



**Processus d'agrégation dans un technosol : contribution
des constituants anthropiques (oxydes de fer, laitiers,
HAP, ETM) à la formation des associations
organo-minérales**

Marie-France Monsérié

► **To cite this version:**

Marie-France Monsérié. Processus d'agrégation dans un technosol : contribution des constituants anthropiques (oxydes de fer, laitiers, HAP, ETM) à la formation des associations organo-minérales. Sciences agricoles. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009. Français. NNT : 2009INPL065N . tel-01748914

HAL Id: tel-01748914

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748914>

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.



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>

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

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du titre de DOCTEUR DE L'INPL
Spécialité : Sciences Agronomiques

Processus d'agrégation dans un technosol : contribution des constituants anthropiques (oxydes de fer, laitiers, HAP, ETM) à la formation des associations organo-minérales

Par :

Marie-France MONSERIE

Soutenue le 30 octobre 2009

Claire CHENU, Professeur, AgroParisTech (UMR BIOEMCO)

présidente

Cécile DELOLME, Enseignant-Chercheur, ENTPE (LSE)

rapporteur

Philippe MARION, Professeur, INPL (ENSG)

invité

Marie-Odile SIMONNOT, Professeur, INPL (EEIGM)

invitée

Françoise WATTEAU, Chargée de Recherche, CNRS (ENSAIA) LSE

co-directrice

Jean Louis MOREL, Professeur, INPL (ENSAIA) LSE

directeur

Remerciements

Ecrire les remerciements me semblait la partie la plus facile... d'ailleurs, au tout début de ma thèse, j'ai voulu faire ma maline en ouvrant mon tout premier document Word sous le mot « merci » et l'enregistrer dans mon dossier « thèse 2005 »...

Tout cela avant même d'avoir ouvert une publi ou d'avoir passé des heures à la paillasse... vision des riches rencontres que j'ai pu faire...

Et me voici, en ce dernier soir de l'automne 2010, page blanche, éblouie devant la multitude des gens que j'ai à remercier, étonnée de ne pas savoir par où commencer, et flippée à l'idée d'oublier quelqu'un... 5 années de riches rencontres, d'amitiés, de fêtes,... quel bilan humain !! Peut-on faire des statistiques et des histogrammes sur le nombre de sourires, de rires, de fous rires par heure, par jour, par semaine!!! Peut on comptabiliser en 5 ans les discussions passionnées, les échanges devant un café (ou une bière...), les doutes, les peurs, les questionnements de futurs docteurs ?

Alors je vais me lancer, commencer par le commencement, parce qu'une bonne thèse, commence par un bon directeur de thèse ! Voilà pourquoi je souhaiterai tout d'abord remercier chaleureusement Jean Louis Morel, pour m'avoir si bien encadrée, et re-cadrée pendant ces années. Merci pour vos conseils, votre écoute aux moments où j'en ai eu besoin, vos dons d'énergie et vos « bousculades » qui m'ont permis de terminer ce travail.

Françoise, les mots me manquent pour exprimer ma reconnaissance. Tu as été une « plus que super » co-encadrante de thèse et je te dois beaucoup. J'aimerais dire tellement de choses... Tu as cette dimension humaine qui t'a permis de m'appréhender entièrement avec mes faiblesses et mes doutes. Merci pour ta patience, ton écoute, merci d'avoir su rapidement mettre les rails manquants pour que la locomotive arrive à la bonne gare, et à l'heure...

Je remercie vivement les membres du jury d'avoir bien voulu évaluer mon travail et dont la discussion lors de la soutenance a été très enrichissante : Mme Simonnot, Mme Delolme. Merci à Mr Marion pour les discussions intéressantes que nous avons eues autour du laitier. Et enfin, merci à Claire Chenu. Je n'oublierai jamais ce moment où vous avez annoncé ma réussite, et vos mots à la fin de la soutenance, qui m'ont beaucoup touchée.

Une bonne thèse se passe aussi dans un bon laboratoire, et au sein d'une bonne équipe, voilà pourquoi je remercie toute l'équipe du LSE : même si je ne les nomme pas tous, je souhaiterai remercier en particulier Stéphanie pour son aide à l'HPLC et sa disponibilité, Catherine, Pierre, François, Jérôme, Christophe, Guillaume, Denis, ...

Je remercie aussi très chaleureusement l'équipe technique du LSE, pour leur apéros improvisés (quoi, faut pas le dire ??) ainsi que pour leur disponibilité : Stéphane, pour, entre autres, les remakes de Shirley et Dino et les fous rires qui m'ont rendu le tamisage au sous sol moins pénible, Alain pour tes sandwiches aux chips, tes « kiuis » et la fleur de bienvenue, Bernard et JC pour leur amitié. Non Adeline, je ne t'oublie surtout pas : tu es arrivée en même temps que moi au laboratoire, nous nous sommes musclées les bras ensemble, nous avons subi la granulo et le siphonage, des moments qui nous permis d'échanger nombres de discussions. Merci pour tous ces moments privilégiés, merci d'être ce que tu es. J'ai aussi une grande pensée pour Liliane, Séverine et Isabelle, toujours disponibles et avec lesquelles j'ai passé de bons moments.

Une partie de ce travail a été également réalisé grâce à mon unique (dans les deux sens du terme) stagiaire Nicolas qui a su gérer le travail que je lui ai demandé, avec sa bonne humeur communicative et sa ténacité.

J'ai tellement de compagnons de route que je souhaiterai n'en oublier aucun : cela commence en 2004, au BEF à l'INRA de Champenoux, là où mon envie de thèse a commencé... Merci à Etienne de m'avoir finalement donné envie de relever le défi. Je voudrais demander pardon d'avoir oublié de vous inviter à ma soutenance de thèse : Bernd, Jacques, Isabelle, Gilou, Christophe, Jay ... je vous porte toujours dans mon cœur, ainsi que Marianne...

Cette année là, j'ai aussi rencontré Nicolas, Nico, ou bien Mani... merci mon cher ami de m'avoir accompagné pendant ces années et de m'avoir supportée, (à lire à la façon de Cid...) !!

J'en profite pour dire à Valérie que je pense toujours à elle, les moments forts échangés resteront gravés, tu me manques...

Une thèse, c'est aussi des compagnons du quotidien, ceux qui savent, qui comprennent : Geoffroy : tes blagues, tes bons conseils, ta musique..., Sophie (cha sophie chuffie !!) : tes cinnamon rolls, toutes les soirées..., Abduldul, Sandrine : tu es trop loin maintenant, à qui je peux raconter des bêtises maintenant ??? Mais comment vais-je faire ???, Babou (ma cops de sculptures de pierre bizarres...), Valérie, Isabelle, Clémence, Tani (merci à toi qui m'aura permis de danser un super rock lors de ton mariage....) et puis une pensée pour toi, Claire...

Je voudrais aussi remercier mes compagnons de fin de thèse, mes doudous qui viennent aux soirées : Lucie ma copine de bio et de buro et de vélo..., David le papa, Fabien le doudou, Christophe le double doudou : merci à toi pour tous tes conseils, ton aide précieuse, ton amitié, Benjamin : t'es le meilleur pour ouvrir les boîtes à sucre !!!

Merci à Céline pour ton amitié et tes bons conseils en statistiques, comment tu es trop forte !!

Merci ma Sophie pour ton accueil, ta fraternité, des bisous pour toi petit rayon de soleil !!!

Un grand merci à Olivier, pour ton amitié sans faille, et à Monika... une petite bière ?

Je remercie aussi l'équipe de Lille de m'avoir accueillie et de m'avoir permis de faire ma première expérience d'enseignement. J'ai adoré me confronter à l'énergie étudiante !! Mention spéciale à Catherine, Renaud et Aloïs pour les soirées miam miam, les concerts, et les Richard Gotainer dans le bureau...

Il y aussi ceux qui ne savent pas qu'ils ont participé à cette grande aventure, pêle mêle : Vanessa, Claire, Claire (bis), Emilie, Véronique, Amara, Marielle, Aurélia, les amis du tango, Marie, David, Aurore...

Mention spéciale à la Corse avec laquelle j'ai commencé et je termine cette aventure !

Et puis, une thèse ne se fait pas sans une famille : Mes parents, qui, quoi que je fasse, ont toujours été tellement attentionnés et fiers de moi, merci de m'avoir conçue et de m'avoir soutenue ! Une grande pensée pour mon frère adoré, qui quelque part... a lancé la mode des docteurs dans la famille.... Il y a 15 ans maintenant ... Je suis fière d'avoir marché dans tes traces ! Je voudrais aussi dire à mes sœurs Florence et Carole combien elles m'ont aidé pendant ces 5 années, chacune à leur manière, vous êtes sensationnelles ! Et aussi un grand merci à Cécile, ma sœur de cœur, toujours là pour moi. Un grand bisou à toute ma famille : ils sont trop nombreux pour que je les nomme tous, mais ils savent que je pense à eux en écrivant ces remerciements et que je les aime.

Merci Jérôme de m'avoir accompagné durant ces années et surtout d'avoir supporté mes sauts d'humeur et mes angoisses...

Il y a aussi une petite boule de poil qui m'a beaucoup aidé par ses ronrons et ses douceurs à laquelle je dois des soirées apaisées ou bien rythmées de courses-poursuites, j'ai nommé Bilou tête de hibou...

Enfin, merci à toi, arrivé à la fin de cette aventure, sûrement pas la plus agréable, mais ta patience et ta tendresse ont eu raison de mes difficultés à terminer. Une nouvelle aventure peut maintenant commencer...

Voilà, j'ai fini... et il fallait absolument que je finisse pour pouvoir écrire un grand MERCI à vous tous, belles personnes qui avez participé à ce grand puzzle en rendant ma vie plus intense !

"Je vous souhaite des rêves à n'en plus finir, et l'envie furieuse d'en réaliser quelques-uns. Je vous souhaite d'aimer ce qu'il faut aimer, et d'oublier ce qu'il faut oublier. Je vous souhaite de résister à l'enlissement, à l'indifférence, aux vertus négatives de notre époque. Je vous souhaite surtout d'être vous." Jacques Brel

Table des matières

Table des matières.....	6
Liste des figures.....	8
Liste des tableaux.....	12
Introduction générale.....	16
 Chapitre 1 : Etat de l'art : pertinence de l'étude de l'agrégation dans un technosol se développant sur un matériau issu de sous-produits sidérurgiques.....	19
1 L'agrégation dans les sols naturels.....	19
1.1 Définition du sol et éléments de pédologie.....	19
1.2 Les constituants du sol : minéraux et matières organiques.....	20
1.3 La structure du sol.....	22
1.4 Stabilité de la structure.....	25
1.5 Conclusion partielle.....	26
2 Anthropisation des sols et technosols.....	27
2.1 Origine, état de l'art sur l'anthropisation des sols.....	27
2.2 Situation dans la classification des sols.....	29
2.3 Matériaux constitutifs des sols anthropisés.....	31
3 Les HAP des sols anthropisés.....	32
3.1 Leurs origines.....	32
3.2 Leurs propriétés physico-chimiques.....	34
3.3 Interaction des HAP avec les constituants du sol.....	35
3.4 Altération-vieillessement des HAP dans les sols.....	38
3.5 Biodégradation des HAP.....	38
3.6 Réglementation pour les sols pollués en HAP.....	39
4 Les scories issues de l'industrie.....	41
4.1 Première phase de fabrication de l'acier.....	41
4.2 Deuxième étape : les hauts fourneaux : extraction du minerai de fer.....	43
4.3 Troisième étape : la fabrication de l'acier.....	44
4.4 Classification et valorisation des laitiers.....	46
5 Conclusion.....	47
 Chapitre 2. Matériels et méthodes.....	48
1 Introduction.....	48
2 Présentation du matériau étudié.....	48
2.1 Localisation, historique du site de Neuves Maisons.....	48
3 Méthodes.....	60
3.1 Détermination de l'humidité.....	60
3.2 Détermination de la texture.....	60
3.3 Protocoles des fractionnements granulodensimétriques.....	60
4 Caractérisation morphologique et analytique des particules minérales ou organiques et des associations organo-minérales.....	67
4.1 Observations à l'échelle photonique.....	67
4.2 Observations et analyses au Microscope Electronique à Balayage (MEB) des fractions 200-2000 µm, 50-200 µm, 20-50 µm et 2-20 µm.....	67
4.3 Analyses au Microscope Electronique à Transmission.....	67
5 Les analyses élémentaires.....	68
5.1 Analyse totale.....	68

5.2	Détermination du carbone et de l'azote organiques	68
5.3	Analyses des teneurs en HAP	69
5.4	Analyses des teneurs en métaux.....	70
6	Récapitulatif des analyses effectuées sur les différents échantillons.....	71
Chapitre 3 : Constituants minéraux, organiques et organo-minéraux du matériau.....		74
1	Caractéristiques générales du matériau de Neuves Maisons	74
1.1	Observation générale du tas de stockage	74
1.2	Texture et analyses élémentaires de la terre fine	75
2	Séparation du matériau : fraction <2mm et fraction >2mm	79
2.1	Caractérisation du refus > 2 mm.....	79
2.2	Distribution pondérale et observation des fractions stables à l'eau inférieures à 2 mm	80
3	Les fractions grossières 200-2000 µm et 50-200 µm	82
3.1	Observations au stéréo-microscope des fractions 50-200 µm et 200-2000 µm.....	82
3.2	Fréquence d'observation des constituants principaux des fractions grossières 200-2000 µm et 50-200 µm	83
3.3	Caractérisation élémentaire en MEB/EDX des principaux constituants des fractions grossières 200-2000 µm et 50-200 µm.....	85
4	Les fractions fines 20-50 µm, 2-20 µm 0-2 µm	89
4.1	Caractérisation en MEB/EDX de la fraction 20-50 µm	89
4.2	Fraction 2-20 µm	90
4.3	Fraction 0-2 µm	92
4.4	Conclusion partielle sur la caractérisation du matériau	93
5	Distribution des matières organiques au sein des fractions organo-minérales	94
5.1	Répartition du carbone organique anthropique après fractionnement à l'eau	94
5.2	Répartition des 16 HAP-EPA.....	96
6	Répartition des éléments minéraux.....	98
7	Bilans	101
8	Conclusion	101
Chapitre 4 : Stabilité des associations organo-minérales du matériau de Neuves-Maisons		104
1	Stabilité des associations organo-minérales initiales obtenues après fractionnement granulodensimétrique à l'eau.....	104
2	Les associations organo-minérales obtenues après fractionnement aux résines	105
2.1	Dans le tas de stockage à T-1	105
2.2	Evolution de la stabilité des associations <50 µm obtenues après fractionnement utilisant les résines entre T-1 et T0.....	106
2.3	Distribution du carbone organique dans les fractions obtenues après fractionnement aux résines : rôle sur la stabilité des associations organo-minérales.....	108
2.4	Impact des résines-Na sur la distribution des HAP au sein des fractions organo-minérales.....	110
2.5	Impact des résines-Na sur la répartition des éléments au sein des fractions organo-minérales ..	113
2.6	Impact spécifique des résines-Na : libération d'une fraction lors du fractionnement	117
2.7	Conclusion sur l'étude de la stabilité des fractions organo-minérales via le fractionnement utilisant les résines.....	121
3	Stabilité des associations organo-minérales : utilisation des ultrasons.....	121
3.1	Impact du traitement aux ultrasons sur la texture.....	121
3.2	Le prétraitement ultrasons avec le dispositif cuve (USC)	122
3.3	Le prétraitement ultrasons avec le dispositif sonde (USS).....	131
4	Discussion.....	134

Chapitre 5 : Impact du facteur temps sur la dynamique de l'agrégation du technosol	136
1 Distribution pondérale des associations organo-minérales des parcelles TN au cours du temps.....	136
2 Répartition des matières organiques au cours du temps dans les fractions organo-minérales des parcelles TN.....	137
2.1 Distribution du carbone organique.....	137
2.2 Distribution des HAP au sein des fractions organo-minérales au cours du temps	139
3 Répartitions d'éléments métalliques au cours du temps dans les fractions organo-minérales des parcelles TN.....	141
3.1 Répartition d'éléments majeurs (Fe, Al, Mn).....	141
3.2 Répartition des éléments traces (Cr, Cu, Pb, Zn).....	142
4 Conclusion sur l'étude du facteur temps	143
5 Discussion générale.....	143
Chapitre 6 : Impact du facteur biologique sur la dynamique de l'agrégation du technosol.....	147
1 Introduction	147
2 L'agrégation au sein de la rhizosphère d'une plante colonisatrice du matériau de Neuves Maisons....	147
2.1 La plante, <i>Centaurea scabiosa</i> , et sa rhizosphère.....	147
2.2 Répartition pondérale des associations organo-minérales au sein de la rhizosphère	149
2.3 Distribution du carbone organique et des HAP au sein des fractions organo-minérales de la rhizosphère	150
2.4 Distribution des métaux au sein de la rhizosphère	153
2.5 Caractérisation ultrastructurale de la micro-agrégation au sein de la rhizosphère proche de la centauree	155
3 Impact de l'activité biologique à l'échelle d'une parcelle : comparaison des modalités « terre nue » et « végétation spontanée »	161
3.1 Les parcelles	161
3.2 Répartition des associations organo-minérales au sein des parcelles « terre nue » et « végétation spontanée »	162
3.3 Répartition du carbone organique et des HAP au sein des fractions organo-minérales.....	164
3.4 Impact de l'activité biologique sur la répartition des métaux dans les fractions organo-minérales	169
4 Conclusion	173
Conclusion	175
Bibliographie	177

Liste des figures

Figure 1 : Dynamique de l'agrégation : rôle de la matière organique (Chenu et al., 2000)	25
Figure 2 : Carte de répartition des sols en France en 2000, en rouge, ce sont les sites ayant connus une artificialisation (Corinne Land Cover)	28
Figure 3 : Nouvelle classification des Anthrosols. (AFES, 2008).....	30
Figure 4 : Formule développée, nom et masse moléculaire des 16 HAP de la liste prioritaire de l'agence pour la protection de l'environnement des Etats-Unis (U.S. EPA) (Jeanneau, 2007).....	33
Figure 5 : devenir des HAP dans les sols (d'après Mahjoub et al., 2000 et Barriuso et Benoit, 2003).....	37
Figure 6 : schéma d'obtention de l'acier.....	42

Figure 7 : distribution de la matière organique dans un goudron de houille, exprimée en % du Carbone Organique Total (COT = 900 g.kg ⁻¹) (Haeseler, 1999).....	43
Figure 8 : Localisation des aciéries de Neuves Maisons.....	48
Figure 9 : Localisation de l'ancienne aciérie de Neuves Maisons sur les cartes géologiques raccordées de Toul et de Nancy au 1/50 000 (légende : I6-a : marnes à Amalthées du Pliensbachien, Fz : alluvions de la Moselle).....	49
Figure 10 : photo de l'ancien site de Neuves-maisons - Les Hauts-Fourneaux, vers 1911.....	50
Figure 11 : Site de Neuves Maisons (la croix indique le lieu de prélèvement du matériau étudié). La coupe AB du tas schématisé dans la Figure 14 est également représentée	50
Figure 12 : Schéma du crassier RG en coupe AB et vu de dessus. Localisation du lot 2	51
Figure 13 : Vue générale de lots du crassier RG (Tirage Géostock).....	52
Figure 14 : Tas de matériau de Neuves Maisons sur le site d'Homécourt en octobre 2004, avant la mise en place dans les parcelles.....	55
Figure 15 : Dispositif expérimental des 24 parcelles du GISFI. A gauche : mise en place du dispositif en juin 2005. A droite : dispositif expérimental opérationnel en septembre 2005	56
Figure 16 : Répartition des différentes modalités du dispositif expérimental des 24 parcelles.....	56
Figure 17 : Prélèvements des plantes et de leur sol rhizosphérique au niveau du tas à T-1	58
Figure 18 : Schémas de prélèvement dans les parcelles.1 : T ₀ , T _{8mois} et T _{12mois} . 2 : T _{20 mois} et T _{24 mois}	59
Figure 19 : Protocole de fractionnement granulodensimétrique à l'eau.....	61
Figure 20 : dispositif expérimental de la cuve à ultrasons	65
Figure 21 : dispositif expérimental de la sonde à ultrasons.....	66
Figure 22 : Photos du matériel initial de Neuves Maisons à T-1. (1.1) Observation générale des tas, (1.2) vue sur les constituants hétérométriques sur le flanc d'un tas, (1.3) et (1.4) zoom sur certains constituants : les laitiers sont repérés par une étoile.....	75
Figure 23 : Observations du refus (fraction >2 mm) (T-1). Le trait représenté sur chaque photo correspond à une échelle de 1 cm.	79
Figure 24 : Fractions granulodensimétriques obtenues après fractionnement granulodensimétrique à l'eau.....	81
Figure 25 : Photos des principaux constituants des fractions 50-200 µm et 200-2000 µm	84
Figure 26 : Caractérisation en MEB/EDX de quatre particules identifiées dans les fractions 200-2000 µm (a) et 50-200 µm (b) (spectre EDX, photo MEB en haut, vue au stéréo-microscope en bas)	86
Figure 27 : Caractérisation au MEB/EDX de 4 particules isolées et identifiées dans les fractions 200-2000 µm (a) et 50-200 µm (b) (spectre EDX, photo MEB en haut, vue au stéréo-microscope en bas)	88
Figure 28 : Caractérisation au MEB/EDX de la fraction 20-50 µm : une analyse globale de la fraction (7.1) et 4 analyses de particules isolées (7.2 à 7.5) (spectre EDX et photo MEB)	90

Figure 29 : Caractérisation au MEB de la fraction 2-20 μm : 2 vues d'ensemble de la fraction avec localisation des particules analysées, analyse EDX globale de la fraction (spectre 1) et de quatre particules isolées (spectres 2 à 5)	91
Figure 30 : Fraction 0-2 μm obtenue après fractionnement granulo-densimétrique à l'eau ; a : vue d'ensemble de la fraction 0-2 μm après séchage. b, c et d : observations au stéréo-microscope	92
Figure 31 : Spectres EDX de particules analysées dans la fraction 0-2 μm	93
Figure 32 : Répartition en pourcentages des HAP présents dans le matériau initial et dans chaque fraction en fonction du nombre de cycles.....	97
Figure 33 : Répartition des éléments majeurs en pourcentage dans les fractions stables à l'eau (T-1) (% du sol)	100
Figure 34 : Fraction 0-2 μm de T0 obtenue, à gauche après fractionnement granulodensimétrique à l'eau et à droite après fractionnement granulodensimétrique aux résines	108
Figure 35 : Pourcentages de C organique/C total (5,74%) apportés par les fractions de T0 obtenues par le fractionnement granulodensimétrique à l'eau et le fractionnement utilisant des résines RNa.....	110
Figure 36 : Teneurs en g kg^{-1} en éléments majeurs (Fe, Al, Mn) dans les fractions stables à l'eau et stables aux résines sodiques à T0 exprimées en pourcentage du matériau total	115
Figure 37 : Contribution en éléments mineurs (en ‰ du matériau) dans les fractions stables à l'eau et stables aux résines sodiques à T0	116
Figure 38 : « Particules hydrophobes » collées sur les parois des allonges lors du fractionnement utilisant les résines.....	117
Figure 39 : Spectres EDX d'argiles de la fraction sédimentée récupérée à l'hexane sur les colonnes après traitement aux résines sodiques.....	118
Figure 40 : Spectres EDX d'oxydes de fer de la fraction sédimentée récupérée à l'hexane sur les colonnes après traitement aux résines sodiques.....	119
Figure 41 : Spectres EDX de matières organiques de la fraction sédimentée récupérée à l'hexane sur les colonnes après traitement aux résines sodiques.....	120
Figure 42 : Spectre EDX de la fraction du surnageant après traitement aux résines sodiques.....	120
Figure 43 : Textures du matériau initial, du matériau soumis au prétraitement aux ultrasons à la cuve (USC) et du matériau soumis au prétraitement aux ultrasons à la sonde (USS) à T12 mois (parcelle VS)	122
Figure 44 : Comparaison des teneurs en HAP (ppm) dans chaque fraction pour la modalité fractionnement granulodensimétrique à l'eau et les modalités USC à T12 mois (parcelle VS).....	126
Figure 45 : Répartition des HAP dans les fractions, en fonction de leur nombre de cycle et pour les deux modalités, sans prétraitement (eau) et avec prétraitement (USC) à T12 mois (parcelle VS)	128
Figure 46 : Photo au stéréo microscope de la fraction flottante récupérée après le prétraitement USC et séchée	129

Figure 47 : Caractérisation au MEB/EDX de la fraction flottante récupérée après passage du matériau aux ultrasons (spectres EDX, photo MEB).....	130
Figure 48 : Teneurs en HAP dans chaque fraction pour la modalité fractionnement granulodensimétrique à l'eau et la modalité avec prétraitement USC à T12 mois (parcelle VS).....	133
Figure 49 : Répartition granulodensimétrique des associations organo-minérales obtenues après fractionnement à l'eau dans les parcelles TN à T 0, T 8 mois, T 12 mois, T 20 mois et T 24 mois.	137
Figure 50 : Contribution en C organique (exprimé en % / C total). Les chiffres indiqués sur l'histogramme correspondent au C/N de chaque fraction et dans le matériau total des parcelles TN à T 0, T 8 mois, T 12 mois	139
Figure 51 : Répartition des HAP dans chaque fraction en fonction de la teneur totale en HAP dans le matériau.....	140
Figure 52 : Teneur des 16 HAP des terres de Neuves Maisons dans le matériau total prélevé à T 0 et T 12mois	141
Figure 53 : Teneurs de Fe, Al et Mn (en %) dans le matériau et dans les fractions des parcelles TN au cours des trois prélèvements T 0, T 8 mois et T 12 mois.....	142
Figure 54 : Teneurs en mg.kg ⁻¹ de 4 éléments traces Cu, Cr, Pb et Zn dans les fractions granulodensimétriques des parcelles TN au cours des trois prélèvements T 0, T 8 mois et T 12 mois	143
Figure 55 : A gauche : photo du tas colonisé par des plantes. A droite : prélèvement de la Centaurée scabieuse	148
Figure 56 : A gauche : photo de la plante entière. A droite: 1, 2 et 3 : localisation des parties racinaires prélevées. 1 : collet, 2 : racine fine, 3 : partie terminale de la racine pivot. 4 : localisation du prélèvement d'agrégats au sein du sol adhérent.....	149
Figure 57 : Répartition pondérale (%) des associations organo-minérales après fractionnement à l'eau dans le tas et dans le sol rhizosphérique (SR) à T 0. a : différences non significatives et b : différences significative d'après le test Pairwise	150
Figure 58 : Teneurs en ppm de chaque HAP dans le tas et dans le sol rhizosphérique (SR) à T 0.....	153
Figure 59 : Teneurs en éléments majeurs et en éléments traces dans le sol total et dans les fractions des modalités Tas et SR à T 0	154
Figure 60 : Interface racine fine/matériau observée au MET, a : vue générale, a1 : détail du contact entre une bactérie et la paroi racinaire, a2 : contact racine fine/minéral. Légende : b : bactérie, cc : cellule corticale, mx : minéraux, pr : paroi racinaire.....	155
Figure 61 : Observation en MET de l'interface entre la partie terminale de la racine pivot et le matériau. 1 : vue générale de l'interface racine pivot/sol adhérent ; 2 : poche bactérienne ; 3 : contact paroi racinaire-bactérie-minéral ; 4 : microagrégat. Légende : b : bactérie, mx : minéraux, pr : paroi racinaire, ex : exopolymères.....	156

Figure 62 : Cellule racinaire au niveau du collet : observation au MET à gauche et spectre EDX des substances polyphénoliques à droite. Légende : pr : paroi racinaire, sp : substance polyphénolique * : localisation de l'analyse EDX.....	157
Figure 63 : 1 : Agrégats et oxydes de fer au niveau du sol adhérent - 1 : Observation au MET d'oxydes de fer (EDX1) et de ferrocyanures (EDX2) - 2 : Observation au MET d'oxydes de fer cristallisés - 3 : Observation au MET et spectre EDX de quartz (EDX3) et d'argiles (EDX4). * et ° : localisation des analyses	158
Figure 64 : Concrétions caractérisées au MET. 1, 2, 3 : localisations des analyses EDX.....	159
Figure 65 : Associations matières organiques/minéraux dans le sol adhérent. 1 et 2 vue générale et détail de l'adhésion d'une bactérie sur un oxyde de fer ; 3 et 4 : agrégats bactériens ; 5 : agrégats organo-minéral et spectre EDX des fragments végétaux. Légende : b : bactérie ; ex : exopolymères ; mo : matière organique ; mx : minéraux ; * : localisation de l'analyse.....	160
Figure 66 : Photos des parcelles lysimétriques TN (rangée du haut) et VS (rangée du bas) aux trois dates de prélèvements T 0, T 8 mois et T 12 mois	161
Figure 67 : Répartition granulodensimétrique des associations organo-minérales obtenues après fractionnement à l'eau dans les parcelles VS à T 0, T 8 mois, T 12 mois, T 20 mois et T 24 mois	163
Figure 68 : Répartition pondérale des associations organo-minérales stables à l'eau pour les parcelles VS et TN aux différents temps de prélèvement. Les étoiles correspondent aux différences significatives établies d'après le test statistique Pairwise.	164
Figure 69 : Taux de HAP (somme des 16 HAP) des fractions exprimés en pourcentage du carbone total du matériau pour chaque temps de prélèvement, T 0, T 8 mois et T 12 mois.....	168
Figure 70 : Pourcentages en éléments majeurs et teneurs (ppm) en éléments traces dans le sol total et dans les fractions organo-minérales au prélèvement T 0 pour les deux modalités TN et VS. nd : valeurs non déterminées.	170
Figure 71 : Pourcentages en éléments majeurs et teneurs (ppm) en éléments traces dans le sol total et dans les fractions organo-minérales au prélèvement T 8 mois pour les deux modalités TN et VS	171
Figure 72 : Pourcentages en éléments majeurs et teneurs (ppm) en éléments traces dans le sol total et dans les fractions organo-minérales au prélèvement T 12 mois pour les deux modalités TN et VS	172

Liste des tableaux

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques des 16 HAP de la liste US-EPA (Fiches toxicologiques de l'INERIS, Schwarzenbach et al., 2003. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR, 1995).	35
Tableau 2 : Critères québécois (revue de l'institut français du pétrole, 1997) et VCI françaises pour les HAP dans les sols (Bocard, 2006)	40
Tableau 3 : Nature des différents constituants dans le lot 2 sur le flanc Sud du crassier RG (rapport Géostock, 2000	53

Tableau 4 : Analyses chimiques effectuées par Géostock sur le lot 2 tamisé à 6 mm	53
Tableau 5 : Teneurs en éléments (mg.kg ⁻¹ de MS) établies pour le lot 2 <6 mm par ANTEA (les deux valeurs correspondent à deux prises d'échantillon dans le lot) et Valeurs de Constat d'Impact (VCI) correspondantes	54
Tableau 6 : Récapitulatif des différents prélèvements effectués sur les tas de stockage (sol et sol rhizosphérique SR) et les parcelles VS et TN du dispositif expérimental	59
Tableau 7 : Temps de rétention et longueur d'onde de détection des 16 HAP (détection UV) avec la méthode utilisée. Abréviations de chacune des molécules de HAP entre parenthèses	70
Tableau 8 : Récapitulatif des analyses effectuées concernant le matériel pollué de Neuves Maisons	72
Tableau 9 : Caractéristiques agronomiques des terres fines de Neuves Maisons (analyses LSE)	76
Tableau 10 : Taux pour le matériau initial des métaux extractibles à l'EDTA et des métaux totaux (HF), et valeurs guides en matière de pollution des sols (BRGM, 2001) selon la directive n°86-278 (analyses LSE)	77
Tableau 11 : Teneur en HAP des terres de Neuves Maisons (mg.kg ⁻¹ MS)	78
Tableau 12 : distribution en % de fréquence d'observation des constituants observés dans la fraction > 2 mm s'apparentant à : (1) des laitiers (2) des galets, (3) des briquettes de fourneau et (4) des particules de ferrocyanures (« matières épurantes »), (5) de la matière carbonée, (6) du charbon, (7) des billes d'oxydes de fer, (8) des morceaux de bois (9) du quartz et (10) du granite.	80
Tableau 13 : Distribution pondérale des fractions organo-minérales après fractionnement granulodensimétrique à l'eau en % à (T-1). Les écarts types sont notés entre parenthèses.	81
Tableau 14 : Distribution des particules types dans les fractions 200-2000 µm et 50-200 µm s'apparentant à : (1) des laitiers (2) des particules de quartz, (3) du gypse, (4) des briquettes de fourneau, (5) des oxydes de Fe et Al associés aux cyanures, (6) des billes d'oxydes de fer (7) de la matière carbonée, (8) des morceaux de bois et (9) des particules non identifiées	85
Tableau 15 : Teneurs en C (‰) et en N (‰), quantité de C et N organique total contenues dans chaque fraction (%) et C/N mesurés dans le matériau initial et les associations organo-minérales stables à l'eau (T-1)	95
Tableau 16 : Concentration (mg kg ⁻¹), distribution (%) et teneur en fonction du carbone total (%) des 16 HAP, dans le matériau initial et dans les associations organo-minérales stables à l'eau	96
Tableau 17 : répartition d'éléments majeurs en oxydes en pourcentage dans le matériau total ainsi que dans les fractions organo-minérales stables à l'eau (T-1) (analyses SARM, CRPG Vandoeuvre)	99
Tableau 18 : Teneurs en éléments mineurs en ppm dans le matériau total ainsi que dans les fractions organo-minérales stables à l'eau (T-1) (analyses SARM, CRPG Vandoeuvre)	101
Tableau 19 : Texture, distribution pondérale des fractions organo-minérales après fractionnement granulodensimétrique à l'eau en % à T-1 (Ecartypes entre parenthèses) et distribution granulodensimétrique des minéraux pour 100g de minéraux.	105
Tableau 20 : Pourcentages pondéraux des fractions stables aux résines sodiques appliquées à la fraction <50 µm (ligne 1, en gras) et pourcentages pondéraux des fractions stables aux résines sodiques appliquées à la	

fraction <200 μm (ligne 2, en gras) du matériau à T-1. Pour mémoire sont rappelées en italique les valeurs correspondant au fractionnement à l'eau (Tableau 19). Les étoiles correspondent aux différences significatives mises en évidence après un test pairwise. 106

Tableau 21 : Pourcentages pondéraux des fractions stables à l'eau (ligne 1) et pourcentages pondéraux des fractions stables aux résines sodiques appliquées à la fraction <50 μm (ligne 2, en gras) du matériau à T0. Les étoiles correspondent aux différences significatives mises en évidence après un test pairwise. 107

Tableau 22 : Teneurs en C et en N organiques (%) et C/N mesurés dans les associations organo-minérales stables à l'eau et stables aux résines sodiques pour l'échantillonnage à T0. Le bilan est calculé comme étant la proportion de l'ensemble du C ou N apporté par les fractions comparativement au taux mesuré sur l'échantillon total. 109

Tableau 23 : Concentration en HAP dans chaque fraction (mg kg^{-1}) et répartition des HAP (%) dans les fractions stables à l'eau et stables aux résines sodiques (en gras) au temps T0. Le bilan est calculé comme étant la proportion de l'ensemble des HAP apportés par les fractions comparativement à la teneur mesurée sur l'échantillon total. 111

Tableau 24 : Taux de HAP (somme des 16 HAP) des fractions exprimés en pourcentage du carbone organique total du matériau 112

Tableau 25 : Pourcentages d'éléments majeurs (Fe, Al, Mn) dans les fractions stables à l'eau et aux résines (T0). Les écarts types sont indiqués entre parenthèses. 114

Tableau 26 : Textures, distributions pondérales et distribution des minéraux/ 100g des fractions granulodensimétriques obtenues après fractionnement à l'eau à T 12 mois (parcelle VS) sans ou avec prétraitement aux ultrasons (USC). Les valeurs correspondent à la moyenne de 6 répétitions. Les écarts types sont indiqués entre parenthèses. 123

Tableau 27 : Teneurs en C et en N organiques (%) mesurées dans les fractions organo-minérales après fractionnement à l'eau sans ou avec prétraitement aux USC à T12 mois (parcelle VS) 125

Tableau 28 : Contribution en C organique (%) de chaque fraction pour la modalité fractionnement granulodensimétrique à l'eau et la modalité USC à T12 mois (parcelle VS) 125

Tableau 29 : Pourcentages des HAP totaux contenus dans les fractions obtenues après les deux modalités de fractionnement (eau et USC) à T12 mois (parcelle VS) en fonction de la teneur totale en HAP. 127

Tableau 30 : Texture et distribution des fractions granulodensimétriques obtenues après prétraitement aux ultrasons à la sonde et fractionnement à l'eau (USS). Les valeurs correspondent à la moyenne de 6 répétitions. Les écarts types sont indiqués entre parenthèses à T12 mois (parcelle VS) 131

Tableau 31 : Teneurs en C, en N organiques (%) et C/N mesurés dans les associations organo-minérales après fractionnement à l'eau et prétraitement aux USS à T 12 mois (parcelle VS) 132

Tableau 32 : Répartition du C organique (en % du carbone total) dans les fractions obtenues après prétraitement USS à T12 mois (parcelle VS) 132

Tableau 33 : Répartition des HAP (en % des HAP totaux) au sein de chaque fraction obtenue après fractionnement à l'eau et fractionnement à l'eau après prétraitement USS à T12 mois (parcelle VS)	133
Tableau 34 : Teneurs en carbone et en azote organiques dans chaque fraction organo-minérale dans les parcelles TN à T 0, T 8 mois, T 12 mois (écarts types pour T 0 entre parenthèses)	138
Tableau 35 : Concentration en HAP (mg.kg^{-1}), dans les fractions organo-minérales stables à l'eau des parcelles TN au cours du temps (T 0, T 8 mois et T 12 mois)	140
Tableau 36 : Teneurs en C et en N organiques (%) et C/N des fractions organo-minérales stables à l'eau dans le tas et dans le sol rhizosphérique (SR) à T 0. Les pourcentages entre parenthèses représentent la contribution en C et N de chaque fraction par rapport aux valeurs totales	151
Tableau 37 : Concentration en HAP (mg.kg^{-1}) et distribution des HAP (%) dans le tas et dans le sol rhizosphérique (SR) au temps T 0	152
Tableau 38 : Teneurs en C et en N organiques (%) et C/N mesurés dans les associations organo-minérales stables à l'eau dans TN et VS à T 0. Les chiffres entre parenthèses correspondent aux quantités d'éléments dans chaque fraction par rapport au total (%).	165
Tableau 39 : Teneurs en C et en N organiques (%) et C/N mesurés dans les associations organo-minérales stables à l'eau dans TN et VS à T 8 mois. Les chiffres entre parenthèses correspondent aux quantités d'éléments dans chaque fraction par rapport au total (%).	165
Tableau 40 : Teneurs en C et en N organiques (%) et C/N mesurés dans les associations organo-minérales stables à l'eau dans TN et VS à T 12 mois. Les chiffres entre parenthèses correspondent aux quantités d'éléments dans chaque fraction par rapport au total (%).	166
Tableau 41 : Concentration en HAP dans chaque fraction (mg kg^{-1}) et distribution des HAP (%) dans les parcelles VS et TN aux différents temps de prélèvements. Les chiffres entre parenthèses correspondent aux quantités de HAP dans chaque fraction par rapport au total (%).	167

Introduction générale

Un sol qui contient des quantités élevées de matériaux technologiques est dénommé Technosol (WRB, 2006). Par conséquent, sa composition est radicalement différente de celle des sols dérivés de l'évolution des roches mères naturelles. Deux grandes catégories de matériaux technologiques constitutifs des sols du groupe des Technosols peuvent être distingués en fonction de leur réactivité : i) les matériaux inertes (*e.g.* verres, briques, gravats) dont la faible, voire l'absence de réactivité les confine à un rôle de remplissage et ii) les matériaux réactifs (*e.g.* matières organiques anthropiques, terres excavées, oxydes métalliques, ciments) qui pourraient contrôler l'organisation et le fonctionnement du sol. De plus, dans les Technosols, les matériaux parents d'origine naturelle et d'origine technologique cohabitent.

Les Technosols sont généralement rencontrés dans les zones anthropisées, telles que les zones urbaines et industrielles (*e.g.* friches industrielles). Mais ils sont présents aussi dans tout secteur qui a subi des apports et l'incorporation massive de matériaux technologiques (*e.g.* sites d'enfouissement technique, sols résultant des travaux de génie civil le long des voies de communication, remblais) ou d'apports plus ponctuels et localisés (*e.g.* dépôts sauvages, incorporations de déchets de construction dans les sols agricoles). Leur présence est, par conséquent, importante et elle peut être déduite de la connaissance des activités anthropiques. Les Technosols offrent aussi une très grande diversité en fonction de la nature des matériaux qui les constituent. Ils sont aussi, le plus souvent, récents, résultant d'actions anthropiques drastiques et répétées, qui induisent une rupture dans leur évolution pédogénétique. La mise à disposition d'engins de génie civil puissants a en effet largement favorisé l'extension des Technosols, dans lesquels sont mélangés plus ou moins intimement et tassés des matériaux naturels et des matériaux technologiques. Ces sols peuvent être repris à tout moment en fonction des contraintes techniques et socio-économiques. Il existe aussi des Technosols qui ont été formés depuis une longue période et qui ont ainsi subi l'influence des facteurs pédogénétiques.

Un sol est un milieu organo-minéral au sein duquel les processus biologiques, chimiques et physiques conduisent à une organisation structurale, spécifique des matériaux et des conditions environnementales. Cette organisation est à la base du fonctionnement du sol, notamment hydrique et biologique. L'agencement des particules élémentaires du sol fait appel à des interactions fortes entre les matières organiques et les minéraux, qui contribuent à élaborer le ciment des éléments grossiers et, par conséquent, à construire les agrégats de sol. Mais l'assemblage élémentaire peut aussi résulter d'interactions entre minéraux sans intervention de la matière organique ou encore prendre naissance à partir d'organismes vivants (*e.g.* hyphes mycéliennes). La structure qui résulte de ces interactions détermine un ensemble de propriétés fondamentales telles que l'écoulement des fluides dans le sol (*e.g.* solutions, gaz), le support physique pour l'enracinement des plantes, l'échange de composés avec la solution et l'atmosphère du sol et la circulation des organismes (*e.g.* racines). La structure du sol est

aussi un état qui subit des évolutions fréquentes en fonction des contraintes imposées au sol soit par les facteurs naturels (e.g. état hydrique, activité biologique) soit par les facteurs anthropiques (e.g. tassement, travail du sol, apport de matériaux exogènes).

En fonction de l'origine de leurs matériaux parents, les Technosols peuvent receler des composés technologiques toxiques (e.g. métaux lourds, polluants organiques de type hydrocarbure) susceptibles d'être transférés vers les compartiments sensibles des écosystèmes adjacents (e.g. eaux souterraines...) dont ils menacent le fonctionnement et d'interagir avec la flore et la faune. Ils constituent ainsi un danger pour la santé humaine. Le devenir de ces composés est étroitement dépendant du fonctionnement du sol et des conditions d'évolution auxquelles il est soumis.

Ainsi, dans un Technosol, sont présents des matériaux d'origine technologique qui pourraient orienter les processus de fonctionnement et d'évolution des sols. Il pourrait en résulter des propriétés particulières, spécifiques aux Technosols, qui ne sont généralement pas rencontrées dans les sols naturels. De plus, l'influence des matériaux technologiques serait alors dépendante de leur abondance mais aussi de leurs propriétés physico-chimiques déterminant leur réactivité avec les autres composés du sol. Enfin, le rôle des matériaux technologiques dans le fonctionnement et l'évolution des Technosols n'est pas encore pris en compte dans leur classification, qui s'appuie uniquement sur une quantité seuil de matériaux présents, sans tenir compte de leur réactivité.

Dans ce travail, nous avons donc fait l'hypothèse que les Technosols présentent un fonctionnement particulier, induit par les matériaux technologiques qu'ils contiennent, leur abondance et leur nature. Pour cela, nous nous sommes attachés à une propriété fondamentale des sols, l'agrégation, qui rend compte des conditions de formation et d'évolution du sol et détermine ses fonctions fondamentales (biologique, filtre, échange). Nous avons par conséquent mis l'accent sur l'organisation structurale dans un Technosol, sur sa stabilité, son évolution dans le temps et sous l'influence de plantes. La connaissance des propriétés d'agrégation d'un sol permet alors de définir les modalités de sa gestion dans un contexte d'atténuation naturelle, assurant un impact environnemental minimum.

Dans ce but, nous avons choisi d'étudier un Technosol dérivé de matériaux issus d'activités industrielles métallurgiques, représentatif de sites largement répandus dans les pays industrialisés. Nous avons aussi choisi de transposer et d'adapter les méthodes développées pour les sols issus de matériaux naturels à l'étude des Technosols.

Dans un premier temps, afin de répondre à la question de l'existence d'une agrégation spécifique dans le Technosol, nous avons caractérisé les constituants des échantillons ayant subi une évolution pédogénétique dans laquelle les organismes étaient quasiment absents. Les échantillons ont été fractionnés et observés à

différentes échelles et les organisations structurales particulières ont été caractérisées. La disponibilité des polluants présents (HAP, ETM) a aussi fait l'objet d'une caractérisation.

Dans un deuxième temps, en adaptant les méthodes existantes, nous avons étudié la stabilité des associations identifiées au sein du Technosol.

Dans un troisième temps, nous avons étudié l'influence du temps sur les processus d'agrégation de l'évolution pédogénétique. Pour cela, nous avons fait appel à des échantillons de parcelles expérimentales prélevés à des périodes différentes.

Enfin, dans un quatrième temps, nous avons pris en compte l'influence des plantes sur l'évolution pédogénétique du Technosol et étudié l'agrégation d'échantillons obtenus à partir de parcelles végétalisées et non végétalisées.

Mots clefs : Technosol, valorisation des sous produits, stabilité structurale, processus d'agrégation, disponibilité HAP, métaux, caractérisation analytique et morphologique des constituants, friches industrielles, fractionnement granulodensimétrique

Chapitre 1 : Etat de l'art : pertinence de l'étude de l'agrégation dans un technosol se développant sur un matériau issu de sous-produits sidérurgiques

1 L'agrégation dans les sols naturels

1.1 Définition du sol et éléments de pédologie

Par définition, le sol, système dynamique et complexe situé à l'interface de l'atmosphère, de la biosphère et de la lithosphère, prend naissance à partir d'une roche, celle-ci s'altérant sous l'action des facteurs du milieu, essentiellement le climat et la végétation. Il est composé de particules minérales, de matières organiques, d'eau, d'air et d'organismes et est défini comme la couche supérieure de la croûte terrestre (Duchaufour, 1983 ; Colin, 1999).

Le sol, compartiment essentiel des écosystèmes, est ainsi capable d'assurer les fonctions vitales et essentielles de support de végétation, d'échange/filtre et de support de biodiversité, ce qui va déterminer la qualité de l'air et des eaux (Martin et al., 1955).

Le sol est une formation superficielle soumise à des processus pédologiques qui vont modifier ses caractéristiques physiques, chimiques et biologiques et provoquer sa différenciation en horizons, permettant ainsi de distinguer différents types de sols (Duchaufour, 1983 ; Bockheim *et al.*, 2005). Simonson (1999) a ainsi décrit l'évolution pédogénétique comme un ensemble de processus d'additions, de pertes, de transformations ou de translocations par un matériau *in situ*. Ainsi, lors de sa formation, le sol va subir au cours du temps différents processus qui sont : l'altération des roches sous la forme de dissolution/altération des minéraux, l'incorporation des matières organiques à la matière minérale issue de la roche mère, ainsi que des mouvements de matière en suspension, solubles ou pseudo solubles par migrations descendantes ou ascendantes (Duchaufour, 1983).

Le sol tend à un équilibre avec son environnement et évolue en fonction de certains processus et paramètres chimiques, physiques et biologiques comme :

- la nature lithologique de la roche mère perturbée ou non par la topographie locale
- les conditions physico-chimiques (pH, Eh, teneur en O₂...) dépendantes de la température et du climat

(Pedro, 1964). Celles-ci vont conditionner l'altération des sols, en agissant par fractionnement mécanique de la roche de départ (volume des précipitations, amplitude des températures, alternance gel/dégel...). Par exemple, sous climat chaud, la géochimie des oxydes de fer, d'aluminium et de silicium va être prépondérante dans l'évolution pédologique, la température élevée favorisant les modifications minéralogiques, ainsi que la minéralisation de la matière organique. Les variations de température influencent également la vie dans le sol et

touchent le développement des plantes, de la germination à l'édification des tissus de l'adulte, ainsi que l'activité de tous les organismes du sol.

- Le temps : c'est un facteur important de l'évolution des sols, en particulier au niveau de la différenciation des horizons. On distingue généralement les sols à cycles courts en climat tempéré, des sols à cycles longs en climat tropical, le degré d'altération de la roche mère étant un indicateur de l'âge du sol. En effet, la formation d'un sol est un processus lent qui peut prendre de 1000 ans à un million d'années.

- La végétation est un facteur essentiel du milieu, surtout pour les sols à cycle court. En colonisant le sol, elle va influencer profondément la pédogenèse par son action sur l'altération, la formation des complexes organo-minéraux et les cycles biogéochimiques des éléments (Duchaufour, 1983). En particulier, la végétation influence la formation d'agrégats en stimulant la production microbienne d'agents liants (Golchin *et al.*, 1994). En effet, lors de leur décomposition, les fragments de végétaux et les matières organiques particulières s'agrègent graduellement aux argiles et aux produits microbiens pour former des micro-agrégats stables. Les racines interviennent sur la structure du sol par une action physique (développement de la porosité), par des modifications du flux hydrique du sol, mais aussi par leur apport de matières organiques au sol (exsudation, rhizodéposition, desquamation des cellules mortes) (Six *et al.*, 2004).

- La faune et la microflore présentes dans le sol participent à sa formation et à son évolution, en particulier via leur rôle sur la transformation des matières organiques du sol et donc leur impact sur les cycles biogéochimiques (C, N, S, P...). Par ailleurs, l'activité biologique a un impact direct sur la structuration du sol, via par exemple l'édification de biostructures par les vers de terre ou la production par les bactéries de polysaccharides, impliqués dans la formation des micro-agrégats du sol (Gobat *et al.*, 1998).

- L'homme : par ses interventions (mise en culture, urbanisation, activités industrielles...), va avoir un impact important et parfois irréversible sur les fonctions du sol.

1.2 Les constituants du sol : minéraux et matières organiques

Les minéraux primaires sont plus ou moins dégradés et peuvent engendrer des minéraux ou phases minérales secondaires, suite à la dégradation mécanique et à l'altération chimique des roches. Ces phases, (complexe d'altération) comprennent des minéraux argileux, des oxyhydroxydes, carbonates, sulfates et phosphates de Fe, Al, Mn, Mg et Si. Les composés minéraux représentent plus de 90 % de la matière solide en masse qui constitue environ deux tiers du volume d'un sol. Les 9 éléments prépondérants retrouvés sont, dans l'ordre décroissant : O, Si, Al, Fe, C, Ca, K, Na, Mg, associés à des éléments traces (Mn, Sr, Cr, Cu, V, Ba...).

Ces éléments sont plus ou moins associés à différents types de matières organiques, composées d'éléments principaux : C, H, O, N mais aussi d'éléments secondaires : S, K, P, Mg, Ca...

Les matières organiques du sol sont surtout présentes dans les horizons supérieurs des sols, les couches de surface des sols sous culture en contenant généralement entre 1,5 et 5%. Les matières organiques des sols sont constituées d'une grande diversité de composés (Leboeuf et Weber, 2000). Ce sont des matières carbonées qui

comprennent (1) une fraction organique vivante : la macro et mésofaune, les racines et la microflore et (2) une fraction organique morte : débris organiques de végétaux ou animaux plus ou moins décomposés, en particulier par l'action des micro-organismes du sol.

La minéralisation de la matière organique est un processus continu au cours duquel on peut distinguer différents produits de dégradation selon l'avancement de la décomposition :

- ✦ La matière organique fraîche ou litière, faiblement décomposée et condensée en biopolymères (polysaccharides, lipides, lignines...)
- ✦ La matière organique transformée : l'humus, issu des biopolymères et intimement mis en contact avec la matière minérale du sol.

On distingue classiquement au sein des matières organiques humifiées, les acides humiques (solubles dans l'eau uniquement à pH basique), les acides fulviques (solubles dans l'eau) et d'humine (insoluble quelque soit le pH). La structure d'une macromolécule humique a été décrite par Pignatello (1998). Il s'agit d'un réseau très ramifié de segments aliphatiques et aromatiques contenant des fonctions hydroxyles, carbonyles, esters et acides carboxyliques.

De nombreux auteurs (Weber et al., 1992 ; Young et Weber, 1995 ; Xing et Pignatello, 1997) ont identifié des domaines expansés et des domaines condensés dans la matière organique de plusieurs sols ou sédiments. Les matières organiques naturelles ont ainsi été classées par degré de maturation dans le sol, soit, en fonction du niveau de condensation de leur structure et de leur affinité pour les composés organiques hydrophobes (Pignatello et Xing, 1996). Les trois catégories de substances humiques définies diffèrent par leur poids moléculaire, leur degré de condensation (polymérisation) et leur hydrophobicité, ces trois caractéristiques allant en augmentant des acides fulviques, aux acides humiques et à l'humine (Weber et al., 2001). Cette augmentation de la complexité de la structure est en réalité directement liée à l'âge de la molécule, l'humine étant la matière organique la plus vieille et ainsi la plus transformée (Weber et al., 2001 ; Vessigaud, 2007).

L'humine est donc, parmi les matières organiques (MO) naturelles du sol ayant subi une simple dégradation sous l'effet des micro-organismes et des conditions physico-chimiques de surface, la forme de MO la plus condensée. Il existe cependant d'autres types de MO, présents par exemple dans les roches sédimentaires, qui ont subi une diagénèse et sont encore plus condensés (Huang et al., 2003 ; Vessigaud., 2007). Il s'agit des kérogènes : matières organiques très évoluées piégées dans les sédiments minéraux lors de leur formation, c'est-à-dire pendant la phase de sédimentation. Elles peuvent ensuite, par pyrolyse, conduire à la formation de charbon (Weber et al., 2001). La structure moléculaire du kérogène est très différente de celle des acides humiques (Huang et al., 2003).

Dans les sols et les sédiments, un large spectre de composés organiques est donc présent. Plus la matière organique est vieille et mature, plus la polymérisation de sa structure et donc son aromaticité, son poids moléculaire et sa rigidité augmentent. Le degré de maturation des matières organiques aura un rôle important sur sa dégradabilité par les micro-organismes du sol. La composition chimique et la structure de la MO diffèrent en

fonction des caractéristiques du matériau biologique dont elle est issue et en fonction de son altération au cours du temps (Vessigaud., 2007).

La diversité de composition et de structure de la MO dans un sol peut encore augmentée par la présence de MO anthropogénique dans certains sites impactés par l'action humaine, notamment les sites industriels (Chapitre 1, § 2.3).

1.3 La structure du sol

Dans un sol naturel, la structure est déterminée par l'arrangement des solides du sol : constituants organiques et minéraux, qui vont s'associer entre eux, déterminant ainsi également l'espace poral du sol.

Cette structure est le résultat des interactions des facteurs physiques, chimiques, et biologiques se déroulant dans le sol (Letey, 1991). Dexter (1988) a défini la structure comme étant la disposition hétérogène dans l'espace des différents constituants. Ces constituants forment des associations organo-minérales qui ont un rôle primordial dans la pédogenèse (Duchaufour, 1990). Elles contrôlent également la circulation des fluides et la rétention de l'eau (Brady, 1990) et conditionnent la rétention et la biodégradation des produits chimiques dans le sol (Cosentino, 2006). La structure est donc un facteur déterminant au niveau du fonctionnement d'un sol naturel et de sa capacité en tant que support de vie de la flore et de la faune (Duchaufour, 1983 ; Bronick et Lal, 2005).

Avant 1950, pratiquement aucune quantification des relations entre la matière organique des sols, les racines, la faune du sol, les micro-organismes, les processus physiques et les agents de liaisons organiques, n'a été effectuée (Six, 2004). Le premier essai est imputé à Kemper et Koch, lesquels, en 1966 on tenté quelques quantifications des relations entre les facteurs pédologiques et la stabilité des agrégats. Le premier modèle conceptuel de l'agrégation a été proposé par Emerson en 1959 (Six et al., 2004). Il stipule que la matière organique du sol augmente sa stabilité en se liant avec les argiles et les particules de quartz.

