $MgCl_2(6H_2O)$ 2,035 g L^{-1} et KCl 0,30 g L^{-1}. La suspension bactérienne est préparée à l'aide du réactif Microtox® lyophilisé (R-Biopharm France) auquel est ajouté 1 mL d'eau distillée fraiche.

Les tubes de culture sont ensuite préparés en ajoutant 200 µL de solution de culture et 10 µL de suspension bactérienne et leur intensité de luminescence I_0 est mesurée. Ensuite, 800 µL de solution à analyser sont ajoutés et la luminescence est mesurée après 5, 15 et 30 min (respectivement I_5, I_{15} et I_{30}).

On calcule alors un facteur de correction (f_{kt}) et une intensité initiale corrigée (I_{ct}) en fonction de l'évolution naturelle des bactéries

$$I_{ct} = I_0 \text{ x } f_{kt}$$

$$f_{kt} = \frac{I_{kt}}{I_0}$$

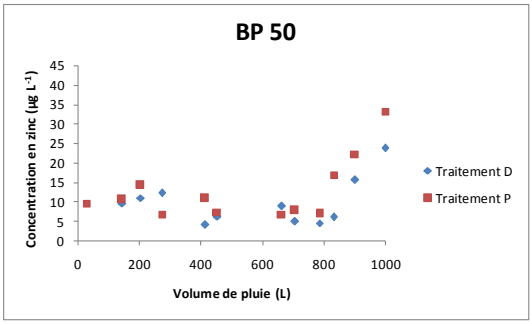
Avec I_{kt} les intensités mesurées sur les témoins à 5, 15 et 30 min.

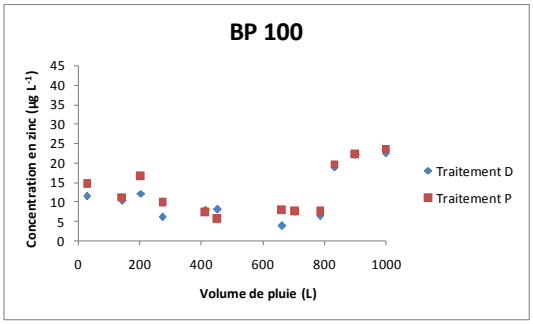
Enfin, l'effet inhibiteur pour chaque temps de contact t est calculé selon

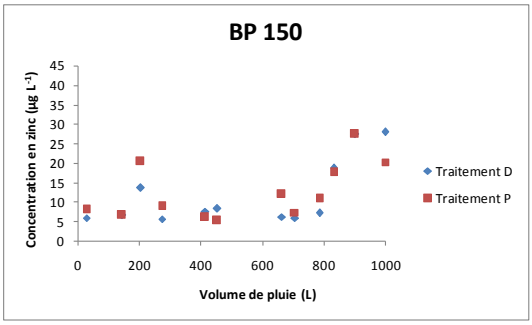
$$H_t = 100\frac{I_{ct} - I_t}{I_{ct}}$$

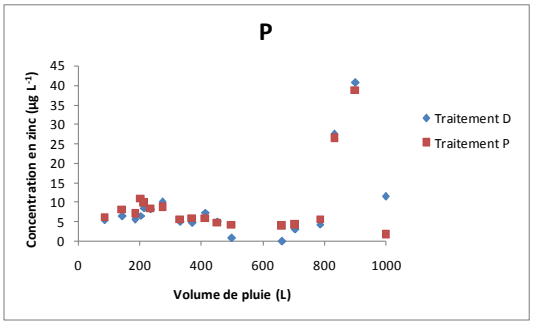
L'effet inhibiteur est significatif s'il est supérieur à 20%.