En 1967, Edwards et Bremner passent à l'étape supérieure en proposant une théorie selon laquelle les micro-agrégats sont formés par une association des phases solides : les matières organiques, les métaux polyvalents et les argiles électriquement neutres. Ils rejettent la théorie selon laquelle les grains de sables dans les agrégats seraient la base de leur construction (Emerson, 1959). Selon eux, les seuls agrégats vraiment stables sont des micro-agrégats < 250 µm de la taille des sables fins et des limons et consistent en des complexes argiles (C)-métaux (P)-matière organique (MO), les métaux étant du fer, de l'aluminium ou du calcium. Ils consistent aussi en des complexes (C)-(P)-(C) et (MO)-(P)-(MO) (Six et al., 2004). De plus, ils postulent que les matières organiques contenues dans les micro-agrégats sont ainsi inaccessibles aux micro-organismes et donc protégées physiquement.

En 1982, Tisdall et Oades proposent l'avancée la plus significative dans la compréhension des interactions agrégats-matière organique du sol et proposent un concept de hiérarchie des agrégats. En effet, les différents agents de liaison agissent à différents niveaux de l'agrégation. Les particules primaires sont libres et les agrégats

de la taille des limons $< 20 \mu\text{m}$ sont liés ensemble en micro-agrégats ($20\text{-}250 \mu\text{m}$) par des agents de liaison persistants (comme de la matière organique humifiée et des complexes de cations polyvalents, oxydes et aluminosilicates). Ces micro-agrégats sont liés ensemble en macro-agrégats ($> 250 \mu\text{m}$) par des agents de liaison temporaires (hyphes fongiques et racines) et transitoires (polysaccharides dérivés de plantes et de micro-organismes). Grâce à ces différents agents de liaison, la stabilité des micro-agrégats apparaît plus grande et moins dépendante des pratiques agricoles (en particulier travail du sol) que celle des macro-agrégats. En 1984, Oades apporte une modification importante au modèle et en introduisant la notion de formation d'un micro-agrégat au sein d'un macro-agrégat, des fragments issus de la décomposition des hyphes et des racines, pouvant en être à l'origine (Six et al., 2004).

Le modèle proposé par Tisdall et Oades (1982) est basé sur l'organisation des agrégats dans un sol brun. Il s'agit d'un sol dans laquelle la matière organique est l'agent majeur de liaison. On y distingue quatre étapes d'agrégation :

- ✦ Les agrégats $> 2000 \mu\text{m}$: pour ceux qui contiennent plus de 2% de carbone organique, les particules sont liées entre elles par des racines et des hyphes, en particulier pour les agrégats contenant plus de 2% de carbone organique, ou par des agents de liaisons transitoires (notamment les agrégats comportant moins de 1% de carbone organique). Leur stabilité est contrôlée par les pratiques culturales. Ils présentent une certaine porosité et sont constitués par des particules de diamètre compris entre 20 et $250 \mu\text{m}$.

- ✦ Les agrégats ayant un diamètre compris entre $20\text{-}250 \mu\text{m}$: ils ne sont pas détruits par les pratiques culturales, mais peuvent être détruits par l'application d'ultrasons. Ils sont constitués de particules de taille $2\text{-}20 \mu\text{m}$ liées ensemble par des ciments variés incluant des matériaux organiques persistants, des oxydes ainsi que des aluminosilicates.

- ✦ Les agrégats ayant un diamètre compris entre $2\text{-}20 \mu\text{m}$: ce sont des particules de diamètre $< 2 \mu\text{m}$, liées fortement entre elles par des liaisons organiques persistantes, non déstabilisées par les pratiques culturales. On peut y observer des associations entre des bactéries vivantes et des argiles, la majeure partie de la biomasse microbienne étant retrouvée dans cette fraction. Lorsque la bactérie meurt, la capsule bactérienne restante apparaît comme une matrice englobant des feuillets d'argile. Les champignons peuvent également contribuer à l'apport de matière organique dans ces agrégats, notamment sous la forme d'hyphes qui peuvent également se lier aux argiles, ou bien, après décomposition, servir de base à la formation d'un nouvel agrégat.

- ✦ Les agrégats ayant un diamètre $< 2 \mu\text{m}$: ce sont des particules stables à l'eau, en général des argiles qui vont flocculer. En effet, les feuillets sont fortement liés par des forces de Van der Waals, des liaisons hydrogène ou bien par des attractions coulombiennes. Cependant, la présence de matériaux organiques et inorganiques peuvent influencer ces interactions. Ainsi, la présence de matière organique augmente ou diminue l'attraction entre les particules. Certaines particules de diamètre inférieur à $2 \mu\text{m}$ peuvent être des agrégats de matériaux très fins liés ensemble par de la matière organique et des oxydes de fer.

Tisdall et Oades (1982) ont ainsi défini un modèle idéal : un agrégat de sol est construit par des unités structurales de différentes tailles, liées ensemble par différents agents de liaisons. Ils ont défini les macro-agrégats $>250\ \mu\text{m}$ et les micro-agrégats $<250\ \mu\text{m}$, lesquels peuvent en s'associant constituer des macro-agrégats. D'autres auteurs distinguent (1) les micro-agrégats de 2 à 20 μm , très stables et formés de matières organiques fortement aromatiques liées aux argiles et aux limons fins et aux polysaccharides bactériens, (2) les micro-agrégats de 20 à 50 μm , contenant les limons grossiers et les sables, agrégés eux aussi par les polysaccharides bactériens, (3) des macro-agrégats de 200 à 2000 μm , formés des précédents et de sables grossiers reliés par des polysaccharides, des cellules bactériennes et du mycélium et (4) les macro-agrégats supérieurs à 2000 μm qui sont composés des précédents, et associés à des particules de matière organiques libres, des racines et du mycélium, ces derniers consolidant le tout (Gobat *et al.*, 1998).

En 1986, Elliott émet deux hypothèses pour corroborer l'existence d'une hiérarchie : la première est que la quantité de carbone augmente avec la taille des agrégats, et la deuxième, est que la teneur en carbone labile est plus importante dans les macro-agrégats comparativement aux micro-agrégats. Le modèle de Tisdall et Oades (1982) est adopté en 1988 par Elliott et Coleman, lesquels vont également déterminer différentes tailles de pores, ainsi que par Dexter (Dexter, 1988 ; Six *et al.*, 2004).

En 1991, Oades et Waters font une troisième observation suite aux tests d'Elliott (1986). Ils montrent que les macro-agrégats se divisent d'abord en micro-agrégats avant de se dissocier en particules. Ils appliquent sur le sol une énergie de dispersion croissante : (1) une lente humidification, (2), une humidification rapide, (3) une agitation de 16 heures et (4) une sonication. Cette expérimentation confirme l'existence d'une hiérarchie pour les Alfisols et les Mollisols, mais pas pour les Oxisols. Ils en concluent donc que la hiérarchie dans les agrégats existe lorsque la formation et la stabilisation des agrégats est « dirigée » par la matière organique. Dans les sols riches en oxydes, ce sont eux qui sont les agents de liaison dominants et qui vont diminuer l'expression d'une hiérarchie dans les agrégats (Six *et al.*, 2004).

L'introduction dans le sol de matériaux frais issus de plantes va augmenter la formation des agrégats car elle stimule la production d'agents de liaisons dérivés des micro-organismes, en étant une source de carbone pour l'activité microbienne (Golchin *et al.*, 1994). On appelle ces fragments des MOP (matières organiques particulaires) qui vont graduellement, pendant leur décomposition être encroutées par des particules d'argiles ainsi que des produits microbiens. Elles vont former à terme le noyau de micro-agrégats stables (Six *et al.*, 2004). Les données les plus quantitatives pour corroborer la formation de micro-agrégats au sein des macro-agrégats ont été obtenues en utilisant la méthode de traçage isotopique du carbone et de l'azote (Angers *et al.*, 1997). Depuis, de nombreuses études ont prouvé que les MOP, sous forme de matières organiques végétales biodégradées (restes de parois, contenus cellulaires condensés d'origine polyphénolique...) ainsi que les micro-organismes participent à la structuration des micro-agrégats $<20\ \mu\text{m}$ et jouent un rôle dans la formation de micro-agrégats dans les macro-agrégats (Watteau *et al.*, 2006). La micro-agrégation est cruciale pour le stockage et la stabilité du carbone du sol à long terme.

Un modèle de la dynamique de l'agrégation a été développé (Angers et Chenu, 1998 ; Golchin *et al.*, 1998 ; Jastrow *et al.*, 1998 ; Balesdent *et al.*, 2000 ; Six *et al.*, 2002 ; Six *et al.*, 2004), dans lequel la matière organique est considérée comme le noyau permettant la formation d'agrégats (Bronick et Lal, 2005). Lorsque les débris végétaux sont incorporés au sol, ils sont rapidement colonisés par les populations microbiennes (Chenu *et al.*, 2000) (Figure 1). Ils pourront alors s'associer aux particules minérales qui vont adhérer via l'intermédiaire de la microflore (micro-organismes vivants et morts, produits microbiens et produits de décomposition). Quand il y a décomposition de la matière organique, l'activité microbienne décroît et les agrégats formés sont de moins en moins stables (Cosentino, 2006), cela modifiant les potentialités d'associations entre les constituants.

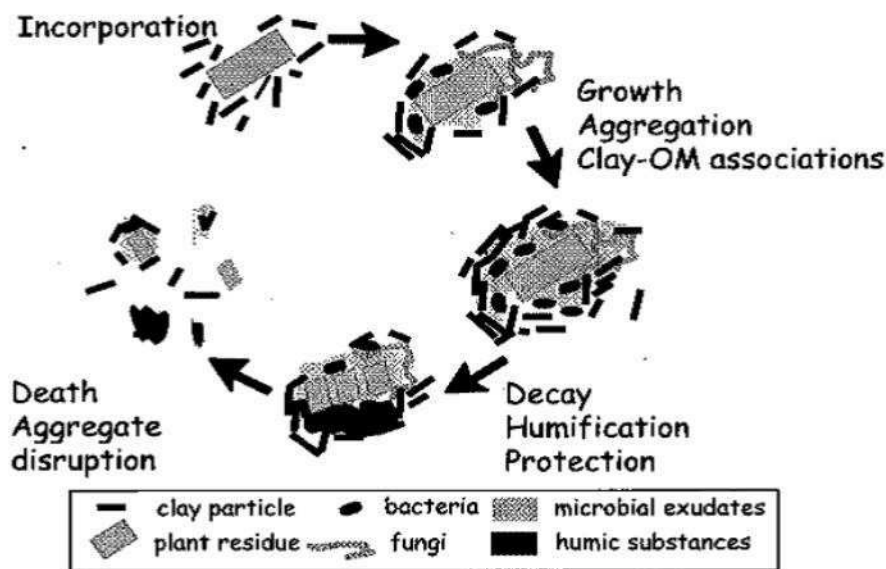


Figure 1 : Dynamique de l'agrégation : rôle de la matière organique (Chenu *et al.*, 2000)

Les agrégats protègent donc physiquement la matière organique (Tisdall et Oades, 1982), mais ils influencent également la structure de la communauté microbienne (Hattori, 1988), ils limitent la diffusion de l'oxygène (Sexstone *et al.*, 1985), régulent le flux de l'eau (Prove *et al.*, 1990), déterminent l'adsorption des nutriments et la désorption (Linquist *et al.*, 1997), et ils réduisent l'érosion et le ruissellement (Barthes et Roose, 2002). Tous ces processus ont des effets importants sur la dynamique de la matière organique des sols ainsi que sur les cycles des nutriments (Six *et al.*, 2004).

1.4 Stabilité de la structure

La stabilité de la structure est l'aptitude des agrégats du sol à résister à l'action désagrégeante de forces exercées sur elle, comme l'action de l'eau, en tant qu'évènement pluvieux par exemple, ou bien sous l'action anthropique (pratique de la culture, incorporation d'éléments de construction...). Elle est ainsi utilisée comme un

indicateur de l'état de la structure du sol (Six *et al.*, 2000) et comme indice de la qualité d'un sol (Amézketa, 1999).

Le mode d'agrégation des constituants est lié à la texture et à la qualité de la matière organique. En effet, il existe une relation entre stabilité structurale et composition minérale et organique du sol (Bronick et Lal, 2005). Cette agrégation est conditionnée par les argiles, les liaisons ioniques, les carbonates, ainsi que la présence d'aluminosilicates, d'oxydes et d'hydroxydes de fer cristallisés ou amorphes, qui sont de forts agents agrégateurs formant des ponts entre les particules organiques et minérales. Les minéraux argileux sont reconnus pour stabiliser la matière organique du sol (Sollins *et al.*, 1996). Les oxydes sont l'agent de liaison dominant dans les oxisols (Six *et al.*, 2002), surtout au niveau de la micro-agrégation (Oades *et al.*, 1989), mais aussi au niveau de la macro-agrégation (Six *et al.*, 2000). Les constituants organiques peuvent venir s'adsorber sur la surface des oxydes. Ils peuvent également, s'ils recouvrent les constituants, servir de pont entre les particules primaires et secondaires (Six *et al.*, 2004).

Organisés à diverses échelles, les agrégats réagissent différemment selon le stress imposé : les macro-agrégats sont plus sensibles à une action physique de type labour, pluie... tandis que les micro-agrégats sont plus stables et seront déstabilisés par une variation chimique du milieu (Edwards et Bremner, 1967). Dans un sol naturel, l'action destructive de l'eau pourra être responsable de la rupture de la structure et ainsi de la désagrégation de particules ou de micro-agrégats (Le Bissonnais, 1996 ; Leguedois et Le Bissonnais, 2004). La stabilité à la dispersion chimique dépend des cations présents sur le complexe argilo-humique du sol ainsi que des cations présents dans l'eau. La présence d'un cation monovalent de type sodium peut causer une dispersion des associations en venant rompre les liaisons formées entre constituants organiques et minéraux.

1.5 Conclusion partielle

Les associations organo-minérales peuvent donc être considérées comme révélatrices du biofonctionnement des sols, une perturbation de l'écosystème entraînant alors une modification des paramètres structuraux. Dans l'étude des agrosystèmes, la caractérisation et le suivi des associations organo-minérales au sein des sols a permis de mettre en évidence l'impact de différents facteurs sur la formation et l'évolution des micro-agrégats, tels que : le travail du sol, la texture, la nature des matières organiques et la contribution racinaire (Villemin *et al.*, 1999 ; Watteau *et al.*, 2006).

Dans des situations extrêmes comme celles des sols fortement anthropisés, l'étude de l'agrégation doit permettre de suivre leur évolution et de préciser leur capacité en tant que support de végétation et de définir ainsi leur usage. Actuellement peu de travaux concernant la reconstitution de sols étudient l'agrégation ; toutefois des travaux concernant l'apport de boues, urbaines ou de papeterie, dans des sols agricoles ou forestiers, ont pu montrer une augmentation de la stabilité structurale suite à l'apport de ces déchets (Chantigny *et al.*, 2000 ; Roman *et al.*, 2003 ; Ros *et al.*, 2003).

C'est pourquoi l'étude des processus de l'agrégation dans un technosol nous semble pertinente afin d'en connaître le biofonctionnement.

Nous proposons ici l'étude d'un matériau *in situ*. Il s'agit d'un jeune technosol, ne présentant pas de profil pédologique. Ce matériau a donc été séparé en une fraction supérieure à 2 mm qui a été seulement observée (chapitre III, § 2.1) et en une fraction « fine » < 2 mm, comprenant l'ensemble des agrégats observés et analysés. Mais dans un premier temps, il s'agit de préciser la notion de technosol.

2 Anthropisation des sols et technosols

La prise en compte des sols anthropisés dans la classification classique des sols naturels n'est effective que depuis environ 20 ans. En effet, malgré la grande répartition de ces sols et leur extension sur le territoire français et dans le monde, ils n'ont commencé à être nommés dans la littérature que vers 1983 (Isermann, 1983). La directive cadre sol de Novembre 2007 a permis de prendre en compte, à l'échelle européenne, le problème de la régression et de la dégradation des sols. Après avoir fait un état des lieux sur l'état de dégradation et l'expansion des sols urbanisés (60 000 hectares « bétonnés » par an en France au détriment des zones agricoles ou naturelles), le but est de procéder à la restauration de ces sols dégradés, afin qu'ils puissent retrouver leurs fonctions. Parmi ces sols dégradés, on trouve aussi des sites fortement dégradés : les friches industrielles en sont un cas extrême, non seulement par la pollution résiduelle après arrêt ou démantèlement de l'usine, mais également par l'intrusion de matériaux ou de pollution organique et/ou minérale. Dans ce cas, on essaie de réhabiliter au maximum les sols, par exemple de cokerie, par des techniques de dépollution et on essaie de valoriser les sous-produits issus de cette industrie, ce qui évite de puiser dans les ressources naturelles pour l'exploitation des graviers et présente de surcroît un intérêt économique.

2.1 Origine, état de l'art sur l'anthropisation des sols

Les sols anthropisés sont des sols profondément modifiés par l'action humaine couvrant largement le territoire et incluant des zones urbaines, des réseaux routiers et ferroviaires (et espaces associés), des zones industrielles et commerciales, ports et aéroports des carrières, mines, chantiers et décharges, des espaces verts, sportifs ou de loisirs (jardins publics, hippodromes, stades...). (Séré, 2007)

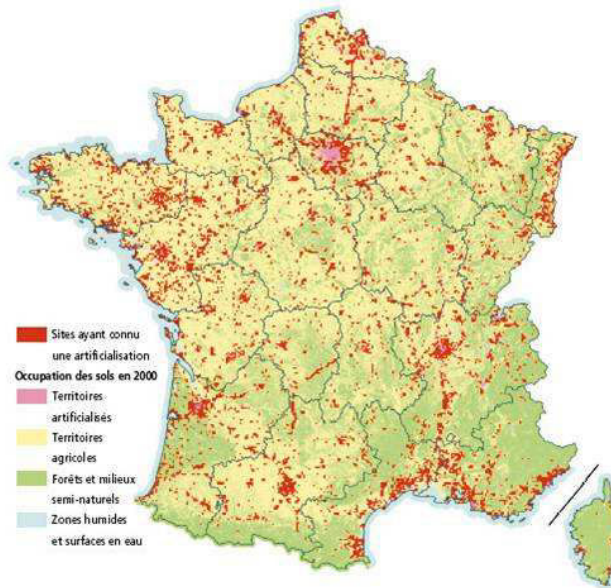


Figure 2 : Carte de répartition des sols en France en 2000, en rouge, ce sont les sites ayant connus une artificialisation (Corinne Land Cover)

Cette carte (Figure 2) est issue de la base de données Corinne Land Cover dite CLC 2000 qui est une base de données géographiques produite dans le cadre d'un programme européen Corinne pour l'environnement et qui fournit une information géographique de référence pour 29 états européens et pour les bandes côtières du Maroc et de la Tunisie. Elle a été réalisée à partir d'images satellitaires produites en 2000. Elle représente l'occupation des sols, dont les zones artificialisées en France. Cette surface est passée de 2,5 Mha en 1990 à 2,7 Mha en 2000 (Source : Corinne Land Cover).

L'étude des sols urbains représente un objet de grand intérêt car il est prédit que la taille des zones urbaines va continuer d'augmenter (United Nations, 1995, Report of the international conference on population and development in Cairo). En France, on dénombre actuellement plus de 3700 sites industriels pollués (BASOL, 2004), dont 16 % pollués par les HAP, ce qui représente quelques milliers d'hectares.

En Lorraine, 272 sites issus principalement d'anciennes friches industrielles des bassins sidérurgiques ont été répertoriés depuis la circulaire ministérielle du 3 avril 1996 et sont actuellement surveillés. Certaines sites renferment toujours des sources de polluants actives ou mobilisables, principalement de type hydrocarbure. Les technosols issus de ces activités anthropiques couvrent une surface de 6000 ha dans cette région.

Les sols très anthropisés couvrent une large gamme de sols. Afin d'établir une classification de ces sols, une base de données, comprenant 362 échantillons issus de couches de surface de sols prélevés sur des sites d'usages variés et analysés par le LSE depuis 15 ans a été créée (Lefort, 2009). Cette base de données comprend les caractéristiques des sols, regroupées dans une base de données sous le terme « sols très anthropisés »,

Les sols se répartissent selon les usages suivants : sols forestiers (3 %), sols agricoles (5,3 %), sols militaires (0,6 %), sols urbains (54,6 %), sols industriels (35,5 %) et sols construits (0,8 %).

Les sols militaires correspondent à une ancienne zone de destruction de munitions. Les sites forestiers et agricoles peuvent avoir un usage actuel ou passé de site industriel, de zone urbaine, de décharge... Les sols urbains regroupent les sites de culture intensive, les sites de décharges, d'habitation, les aires de loisirs et les zones de trafic. Les sols classés en terme d'usage industriel actuels regroupent les analyses effectuées dans des sols pouvant également avoir un passé en tant que site métallurgique, minier, d'extraction des hydrocarbures, de cokerie, de décharge et les zones urbaines. Ces deux dernières catégories d'usages des sols représentant le niveau d'anthropisation le plus élevé sont quantitativement les plus importantes. Les sols industriels et les sols urbains représentent 89,7 % des sols très anthropisés en France. Pourtant les sols urbains devraient aussi assurer une fonction de filtre, servir de support de végétation et contribuer à l'installation des infrastructures urbaines. Ainsi, il est important de les étudier afin de prévenir des risques associés à ce type de sols, tant au niveau de la contamination des eaux souterraines qu'en ce qui concerne le risque de consommation de végétaux contaminés (Lehman, 2006).

2.2 Situation dans la classification des sols

En 1995, dans le Référentiel Pédologique Français, Baize et Rossignol (AFES, 1995) définissent les sols anthropisés en une catégorie de sols appelée Anthroposols dans laquelle ils différencient les sols fabriqués intégralement par l'homme consistant ainsi en l'apport de matériaux artificiels ou terreux et les sols comportant un solum originel devenu non reconnaissable suite à des processus anthropogénétiques, et susceptibles d'acquérir de nouvelles morphologies et propriétés. Les principaux facteurs intervenant sont le travail profond du sol, la sur-fertilisation organique (fumiers...), l'apport de matières minérales et organiques (mottes de gazon, sable...), la création de terrasses, la troncature de la partie supérieure du solum ainsi que le compactage des sols en milieu urbain.

Les Anthroposols regroupaient ainsi les sols transformés dont le solum initial n'est plus reconnaissable à cause des activités humaines, les sols artificiels constitués sur les 50 cm superficiels de matériaux non pédologiques et résultant entièrement d'une activité anthropique, et les sols reconstitués à partir de matériaux pédologiques (restes d'aménagement de routes, de sites industriels...) transportés et remaniés sur les 50 cm supérieurs avec d'autres constituants (ex : terre végétale).

Le prochain RPF (en cours de réalisation en 2007) prévoit d'y inclure les sols construits (à partir de matériaux anthropogéniques) (Figure 3).

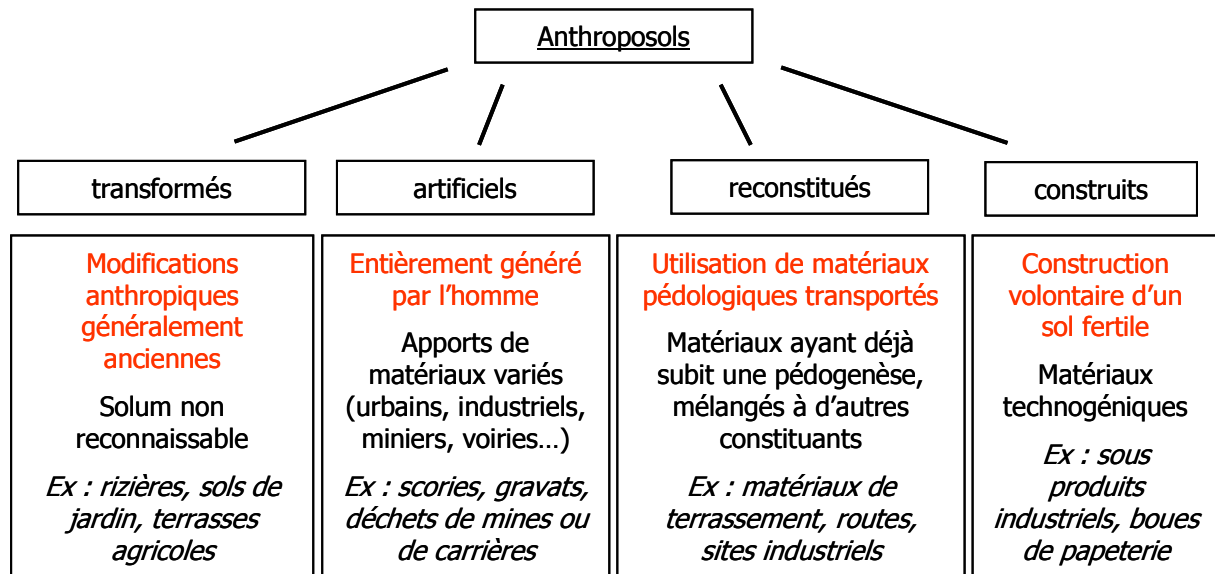


Figure 3 : Nouvelle classification des Anthroposols. (AFES, 2008)

Les sols construits sont constitués de matériaux technogéniques, ce qui permet de valoriser des sous-produits industriels. Ces produits sont sélectionnés pour leurs propriétés physiques et chimiques proches de matériaux naturels et pouvant donc être aptes à reproduire les mêmes fonctions vitales qu'un sol naturel (filtre, support de végétation...) (Séré, 2007). Un autre groupe, les Anthroposols archéologiques y sont également inclus. Ceux là résultent entièrement d'une activité humaine ancienne et constituent un solum sur lequel se développe le sol.

Le terme TECHNOSOL a été proposé pour la première fois par Lehman (2006). Pour lui, les sols urbains sont des sols très influencés par les activités humaines nombreuses et variées, et pas seulement par l'agriculture. Ce sont des sols couvrant de larges surfaces et très utilisés et nécessitent une classification spécifique.

Cette appellation « Technosols » a donc été proposée par un groupe de travail en 2006 au comité de la WRB pour un premier projet de classification et de création de ce groupe de référence, les Technosols, devant permettre ainsi de mieux appréhender les sols constitués et dominés par des matériaux technogéniques (Rossiter, 2004). Ainsi, ils sont définis comme étant le résultat d'un mélange en proportion variable de matériaux naturels et anthropiques (Rossiter, 2007)

Dans la RPF de 2007, une relation est établie entre cette classification et la WRB. Ainsi, les Anthroposols transformés vont correspondre aux Anthrosols (WRB) : sols modifiés par l'agriculture, anthrosols de jardin... et les Anthroposols artificiels aux Technosols (2006) : sols constitués par des matériaux anthropogéniques.

D'après la WRB, on appelle Technosol tout sol contenant 20 % ou plus (en volume ou en poids) d'artefacts dans les 100 premiers centimètres du sol ou dans le « continuous rock », ou une couche cimentée et indurée plus profonde.

Les Technosols sont des sols dominés ou fortement influencés par l'action de l'homme. Ils comprennent les sols dont les propriétés et la pédogenèse sont dominées par une origine technogénique. À cause de propriétés

physiques limitantes, le développement de végétation sur un sol urbain n'est pas évident (Jim, 1998). En effet, dans ce type de sols, on peut y observer des dégradations de la structure qui sont irréversibles. En général, le sol est tassé, ce qui limite la circulation de l'eau et de l'air.

Les éléments technogéniques sont définis comme étant créés ou extraits par l'homme et comprennent les déchets, les scories, les boues, les stériles miniers les déchets issus de sites d'enfouissement... mais également les sols construits avec des sous-produits industriels. Les Technosols incluent également les sols issus de la fabrication des routes, présents au niveau des mines, des villes, des décharges, et peuvent contenir des dépôts d'hydrocarbures, du charbon de bois... (Rossiter, 2007).

2.3 Matériaux constitutifs des sols anthropisés

Les nombreux constituants inventoriés dans BASOL (site et sol pollués, 2009) témoignent d'une grande diversité de matériaux technogéniques présents dans les sols. Une base de données regroupant les types de matériaux fréquemment rencontrés dans ces sols anthropisés a ainsi été créée (Lefort, 2009). Elle s'appuie sur un inventaire des matériaux trouvés dans 80 sites, choisis aléatoirement parmi les 4100 sites de BASOL et a permis le recensement de très nombreux matériaux. Parmi la grande diversité des constituants, deux sont prépondérants : les hydrocarbures et leur produits dérivés (occurrence ≥ 25) et les déchets de la métallurgie (occurrence ≥ 28). Ces derniers comprennent des sables de fonderies appelés aussi laitiers qui sont ainsi présents en forte quantité, fréquemment sur plusieurs mètres d'épaisseur. Ils sont issus de l'industrie de fabrication du coke, stockés dans des crassiers et sont parfois porteurs de contaminants comme des hydrocarbures. Sur ces sites, on peut également avoir apport de matière organique anthropique de type goudron de houille. Lors de la pyrolyse du charbon dans une cokerie, on obtient, à partir d'une tonne de charbon, 700 à 800 kg de coke, 150 kg de gaz combustible (H_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 , CO , C_2H_4 ...) 2 à 3 kg d'ammoniac, 7 à 12 kg de benzène (BTX : Benzène, Toluène, Xylènes...) et 30 à 35 kg de goudrons (Bayard *et al.*, 2000). Le goudron de houille (Benhabib, 2009) contient entre autres composés organiques des HAP lourds ainsi que des hétérocycles portant des atomes N et S. Cette matière organique anthropique est très polluante et toxique et différente en composition et structure par rapport à la matière organique naturelle. Si le matériau est âgé, correspondant ainsi à une pollution ancienne, il est souvent présent sous forme solide et contient des HAP lourds (Bayard *et al.*, 2000).

Les constituants du matériau, comme celui que nous étudions ici vont être déterminants pour la distribution des HAP. En effet, on aura différents sorbants : d'une part, de la matière minérale, qui a une faible sorption, et d'autre part, de la matière organique xénobiotique (Luthy, 1997). Dans un crassier, cette matière organique est constituée de particules solides de goudron, de houille ou de charbon (Kopinke et Remmler, 1995 ; Kleinedam *et al.*, 1999 ; Bayard *et al.*, 2000). Ces particules peuvent avoir jusqu'à 100 fois plus d'affinités avec les HAP comme pour le charbon, par rapport à de la matière organique naturelle (Grathwohl, 1990 ; Weber *et al.*, 1992). La présence de matière organique entraîne également un phénomène d'hydrophobicité qui va influencer la stabilité de la structure.

Pour toutes ces raisons : forte représentation des friches industrielles de type cokerie en Lorraine, forte occurrence et spécificité des matériaux constitutifs (HAP, laitiers) et paramètres de ces constituants pouvant fortement influencer la structure, **nous avons choisi comme modèle d'étude de l'agrégation, l'évolution d'un matériau issu des sous-produits sidérurgiques.** Voilà pourquoi la suite de l'étude bibliographique s'attache à détailler l'origine de ces constituants ainsi que leurs caractéristiques.

3 Les HAP des sols anthropisés

3.1 Leurs origines

Les HAP sont présents dans tous les compartiments de notre environnement. Ils proviennent d'un ensemble complexe de sources qui sont soit naturelles (combustibles fossiles), soit anthropogéniques (consécutives aux activités humaines), ce qui multiplie la variabilité de leurs formes ou de leurs compositions chimiques ainsi que leur comportement dans les différents compartiments environnementaux. Bien qu'on ne puisse pas actuellement déterminer l'attribution précise de tel ou tel HAP à une source spécifique, Lee et al. (1981) ont proposé une classification qui distingue :

Les HAP d'origine naturelle : ils ont une origine diagénétique (ex : synthèse biologique et transformations de molécules organiques sur des périodes géologiques), éruptions volcaniques. Les feux de forêt et de prairie (combustion naturelle) sont une source importante d'HAP naturels (Blumer et al., 1975, Youngblood et al., 1975). Le pétrole est un mélange très complexe d'hydrocarbures qui sont principalement des alcanes primaires et des cycloalcanes, mais qui contient aussi une quantité variable de HAP. Dans un sol, la teneur en HAP d'origine naturelle peut aller jusqu'à 10 µg de HAP par kg de sol, alors que dans les sols contaminés, elle peut atteindre des g par kg (Wilcke, 2000).

Les HAP d'origine anthropogénique : ils sont issus des activités industrielles de combustion ou de pyrolyse de matériaux comme le charbon, chauffages domestiques au moyen de carburants fossiles, gaz d'échappements, préservation du bois à l'aide de créosotes. Ce sont surtout les systèmes de chauffage utilisant les carburants fossiles qui forment la principale source de ces substances.

Le trafic routier, via la combustion au sein des moteurs à explosion, est à l'origine d'une pollution en HAP que l'on va retrouver le long des axes routiers (Tankari Dan-Badjo et al., 2007) dans des sols pouvant servir de support agricole. Les sols des sites industriels d'anciennes cokerie ou anciennes usines à gaz utilisant le procédé de pyrolyse ont pu être pollués par des HAP. En effet, dans les cokeries, la transformation par pyrolyse de la houille donne du coke, utilisé pour fabriquer la fonte dans les hauts fourneaux, ainsi qu'un sous produit dans les usines à gaz : le gaz de ville. Ces trois types d'industries, cokerie, hauts fourneaux et usines à gaz ont ainsi provoqué la

pollution des sols en HAP par dépôts atmosphériques de type suies, mais également en formant des goudrons de houille, qui sont les principaux pourvoyeurs de HAP, leur pourcentage massique pouvant varier de 2 à 35% (Lee et al., 1992).

Les HAP forment un groupe de plus d'une centaine de molécules organiques différentes (Costes et Druelle, 1997). Ce sont des composés appartenant aux COH (Composés organiques hydrophobes). Cette famille comprend entre autre des résidus de pétrole et de fuel, certains pesticides, des biphenyles polychlorés (dans lesquelles on y ajoute du chlore), des PCB... Ils sont étudiés depuis les années 70, depuis que leur toxicité en matière de cancérogénicité ou de génotoxicité a été reconnue. L'ensemble des HAP appartient ainsi aux substances prioritaires définies dans la Directive Cadre Européenne sur l'eau.

16 molécules étant susceptibles de représenter un risque pour l'environnement font donc parties des substances prioritaires à étudier selon l'US EPA (American Environmental Protection Agency) (Van der Peck, 2006) (Figure 4). Ces HAP appartiennent à une liste de 129 polluants d'origine et de nature variées, étudiés notamment car fréquemment présents dans les eaux (Keith et Teillard, 1979). Ils sont stables chimiquement et appartiennent à la classe des Polluants Organiques Persistants ou POP (Jones et al, 1999).

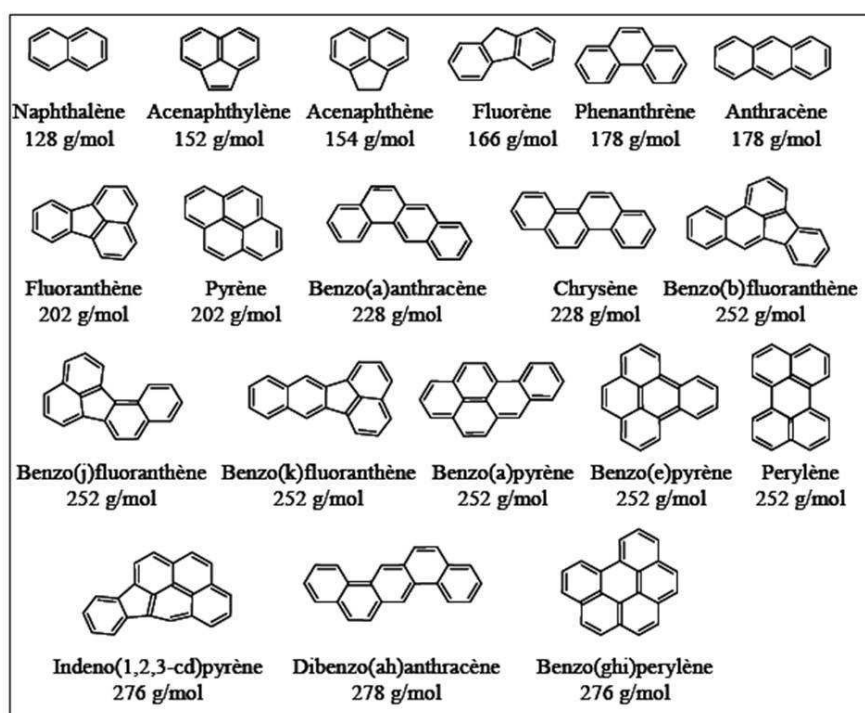


Figure 4 : Formule développée, nom et masse moléculaire des 16 HAP de la liste prioritaire de l'agence pour la protection de l'environnement des Etats-Unis (U.S. EPA) (Jeanneau, 2007).

3.2 Leurs propriétés physico-chimiques

La persistance des HAP dans les sols peut aller jusqu'à plusieurs années (Tableau 1). Ce sont des composés organiques constitués au sens strict, d'atomes de carbone et d'hydrogène. Ils se distinguent entre eux, d'une part, par leur nombre de cycles aromatiques, de deux noyaux aromatiques fusionnés (naphtalène) à 6 cycles (benzo(ghi)pérylène) (Tableau 1), et d'autre part, par l'arrangement de ces cycles : linéaires (anthracène), angulaires (fluoranthène) ou groupés (pyrène) (Sims et Overcash, 1983 ; Wilcke, 2000). Cela leur confère une nature très hydrophobe, leur hydrophobie augmentant avec le nombre de cycles aromatiques.

Leurs propriétés physico-chimiques sont en relation directe avec leur structure et leur devenir dans l'environnement. En effet, l'arrangement des cycles et la masse molaire des HAP influent de façon importante sur leur stabilité : les HAP angulaires ont tendance à être plus stables que les HAP linéaires (Blumer, 1976). Cette famille de polluants peut parfois être dissociées en deux groupes : les HAP légers de faible masse moléculaire de deux et trois cycles, et les HAP lourds de masse moléculaire élevée de quatre cycles et plus (supérieur à 200 g.mol⁻¹) (Bouchez *et al.*, 1996 ; Van der Perk, 2006). Cependant, certains auteurs n'utilisent pas cette classification et considèrent 3 classes (Yang *et al.*, 2001, INERIS, 2005) : les HAP de faible (2 à 3 cycles), moyen (4 cycles) et haut poids moléculaires (5 à 7 cycles).

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques des 16 HAP de la liste US-EPA (Fiches toxicologiques de l'INERIS, Schwarzenbach et al., 2003. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR, 1995).

Composés	Nombre de cycles benzéniques	Masse moléculaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau à 25 °C (mg/l)	Log K_{ow}	Log K_{oc}	Temps de demi-vie dans les sols (jours)	Tension de vapeur à 25°C mPa
Naphtalène	2	128,2	31	3,37	2,93	79	36781
Acénaphthylène	3	152,2	16,1	4,00	3,44	ND	4144
Fluorène	3	166,2	1,9	4,18	3,59	230	715
Acénaphtène	3	154,2	3,8	3,92	3,38	230	1520
Phénanthrène	3	178,2	1,1	4,57	3,91	230	113,5
Anthracène	3	178,2	0,045	4,54	3,89	230	77,82
Fluoranthène	4	202,3	0,26	5,22	4,44	1500	8,72
Pyrène	4	202,3	0,132	5,18	4,34	709	11,9
Benzo(a)anthracène	4	228,3	0,0015	5,79	4,91	709	0,107
Chrysène	4	228,2	0,011	5,91	5,01	709	0,61
Benzo(b)fluoranthène	5	252,3	0,0038	6,04	5,12	709	0,0213
Benzo(k)fluoranthène	5	252,3	0,0015	5,80	7,92	709	6,76
Benzo(a)pyrène	5	252,3	0,0008	6,00	5,08	709	0,0041
Dibenzo(a)anthracène	5	278,4	0,0005	6,75	5,70	709	1,45
Indéno(1,2,3,c,d)pyrène	6	276,3	0,062	7,00	5,90	ND	0,101
Benzo(ghi)pérylène	6	276,3	0,0003	6,50	5,49	ND	0,0225

3.3 Interaction des HAP avec les constituants du sol

Les HAP sont donc des composés ubiquistes. Ils sont apportés dans les compartiments de l'environnement (air, sols, eaux) par des sources naturelles et anthropiques. Les HAP présents dans les sols de cokerie sont libérés surtout par des goudrons, sous-produits liquides ou solides qui sont ainsi à l'origine de sources de contamination à long terme (Luthy *et al.*, 1993).

Dans le sol, les HAP peuvent se distribuer dans les trois phases du sol : solide (constituants organiques et minéraux), liquide (solution du sol) et vapeur (gaz). Le devenir des HAP dans le sol va dépendre des interactions avec la matrice complexe du sol. Cette matrice est ainsi composée d'une fraction minérale et d'une fraction organique, liées entre elles et formant des agrégats. Lorsque le polluant et le sol sont en contact, on peut

observer divers mécanismes d'interaction de ce polluant avec les argiles, les matières organiques et les agrégats organo-minéraux, comme l'adsorption, la séquestration (diffusion) et la désorption.

3.3.1 L'adsorption

L'adsorption des HAP est un processus physique qui grâce à de faibles liaisons de type forces de Van der Waals, permet l'association du polluant en liant les molécules à la surface des composantes solides du sol. Les HAP s'adsorbent et s'accumulent au niveau des interfaces : surfaces des particules, ou bien à l'intérieur de la porosité. La répartition des HAP dans les fractions organo-minérales du sol varie selon la nature des constituants ainsi que la présence de matière organique : ainsi, plus le degré d'aromaticité du HAP est grand, plus sa solubilité est faible, et plus sa sorption sur les constituants du sol sera importante (Dzombak et Luthy, 1984).

L'adsorption peut en théorie avoir lieu sur toutes les surfaces du sol. Il existe en effet une adsorption des HAP sur la fraction minérale du sol (Müller et al., 2000). Ils vont toutefois interagir préférentiellement avec la MO des sols, celle-ci étant souvent considérée comme le puits principal des HAP alors que les interactions avec les phases minérales sont dites négligeables (Murphy et al., 1990 ; Appert-Collin et al., 1999).

La nature de cette MO est très importante, les HAP ont plus d'affinité avec les MO à fort contenu en carbone aromatique (Barriuso et Benoit, 2003). Dans les sols industriels, les matières organiques naturelles, dont la microporosité va jouer un rôle sur l'interaction avec les HAP (Xing, 1997 ; Pignatello, 1998) sont donc présentes, mais on y retrouve aussi des matières organiques anthropiques tel que le goudron, les suies et les cendres.

3.3.2 La rétention (séquestration)

La séquestration est le principal processus qui permet le passage des HAP disponibles en une forme non disponible (Richnow et al., 1995 ; Bosma et al., 1997 ; Semple et al., 2003). Il s'agit d'un mécanisme de diffusion des HAP dans les microporosités du sol (Hatzinger and Alexander, 1995 ; Nam and Alexander, 1998). La diffusion aboutit à une séquestration des HAP et peut avoir lieu dans les micropores de la composante minérale du sol ou bien dans la phase peu condensée de la matière organique du sol.

Son intensité dépend ainsi des caractéristiques physicochimiques des sols ainsi que des propriétés chimiques des HAP. La solubilité des HAP légers étant plus importante et l'encombrement stérique des HAP à masse moléculaire plus élevée (Saison, 2001) la rétention dans les micropores du sol va donc diminuer avec l'augmentation de la masse moléculaire des HAP

Une fois « fixé » dans la matrice du sol, le polluant peut être dispersé dans d'autres compartiments environnementaux (Figure 5) :

- o dans la plante par des phénomènes de sorption/désorption sur les racines,
- o la volatilisation par photo-dégradation ou photolyse,
- o la nappe phréatique par lessivage (transport dans une solution), lixiviation (transport via un soluté) ou ruissellement des molécules.

Les HAP, initialement présents dans le sol, peuvent ainsi être transférés ou relargués de la phase solide vers la phase liquide du sol.

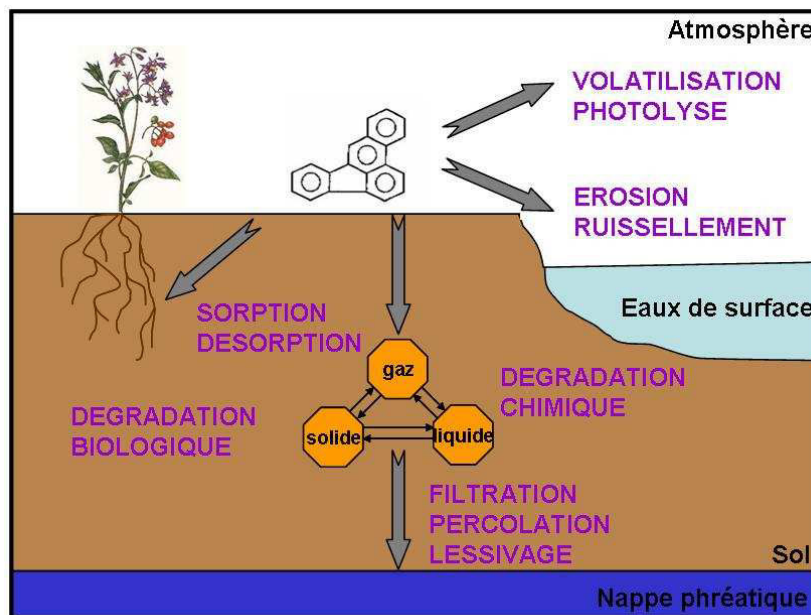


Figure 5 : devenir des HAP dans les sols (d'après Mahjoub et al., 2000 et Barriuso et Benoit, 2003)

3.3.3 La désorption

La désorption est le mécanisme inverse de la séquestration, qui permet le passage de HAP adsorbés et donc non disponibles, sous une forme disponible en phase aqueuse. L'adsorption n'est pas un phénomène totalement réversible (Ressler et al., 1999). En effet, on observe une différence entre la quantité d'HAP adsorbée et la quantité désorbée laquelle est définie par le terme d'hystérèse (Pignatello and Xing, 1996).

Les taux et vitesses de dissipation des HAP dans le sol dépendent de nombreux facteurs tels que le mode de contamination du sol, les caractéristiques de la matrice au sein de laquelle les HAP sont présents, les conditions physico chimiques et l'activité biologique du sol. Dans un sol contenant de la matière organique naturelle, les HAP peuvent interagir avec le domaine condensé de la matière organique, suspecté de contenir une microporosité à l'échelle du nanomètre ou infra-nanométrique (Xing, 1997 ; Pignatello, 1998). En effet, les matières organiques naturelles ont initialement été classées en fonction du niveau de condensation de leur structure et de leur affinité pour les composés organiques hydrophobes (Pignatello and Xing, 1996). Un domaine caoutchouteux, expansé, amorphe, composé d'un carbone "mou" de type gel s'oppose à un domaine vitreux, condensé, composé de carbone "dur" (Pignatello and Xing, 1996 ; Vessigaud, 2007 ; Barnier, 2009). Au cours de la désorption, les HAP sont partagés entre une fraction rapide, ce qui correspond à une désorption de quelques minutes à quelques heures, et une fraction plus lente, prenant quelques jours à quelques années. Cette fraction correspond aux HAP sorbés sur la partie condensée de la matière organique (Weber et Huang, 1996, Johnson et al., 1999) et elle est d'autant plus importante que la pollution est ancienne (Cornelissen et al., 1998).

La cinétique de sorption/désorption des HAP sur les constituants du sol dépend de leur nombre de cycles : plus le nombre est élevé, plus la désorption est lente et incomplète (Hawthorne *et al.*, 2002). Elle dépend aussi de la température, celle-ci jouant sur le niveau de condensation et donc de maturation de la matière organique (Kleineidam *et al.*, 2004), de la taille des particules et des pores. La sorption entre la phase solide du sol et le polluant, comme par exemple celle du phénanthrène sur des sédiments, peut nécessiter plusieurs semaines à plusieurs mois pour atteindre l'équilibre (Chen *et al.*, 2004).

3.4 Altération-vieillessement des HAP dans les sols

Les HAP peuvent se retrouver séquestrés dans les agrégats du sol au fur et à mesure qu'un phénomène de vieillissement des molécules s'opère ; ce processus diminue l'accessibilité des polluants aux micro-organismes et freine leur dégradation (Weissenfels *et al.*, 1992 ; White *et al.*, 1997 ; Tang *et al.*, 2002). Il s'agit du « vieillissement » des composés qui, absorbés à l'intérieur de la microporosité du sol, vont avoir tendance à diffuser vers des compartiments de moins en moins accessibles de la MO. Ceci est particulièrement vrai dans un contexte de sol de friche industrielle contaminé par les HAP, où les sols sont caractérisés par un vieillissement de la contamination. La séquestration est d'autant plus intense que le temps de contact, quelques dizaines d'années pour un sol de friche industrielle, entre la matrice solide et les HAP est long. Le vieillissement des HAP agit aussi sur leur disponibilité c'est-à-dire leur capacité à subir des processus de dissipation comme la biodégradation. En effet, au cours du temps, la biodisponibilité des HAP diminue fortement. Certaines études ont ainsi montré que l'augmentation du temps de contact entre la phase polluante et le sol pouvait entraîner une plus forte adsorption ainsi qu'une plus grande résistance à la désorption (Hatzinger et Alexander, 1995). La séquestration augmente donc avec le vieillissement d'une contamination (Bogan and Sullivan, 2003). Dans les sols de friche industrielle, les HAP se trouvent majoritairement sous une forme non disponible et majoritairement séquestrés dans le domaine vitreux de la matière organique (Hawthorne *et al.*, 2002).

Du fait de la faible dissipation des HAP au cours du temps, ils sont toujours présents en concentrations très élevées selon les types de pollution et représentent ainsi un risque pour la santé humaine et celle des écosystèmes

3.5 Biodégradation des HAP

Il s'agit d'un processus majeur de transformation des HAP dans les sols. Il fait intervenir la voie bactérienne ou la voie fongique selon la nature des enzymes qu'elles mettent en jeu. La biodégradabilité des HAP est fonction du coefficient de partition octanol/eau (K_{ow}) qui caractérise l'hydrophobicité : les composés ayant un coefficient de partage important sont hydrophobes et moins biodégradables (Erickson *et al.*, 2000). Les HAP de moins de cinq cycles aromatiques sont plus dégradables et vont servir de substrat à la croissance microbienne. Le processus de biodégradation débute par une simplification moléculaire qui se fait noyau par noyau. L'élimination du polluant est complète lorsque celui-ci est minéralisé et que le carbone organique est transformé en CO_2 par les micro-

organismes (Barriuso *et al.*, 1996 ; Yaron *et al.*, 1996). Elle engendre des transformations de la structure moléculaire avec l'apparition de métabolites, produits de la dégradation, et de résidus liés inextractibles.

Les HAP peuvent être ainsi biodégradés en conditions aérobie et anaérobie ce qui entraîne la formation de métabolites pouvant être beaucoup plus difficiles à dégrader que les molécules d'origine. De nombreuses variétés de bactéries et de champignons sont capables de dégrader les HAP, principalement en milieu aérobie.

En milieu oxygéné, le milieu est beaucoup plus efficace pour « casser » les liaisons des HAP (Tiehm et Schulze, 2003) et permet aux composés les plus légers de se dégrader. Ainsi, le noyau benzénique peut être biodégradé en diacide carboxylique. Le pyrène peut subir une oxydation et une fission par une bactérie isolée à partir d'un site pollué par les HAP et engendrer la formation de métabolites identifiés par (Heitkamp, 1988). La biodégradation diminue donc avec l'augmentation du poids moléculaire des composés. La dégradation aérobie peut être ralentie lorsque l'eau du sol contient moins d'oxygène.

En milieu non oxygéné, ce qui est le cas de beaucoup de sols contaminés, du fait de la consommation de l'oxygène par les bactéries qui dégradent la matière organique, on peut également avoir biodégradation des HAP s'il y a une quantité suffisante de nitrates disponibles pour les bactéries. A partir du moment où il n'y a plus d'azote disponible, la dégradation des HAP s'arrête. Dans ce milieu, la biodégradation semble également présenter un temps d'adaptation plus long, les HAP ayant tendance à y être très stables (Rockne et Strand, 1998), de plus, la présence de matière organique anthropique peut engendrer une lente désorption pouvant ainsi limiter la biodégradation des HAP (Allard *et al.*, 2000).

La biodégradation peut être problématique, car elle entraîne la formation de métabolites intermédiaires qui peuvent être plus toxiques, plus mobiles et plus facilement entraînés par les eaux pluviales que les HAP initiaux, contaminant ainsi les eaux souterraines (Haeseler *et al.*, 2002).

3.6 Réglementation pour les sols pollués en HAP

Bien qu'en France, il ait été dénombré plus de 3700 sites industriels pollués (BASOL, 2004) et que 16 % soient pollués par les HAP, il n'existe pas de référentiel national en matière de pollution aux HAP. On parle plutôt de VCI (Valeurs de Constat d'Impact) qui sont alors comparées à des réglementations étrangères, comme celle du référentiel Hollandais ou québécois. Au Québec, les sols contaminés sont gérés à l'aide de la « politique que protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés » (Ministère de l'environnement du Québec, 1999). Ainsi, A est le niveau de référence, la limite de détection recommandée pour l'analyse de substances organiques en laboratoire ; le risque représenté par de telles concentrations en polluants est négligeable. B correspond aux concentrations maximum acceptables pour la construction résidentielle. Au dessus de la valeur C, on parle de risque potentiel et dans ce cas, une évaluation des risques est nécessaire, les concentrations étant toutefois acceptées pour la construction de zones industrielles ou commerciales. Le référentiel anglais est mieux adapté car appliqué à des pollutions de sites d'usine à gaz et de cokerie, mais pas assez général en

matière de pollution. Il s'agit de valeurs guides qui sont indicatives et discutables au cas par cas et récapitulées dans le Tableau 2.

Ces valeurs sont des concentrations repères, utilisées pour une évaluation simplifiée des risques ainsi que pour la classification des sites, mais ce ne sont pas des valeurs seuils utilisables pour la réhabilitation des sols, pour laquelle des critères complémentaires sont nécessaires, comme par exemple les seuils de concentration des percolats permettant de caractériser la mobilité des polluants (Bocard, 2006). Il faut aussi noter que depuis février 2007, les valeurs VCI ne sont plus utilisées en France.

Tableau 2 : Critères québécois (revue de l'institut français du pétrole, 1997) et VCI françaises pour les HAP dans les sols (Bocard, 2006)

	Québec (1988) mg/kg de matière sèche			VCI françaises mg/kg de matière sèche	
	A	B	C	usage sensible	usage non sensible
Naphtalène	<0,1	5	50	46	pvl
Phénanthrène	<0,1	5	50	-	-
Anthracène	<0,1	10	100	pvl	pvl
Fluoranthène	<0,1	10	100	6100	pvl
Chrysène	<0,1	1	10	10350	25200
Benzo(a)anthracène	<0,1	1	10	13,9	252
Benzo(a)pyrène	<0,1	1	10	7	25
Benzo(k)fluoranthène	<0,1	1	10	900	2520
Indéno(1,2,3,c,d)pyrène	<0,1	1	10	16,1	252
Benzo(ghi)pérylène	<0,1	1	10	-	-
Dibenzo(a)anthracène	<0,1	1	10	-	-
Benzo(b)fluoranthène	<0,1	1	10	-	-
Pyrène	<0,1	10	100	-	-
Acénaphène	<0,1	10	100	-	-
Acénaphthylène	<0,1	10	100	-	-
Fluorène	<0,1	10	100	-	-
somme	1	20	200		

4 Les scories issues de l'industrie

Notre objet d'étude est un sous-produit issu d'une ancienne cokerie. Le fonctionnement des cokeries et hauts fourneaux va être présenté afin de comprendre les divers produits et sous-produits formés au cours des processus.

La fabrication de l'acier nécessite du minerai de fer, du charbon, de la chaux et des ferro-alliages (Mn, Si, Al, Cr, V, Ti...). L'acier peut être fabriqué grâce à l'utilisation de minerai de fer et de coke dans un haut fourneau ou bien être recyclé dans un four électrique. Les différentes étapes de la fabrication de l'acier vont provoquer la formation de déchets organiques et minéraux et notamment de sous-produits appelés laitiers et contenant principalement des oxydes métalliques, des silicates, des aluminates (oxydes d'aluminium) et de la chaux.

On peut distinguer plusieurs types de laitiers selon l'étape de fabrication de l'acier, classés selon leur origine.

4.1 Première phase de fabrication de l'acier

4.1.1 Frittage du minerai

La première étape consiste à la préparation du minerai et à la fabrication du coke (Figure 6).

Dans un premier temps, les intrants : minerai de fer, fines de minerai et poussières, subissent un frittage, c'est-à-dire un chauffage permettant aux éléments de se consolider, de se souder entre eux, sans fusion des constituants. Cela entraîne ainsi la formation d'un produit aggloméré, qui est le minerai dont on va se servir pour fabriquer l'acier. Ce processus va provoquer la formation de déchets solides et d'eau concentrée en ammoniac, cyanures, phénols, fer, zinc, arsenic, mercure, nickel, plomb...

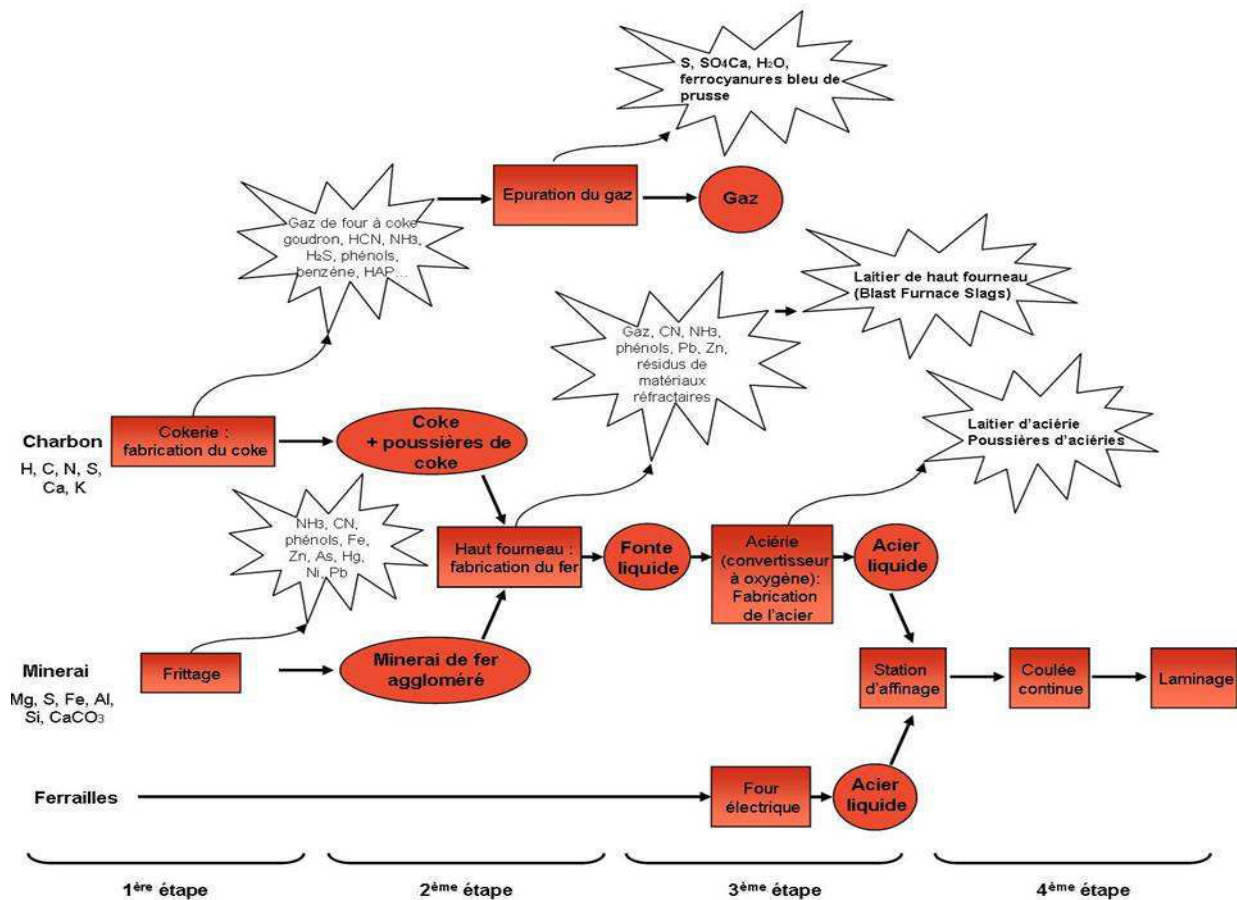


Figure 6 : schéma d'obtention de l'acier

4.1.2 Fabrication du coke

Pour réduire le minerai de fer dans le haut fourneau et en extraire le fer, on a besoin d'un combustible : le coke (charbon presque pur) que l'on fabrique grâce à un charbon ayant un pourcentage de carbone entre 75 et 90 %. Dans un premier temps, le charbon doit être débarrassé de ses impuretés et de son humidité. Il va être distillé à $1250^\circ C$ pendant 17 heures pour extraire les matières volatiles indésirables. C'est ce que l'on appelle la pyrolyse du charbon qui est à la base des anciennes activités industrielles (Oosterban et Jamet, 1999).

Ce processus, réalisé dans les cokeries a un impact environnemental en générant des déchets de type gaz et poussières (Colin et al., 2000). Les molécules du charbon, en se décomposant, engendrent la formation de produits gazeux : $H_2, CO_2, HO_2, CH_4, SO_2, H_2S, HCN$. Ces gaz sont ensuite épurés, ce qui consiste à piéger des cyanures et autres gaz H_2S et HCN en les faisant passer dans des caisses en bois contenant des matières épurantes de type oxydes de fer, ce qui donne au final des sulfates de fer ainsi que des composés soufrés mélangés à des résidus d'oxydes de fer ainsi qu'à du cyanure.

L'épuration du charbon entraîne aussi la présence d'ammoniac dans les eaux résiduelles, qui sont le plus souvent éliminées directement vers les eaux superficielles, mais aussi de matières goudroneuses, d'huiles

usées, fond de bac de débenzolage et de dénaphtalinage, les réactions progressives entraînées par la chaleur fournissant continuellement de nouveaux produits.

Le traitement thermique du charbon de houille entraîne aussi la formation de goudron renfermant une fraction importante de HAP (Figure 7), mais également la formation de déchets de type : ammoniac, cyanure, hydrogène sulfuré, phénol, benzène, acide cyanhydrique. Parmi les composés inorganiques, on peut également y retrouver de l'arsenic, du plomb, du vanadium et du chrome (Lee et al., 1992).

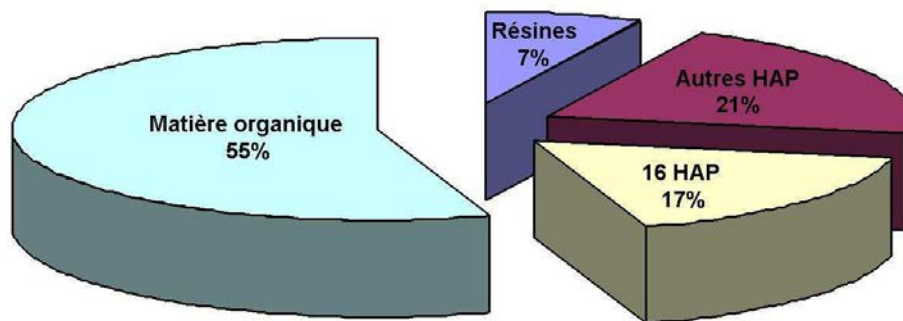


Figure 7 : distribution de la matière organique dans un goudron de houille, exprimée en % du Carbone Organique Total (COT = 900 g.kg⁻¹) (Haeseler, 1999).

Dans la cokerie, il existe plusieurs systèmes de récupération des sous-produits. Les goudrons sont récupérés après condensation et décantation. Ils sont stockés dans des cuves en attendant une valorisation, sous la forme par exemple de goudron routier. On peut noter que la pollution des sols par les goudrons résulte le plus souvent de déversements accidentels de ces cuves. Ces goudrons constituent ainsi la source la plus importante de HAP sur les sites de cokerie. Les gaz sont également récupérés comme combustible pour le chauffage des fours à coke. On récupère aussi du sulfate d'ammonium, ainsi que du benzène et du toluène. On obtient *in fine* du coke, c'est-à-dire du carbone presque pur doté d'une structure poreuse et résistante à l'écrasement.

4.2 Deuxième étape : les hauts fourneaux : extraction du minerai de fer

Après avoir été concassé, criblé, puis aggloméré ou bouleté, le minerai de fer, dans lequel la teneur en oxydes peut atteindre 60 %, est enfourné par le haut du haut fourneau en couche et alterné avec du coke. On insuffle de l'air chaud à 1200 °C par le bas, ce qui provoque la combustion du coke, lequel, en brûlant, apporte la chaleur nécessaire à la fusion du minerai, ainsi que le carbone pour sa réduction. Le CO₂, issu de la combustion, réduit les oxydes de fer et isole le fer, qui se charge en carbone et se transforme en fonte liquide à 1500 °C. Cette fonte liquide part à l'aciérie dans des wagons. Les sous-produits : les oxydes de fers et la gangue du minerai (roche liquide à 1500 °C), sont récupérés à l'état liquide à intervalles réguliers. Leur densité les fait flotter au dessus de

la fonte : c'est que l'on appelle le laitier de haut fourneau, qui est une scorie particulière. Le laitier subit alors un arrosage violent sous haute pression pour le vitrifier.

A ce stade, on peut retrouver des éléments métalliques dans le laitier en fortes quantités. On peut ainsi y observer des concentrations atypiques d'éléments rares et de minéraux, présents en plus grande quantité car fabriqués ou utiles pour l'industrie de l'acier.

La composition est maintenant contrôlée, et normalement, les laitiers obtenus ne comportent pas de risques environnementaux. Sa composition finale, en général est d'environ 40 % de CaO, 35 % de silice, 11 % d'alumine (Al_2O_3) et de 8 % de MgO.

L'apport des éléments chimiques se fait en fonction du type de minerai de fer utilisé : en général, le minerai apporte la majorité du fer présent sous forme d'oxydes et d'hydroxydes, ainsi que du phosphore et du calcium dans certains cas (exemple de la minette : minerai oolithique lorrain).

Dans le laitier, on peut également retrouver de l'ilménite, qui est un oxyde de titane présentant la même structure cristalline que l'hématite. Ce minerai sert à protéger le creuset des hauts fourneaux et à prolonger leur durée de vie. En effet, l'ilménite contient du bioxyde de titane, TiO_2 , qui permet de prévenir ou réparer l'érosion prématurée du revêtement réfractaire des fours en créant une couche protectrice sur le revêtement du foyer.

On peut aussi y trouver du corindon qui est un oxyde d'aluminium, Al_2O_3 . Dans l'industrie, on utilise la variété émeri comme abrasif et comme réfractaire, car elle est la seule forme d'alumine restant stable, une fois chauffée à 1000°C. La couleur bleue du corindon est due aux différents rapports $\text{Fe}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ et $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Sa résistance est très élevée à l'altération, du fait de sa dureté de 9, ce qui fait qu'on peut en retrouver dans les sables utilisés pour les coulées.

4.3 Troisième étape : la fabrication de l'acier

La troisième étape est celle de la fabrication de l'acier à partir de la fonte. Lors de cette phase, on a également obtention de laitiers, appelés laitiers d'aciérie (ou laitiers de convertisseur à oxygène (LD)).

Dans une aciérie, le rôle du laitier est plus complexe: il rassemble les impuretés en absorbant les inclusions d'oxydes dissoutes dans le métal, généralement issues du calmage, c'est-à-dire lors de l'atténuation de la fusion du métal. En ajoutant le laitier, constitué d'aluminium et de silicium pouvant se dissoudre facilement dans le métal, on arrête le dégagement gazeux avant l'étape suivante de la coulée.

Pour cela, il est essentiel de maîtriser la composition du laitier, de manière à le rendre réactif, mais aussi pour qu'il puisse ménager les briques réfractaires du four. En effet, si le réglage des laitiers d'aciérie est mal fait, on retrouvera des briques dans leur composition.

4.3.1 L'aciérie (ou convertisseur à oxygène)

La fonte obtenue, ainsi que de la ferraille sont dirigées vers un appareil appelé convertisseur à oxygène pour être transformées en acier. Lorsqu'elles sont dans la cornue (cheminée), on insuffle de l'air par des tuyères situées au

fond du vase pendant un quart d'heure. Les impuretés contenues dans le métal sont oxydées par l'oxygène et une partie du carbone est également éliminée par oxydation.

A l'aciérie, on peut aussi ajouter des éléments d'alliage sous forme dissoute, selon l'acier que l'on veut obtenir. Cette mise à nuance se fait en plusieurs étapes, selon l'ordre suivant, généralement respecté :

1. On peut ajouter un mélange de fer-manganèse-carbone (le manganèse étant fortement présent quantitativement dans les alliages), qui se décarbure au contact de l'oxygène, favorisant sa dissolution dans l'acier liquide.

2. On peut ensuite procéder au calmage de l'acier qui consiste à rajouter du silicium et de l'aluminium qui ont une forte affinité avec l'oxygène de l'acier et vont l'en débarrasser en créant des oxydes qui seront récupérés par les laitiers. Le rôle du laitier est ici plus complexe : il récupère les oxydes et impuretés (le soufre, le phosphore...) issues du calmage.

3. Une fois l'acier calmé, on peut rajouter des éléments plus précieux de type vanadium sous forme de minerai, mais aussi du niobium, du titane... qui permettent d'augmenter la résistance de l'acier. Comme l'oxygène est absorbé lors du calmage, on limite leur perte sous forme d'oxydes. Cet ajout se fait soit par gravité, c'est-à-dire que les alliages traversent le laitier avant d'atteindre l'acier, soit par injection directe des alliages sous forme de poudre dans le métal liquide grâce à des lances immergées.

Ces phases sont délicates, car les additions d'éléments ainsi que le calmage peuvent modifier l'équilibre chimique entre l'acier et le laitier. Celui-ci peut ainsi relarguer des éléments indésirables comme le phosphore ou le soufre. Il peut aussi modifier la composition chimique de l'acier voulue en oxydant les éléments additionnés.

Une haute teneur en chaux, par exemple, rend le laitier basique ce qui favorise la formation d'inclusions d'alumine. Certains oxydes du laitier, comme le FeO, peuvent oxyder les additions d'alliage comme le titane, l'aluminium, le bore,... Dans ce cas, ces éléments d'alliages sont consommés, donc gaspillés, avant d'atteindre le métal liquide. La nature du laitier est donc importante car en fonction de sa composition, il sera plus ou moins réactif par rapport aux éléments. Le soufre est également enlevé par précipitation de sulfures, qui peuvent ainsi se retrouver dans le laitier. Lors de cette phase, on peut également avoir production de déchet de type chlorures de fer.

4.3.2 Le four électrique

L'acier peut également être issu d'un four électrique. En Europe de l'Est, le four utilisé, ancêtre des fours actuels est le four Martin-Siemens basique, qui permettait d'éliminer de l'acier le carbone, le silicium, le manganèse, le soufre et le phosphore et qui a été utilisé jusqu'aux années 1960.

A la fin du processus, qu'il soit traditionnel ou électrique, l'acier est dorénavant coulé en continu sous forme de brames, blooms, billettes, ronds ou de lingots. Ces produits sont finalement transformés en produits finis tels que des poutrelles ou des palplanches de rails par exemple.

4.4 Classification et valorisation des laitiers

Plusieurs qualités de laitier sont présentes sur le marché. On peut dans un premier temps les classer suivant leur origine :

- ✦ laitiers de hauts fournaux (HF),
- ✦ laitiers d'aciérie de convertisseur à oxygène (LD), qui sont des laitiers d'aciérie,
- ✦ laitiers d'aciérie électrique.

Les laitiers peuvent être également classés suivant leur processus de fabrication:

- ✦ laitiers cristallisés, produits en plongeant la coulée de laitier dans un bain d'eau. C'est moins onéreux, mais le matériau obtenu est très hétérogène et demande un second concassage.
- ✦ laitiers granulés (claine). Les laitiers granulés sont produits grâce à la projection d'eau sous pression à la sortie du four. Après broyage, ils peuvent être utilisés comme substituant du ciment.

Le laitier est inutile lors de la fabrication de l'acier, mais il peut être valorisé dans le secteur des travaux publics, en tant que revêtement routier, ou bien dans le secteur du bâtiment.

Les laitiers sont utilisés (1) en tant que liants hydrauliques, en mélange ou bien en remplacement du clinker (composant principal du ciment : oxydes, chaux et acide silicique d'alumine), leurs propriétés étant proches. On peut ainsi obtenir des ciments dits « GGBS » (Ground Granulated Blast furnace Slag c'est-à-dire laitier de haut fourneau granulé au sol). Le laitier utilisé pour cette utilisation est le laitier de haut-fourneau granulé ou bouleté. Ils sont utilisés comme sable pour la construction ou comme ballast pour les voies ferrées.

Ils sont également utilisés (2) comme granulats, en remplacement des sables naturels. Par exemple dans les Yvelines, la DRIRE Ile de France permet l'exploitation des laitiers (80 kT produits en 2004) en complément de l'exploitation de granulats naturels. En France, la production de granulats de laitier a été de 2 080 000 tonnes, en 2005. Ce sont des laitiers cristallisés qui sont refroidis à la sortie du haut fourneau, concassés et stockés dans un crassier. Les laitiers électriques sont de plus en plus utilisés du fait de la disparition progressive des hauts-fourneaux, ceux là pouvant contenir de fortes teneurs en métaux. On utilise les laitiers d'aciérie avec plus de précautions car parfois, leurs nodules de chaux s'hydratent plus tard, ce qui peut provoquer des déformations de chaussées.

Les laitiers peuvent aussi être recyclés (3) sous forme d'engrais et d'amendement de sols. En effet, la minette lorraine, utilisée depuis le milieu du XIX^{ème} siècle, était un minerai pauvre en fer (de 28 à 34 %), mais avec une haute teneur en phosphore (0,5 à 1 %), sous forme de phosphate de calcium (apatite). Lors de la fabrication de l'acier, cela générerait une fonte qu'il fallait déphosphorer au convertisseur.

Lors de l'exploitation des laitiers, l'attention est portée sur l'élimination des éléments nocifs capables d'engendrer des problèmes lors de leur utilisation. Il peut s'agir des plâtres et des matériaux flottants dans le cas des

matériaux de démolition, des goudrons dans le cas des fraisas d'enrobés en retraitement à chaud, de poches de scorie LD dans le cas de crassier contenant des laitiers.

Normalement, les laitiers sont considérés comme stables dans le temps car vitrifiés. Ils sont dépourvus de pollution organique et minérale. Ils peuvent donc être valorisés comme sables dans la construction, pour la fabrication de ciments, ou comme ballast pour les voies ferrées.

Néanmoins, la présence de pollution au sein d'un tel matériau est possible, lorsque le crassier sert également de poubelle « tout venant » ou bien lorsque des hydrocarbures y sont déversés. C'est pourquoi leur étude est importante au niveau de l'impact environnemental de l'utilisation des laitiers dans les techniques routières.

D'où l'importance de connaître leur composition pour déterminer ensuite leurs possibles interactions avec les phases polluantes.

Ex : en 2006, la commission permanente du Conseil Régional de Lorraine a décidé de financer la mise en place d'une expérimentation afin de préciser l'impact environnemental de l'utilisation des laitiers d'aciéries dans les techniques routières. Ce financement a été attribué à la Société Lorraine D'agréats (SLAG) qui emploie 70 personnes sur trois sites de production et qui commercialise des laitiers de hauts fourneaux venant souvent se substituer aux matériaux naturels dans la fabrication du béton.

5 Conclusion

Cette étude bibliographique met en évidence, d'une part, la spécificité des constituants des matériaux issus de l'activité industrielle sidérurgique et d'autre part la nécessité d'étudier leur évolution pédologique dans le cadre d'une gestion environnementale adaptée. De ce fait, considérant les processus d'agrégation comme révélateurs du biofonctionnement d'un sol, nous avons choisi de transposer des méthodes classiques d'étude des sols au suivi de la formation des associations organo-minérales au sein d'un jeune technosol.

Nos objectifs sont de déterminer l'impact des constituants spécifiques du matériau dans les processus d'agrégation, de préciser l'aptitude de ce jeune technosol en tant que support végétal ainsi que la biodisponibilité des éléments polluants en présence de végétation, et en particulier d'apporter des éléments de réponses à ces questions :

- * Existe-t-il une agrégation propre à ces matériaux ?
- * Cette agrégation est-elle héritée des processus industriels ou le fruit d'une évolution pédogénétique ?
- * Les facteurs pédogénétiques, temps ou végétation agissent-ils sur cette agrégation et sur la biodisponibilité des polluants ?
- * Peut-on transposer le modèle d'agrégation des sols naturels à ce technosol ?

Chapitre 2. Matériels et méthodes

1 Introduction

Les caractéristiques du matériau étudié dans le cadre de ce travail sont présentées dans ce chapitre. Le matériau pollué provient du crassier multipollué issu de l'ancienne industrie sidérurgique de Neuves Maisons (54). Ce crassier contient majoritairement des déchets industriels de type laitier, mais aussi des hydrocarbures, des poussières de métaux et autres déchets ménagers. Lors de l'exploitation des laitiers, une pollution par des hydrocarbures aromatiques polycycliques et éléments traces a été mise en évidence.

Après avoir été séparé en plusieurs lots et tamisé, ce matériau a ainsi été entreposé en tas sur le site de Neuves Maisons, puis, afin d'étudier cette pollution, il a été disposé dans des parcelles lysimétriques sur la station expérimentale du GISFI (Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Friches Industrielles, <http://www.gisfi.fr>) à Homécourt (54).

Dans ce chapitre, nous allons donc présenter :

- Le site de Neuves Maisons et l'histoire du matériau,
- La station expérimentale d'Homécourt,
- Les méthodes utilisées.

2 Présentation du matériau étudié

2.1 Localisation, historique du site de Neuves Maisons

2.1.1 Cadre géographique et géologique

L'usine de Neuves Maisons est située au pied du plateau de Haye, à environ 10 km au sud-ouest de Nancy (Figure 8). Elle occupe les rives droites de la Moselle et du Canal de l'Est. L'industrie sidérurgique s'est implantée sur ce site, les couches aléennes marno-calcaires (Jurassique, environ 170 Ma) à cet endroit contenant plusieurs niveaux d'oolithes ferrugineuses constituant le minerai de fer exploité, encore appelé minette.

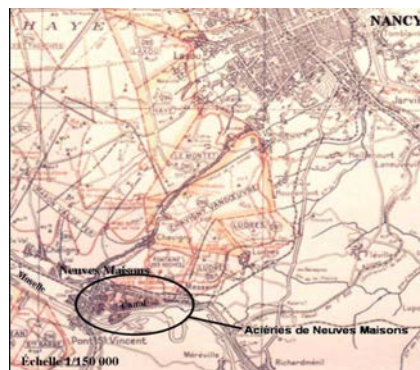


Figure 8 : Localisation des aciéries de Neuves Maisons

Le site est implanté sur des alluvions modernes de la Moselle sur 1 km constitués par des matériaux fins limono-sableux reposant sur des matériaux grossiers : sables, galets et graviers notés Fz sur les cartes géologiques de Toul et de Nancy au 1/ 50000^{ème} (Figure 9).

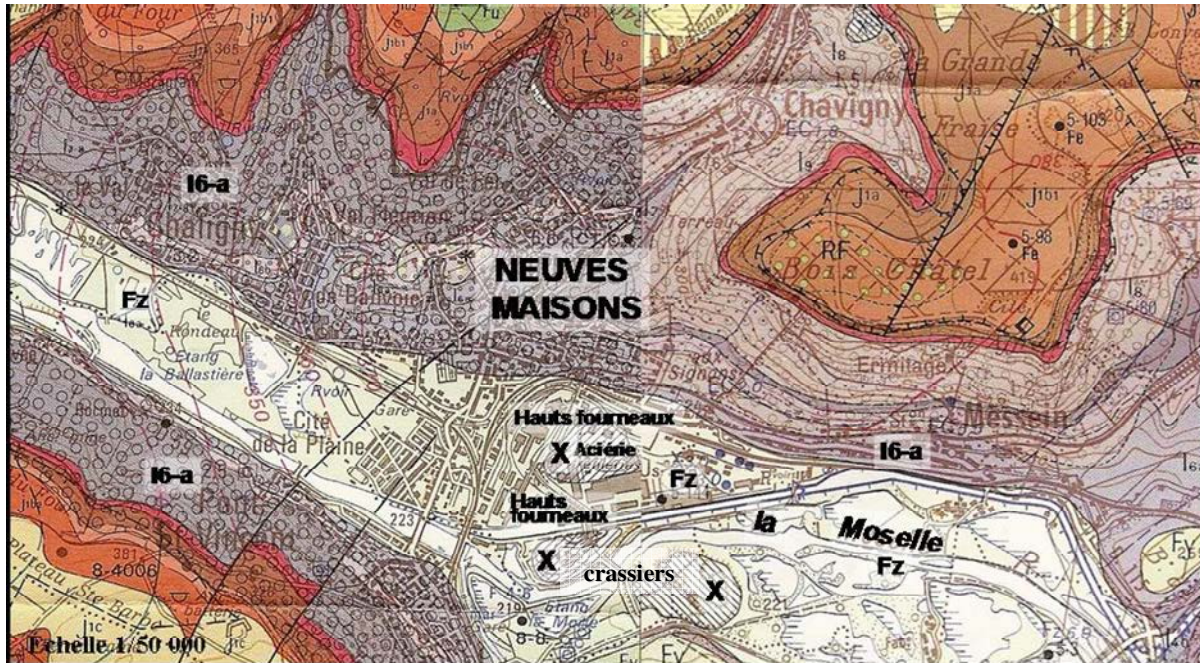


Figure 9 : Localisation de l'ancienne aciérie de Neuves Maisons sur les cartes géologiques raccordées de Toul et de Nancy au 1/50 000 (légende : I6-a : marnes à Amalthées du Pliensbachien, Fz : alluvions de la Moselle)

Ces alluvions reposent sur les marnes à Amalthées du Pliensbachien (secondaire). Ces formations tendres ont permis à la vallée de la Moselle de s'étaler sur plus d'un kilomètre (82 hectares), en particulier au niveau de l'ancienne cokerie.

En raison de l'exploitation de sables et graviers, et de remblaiements de plans d'eau à l'aide de crasses ou d'autres matériaux, l'aquifère de la Moselle présente des caractéristiques hydrodynamiques très variables dans l'espace. En l'absence de pollution extérieure, les eaux de cet aquifère sont de type carbonaté calcique, avec des teneurs en fer parfois élevées.

2.1.2 Historique du site de Neuves Maisons

Les débuts de l'usine sidérurgique remontent à 1872, date de la fondation de la société Métallurgique de la Haute Moselle, mais c'est entre 1897 et 1983 que l'activité de l'usine de Neuves Maisons a été la plus forte, avec la construction de la cokerie, des hauts fourneaux (Figure 10), des aciéries, des laminoirs, des moulins à scorie et de la centrale électrique. En Avril 1979, le changement de propriétaire (USINOR) a entraîné des modifications, avec notamment en 1983, l'arrêt des fours à coke. Dans les années 70, 4000 salariés produisent environ 400 000

tonnes de fonte par an. En Mars 1984, la société UNIMETAL reprend l'usine, arrêtant la production de fonte, ce qui entraîne la démolition des hauts fourneaux, le rasage et démontage des bâtiments et constructions superficielles. Toutefois l'utilisation du four électrique à partir de ferrailles en 1986 permet de produire 370 000 tonnes de fer pour béton, 550 personnes étant alors salariées.

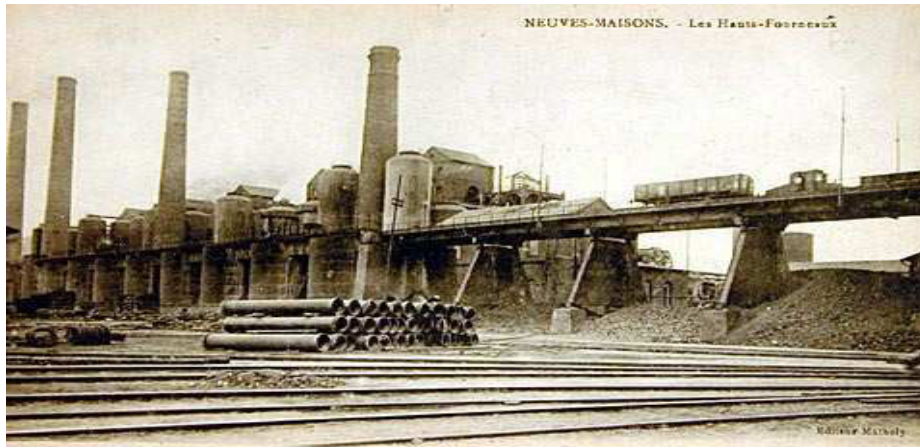


Figure 10 : photo de l'ancien site de Neuves-maisons - Les Hauts-Fourneaux, vers 1911

Lors de l'activité de cette usine, deux crassiers ont été mis en place, le crassier Rive Droite, RD (le plus ancien), implanté sur la rive droite de la Moselle, dont les premiers dépôts datent de 1898-1900 et le crassier Rive Gauche, RG, plus récent, implanté sur la rive gauche de la rivière, en comblement partiel d'anciennes gravières (Figure 11).

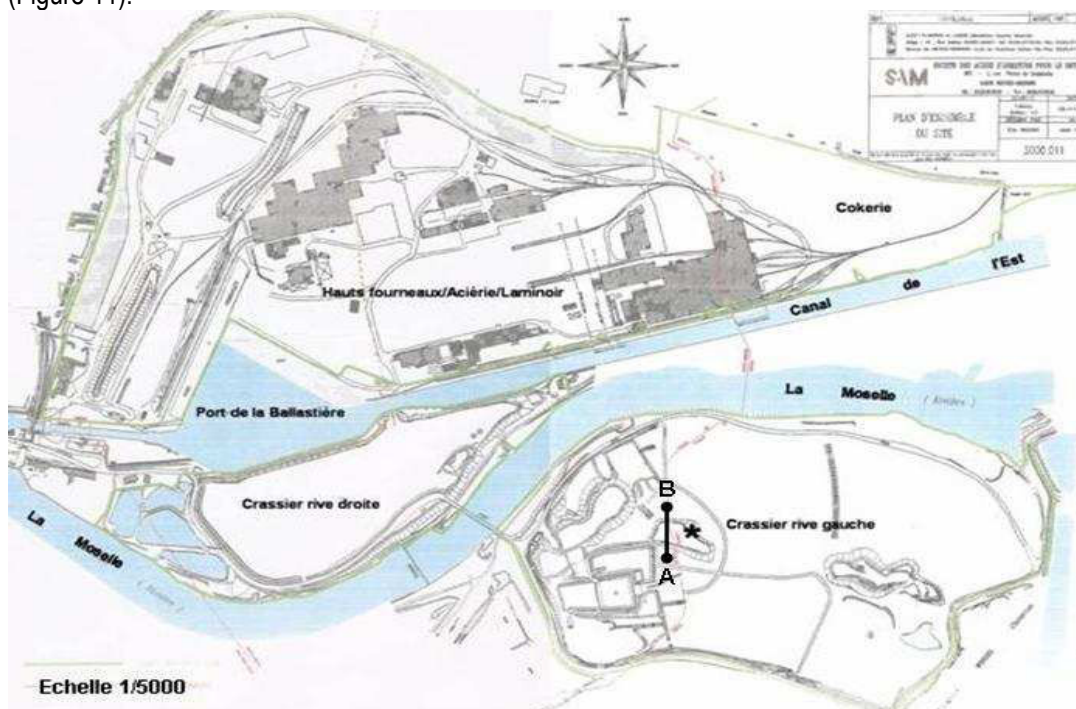


Figure 11 : Site de Neuves Maisons (la croix indique le lieu de prélèvement du matériau étudié). La coupe AB du tas schématisé dans la Figure 14 est également représentée

Les laitiers du crassier RD ont été exploités de façon épisodique pour des granulats routiers et la dernière campagne s'est achevée en 1993. Le crassier RG se situe en face du crassier RD, avec au Nord, l'usine SAM (Société des Aciers d'Armature pour le béton) de l'autre côté de la Moselle, au Sud et à l'Ouest, la départementale et à l'Est, les Etangs qui bordent la Moselle. Les dépôts sur le crassier RG ont commencé bien après 1900 et se sont amplifiés avec la construction du pont reliant les deux crassiers en 1956 (Figure 14). Actuellement, depuis 1993 la société SAM emploie 450 salariés et gère parallèlement le crassier RG de laitiers générés par l'activité ancienne de l'usine de Neuves Maisons. Ce qui a permis de produire 850 000 tonnes d'acier en 2002.

2.1.3 Provenance du lot étudié et caractéristiques

Le matériel étudié provient donc du crassier RG. Les apports sur ce crassier ont été de nature très hétérogène et ont tout d'abord été apportés sous forme de scories d'aciérie, valorisées dans un premier temps en engrais phosphaté. Puis, à partir de 1982, il y a eu des apports d'excédents de laitiers liquides de hauts fourneaux, des boues des hauts fourneaux et poussières sèches des aciéries, des ordures ménagères, des déblais divers et des traverses de chemin de fer. En 1983, une fosse à goudron recevant des sous produits de cokerie, des boues de cokerie ainsi que des objets hétérogènes a été répertoriée au niveau du crassier RG (Figure 12). Son élimination est effective depuis 1993, ce qui permet de limiter une migration possible de polluants vers la nappe phréatique et de continuer l'exploitation des laitiers de hauts fourneaux. Cela a également permis de mieux gérer l'évolution du type de dépôts et donc l'exploitation des laitiers.

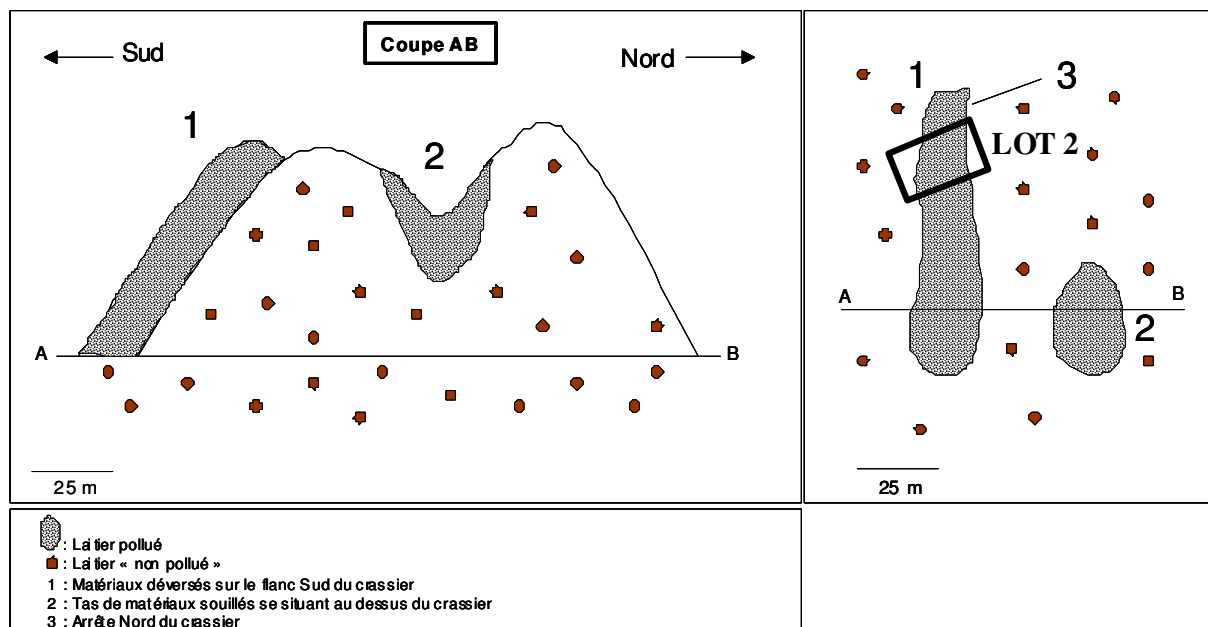


Figure 12 : Schéma du crassier RG en coupe AB et vu de dessus. Localisation du lot 2

Un arrêté mis en place en 1989 impose de nouvelles limites à l'utilisation des crassiers. Les déchets solides ou boueux doivent en effet avoir une siccité d'au moins 20 % et une teneur en hydrocarbures sur produits bruts < 15 % en masse. A partir de janvier 1990, le crassier a donc été aménagé en alvéoles pour recevoir les déchets suivants : les poussières et particules, les boues, les battitures et calamines, les matériaux de démolition et les ordures ménagères.

En 1994, un deuxième arrêté préfectoral a permis une nouvelle limitation des déchets, classés en plusieurs catégories : A (poussières de la chambre de post-combustion, de four, des fines de minerai lorrain), B (boues de traitement des eaux, laitiers, scories, crasses, blancs d'aciérie, briques réfractaires) et C (déblais, gravats, matériaux de démolition, bois, terre, métaux non ferreux, poussières de nettoyage, tubes sous poche). L'exploitation des laitiers s'est vue une nouvelle fois interrompue par la découverte en 1995 d'une nouvelle poche de terres souillées.

En 1997, la SAM a ainsi missionné la société Géostock d'estimer la nature des polluants et le volume de terres souillées pour savoir si l'exploitation des laitiers en tant que granulats était toujours possible.

Les matériaux souillés (4000 tonnes) ont donc été poussés en contrebas du crassier, formant un énorme éboulis le long du front de taille orienté vers l'Ouest (Figure 12.1. matériaux déversés sur le flanc Sud du crassier).

A partir d'observations macroscopiques, les éboulis devant être traités ont été triés en cinq lots principaux par rapport à leur emplacement, puis une observation basée sur des critères : granulométrie, couleur, composants, a permis d'établir une liste sur la constitution de l'ensemble des lots. Le matériau pollué étudié dans cette thèse a été prélevé dans le lot 2, celui-ci étant présent en quantité suffisante pour l'expérimentation envisagée (Figure 13).



Figure 13 : Vue générale de lots du crassier RG (Tirage Géostock)

La composition hétérométrique de ce lot est reprise avec plus de détails dans le Tableau 3. Le faciès prédominant est le laitier aggloméré (claine) ou cristallisé, pouvant être enrobé dans une matrice fine sableuse de couleur foncée (noire à brune). Il y a également des blocs de crasse, des ferrocyanures ferriques et autres déchets. Le refus > 6 mm représente entre 34 et 50 % du volume d'échantillon prélevé.

Après ces observations, des échantillons représentatifs du lot ont été tamisés à 6 mm en vue d'analyses chimiques, dont les résultats sont rassemblés dans le Tableau 4.

Tableau 3 : Nature des différents constituants dans le lot 2 sur le flanc Sud du crassier RG (rapport Géostock, 2000)

Nature des éléments > 6 mm	Nature des éléments < 6 mm
claine agglomérée, cailloutis de claine, laitier cristallisé	claine (laitier aggloméré)
crasse noire, béton , gravillons de crasse, particules goudronneuses	crasse, goudrons
Ferrocyanures ferriques	ferrocyanures (bleu de Prusse)
galets d'alluvions	
agglomérats d'argile	
traverses, béton, pneus	
boules d'argiles odorantes morceaux de bois	

Tableau 4 : Analyses chimiques effectuées par Géostock sur le lot 2 tamisé à 6 mm

Eléments analysés	Teneur (mg.kg ⁻¹)
HC totaux	5840
Σ 6 HAP (Fluoran, B(b, k)F, B(a)P, B(g,h,i)P, Indéno) + Naphtalène	3136
BTX (Benzène-Toluène-Xylène)	76
Cyanures	522
Pb	389
Zn	379
Cu	231
Cr total	122

Dans ces laitiers, la forte présence d'hydrocarbures (5840 mg.kg⁻¹) et d'éléments traces, comme le plomb (389 mg.kg⁻¹) ou le zinc (379 mg.kg⁻¹) a ainsi été démontrée (Tableau 4).

En 2000, une deuxième étude effectuée par le bureau d'étude ANTEA a permis de réaliser des analyses plus poussées sur les matériaux déversés sur le versant Sud (Tableau 5).

Les analyses sont comparées à une valeur guide : VCI (Valeurs de Constat d'Impact) qui est une valeur guide française générique, utilisée dans le cadre de la méthode nationale d'évaluation simplifiée des risques, et qui permet de constater l'impact de la pollution d'un milieu, en fonction de son usage. Elle a été utilisée dans le guide méthodologique « Evaluation simplifiée des risques et classification des sites » édité par le BRGM en 2002.

Dans le cas des sols, les Valeurs de Constat d'Impact (VCI) sont développées sur une base méthodologique d'évaluation des risques pour la santé humaine (études génériques). Elles sont définies selon les critères français ou à défaut par des valeurs guides allemandes, hollandaises ou américaines (Soil Sreening Levels). Elles ne sont plus utilisées depuis 2007, mais permettent néanmoins d'apprécier les concentrations présentes dans ce matériau.

Tableau 5 : Teneurs en éléments (mg.kg⁻¹ de MS) établies pour le lot 2 <6 mm par ANTEA (les deux valeurs correspondent à deux prises d'échantillon dans le lot) et Valeurs de Constat d'Impact (VCI) correspondantes

	As	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu
teneurs dans le lot 2 (mg.kg ⁻¹)	114-132	380-452	2	<2	192-214	38-42	124-206
valeurs VCI (mg.kg ⁻¹)	37	625	500	20	130	240	190

	Mo	Ni	Pb	V	Zn	CN totaux	HC totaux
teneurs dans le lot 2 (mg.kg ⁻¹)	8-12	126-222	190-238	152-280	222-354	270-3200	2970-6160
valeurs VCI (mg.kg ⁻¹)	200	140	400	560	9000	50	5000

Les analyses montrent un risque potentiel des dépôts sur le milieu avoisinant, lié à la présence dans les matériaux de composés cyanurés et d'hydrocarbures. Les teneurs en arsenic, chrome, cuivre et nickel sont également supérieures aux Valeurs de Constat d'Impact (VCI) présentées dans le Tableau 5.

D'après le contexte hydrogéologique, l'existence d'un risque de transfert des polluants vers les sols et nappes souterraines a été démontrée. En effet, un aquifère vulnérable est présent sous les dépôts et en lien direct avec les eaux de la rivière Moselle, en bordure de laquelle a été érigé le crassier. Il a donc été décidé de dépolluer ces dépôts par désorption thermique, visant à diminuer les teneurs en polluants organiques.

200 tonnes de matériaux déversés sur le flanc Sud et constituant le lot 2 ont donc été excavées et une partie a subi une désorption thermique. Cette partie de lot 2 « dépolluée » a été ensuite remise en place à côté de la partie polluée, sans qu'elles soient mélangées. C'est dans ces deux parties de lot criblé à 80 mm qu'ont été prélevées des quantités de matériaux, dédiés aux parcelles lysimétriques sur la station expérimentale du GISFI. Ils ont ainsi été disposés en plusieurs tas d'environ un mètre cinquante de haut sur le site d'Homécourt en octobre 2004 (Figure 14) en attendant la mise en place du dispositif expérimental en septembre 2005.



Figure 14 : Tas de matériau de Neuves Maisons sur le site d'Homécourt en octobre 2004, avant la mise en place dans les parcelles

2.1.4 Dispositif expérimental du GISFI

Le dispositif expérimental se présente sous la forme de parcelles lysimétriques, mises en place en juin 2005, sur le site de l'ancienne cokerie d'Homécourt. Il s'agit de 24 cuves en inox de 6 m² et de 60 cm de profondeur (Figure 15). Le fond des cuves lysimétriques est recouvert d'une géomembrane et les percolats sont récupérés dans des bacs propres à chaque parcelle, afin d'être analysés. L'ensemble des percolats non utilisés est alors transféré vers un bassin commun.



Figure 15 : Dispositif expérimental des 24 parcelles du GISFI. A gauche : mise en place du dispositif en juin 2005. A droite : dispositif expérimental opérationnel en septembre 2005

Le matériau a été criblé à 40 mm pour éliminer les éléments les plus grossiers, puis disposé dans les cuves. 6 modalités de 4 répétitions chacune ont été déterminées et disposées aléatoirement (Figure 16).

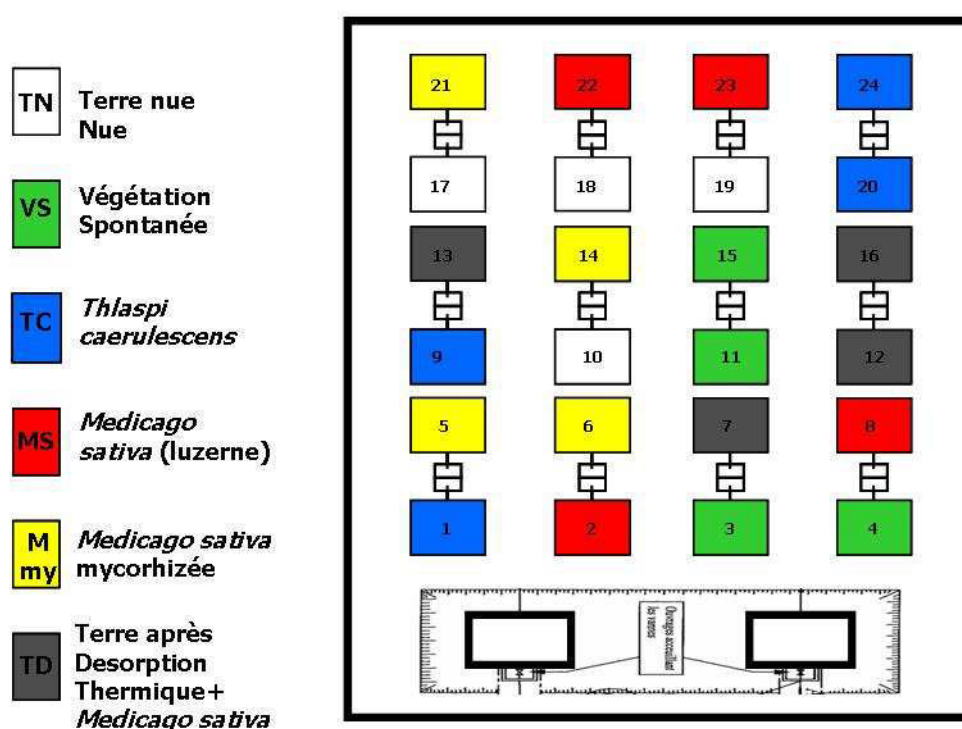


Figure 16 : Répartition des différentes modalités du dispositif expérimental des 24 parcelles

Les modalités d'expérimentation sont les suivantes :

- Terre laissée nue
- Terre laissée en végétation spontanée
- Terre + *Thlaspi caerulescens*
- Terre + *Medicago sativa*

Terre + *Medicago sativa* mycorhizée

Terre après désorption thermique (venant du même lot que celle mise dans les autres parcelles avant désorption) + *Medicago sativa*

La modalité Terre nue nécessite un désherbage régulier à la main. La terre laissée en végétation spontanée n'a jamais été désherbée. Des prélèvements de sol sont prévus deux fois par an. En parallèle, des mesures de la faune, et de la pollution organique et minérale, de l'écotoxicité ainsi que le prélèvement des eaux de percolation et de plantes ont été effectués par les autres laboratoires membres du GISFI.

2.1.5 Echantillonnage

Dans cette étude, nous avons effectué des prélèvements :

- d'une part au niveau du tas de stockage de matériau n'ayant pas subi la désorption thermique,
- d'autre part au niveau des parcelles lysimétriques avec les modalités Terre laissée nue (TN) et Terre laissée en végétation spontanée (VS)

a Au niveau du tas de stockage du matériau

Un premier prélèvement du matériel a été effectué sur **le tas en mai 2005, dénommé T-1** car réalisé avant la mise en place du matériau dans les parcelles. Ce premier prélèvement nous a permis d'ajuster les différents protocoles d'étude et d'analyses aux particularités de ce matériau.

Un deuxième prélèvement a eu lieu en **septembre 2005**, au début de l'expérimentation et correspond ainsi au **T0 collectif** pour tous les laboratoires impliqués dans l'étude du dispositif. Pour ces deux prélèvements, les échantillons ont été collectés grâce à une pelle, à différentes profondeurs du tas, en essayant de déstructurer le moins possible le matériau. Cela nous a permis, au laboratoire, de constituer un échantillon global homogène de 3 kg chacun pour chaque date de prélèvements. L'échantillon a ensuite été tamisé à 2 mm, sans avoir été séché. Les fractions inférieures et supérieures à 2 mm ont été conditionnées en bocaux de verre et stockées au frigo à 4°C.

A T-1 (mai 2005), aucune végétation n'avait été observée sur le tas. Sur les parcelles, on a constaté la présence d'une végétation colonisatrice à T0 (septembre 2005) après la période estivale. L'aire de répartition des plantes a augmenté à T_{8 mois} (mai 2006) et à T_{12 mois} (septembre 2006). Afin d'évaluer l'impact de la végétation sur la dynamique des associations organo-minérales du matériau, nous avons choisi d'étudier l'interface matériau/racine et ainsi prélevé des plantes et leur sol rhizosphérique dans le tas, à T-1. Les 2 plantes choisies sont prélevées et identifiées comme étant des centaurees scabieuses (*Centaurea scabiosa*), l'une étant à fleur et l'autre au stade foliaire. Les plantes sont ensuite gardées au froid en attendant leur conditionnement en vue d'analyses MET.

Le « sol rhizosphérique » correspondant au sol présent dans les 5 cm autour des racines de chaque plante est prélevé (environ 500 g pour les deux plantes) grâce à une petite pelle en prenant soin de prélever le sol sans le déstructurer (Figure 17). Il est mélangé au sol adhérent aux racines qui est récupéré par un brossage léger.

De retour au laboratoire, les deux sols rhizosphériques, constituant un échantillon d'environ 1,2 kg, ont ensuite été tamisés à 2 mm à l'état frais. La fraction inférieure à 2 mm ainsi que le rebus supérieur à 2 mm ont été disposés dans des pots en verre fermés hermétiquement et stockés dans une chambre froide à 4 °C.



Figure 17 : Prélèvements des plantes et de leur sol rhizosphérique au niveau du tas à T-1

b Au niveau des parcelles lysimétriques TN et VS

Des prélèvements sur les 4 parcelles de chacune des deux modalités : parcelles TN (Terre Nue) et VS (Terres à Végétation spontanée) ont été effectués.

Ces parcelles ont ainsi été échantillonnées:

En Septembre 2005 (T₀)

En mai 2006 (T_{8mois})

En septembre 2006 (T_{12mois})

En mai 2007 (T_{20mois})

En septembre 2007 (T_{24mois})

Pour tous les prélèvements, nous avons pris soin d'éviter les effets de bords (Figure 18). A T₀, T_{8mois} et T_{12mois}, les échantillons du matériau ont été prélevés selon le schéma suivant (Figure 18.1). Six échantillons par parcelle ont été prélevés sur les 10-15 premiers centimètres. A partir de T_{20mois}, l'échantillonnage a été effectué sous un schéma différent (Figure 18.2), les parcelles commençant à être marquées par les précédents prélèvements.

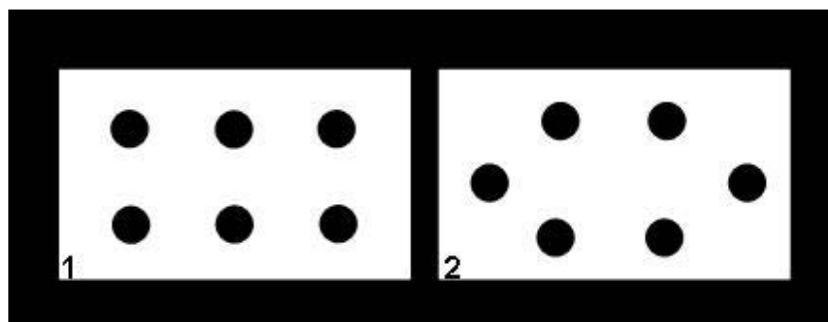


Figure 18 : Schémas de prélèvement dans les parcelles. 1 : T₀, T_{8mois} et T_{12mois}. 2 : T_{20 mois} et T_{24 mois}.

Dans les parcelles à végétation spontanée, l'échantillonnage a été réalisé à l'endroit où les plantes ont été prélevées (pour des analyses floristiques effectuées par d'autres laboratoires) pour éviter de trop perturber le sol. Après le prélèvement, le matériau frais a été tamisé à 2 mm, en passant les doigts sur le tamis pour forcer le passage des agrégats < 2 mm. La partie supérieure à 2 mm constitue le refus qui a été évalué. Les 6 répétitions < 2 mm ont été regroupées, constituant pour chaque modalité un échantillon moyen, lequel a ensuite été conditionné en bocaux de verre et stocké au frigo à 4°C.

Pourquoi fractionnement inférieur à 2 mm, pourquoi ce fractionnement

Pkoi 2 plantes et pas 3 4

2.1.6 Récapitulatif des différents prélèvements

Dans le Tableau 6 sont présentés tous les prélèvements qui ont été effectués.

Tableau 6 : Récapitulatif des différents prélèvements effectués sur les tas de stockage (sol et sol rhizosphérique SR) et les parcelles VS et TN du dispositif expérimental

	Tas de stockage			Parcelles lysimétriques	
	Sol	Sol R	Plantes	VS	TN
T-1	X				
T0	X	X	X	X	X
T 8 mois				X	X
T 12 mois				X	X
T 20 mois				X	X
T 24 mois				X	X

3 Méthodes

3.1 Détermination de l'humidité

L'humidité des échantillons est mesurée selon la norme NF ISO 11465. Ainsi, 5 g d'échantillon <2 mm, pesés à 0,1 mg près, sont mis à sécher dans une étuve à 105°C pendant 24 h au sein de creusets métalliques. La pesée des échantillons secs permet de déterminer l'humidité initiale des échantillons, donnée comme la moyenne ($\pm$ écart type) établie sur 5 répétitions.

3.2 Détermination de la texture

La texture (5 fractions) a été déterminée selon la norme ISO 11259 selon laquelle on détruit la matière organique avant le fractionnement, par le laboratoire d'analyses des sols d'Arras. Les résultats sont exprimés comme la moyenne de 3 échantillons.

3.3 Protocoles des fractionnements granulodensimétriques

Le fractionnement granulodensimétrique utilisé permet :

- o De conserver les matières organiques contenues dans les différentes fractions granulodensimétriques car, contrairement au protocole utilisé pour la texture on n'utilise aucun prétraitement à l'H₂O₂. Les ciments inter-agrégats sont également conservés. On utilise différentes forces de dispersion dues à l'eau, aux résines, aux ultrasons, pour préciser la stabilité des associations organo-minérales en comparant les différentes distributions pondérales obtenues.
- o D'obtenir la distribution pondérale de 5 classes granulo-densimétriques d'associations organo minérales : 200-2000 μ m, 50-200 μ m, 20-50 μ m, 2-20 μ m et < 2 μ m. La stabilité de ces associations organo-minérales est définie selon la force de dispersion utilisée dans le mode de fractionnement (à l'eau, aux résines, ou aux ultrasons).
- o D'obtenir des quantités suffisantes des différentes fractions en vue de leurs observations et analyses.

3.3.1 Fractionnement granulodensimétrique à l'eau

Lors de la première phase du protocole (Figure 19), 30 g d'échantillon frais tamisé à 2 mm sont pesés à 1 mg près et introduits dans des béciers en plastique d'une contenance de 1 litre. 200 ml d'eau distillée sont rajoutés et les suspensions sont mises en agitation rotative pendant 1 heure (19 tours/min) (Rouiller, 1972, Feller, 1991). Ensuite, la suspension est passée sur deux tamis de mailles 50 μ m et 200 μ m superposés. Ce tamisage manuel humide à l'eau distillée consiste à effectuer pendant 3 minutes un mouvement rotatif régulier, ce qui permet de séparer les fractions grossières 200-2000 μ m et 50-200 μ m, sans forcer le passage à travers les mailles du tamis. La fraction 200-2000 μ m est récupérée dans un cristalliseur en verre en rinçant le tamis de 200 μ m à l'eau distillée et est mise à sécher à l'étuve à 50 °C pendant 4 jours. La fraction 50-200 μ m est récupérée de façon

semblable. Les pourcentages des fractions grossières sont ainsi obtenus, en prenant en compte la masse de la prise d'essai réelle ainsi que l'humidité de l'échantillon. L'eau de rinçage et la suspension $<50 \mu\text{m}$ sont récupérées dans des pots de centrifugation de 1 litre en téflon (afin d'éviter les transferts de polluants sur le contenant) et le niveau d'eau est homogénéisé entre les pots correspondant aux différentes répétitions.