Annexe V.8 : Traitement D et P pour le zinc en lysimètre









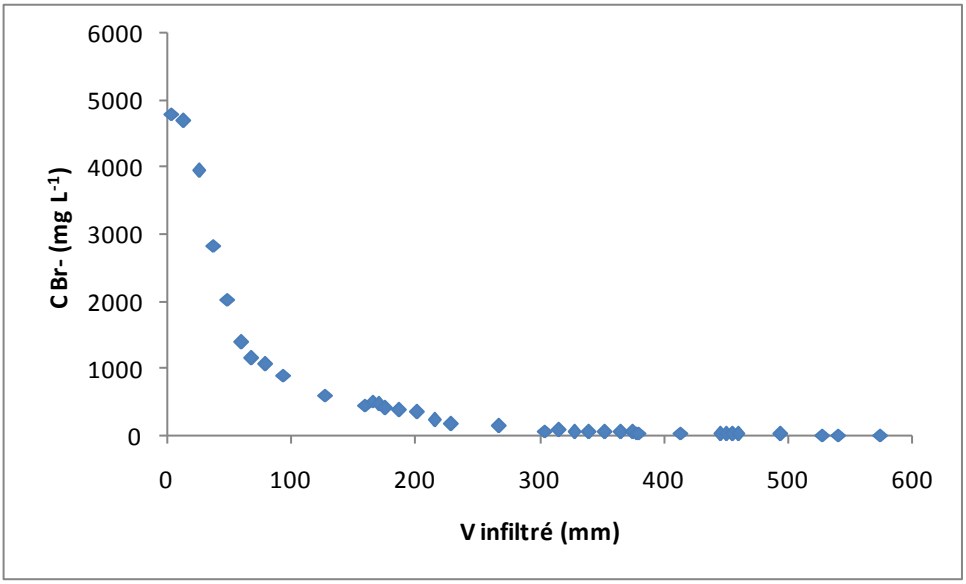
Annexe V.9 : Concentrations en cations majeurs dans l'eau de pluie

	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}	SO_4^{2-}	Cl^{-}	NO_3^{-}	Zn	Pb
C (meq L^{-1})	0,14	0,02	0,06	0,02	0,05	0,03	0,03	30 µg L^{-1}	ND

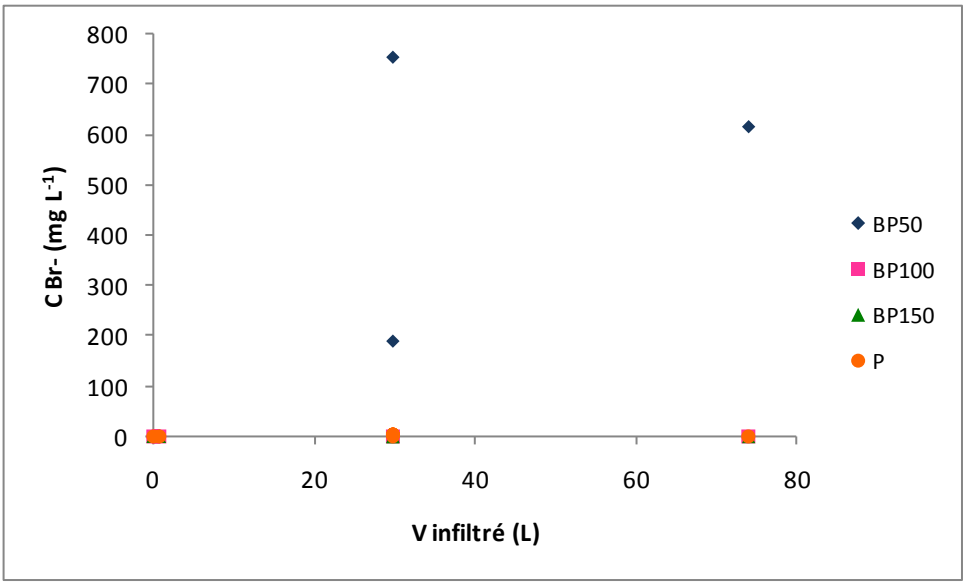
Annexe V.10 : Minéralisation de l'eau utilisée pour les expériences en mini-lysimètre

	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}	SO_4^{2-}	Cl^{-}	NO_3^{-}	Zn	Pb
C (meq L^{-1})	1,11	0,45	0,39	0,05	1,04	0,26	0,08	20 µg L^{-1}	ND

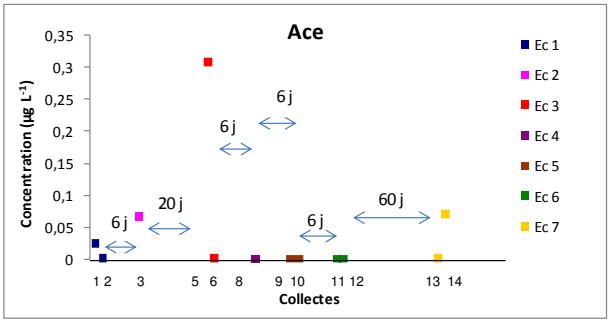
Annexe V.11 : Courbe de percée des bromures en mini-lysimètre, en fonction de la hauteur d'eau infiltrée