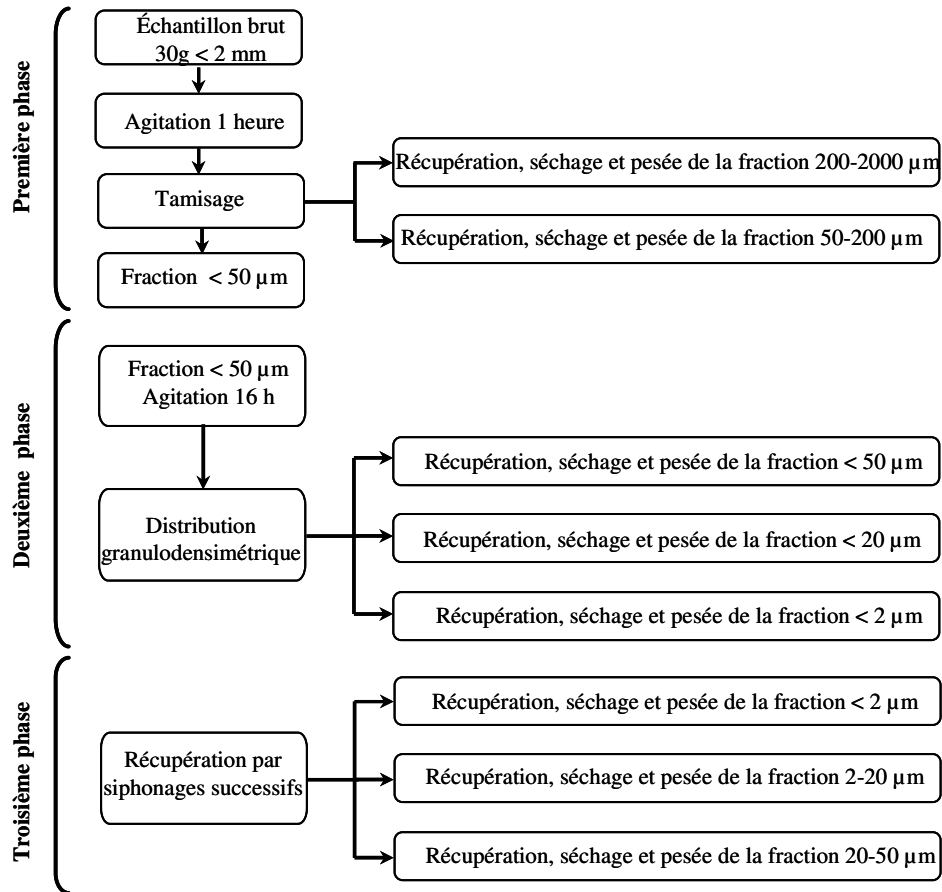


Figure 19 : Protocole de fractionnement granulodensimétrique à l'eau

La deuxième phase (Figure 19) consiste à mettre les pots contenant la fraction $<50 \mu\text{m}$ en agitation rotative (19 tours par min) pendant 16 heures. Cette suspension est ensuite directement versée dans des allonges complétées à 1 litre avec de l'eau distillée. Le fractionnement granulodensimétrique par sédimentation de la fraction $<50 \mu\text{m}$ est réalisé selon la méthode de la pipette de Robinson. L'analyse par sédimentation est basée sur la **loi de Stokes** (Rouiller, 1972, Feller, 1991, Clément 1998) : la vitesse de chute d'une particule sphérique, tombant librement dans un fluide est proportionnelle au carré de son rayon et à sa densité. Cette vitesse est aussi en relation avec la viscosité de l'eau et sa température. La comparaison avec les abaques (Norme AFNOR NF X11-681) nous permet, dans un premier temps de déterminer, en fonction de la température de l'eau dans l'allonge et à une profondeur de 10 cm, les temps de prélèvements des particules et associations organo-minérales correspondant aux différentes fractions granulo-densimétriques de taille 20-50 μm , 2-20 μm et 0-2 μm .

Les allonges sont agitées pendant 1 minute afin d'homogénéiser la suspension puis les différents prélèvements sont effectués aux temps définis pour une température constante.

La plupart des distributions granulodensimétriques a ainsi été effectuée à 10 cm de profondeur et à une température de l'eau de 21 °C, ce qui correspond à 3 temps de prélèvements :

- o t1 : 38 secondes pour la fraction <50 µm
- o t2 : 4 minutes et 34 secondes pour la fraction <20 µm
- o t3 : 16 heures, 28 minutes et 53 secondes pour la fraction <2 µm.

Au temps t1, on place l'extrémité de la pipette à 10 cm de profondeur à partir de la surface de l'eau dans l'allonge et on prélève 25,2 ml de fraction <50 µm que l'on récupère dans un cristalliseur en verre. On recommence la même opération au temps t2 et t3 respectivement pour les fractions <20 µm et <2 µm. Les trois fractions récupérées dans un cristalliseur sont ensuite séchées à 50°C pendant trois jours, puis pesées jusqu'à stabilisation du poids sec. On obtient donc 3 masses A, B, C correspondant respectivement aux trois masses des fractions 0-2 µm, 0-20 µm et 0-50 µm. Les pourcentages des cinq fractions granulodensimétriques sont obtenus par calcul et prennent en compte le pourcentage d'humidité (prise d'essai réelle), le volume prélevé (25,2 ml) ainsi que le volume d'eau dans l'allonge (1000 ml).

Soit A, B et C les masses pondérales respectives des fractions 0-2 µm, <20 µm et <50 µm. Le pourcentage d'associations pondérales <2 µm (A) est calculé selon la formule suivante :

$$\% A = \frac{\text{Masse A (g)} * 100}{\text{Prise d'essai réelle (g)} * 1000/25,2}$$

Le pourcentage pondéral des associations organo-minérales 2-20 µm (B) est calculé en prenant en compte la quantité de fraction 0-2 µm (masse A) également prélevée à t2. On obtient ainsi la formule suivante :

$$\% B = \frac{(\text{masse B (g)} - \text{masse A (g)}) * 100}{\text{Prise d'essai réelle (g)} * 1000/25,2}$$

Le pourcentage pondéral des associations organo-minérales 20-50 µm (C) est calculé en prenant en compte la quantité de fraction 2-20 µm et 0-2 µm (masse B) également prélevée à t1. On obtient ainsi la formule suivante :

$$\% C = \frac{(\text{masse C (g)} - \text{masse B (g)}) * 100}{\text{Prise d'essai réelle (g)} * 1000/25,2}$$

Les pourcentages obtenus sont ensuite ajustés à 100 % et exprimés sous forme de moyennes ($\pm$ écart types) calculées pour 6 répétitions.

La troisième phase du protocole consiste à récupérer les fractions 0-2 μm , 2-20 μm et 20-50 μm par siphonages successifs (Figure 19) afin d'en obtenir des quantités suffisantes pour effectuer les analyses.

Après avoir recueilli la fraction 0-2 μm des allonges, le niveau d'eau est réajusté à 1 litre avec de l'eau distillée. Puis, le contenu des allonges est remis en suspension par retournements pendant une minute. Les différentes tailles de fraction sont ensuite prélevées, mais cette fois-ci à 20 cm de profondeur. Les temps sont donc réajustés par rapport au prélèvement à 10 cm.

La température de l'eau des allonges a été mesurée à 21 °C avant de prélever la fraction 0-2 μm après 15 heures et 36 minutes. Au bout de 24 h, la séquence est répétée, c'est-à-dire réajustement du niveau de l'eau, remise en suspension 1 minute et prélèvement. Cette opération est renouvelée ainsi jusqu'à épuisement de la suspension 0-2 μm (2 siphonages en général).

Ces mêmes opérations sont ensuite réalisées pour récupérer la fraction 2-20 μm . Pour cette fraction, l'opération est renouvelée 3 fois, le temps de prélèvement étant désormais de 9 minutes et 21 secondes. Finalement, la fraction restant dans l'allonge correspond à la fraction 20-50 μm .

Cette fraction ainsi que les différentes fractions obtenues par les siphonages sont récupérées, séchées à 50 °C pendant 4 jours, rassemblées pour chaque fraction et conditionnées dans des tubes en verre en attendant d'être analysées. Au total, 6 répétitions sont ainsi effectuées pour chaque échantillon.

3.3.2 Fractionnement granulodensimétrique à l'eau avec prétraitement aux résines

Dans ce protocole, la force de dispersion supplémentaire correspond à l'utilisation de résines sodiques. Ces résines sont utilisées comme agent dispersant avant l'analyse physique d'un sol (Edwards et Bremner, 1967). On considère en effet que la mise en contact direct plus ou moins prolongée d'échantillon avec des résines saturées Na^+ , notées R-Na, permet d'éliminer par échange stœchiométrique les ions métalliques mono, bi ou trivalents qui saturent la capacité d'échange des particules. Cela augmente l'effet dispersif sur les fractions fines, notamment les argiles. Ces résines peuvent également avoir un rôle sur la solubilisation des ciments (Churchman et al., 1997). Leur emploi est recommandé pour les sols riches en sesquioxides de fer et d'aluminium tels que les Oxisols (Rouiller et al., 1972 ; Bartoli et al., 1991) mais également pour les sols gypseux (Rouiller et al., 1972).

Nous avons procédé à deux protocoles expérimentaux :

- o Pour le premier, nous procédons à la première phase du fractionnement granulodensimétrique à l'eau, puis, avant la deuxième phase, nous ajoutons à la **fraction < 50 μm** , 50 ml de résines Na^+ de type Amberlite calibrée à 200 μm . Il est indispensable que les volumes finaux entre les deux modalités soient équivalents avant la mise en agitation rotative pendant 16 heures. Puis, avant la mise en allonge, les résines sont récupérées en tamisant la suspension à 200 μm . Les fractions sont ensuite prélevées comme décrit précédemment. Lors de

cette expérimentation, 6 répétitions ont été effectuées pour chacun des deux fractionnements (à l'eau et aux résines) en parallèle. Ceci nous a permis de comparer les pourcentages pondéraux obtenus entre un fractionnement granulodensimétrique à l'eau, et un fractionnement intégrant des résines sodiques.

o Le second protocole consiste à rajouter les résines à la fraction $< 200 \mu\text{m}$ après avoir effectué le tamisage humide de la fraction 200-2000 μm . Puis, ce mélange contenant la fraction $< 200 \mu\text{m}$ et les résines est agité pendant 16 heures. Avant la mise en allonge, un tamisage à 200 μm permet de récupérer les résines. Ensuite, comme dans le protocole précédemment décrit, la fraction 50-200 μm est récupérée après tamisage humide à 50 μm et la fraction $< 50 \mu\text{m}$ est soumise à la sédimentation en allonges. Ce protocole permet de préciser les forces de liaisons des associations organo-minérales, en particulier de la fraction 50-200 μm , comparativement à celles évaluées dans les protocoles précédents.

3.3.3 Fractionnement granulodensimétrique à l'eau avec prétraitement aux ultrasons

Les ultrasons sont une autre force de dispersion qui a été testée au cours de ce travail. North (1976) a démontré que l'application d'ultrasons pouvait permettre la mesure de la stabilité structurale. En effet, une fois le dispositif aux ultrasons calibré, on peut appliquer une énergie connue et mesurer le taux de dispersion, déterminant ainsi la capacité du sol à résister à ces forces de désagrégation. L'effet dispersif des ultrasons est dû à la formation de microbulles. La compression engendrée par la formation de ces bulles génère des vagues de pressions. Ces microbulles finissent par s'écraser (phénomène de cavitation) (Newman et al., 1997). Cela provoque des microjets pouvant provoquer une dispersion inter-particulaire ainsi qu'une érosion et donc une diminution de la taille des particules.

A faible énergie, les ultrasons sont utilisés dans les sols naturels pour étudier la distribution du carbone organique au sein des agrégats (Tisdall and Oades, 1980). Une énergie de 170 J.g⁻¹ permet ainsi de séparer les différentes tailles d'associations organo-minérales et de désagréger les macro-agrégats $> 250 \mu\text{m}$ en micro-agrégats, sans détruire la matière organique. On se retrouve ainsi dans des conditions de désagrégation due aux facteurs environnementaux (gouttes de pluie, labourage...) (Stemmer et al, 1997). Pour les sols naturels, Tisdall et Oades (1982) ont montré que les micro-agrégats sont difficilement dispersables et donc plus résistants à l'application d'ultrasons.

D'autres auteurs ont appliqué des intensités plus importantes pour caractériser la matière organique dans les agrégats des sols agricoles : 5500 J. g⁻¹ (Schulten, 1993) et 9000 J. g⁻¹ (Christensen, 1986). Ainsi, plus l'énergie ultrasonique appliquée à un sol naturel augmente, plus des associations organo-minérales fines, donc plus résistantes peuvent être détruites.

A très forte énergie, 720 000 J.g⁻¹, les ultrasons sont également utilisés pour extraire, à l'aide d'un solvant, les HAP dans un sol contaminé (Sun et al., 1998).

Pour cette étude, deux dispositifs disponibles au laboratoire ont été comparés : la cuve et la sonde à ultrasons.

a Dispositif de la cuve à ultrasons

Un test préliminaire a été nécessaire à l'établissement d'un protocole de fractionnement efficace, étant donné la particularité du matériau étudié. La première manipulation a été réalisée en laissant l'échantillon sous l'effet des ultrasons dans une cuve à ultrasons pendant 2 h (soit 14400 J.g^{-1} pour 90 g de sol à 80 W) (Figure 20). Malgré la force appliquée, seule une légère tendance à la désagrégation des fractions grossières a pu être observée. On a donc décidé d'augmenter le temps de contact entre les ultrasons et les échantillons.



Figure 20 : dispositif expérimental de la cuve à ultrasons

Pour cela, 6 béchers de 200 ml contenant chacun 30 g de matériel frais et 150 ml d'eau déminéralisée sont maintenus dans l'eau de la cuve grâce à une plaque en polystyrène posée sur le dessus de la cuve (Figure 20). Les ultrasons ont été délivrés pendant 5h30 et à une puissance de 180 W (puissance de la cuve) ce qui correspond à $19\,800 \text{ J.g}^{-1}$ d'échantillon frais. Toutes les heures, les échantillons sont agités manuellement pour minimiser l'agglomération du matériel au fond du bécher. A la fin de l'expérimentation, la température de l'eau dans les cristallisoirs est d'environ 50°C , soit une augmentation de 30°C . Les échantillons sont finalement récupérés et soumis à un fractionnement granulodensimétrique à l'eau comme décrit précédemment.

b Dispositif utilisant la sonde à ultrasons

La sonde diffuse des ultrasons grâce à un faisceau dirigé verticalement, dans l'axe de sa tige (Figure 21). Sous l'effet des ultrasons, la température de l'eau de l'échantillon augmente rapidement, c'est pourquoi le temps d'utilisation est limité. L'utilisation de cette méthode permet une réduction du temps de contact entre l'échantillon

et les ultrasons et donc une diminution du temps d'expérimentation. Elle permet également une meilleure répartition des ondes, la tige étant directement en contact avec l'échantillon.



Figure 21 : dispositif expérimental de la sonde à ultrasons

Pour nos expérimentations, nous avons délivré une puissance de 30,9 W pendant 8 minutes, ce qui correspond à une énergie de 494 joules par gramme d'échantillon frais.

Pour cela, 6 flacons sérums de 250 ml et contenant chacun 30 g de matériel frais sont complétés par 150 ml d'eau déminéralisée. La sonde est mise en place dans les flacons, un par un (Figure 21). Il est important de s'assurer que la partie inférieure de la tige se situe à 1 cm du fond du flacon. Lors de l'expérimentation, il faut également agiter manuellement le flacon afin que toutes les particules de l'échantillon soient soumises au faisceau, celles-ci ayant tendance à s'agglomérer sous l'effet du traitement. A la fin de l'expérimentation, la température de l'eau dans les flacons est de 40 °C, soit une augmentation d'environ 20°C, due à l'utilisation des ultrasons.

Les échantillons sont ensuite directement récupérés pour être disposés dans les allonges d'un litre afin de procéder à un fractionnement granulodensimétrique à l'eau.

Pour les deux protocoles, l'augmentation de la température est à prendre en compte, car nous n'avons pas rajouté de glace, cet ajout étant impossible dans le dispositif cuve.

3.3.4 Analyses statistiques

Les fractionnements sont réalisés à raison de 6 répétitions. Une analyse statistique ANOVA a été effectuée sur les répartitions granulodensimétriques avec le logiciel R (Version 2.9, R Foundation) pour comparer l'effet sol et l'effet granulométrie en fonction des différentes modalités. Le test de Shapiro-Wilk a été utilisé pour tester la normalité des répartitions. Les données n'étant pas distribuées normalement (seuil de probabilité de 3,871e-11),

j'ai réalisé le test non paramétrique de Kruskal-Wallis . Enfin, le test Pairwise à été utilisé pour comparer les pourcentages des fractions deux à deux.

4 Caractérisation morphologique et analytique des particules minérales ou organiques et des associations organo-minérales

4.1 Observations à l'échelle photonique

Les fractions grossières (200–2000 μm et 50–200 μm) séchées mais non broyées ont été observées grâce à un stéréomicroscope (LEICA MZFLIII). Ces observations permettent de trier les particules en fonction de leur taille, leur couleur ou leur nature, et ainsi de définir différentes classes de particules. Un comptage des particules de chacune des classes est alors réalisé : pour la fraction grossière 200-2000 μm , nous avons observé 10 aires indépendantes de 1 cm^2 à un grandissement de 8. Pour la fraction 50-200 μm , nous avons observé 15 aires de 1 mm^2 avec un grandissement de 80. Les résultats sont ensuite exprimés en pourcentage (moyenne $\pm$ écart type) de particules observées dans chaque classe comparativement à la totalité des particules de la fraction considérée.

Les particules ainsi définies sont ensuite isolées et prélevées sous la loupe afin de les analyser en MEB.

4.2 Observations et analyses au Microscope Electronique à Balayage (MEB) des fractions 200-2000 μm , 50-200 μm , 20-50 μm et 2-20 μm

Les particules des fractions 200-2000 μm et 50-200 μm prélevées à l'échelle photonique ainsi que les fractions 20-50 μm et 2-20 μm sèches sont récupérées et scotchées sur un support rond d'1 cm^2 destiné à être introduit dans le MEB, puis recouvertes d'une fine couche de carbone. Elles sont ensuite analysées grâce à un microscope électronique à balayage (MEB S2500, Hitachi) où ? couplé à la spectrométrie de dispersion d'énergie (EDS, NORAN Vantage). Les fractions 20-50 μm et 2-20 μm ont également été observées et analysées au MEB, sans qu'il y ait eu de tri de particules au préalable.

4.3 Analyses au Microscope Electronique à Transmission

4.3.1 Fraction stable à l'eau 0-2 μm

Entre 1 et 2 mg de la fraction 0-2 μm séchée sont mis en suspension dans 15 ml d'eau. Une goutte de cette suspension est alors déposée sur une grille nickel recouverte d'un film de carbone destinée à être introduite dans le MET. Après séchage de la goutte, les particules retenues sur la grille peuvent être analysées. Les analyses sont réalisées à l'aide d'un microscope électronique à transmission (CM20, Philips) (120 kV) équipé d'un spectromètre EDX (Edax System) permettant une analyse élémentaire (UHP Nancy).

4.3.2 Echantillons prélevés au niveau des racines et de la rhizosphère de plantes colonisatrices du tas de stockage

Les tronçons racinaires isolés sur les plantes prélevées au niveau du tas sont enrobés dans de la gélose à 2 % afin de conserver les associations organo-minérales à cette interface racine / sol adhérent (Villemin and Toutain, 1987). Ils sont ensuite fixés dans une solution de tétroxyde d'osmium à 2 % (poids, volume) dans du tampon cacodylate (pH 7) pendant une heure, puis déshydratés dans des bains d'acétone de concentration croissante, et enfin inclus dans une résine Epoxy (Epon 812). Après polymérisation, des coupes ultrafines (80-100 nm) sont réalisées à l'aide d'un ultramicrotome (Leica UltracutS). Ces coupes sont ensuite contrastées à l'acétate d'uranyle (Valentine, 1961) et citrate de plomb (Reynolds, 1963) en vue de leur observation. Les analyses EDX sont effectuées sur des coupes non contrastées. Les observations et analyses sont réalisées au LSE à l'aide d'un MET Jeol JEM EX II (80 kV), équipé d'un spectromètre EDX (Brückler System, Quantax).

5 Les analyses élémentaires

Avant de procéder aux analyses, le matériel total ainsi que les fractions 200-2000 µm et 50-200 µm sont broyés dans un broyeur en agate (Retsch, Allemagne) pendant 5 minutes. Leur granulométrie inférieure à 250 µm a été vérifiée par tamisage.

5.1 Analyse totale

Les analyses de 54 éléments (majeurs et traces mineurs) ainsi que les teneurs en soufre ont été effectuées au SARM (Service d'Analyses des Roches et des Minéraux) à Vandoeuvre les Nancy.

Ainsi, 300 mg de chaque échantillon ont subi une fusion au métaborate de lithium et une mise en solution acide.

Les éléments majeurs (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P et Ti) ont été analysés grâce à un spectromètre d'émission (ICP-AES, Jobin-Yvon JY 70).

Les éléments traces mineurs (As, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, In, La, Lu, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sb, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn et Zr) ont été analysés grâce à un spectromètre de masse (ICP-MS, Perkin Elmer 5000).

Les étalons sont des standards géochimiques ayant subi le même traitement que les échantillons.

Pour le soufre total (sulfures et sulfates), l'échantillon a été calciné sous oxygène à 1 400 °C, puis analysé par absorption infrarouge (appareil LECO SC144).

5.2 Détermination du carbone et de l'azote organiques

Une quantité définie (entre 15 et 30 mg) d'échantillon a été introduit dans des capsules en étain pour les analyses de carbone et d'azote organiques qui ont été effectuées grâce à un analyseur CHN (Flash EA 1112 Series, Thermofinnigan) au LAE (Laboratoire Agronomie et Environnement, Nancy). Le standard utilisé est de

l'atropine, qui contient 75 g/kg de C et 2,8 g/kg de N, correspondant à un C/N de 25. Deux répétitions ont été effectuées pour chaque échantillon. Les résultats sont exprimés en % de carbone ou d'azote pour chaque quantité d'échantillon.

5.3 Analyses des teneurs en HAP

5.3.1 Conditions d'extraction des échantillons solides

Les extractions ont été effectuées au LSE grâce à un extracteur Dionex ASE 200 (Accelerated Solvent Extractor). Pour éviter tout risque de colmatage et augmenter l'homogénéité de la prise d'essai, on a mélangé 0,1 g de sable de Fontainebleau (préalablement calciné) à chaque prise d'échantillon comprise entre 0,1 et 0,4 g dans les cellules d'analyses ASE en acier. L'extraction se fait à 120 °C et à 115 bars, en injectant un mélange de 50 % de dichlorométhane et 50 % d'acétone dans les cellules pendant 5 min, l'extraction durant en tout 15 min, temps de chauffage de cellule et temps de purge à l'azote compris. Les extraits ainsi obtenus sont transférés dans des vials d'analyses en verre et sont concentrés dans l'acétonitrile grâce au turbopap qui permet d'évaporer une partie du dichlorométhane. Puis les échantillons sont repris dans 2 ml d'acétonitrile. Une seconde phase d'évaporation, plus rapide, est effectuée afin de finir d'évaporer le dichlorométhane restant. Cela permet de concentrer l'extrait dans environ 2 ml d'acétonitrile pour pouvoir effectuer les analyses. Les extraits concentrés sont ensuite filtrés et stockés à -6°C jusqu'à l'analyse. Il est important de noter ici que la quantité d'HAP extraite par cette méthode ne donne pas forcément la quantité totale d'HAP présents dans ce matériau, mais bien la quantité d'HAP extractibles par cette méthode.

5.3.2 Conditions d'analyses des 16 HAP EPA

Les échantillons ont été analysés par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) à l'aide d'un chromatographe équipé d'un détecteur UV à barrette de diodes (Varian 9065 polychrom) et d'un détecteur de radioactivité (flo-one beta, Packard). Les composants ont été élués sur une colonne Waters Novapack RP-18 grâce à un mélange variable eau ultrapure/acétonitrile avec un débit de 0,8 ml min⁻¹.

L'augmentation de la fraction organique de l'éluant permet de favoriser le décrochement des composés les plus lourds lors du passage de l'échantillon sur la colonne.

Les étalons de 5, 10, 50 et 100 ppm des 16 HAP ont été préparés dans l'acétonitrile, grâce à une solution étalon concentrée à 10 mg.l⁻¹ pour chacun des 16 HAP. 20 µl de chaque solution étalon sont injectés en début d'analyse et des témoins d'acétonitrile sont placés tous les 10 échantillons. Les temps de rétention et les longueurs d'onde des 16 HAP US-EPA sont donnés dans le Tableau 7 :

Tableau 7 : Temps de rétention et longueur d'onde de détection des 16 HAP (détection UV) avec la méthode utilisée. Abréviations de chacune des molécules de HAP entre parenthèses

HAP	Nombre de cycles	Longueur d'onde de détection (nm)	Temps de rétention (min)
Naphtalène (Naph.)	2	224	4,047
Acénaphthylène (Acy.)	3	224	4,826
Fluorène (Fluo.)	3	254	4,545
Acénaphthène (Ace.)	3	224	4,826
Phénanthrène (Phe.)	3	254	5,348
Anthracène (Anth.)	3	254	5,950
Fluoranthène (Fluora.)	4	224	6,482
Pyrène (Pyr.)	4	224	7,292
Benzo(a)anthracène (B(a)A.)	4	224	10,620
Chrysène (Chrys.)	4	254	14,043
Benzo(b)fluoranthène (B(b)F.)	5	254	18,455
Benzo(k)fluoranthène (B(k)F.)	5	254	20,313
Benzo(a)pyrène (B(a)P.)	5	254	21,623
Dibenzo(a)anthracène (D(ah)A.)	5	266	22,664
Indéno(1,2,3,c,d)pyrène (I.(1,2,3)P.)	6	254	27,888
Benzo(ghi)pérylène (B(ghi)P.)	6	287	27,743

5.4 Analyses des teneurs en métaux

Les extractions des métaux ont été faites au LSE par solubilisation par attaque acide et minéralisation à chaud au four à micro-ondes (Mars 5, CEM corporation).

Pour chaque modalité, une aliquote de 0,2 g ($\pm$ 1 mg) d'échantillon sec et broyé à une granulométrie inférieure à 250 μ m, est introduit dans un creuset en téflon®. Ensuite, l'échantillon reçoit 0,5 ml d'eau désionisée ultra pure, d'une résistivité supérieure à 18,2 Mohms, 8 ml d'acide nitrique concentré (15,8 mol.L⁻¹) et 2 ml de peroxyde d'hydrogène de qualité analytique à 30 % (110 vol). Les creusets sont ensuite disposés dans le four à micro-ondes. La méthode utilisée est le programme « Mineralisa Sol-HP500 », la température est mesurée grâce à une sonde EST-500 et la pression par une sonde ESP-1500 Plus.

La première étape de ce programme consiste en une montée de température à 180 °C en 15 minutes, puis un maintien à cette température pendant 30 minutes. La pression maximale est fixée à 350 psi par sécurité, pour une puissance de 100 %. Vient ensuite une phase de diminution de la température et de la pression pendant 15

min. A la fin de la minéralisation, le contenu de chaque réacteur est filtré sur un filtre sans cendre (Whatman, filtration moyenne) placé dans l'entonnoir du support et le filtrat est récupéré dans une fiole jaugée de 25 ml complétée ensuite avec de l'eau ultrapure.

Le contenu des fioles est ensuite récupéré dans un flacon et stocké au frigo en attendant les analyses à l'ICP.

Les analyses par ICP-AES ont été effectuées au LSE (appareil Jobin Yvon, modèle Ultrace avec torche radiale et détecteur séquentiel entre 170 et 700 nm).

La méthode utilisée nous permet de déterminer les teneurs en métaux des échantillons : les éléments Al, Fe, Mn Si sont dosés avec une gamme étalon de 100 pb-10 ppm pour chaque élément. Les éléments suivants sont dosés avec des gammes étalons différentes selon l'élément : une gamme allant de 5 à 50 ppm pour Zn, de 0,05 à 5 ppm pour Cu, de 2 à 20 ppm pour Cr et de 1 à 10 ppm pour Pb.

6 Récapitulatif des analyses effectuées sur les différents échantillons

Comme toutes les caractérisations n'ont pas été réalisées sur l'ensemble des échantillons prélevés, le Tableau 8 récapitule les analyses effectuées sur les parcelles d'Homécourt pour les différents chapitres proposés. Les analyses totales sur les échantillons totaux ont été effectuées pour chaque prélèvement et pour chacune des modalités.

Tableau 8 : Récapitulatif des analyses effectuées concernant le matériel pollué de Neuves Maisons

		répartition granulodensimétrique				Observations			Analyses			
		Texture	eau	Résines		ultrasons	loupe binoculaire	MEB	MET	C et N	HAP	métaux
				< 200µm	< 50µm					org		
Chapitre III												
T-1	Tas	X	X				X	X	X	X	X	X
Chapitre IV												
T-1	Tas	X	X	X	X							
T0	Tas		X		X		X		X	X	X	X
T 12 mois	Parcelles VS	X	X			X		X		X	X	
Chapitre V												
T0	Parcelles TN		X							X	X	X
T 8 mois	Parcelles TN		X							X	X	X
T 12 mois	Parcelles TN		X							X	X	X
T 20 mois	Parcelles TN		X									
T 24 mois	Parcelles TN		X									
Chapitre VI												
	Tas SR		X							X	X	X
	Plantes		X						X	X	X	X
T0	Parcelles VS		X							X	X	X
	Parcelles TN		X							X	X	X
T 8 mois	Parcelles VS		X							X	X	X

Processus d'agrégation dans un technosol :
contribution des constituants anthropiques (oxydes de fer, laitiers, HAP, ETM) à la formation des associations organo-minérales

T 12 mois	Parcelles	X							X	X	X
	TN										
	Parcelles	X							X	X	X
	VS										
T 20 mois	Parcelles	X							X	X	X
	TN										
	Parcelles	X									
	VS										
T 24 mois	Parcelles	X									
	TN										
	Parcelles	X									
	VS										
	Parcelles	X									
	TN										

Chapitre 3 : Constituants minéraux, organiques et organo-minéraux du matériau

Dans ce troisième chapitre, nous présentons les résultats concernant la caractérisation minérale et organique du matériau initial de Neuves Maisons, prélevé en mai 2005 (T-1) dans le tas de stockage sur la station expérimentale d'Homécourt. Les résultats présentés ici sont basés sur l'analyse qualitative et quantitative du matériau et de ses associations organo-minérales obtenues après fractionnements granulodensimétriques faisant intervenir l'eau comme force de dispersion et concernent :

- La détermination de la répartition pondérale des particules et des associations organo-minérales stables à l'eau en fonction de leur granulo-densimétrie.
- La caractérisation des différents constituants au sein de chaque fraction et en particulier la localisation des polluants organiques (HAP) et minéraux (ETM).
- La description de l'agrégation dans ce matériau initial dans le but de préciser la localisation des éléments.

L'analogie avec le processus d'agrégation dans les sols nous permettra de déterminer l'impact des processus industriels dans l'agrégation initiale de ce matériau.

1 Caractéristiques générales du matériau de Neuves Maisons

1.1 Observation générale du tas de stockage

A T-1 (mai 2005), environ 200 tonnes de matériaux issus du crassier de Neuves Maisons, tamisées à 8 cm, sont stockées en plusieurs tas, sur lesquels, à cette période ne pousse aucune végétation (Figure 22.1). Le matériau est hétérométrique, de couleur marron – noir et dégage une forte odeur de goudron.

Les éléments constitutifs sont isolés ou agglomérés entre eux (Figure 22.2) et sont de tailles variant de quelques millimètres à plusieurs centimètres :

- des galets et graviers siliceux, arrondis ou légèrement émoussés provenant des alluvions de la Moselle (Figure 22.2)
- des sous-produits gris foncé à noir de type scories ou laitiers (Figure 22.3 *), plus ou moins agglomérés entre eux ou avec d'autres particules, issus des hauts fourneaux ou du four électrique
- des constituants résiduels de couleur bleu et rouille, de la couleur des cyanures et oxydes de fer (Ferrocyanures), pouvant être issus des procédés industriels de la cokerie (Figure 22.3 et 1.4) et également appelés « matières épurantes » usagées.
- mais aussi quelques morceaux de bois de forme allongée (Figure 22.3), émanant des divers déchets déversés sur le tas lors de son stockage sur le site de Neuves-Maisons



Figure 22 : Photos du matériel initial de Neuves Maisons à T-1. (1.1) Observation générale des tas, (1.2) vue sur les constituants hétérométriques sur le flanc d'un tas, (1.3) et (1.4) zoom sur certains constituants : les laitiers sont repérés par une étoile.

1.2 Texture et analyses élémentaires de la terre fine

Les principales analyses physico-chimiques du matériau de Neuves Maisons présentées dans le Tableau 9 ont été réalisées au laboratoire d'Analyse des sols de l'INRA d'Arras et effectuées sur la terre fine < à 2 mm, avant la mise en parcelles. Le refus > 2 mm a seulement été observé. Par analogie avec les sols, nous traduirons ces analyses en termes de caractéristiques agronomiques.

Le matériau de Neuves Maisons présente une texture limono-sableuse, avec 63 % de particules de taille comprise entre 50 μm et 2 mm (« sables ») et 24 % de particules de 2 à 50 μm (« limons »). Ainsi, la texture obtenue signifie qu'il s'agit d'un matériau grossier, bien aéré, présentant de bonnes propriétés drainantes et permettant une bonne pénétration des racines et de l'eau. Le pourcentage élevé de matières organiques, soit 12,4 % pourrait améliorer la stabilité structurale de ce matériau et également augmenter la capacité de rétention en eau. Le C/N élevé du matériau (C/N de 27) indique le faible niveau d'humification de ces matières organiques.

Le pH du matériau est de 7,4 ce qui correspond à une faible alcalinité, pouvant favoriser l'adsorption des métaux. Si le taux de CaCO_3 total, soit 3,57 % est faible, les teneurs en éléments échangeables sont importantes par rapport à un sol naturel. En particulier, le matériau contient de fortes teneurs en phosphore assimilable par les plantes, à hauteur de $0,3 \text{ g.kg}^{-1}$ de P_2O_5 (méthode Olsen).

Tableau 9 : Caractéristiques agronomiques des terres fines de Neuves Maisons (analyses LSE)

Texture					pH	CaCO ₃ total	P ₂ O ₅ total	MO	C org	N total	C/N	Éléments échangeables		
Sables grossiers	Sables fins	Limons grossiers	Limons fins	Argiles								Ca	Mg	K
%					g.kg ⁻¹							cmol.kg ⁻¹		
50,6	12,3	9,5	14,6	13	7,4	35,7	0,3	124	71,5	2,69	27	137	7,35	1,51

Dans les tableaux suivants sont reportées les analyses de polluants métalliques (Tableau 10), ainsi que les 16 HAP US-EPA (Tableau 11) quantifiés dans le matériau initial avant la mise en parcelles.

On remarque ainsi qu'il contient une grande variété d'éléments traces, présents à des teneurs importantes. Le plomb (684 ppm), le chrome (325 ppm), le cuivre (110 ppm), le nickel (260 ppm) et le mercure (3,88 ppm) ont des teneurs supérieures aux valeurs guides recommandées jusqu'en 2007 par le BRGM dans des sols naturels. Toutefois les teneurs en éléments extractibles à l'EDTA sont nettement inférieures pour ne représenter que 7,7 % et 7,4 % des valeurs totales respectivement pour le cuivre et le zinc.

Tableau 10 : Taux pour le matériau initial des métaux extractibles à l'EDTA et des métaux totaux (HF), et valeurs guides en matière de pollution des sols (BRGM, 2001) selon la directive n°86-278 (analyses LSE)

Métaux totaux (HF)	(mg/kg)	Valeurs guides (mg/kg)
Plomb (Pb)	684	200
Cadmium (Cd)	2,31	10
Molybdène (Mo)	12,4	100
Chrome (Cr)	325	65
Cuivre (Cu)	110	95
Nickel (Ni)	260	70
Zinc (Zn)	2680	4500
Mercure (Hg)	3,88	3,5
Cobalt (Co)	28,2	120
Métaux extractibles à l'EDTA	(mg/kg)	
Cuivre (Cu)	8,54	-
Manganèse (Mn)	420	-
Zinc (Zn)	198	-

La teneur en HAP mesurée dans le matériau est de 1551 mg.kg⁻¹ MS, alors que la somme des teneurs des 16 HAP est de 1671 mg.kg⁻¹ MS, soit une différence d'environ 7 % imputable à la méthodologie utilisée. Cette teneur totale est supérieure à celle recommandée pour les déchets inertes avant stockage (50 mg.kg⁻¹ MS) par l'arrêté du 15 mars 2006. Elle est également supérieure à la valeur significative d'apparition du risque pour la santé humaine qui est fixé à 20 mg.kg⁻¹.

Le naphtalène, seul HAP composé de deux cycles aromatiques, est présent à une concentration de 30 mg.kg⁻¹, ce qui représente moins de 2 % de la quantité totale. Par contre les HAP à 4 cycles comprenant le fluoranthène, le pyrène, benzo(a)anthracène et le chrysène, représentent près de la moitié de la totalité des HAP. Les HAP à 3 et 5 cycles représentent environ 20 % chacun, alors que ceux à 6 cycles sont deux fois moins représentés.

Tableau 11 : Teneur en HAP des terres de Neuves Maisons (mg.kg⁻¹ MS)

Nombre de cycles	Nom	Teneur (mg.kg ⁻¹ MS) % des HAP totaux		
		Teneur (mg.kg ⁻¹ MS)	en fonction du nombre de cycles	en fonction du nombre de cycles
2	naphtalène	30	30	1,8
3	acénaphthylène	1,7		
	acénaphène	62		
	fluorène	57	354	
	phénanthrène	170		21,2
	anthracène	63		
4	fluoranthène	250		
	pyrène	200		
	benzo(a)anthracène	130	810	48,5
	chrysène	110		
5	benzo(b)fluoranthène	120		
	benzo(k)fluoranthène	68		
	benzo(a)pyrène	120	321	
	dibenzo(ah)anthracène	13		19,2
6	benzo(ghi)pérylène	71		
	indénopyrène	85	156	9,3
	Somme	1671	-	-

Leurs caractéristiques physico-chimiques sont rappelées dans le Tableau 1 du chapitre bibliographie.

2 Séparation du matériau : fraction <2mm et fraction >2mm

Après échantillonnage sur le tas de stockage, nous avons tamisé le matériau non séché à 2 mm. La fraction <2 mm est réservée pour le fractionnement et la caractérisation, la fraction supérieure à 2 mm, dénommée « le refus » est écartée après observation.

2.1 Caractérisation du refus > 2 mm

Le refus a été évalué pondéralement à 69,3 % du matériau total. Les constituants ont été observés à l'œil nu (Figure 23) et leur proportion relative est évaluée par comptage et exprimée en fréquence d'observation (Tableau 12).



Figure 23 : Observations du refus (fraction >2 mm) (T-1). Le trait représenté sur chaque photo correspond à une échelle de 1 cm.

Tableau 12 : distribution en % de fréquence d'observation des constituants observés dans la fraction > 2 mm s'apparentant à : (1) des laitiers (2) des galets, (3) des briquettes de fourneau et (4) des particules de ferrocyanures (« matières épurantes »), (5) de la matière carbonée, (6) du charbon, (7) des billes d'oxydes de fer, (8) des morceaux de bois (9) du quartz et (10) du granite.

Type de particule	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
Fraction >2 mm	40	20	10	10	6	5	5	3	2	1

Les deux constituants principaux observés sont des conglomérats de type laitiers et des galets (Figure 23). Les laitiers représentent en effet environ 40 % en fréquence d'observation de la fraction totale. Ils sont de différentes tailles, entre 2 et 80 mm (Figure 23.1a et 2.1b). Leur couleur varie du blanc, jaune, gris jusqu'au noir. Ils présentent une certaine porosité et on peut observer d'autres éléments inclus dans leur matrice, de type billes métalliques, des morceaux de briques issues des fours ainsi que des ferrocyanures bleus ou « matières épurantes ». Les deuxièmes constituants représentant environ 20 % de la fraction observée sont des galets arrondis grisâtres, plus ou moins cassés et de tailles diverses (Figure 23.2). Les deux classes suivantes sont présentes en proportion égale, soit environ 10 % chacune. Il s'agit de matières épurantes issues de la cokerie et présentes sous la forme de morceaux de briques orangées (Figure 23.3) pouvant être concrétionnées avec du laitier ou sous la forme de ferrocyanures (Figure 23.4), ces deux constituants étant souvent de forme arrondie. On y observe également environ 6 % de carbone organique présent sous la forme de particules noires à cassure irrégulière, huileuse et à éclat gras, d'une taille généralement inférieure à 5 mm (Figure 23.5), mais aussi 5 % de particules noires de charbon, sans forme particulière, friables, poreuses et ayant une forte odeur « goudronnée » (Figure 23.6). 5 % de billes métalliques sont également observées (Figure 23.7), ainsi que 3 % de fibres végétales et de morceaux de bois dont la taille peut varier de quelques millimètres à quelques centimètres (Figure 23.8), environ 2 % de quartz (Figure 23.9) ainsi que 1 % de morceaux de granite (Figure 23.10).

2.2 Distribution pondérale et observation des fractions stables à l'eau inférieures à 2 mm

Sur la fraction < 2 mm, nous avons utilisé le protocole de fractionnement granulodensimétrique à l'eau décrit dans le chapitre matériels et méthodes afin d'obtenir la répartition des associations organo-minérales stables à l'eau. Les pourcentages pondéraux des fractions sont reportés dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Distribution pondérale des fractions organo-minérales après fractionnement granulodensimétrique à l'eau en % à (T-1). Les écarts types sont notés entre parenthèses.

Fractions stables à l'eau	200-2000 μm	50-200 μm	20-50 μm	2-20 μm	0-2 μm
Pourcentage pondéral	58,8 (0,5)	14,9 (0,5)	7,3 (0,6)	9,5 (0,3)	9,5 (0,2)
Pour 100 g de minéral	61,2	13,3	6,7	8,3	10

Le matériau présente 73,7 % de particules et associations organo-minérales dont la taille est comprise entre 50 et 2000 μm . En ce qui concerne les fractions fines ($< 50 \mu\text{m}$), les particules et associations organo-minérales se répartissent de façon équivalente (9,5 %) pour les fractions 2-20 μm et 0-20 μm , la fraction 20-50 μm représentant 7,3 % du matériau. Afin de pouvoir réellement estimer la part minérale dans chaque fraction, la part de carbone a été déduite du pourcentage pondéral obtenu. L'approche est expliquée dans le paragraphe 5 de ce chapitre. Ces fractions organo-minérales sont présentées dans la Figure 24. Les éléments de la fraction 200-2000 μm obtenue par fractionnement granulodensimétrique à l'eau sont hétérogènes de par leur taille, leur nature et leur forme. Cette fraction, ainsi que la fraction 50-200 μm peuvent être observées au stéréomicroscope.

Après séchage, les fractions fines 20-50 μm et 2-20 μm constituent une fraction uniforme de couleur sombre, marron, dans laquelle il est difficile de reconnaître les constituants, à l'œil nu ou au stéréomicroscope. La fraction 0-2 μm quand à elle apparaît uniformément blanche et cristallisée, sous forme précipitée.



Figure 24 : Fractions granulodensimétriques obtenues après fractionnement granulodensimétrique à l'eau.

3 Les fractions grossières 200-2000 µm et 50-200 µm

3.1 Observations au stéréo-microscope des fractions 50-200 µm et 200-2000 µm

L'observation à faible grossissement (x8) au stéréo microscope des fractions grossières 200-2000 µm et 50-200 µm, montre qu'elles sont hétérogènes au niveau de la nature, de la couleur ou de la cristallisation des éléments. Nous avons ainsi déterminé des classes de constituants composant ces fractions.

- Classe 1 : la couleur sombre du matériau est due à la présence de la première classe de constituants, composée d'éléments allant du gris clair au noir (Figure 25.1). Il s'agit soit de résidus de minerais agglomérés, soit de laitiers sombres, constitués eux-mêmes de particules plus fines agglomérées entre elles (Figure 25.3) ou bien présentant une structure de type cristallisée (Figure 25.4). Ils sont très peu friables, présentent une faible porosité et peuvent être associés à des éléments d'un éclat orange terne ou brillant.

- Classes 2 et 3 : Ces fractions regroupent des particules de couleur claire, plus ou moins transparentes (Figure 25.6). Parmi celles-ci, on distingue les particules de la deuxième classe correspondant à des particules de couleur blanche ou bien translucides, s'apparentant à du quartz (Figure 25.6) ou présentant un aspect vitreux sans système cristallin visible (Figure 25.5 et 4.8). Elles ne présentent pas de formes spécifiques (Figure 25.5), sont de forme allongée ou arrondie avec des cassures linéaires, ou bien sous la forme de billes (Figure 25.7). Ces billes sont différentes de par leur aspect : lisse ou rugueux, leur couleur et sont généralement seules ou bien associées à une fraction métallique et/ou organique (Figure 25.5, 4.3 et 4.8). La troisième classe de particules présente des formes cristallisées sous la forme de lamelles et dont l'allure s'apparente au mode de cristallisation du gypse (Figure 25.2). Elles sont également présentes sous la forme de prismes minces allongés et maclés (Figure 25.9).

- Les « briquettes d'argiles » orangées peuvent être issues du haut fourneau ou bien avoir été utilisées pour épurer le matériau et constituent la quatrième classe de constituants. Au sein de ce matériau, elles sont plus ou moins protégées. Elles sont seules (Figure 25.10) ou associées à des éléments plus foncés de type laitier (Figure 25.11) et sont très poreuses, donc capables d'accueillir des phases organiques ou minérales au sein de leur structure. Elles peuvent, dans certains cas, se retrouver associées à une phase de type oxyde de fer, plus foncée. La carapace bleue peut indiquer qu'il s'agit de matières épurantes usagées.

- La classe 5 est constituée de particules bleutées, qui s'apparentent à des ferrocyanures associés à des oxydes de fer, déjà retrouvés dans la fraction >2 mm du tas de stockage. A cette échelle, on les retrouve sous différentes formes (Figure 25.1 et 4.12 à gauche) (Figure 25.12 à droite).

- De nombreuses billes isolées d'aspect métallique et de diamètres variables forment la sixième classe de constituants (Figure 25.2) et s'apparentent à de la fonte. Certaines d'entre elles présentent une morphologie en forme de goutte (Figure 25.14), mais sont le plus souvent sous la forme de billes plus ou moins lisses pouvant être altérées, cassées ou encore trouées (Figure 25.1, 4.2, 4.13) ou bien sous la forme de pellets. A plus fort

grossissement (x80) on voit qu'elles peuvent être également associées ou enrobées dans des particules orangées de type brique réfractaire de fourneau, ou imbriquées dans des particules métalliques vitrifiées ou agglomérées de type laitier (Figure 25.15 et 4.16). Ce sont des billes ferreuse/ferriques que l'on retrouve beaucoup à l'interface du laitier et de la fonte dans le haut fourneau.

- La classe 7 regroupe des particules noires, présentant un éclat gras, huileux avec des cassures irrégulières et pouvant être considérées comme des résidus de coke (Figure 25.17).
- Des morceaux de bois non enrobés constituent la classe 8 (Figure 25.18).

On voit ainsi que la majorité des éléments retrouvés sont de provenance industrielle. Il s'agit de résidus et de matériaux issus de l'activité sidérurgique, en particulier des hauts fourneaux. Il y a peu de déchets externes à cette activité industrielle, mis à part la présence à faible fréquence de morceaux de bois, témoins du dépôt de déchets ménagers sur le crassier.

Les observations au stéréo-microscope effectuées sur les associations organo-minérales 50-200 μm et 200-2000 μm ont été complétées par des comptages des différents constituants, afin de préciser la fréquence d'observation des huit classes décrites.

3.2 Fréquence d'observation des constituants principaux des fractions grossières 200-2000 μm et 50-200 μm

Les précédentes observations ont permis de déterminer dans les deux fractions grossières 50-200 μm et 200-2000 μm , 8 classes de constituants reconnaissables au stéréo-microscope. Lors des comptages sous la loupe, visant à évaluer la contribution de chacune de ces classes (cf. matériels et méthodes), nous avons créé une neuvième classe regroupant des particules plus difficilement caractérisables. Les pourcentages relatifs de chaque classe ont été reportés dans le Tableau 14.

Les résultats montrent la prédominance et la répartition similaire de deux types de particules dans ces deux fractions grossières : (i) les particules sombres et composites de types laitiers (a), qui représentent 40,8 % de la fraction 200-2000 μm et 41,5 % de la fraction 50-200 μm et (ii) un minéral translucide et amorphe, de type quartz (b) présent à 23,1 % pour la fraction 200-2000 μm et à 20,2 % pour la fraction 50-200 μm .

Les autres classes de particules sont également représentées de façon similaire au sein des deux fractions grossières. Les particules s'apparentant au gypse (classe 3) et les morceaux de briques (classe 4) représentent chacune entre 7 et 8 % des observations. Les oxydes de fer associés ou non aux cyanures (classes 5 et 6) représentent quant à eux 9 à 10 %. Les composés organiques, particules carbonées (classe 6) et morceaux de bois (classe 7), ont été observés plus fréquemment dans la fraction 50-200 μm que dans la 200-2000 μm , à raison respectivement de 4,5 % et 6,4 %.

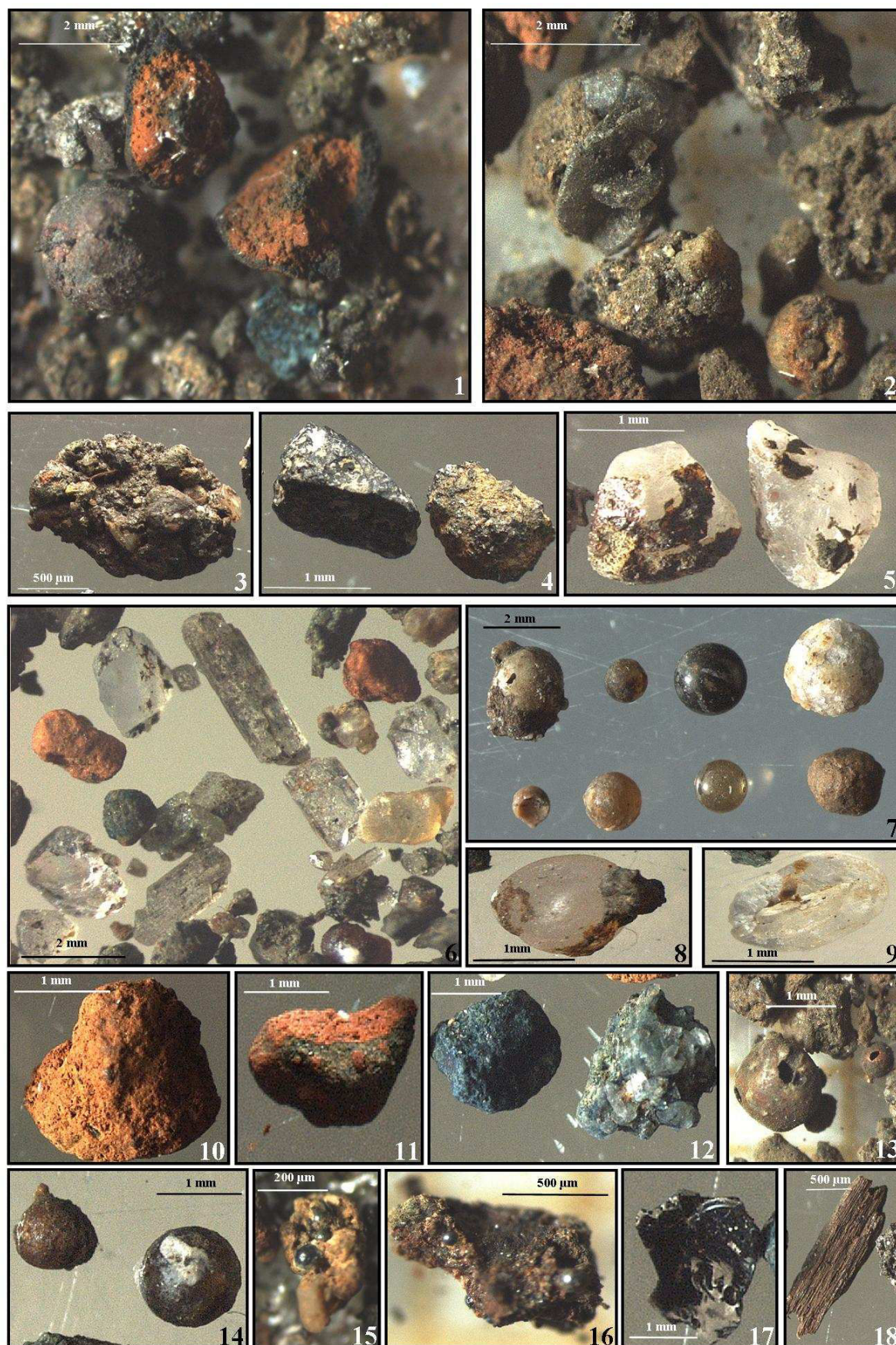


Figure 25 : Photos des principaux constituants des fractions 50-200 µm et 200-2000 µm

Tableau 14 : Distribution des particules types dans les fractions 200-2000 μm et 50-200 μm s'apparentant à : (1) des laitiers (2) des particules de quartz, (3) du gypse, (4) des briquettes de fourneau, (5) des oxydes de Fe et Al associés aux cyanures, (6) des billes d'oxydes de fer (7) de la matière carbonée, (8) des morceaux de bois et (9) des particules non identifiées

Type de particule	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
Fraction 200-2000 μm	40,8	23,1	8,2	7,1	5,1	4,3	2,4	2,1	7,1
Fraction 50-200 μm	41,5	20,2	7,1	7,8	6,1	4,6	3,6	2,8	6,3

3.3 Caractérisation élémentaire en MEB/EDX des principaux constituants des fractions grossières 200-2000 μm et 50-200 μm

Afin de préciser la composition élémentaire des principaux constituants dans ces deux fractions grossières 50-200 μm et 200-2000 μm , nous avons isolé quelques exemplaires des 9 classes de particules observées sous loupe binoculaire afin de les analyser au MEB-EDX selon le protocole décrit dans le chapitre matériels et méthodes. Ainsi, les résultats de ces caractérisations sont les suivants :

- o Les particules sombres de la classe 1 contiennent des oxydes de fer associés à Si, Al, Ca et S ainsi qu'à d'autres métaux (Mn, Cr et Ti) (Figure 26.1a et 5.1b). Ces particules regroupent toutes les impuretés minérales relâchées au cours de la purification du coke ou de l'acier. Ces analyses confirment donc leur appellation de laitiers, sous-produit des hauts fourneaux.

- o La classe 2 est effectivement constituée de particules de quartz isolé SiO_2 (Figure 26.2a). On trouve également des billes de silice (Figure 26.2b) associées à des minéraux de type silicate d'aluminium Al_2SiO_5 , des oxydes de fer Fe_2O_3 , des sulfates de calcium CaSO_4 , mais aussi à du carbone. Lors des macro-observations, nous avons aussi remarqué ces formes arrondies, ainsi que l'aspect « verre fondu », sans système cristallin reconnaissable et plus ou moins enrobé par des phases métalliques de type laitier. Cela confirme la nature des associations observées précédemment.

- o L'analyse des particules de la classe 3 confirme que ce sont des particules d'anhydrite CaSO_4 ou de gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ bien cristallisées et maclées (Figure 26.3a et 5.3b).

o Les briquettes de hauts fourneaux pouvant contenir des billes d'oxyde de fer sont également associées à des métaux comme le vanadium, le titane, le manganèse (Figure 26.4). Elles contiennent aussi du phosphate de calcium et du carbone organique (Figure 27.8).