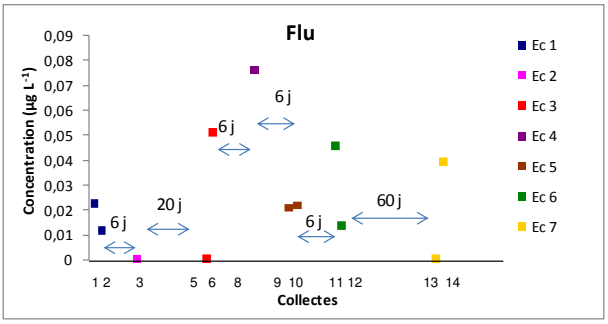


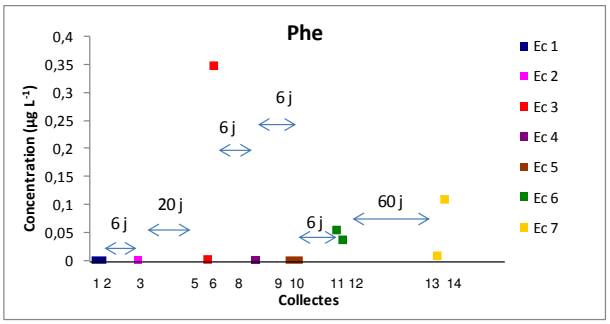
Annexe V.12 : Courbe de percée des bromures en lysimètre

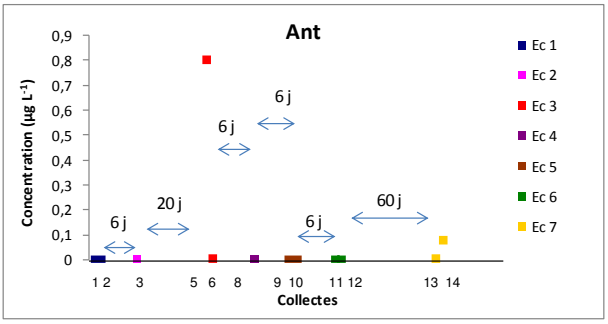


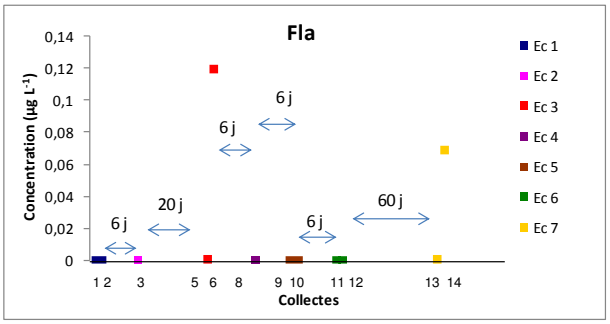
Annexe V.13 : Evolution des concentrations de chaque HAP dans le mini-lysimètre

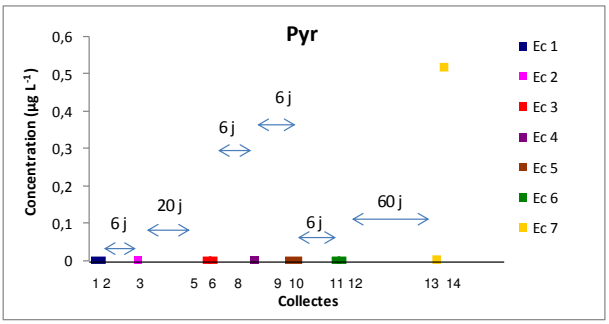


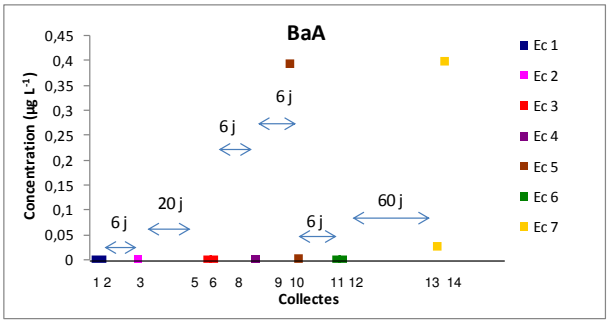


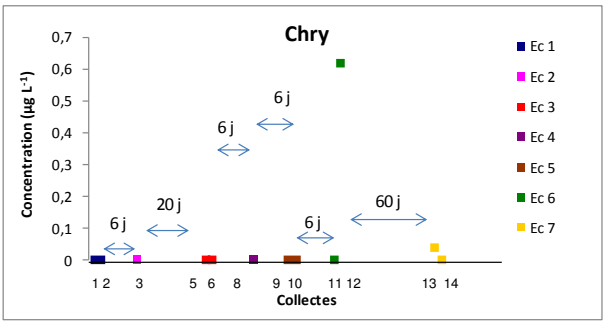


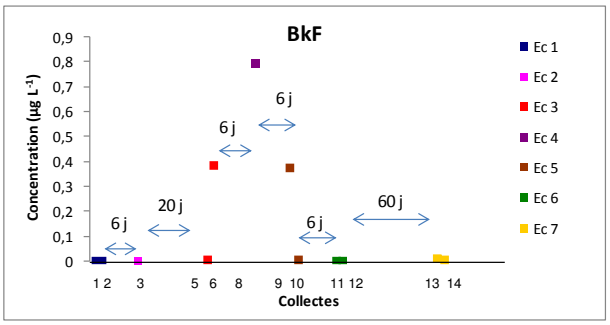


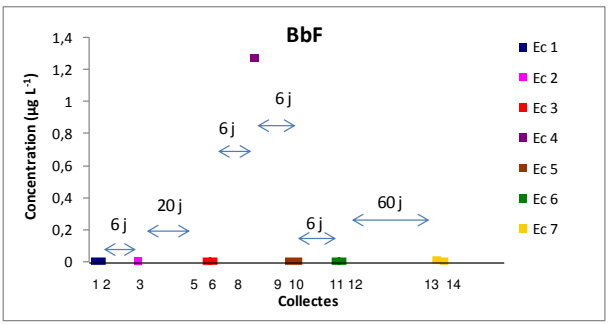


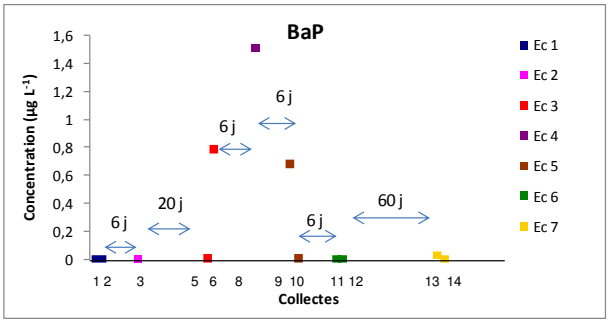


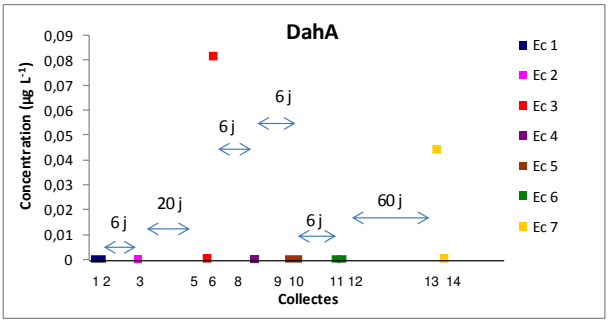


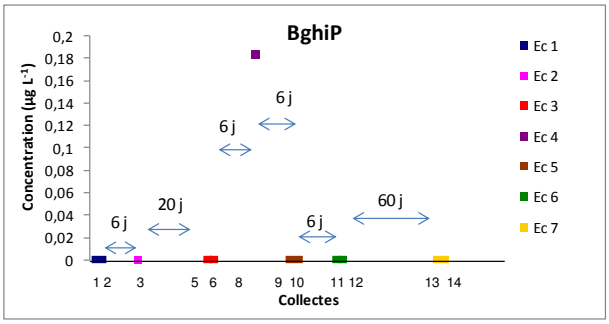


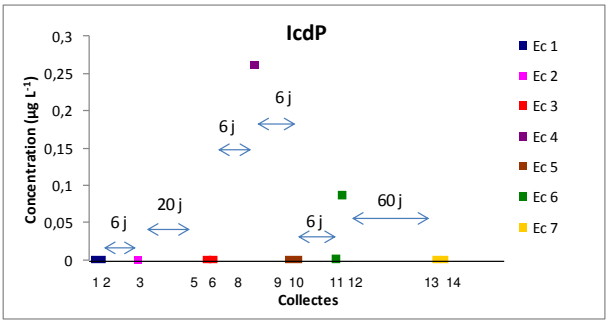





BaP
Concentration (µg L-1)
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
6 j
20 j
6 j
6 j
6 j
60 j
1 2 3 5 6 8 9 10 11 12 13 14
Collectes
Ec 1
Ec 2
Ec 3
Ec 4
Ec 5
Ec 6
Ec 7


DahA
Concentration (µg L-1)
0,09
0,08
0,07
0,06
0,05
0,04
0,03
0,02
0,01
0
6 j
20 j
6 j
6 j
6 j
60 j
1 2 3 5 6 8 9 10 11 12 13 14
Collectes
Ec 1
Ec 2
Ec 3
Ec 4
Ec 5
Ec 6
Ec 7