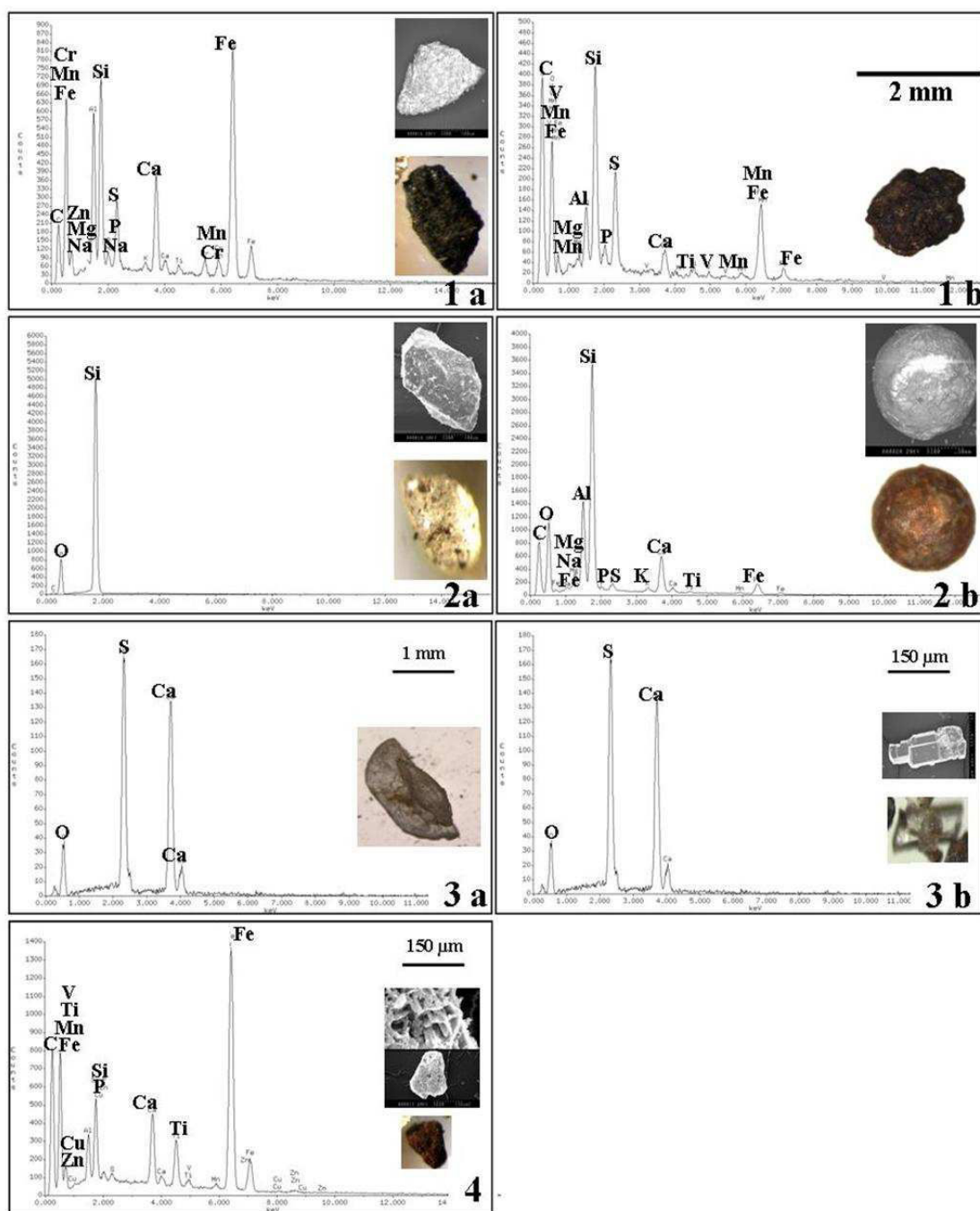


Figure 26 : Caractérisation en MEB/EDX de quatre particules identifiées dans les fractions 200-2000 µm (a) et 50-200 µm (b) (spectre EDX, photo MEB en haut, vue au stéréo-microscope en bas)

o les particules bleutées de la classe 5 sont constituées d'oxydes de fer et de silicates d'aluminium associés à des cyanures et des métaux variés : titane, manganèse, ainsi qu'à du sulfate de calcium, du potassium et du phosphore (Figure 27.5a). On trouve aussi de l'ilménite sous forme de baguette bleue allongée (Figure 27.5b) : il s'agit ici d'un oxyde de titane, ici associé à du carbone, du gypse, des oxydes de fer et à d'autres éléments comme le magnésium, le manganèse et le potassium.

o des oxydes de fer, présents sous forme de billes d'oxyde de fer pures (Figure 27.6a), mais également sous la forme de « pellets » d'oxydes de fer associés à quelques métaux de type manganèse, titane ou vanadium ainsi qu'à du soufre et du phosphore (Figure 27.6b).

o des particules isolées majoritairement carbonées souvent associées au soufre (Figure 27.7a et 6.7b). Ce sont des particules résiduelles de coke ou d'hydrocarbures que l'on retrouve dans ce matériau.

o Parmi les particules non identifiées sous le stéréomicroscope, nous avons ainsi caractérisé des silicates de calcium synthétique de type anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) associées à du soufre, du titane, du fer, du magnésium et du potassium (Figure 27.8). Ce silicate de calcium associé à d'autres impuretés métalliques est également un autre type de minéraux que l'on peut retrouver dans les sous-produits.

Ces caractérisations permettent de mettre en évidence la présence de constituants, peu communs dans les sols naturels comme les billes d'oxydes de fer, les laitiers, et les associations cyanures-oxydes de fer résultant d'anciens processus industriels.

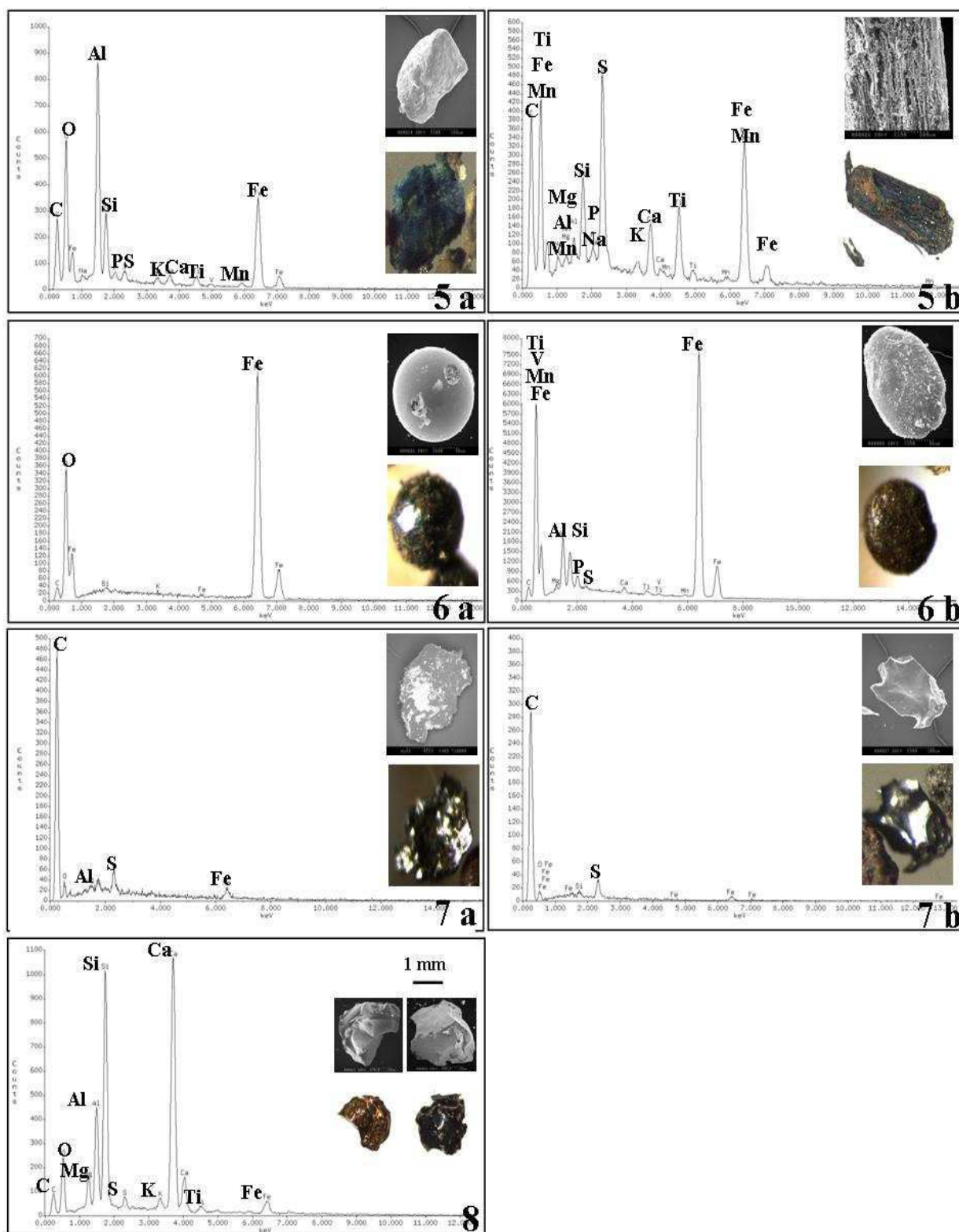


Figure 27 : Caractérisation au MEB/EDX de 4 particules isolées et identifiées dans les fractions 200-2000 μm (a) et 50-200 μm (b) (spectre EDX, photo MEB en haut, vue au stéréo-microscope en bas)

4 Les fractions fines 20-50 μm , 2-20 μm 0-2 μm

4.1 Caractérisation en MEB/EDX de la fraction 20-50 μm

Des caractérisations en MEB couplé à l'analyse EDX ont été faites sur l'ensemble de la fraction 20-50 μm (Figure 28.1). On y observe une diversité d'éléments métalliques : fer, titane, manganèse, cuivre, zinc, de l'aluminium, des alcalino-terreux : sodium, magnésium, calcium, potassium et des éléments non métalliques : silicium, carbone, phosphore, soufre et oxygène.

Les analyses ont également été effectuées sur quatre particules isolées (Figure 28.2, 7.3, 7.4 et 7.5) et permettent de mettre en évidence la présence :

- o De particules de quartz (Figure 28.2) associées également à du carbone et des oxydes de fer.
- o De particules d'oxydes de fer (Figure 28.3) associées à des silicates d'alumine et à du carbone
- o de particules métalliques complexes de type laitiers (Figure 28.4) constituées d'oxydes de fer, et d'une variété d'éléments comme du plomb, des silicates d'alumine, du manganèse, du cuivre du zinc, du vanadium, du sodium, du calcium et du carbone organique.
- o de particules carbonées associées à des silicates d'aluminium et à d'autres éléments comme le cuivre, le sodium, le calcium et le potassium et le soufre (Figure 28.5).

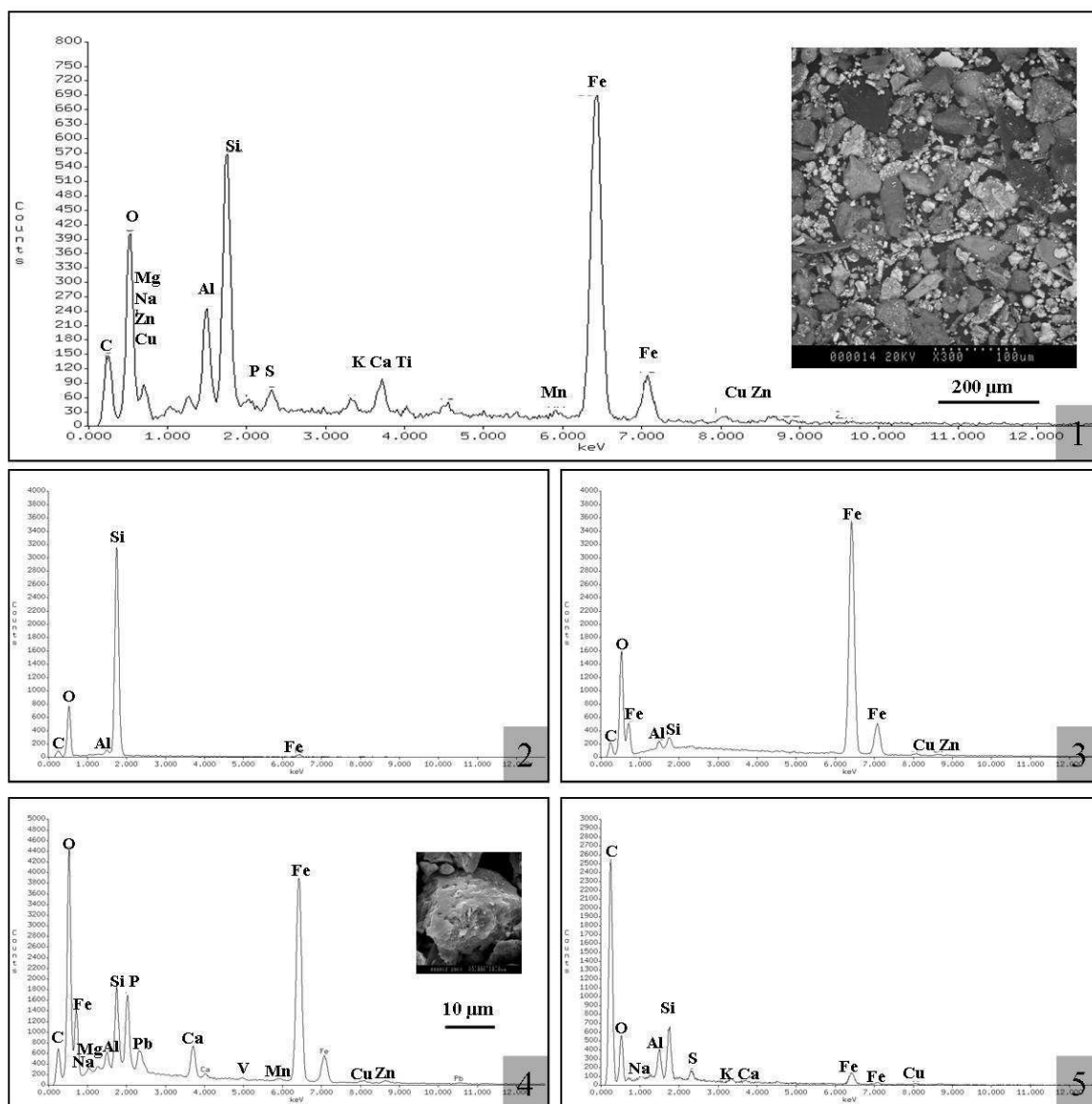


Figure 28 : Caractérisation au MEB/EDX de la fraction 20-50 µm : une analyse globale de la fraction (7.1) et 4 analyses de particules isolées (7.2 à 7.5) (spectre EDX et photo MEB)

4.2 Fraction 2-20 µm

L'observation au MEB de la fraction 2-20 µm montre comme pour les autres fractions, une diversité des particules (photos de la Figure 29). Des analyses MEB/EDX effectuées au sein de cette fraction confirment cette diversité en mettant en évidence la présence de nombreux éléments tels que carbone, soufre, silicium, aluminium, calcium, fer, zinc, magnésium, cuivre, titane, chrome et manganèse (Figure 29.1).

De plus, quatre particules ont été analysées. La première est constituée de silicates d'alumine associés à des oxydes de fer et de manganèse, à du sulfate de calcium ainsi qu'à d'autres éléments métalliques comme le cuivre et le zinc (Figure 23). Le phosphore et le potassium sont également présents (Figure 29.2). La deuxième

particule est constituée d'oxydes de fer associés à des silicates d'alumine, à du soufre et à du carbone (Figure 29.3).

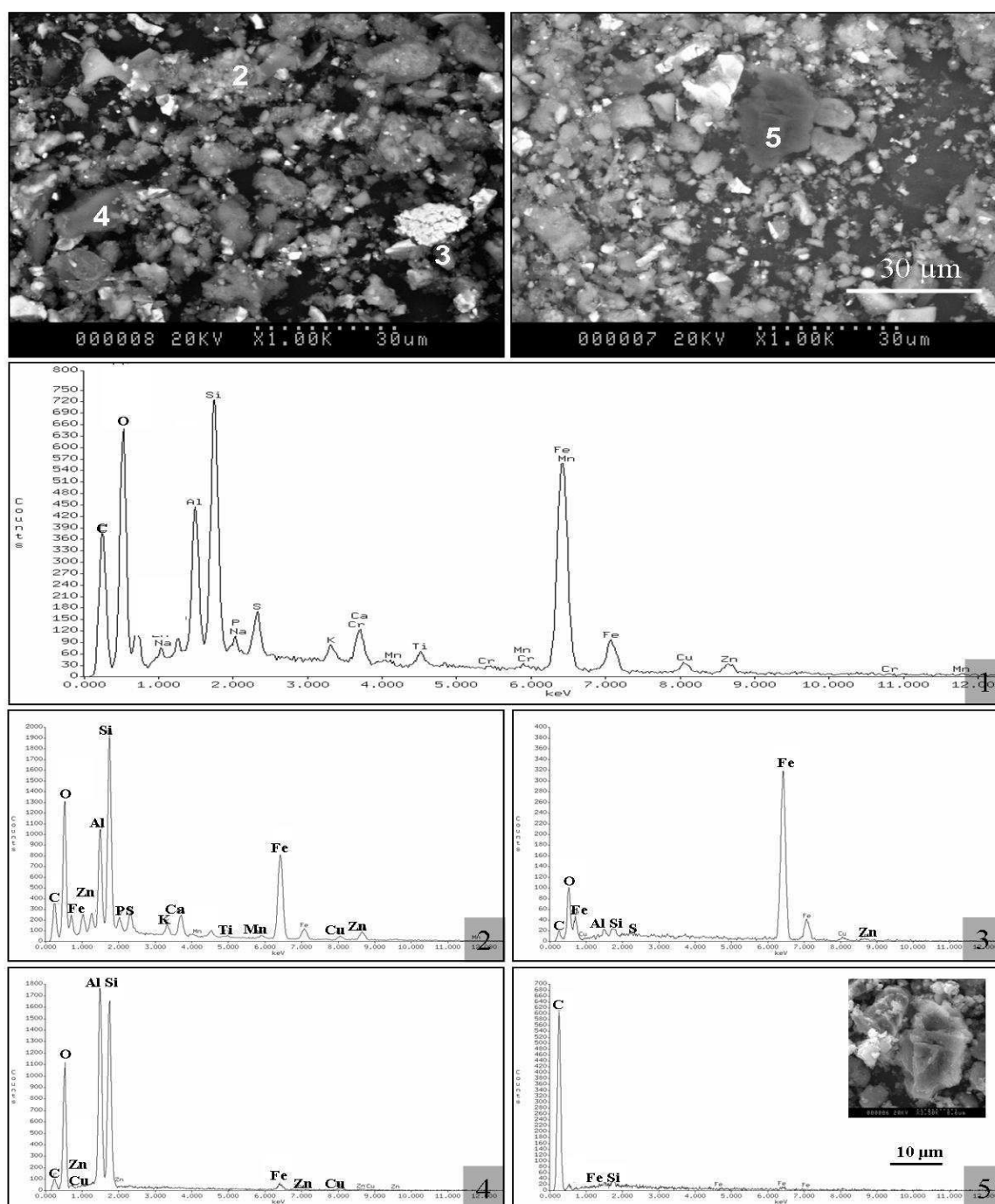


Figure 29 : Caractérisation au MEB de la fraction 2-20 μm : 2 vues d'ensemble de la fraction avec localisation des particules analysées, analyse EDX globale de la fraction (spectre 1) et de quatre particules isolées (spectres 2 à 5)

La troisième analyse montre la présence d'un minéral pouvant être de la kaolinite, qui est un silicate d'alumine hydraté $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ de la famille des phyllosilicates associée à du cuivre, du zinc et du fer (Figure 29.4).

La quatrième particule est une particule de carbone associée à du fer et du silicium (Figure 29.5).

La comparaison entre les analyses des deux fractions fines 2-20 μm et 20-50 μm montre une similarité au niveau de la nature des particules.

4.3 Fraction 0-2 μm

Après fractionnement granulodensimétrique à l'eau, la fraction 0-2 μm récupérée apparaît sous la forme de cristaux blancs (Figure 30a et 9b) pouvant être associées entre elles sans organisation précise (Figure 30c) ou sous forme de « baguettes » blanches cristallisées et accolées entre elles (Figure 30b et 9d).

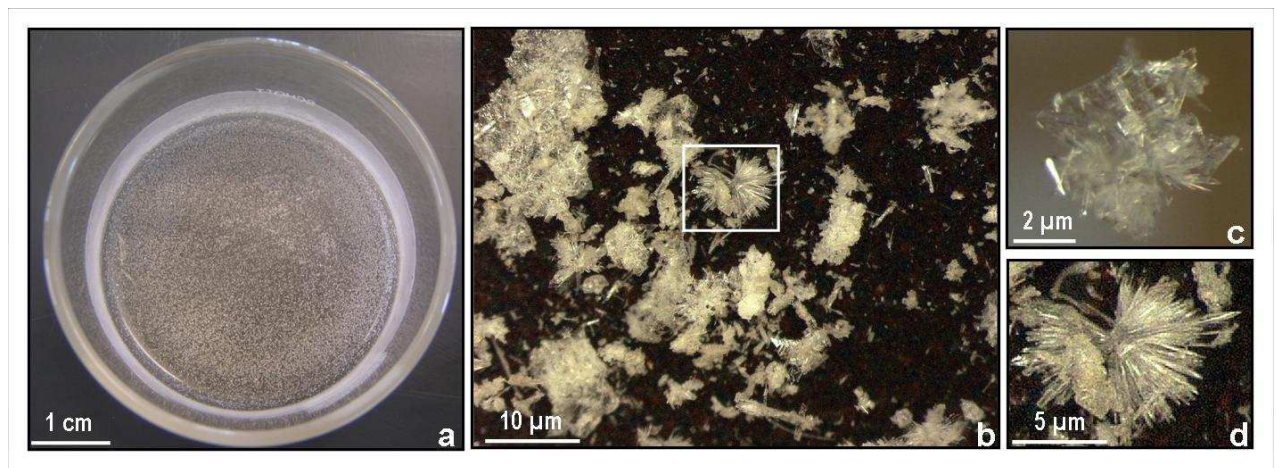


Figure 30 : Fraction 0-2 μm obtenue après fractionnement granulodensimétrique à l'eau ; a : vue d'ensemble de la fraction 0-2 μm après séchage. b, c et d : observations au stéréomicroscope

Les analyses MET/EDX de cette fraction 0-2 μm montre qu'elle contient :

- o Des argiles, au sens minéralogique du terme, de type smectite (Figure 31.1)
- o Des sulfures de fer et des silicates d'alumine associés à du sodium, du potassium, du calcium et du manganèse (Figure 31.2)
- o Du sulfate de calcium (gypse) associé à de la matière organique (Figure 31.4), mais aussi des matières organiques associées à de la silice, de l'azote, du phosphore, du soufre et de l'aluminium (Figure 31.3)
- o Des particules de quartz (Figure 31.5)
- o Des particules métalliques complexes comprenant des oxydes de fer, associés à du manganèse, du zinc et du chrome (Figure 31.6)

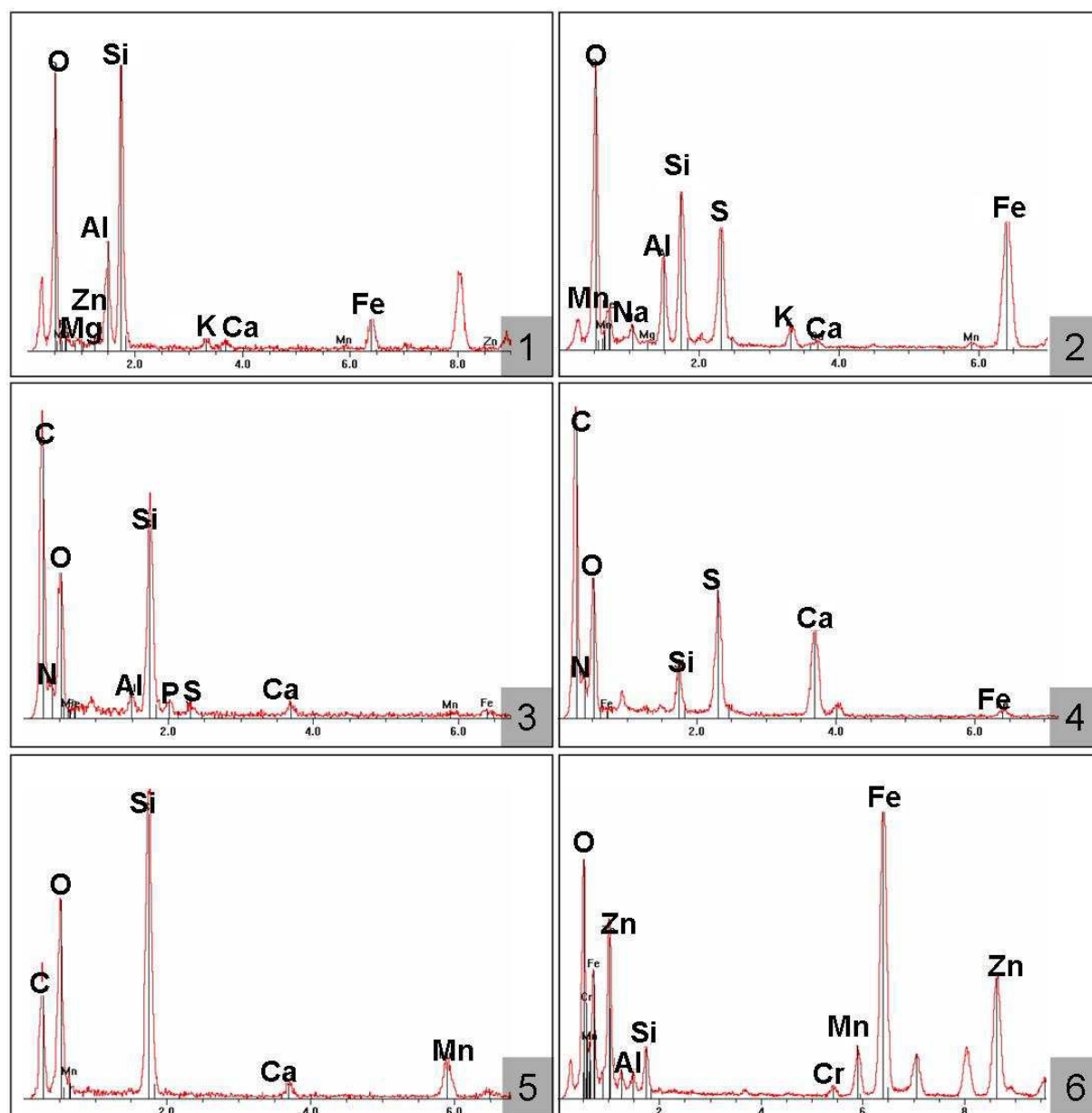


Figure 31 : Spectres EDX de particules analysées dans la fraction 0-2 µm

4.4 Conclusion partielle sur la caractérisation du matériau

Le fractionnement granulodensimétrique, applicable à ce type de matériau, nous a permis d'obtenir une distribution des particules et des associations organo-minérales en fonction de leur granulométrie, et également de préciser leur constitution. Les observations au stéréo-microscope ainsi que les analyses au MEB/EDX des fractions grossières 50-200 µm et 200-2000 µm ont permis de mettre en évidence neuf classes d'éléments, constituants principaux de ce matériau anthropique. Il comprend des phases que l'on rencontre fréquemment dans les déchets issus des processus industriels (notamment l'aciérie). On y trouve, entre autres, du laitier et du quartz, qui sont les constituants prépondérants, mais également des matières épurantes comme du gypse ou des associations cyanures/oxydes lesquels témoignent du procédé d'épuration de HCN et de H₂S des gaz de la

cokerie, des morceaux de briques de fourneaux, les billes d'oxydes de fer plus ou moins altérées ainsi que des particules carbonées et des morceaux de bois. De plus, ces différentes phases sont plus ou moins associées entre elles. Elles sont également présentes dans les fractions plus fines 2-20 μm et 20-50 μm , les analyses mettant ainsi en évidence la présence de laitiers, d'oxydes de fer et d'associations entre du carbone organique et du soufre.

La fraction 0-2 μm , quant à elle, est différente de par sa couleur blanche et sa nature. Elle est en effet constituée principalement de sulfate de calcium (phase blanche cristallisée), et dans une moindre mesure d'argiles, de particules métalliques et de carbone anthropique. L'origine de ce gypse reste à préciser : existe-t-il initialement dans les fractions grossières ou est-il formé lors du fractionnement (solubilisation et reprécipitation)? Un moyen de le savoir aurait été de centrifuger les échantillons, et de doser les sulfates dans la solution. Néanmoins dans les deux cas, ce résultat montre la possibilité de transfert de sulfate de calcium du matériau vers les eaux y circulant.

Les principaux constituants déterminés dans la fraction <2 mm se retrouvent dans la fraction >2 mm. Dans celle-ci, plus importante pondéralement, on note toutefois la forte présence de galets isolés et non réactifs.

5 Distribution des matières organiques au sein des fractions organo-minérales

5.1 Répartition du carbone organique anthropique après fractionnement à l'eau

Afin de connaître la répartition des matières organiques dans le matériau, le carbone et l'azote organiques ont été dosés dans le matériau initial ainsi que dans chaque fraction organo-minérale (Tableau 15). Une seule analyse par échantillon a été effectuée. Le matériau, directement issu du crassier, présente un taux important de carbone organique non décarbonaté (71 ‰) et un C/N élevé (24).

Ces matières organiques sont essentiellement d'origine anthropique. En ce qui concerne les matières organiques naturelles, seuls des morceaux de bois assez dégradés, issus des divers dépôts d'ordures de particuliers sur le tas au cours des 50 années de stockage, peuvent être observés dans le refus >2 mm ainsi que dans les fractions 200 -2000 μm et 50-200 μm .

On observe les plus fortes teneurs en carbone organique dans les fractions 50-200 μm (135,9 ‰) et 2-20 μm (96,6 ‰), la plus forte teneur en N organique se trouvant dans la fraction 2-20 μm (8,5 ‰) (Tableau 15). On remarque que 80 % du carbone organique total ainsi que 60 % de l'azote organique total se trouvent dans les fractions grossières 50-200 μm et 200-2000 μm . Les 20 % de carbone organique restant se retrouvent essentiellement dans la fraction fine 2-20 μm (13,6 %), la fraction 0-2 μm quant à elle présente un taux très faible de carbone organique (3,9 ‰). De plus, les matières organiques de ces fractions présentent un C/N bas.

Afin de pouvoir déterminer la part minérale réelle dans chaque fraction, la quantité de carbone organique dosée en a été déduite. Pour cela, il faut passer la concentration en carbone obtenue en concentration matière organique, en utilisant un ratio de 1,74. Il s'agit d'un ratio que l'on utilise habituellement pour les sols naturels, lorsqu'on a affaire à de la matière organique naturelle, or, ici, la matière organique présente est plutôt de nature goudronneuse ou sous la forme de HAP.

Tableau 15 : Teneurs en C (‰) et en N (‰), quantité de C et N organique total contenues dans chaque fraction (%) et C/N mesurés dans le matériau initial et les associations organo-minérales stables à l'eau (T-1)

<i>Echantillons</i>	<i>Matériau initial</i>	<i>Fractions stables à l'eau</i>					<i>Bilan</i>
		<i>200-2000 µm</i>	<i>50-200 µm</i>	<i>20-50 µm</i>	<i>2-20 µm</i>	<i>0-2 µm</i>	
Teneur en C (‰)	71,0	56,9	135,9	55,7	96,6	3,9	67,3
Teneur en N (‰)	3,2	1,9	3,8	2,7	8,5	0,9	3,5
% C	-	49,7	30,1	6	13,6	0,6	-
% N	-	40,3	20,4	7,2	29,0	3,2	-
C/N	24	30	36	21	11	4	-

La diminution du C/N en fonction de la taille des fractions granulodensimétriques dans un sol naturel témoigne d'une différence de la nature du carbone associé et de son degré d'évolution en fonction de la taille des fractions. Cette différence de nature peut ainsi être due à la présence d'une matière organique plus évoluée (substances humiques) (Feller et Beare 1997). Ce raisonnement ne s'applique pas ici de la même façon. Les matières organiques anthropiques initialement contiennent peu ou pas d'azote. Cela suggérerait alors, qu'au cours de leur vieillissement, ces molécules puissent s'associer à de l'azote. Cette diminution du C/N peut être due à un artéfact inhérent au fractionnement. En effet, la récupération des fractions fines s'effectue sur plusieurs jours à une température de 20°C, ce qui pourrait, en présence d'azote minéral, entraîner une prolifération de micro-organismes au sein même des colonnes de sédimentation et provoquant ainsi un enrichissement en azote, ce qui s'observe pour la fraction 2-20 µm.

D'un autre côté, nous avons observé 10 % de particules de ferrocyanures dans le refus >2 mm ainsi que 5,1 et 6,1 % de ces oxydes de fer et d'aluminium associés aux cyanures dans les fractions grossières 50-200 µm et 200-2000 µm. Des analyses confirment la présence d'une forte teneur en cyanures dans le matériau total de

2051,3 mg.kg⁻¹ (analyses GISFI). Une analyse des cyanures dans l'ensemble des fractions permettrait de préciser s'il y a influence de ces composés sur le C/N des fractions.

5.2 Répartition des 16 HAP-EPA

Les analyses des 16 HAP (EPA) ont été effectuées sur le matériau initial en précisant la distribution au sein des fractions organo-minérales. La quantité totale d'HAP représente seulement 2 % du carbone organique total. La concentration la plus forte en HAP a été dosée dans la fraction 2-20 µm (3454 mg kg⁻¹) (Tableau 16). Elle est environ deux fois plus élevée que dans l'échantillon de sol total (1895 mg kg⁻¹). La concentration est la plus faible dans la fraction 0-2 µm avec une teneur de 111 mg kg⁻¹. Si on prend en compte le pourcentage pondéral des fractions, on remarque que les HAP sont, comme le carbone, principalement présents dans les fractions grossières de 50 à 200 µm (66 %) et dans la fraction 2-20 µm (24 %). Dans les fractions, la répartition des HAP n'est pas similaire à celle du carbone organique. En effet, on remarque que même si c'est la fraction 50-200 µm qui contient le plus de carbone organique par rapport aux autres fractions (13,6 %), ce sont les fractions 200-2000 µm et 2-20 µm, contenant respectivement 5,7 % et 9,7 % de carbone organique, qui sont les plus riches en HAP.

Le carbone et les HAP sont contenus dans les fractions fines, plus particulièrement dans la fraction 2-20 µm, ainsi que dans les fractions grossières 50-200 µm et 200-2000 µm. L'agrégation du matériau étant mise en évidence par l'association des fractions 0-50 µm, et plus spécifiquement la fraction 2-20 µm sur les fractions grossières 50-2000 µm, on pourrait supposer que la matière organique anthropique, en particulier les HAP, soient impliquées au niveau de la constitution des associations organo-minérales.

Tableau 16 : Concentration (mg kg⁻¹), distribution (%) et teneur en fonction du carbone total (%) des 16 HAP, dans le matériau initial et dans les associations organo-minérales stables à l'eau

	Matériau initial	Fractions stables à l'eau				
		200-2000 µm	50-200 µm	20-50 µm	2-20 µm	0-2 µm
Concentration en HAP (mg kg ⁻¹)	1895	1047	1869	1684	3454	111
Répartition des 16 HAP (%)	100	45,4	20,5	9,1	24,2	0,8
% d'HAP / C total	2,02	0,92	0,41	0,18	0,49	0,02

En général, les études montrent que le carbone et les HAP ont plutôt tendance à se localiser dans la fraction limoneuse correspondant aux tailles de fractions 2-20 µm et 20-50 µm. Ainsi, Amellal et al. (2001) ont montré

que dans un sol industriel sableux (89 % de fraction 50-2000 μm) présentant une répartition granulométrique à l'eau similaire à celle de notre matériau et ayant une teneur en HAP de 1000 ppm, les HAP étaient présents essentiellement dans les fractions 2-20 μm (36 %) et 0-2 μm (47 %), alors que les fractions grossières n'en contenaient que très peu (1,4 %). Cependant, les HAP, ayant tendance à se distribuer d'une façon hétérogène dans le sol, peuvent également se retrouver dans d'autres fractions en grande concentration. Müller et al. (2000) ont prélevé des échantillons dans l'horizon de surface de sols urbains et y ont trouvé une grande hétérogénéité au niveau de la répartition des HAP au sein des fractions. En effet, sur 10 échantillons, les HAP ont tendance à se concentrer dans la fraction 2-20 μm pour seulement 4 d'entre eux, dans la fraction 0-2 μm pour 3 échantillons et dans la fraction 20-2000 μm pour les 3 derniers.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la répartition des HAP en fonction de leur nombre de cycles aromatiques dans les fractions et dans le matériau initial (Figure 32). L'objectif est de pouvoir établir une relation entre la taille des fractions, et le nombre de cycles aromatiques que l'on peut y doser.

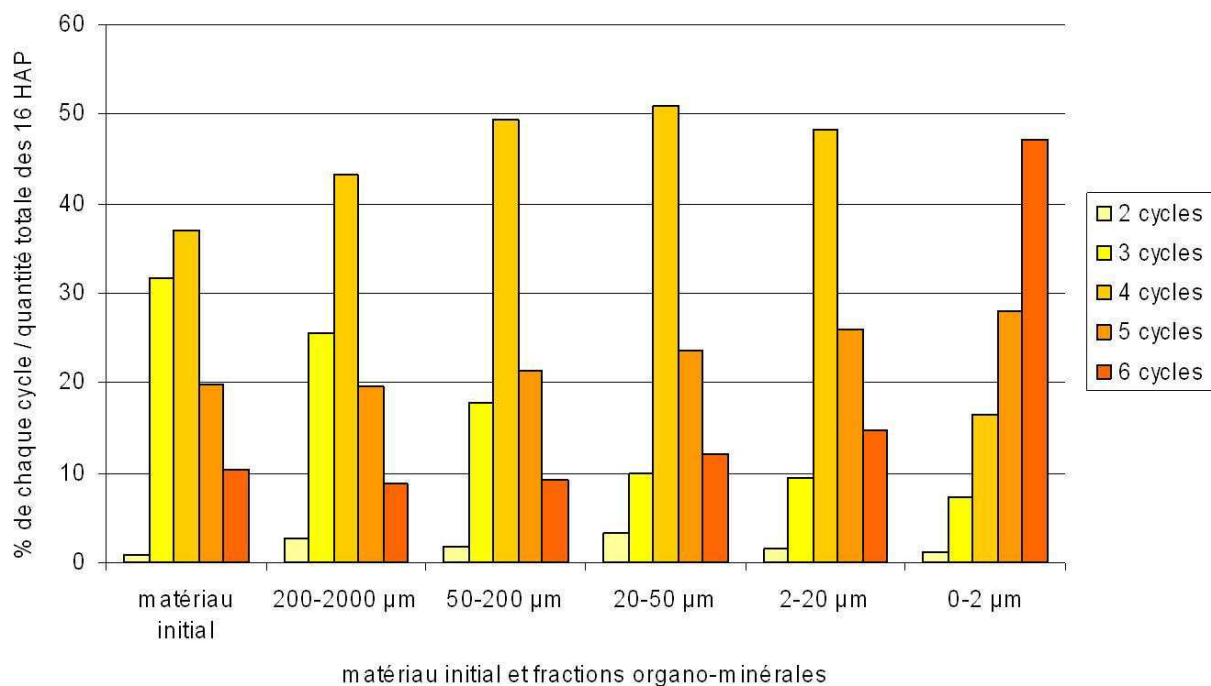


Figure 32 : Répartition en pourcentages des HAP présents dans le matériau initial et dans chaque fraction en fonction du nombre de cycles

Les HAP présentant 3 et 4 cycles aromatiques sont les plus représentés dans le matériau initial de Neuves Maisons (Figure 32). Ce sont des HAP dont la solubilité dans l'eau à 25 °C s'étend de 0,002 mg L⁻¹ à 3,4 mg L⁻¹. Il s'agit d'une solubilité moyenne, permettant aux HAP d'être retenus dans le sol, comparativement aux HAP à 2 cycles qui ont une solubilité dans l'eau importante de 31 mg L⁻¹ et sont susceptibles d'être entraînés plus

facilement par les eaux de pluie percolant le matériau (Chapitre II, tableau 5). Cette forte solubilité ainsi que leur plus grande capacité à se volatiliser (cf. chapitre 1) peut expliquer la faible concentration en HAP à 2 cycles aromatiques dans ce matériau, celui-ci étant soumis aux facteurs climatiques depuis plus de 50 ans.

Les HAP présentant 5 et 6 cycles aromatiques sont moins présents que les HAP composés de 3 et 4 cycles et ont une solubilité plus faible comprise entre $0,0038$ et $0,000331 \text{ mg L}^{-1}$. Ces composés, une fois liés aux constituants du sol, vont être difficilement mobilisables par des eaux percolantes, car fortement sorbés. Concernant les fractions organo-minérales, les HAP à 4 cycles sont prépondérants dans les fractions $200\text{-}2000 \mu\text{m}$, $50\text{-}200 \mu\text{m}$, $20\text{-}50 \mu\text{m}$ et $2\text{-}20 \mu\text{m}$. La quantité d'HAP à 3 cycles aromatiques diminue avec la taille des fractions. Plus la taille de la fraction diminue, et plus les concentrations en HAP comportant 5 et 6 cycles augmentent. Même si la teneur en HAP de la fraction $0\text{-}2 \mu\text{m}$ est faible, les analyses montrent que les HAP sont essentiellement à 6 cycles aromatiques.

D'une manière générale, on peut noter un enrichissement relatif en HAP de plus en plus hydrophobes dans les fractions les plus fines du matériau, surtout dans la fraction $2\text{-}20 \mu\text{m}$.

6 Répartition des éléments minéraux

Les résultats des analyses élémentaires totales effectuées sur le matériau initial d'une part et sur les fractions organo-minérales d'autre part sont reportés dans les Tableau 17 et Tableau 18, respectivement pour les éléments majeurs et mineurs, avec une seule répétition par échantillon.

La perte au feu varie selon les fractions organo-minérales : de $8,5 \%$ dans la fraction $20\text{-}50 \mu\text{m}$ à $32,5 \%$ dans la fraction $50\text{-}200 \mu\text{m}$.

Ces analyses montrent que le fer, le silicium et le calcium ainsi que l'aluminium et le soufre sont pondéralement les cinq éléments prépondérants constituant le matériau (Tableau 17) :

- Le fer est l'élément principal du matériau ($16,8 \%$ dans le matériau initial). Il est présent dans la fraction $50\text{-}200 \mu\text{m}$ (20%), dans la fraction $20\text{-}50 \mu\text{m}$ ($44,4 \%$) ainsi que dans la fraction $2\text{-}20 \mu\text{m}$ (29%).
- Le silicium représente $12,8 \%$ des éléments dans la fraction $200\text{-}2000 \mu\text{m}$ et seulement $0,4 \%$ de la fraction $0\text{-}2 \mu\text{m}$. Il se retrouve en quantité similaire dans les fractions $50\text{-}200 \mu\text{m}$, $20\text{-}50 \mu\text{m}$ et $2\text{-}20 \mu\text{m}$ (9%).
- Le calcium représente $11,4 \%$ des éléments dans le matériau initial : s'il représente $14,5 \%$ dans la fraction grossière $200\text{-}2000 \mu\text{m}$, sa proportion est diminuée de moitié dans la fraction $50\text{-}200 \mu\text{m}$, pour ne plus être qu'autour de 1% dans les fractions $20\text{-}50 \mu\text{m}$ et $2\text{-}20 \mu\text{m}$. Par contre, la fraction fine est constituée de 21% de calcium.
- Si le soufre représente 4% du matériau initial, il constitue jusqu'à 17% de la fraction la plus fine $0\text{-}2 \mu\text{m}$. Les fortes proportions de Ca et S dans cette fraction $0\text{-}2 \mu\text{m}$ indiquent la présence de gypse en grande quantité, confirmant ainsi les caractérisations faites à l'échelle photonique et électronique (cf paragraphe 4.3). Ce gypse

pourrait provenir de l'altération ou dissolution des constituants des fractions grossières 200-2000 µm et 50-200 µm, qui contiennent elles mêmes des teneurs en Ca et S non négligeables (Tableau 17).

L'aluminium est présent à un taux de 3,9 % dans ce matériau et a été détecté dans toutes les fractions. Les plus fortes concentrations ont été mesurées dans les fractions 200-2000 µm (4,8 %) et 2-20 µm (3,9 %).

Les autres éléments : Mn, K, Mg, Ti, Na et P sont présents en très faibles quantités, représentant moins de 1 % des éléments totaux dans le matériau total et entre 0 et 0,1 % dans la fraction fine 0-2 µm. Dans la fraction 200-2000 µm, Mn (1,4 %) et Mg (0,9 %) sont prépondérants.

Tableau 17 : répartition d'éléments majeurs en oxydes en pourcentage dans le matériau total ainsi que dans les fractions organo-minérales stables à l'eau (T-1) (analyses SARM, CRPG Vandoeuvre)

Fractions stables à l'eau	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₄	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	PF	Total
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Sol total	24,99	23,99	15,91	1,54	7,30	1,44	1,27	1,03	0,63	0,55	0,38	21,00	100,02
200-2000µm	27,37	19,99	20,32	0,9	9,07	2,09	1,77	1,06	0,60	0,66	0,37	14,54	98,73
50-200µm	19,20	28,56	10,33	1,95	5,39	0,70	0,47	0,88	0,63	0,73	0,36	32,51	101,71
20-50µm	17,14	63,49	1,58	0,26	4,81	0,59	0,59	0,68	0,78	0,73	0,31	8,54	99,49
2-20µm	18,68	41,53	2,30	0,6	7,41	0,79	0,46	0,89	1,36	1,04	0,27	24,10	99,42
0-2µm	0,86	1,48	30,05	6,37	0,37	0,30	0,04	0,09	0,07	0,05	0,08	26,41	66,16

La Figure 33 montre la répartition des éléments majeurs rapportée à 100 % en fonction du pourcentage pondéral de chaque fraction, sur la base des éléments dosés. Elle met en évidence la différence de répartition des éléments dans les fractions d'une façon plus nette. On peut observer une analogie entre la répartition du silicium, de l'aluminium et du potassium dans les fractions. Ces trois éléments ainsi que le manganèse sont prépondérants dans la fraction 200-2000 µm. Le titane se localise préférentiellement dans les fractions 200-2000 µm et 2-20 µm. Le fer, quant à lui, est fortement présent dans la fraction 200-2000 µm et se répartit de façon équitable entre les fractions 50-200 µm, 20-50 µm et 2-20 µm. Le calcium et le soufre sont prépondérants dans les fractions 200-2000 µm et 0-2 µm.

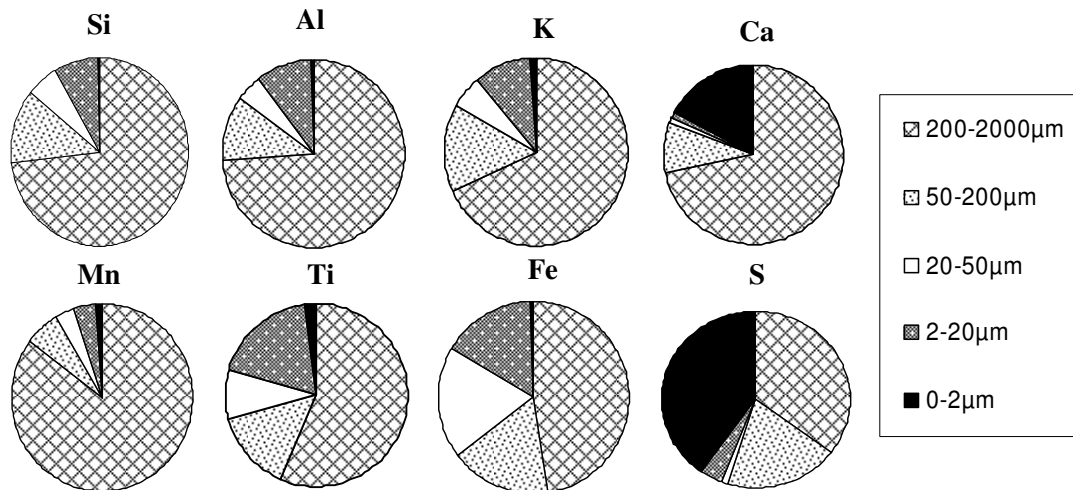


Figure 33 : Répartition des éléments majeurs en pourcentage dans les fractions stables à l'eau (T-1) (% du sol)

En ce qui concerne les éléments mineurs analysés dans le matériau initial, on peut noter des fortes concentrations de chrome (2619 mg.kg^{-1}) et de zinc (2003 mg.kg^{-1}) (Tableau 18). On les retrouve principalement dans les fractions grossières : 2154 mg kg^{-1} pour le chrome et 774 mg kg^{-1} pour le zinc. La concentration en chrome décroît très vite avec la taille des fractions. On retrouve une forte concentration en Zn (525 mg kg^{-1}) dans la fraction 2-20 μm .

Le baryum est également présent à forte concentration dans le sol total (558 mg kg^{-1}), mais surtout dans la fraction 200-2000 μm dans laquelle il a une teneur de 412 mg kg^{-1} . On le retrouve aussi dans les fractions inférieures et surtout dans la fraction 2-20 μm (41 mg kg^{-1}).

Le plomb est aussi un élément que l'on trouve en quantités non négligeables dans le matériau initial et qui se localise dans les fractions grossières 200-2000 μm (157 mg kg^{-1}) et 50-200 μm (110 mg kg^{-1}), ainsi que dans la fraction 2-20 μm (113 mg kg^{-1}).

D'autres éléments analysés sont présents dans le matériau total en plus faibles quantités, comme le vanadium avec une teneur de 368 mg kg^{-1} dans le sol total et principalement présent dans les fractions 200-2000 μm (437 mg kg^{-1}) et 2-20 μm (607 mg kg^{-1}). Le strontium présente une répartition similaire : ses teneurs sont de 323 mg kg^{-1} dans la fraction 200-2000 μm et de 196 mg kg^{-1} dans la fraction 2-20 μm . Le zircon (201 mg kg^{-1}), le cuivre (144 mg kg^{-1}) et l'arsenic ($61,41 \text{ mg kg}^{-1}$). Tous se répartissent essentiellement dans les fractions grossières 50-200 et 200-2000 μm ainsi que dans la fraction 2-20 μm .

Tableau 18 : Teneurs en éléments mineurs en ppm dans le matériau total ainsi que dans les fractions organo-minérales stables à l'eau (T-1) (analyses SARM, CRPG Vandoeuvre)

Fractions stables à l'eau	Cr	Zn	Ba	Pb	V	Sr	Zr	Cu	As
matériau total	2619	2003	558	436	368	250	201	144	61,4
200-2000 µm	3626	1304	695	264	437	323	205	126	50
50-200 µm	712	2678	295	699	355	166	239	128	99
20-50 µm	847	3163	308	809	348	101	287	213	113
2-20 µm	714	7005	550	1509	607	196	346	287	163
0-2 µm	40	456	26	3	21	138	11	10	6

7 Bilans

Grâce aux analyses effectuées, on peut essayer de faire un bilan sur divers éléments. En ce qui concerne le carbone, on s'est rendu compte que le dosage CHN incluait le dosage du carbone contenu dans les carbonates présents à 3,6% dans le matériau total. Donc la teneur dosée initiale de 7,8% est passée à 7,1%, en tenant compte de ce biais, ainsi qu'en soustrayant le carbone contenu dans les cyanures ainsi que dans les HAP.

Le % de carbone organique obtenu in fine comporte donc le carbone des racines, des morceaux de bois ainsi que celui du coke. Le calcium, quant à lui, est présent sous la forme de CaCO₃, de CaSO₄. Le fer est présent sous forme silicaté et sous forme d'oxydes. Pour le soufre, on ne peut pas faire de bilan, on suppose que tout le soufre est sous la forme sulfates (couleur blanche), mais qu'il peut également rester du soufre élémentaire (couleur jaune), qu'on ne peut déterminer.

Les sulfates sont directement issus du processus industriel, à savoir de l'épuration du gaz de la cokerie. Les matières épurantes seront ainsi constituées de S, SO₄Ca,...

8 Conclusion

Ce matériau est constitué d'un mélange de produits issus de l'industrie sidérurgique et comprend : du sable (quartz), du laitier de nature complexe et associé à des métaux, des billes d'oxydes de fer, des restes de minerai de fer agglomérés, du carbone anthropique, du gypse, mais aussi des matériaux réfractaires de type briques orangées très poreuses et friables. Ces constituants sont donc spécifiques à ce technosol et ne sont pas retrouvés dans les sols naturels.

Les résultats du fractionnement granulodensimétrique de ce matériau montre l'existence d'associations organo-minérales stables à l'eau dans la fraction grossière (>50 µm) résultant de l'assemblage de la fraction fine (<50 µm) et représentant un faible pourcentage (12%) comparativement au nombre de particules primaires (texture).

Les résultats mettent en évidence des différences dans la constitution des fractions granulodensimétriques. La fraction 50-2000 μm est constituée de 20% de silice cristallisée ou amorphe. Le fer est important quantitativement et présent sous la forme de laitiers, de billes d'oxydes de fer et d'oxydes de fer et d'aluminium. On trouve aussi de la matière organique anthropique présente sous la forme de particules noires à éclat gras dans tout le matériau, mais également sous forme de charbon dans la fraction $>2\text{ mm}$. Quant aux fractions 2-20 μm et 20-50 μm , elles sont essentiellement constituées de silicates, de laitiers et de matière organique anthropique. La fraction 0-2 μm est constituée de gypse mais aussi d'argiles en faible quantité, Si et Al représentant seulement 0,4 et 0,2 % de cette fraction.

L'ensemble de ces composés, que l'on retrouve également en fortes proportions dans la fraction $>2\text{ mm}$, résulte des processus industriels de cokerie. Ce matériau a ensuite évolué pendant 40 ans lors de son stockage sur le crassier. Les résultats ayant mis en évidence la présence d'associations organo-minérales, nous sommes donc en présence d'un jeune technosol ayant des matériaux hérités des processus industriels et dont la structure est en train de se mettre en place. Dans ce cadre, nous proposons de classer les constituants observés dans notre matériau de la façon suivante :

- o **Des constituants primaires** isolés que sont le quartz, les oxydes de fer, le gypse et la matière organique anthropique

- o **Des pseudo-sables technogéniques** : c'est-à-dire les laitiers qui sont quantitativement importants et observés dans toutes les fractions, sauf dans la fraction la plus fine 0-2 μm . Ce sont des particules grossières dont la granulométrie correspond à celle de sables, contenant des oxydes de fer et d'aluminium eux-mêmes résultant de concrétions de particules plus fines. Ces associations ne sont pas détruites par les méthodes de dispersions standard utilisées lors de l'analyse texturale. Etant donné la très faible proportion d'argiles du matériau, ces associations ne sont pas des pseudo-sables indurés naturels (Baize, 2004), d'où le terme de pseudo-sables technogéniques.

- o **Des agrégats technogéniques** : ce sont des associations organo-minérales stables à l'eau résultant de la néo-formation d'associations entre les constituants primaires, les pseudo-sables technogéniques des fractions grossières et les fractions organo-minérales fines, essentiellement de la fraction 2-20 μm . Ces agrégats technogéniques stables à l'eau représentent seulement 12% de la masse du sol dans cette étude, mais la présence de ce genre d'associations souligne la capacité d'agrégation de ce type de constituants au sein de ce technosol. La matière organique est fortement présente dans ces fractions et doit donc jouer un rôle prépondérant dans leur agrégation. Elle peut soit enrober les particules de la fraction grossière ou y être associée sous la forme d'un ciment organo-minéral.

Par comparaison aux sols naturels, nous proposons cette terminologie, spécifique aux sols contenant des constituants anthropiques, afin de proposer des clefs pour la classification des sols constitués de matériaux technogéniques.

Concernant l'agrégation du matériau, les résultats montrent que les HAP, choisis comme traceurs de la matière organique anthropique, sont associés aux fractions grossières ainsi qu'à la fraction 2-20 μm et contribuent à la formation des associations organo-minérales. Etant donné leur résistance à la biodégradation, les HAP sont donc susceptibles d'augmenter la stabilité structurale du matériau dans des proportions plus importantes, comparativement aux matières organiques naturelles pendant l'évolution pédogénétique. Cette propriété peut donc se révéler être un avantage dans les technosols à granulométrie grossière qui, par définition, présentent une structure peu stable. Toutefois les HAP peuvent également être soumis à la dégradation d'une microflore spécifique, ce qui peut avoir un impact sur l'évolution de la structure du matériau. Mais il ne faut pas oublier que les HAP et leurs métabolites de dégradation peuvent être toxiques, ce qui minimise l'aspect positif de ces composés sur la stabilité structurale. Il reste donc important d'étudier leur impact sur la structure, d'autant plus que, comme les résultats le montrent, les HAP sont associés aux éléments métalliques, en particulier les ETM.

En effet, les analyses élémentaires totales et les microanalyses EDX indiquent la présence d'un large nombre d'éléments en quantités variées dans les fractions organo-minérales. En plus de leur participation à la formation des associations organo-minérales, ils pourraient limiter la biodégradation de la matière organique et contribuer indirectement à une augmentation de la stabilité des associations organo-minérales. On peut ainsi noter que le fer est très présent quantitativement dans ces matériaux, en particulier sous la forme de composés relativement stables (billes d'oxydes de fer). Dans les fractions grossières, la forte présence de silicates d'alumine, ainsi que l'association entre de la matière organique anthropique et du soufre laisse également supposer le rôle important de ces éléments dans l'agrégation du matériau. D'autres éléments, même s'ils sont présents en faibles concentrations, peuvent agir en tant que facteur de l'agrégation. En plus de leur rôle d'agent de liaison, ils peuvent limiter la biodégradation de la matière organique au sein des associations organo-minérales et contribuer ainsi à l'augmentation de la stabilité structurale. Ainsi, le zinc et le plomb présents dans la fraction 2-20 μm sont constitutifs des associations organo-minérales participent à leur formation. De même, le baryum contribue à l'agrégation des fractions 2-20 μm sur la fraction 200-2000 μm . Etant donné que le baryum est bivalent, son rôle pourrait s'apparenter à celui du calcium, même si Drouets et Herbauts (2008) ont montré qu'il n'a pas exactement le même comportement dans les sols naturels. Par ailleurs, le baryum et le chrome semblent avoir la même distribution, cela pourrait donc être intéressant de comparer leur comportement (rétention dans les agrégats ou désorption), d'autant plus que Fällman (2000) a pu montrer une relation entre leurs solubilités dans des expérimentations de lixiviation.

L'ensemble de ces résultats montre que, tout spécifique qu'il soit, ce matériau d'origine anthropique contient des constituants minéraux et organiques capables de s'associer et donc susceptibles, au même titre que ceux des sols naturels, d'évoluer sous l'effet des facteurs pédogénétiques et former un technosol.

Chapitre 4 : Stabilité des associations organo-minérales du matériau de Neuves-Maisons

Afin de compléter notre connaissance du matériau, nous nous intéressons maintenant à préciser la stabilité des associations organo-minérales qui le constituent. Pour cela, nous avons comparé l'impact de l'utilisation de différentes forces de dispersion lors du fractionnement : l'eau, les résines sodiques et les ultrasons (cf. Matériels et méthodes). La comparaison des distributions pondérales des fractions organo-minérales ainsi obtenues, ainsi que leur caractérisation doit nous renseigner sur les forces de liaisons des associations organo-minérales du matériau.

Dans un premier temps, nous avons précisé la stabilité à l'eau des associations organo-minérales stables à T-1 (échantillon pris sur le tas de stockage du matériau avant la mise en parcelles), en regardant la distribution pondérale des associations obtenues par le fractionnement à l'eau ainsi que celle de la texture. Puis, nous avons appliqué un autre type de fractionnement en utilisant des résines sodiques comme force de dispersion et en comparant deux protocoles (cf. Matériels et Méthodes), afin de préciser d'une part la stabilité des fractions <50 μm et d'autre part celle de la fraction (50-200 μm). Finalement, nous avons cherché à savoir si la stabilité de ces associations <50 μm avait été modifiée lors de la mise en place du matériau dans les parcelles lysimétriques. Pour cela nous avons également réalisé un fractionnement utilisant les résines sur les échantillons prélevés à T0 et comparé la distribution obtenue avec celle obtenue à T-1. De plus, afin de préciser le rôle désagrégeant des résines, les fractions ainsi obtenues à T0 ont été analysées. La dernière partie des résultats concerne l'utilisation des ultrasons comme force de dispersion. L'échantillon choisi pour cette étude est celui prélevé sur les parcelles VS à T12 mois. Notre choix s'est porté sur ce matériau car le stock encore disponible pour cette étude n'était suffisant que dans ce cas.

9 Stabilité des associations organo-minérales initiales obtenues après fractionnement granulodensimétrique à l'eau

La comparaison entre la texture et la répartition granulodensimétrique obtenue après fractionnement à l'eau nous permet de mettre en évidence les fractions pour lesquelles une partie de leur pourcentage pondéral est dû à la présence d'associations organo-minérales stables à l'eau. A T-1, on observe une différence de 12,2 % au niveau de la fraction 200-2000 μm , le fractionnement à l'eau permettant de conserver l'association de fractions plus fines sur les particules de cette fraction (Tableau 19).

Tableau 19 : Texture, distribution pondérale des fractions organo-minérales après fractionnement granulodensimétrique à l'eau en % à T-1 (Ecartypes entre parenthèses) et distribution granulodensimétrique des minéraux pour 100g de minéraux.

	200-2000 µm	50-200 µm	20-50 µm	2-20 µm	0-2 µm
Texture (%)	50,6	12,3	9,5	14,6	13
Eau	62,8 (0,7)	10,8 (0,7)	6,3 (0,2)	10,8 (0,4)	9,2 (0,5)
Distribution des minéraux/ 100g	65,9	9,0	5,7	9,7	9,7

Il est à noter que dans cette expérimentation, les distributions pondérales obtenues après fractionnement à l'eau obtenues sont légèrement différentes de celles établies dans le chapitre précédent. Mais cette différence est prévisible, car due aux variations de la répartition entre les deux fractions les plus grossières, qui de par la méthodologie du fractionnement utilisé, présentent les écarts-types les plus grands.

Ainsi, à l'état initial, 12 % du matériau est donc constitué d'associations organo-minérales stables à l'eau, correspondant à des fractions fines (de 0-50 µm) agrégeant des particules grossières (50-200 µm).

Dans ce tableau, on trouve également la distribution granulodensimétrique des minéraux pour 100g de minéraux, ce qui représente les particules minérales, les particules organiques et les agrégats organo-minéraux dans chaque fraction granulométrique. Le dosage du carbone au sein des fractions permettra d'établir la distribution des minéraux en fonction des fractions (cf. paragraphe...)

10 Les associations organo-minérales obtenues après fractionnement aux résines

10.1 Dans le tas de stockage à T-1

Pour cela, deux protocoles ont été utilisés : le premier appliquant les résines sodiques à partir des fractions <50 µm et le second à partir des fractions <200 µm (cf. Matériels et Méthodes).

Concernant les résultats du premier protocole, entre le fractionnement à l'eau (Tableau 20, ligne 3) et le fractionnement utilisant les résines appliquées aux fractions <50 µm (Tableau 20, ligne 1), les pourcentages pondéraux des fractions >50 µm sont similaires. Ce qui est logique dans la mesure où le protocole utilisé est identique en ce qui concerne ces fractions. Par contre, on observe une désagrégation des associations organo-minérales de la taille 20-50 µm et 2-20 µm, qui diminuent de 1,3 % et 1,7 % par rapport au fractionnement à l'eau, ce qui a pour effet d'enrichir la fraction 0-2 µm de plus de 2 % (résultats significatifs).

Les résines peuvent donc désassocier les fractions fines (0-20µm) associées aux fractions 20-50µm.

Tableau 20 : Pourcentages pondéraux des fractions stables aux résines sodiques appliquées à la fraction <50 µm (ligne 1, en gras) et pourcentages pondéraux des fractions stables aux résines sodiques appliquées à la fraction <200 µm (ligne 2, en gras) du matériau à T-1. Pour mémoire sont rappelées en italique les valeurs correspondant au fractionnement à l'eau (Tableau 19). Les étoiles correspondent aux différences significatives mises en évidence après un test pairwise.

Protocole/fractions	200-2000 µm	50-200 µm	20-50 µm	2-20 µm	0-2 µm
Rna <50µm	62,5 (0,7)	11,9 (0,3)	5,0 (0,1)	9,1 (0,2)	11,5 (0,4)
Rna <200µm	60,7 (1,1)	10,1 (0,5) *	5,5 (0,2)	10,1 (0,6) *	13,5 (1,0) *
Eau	62,8 (0,7)	10,8 (0,7)	6,3 (0) *	10,8 (0,4) *	9,2 (0,5) *

Concernant le deuxième protocole, lorsque l'on compare le fractionnement à l'eau (Tableau 20, ligne 3) et le fractionnement aux résines appliquées aux fractions <200 µm (Tableau 20, ligne 2), on constate une certaine hétérogénéité due à l'échantillonnage (2 % de différence pour la fraction la plus grossière). Cette hétérogénéité, confirmée par les écarts types plus importants (en particulier au niveau de la fraction 0-2 µm), masque d'une certaine façon l'impact des résines dans ce protocole. Si les résultats ne mettent pas en évidence une dissociation de la fraction 50-200 µm, ils confirment toutefois, comme pour le protocole précédent, que les résines peuvent provoquer la dissociation des associations organo-minérales <50 µm (résultats significatifs).

La granulométrie des résines utilisées est majoritairement supérieure à 200 µm, mais leur récupération par tamisage au sein des fractions n'est pas toujours complète. C'est pourquoi nous avons choisi au vu de ces résultats de conserver le protocole 1 pour les autres expérimentations.

10.2 Evolution de la stabilité des associations <50 µm obtenues après fractionnement utilisant les résines entre T-1 et T0

10.2.1 Distributions pondérales des fractions <50 µm

Dans le Tableau 21 sont représentées les répartitions des pourcentages pondéraux des fractions obtenues après fractionnement granulodensimétrique à l'eau pour les fractions >50 µm et aux résines sodiques notées RNa, appliquées sur la fraction <50 µm en ce qui concerne l'échantillonnage à T0.

A T0, la comparaison entre la texture (Tableau 19) et la répartition granulodensimétrique obtenue après fractionnement à l'eau (Tableau 21) met en évidence la présence de 12,6 % de fractions fines de granulodensimétrie comprise entre 0 et 50 µm qui s'associent sur les fractions grossières 200-2000 et 50-200 µm. On peut donc noter que ce pourcentage est le même qu'à T-1, même si cette fois-ci la répartition se fait différemment entre les fractions <50µm et celles >50 µm, suggérant ici aussi l'hétérogénéité du matériau.

Concernant l'utilisation des résines sur la fraction <50µm de T0, on observe une désagrégation des associations organo-minérales de la taille 20-50 µm (3,6 % en moins) « au profit » de la fraction 2-20 µm qui passe de 7,5 % lors du fractionnement à l'eau à 9 % lors de l'utilisation des résines sodiques. D'une façon similaire, la fraction 0-2 µm augmente de 1 % lors du fractionnement aux résines (résultats significatifs).

Tableau 21 : Pourcentages pondéraux des fractions stables à l'eau (ligne 1) et pourcentages pondéraux des fractions stables aux résines sodiques appliquées à la fraction <50 µm (ligne 2, en gras) du matériau à T0. Les étoiles correspondent aux différences significatives mises en évidence après un test pairwise.

	200-2000 µm	50-200 µm	20-50 µm	2-20 µm	0-2 µm
Eau	59,4 (2,1)	15,7 (1,4)	8,3 (0,7)	7,5 (0,2)	9 (0,2)
RNa <50µm	61 (2,0)	15,4 (0,8)	4,7 (0,6) *	9 (0,4) *	10 (0,4) *

Lorsque l'on compare les répartitions des fractions stables à l'eau aux deux temps de prélèvements T-1 (Tableau 20) et T0 (Tableau 21), on remarque dans un premier temps une proportion d'éléments 50-200 µm plus importante à T0.

Lors de l'application des résines sur les fractions <50 µm, on constate que l'effet des résines est légèrement différent selon le temps de prélèvement. Si la fraction 20-50µm se désagrège « au profit » des fractions plus fines (<20 µm) à T-1 comme à T0, la proportion de la fraction 20-50µm désagrégée est plus forte à T0. Ce résultat suggère à T0, une quantité plus importante d'associations de 2-20 µm agrégées sur la fraction 20-50 µm comparativement à T-1. L'interprétation de ce résultat semble être dû plus à une hétérogénéité de l'échantillon qu'à un début d'agrégation entre les deux prélèvements. De plus, il aurait fallu établir à nouveau la texture à T0 afin de vérifier si la mise en parcelle ne l'avait pas modifié de façon conséquente.

En conclusion, si l'utilisation des résines sodiques ne nous permet pas de mettre en évidence une évolution entre T-1 et T0, elles montrent qu'une partie des fractions 20-50µm sont constituées d'associations de fractions plus fines 0-20 µm.

10.2.2 Observations des fractions 0-2 μm

Lors de l'utilisation des résines, on a pu noter la différence visuelle au niveau de la nature de la fraction 0-2 μm obtenue (Figure 34). En effet, lors du fractionnement granulodensimétrique à l'eau, la fraction est plutôt blanche et cristallisée, alors qu'avec l'utilisation des résines, la couleur de la fraction 0-2 μm est marron foncée, suggérant un enrichissement en carbone organique colloïdal et en argiles.

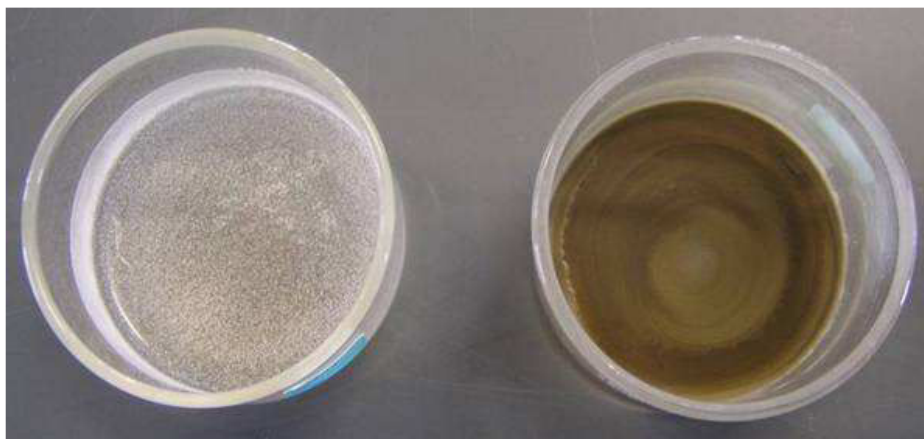


Figure 34 : Fraction 0-2 μm de T0 obtenue, à gauche après fractionnement granulodensimétrique à l'eau et à droite après fractionnement granulodensimétrique aux résines

10.3 Distribution du carbone organique dans les fractions obtenues après fractionnement aux résines : rôle sur la stabilité des associations organo-minérales

A T0, nous avons mesuré dans le matériau une teneur en carbone organique total de 5,74 %, et une teneur en azote total de 0,3 % (Tableau 22). Dans ce tableau sont présentées les teneurs en carbone et en azote organiques pour les deux traitements à l'eau et aux résines sodiques, appliquées sur les fractions <50 μm . On voit que les bilans sont corrects pour le fractionnement à l'eau. Par contre, on a 1 % de carbone en plus lorsqu'on fait le bilan après utilisation des résines.

Lorsque l'on compare les teneurs en C des fractions fines (<50 μm) obtenues après fractionnement à l'eau et après utilisation des résines, on constate une diminution des teneurs en carbone organique des fractions 20-50 μm et 2-20 μm , respectivement de 5,5 à 4,6 % et de 9,6 % à 9,2 %. Au contraire, on observe une augmentation de la teneur en matière organique de 0,4 % à 10,1 % dans la fraction fine 0-2 μm obtenue après traitement aux résines. Si la teneur en azote de la fraction 2-20 μm varie peu entre les deux fractionnements, celle de la fraction 20-50 μm diminue de moitié alors que celle de la fraction 0-2 μm est multipliée par 10 et passe de 0,1 % à 1,2 %. Dans l'ensemble, la fraction 2-20 μm semble assez stable en ce qui concerne sa constitution organique. Le C/N passe de 16 (eau) à 19 (résines) pour la fraction 20-50 μm . Il passe de 4 (eau) à 8 (résines) pour la fraction 0-2

µm, ce qui s'explique par l'augmentation du pourcentage d'azote dans cette fraction. Il varie très peu pour les autres fractions.

Tableau 22 : Teneurs en C et en N organiques (%) et C/N mesurés dans les associations organo-minérales stables à l'eau et stables aux résines sodiques pour l'échantillonnage à T0. Le bilan est calculé comme étant la proportion de l'ensemble du C ou N apporté par les fractions comparativement au taux mesuré sur l'échantillon total.

	<i>Fractions stables à l'eau</i>					<i>bilan</i>
	200-2000 µm	50-200 µm	20-50 µm	2-20 µm	0-2 µm	
Teneur en C (%)	5,0	10,5	5,5	9,6	0,4	99 %
Teneur en N (%)	0,2	0,4	0,4	0,8	0,1	100 %
C/N	30	28	16	12	4	-

	<i>Fractions « stables aux résines »</i>					
	200-2000 µm	50-200 µm	20-50 µm	2-20 µm	0-2 µm	
Teneur en C (%)	5,4	10,4	4,6	9,2	10,1	120 %
Teneur en N (%)	0,2	0,4	0,2	0,7	1,2	133 %
C/N	28	28	19	13	8	-

Les résultats suggèrent donc que les résines sodiques ont dissocié des associations organo-minérales de taille comprise entre 2 et 50 µm, et en particulier 20-50 µm, au sein desquelles des matières organiques azotées de granulométrie <2 µm étaient impliquées. Ce résultat est à nuancer dans la mesure où le bilan carbone pour ce fractionnement est excédentaire. Cet excédent est essentiellement dû d'une part à un apport supplémentaire de carbone de la fraction la plus grossière (200 µm-2 mm) mais aussi de la fraction la plus fine (0-2 µm) (Figure 35).

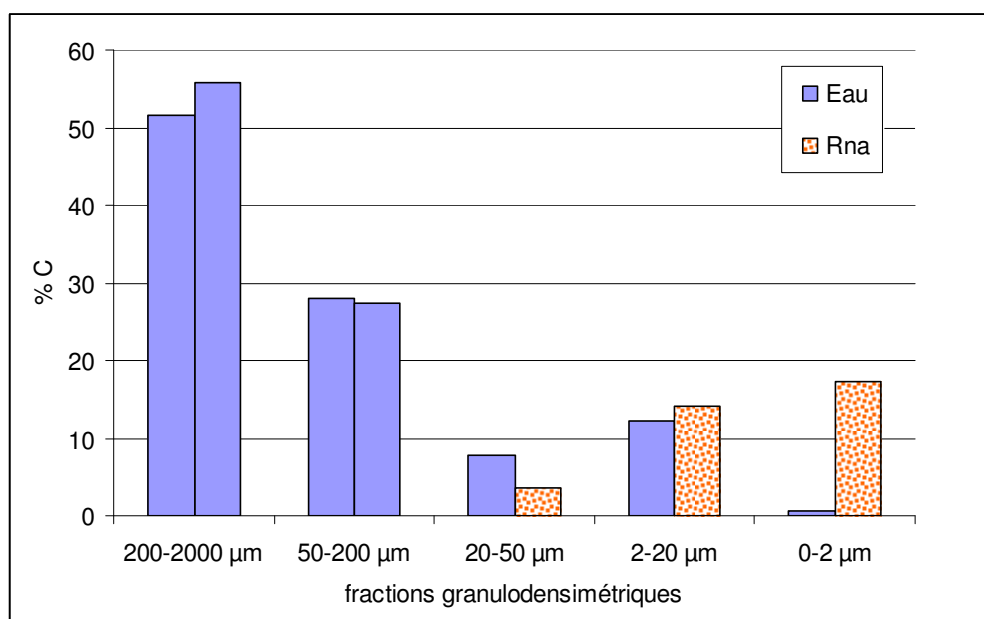


Figure 35 : Pourcentages de C organique/C total (5,74%) apportés par les fractions de T0 obtenues par le fractionnement granulodensimétrique à l'eau et le fractionnement utilisant des résines RNa

Si la quantité de carbone présente dans la fraction grossière peut s'expliquer, comme nous l'avons vu, par une hétérogénéité de l'échantillon, et en particulier un pourcentage pondéral de cette fraction plus important, la présence de carbone dans la fraction fine est plus riche d'enseignement. En effet, pour expliquer ceci, il faut signaler qu'un nombre plus important de siphonages de cette fraction a été nécessaire dans le cas du fractionnement utilisant les résines comparativement à celui à l'eau, afin de récupérer l'ensemble de la fraction (4 siphonages pour le fractionnement résine contre 1 pour le fractionnement eau). Ceci implique donc un temps de manipulation plus long (32 h de plus à 21°C), propice au développement microbien dans les colonnes. La richesse en azote plus importante de la fraction 0-2 µm obtenue par les résines peut ainsi s'expliquer par ce phénomène. D'autre part, s'il a fallu plus de temps pour récupérer cette fraction comparativement à celle obtenue par le fractionnement à l'eau, compte tenu du fait que la différence pondérale entre les deux est faible, c'est donc que cette fraction sédimente moins vite. Elle pourrait donc contenir des constituants responsables de cette floculation plus importante. Ce résultat est également à rapprocher de l'aspect visuel de la fraction, où nous avons montré que la fraction 0-2 µm obtenue par les résines est de couleur plus foncée que celle obtenue à l'eau.

10.4 Impact des résines-Na sur la distribution des HAP au sein des fractions organo-minérales

A T0, la teneur en HAP est de 1895 mg kg⁻¹ dans le matériau total. Dans le Tableau 23 sont reportées les teneurs en HAP dans les fractions pour les deux fractionnements (eau/résines) étudiés.

Tableau 23 : Concentration en HAP dans chaque fraction (mg kg^{-1}) et répartition des HAP (%) dans les fractions stables à l'eau et stables aux résines sodiques (en gras) au temps T0. Le bilan est calculé comme étant la proportion de l'ensemble des HAP apportés par les fractions comparativement à la teneur mesurée sur l'échantillon total.

	Fractions stables à l'eau					bilan
	200-2000 μm	50-200 μm	20-50 μm	2-20 μm	0-2 μm	
Concentration en HAP (mg kg^{-1})	1408	1869	1816	3906	149	83 %
Distribution des HAP (%)	55	16	9	19	1	-

	Fractions « stables aux résines »					bilan
	200-2000 μm	50-200 μm	20-50 μm	2-20 μm	0-2 μm	
Concentration en HAP (mg kg^{-1})	1054	2210	1174	3163	2967	85 %
Distribution des HAP (%)	40	21	3	18	18	-

On peut noter dans un premier temps une différence de teneur dans le sol total entre celle mesurée : 1895 mg kg^{-1} et celle calculée à partir de la somme des HAP dans les 5 fractions, après fractionnement granulodensimétrique à l'eau : 1582 mg kg^{-1} , et après prétraitement aux résines : 1620 mg kg^{-1} . Toutefois cette perte constatée est du même ordre que les écarts-types inhérents à ces mesures sur ce matériau.

Dans les fractions grossières $>50 \mu\text{m}$, obtenues de la même façon dans les deux fractionnements, on observe une grande variabilité des teneurs en HAP pour les fractions 200-2000 μm (1408 et 1054 mg kg^{-1}) et 50-200 μm (1869 et 2210 mg kg^{-1}). Cette variabilité peut s'expliquer par l'hétérogénéité même du matériau, sachant que le nombre limité de répétitions pour ces analyses ne permet pas de préciser cette variabilité (une seule répétition).

Concernant les fractions fines $<50 \mu\text{m}$ obtenues après fractionnement utilisant les résines, les teneurs sont plus faibles dans la fraction 20-50 μm et dans une moindre mesure dans la fraction 2-20 μm , alors qu'elle augmente de 149 mg kg^{-1} (fractionnement à l'eau) à 2967 mg kg^{-1} (fractionnement utilisant les résines) dans la fraction 0-2 μm . Si on considère une variabilité de 10 % due aux conditions expérimentales, on peut ainsi dire que cette augmentation dans la fraction 0-2 μm est réelle, même si, pour les fractions $<50 \mu\text{m}$, la variabilité peut également être importante.

En quantité de HAP apportée par chaque fraction, on remarque que les fractions $>50 \mu\text{m}$ apportent la majorité des HAP car elles contiennent 71 % et 61 % des HAP respectivement pour les fractionnements à l'eau et utilisant les résines. Pour la fraction $<50 \mu\text{m}$, entre le fractionnement eau et le fractionnement utilisant les résines, la concentration passe de 9 à 3 % dans la fraction 20-50 μm et de 1 à 18 % dans la fraction 0-2 μm . Elle varie peu

dans les fractions 2-20 μm (Tableau 23). **On constate ainsi que le fractionnement utilisant les résines induit un transfert de HAP de la fraction 20-50 μm vers la fraction 0-2 μm .**

Les HAP représentent entre 2,76 et 2,82 % du carbone organique total dans ce matériau (Tableau 24). Dans les fractions fines, la fraction 2-20 μm ne présente pas de variations. Le pourcentage des 16 HAP diminue de 0,25 à 0,1 % dans la fraction 20-50 μm lors de l'utilisation des résines, et il augmente de 0,02 à 0,52 % dans la fraction 0-2 μm .

Tableau 24 : Taux de HAP (somme des 16 HAP) des fractions exprimés en pourcentage du carbone organique total du matériau

	<i>Fractions stables à l'eau</i>					<i>Bilan</i>
	200-2000 μm	50-200 μm	20-50 μm	2-20 μm	0-2 μm	
% des 16 HAP / carbone organique total	1,48	0,49	0,25	0,51	0,02	2,75
	<i>Fractions stables aux résines</i>					
	200-2000 μm	50-200 μm	20-50 μm	2-20 μm	0-2 μm	
% des 16 HAP / carbone organique total	1,12	0,59	0,10	0,50	0,52	2,83

On observe donc que la mobilité du carbone organique et celle des HAP sont liées. La fraction 20-50 μm est dispersée par les résines, générant la libération de particules ou d'associations organo-minérales plus fines de taille 0-2 μm . La fraction 20-50 μm contient donc des HAP susceptibles d'être libérés lors de l'action d'un cation désagrégeant de type Na sur les associations initiales de cette fraction. Par contre les matières organiques et par conséquent les HAP, contenus dans la fraction 2-20 μm semblent eux être impliqués dans des associations organo-minérales plus stables, car résistantes aux résines. On déplace ainsi de la matière organique colloïdale associée à des HAP lors de l'utilisation de résines sodiques sur ce matériau.

10.5 Impact des résines–Na sur la répartition des éléments au sein des fractions organo-minérales

La répartition des majeurs (Fe, Al, Mn) pour les deux traitements, fractionnement à l'eau et fractionnement aux résines, a également été effectuée à T0 (Tableau 25). Malheureusement, il manque la répartition du silicium à cause de problèmes expérimentaux lors du dosage de cet élément.

Le matériau total analysé ici contient 13,6 % en masse de fer, 2,3 % d'aluminium et 0,8 % de manganèse. Si ces valeurs sont légèrement inférieures à celles établies à T-1, la répartition de ces éléments au sein des fractions étudiée dans le chapitre précédent pour le prélèvement T-1 est similaire ici à T0.

Le fer est présent dans les fractions grossières >50 μm avec un pourcentage de 26,6 %. Cependant ce sont les fractions 20-50 μm et 2-20 μm qui en contiennent le plus, avec des pourcentages respectifs en fer de 35,5 % et 21,1 %. Si les teneurs en fer des fractions 20-50 μm et 2-20 μm ne varient pas entre les deux fractionnements, on peut noter un pourcentage de fer plus important dans la fraction 0-2 μm obtenue après fractionnement utilisant les résines (3,1 %), comparativement à celle obtenue après fractionnement à l'eau (0,4 %).

La répartition est différente pour l'aluminium qui est apporté plus spécifiquement par les fractions 200-2000 μm (3,1 %) et 2-20 μm (2,5 %). Toutefois on retrouve le même résultat que pour le fer, à savoir une teneur plus élevée dans la fraction 0-2 μm obtenue après fractionnement utilisant les résines, alors que les valeurs des autres fractions ne changent pas. Le manganèse est principalement présent dans la fraction 200-2000 μm . On note très peu de variation dans sa répartition au sein des fractions quel que soit le traitement appliqué.

Sur la Figure 36 sont représentées les contributions en éléments majeurs Fe, Al et Mn des fractions, pour les traitements à l'eau et aux résines.

Tableau 25 : Pourcentages d'éléments majeurs (Fe, Al, Mn) dans les fractions stables à l'eau et aux résines (T0).
Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

	Fractions stables à l'eau					Bilan
	200-2000 µm	50-200 µm	20-50 µm	2-20 µm	0-2 µm	(somme)
% Fe	10,5	16,1	35,5	21,1	0,4	83,6
	(1,1)	(0,3)	(0,6)	(4,9)	(0,2)	-
	Fractions stables aux résines					
	200-2000 µm	50-200 µm	20-50 µm	2-20 µm	0-2 µm	
	12,2	16,1	36,5	25,5	3,1	93,4
	(2,1)	(0,2)	(1,1)	(0,3)	(0,4)	-
% Al	Fractions stables à l'eau					
	200-2000 µm	50-200 µm	20-50 µm	2-20 µm	0-2 µm	
	3,1	1,5	1,4	2,5	0,1	8,6
	0,2	(0)	(0)	(0,5)	(1,5)	-
% Mn	Fractions stables aux résines					
	200-2000 µm	50-200 µm	20-50 µm	2-20 µm	0-2 µm	
	2,9	1,7	1,2	2,7	3,1	11,6
	(0,1)	(0)	(0,1)	(0,1)	(0)	-
% Mn	Fractions stables à l'eau					
	200-2000 µm	50-200 µm	20-50 µm	2-20 µm	0-2 µm	
	1,2	0,3	0,4	0,3	0,3	2,5
	(0,1)	(0)	(0)	(0,1)	(0,1)	-
% Mn	Fractions stables aux résines					
	200-2000 µm	50-200 µm	20-50 µm	2-20 µm	0-2 µm	
	1,1	0,3	0,4	0,3	0,3	2,3
	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)	-

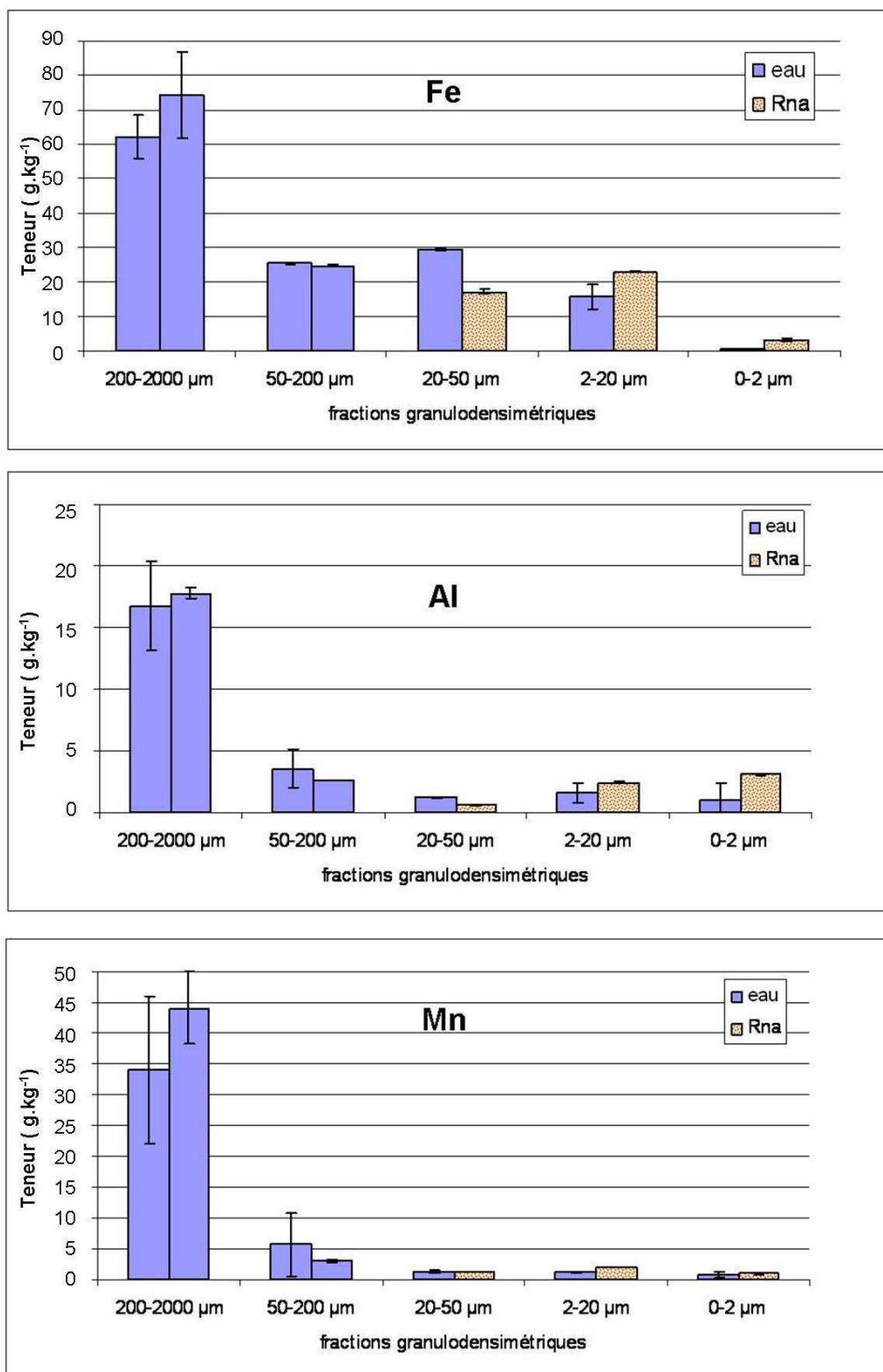


Figure 36 : Teneurs en g kg⁻¹ en éléments majeurs (Fe, Al, Mn) dans les fractions stables à l'eau et stables aux résines sodiques à T0 exprimées en pourcentage du matériau total

Quel que soit le traitement ou l'élément considéré, ce sont les fractions 200-2000 μm , qui contiennent les plus fortes teneurs en éléments du matériau.

Dans la fraction fine <50 μm , on observe la même tendance pour Fe et Al : l'utilisation des résines provoque une diminution de leurs teneurs pour la fraction 20-50 μm , alors que pour les fractions 2-20 μm et 0-2 μm , on note une augmentation de leurs teneurs.

L'ensemble de ces résultats semble donc indiquer que le fer, et dans une moindre mesure l'aluminium, contribuent à la formation ou sont pris dans des micro-agrégats dans ce matériau, en particulier en ce qui concerne les associations désagrégées par les résines sodiques. On peut ainsi avoir des associations d'oxydes de fer et de matière organiques, dissociés par l'action des résines.

La Figure 37 montre la teneur en éléments traces Zn, Cr, Pb et Cu des fractions obtenues après fractionnement à l'eau et fractionnement utilisant les résines. Les valeurs en éléments traces dans le matériau total sont de: 3748 ppm de zinc, 586 ppm de chrome, 123 ppm de cuivre et 384 ppm de plomb. Pour la modalité eau, les bilans sont corrects pour les éléments Cr (93%), Cu (93%) et Pb (97%) alors qu'ils sont supérieurs pour la modalité RNA : 107% pour le chrome, 115% pour le cuivre et 136% pour le plomb. Par contre, les bilans obtenus pour le zinc pour la modalité eau sont de 65% et de 90% pour la modalité RNA.

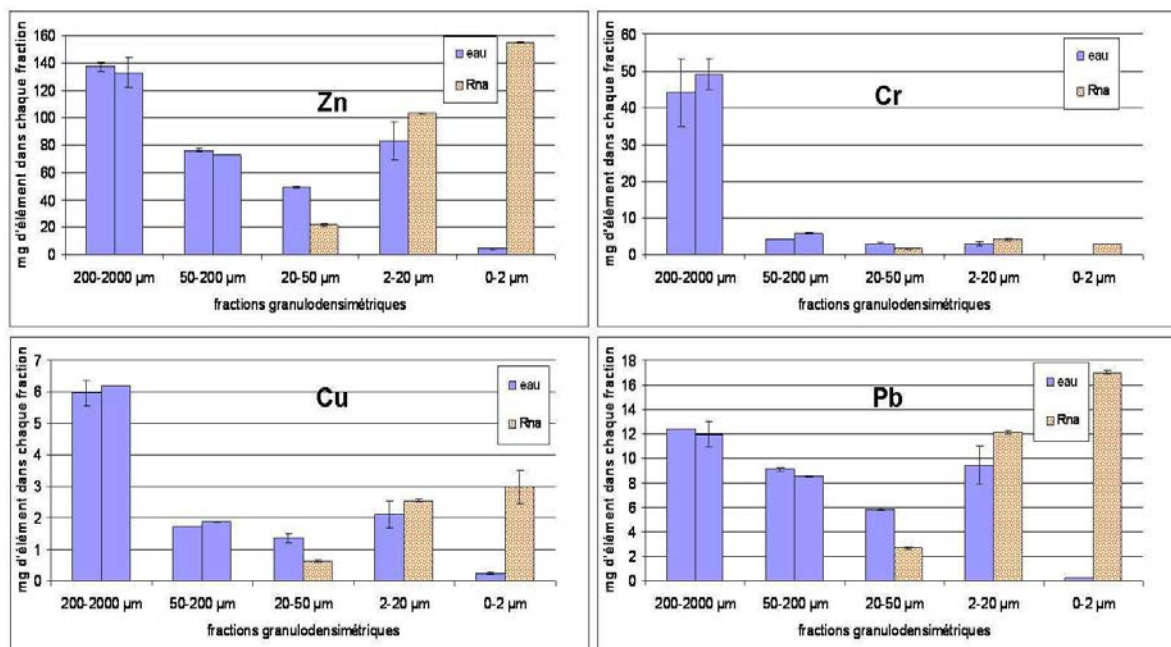


Figure 37 : Contribution en éléments mineurs (en % du matériau) dans les fractions stables à l'eau et stables aux résines sodiques à T0

Au sein des fractions fines, Zn, Pb, Cu et Cr présentent une variation similaire de répartition entre les deux traitements : après utilisation des résines, les quantités sont moindres dans la fraction la plus grossière (20-50 μm) et augmentent fortement dans la fraction la plus fine 0-2 μm . Les fractions 2-20 μm quant à elles voient leurs teneurs rester semblables dans les deux modalités de fractionnement. Les proportions de ces variations diffèrent selon les éléments.

Les résultats concernant l'impact des résines sur les répartitions des éléments métalliques montrent, en particulier, que des éléments tels que Fe, Al, Zn, Pb et Cu sont présents dans associations organo-minérales et contribuent à leur formation. L'effet désagrégeant des résines provoque une mobilité de ces éléments et/ou des associations organo-minérales auxquelles ces métaux sont liés. Ces associations permettent l'agrégation de fractions 0-20 μm sur les fractions 20-50 μm , elles sont stables à l'eau, mais ne résistent pas à l'action des résines sodiques. Les associations au sein de la fraction 2-20 μm semblent elles plus résistantes.

10.6 Impact spécifique des résines-Na : libération d'une fraction lors du fractionnement

10.6.1 Mise en évidence de cette fraction

Lors du fractionnement utilisant les résines sodiques sur la fraction <50 μm du matériau, nous avons observé le dépôt de particules fines de diamètre <1 mm, noires et apparemment hydrophobes car collées sur les parois des allonges. Elles sont donc « libérées » lors de la déstructuration des fractions 20-50 et 2-20 μm et ont été observées seulement lors des siphonages successifs pour la récupération de la fraction 0-2 μm (Figure 38). Leur couleur foncée suggère qu'elles sont constituées de matière organique.

Afin de décoller ces particules des parois de l'allonge, nous les avons récupérées en utilisant de l'hexane, avant de les transférer dans un bécher.



Figure 38 : « Particules hydrophobes » collées sur les parois des allonges lors du fractionnement utilisant les résines

Puis, nous avons remarqué dans le bécher, une différenciation entre deux fractions : une première fraction, légère et flottante à la surface du liquide et une seconde fraction plus lourde sédimentée au fond du bécher. Ces deux fractions ont été caractérisées en MET/EDX.

10.6.2 Analyses MET/EDX de la fraction sédimentée

On y retrouve trois catégories de constituants :

- des argiles (Figure 39): Il s'agit d'argiles de type kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ pouvant être associées à des oxydes de fer (a) et à des sels de chlorure (NaCl) (b). La présence de Na est à relativiser dans la mesure où il est également apporté par les résines. Certaines argiles sont également associées à des phases organiques associées à du soufre, mais aussi à du phosphore et d'autres éléments tels que le titane, le calcium et le magnésium (c).

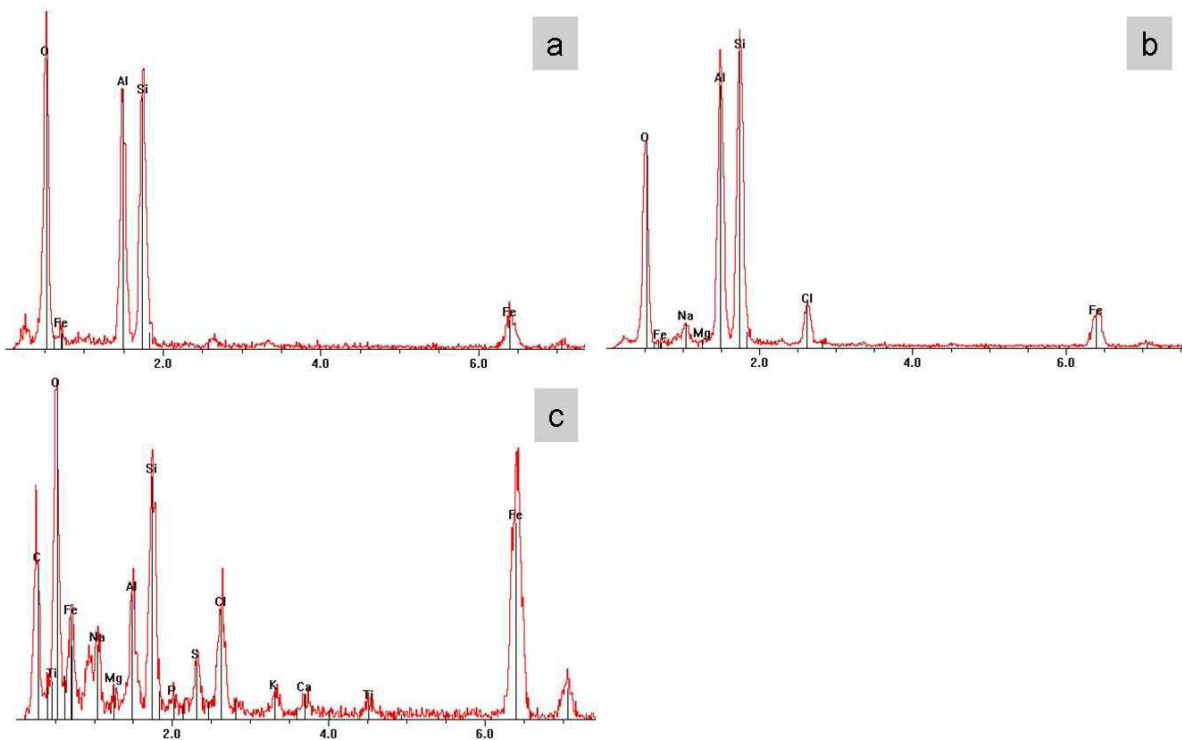


Figure 39 : Spectres EDX d'argiles de la fraction sédimentée récupérée à l'hexane sur les colonnes après traitement aux résines sodiques.

- des oxydes de fer (Figure 40) : ces oxydes ont pu être analysés isolés (d), ou associés à des silicates d'alumine, des sels de sodium, du phosphore, du soufre, du potassium, du calcium et du titane (e). Peuvent être également associés des oxydes de manganèse, du zinc, ainsi que de l'azote, ce qui révèle probablement la présence de cyanure (f). Ces oxydes de fer sont aussi associés à des sulfures ou sulfates de plomb (g).

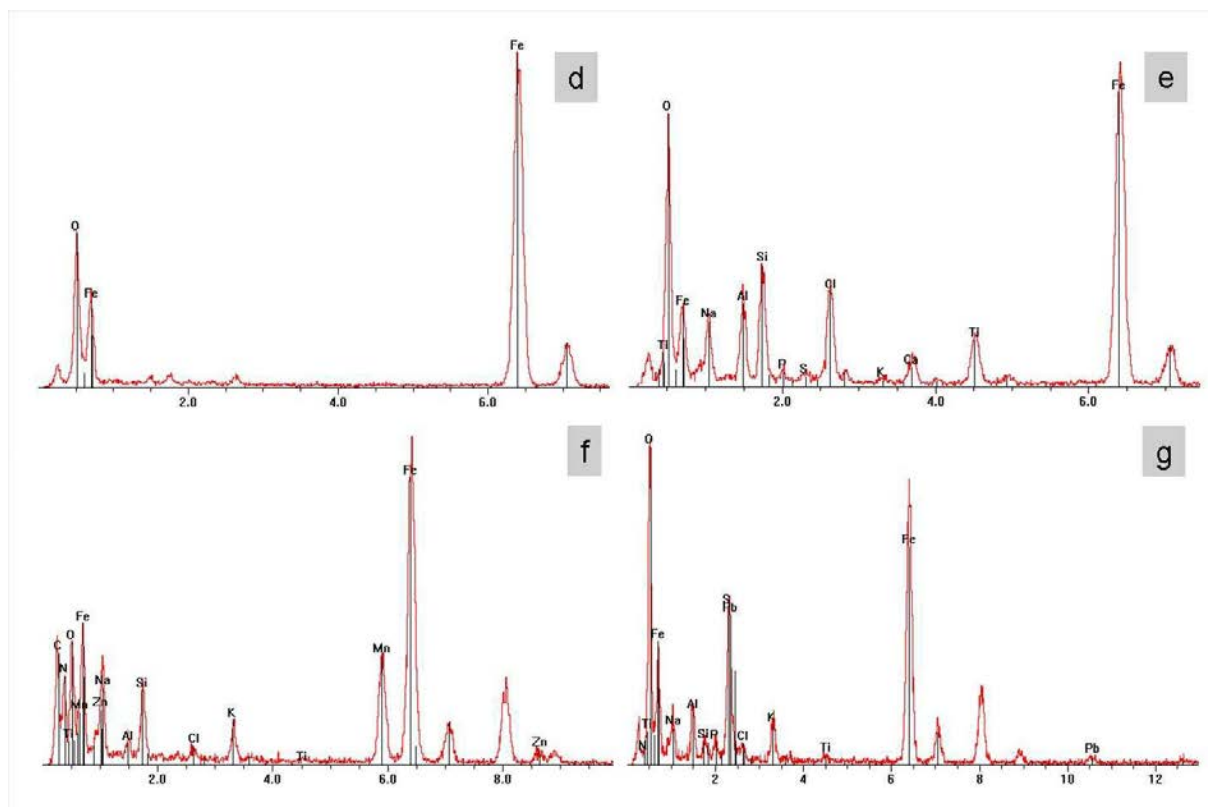


Figure 40 : Spectres EDX d'oxydes de fer de la fraction sédimentée récupérée à l'hexane sur les colonnes après traitement aux résines sodiques

➤ des matières organiques (Figure 41), associées à S, Cl, Na, K, mais aussi à d'autres minéraux comme des silicates d'alumine, des oxydes de fer de type hématite (h). On les retrouve aussi associées à des sulfures (i) ou encore à des argiles (j).

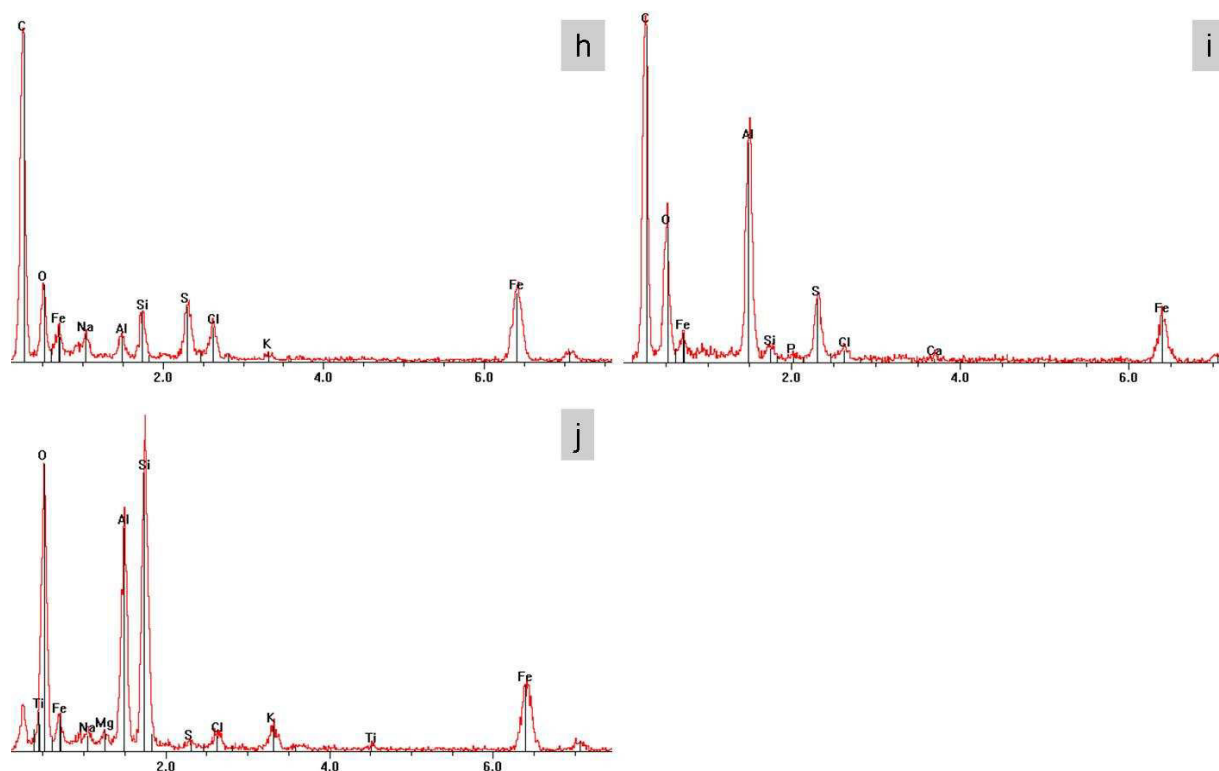


Figure 41 : Spectres EDX de matières organiques de la fraction sédimentée récupérée à l'hexane sur les colonnes après traitement aux résines sodiques

10.6.3 Analyses MET/EDX de la fraction du surnageant

Les trois échantillons analysés présentent les mêmes résultats (Figure 42). Dans cette fraction, du fer est présent sous la forme d'oxydes de fer, mais aussi sous la forme de chlorures de fer (déchet produit lors du procédé du traitement du fer en acier et qui peut donc se retrouver dans ce matériau). On note aussi la présence de silicates d'alumine, de zinc, de calcium, de manganèse, de chlore et de cuivre. Aucune phase organique n'est observée.

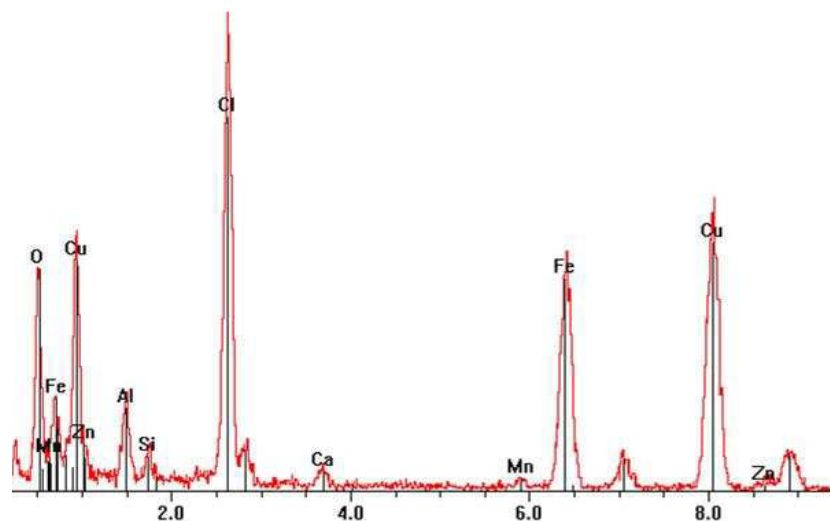


Figure 42 : Spectre EDX de la fraction du surnageant après traitement aux résines sodiques

10.6.4 Conclusion sur la nature des « particules hydrophobes »

Ces « particules hydrophobes », libérées lors du fractionnement utilisant les résines sodiques, sont de nature métallique (Fe, Al, Mn, Si, Pb, Zn, Ti) et sont associées à de la matière organique anthropique. La matière organique semble ici enrober les éléments minéraux et confère à ces particules un caractère hydrophobe. Certains constituants peuvent être isolés, mais en général, on retrouve des associations du type matière organique-oxydes ou argiles-matière organique. Ces résultats confirment les résultats précédents soulignant le rôle des associations carbone d'origine anthropique-métaux dans l'agrégation du matériau.

10.7 Conclusion sur l'étude de la stabilité des fractions organo-minérales via le fractionnement utilisant les résines

L'utilisation des résines sodiques dans le fractionnement granulométrique nous a permis de mettre en évidence l'existence au sein du matériau d'une fraction fine $<20\ \mu\text{m}$, essentiellement constituée de carbone (dont des HAP) et de métaux (Fe, Al, Zn, Pb, Cu), favorisant une agrégation au sein de la fraction $20\text{-}50\ \mu\text{m}$. Ces associations sont dispersables sous l'action de cations échangeurs tels que le sodium. Ces résultats confirment ainsi l'existence au sein de ce matériau d'une agrégation initiale due entre autre à des constituants d'origine anthropique, de nature organique et minérale, sensible aux phénomènes d'échange d'ions.

11 Stabilité des associations organo-minérales : utilisation des ultrasons

Les analyses ont été effectuées sur les parcelles VS à T 12 mois. Un traitement aux ultrasons avant le fractionnement granulodensimétrique à l'eau a été réalisé grâce à deux appareils : soit la cuve à ultrasons (USC), soit la sonde à ultrasons (USS) (cf. matériels et méthodes).

11.1 Impact du traitement aux ultrasons sur la texture

Afin de comparer les différents traitements entre eux, il est nécessaire d'établir dans un premier temps la texture avec ou sans traitement aux ultrasons.. C'est pourquoi nous avons mesuré les textures (i) du matériau, (ii) après que le matériau ait été traité aux ultrasons avec le dispositif cuve (USC) et (iii) après qu'il ait été traité avec le dispositif sonde (USS) (Figure 43). Trois répétitions ont été effectuées par modalité.

Les résultats obtenus pour ces trois modalités, présentent une forte hétérogénéité, de par la forte variation des écarts types entre les répétitions d'une manière générale, et particulièrement pour les fractions grossières $50\text{-}200\ \mu\text{m}$ et $200\text{-}2000\ \mu\text{m}$.

Toutefois, on remarque que la texture obtenue après USC est comparable à la texture du matériau initial, non traité aux ultrasons, ce qui permettra de comparer les résultats de ces deux modalités. On remarque par contre, que la texture obtenue après USS est différente. En effet, les ultrasons à la sonde désagrègent la fraction 200-

2000 μm , avec une diminution significative de 5 % par rapport à l'analyse texturale du matériau sans prétraitement. De plus, on note une augmentation significative de 5,4 % de la fraction 2-20 μm pour la modalité USS comparativement au fractionnement eau sans prétraitement. Cette modalité semble ainsi désagréger les pseudo-sables technogéniques, c'est-à-dire les laitiers ou bien d'autres phases minérales concrétionnées au profit de particules ou d'associations de particules de la taille 2-20 μm . Cette texture obtenue après USS étant différente, les résultats ne pourront pas être comparés aux deux autres modalités.