BghiP
Concentration (µg L-1)
0,2
0,18
0,16
0,14
0,12
0,1
0,08
0,06
0,04
0,02
0
6 j
20 j
6 j
6 j
6 j
60 j
1 2 3 5 6 8 9 10 11 12 13 14
Collectes
Ec 1
Ec 2
Ec 3
Ec 4
Ec 5
Ec 6
Ec 7


IcdP
Concentration (µg L-1)
0,3
0,25
0,2
0,15
0,1
0,05
0
6 j
20 j
6 j
6 j
6 j
60 j
1 2 3 5 6 8 9 10 11 12 13 14
Collectes
Ec 1
Ec 2
Ec 3
Ec 4
Ec 5
Ec 6
Ec 7

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Philippe BEHRA, Professeur, ENSIACET, Toulouse

Monsieur Radu BARNA, Professeur, Ecole des Mines, Albi

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur MICHEL Julien

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Transport d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de métaux dans les sols non saturés"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **« Génie des Procédés et des Produits »**

Fait à Vandoeuvre, le 30 septembre 2009
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

Transport d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de métaux dans les sols non saturés

Résumé : Ce travail visait à évaluer le transport d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et de métaux dans des sols multi pollués, en s'intéressant plus particulièrement au couplage transport-réaction dans la zone non saturée du sol, selon deux axes de travail. En premier lieu, puisque de nombreux sites industriels sont multi pollués, nous avons choisi d'étudier l'influence des métaux sur la sorption des HAP et *vice versa* en système modèle. Nous avons montré que lors d'une pollution simultanée par du fluoranthène et du zinc, ce dernier est beaucoup moins retenu que lorsqu'il est présent seul et peut donc migrer plus facilement vers la nappe phréatique. Le plomb, quant à lui, est plus fortement retenu en présence de fluoranthène. En revanche, l'effet des métaux sur la rétention du fluoranthène est plus limité. En second lieu, nous avons évalué le transport des HAP et des métaux dans une terre d'une ancienne cokerie lorraine à plusieurs échelles : en colonne de laboratoire en conditions saturées et non saturées ainsi qu'en lysimètre de terrain, afin d'évaluer le pouvoir prédictif des sytèmes de laboratoire. Nous avons montré que les expériences en colonne de laboratoire surestiment la sortie des HAP telle qu'elle a lieu sur le terrain. En revanche, la sortie des métaux est bien prédite par de telles expériences. Mais le lysimètre ne peut pas être utilisé lors d'études de risque puisqu'il demande des durées d'expériences de plusieurs années afin d'avoir une vue globale des phénomènes qui s'y produisent. C'est pourquoi nous avons conçu un système original au laboratoire, capable d'évaluer leur transport conformément à ce qui se passe sur le terrain.

Mots clés : sol, HAP, métaux, transport, sorption/désorption, colonne, lysimètre, écoulements saturés et non saturés

Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) and heavy metal transport in unsaturated soils

Abstract: PAHs and heavy metals are major soil pollutants and most of former industrial soils are co-polluted by both types of compounds. The aim of this work was to assess their transport in polluted soils under saturated and unsaturated flow conditions. This study was carried out by two approaches. First, heavy metal influence on PAH sorption and *vice versa* was studied with a "model" system. We showed that when the soil was simultaneously contaminated with fluoranthene and zinc, zinc retention was lower than when it was alone in the soil. As a consequence zinc would be expected to migrate more easily to the water table in co-polluted soils. Lead was more strongly retained in the presence of fluoranthene. But heavy metal influence on fluoranthene fixation was of minor importance. Then, PAH and heavy metal transport in a former coking plant soil was evaluated at the laboratory scale, under saturated and unsaturated flow conditions, by means of column experiments, and at the lysimeter scale under natural atmospheric conditions. The goal of these experiments was to compare PAH and heavy metal migration in a field-like situation with results obtained in the laboratory and to determine the appropriate experimental device for risk assessment studies. We showed that column experiments may overestimate PAH migration at the field scale. However heavy metal leaching was in accordance with what was expected from lysimeter experiments. But such experiments are rather time consuming and quite expensive, and as a consequence not adapted for risk assessment studies. Therefore we designed an original laboratory set up able to represent PAH and heavy metal migration at the field scale.

Keywords: soil, PAH, heavy metals, migration, sorption/desorption, column, lysimeter, saturated and unsaturated flow conditions