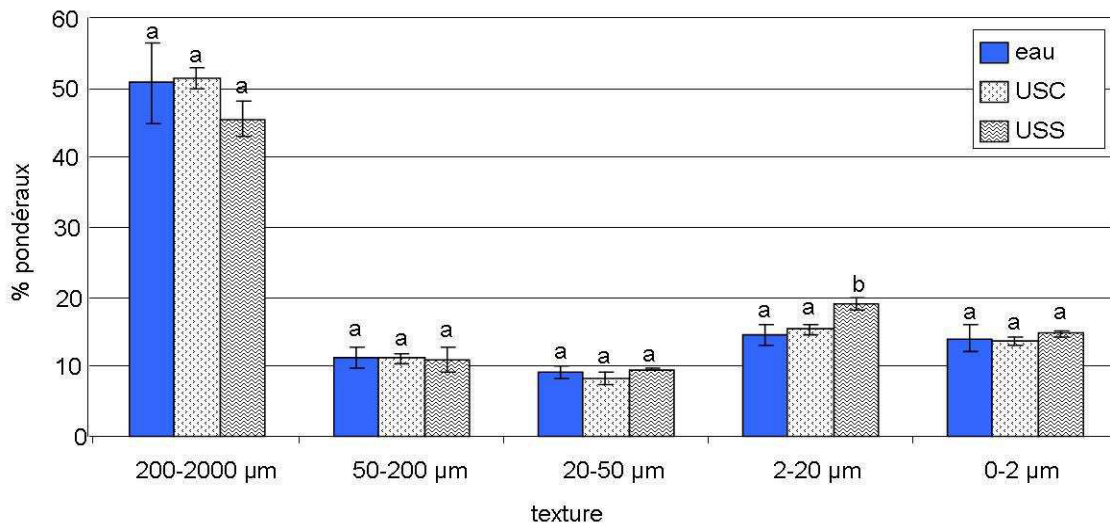


Figure 43 : Textures du matériau initial, du matériau soumis au prétraitement aux ultrasons à la cuve (USC) et du matériau soumis au prétraitement aux ultrasons à la sonde (USS) à T12 mois (parcelle VS)

11.2 Le prétraitement ultrasons avec le dispositif cuve (USC)

11.2.1 Impact des ultrasons (USC) sur la distribution pondérale des fractions organo-minérales

Les textures et distributions pondérales des fractions granulodensimétriques obtenues après fractionnement à l'eau avec ou sans prétraitement aux ultrasons sont présentées dans le Tableau 27. Ces résultats représentent les moyennes de 6 répétitions.

Comme pour les prélèvements à T-1 et T0, la comparaison texture et distribution pondérale à l'eau sans prétraitement à T 12 mois met en évidence une agrégation des fractions organo-minérales fines 0-2 μm , 2-20 μm et 20-50 μm sur les fractions grossières 50-200 μm et 200-2000 μm (lignes 1 et 2 Tableau 26).

Tableau 26 : Textures, distributions pondérales et distribution des minéraux/ 100g des fractions granulodensimétriques obtenues après fractionnement à l'eau à T 12 mois (parcelle VS) sans ou avec prétraitement aux ultrasons (USC). Les valeurs correspondent à la moyenne de 6 répétitions. Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

	200-2000 μm	50-200 μm	20-50 μm	2-20 μm	0-2 μm
Texture	50,7 (5,8)	11,3 (1,5)	9,3 (0,9)	14,6 (1,5)	14,1 (2,1)
Eau	56,8 (1,6)	16,4 (0,8)	7,8 (0,4)	10 (0,4)	9,1 (0,3)
Distribution					
des minéraux/ 100g	59,3	15,2	7,3	8,9	9,3
Texture USC	51,3 (1,47)	11,2 (0,65)	8,4 (0,86)	15,3 (0,70)	13,8 (0,55)
USC	52,2 (1,1)	15,1 (0,8)	8,0 (1,3)	15,3 (1,3)	9,4 (0,1)
Distribution					
des minéraux/ 100g	54,6	13,6	7,6	14,5	9,8

Par contre, la comparaison de la texture et de la distribution des fractions organo-minérales obtenues après traitement aux USC met en évidence une agrégation de la fraction la plus fine (0-2 μm) sur la fraction 50-200 μm (lignes 3 et 4 Tableau 26). Les associations entre ces deux fractions sont donc sensibles à l'action des ultrasons USC.

D'autre part, la texture n'étant pas modifiée par le fractionnement USC, il est permis de comparer les distributions pondérales des fractions organo-minérales obtenues après fractionnement à l'eau, avec ou sans prétraitement. On peut ainsi préciser que l'effet dispersant des USC est plus important sur les fractions 200-2000 μm « au profit » des fractions 2-20 μm , comparativement au fractionnement à l'eau sans prétraitement.

Lorsqu'on s'affranchit de la quantité de carbone présente dans chaque fraction, on remarque une diminution des fractions 200-2000 μm et 50-200 μm au profit des fractions plus fines, et surtout de la fraction 2-20 μm , on a ainsi une cassure d'agrégats minéraux avec l'utilisation des ultrasons à la cuve.

De plus la comparaison entre les distributions pondérales obtenues après fractionnement à l'eau avec ou sans prétraitement (lignes 2 et 4 Tableau 26) indique que les associations issues de la fraction 2-20 μm au sein de la fraction 200-2000 μm , stables à l'eau dans le matériau initial, sont dispersables par le prétraitement USC. On peut aussi dire que dans la mesure où, entre les deux modalités eau et USC, seule la fraction 0-2 μm reste agrégée, les associations organo-minérales de la taille 0-2 μm associées sur la fraction 50-200 μm mises en évidence lors du fractionnement à l'eau et aux USC sont plus stables que les associations organo-minérales de la taille 0-2 μm associées sur la fraction 200-2000 μm mises en évidence lors du fractionnement à l'eau.

11.2.2 Impact des ultrasons (USC) sur la distribution du carbone organique au sein des fractions organo-minérales

Le matériau à T 12 mois présente une teneur en carbone organique de 6,38 % et une teneur en azote organique de 0,3 %. La distribution du carbone et de l'azote organiques obtenue après fractionnement utilisant les ultrasons (USC) est similaire à celle obtenue pour le fractionnement à l'eau sans prétraitement (Tableau 27). Les fractions 50-200 μm et 2-20 μm présentent les plus fortes teneurs en carbone organique pour les deux modalités, respectivement : 12,1 % et 9,1 % pour le traitement à l'eau et 13,4 % et 9,8 % pour le traitement. USC.

Si on compare les teneurs en carbone organique obtenues après traitement USC par rapport au seul fractionnement à l'eau, on observe une augmentation statistiquement significative des teneurs dans les fractions 50-200 μm et 2-20 μm obtenues après prétraitement USC. Les teneurs dans les fractions 200-2000 μm , 20-50 μm et 0-2 μm ne varient pas.

En ce qui concerne les teneurs en azote organique, elles sont faibles et ne varient pas quel que soit le traitement, les fractions 2-20 μm présentant les teneurs les plus élevées.

Le C/N varie également de la même façon pour les deux modalités : il est plus élevé dans les fractions grossières 50-200 μm et 200-2000 μm comparativement aux fractions fines (<50 μm) et diminue de la fraction 20-50 μm à la fraction 0-2 μm . Seule la fraction 50-200 μm obtenue après prétraitement USC présente un C/N plus élevé, correspondant à l'augmentation de son taux de carbone.

Ainsi, le prétraitement aux ultrasons (USC) provoquerait la dissociation de particules et/ou agrégats de taille 50-200 μm et 2-20 μm , contenant des matières organiques non azotées.

Tableau 27 : Teneurs en C et en N organiques (%) mesurées dans les fractions organo-minérales après fractionnement à l'eau sans ou avec prétraitement aux USC à T12 mois (parcelle VS)

	<i>Fractionnement granulodensimétrique à l'eau</i>					Total mesuré	Total calculé
	200-2000 μm	50-200 μm	20-50 μm	2-20 μm	0-2 μm		
Teneur en C (%)	5,9 (0,4)	12,1 (0,2)	5,3 (0,4)	9,1 (0,2)	1,8 (0,5)	6,38	6,83
Teneur en N (%)	0,2 (0)	0,4 (0)	0,3 (0)	0,9 (0,1)	0,3 (0,1)	0,3	0,3
C/N	33	34	18	10	6	23	-

<i>Fractionnement granulodensimétrique à l'eau + prétraitement USC</i>							
Teneur en C (%)	5,6 (0,1)	13,4 (0,2)	4,9 (0,2)	9,8 (0,1)	1,2 (0,2)	6,38	6,96
Teneur en N (%)	0,1 (0)	0,3 (0)	0,2 (0)	1 (0)	0,2 (0)	0,3	0,3
C/N	39	44	24	11	7	23	-

Dans le Tableau 28 sont reportées les contributions en carbone organique de chaque fraction. Après le traitement USC, on remarque une diminution du pourcentage de carbone de la fraction grossière 200-2000 μm (42,1 %) comparativement au seul fractionnement à l'eau (49,2 %). Alors que pour la fraction 2-20 μm , ce pourcentage est plus élevé pour la modalité USC (21,7 %) comparativement au fractionnement à l'eau (13,3 %). La faible variation entre les deux modalités des pourcentages de carbone des fractions 50-200 μm , 20-50 μm et 0-2 μm n'est pas significative.

Tableau 28 : Contribution en C organique (%) de chaque fraction pour la modalité fractionnement granulodensimétrique à l'eau et la modalité USC à T12 mois (parcelle VS)

	200-2000 μm	50-200 μm	20-50 μm	2-20 μm	0-2 μm
eau	49,2	29,1	6,1	13,3	2,4
USC	42,1	29,0	5,6	21,7	1,6

Alors qu'on a une augmentation du pourcentage pondéral de la fraction 2-20 μm entre le fractionnement à l'eau et le prétraitement aux USC, on devrait plutôt avoir une diminution de la teneur moyenne en carbone. Or la

teneur en carbone dans la fraction 2-20 μm est légèrement supérieure pour le prétraitement USC. Il y a donc eu départ préférentiel du carbone de la fraction 200-2000 μm vers la fraction 2-20 μm . Ce carbone était donc constitutif d'associations organo-minérales désagrégées par les USC.

Lors du passage des échantillons aux USC, on a donc désagrégation de la fraction 200-2000 μm en associations organo-minérales de la taille 2-20 μm et ainsi migration d'une partie du carbone organique de la fraction 200-2000 μm dans la fraction 2-20 μm .

11.2.3 Impact des ultrasons (USC) sur la distribution des HAP au sein des fractions organo-minérales

Le sol total présente une teneur en HAP de 1492 ppm. Après calcul, la somme des HAP sur l'ensemble des fractions pour le traitement eau est de 940 ppm et de 1116 ppm pour la modalité avec prétraitement USC. Ces résultats ne nous permettent pas de savoir si cette perte est due à l'erreur inhérente à la méthodologie utilisée pour le dosage des HAP et/ou à une perte par solubilisation des HAP les plus légers au cours du fractionnement. Ainsi, afin de tenir compte de l'importance de la variabilité des mesures et du manque de répétitions, nous nuancerons ici les résultats en parlant en terme de tendances.

Lors du traitement aux USC, la teneur en HAP a tendance à augmenter dans les fractions 50-200 μm et dans une moindre mesure dans les fractions 2-20 μm (Figure 44).

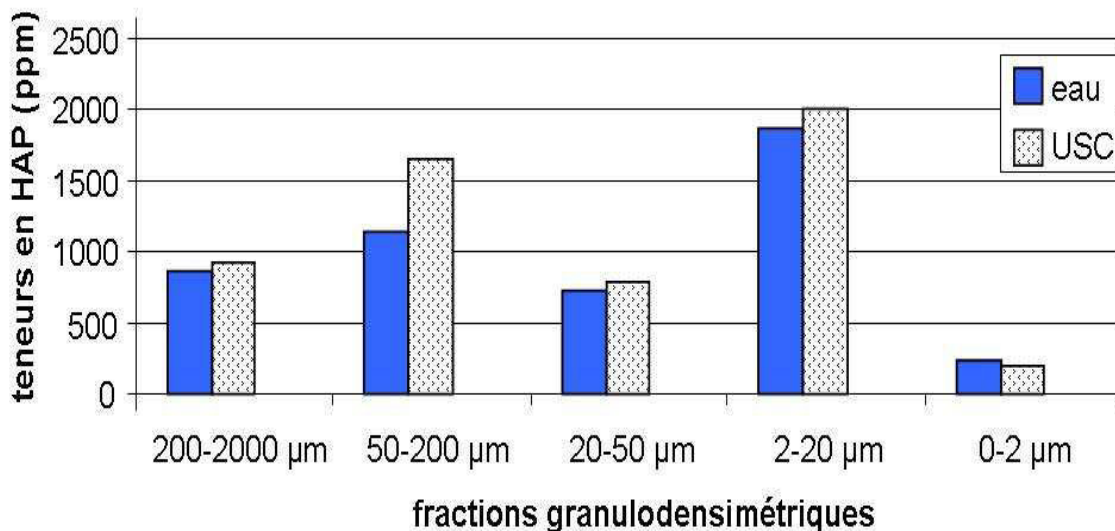


Figure 44 : Comparaison des teneurs en HAP (ppm) dans chaque fraction pour la modalité fractionnement granulodensimétrique à l'eau et les modalités USC à T12 mois (parcelle VS)

La répartition des HAP a été rapportée au pourcentage pondéral de chaque fraction et à la quantité totale d'HAP dans le matériau (Tableau 29). La comparaison des pourcentages de HAP pour le fractionnement à l'eau et pour le fractionnement USC montre une faible variation pour la fraction 50-200 μm et aucune variation pour les

fractions 20-50 μm et 0-2 μm . En revanche, on remarque qu'en parallèle de la diminution du pourcentage pondéral (de 56,8 à 52,2 %), le pourcentage de HAP chute de 52 à 43 % pour la fraction 200-2000 μm après le prétraitement USC. Au contraire, l'augmentation du pourcentage pondéral (de 10 % à 15,3 %) de la fraction 2-20 μm obtenue après pre-traitement USC, entraîne une augmentation de son pourcentage d'HAP (de 17 à 27 %). Ces résultats sont donc tout à fait cohérents avec les résultats précédents concernant l'impact des USC sur la distribution pondérale des fractions et leurs teneurs en carbone. Les USC provoqueraient donc la dissociation d'une partie de la fraction 200-2000 μm , correspondant elle-même à des associations organo-minérales de taille 2-20 μm et constituées en partie de HAP. L'absence de variation observée pour les fractions 0-2 μm et 50-200 μm confirme la stabilité de ces associations mises en évidence précédemment.

Tableau 29 : Pourcentages des HAP totaux contenus dans les fractions obtenues après les deux modalités de fractionnement (eau et USC) à T12 mois (parcelle VS) en fonction de la teneur totale en HAP.

	200-2000 μm	50-200 μm	20-50 μm	2-20 μm	0-2 μm
Eau	52	18	5	17	2
USC	43	22	6	27	2

La répartition des HAP dans les fractions obtenues selon les deux modalités, en fonction de leur nombre de cycles, confirme la prépondérance des HAP à 4, 5 et 6 cycles dans ce matériau (Figure 45). L'incertitude des mesures des différents HAP ne permet pas ici non plus de mettre clairement en évidence des différences de répartitions. Toutefois, on peut noter d'après ces résultats que seul un HAP à 6 cycles le benzo(ghi)pérylène (B(g, h, i)P) ne voit pas sa teneur augmenter dans les fractions 50-200 μm et 0-2 μm obtenues après fractionnement aux USC. Ces fractions sont pourtant celles qui sont résistantes à l'action des ultrasons. Ce résultat suggérerait que cet HAP ne participe pas à l'agrégation des associations résistantes aux ultrasons USC.

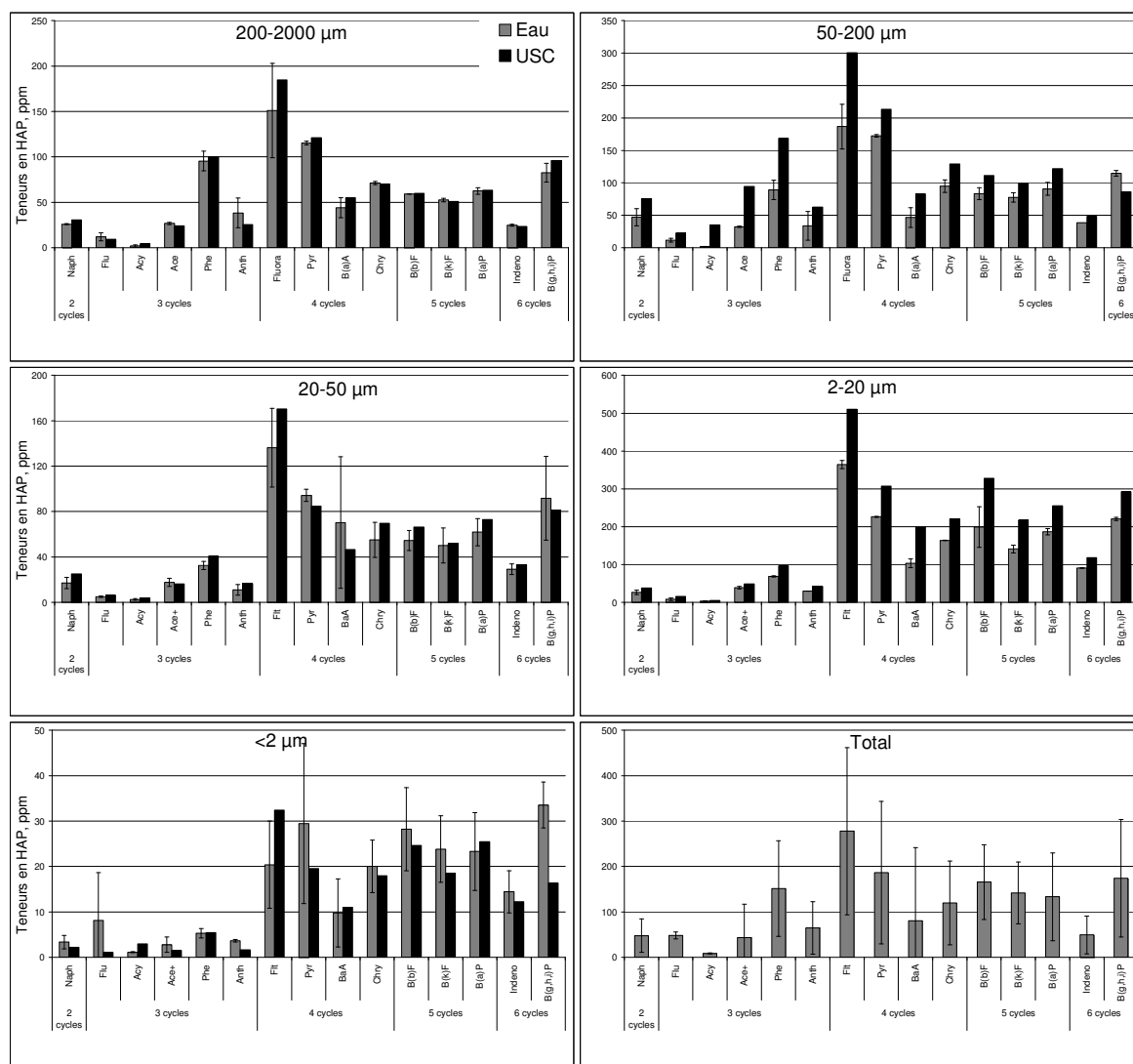


Figure 45 : Répartition des HAP dans les fractions, en fonction de leur nombre de cycle et pour les deux modalités, sans prétraitement (eau) et avec prétraitement (USC) à T12 mois (parcelle VS)

11.2.4 Impact spécifique des ultrasons (USC) : libération d'une fraction lors du fractionnement à l'eau avec prétraitement USC

Après le prétraitement du matériau aux ultrasons USC, nous avons observé une fraction blanche flottante à la surface de l'eau (Figure 46). Cette fraction flottante a été récupérée grâce à une spatule, mise à sécher à l'air dans un cristallisateur afin d'être analysée au MEB/EDX.

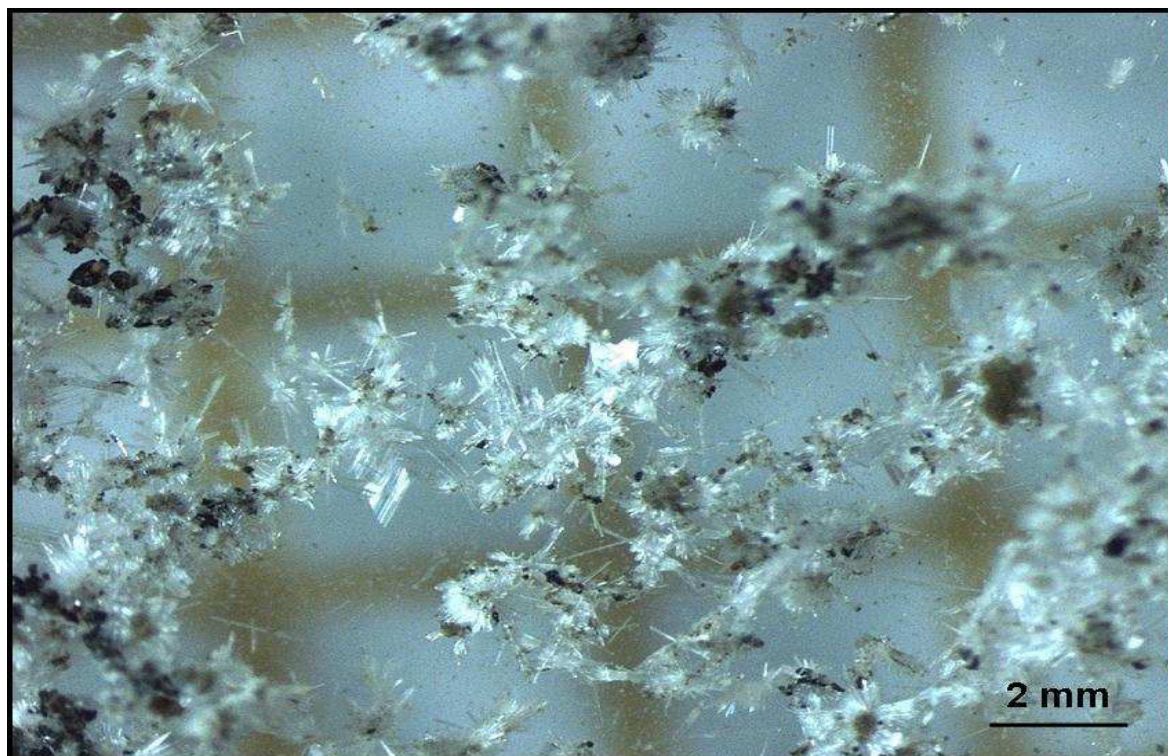


Figure 46 : Photo au stéréo microscope de la fraction flottante récupérée après le prétraitement USC et séchée

On a pu ainsi déterminer trois types de phases (Figure 47) :

- 1. Une analyse globale de cette fraction montre qu'elle est constituée principalement d'oxydes de fer, de sulfate de calcium, de silicate d'alumine, associés à des éléments comme le cuivre, le zinc, le manganèse, le titane, le zirconium, le sodium, le potassium et le magnésium (Figure 47.1). L'analyse d'une particule confirme ce résultat par l'obtention d'un spectre similaire (Figure 47.2).
- 2. Une seconde phase est constituée de baguettes de gypse CaSO_4 cristallisées sous la forme d'anhydrite (Figure 47.3).
- 3. Cette fraction contient également de la barytine BaSO_4 , caractérisée parmi les autres éléments (Figure 47.4).

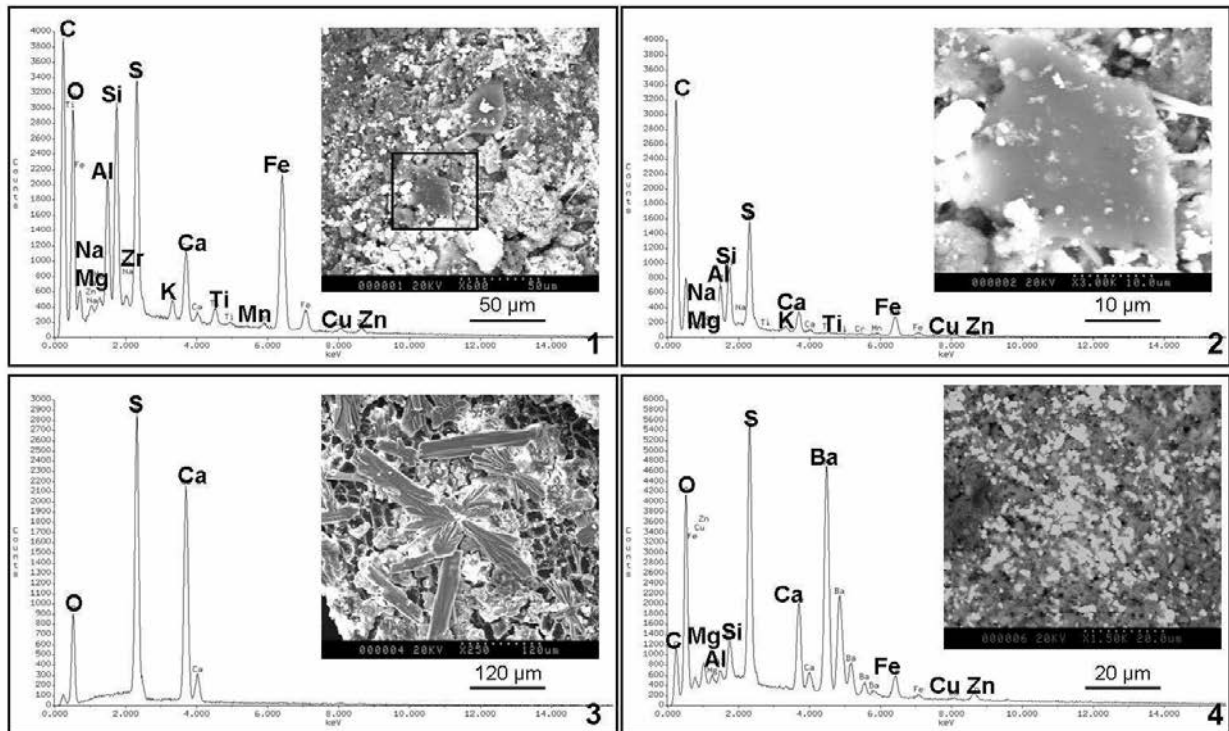


Figure 47 : Caractérisation au MEB/EDX de la fraction flottante récupérée après passage du matériau aux ultrasons (spectres EDX, photo MEB)

A T-1, nous avons trouvé une teneur initiale de 694, 295 et 550 ppm de Ba respectivement dans les fractions 200-2000 µm, 50-200 µm et 2-20 µm, qui avaient été obtenues lors du fractionnement granulodensimétrique à l'eau. La majorité (74 %) du baryum est apportée par la fraction la plus grossière. Au vu des résultats, nous avons supposé que le baryum était impliqué dans l'agrégation de la fraction 2-20 µm sur les fractions 50-200 µm et 200-2000 µm. Après les ultrasons, on retrouve du baryum, sous forme de sulfate de baryum, dans les fractions en suspension, confirmant ainsi que Ba contribue à la formation d'associations organo-minérales stables au sein de la fraction 200-2000 µm. Cette stabilité étant appréciée par le fait qu'elles soient dissociées par la force de dispersion exercée par les ultrasons. Les mêmes conclusions peuvent s'appliquer à Ca et S, qui libérés se réassocient sous forme de gypse.

11.2.5 Conclusion sur l'étude de la stabilité des fractions organo-minérales via le fractionnement à l'eau avec prétraitement USC

Ce prétraitement nous a permis de confirmer l'agrégation des fractions fines (<50 µm) sur les fractions plus grossières, en mettant en évidence en particulier, d'une part les associations entre les fractions 0-2 µm et 50-200 µm et d'autre part celles entre les fractions 200-2000 µm et 2-20 µm. Ces associations impliquent la participation de carbone anthropique et en particulier de HAP. La désagrégation physique des constituants a également permis de souligner l'implication d'éléments comme le baryum dans la formation des associations.

11.3 Le prétraitement ultrasons avec le dispositif sonde (USS)

Le Tableau 30 rassemble les valeurs de la texture et de la distribution pondérale des fractions obtenues après fractionnement à l'eau pour le prétraitement à l'aide de la sonde à ultrasons (USS). Par ce traitement, on met en évidence une agrégation des fractions 2-20 μm et 0-2 μm sur les fractions 50-200 μm et 20-50 μm (Tableau 31).

Tableau 30 : Texture et distribution des fractions granulodensimétriques obtenues après prétraitement aux ultrasons à la sonde et fractionnement à l'eau (USS). Les valeurs correspondent à la moyenne de 6 répétitions. Les écarts types sont indiqués entre parenthèses à T12 mois (parcelle VS)

	200-2000 μm	50-200 μm	20-50 μm	2-20 μm	0-2 μm
Texture USS	45,5 (2,61)	11,1 (1,77)	9,6 (0,17)	19,0 (0,95)	14,8 (0,47)
Eau USS	47,0 (1)	17,0 (0,3)	16,3 (1)	10,4(0,5)	9,3 (0,1)
Distribution des minéraux/ 100g	49,3	15,7	16,4	9,2	9,5

Les résultats sur la texture après USS montrent que les ultrasons à la sonde ont un effet destructurant de la fraction 200-2000 μm au profit de la fraction 2-20 μm (Figure 47). Donc ce traitement casse des associations organo-minérales que les prétraitements chimiques utilisés habituellement avant une texture ne désagrègent pas. La modification de la texture suite à la destruction d'une partie de la fraction 200-2000 μm par les ultrasons semble également avoir désagrégé toutes les associations dans cette fraction, puisqu'il n'y a pas de différence entre la texture et la distribution pondérale des fractions après fractionnement. D'autre part, l'analyse texturale permet de dissocier une part non négligeable des fractions 50-200 μm et 20-50 μm , ceci étant probablement dû à la présence dans ces compartiments des associations issues de la désagrégation par USS de la fraction 200-2000 μm . De ce fait, le prétraitement USS nous a permis de mettre en évidence l'association d'une partie de la fraction 20-50 μm sur la fraction la plus grossière, ce qui n'était pas notable lors du prétraitement USC.

11.3.1 Impact du prétraitement USS sur la répartition du carbone organique au sein des fractions organo-minérales

Les résultats obtenus sur la répartition des teneurs en carbone et en azote dans les fractions USS sont similaires à ceux obtenus pour les deux autres modalités eau et USC, à savoir que le carbone se répartit de façon préférentielle dans les fractions 50-200 μm (13 %) et 2-20 μm (10,4 %) (Tableau 31). Pour cette modalité USS, le C/N est également plus important dans les fractions 200-2000 μm (40) et 50-200 μm (47) comparativement aux fractions fines.

La comparaison des teneurs en carbone organique obtenue après traitement USS, comparé aux traitements eau et USC (Tableau 28) met en évidence une diminution de la teneur en carbone dans la fraction 200-2000 μm

obtenue après le prétraitement USS, alors qu'elle augmente dans les fractions fines 2-20 μm et 0-2 μm . Ce résultat est cohérent avec la désagrégation de la fraction 200-2000 μm . L'azote ne présente pas de différence de répartition dans les fractions quel que soit le traitement. Concernant le C/N, il est supérieur pour le prétraitement USS dans les fractions 200-2000 μm et 50-200 μm par rapport aux deux autres traitements. La modalité USS a le même C/N que pour USC, et il ne varie pas dans les fractions fines 2-20 μm et 0-2 μm .

Tableau 31 : Teneurs en C, en N organiques (%) et C/N mesurés dans les associations organo-minérales après fractionnement à l'eau et prétraitement aux USS à T 12 mois (parcelle VS)

<i>Fractions organo-minérales obtenues après traitement aux USS</i>					
	200-2000 μm	50-200 μm	20-50 μm	2-20 μm	0-2 μm
Teneur en C (%)	4,5 (0,2)	13 (0,1)	5,4 (0,1)	10,4 (0,2)	2,4 (0,1)
Teneur en N (%)	0,1 (0,0)	0,3 (0,0)	0,2 (0,0)	1 (0,0)	0,3 (0,0)
C/N	40	47	25	11	7

En considérant la quantité de carbone apportée par chaque fraction (en pourcentage du carbone total), on observe, pour les deux modalités sans prétraitement et avec prétraitement à la sonde, une répartition plus homogène du carbone entre les fractions grossières 200-2000 μm (32,3 %) et 50-200 μm (34,1 %), ainsi qu'entre les fractions fines 20-50 μm (13,6 %) et 2-20 μm (16,7 %) (Tableau 32). Si on compare ces valeurs à celles obtenues dans le cas du fractionnement à l'eau sans prétraitement US (Tableau 29), on remarque que les USS ont diminué le pourcentage de carbone dans la fraction 200-2000 μm et l'augmente dans la fraction 20-50 μm . Il y a donc eu départ préférentiel du carbone de la fraction 200-2000 μm vers la fraction 20-50 μm sous l'effet du traitement USS.

Ce carbone organique était donc constitutif d'associations organo-minérales de taille 20-50 μm agrégées au sein de la fraction 200-2000 μm désagrégées par le prétraitement USS.

Tableau 32 : Répartition du C organique (en % du carbone total) dans les fractions obtenues après prétraitement USS à T12 mois (parcelle VS)

	200-2000 μm	50-200 μm	20-50 μm	2-20 μm	0-2 μm
Eau	49,2	29,1	6,1	13,3	2,4
USS	32,3	34,1	13,6	16,7	3,4

11.3.2 Impact du prétraitement USS sur la répartition des HAP au sein des fractions organo-minérales

Comparativement au fractionnement à l'eau sans prétraitement, les teneurs en HAP des fractions obtenues après le prétraitement USS diminuent dans la fraction grossière 200-2000 μm , alors qu'elles augmentent dans toutes les autres fractions (Figure 48). Même si ces résultats ne sont pas validés par un nombre de répétitions suffisant, ils soulignent la contribution des HAP à l'agrégation de la fraction 200-2000 μm .

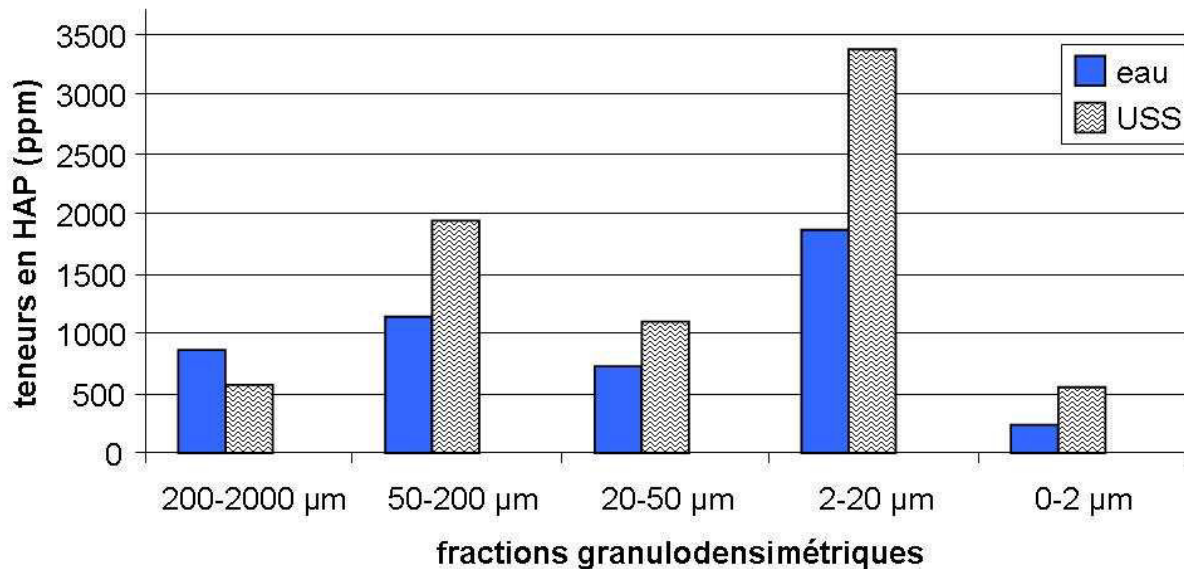


Figure 48 : Teneurs en HAP dans chaque fraction pour la modalité fractionnement granulodensimétrique à l'eau et la modalité avec prétraitement USS à T12 mois (parcelle VS)

Après traitement USS, les HAP se répartissent essentiellement dans les fractions 50-2000 μm (51 %) et 2-20 μm (30 %) (Tableau 33). Comparativement au fractionnement à l'eau sans prétraitement USS, la fraction grossière 200-2000 μm est nettement moins riche en HAP, conséquence de l'importante désagrégation de cette fraction par les USS. Les HAP libérés de cette fraction grossière sont retrouvés associés à des constituants de taille inférieure de 2 à 200 μm .

Tableau 33 : Répartition des HAP (en % des HAP totaux) au sein de chaque fraction obtenue après fractionnement à l'eau et fractionnement à l'eau après prétraitement USS à T12 mois (parcelle VS)

	200-2000 μm	50-200 μm	20-50 μm	2-20 μm	0-2 μm
Eau	52	18	5	17	2
USS	23	28	15	30	4

11.3.3 Conclusion sur l'impact des ultrasons USS sur les distributions organo-minérales

Les ultrasons USS ont une action plus désagrégeante que les ultrasons USC dans la mesure où ils ont modifié la texture, suggérant ainsi une dispersion plus efficace que la dispersion induite par les traitements chimiques utilisés pour établir la texture. En complément aux autres fractionnements, ce prétraitement a souligné l'agrégation entre les associations 20-50 μm et 200-2000 μm , due en partie à la présence de carbone anthropique et en particulier de HAP.

12 Discussion

Nous avons donc testé l'action de deux prétraitements sur notre matériau : les résines sodiques et deux dispositifs à ultrasons. Ces modalités ont eu pour effet de déstabiliser certaines associations organo-minérales constituant notre matériau, par des actions physiques et chimiques différentes. Elles ont permis de montrer les types d'agrégation entre les fractions fines ($<50 \mu\text{m}$) et les fractions grossières (50-200 μm) et de mettre en évidence dans ces liaisons organo-minérales l'implication du carbone anthropique, avec en particulier les HAP, et des métaux tels que Fe, Al, Zn, Pb, Cu ou Ba. Si les différentes forces de dispersion ne sont pas comparables en terme d'énergie libérée, elles n'agissent en tous cas pas de la même façon sur toutes les associations, suggérant ainsi des forces de liaisons différentes. Par contre, dans le cas de tous les fractionnements utilisés ici, ce sont les fractions 2-20 μm , qui semblent être les plus stables.

Les résines sont classiquement utilisées sur les sols naturels de type oxisols riches en quartz, oxydes et hydroxydes d'aluminium, alumine, matière organique et argiles, car elles sont plus efficaces en matière de dispersion sur ce type de sol (Bartoli et al., 1991). En effet, la présence d'oxydes de fer participe fortement à la stabilité des associations organo-minérales. Les particules hydrophobes libérées lors de l'action des résines, peuvent être ainsi issues de l'altération des phases minérales pouvant être considérées comme non stables. Les laitiers sont une des phases susceptibles d'être dispersées et déstabilisées sous l'action de force de dispersion telles que les résines sodiques ou les ultrasons. En effet, celui-ci a été refroidi par un arrosage violent à la sortie du haut fourneau, passant subitement de 1500° C à quelques degrés, ce qui a pour effet de le vitrifier. Ce processus est également susceptible de créer des fissures, ce qui peut provoquer un début d'altération dans des conditions naturelles (Mahé le Carlier et al., 2000). Certains cations, notamment Si et Al sont des cations formateurs du réseau cristallin. Si ces cations sont remplacés par des cations modificateurs, comme Ca, K, ou Na (ici apporté par les résines), qui ont une valence différente, on peut avoir une modification du réseau cristallin des laitiers ou autres constituants du matériau, ce qui peut entraîner un front d'altération du minéral. On peut faire ici l'analogie de notre matériau avec des roches volcaniques lesquelles sont à l'origine des andosols. Dans ces sols naturels, on retrouve de fortes teneurs en aluminium complexé, de la silice sous différentes formes minérales : cristallisée, amorphe ou paracristalline (Pedro, 1983), ainsi que de la matière organique associée et

protégée par les minéraux amorphes. Sous l'effet de l'altération, on a ainsi libération et minéralisation de matière organique, et libération de métaux dans d'autres compartiments environnementaux. Non seulement les résines viennent déstabiliser le réseau cristallin des constituants, mais elles permettent aussi la libération d'associations de métaux dangereux pour l'environnement de type titane, sulfures de plomb, zinc ou cuivre, ou bien de constituants comme le cyanure,

L'application d'ultrasons dans un sol naturel permet une dispersion maximum du sol tout en minimisant l'extraction et l'altération des matières organiques (Edwards et Bremmer, 1967 ; Christensen, 1985). Leur application sur l'ensemble du matériau étudié permet ainsi de garder les associations organo-minérales stables à ce prétraitement. On a ainsi, grâce à l'utilisation du dispositif cuve, mis en évidence un effet dispersif plus important par rapport à la seule modalité fractionnement à l'eau, surtout pour les fractions grossières. L'utilisation des ultrasons (USC) a ainsi permis de mettre en évidence la présence du baryum et du calcium dans les agrégats des fractions fines. L'utilisation d'une sonde ultrasons, se caractérisant par des énergies de dispersion supérieures a permis de désagréger les agrégats technogéniques, que la désagrégation inhérente à l'analyse texturale n'avait pas réussi à déstabiliser.

Ces résultats offrent des pistes intéressantes quant à l'approche méthodologique à utiliser afin de mettre en évidence les éléments intervenant dans la stabilité des associations organo-minérales du matériau. Ils renseignent également sur la libération ou rétention potentielle des éléments au cours de la dynamique de l'agrégation, qui est ainsi intimement liée à la dégradation du carbone anthropique et à l'échange d'ions avec le milieu.

Chapitre 5 : Impact du facteur temps sur la dynamique de l'agrégation du technosol

Après avoir caractérisé les différents constituants dans les fractions, nous nous intéressons maintenant à la dynamique des associations organo-minérales en fonction d'un facteur important de la pédogenèse : le temps. En effet, c'est au cours du temps que se déroulent les trois processus fondamentaux de la pédogenèse : l'altération des roches mères, l'incorporation des matières organiques et les mouvements de matières au sein du sol (Duchaufour, 1983). Dans le cas de notre matériau, s'agissant d'un système situé à l'interface des autres compartiments environnementaux, il va aussi subir les mêmes interactions qu'un sol naturel, avec la biosphère, l'atmosphère et l'hydrosphère (Séré, 2007). Ici, nous cherchons à savoir si l'agrégation initiale mise en évidence dans les chapitres précédents évolue au cours du temps. Même si dans le cadre de ce travail, nous n'avons suivi cette évolution que sur deux années successives, le dispositif expérimental du site d'Homécourt, nous permet de suivre *in situ*, en conditions naturelles, l'évolution du matériau soumis au temps.

Les résultats présentés ici concernent le suivi de la parcelle TN, correspondant à la modalité « terre nue », qui a été régulièrement désherbée manuellement. La répartition des associations organo-minérales a été suivie sur une période de deux ans, de T 0 à T 24 mois, les analyses (C, HAP, ETM) ont été effectuées sur la première année. La discussion s'appuiera sur les résultats de caractérisation et de stabilité traités dans les chapitres 3 et 4 pour essayer de prédire l'altération et le vieillissement des constituants organiques et minéraux présents dans le matériau.

1 Distribution pondérale des associations organo-minérales des parcelles TN au cours du temps

La Figure 49 présente les distributions des associations organo-minérales stables à l'eau obtenues pour les parcelles TN aux différents temps de prélèvements, T 0, T 8 mois, T 12 mois, T 20 mois et T 24 mois, correspondant chaque année aux périodes de printemps (T 8 mois et T 20 mois) et d'automne (T 0, T 12 mois et T 24 mois).

Globalement, les distributions des différentes fractions organo-minérales stables à l'eau de la parcelle TN sont similaires à celle établie pour le tas à T 0. Les résultats ne montrent aucune différence concernant l'évolution pondérale des différentes fractions en fonction du temps (seule la comparaison de moyenne a été effectuée, les tests de Shapiro et Kruskal Wallis n'étant pas adaptés). On observe juste une légère diminution de la fraction 20-50 μm et une augmentation de la fraction 2-20 μm . La tendance à la diminution des fractions fines 20-50 μm observée ici peut être reliée au fait de voir sur le terrain un certain lessivage des particules les plus fines, conséquence des épisodes pluvieux.

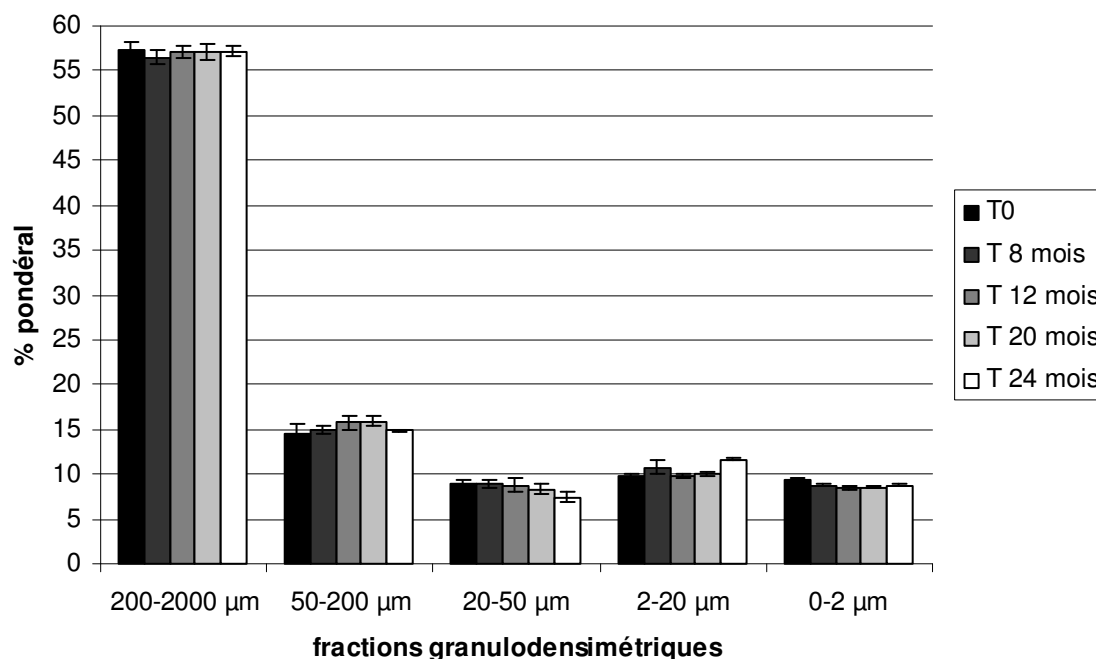


Figure 49 : Répartition granulodensimétrique des associations organo-minérales obtenues après fractionnement à l'eau dans les parcelles TN à T 0, T 8 mois, T 12 mois, T 20 mois et T 24 mois.

2 Répartition des matières organiques au cours du temps dans les fractions organo-minérales des parcelles TN

2.1 Distribution du carbone organique

Pour les parcelles TN, nous n'avons pratiquement pas d'apport de matière organique naturelle, les parcelles ayant été désherbées régulièrement. Seules quelques mousses se sont développées à la surface des parcelles. Le Tableau 34 nous montre la répartition du carbone et de l'azote organiques dans les fractions stables à l'eau sur la première année d'expérimentation. Les écarts types à T 0 ont été obtenus en faisant la moyenne sur deux échantillons. A T8 mois et T 12 mois, les analyses ont été effectuées sur un seul échantillon, ce qui explique l'absence d'écarts types.

Dans toutes les distributions, les fractions 50-200 μm et 2-20 μm présentent les valeurs les plus élevées. Les variations au cours du temps, des pourcentages de carbone, du matériau total et des fractions organo-minérales, sont faibles et le manque de répétitions ne permet pas de savoir si elles sont significatives ou pas, on a donc pas de variation significative des teneurs en carbone organique au cours du temps. Toutefois, à titre de tendance, on peut noter une diminution de la teneur en carbone du matériau à l'échelle d'une année, dans les fractions 50-200 μm (de 12,9% à 11,2%), 20-50 (5,3% à 4,8%) μm et 2-20 μm (9,9% à 8,8%). Seules les teneurs des fractions 200-2000 μm et 0-2 μm augmentent légèrement.

Les teneurs en azote les plus élevées se trouvent dans les fractions 2-20 µm. Aucune variation des teneurs en azote n'est notable au cours du temps au sein d'une même fraction.

Tableau 34 : Teneurs en carbone et en azote organiques dans chaque fraction organo-minérale dans les parcelles TN à T 0, T 8 mois, T 12 mois (écarts types pour T 0 entre parenthèses)

Fractions		Sol total	200-2000 µm	50-200 µm	20-50 µm	2-20 µm	0-2 µm
stables à l'eau							
% C	T 0	6,6 (0,2)	6 (0,2)	12,9 (0)	5,3 (0,2)	9,9 (0,1)	0,5 (0)
	T 8 mois	6,9	6,6	11,5	4,5	8,4	0,6
	T 12 mois	6,2	7	11,2	4,8	8,8	0,9
% N	T 0	0,2 (0,01)	0,19 (0,01)	0,38 (0,00)	0,28 (0,01)	0,90 (0,00)	0,10 (0,00)
	T 8 mois	0,31	0,22	0,38	0,25	0,74	0,10
	T 12 mois	0,30	0,24	0,40	0,28	0,82	0,16

Les fractions grossières 200-2000 µm et 50-200 µm sont les deux fractions contenant les quantités de carbone organique anthropique les plus importantes (de 78 à 85 %), la fraction 2-20 µm en apportant environ 15 % (Figure 50). Comme pour les teneurs, on observe au cours du temps une légère augmentation de la quantité de carbone dans les fractions 200-200 µm et 0-2 µm, alors que ces quantités diminuent pour les trois autres fractions.

De façon classique, les C/N diminuent avec la taille des fractions. Il n'y a pas de variation des C/N au cours du temps, on peut juste noter une tendance à la diminution du C/N du matériau global, correspondant également à une diminution du C/N des fractions les plus grossières (>50 µm).

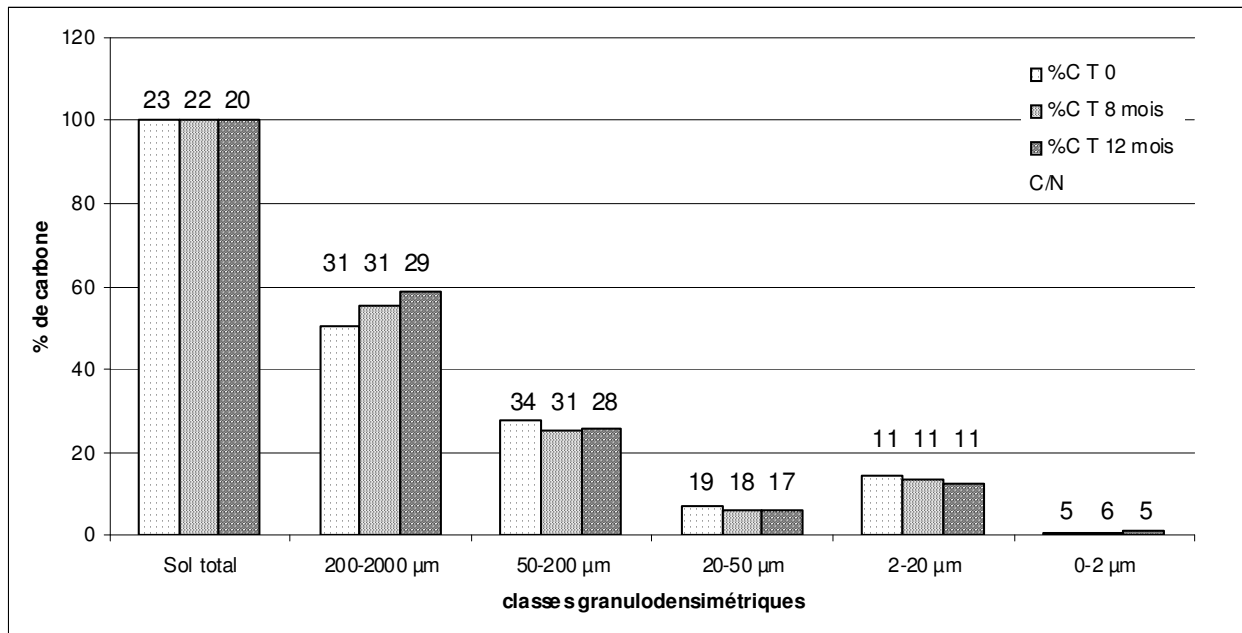


Figure 50 : Contribution en C organique (exprimé en % / C total). Les chiffres indiqués sur l'histogramme correspondent au C/N de chaque fraction et dans le matériau total des parcelles TN à T 0, T 8 mois, T 12 mois

Ces variations pourraient être dues à la fois à une minéralisation des matières organiques qui expliquerait la diminution globale de la teneur en carbone et à un apport de matières organiques grossières issues de la colonisation par les mousses. Mais ces hypothèses, tout envisageables qu'elles puissent être, nécessitent de plus nombreuses répétitions, afin d'être validées.

2.2 Distribution des HAP au sein des fractions organo-minérales au cours du temps

Les teneurs totales en HAP des parcelles TN ne varient pas au cours du temps et sont de 1460 ppm à T 0, 1437 ppm à T 8 mois et 1464 ppm à T 12 mois (Tableau 35). Les teneurs les plus élevées se trouvent dans les fractions 2-20 µm et globalement, les variations des teneurs au sein des fractions varient peu (Tableau 35). Toutefois, à T 8 mois on peut noter une augmentation dans les fractions 200-2000 µm et 0-2 µm, compensée par une diminution dans les trois autres fractions. A T 12 mois, on observe le phénomène inverse. Ce résultat suggérerait une perte à T 8 mois d'associations dans lesquelles sont associés des HAP, des fractions 200-2000 µm et 0-2 µm, alors qu'à T 12 mois il y aurait de nouveau un gain. Ceci pourrait donc être lié à des variations saisonnières de la dynamique de l'agrégation, mais qui ne peut être mise en évidence ici ou bien lié à la variabilité de la mesure..

Tableau 35 : Concentration en HAP (mg.kg^{-1}), dans les fractions organo-minérales stables à l'eau des parcelles TN au cours du temps (T 0, T 8 mois et T 12 mois)

	Sol total	200-2000 μm	50-200 μm	20-50 μm	2-20 μm	0-2 μm
T 0	1460	1527	2025	1329	3997	128
T 8 mois	1437	1604	1471	829	2758	230
T 12 mois	1464	1328	2110	1071	3334	144

Exprimé en fonction des HAP totaux (‰, Figure 51), ce transfert semblerait concerner essentiellement les fractions 50-200 μm et 20-50 μm . Cependant, en l'absence d'écartypes, il est impossible de confirmer ces variations. Si toutefois il y a effectivement transfert de HAP associés à des fractions fines, les résultats concernant les distributions pondérales ne mettent pas en évidence un impact sur l'agrégation de ces associations.

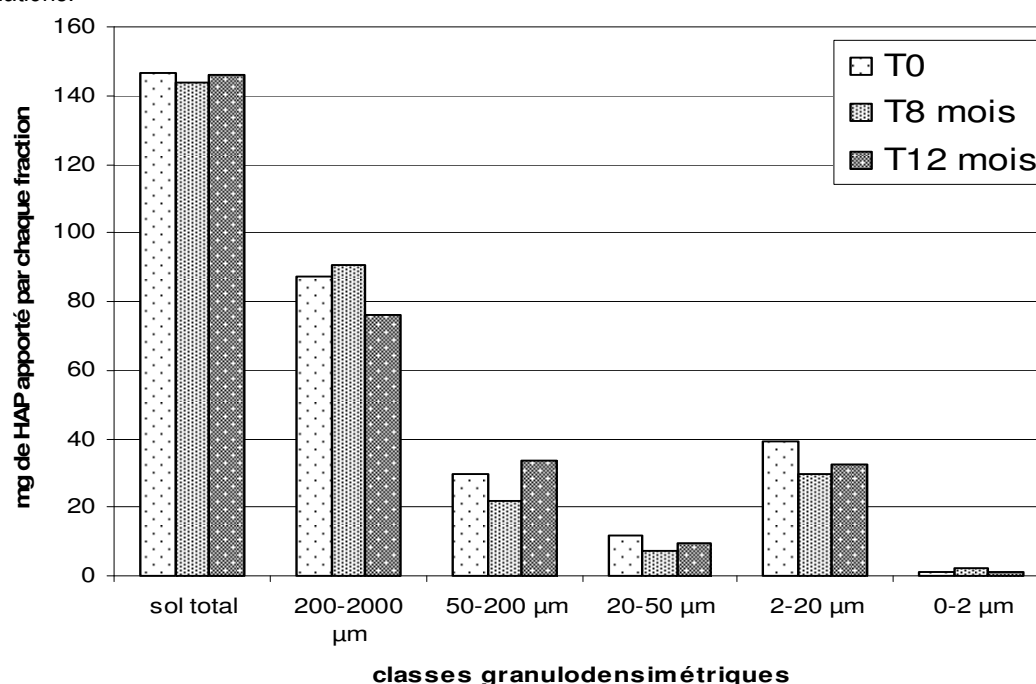


Figure 51 : Répartition des HAP dans chaque fraction en fonction de la teneur totale en HAP dans le matériau

De même, en raison de la variabilité des mesures et de l'insuffisance de répétitions, l'analyse des différents HAP entre T 0 et T 12 mois ne permet pas de mettre en évidence une quelconque variation (Figure 52). Au vu de ces premiers résultats, la tendance serait de noter une diminution, donc une dégradation des HAP légers (à 2 et 3

cycles). Ce résultat est également à rapprocher du fait que les HAP à 3 cycles sont essentiellement présents dans les fractions grossières (cf. chapitre 3) et seraient ainsi de ce fait physiquement moins protégés.

Le temps ne semble donc pas jouer de rôle sur la répartition pondérale des associations organo-minérales ainsi que sur leur teneurs en HAP.

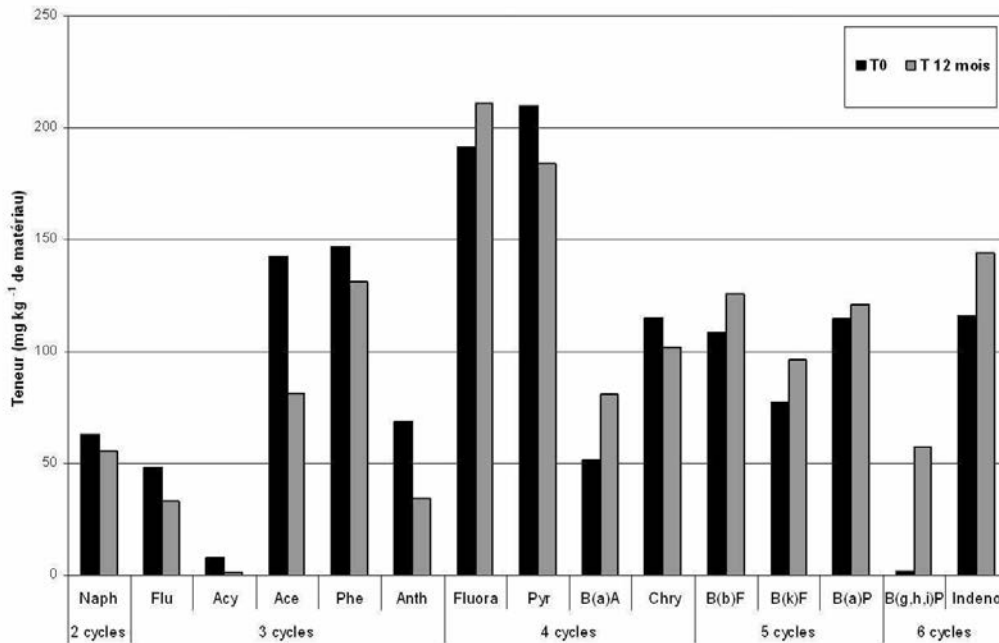


Figure 52 : Teneur des 16 HAP des terres de Neuves Maisons dans le matériau total prélevé à T 0 et T 12mois

3 Répartitions d'éléments métalliques au cours du temps dans les fractions organo-minérales des parcelles TN

3.1 Répartition d'éléments majeurs (Fe, Al, Mn)

Concernant ces éléments, les teneurs varient peu ou pas au cours du temps, que ce soit dans le matériau total ou au sein des fractions (Figure 53). Si les trois éléments majeurs analysés ont des teneurs différentes, leurs variations au cours du temps sont similaires pour une même fraction. Les quelques variations notables semblent être dues moins à l'impact du temps et de la saison, qu'aux incertitudes des dosages.

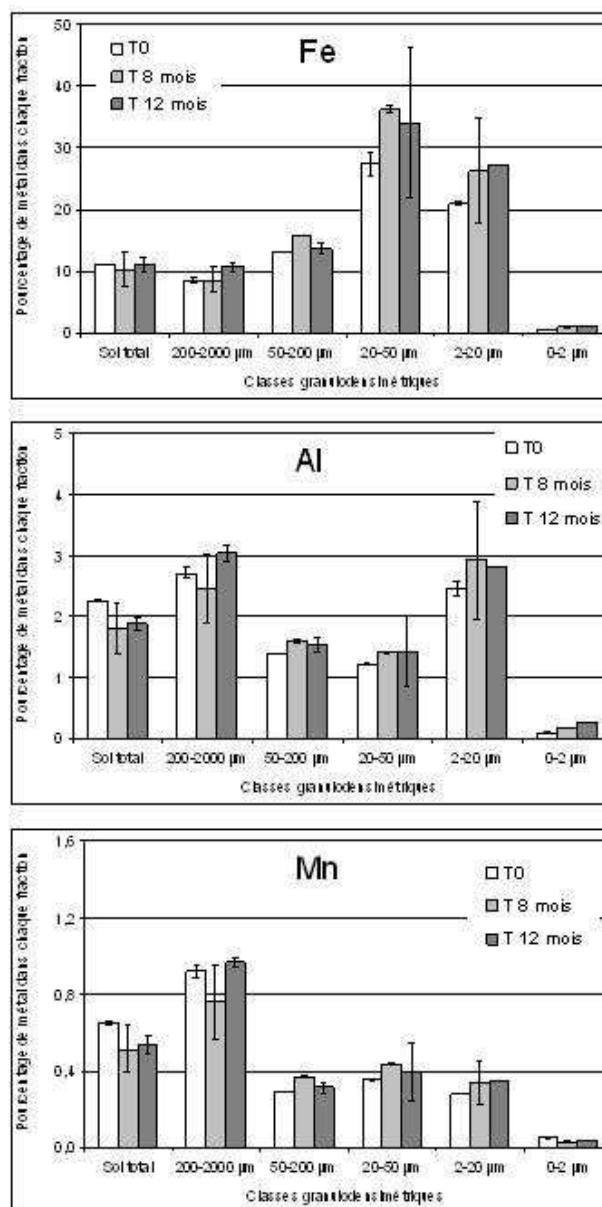


Figure 53 : Teneurs de Fe, Al et Mn (en %) dans le matériau et dans les fractions des parcelles TN au cours des trois prélèvements T 0, T 8 mois et T 12 mois

3.2 Répartition des éléments traces (Cr, Cu, Pb, Zn)

Dans le matériau total, à part une diminution de la teneur en cuivre, aucune variation au cours du temps n'est observée (Figure 54). La fraction 2-20 µm présente les teneurs les plus élevées en Cu, Pb et Zn. Pour ces éléments également, aucune variation significative de leur teneur au cours du temps n'est à noter.

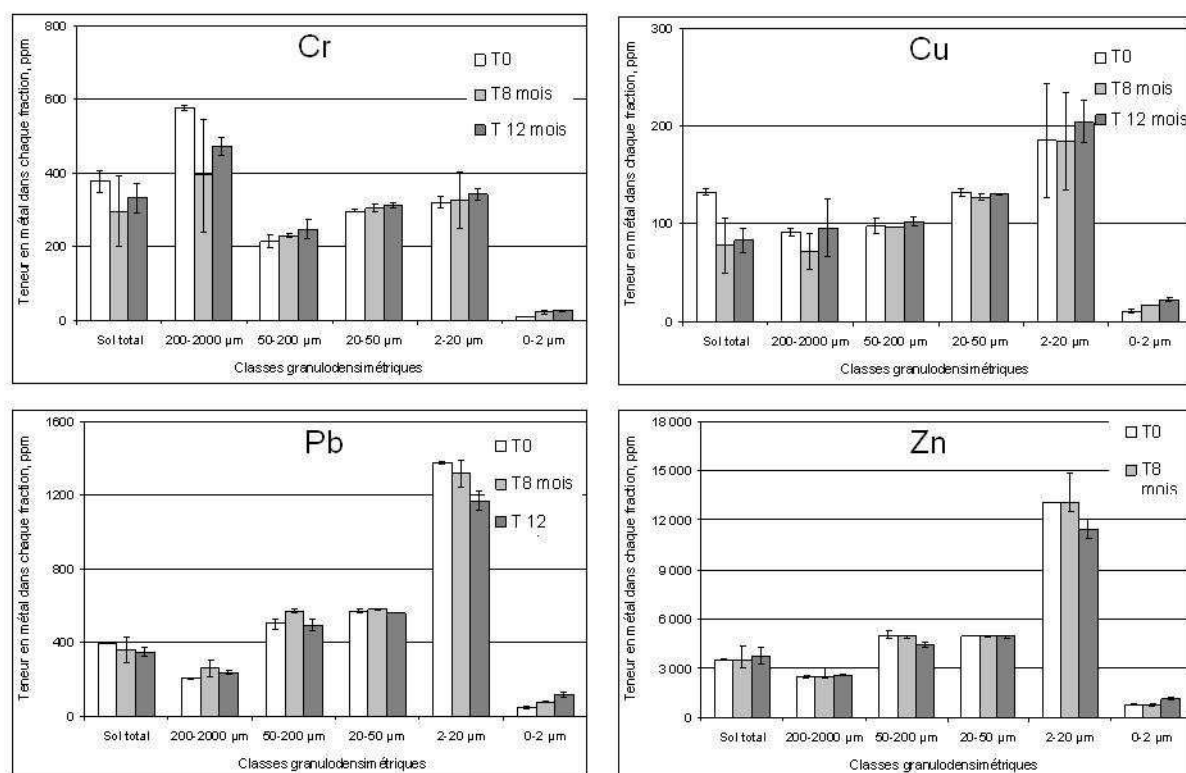


Figure 54 : Teneurs en mg.kg^{-1} de 4 éléments traces Cu, Cr, Pb et Zn dans les fractions granulodensimétriques des parcelles TN au cours des trois prélèvements T 0, T 8 mois et T 12 mois

4 Conclusion sur l'étude du facteur temps

Que les résultats concernent l'évolution des distributions pondérales ou celle des teneurs en éléments organiques ou minéraux, ils ne nous permettent pas de mettre en évidence un quelconque impact du temps. Cela peut être dû à la mise en équilibre du système. Il faut tout de même rappeler que ces résultats nécessitent d'être confirmés dans la mesure où il n'y a pas eu suffisamment de répétitions. De plus, ces résultats ne portent que sur deux années d'expérimentation, voire uniquement sur la première année en ce qui concerne les caractérisations, ce qui ne permet pas de les valider. Il n'en reste pas moins que le laps de temps étudié est aussi très court, surtout à l'échelle de la pédogenèse. Ainsi, le choix des traceurs suivis n'est pas non plus à incriminer, ces derniers pouvant se révéler pertinents à une échelle de temps plus longue.

5 Discussion générale

Les expérimentations que nous avons pu mener sur le matériau (chapitre III et IV), ont permis de montrer que le matériau de Neuves-Maisons est constitué de particules primaires isolées et d'associations organo-minérales

issues des processus industriels, ces associations étant susceptibles d'être désagrégées en utilisant des traitements tels que les ultrasons ou les résines sodiques. Ceci met en évidence une « fragilité » de ce matériau sous l'effet de ces traitements. Toutefois, sous l'effet de conditions climatiques naturelles, il apparaît plutôt stable. Il pourrait néanmoins s'altérer sous des facteurs environnementaux, à plus long terme. Ces altérations des constituants minéraux et la (bio)dégradation des éléments organiques seront à la base de la structuration de ce technosol en devenir. De plus, ces altérations auraient pour effet de libérer des éléments polluants de type hydrocarbures ou métaux. C'est pourquoi il est important de caractériser au mieux les constituants de notre matériau, afin de prédire leur évolution à plus ou moins long terme dans un contexte pédologique.

Dans les sols naturels, la roche mère subit des dégradations physiques et se fragmente sous l'effet des facteurs climatiques (eau, vent gel), mais aussi des modifications d'ordre biogéochimiques (hydrolyse, acidolyse, hydratation, oxydation, réduction) (Duchaufour, 1990). Ces altérations vont dépendre, en plus des facteurs climatiques, hydriques et biologiques, de la nature et de la porosité des constituants et de cela dépendra l'équilibre entre les différentes voies de formation des minéraux, que sont l'héritage, la transformation et la néoformation. Simultanément, les matières organiques présentes vont également évoluer, via les processus de fragmentation, décomposition, biodégradation, humification et stabilisation.

Dans notre étude, la roche mère, soit le matériau initial, présente une granulométrie grossière et un pH élevé. Il se différencie des roches mères naturelles par la présence de constituants spécifiques, comme des billes d'oxyde de fer, des laitiers, du C anthropique, des HAP ou encore des ETM. Le taux de matières organiques est élevé, et de par leur nature, elles ne vont pas évoluer comme les matières organiques « naturelles ». Le matériau a également subi des transformations importantes, dues en particulier aux conditions de forte température dans lesquelles il s'est formé. Ainsi, à l'instar de certaines roches volcaniques, le matériau a subi une vitrification intense. La nature, la granulométrie, la porosité, l'altération, des constituants sont donc primordiales à connaître, afin de préciser leur évolution potentielle. Ensuite, il faut pouvoir disposer d'analogues naturels, afin de prédire l'impact du temps sur l'évolution des constituants de notre matériau. Dans ce cadre, en nous basant sur les connaissances pédologiques concernant l'évolution de certains sols et en faisant appel à des résultats de recherches issues du domaine des déchets et de l'archéologie, nous pouvons dégager quelques pistes concernant l'évolution du matériau. Ce chapitre traitant ici de l'impact du temps, nous ne nous attarderons pas sur l'impact de la végétation et de la flore/faune associée, sur le cycle des éléments.

Parmi les constituants primaires certains peuvent être plus susceptibles que d'autres de subir une altération au cours du temps et de voir leur système cristallin initial déstabilisé.

Le quartz ou la silice sont présents en grande quantité dans ce matériau et sont classiquement utilisés dans les aciéries sur les soles de coulées. Tectosilicate composé d'atomes d'oxygène et de silicium, le quartz est un minéral stable. Son altération est étroitement liée à sa granulométrie. A très long terme, l'altération du quartz peut donner de la smectite, très commune dans les produits d'altération. La solubilité de la silice augmente avec le pH et atteint un maximum pour un pH de 9. Solubilisé, le silicium peut se lier à de l'aluminium pour former des

colloïdes peu mobiles, d'autre part la silice est connue pour s'adsorber sur l'alumine et dans une moindre mesure sur les oxydes de fer (Pedro et Melfi, 1970). Les faibles teneurs en silice du matériau impliquent une plus grande fragilité chimique comparativement à des analogues naturels.

Les oxydes de fer du matériau sont présents sous forme de billes de fonte hétérométriques, que l'on a observées agrégées ou « piégées » dans les laitiers ou dans les briques réfractaires dans le crassier, et qui sont susceptibles de s'altérer au cours du temps. En effet, les observations au MEB et MET ont pu mettre en évidence des altérations initiales de leur surface avant le crassier ou pédogénétiques pendant la mise en place du crassier ainsi qu'une forte porosité. Présents également dans les fractions fines du matériau, les oxydes de fer contribueront fortement à l'agrégation des argiles et à l'adsorption de composés organiques, favorisant ainsi la formation de liaisons organo-minérales.

Le matériau contient environ 12 % d'aluminium et sous forme ionique, il peut participer à la floculation des argiles. Les oxydes de fer et d'aluminium sont principalement présents sous la forme de pseudo sables technogéniques (chapitre 3) : les laitiers. Les laitiers ou scories sont formées lors du processus de vitrification à la sortie des hauts fourneaux. Des études ont été effectuées sur la bio-altérabilité de scories d'industrie métallurgique, en particulier sur le rôle des bactéries dans l'altération des scories riches en zinc et en plomb (Van Hullebusch E, 2008). Ces scories sont constituées d'environ 80 % d'oxydes de silicium, de fer et de calcium, associés à du plomb, du zinc, du sodium, du manganèse et du magnésium, avec 1 % de billes de plomb, qui se retrouve concentré dans les oxy-hydroxydes de Fe. Ces auteurs ont trouvé que l'altération de ces scories, notamment la dissolution du silicium était dans un premier temps corrélée à la diminution du calcium et du magnésium, qui sont deux éléments modificateurs du réseau vitreux. Cette altération crée dans un second temps des zones vitreuses altérées sous la forme de « canyons » contrairement aux phases cristallisées, ce qui favorise le processus d'altération bactérienne. On peut également avoir extraction sélective d'autres cations (Ca, Ba) qui peuvent modifier le réseau vitreux et augmenter le pH dans la solution altérante, ce qui provoque une dissolution du verre et la formation d'hydroxyde de Fer et d'aluminium (Mahé le Carlier, 1999). Le baryum peut alors se retrouver dans la solution sous forme de barytine (BaSO_4), les sulfures étant aussi déstabilisés. Les billes de sulfure et d'alliages métalliques (Pb, Zn) sont des phases très instables dans le temps, dans les conditions physico chimiques du milieu naturel et disparaissent rapidement par dissolution et oxydation (Mahé le Carlier, 1999). La dissolution de la matrice vitreuse conduirait donc ainsi à la dissolution des métaux, mais aussi à la libération des phases porteuses des métaux, en particulier les oxydes de fer (Sobranska et al., 2000). Les scories paléométallurgiques apparaissent donc comme pouvant être un analogue pertinent, présentant la même composition par rapport aux déchets vitrifiés actuels, avec présence d'éléments polluants.

Les sulfates (gypse et barytine) peuvent être considérés comme des phases d'altération du matériau. Le sulfate de baryum est connu pour être une forme d'insolubilisation des sulfates. Des mesures effectuées dans les eaux percolant des parcelles mettent en évidence des transferts de sulfates (rapport Gisfi, 2007). Etant donné la richesse initiale en soufre du matériau, on peut imaginer que des quantités non négligeables de sulfates peuvent

se retrouver longtemps dans la solution du sol. Certains pourront alors s'immobiliser sur des oxy-hydroxydes ferriques/aluminiques ou sur des colloïdes argileux. Les sulfates sont des anions donc assez mobiles, y a-t-il problème d'acidification lors de l'oxydation ?

Concernant les constituants organiques, la MO anthropique est constituée de morceaux de charbon et de particules de goudron, dont la dégradation contribue à la production de HAP dans ce matériau. Ces HAP évoluent peu au cours de la première année d'étude, on peut ainsi se demander si ce sont des indicateurs pertinents de la mobilité de la matière organique anthropique dans ce matériau. Cependant, dans les sols et au cours du temps, les HAP pourront être soumis à la volatilisation (HAP à 2 ou 3 cycles) (Wilcke, 2000), être transportés par l'eau ou transformés (hydrolyse ou biodégradation), ou retenus sur les constituants organiques et minéraux. Ils sont aussi susceptibles de subir un vieillissement, les effets principaux étant la diminution de leur extractibilité, ainsi que la séquestration des HAP (Vessigaud, 2007 ; Benhabib, 2009). Il a été ainsi mis en évidence que le fluoranthène (HAP à 4 cycles) était plus présent en surface des agrégats qu'au sein de la porosité, son hydrophobicité rendant sa diffusion difficile (Vessigaud, 2007). Concernant leur transport dans l'eau, le suivi des percolats des parcelles ne montre pas une forte libération de HAP dans le milieu. Nous avons vu que les HAP participent à l'agrégation (chapitre 3 et 4). Il sera intéressant de préciser la dualité de ces composés, avec d'une part leur impact positif en tant que facteur d'agrégation et d'autre part leur impact négatif en tant qu'éléments polluants.

Il est bien entendu évident que ces hypothèses sur le devenir des constituants doit également se faire dans le cadre de l'existence des associations organo-minérales telles que nous les avons décrites. De plus amples caractérisations des associations minéral/minéral, organique/organique et organo-minérales sont nécessaires afin de proposer un modèle prédictif d'évolution de ce technosol.

Chapitre 6 : Impact du facteur biologique sur la dynamique de l'agrégation du technosol

1 Introduction

Ce chapitre traite de l'impact de l'activité biologique sur l'agrégation du matériau de Neuves-Maisons. L'activité biologique considérée ici correspond à celle des plantes présentes sur le site, ainsi qu'à celle de leur microflore rhizosphérique. Dans ce cadre, nous avons mené deux études :

- une étude ponctuelle au sein de la rhizosphère d'une plante (*Centaurea scabiosa*) ayant colonisé le tas de matériau lors de son stockage sur le site,
- une comparaison sur deux années consécutives des parcelles lysimétriques de la modalité « terre nue », qui ont été régulièrement désherbées, aux parcelles de la modalité « végétation spontanée » laissées à la colonisation spontanée de la végétation locale.

Afin de mettre en évidence une agrégation spécifique due à l'impact des plantes et micro-organismes associés, nous avons suivi dans le sol rhizosphérique et non-rhizosphérique (1) la distribution pondérale des fractions organo-minérales, (2) la distribution au sein de ces fractions des matières organiques, en particulier celle des HAP, ainsi que (3) celle des éléments minéraux. Dans le but de mettre en évidence la genèse des associations organo-minérales, nous avons mené à l'échelle ultrastructurale une caractérisation des microstructures présentes à l'interface racine/matériau.

2 L'agrégation au sein de la rhizosphère d'une plante colonisatrice du matériau de Neuves Maisons

2.1 La plante, *Centaurea scabiosa*, et sa rhizosphère

Nous avons pu observer que le tas de matériau déposé sur le site d'Homécourt avant sa mise en parcelles était colonisé par quelques plantes, en particulier par la centaurée scabieuse (*Centaurea scabiosa*), fortement présente sur le site, et présentant un développement racinaire important. (Figure 55). Des précisions sur d'autres plantes susceptibles de coloniser le matériau sont données dans le paragraphe 2.1 de ce chapitre.



Figure 55 : A gauche : photo du tas colonisé par des plantes. A droite : prélèvement de la *Centaurea scabiosa*

Cette herbacée vivace de la famille des Astéracées est connue pour pousser sur des pelouses rocailleuses sèches basophiles. On la retrouve fréquemment dans les prés secs, les bords de routes et broussailles sur sols calcaires. La texture et le pH du matériau sont donc propices à son développement.

Dans le tas de stockage, nous avons ainsi échantillonné du matériau soumis le moins possible à l'influence des plantes, c'est-à-dire éloigné au maximum des zones racinaires. Cette modalité est notée « Tas » dans la suite du chapitre. Simultanément, nous avons prélevé la plante entière et son sol rhizosphérique. Le protocole de récupération du sol rhizosphérique et du sol adhérent aux racines, regroupés sous l'appellation SR, est décrit dans le chapitre II « matériel et méthodes ». La partie aérienne de la plante prélevée mesure 45 cm de long et la racine pivot atteint 32 cm.

Les photos de la Figure 56 indiquent les points d'échantillonnage réalisés en septembre 2005 (T 0) au niveau du système racinaire, effectués en vue d'analyses (cf. chapitre matériels et méthodes) ainsi que le prélèvement du sol adhérent au sein de la rhizosphère.



Figure 56 : A gauche : photo de la plante entière. A droite: 1, 2 et 3 : localisation des parties racinaires prélevées. 1 : collet, 2 : racine fine, 3 : partie terminale de la racine pivot. 4 : localisation du prélèvement d'agrégats au sein du sol adhérent

2.2 Répartition pondérale des associations organo-minérales au sein de la rhizosphère

A T 0, les humidités du tas et du sol rhizosphérique (SR) sont identiques et respectivement de 6,5 % et de 6,6 %. La comparaison des distributions pondérales des fractions organo-minérales stables à l'eau entre les deux milieux (tas et SR) ne met pas en évidence de grandes différences (Figure 57). La fraction la plus grossière (200-2000 μm) semble plus importante dans l'échantillon prélevé dans le tas, alors que la fraction (50-200 μm) est légèrement plus importante dans le sol rhizosphérique (différences non significatives d'après le test statistique). On peut raisonnablement attribuer cet écart à l'échantillonnage et à l'hétérogénéité du tas. En ce qui concerne les fractions fines (<50 μm), s'il n'y a pas de différence pour la fraction (20-50 μm), le sol rhizosphérique contient une proportion plus importante de particules et associations organo-minérales (2-20 μm) (différence significative d'après le test statistique) (Figure 57).

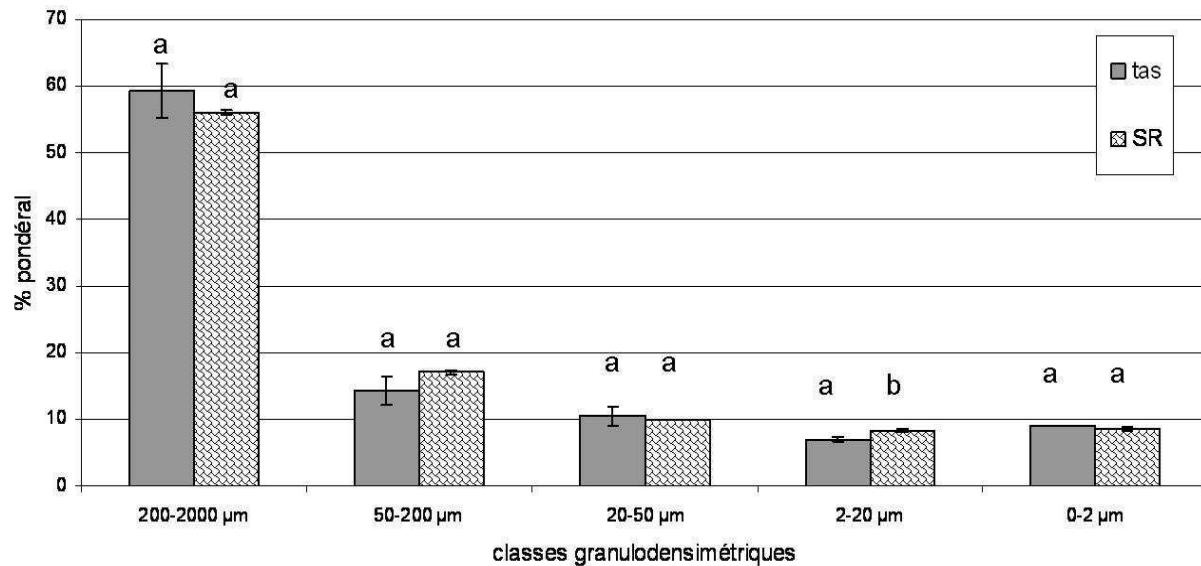


Figure 57 : Répartition pondérale (%) des associations organo-minérales après fractionnement à l'eau dans le tas et dans le sol rhizosphérique (SR) à T 0. a : différences non significatives et b : différences significative d'après le test Pairwise

A défaut de mettre en évidence un véritable impact de la végétation sur l'agrégation du matériau, ces résultats semblent indiquer un début de tendance à la formation d'associations organo-minérales fines (2-20 µm), en proportion légèrement plus importante au sein de la rhizosphère de la centaurée comparativement au matériau brut. Ces associations sont elles-mêmes susceptibles de s'associer à la fraction 50-200 µm et pourraient ainsi augmenter la stabilité structurale du matériau. Ces résultats sont à confirmer par des prélèvements ultérieurs.

2.3 Distribution du carbone organique et des HAP au sein des fractions organo-minérales de la rhizosphère

Les valeurs totales de C et N, ainsi que les C/N, indiquent un enrichissement en matières organiques faiblement azotées dans le sol rhizosphérique (SR) comparativement au tas (Tableau 36). Comme pour les résultats précédents, ce sont les fractions 50-200 µm et 2-20 µm qui présentent les teneurs en carbone les plus élevées, la fraction la plus fine 0-2 µm en contenant seulement 0,36 % et 0,54 % respectivement pour le tas et pour SR (Tableau 36). La répartition du carbone est similaire pour les deux milieux (tas et SR). On peut toutefois noter que les teneurs en carbone des fractions les plus grossières (>50 µm) du sol rhizosphérique sont supérieures à celles du tas. De plus, prenant en compte la répartition pondérale des fractions, on voit que ce sont les fractions grossières qui apportent la majorité du carbone, 80 % et 78 % respectivement pour les modalités tas et SR. Cet enrichissement en carbone des fractions 50-200 µm et 20-50 µm, que l'on retrouve pondéralement est probablement dû à la présence de fragments végétaux d'origine racinaire au sein des échantillons prélevés. La répartition de l'azote organique est similaire pour les deux milieux et les valeurs de C/N des fractions grossières

confirment la proportion plus importante de matières organiques peu azotées au sein du sol rhizosphérique (Tableau 36).

Tableau 36 : Teneurs en C et en N organiques (%) et C/N des fractions organo-minérales stables à l'eau dans le tas et dans le sol rhizosphérique (SR) à T 0. Les pourcentages entre parenthèses représentent la contribution en C et N de chaque fraction par rapport aux valeurs totales

		<i>Fractions stables à l'eau</i>					
		200-2000 µm	50-200 µm	20-50 µm	2-20 µm	0-2 µm	Sol total
Tas	Teneur en C (%)	5,00 (52,4)	10,46 (27,2)	5,45 (7,5)	9,61 (12,5)	0,36 (0,6)	5,74
	Teneur en N (%)	0,17 (37,0)	0,37 (20,3)	0,35 (10,1)	0,82 (22,5)	0,09 (2,8)	0,27
	C/N	30	28	16	12	4	21
SR	Teneur en C (%)	5,78 (45,9)	13,20 (32)	7,48 (10,5)	9,26 (11)	0,54 (0,6)	8,75
	Teneur en N (%)	0,18 (38,1)	0,38 (24,2)	0,32 (11,5)	0,79 (24,5)	0,06 (1,8)	0,33
	C/N	31	34	24	12	9	27

Le Tableau 37 présente la répartition des HAP au sein des différentes fractions organo-minérales dans les deux environnements prélevés (tas et sol rhizosphérique). On peut noter que la teneur en HAP dans le sol rhizosphérique (945 ppm) est environ deux fois plus faible que celle du tas (1895 ppm). Les fractions 2-20 µm des deux modalités sont les plus riches en HAP. En ce qui concerne la répartition des HAP au sein des fractions, si les teneurs sont similaires dans les fractions fines (<50 µm) des deux modalités, celles des fractions grossières sont plus faibles dans le sol rhizosphérique comparativement au tas.

Tableau 37 : Concentration en HAP (mg.kg^{-1}) et distribution des HAP (%) dans le tas et dans le sol rhizosphérique (SR) au temps T 0

		Fractions organo-minérales					
		200-2000 μm	50-200 μm	20-50 μm	2-20 μm	0-2 μm	Sol total
Tas	Concentration (mg kg^{-1})	1527	2025	1329	3997	128	1895
	Distribution des HAP (%)	52	17	7	23	1	-
SR	Concentration (mg kg^{-1})	906	1618	1556	3774	111	945
	Distribution des HAP (%)	40	22	12	25	1	-

Ces résultats soulignent donc que la teneur moins élevée en HAP du sol rhizosphérique comparativement à celle du tas est due à une diminution en HAP des fractions grossières de SR, en particulier celle 200-2000 μm . On peut s'interroger sur cette différence : est-elle due à l'échantillonnage dans la mesure où des éléments grossiers ont certainement été écartés lors du prélèvement du sol rhizosphérique ? Une deuxième explication pourrait être due au fait que les échantillons du tas ont été prélevés à différentes profondeurs contrairement au sol rhizosphérique, qui lui est situé à la surface du tas. Ainsi il pourrait y avoir eu un lessivage des fractions fines recouvrant les éléments grossiers lors de la période de stockage du matériau, provoquant ainsi une augmentation des HAP dans les échantillons de la modalité tas. Enfin une troisième hypothèse serait l'impact biologique en terme de biorémédiation : la rhizosphère pouvant alors être le site d'une dégradation des HAP.

La diminution des HAP entre le tas et SR se retrouve également au niveau de la répartition de chaque HAP (Figure 4). En effet, même si ces résultats n'expriment que des tendances (une seule répétition), la teneur de chaque HAP est moindre pour la modalité SR par rapport au Tas sauf pour 2 HAP l'anthracène (3 cycles) et le B (g, h, i)P (6 cycles).

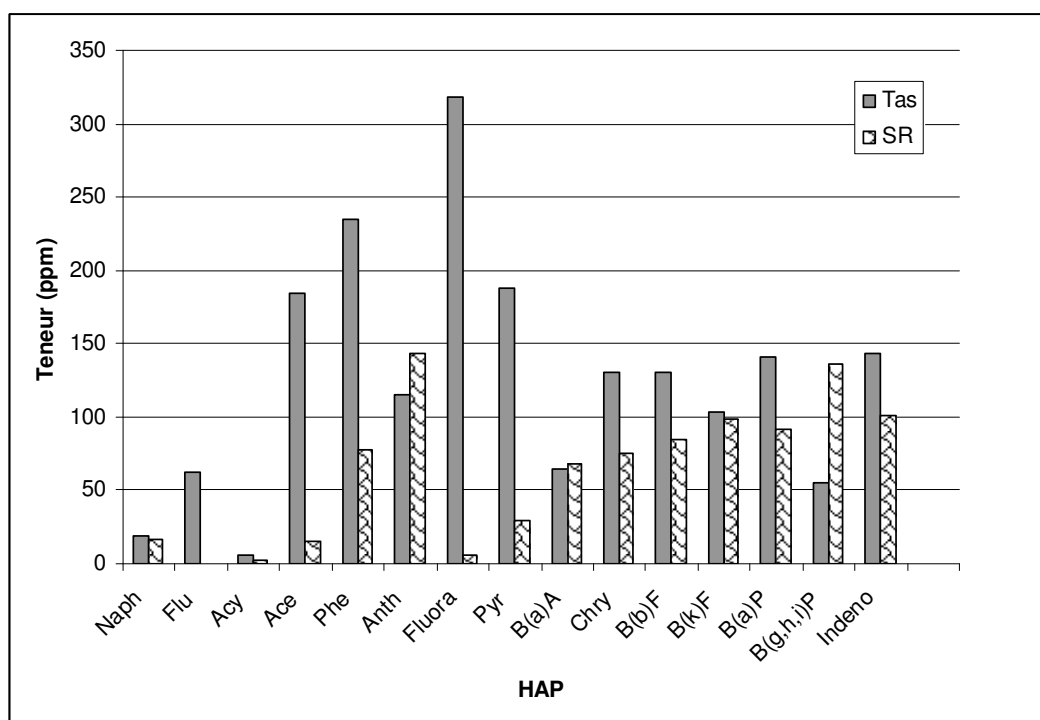


Figure 58 : Teneurs en ppm de chaque HAP dans le tas et dans le sol rhizosphérique (SR) à T 0

2.4 Distribution des métaux au sein de la rhizosphère

Les analyses des éléments métalliques majeurs dans le matériau total montrent que les teneurs en fer et en aluminium ne varient pas entre les modalités tas et sol rhizosphérique (Figure 59). Par contre, le sol rhizosphérique apparaît moins riche en Mn, cette diminution étant essentiellement due à celle observée dans la fraction grossière 200-2000 µm.

Concernant les éléments métalliques mineurs, le chrome et le cuivre sont quantitativement moins importants dans le sol rhizosphérique (Figure 5). Mais si la diminution du chrome est surtout observée dans la fraction grossière 200-2000 µm, celle du cuivre se répercute sur toutes les fractions (Figure 59). Le plomb et le zinc sont les deux éléments dont les valeurs sont supérieures dans le sol rhizosphérique par rapport à leur teneur dans le tas. Comme pour les HAP, on peut s'interroger ici sur l'impact de l'échantillonnage sur ces répartitions. Par contre, on observe une augmentation du plomb et du zinc dans le sol rhizosphérique, l'ensemble des fractions de SR étant globalement plus riche que le tas.

Afin d'expliquer ces constatations, on peut rappeler ici le rôle du pH (différent au niveau de la rhizosphère), ainsi que la complexation des métaux par les acides organiques produits au niveau de la rhizosphère par les micro-organismes et la plante. Sans pouvoir retenir l'une ou l'autre des hypothèses, nous constatons donc que le manganèse, le chrome et le cuivre ne semblent pas être retenus dans la rhizosphère, au contraire du plomb et du zinc.

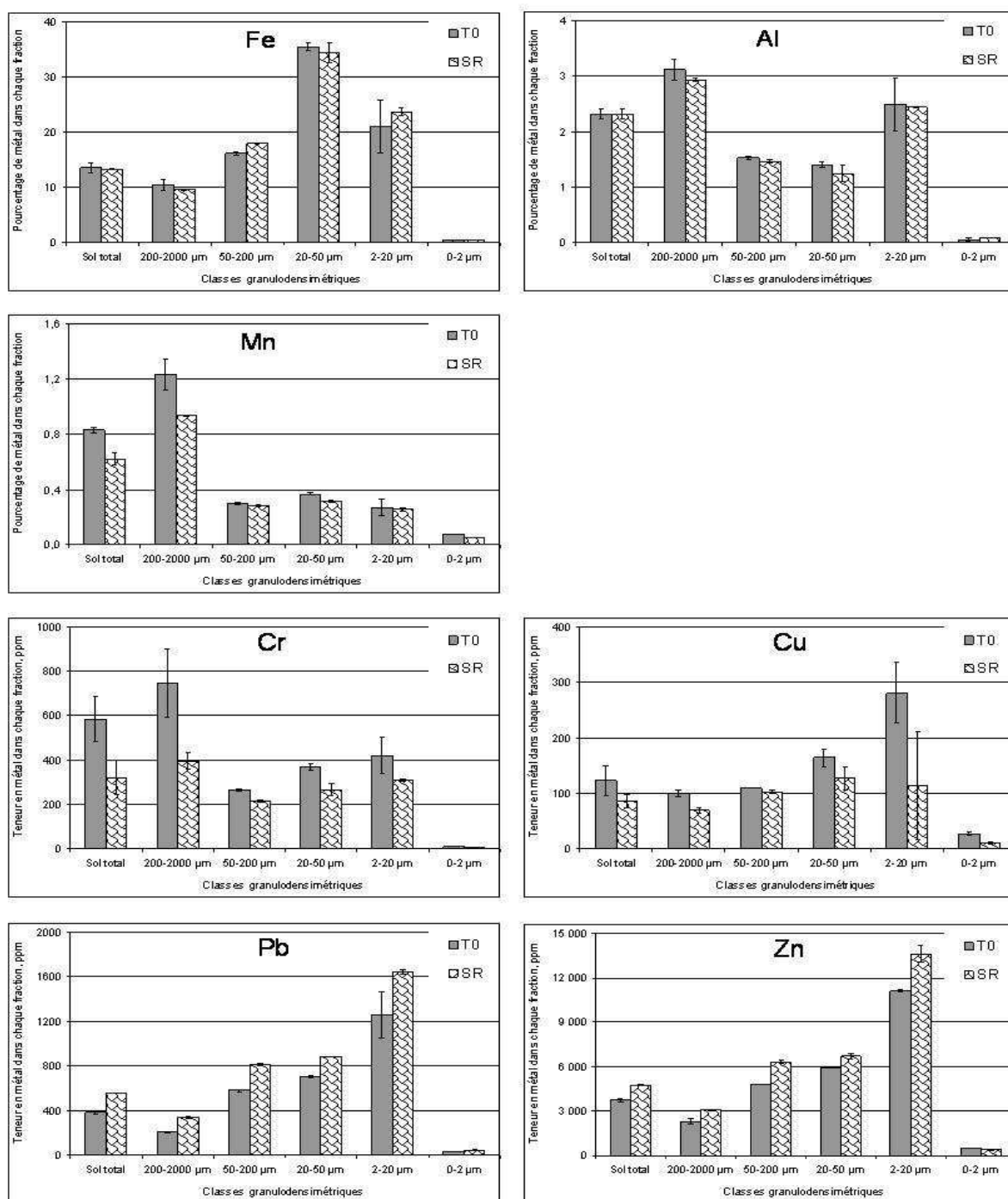


Figure 59 : Teneurs en éléments majeurs et en éléments traces dans le sol total et dans les fractions des modalités Tas et SR à T0

2.5 Caractérisation ultrastructurale de la micro-agrégation au sein de la rhizosphère proche de la centaaurée

Afin de préciser l'impact des racines sur la formation d'agrégats au sein de la rhizosphère, nous avons caractérisé à l'échelle ultrastructurale les associations organo-minérales présentes dans la rhizosphère proche correspondant au sol adhérent aux racines en distinguant différentes parties racinaires (cf. matériels et méthodes).

2.5.1 Interface racine fine/matériau

L'observation en MET de l'interface racine fine/matériau nous permet de mettre en évidence la présence de bactéries le long des parois des cellules racinaires (Figure 60.a). L'adhésion de ces bactéries sur les parois végétales est rendue possible par la production d'exopolymères (Figure 60.a1). Bien que l'état initial de l'échantillon ait été préservé au maximum, on observe peu de « sol adhérent » sur ces racines fines. Toutefois, certaines images attestent de la possibilité d'une adhésion de minéraux sur ces parois colonisées (Figure 60.a2).

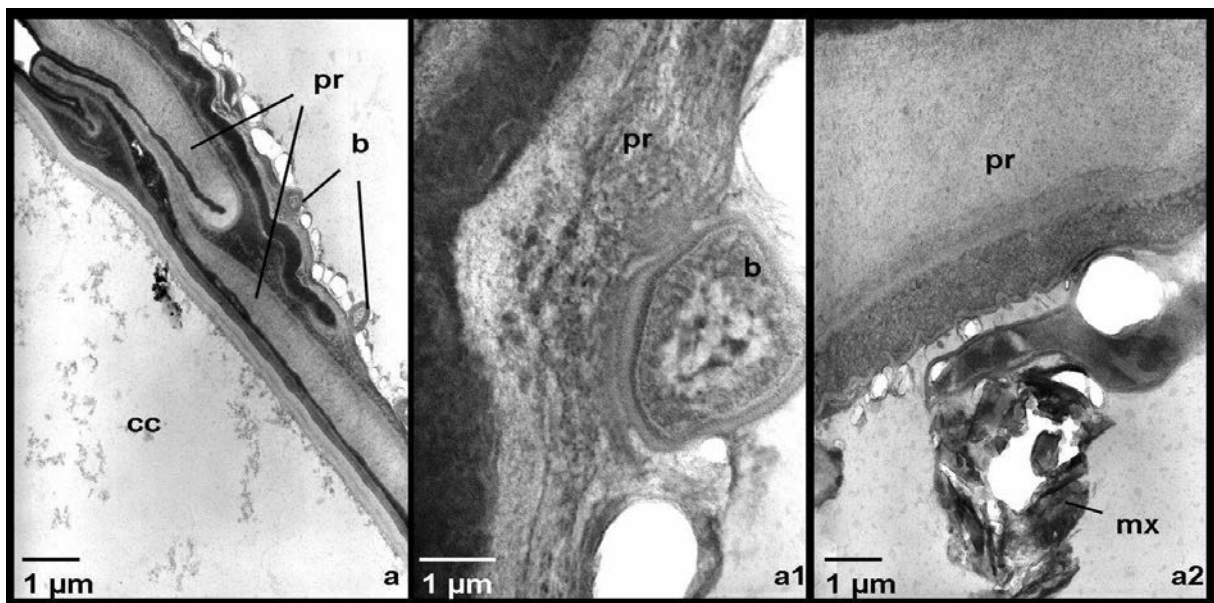


Figure 60 : Interface racine fine/matériau observée au MET, a : vue générale, a1 : détail du contact entre une bactérie et la paroi racinaire, a2 : contact racine fine/minéral. Légende : b : bactérie, cc : cellule corticale, mx : minéraux, pr : paroi racinaire

Ces résultats montrent que les racines fines de cette plante colonisant ce matériau pollué représentent des microsites, où une activité biologique peut se développer et générer des associations organo-minérales avec les constituants minéraux du matériau.

2.5.2 Interface racine pivot/matériau

Au niveau de l'interface de la partie terminale de la racine pivot avec le matériau, le sol adhérent a pu être conservé (Figure 61.1). Comme pour les racines fines, des bactéries sont observées le long des parois végétales (Figure 61.1). Cette colonisation peut être quantitativement importante, jusqu'à former une véritable poche de microorganismes produisant des exopolymères, accolée sur la paroi (Figure 61.2). Qualitativement il semble y avoir plusieurs espèces bactériennes dans la mesure où des morphologies différentes peuvent être observées, les petites bactéries au cytoplasme dense étant probablement des actinomycètes (Figure 61.2). A cette interface également, le rôle agrégeant des bactéries vis-à-vis des minéraux du matériau est mis en évidence (Figure 61.2 et 7.3). Cette genèse de microagrégats est confirmée par l'observation dans le sol adhérent à ces racines de fines associations entre des fragments de parois biodégradées et des minéraux (Figure 61.4).

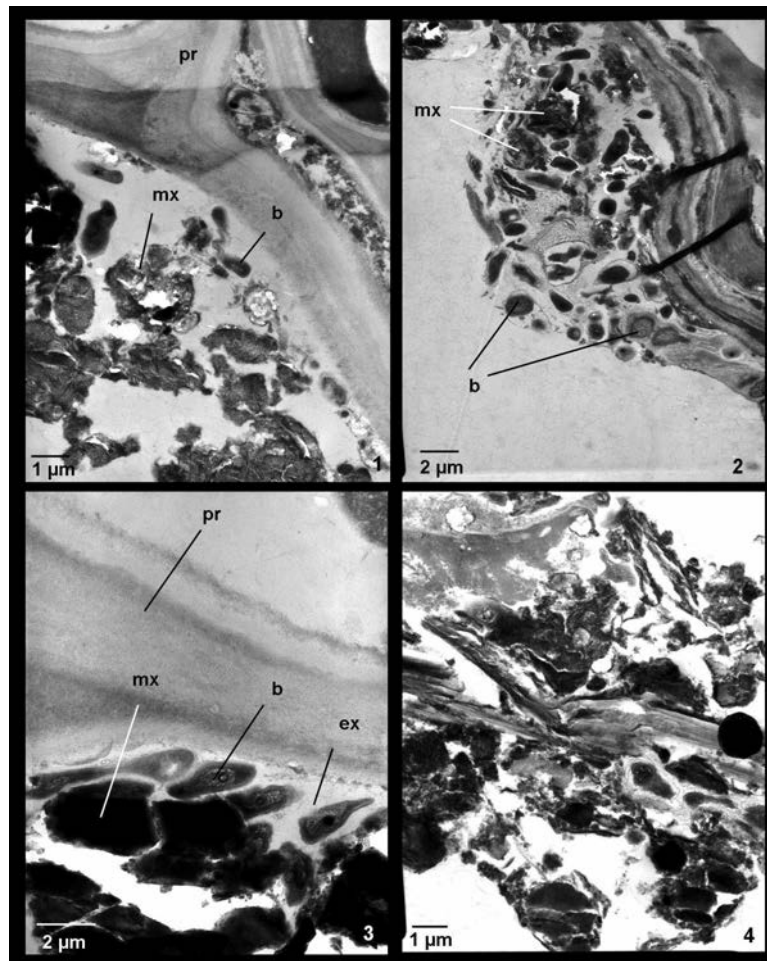


Figure 61 : Observation en MET de l'interface entre la partie terminale de la racine pivot et le matériau. 1 : vue générale de l'interface racine pivot/sol adhérent ; 2 : poche bactérienne ; 3 : contact paroi racinaire-bactérie-minéral ; 4 : microagrégat. Légende : b : bactérie, mx : minéraux, pr : paroi racinaire, ex : exopolymères

2.5.3 Interface racine collet/matériau

Au niveau des cellules racinaires corticales du collet, les observations effectuées n'ont pas mis en évidence de colonisation bactérienne, ni d'adhésion de minéraux (Figure 62). Par contre les cellules corticales apparaissent remplies de substances polyphénoliques (Figure 62). L'analyse EDX de ces substances polyphénoliques révèle qu'elles sont associées à de l'arsenic (Figure 62).

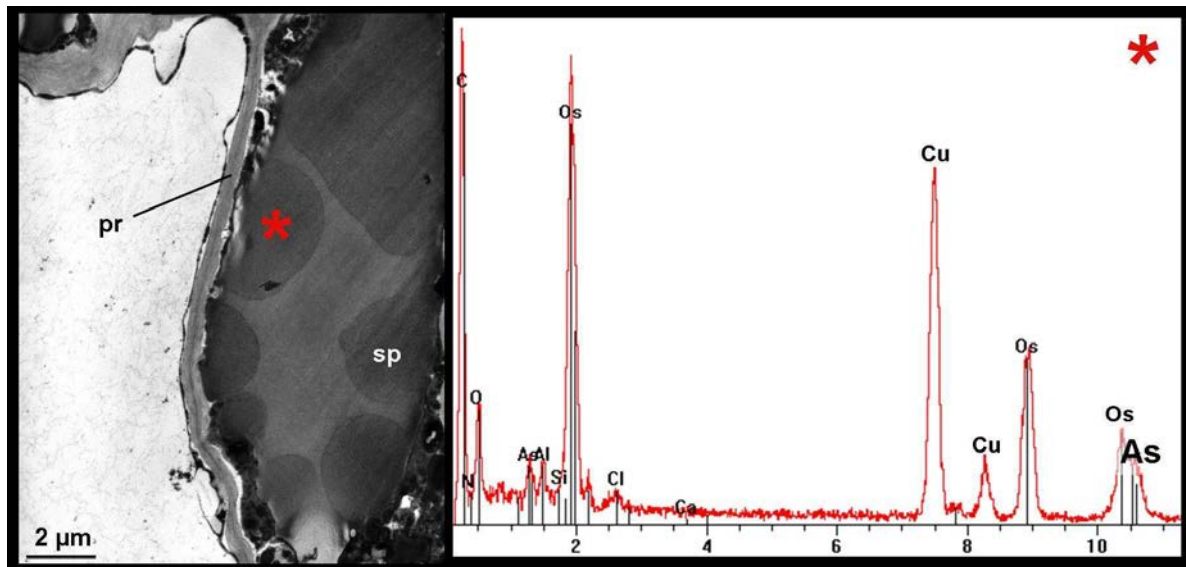


Figure 62 : Cellule racinaire au niveau du collet : observation au MET à gauche et spectre EDX des substances polyphénoliques à droite. Légende : pr : paroi racinaire, sp : substance polyphénolique * : localisation de l'analyse EDX

Cette association arsenic/substances polyphénoliques met en évidence l'absorption d'éléments polluants par la plante et donc leur transfert à partir du matériau. L'arsenic a été dosé à 61, 4 ppm dans le sol total, ce qui est faible. On peut alors s'interroger quant au rôle de ces associations sur la dynamique microbienne dégradant ces cellules, a fortiori lors de la libération de ces substances dans la rhizosphère.

2.5.4 Agrégation au niveau du sol adhérent

L'observation d'agrégats prélevés au niveau du sol adhérent nous permet de mettre en évidence la présence de particules minérales relativement homogènes (Figure 63). L'analyse EDX de différentes particules montre qu'il s'agit principalement d'oxydes de fer (Figure 63.1, spectre EDX1), certains étant associés à de fortes teneurs en azote, suggérant ainsi la présence de ferrocyanures (Figure 63.1, spectre EDX2). En coupe transversale, les oxydes de fer de forme ronde montrent une certaine porosité (Figure 63.1) et une constitution fibreuse (Figure 63.2). D'autres particules sont également observées mais en quantité nettement plus faible (Figure 63.3) et sont identifiées comme étant des quartz (spectre EDX3) et des argiles (spectre EDX4).

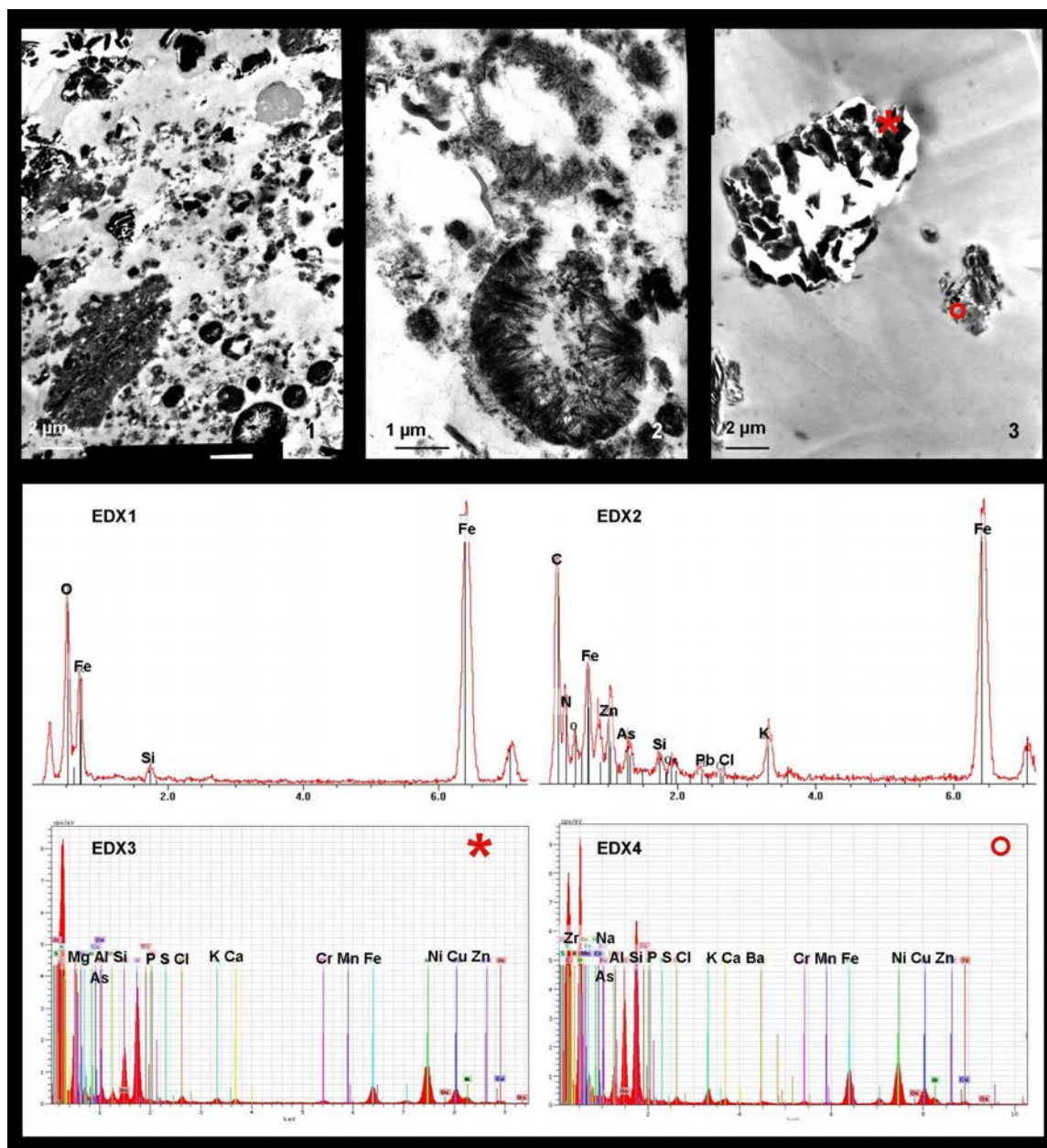


Figure 63 : 1 : Agrégats et oxydes de fer au niveau du sol adhérent - 1 : Observation au MET d'oxydes de fer (EDX1) et de ferrocyanures (EDX2) - 2 : Observation eu MET d'oxydes de fer cristallisés - 3 : Observation au MET et spectre EDX de quartz (EDX3) et d'argiles (EDX4). * et ° : localisation des analyses

D'autres types de particules ont également été caractérisées : en coupe elles montrent des structures concentriques constituées d'une grande diversité d'éléments : Na, Si, P, S, Cl, K, Fe, Zn, As, Cu (Figure 64). Certaines particules sont plus riches en N, Na, K et Mn (Figure 64). Il est à noter que ces particules sont étroitement associées à des oxydes de fer (Figure 64).

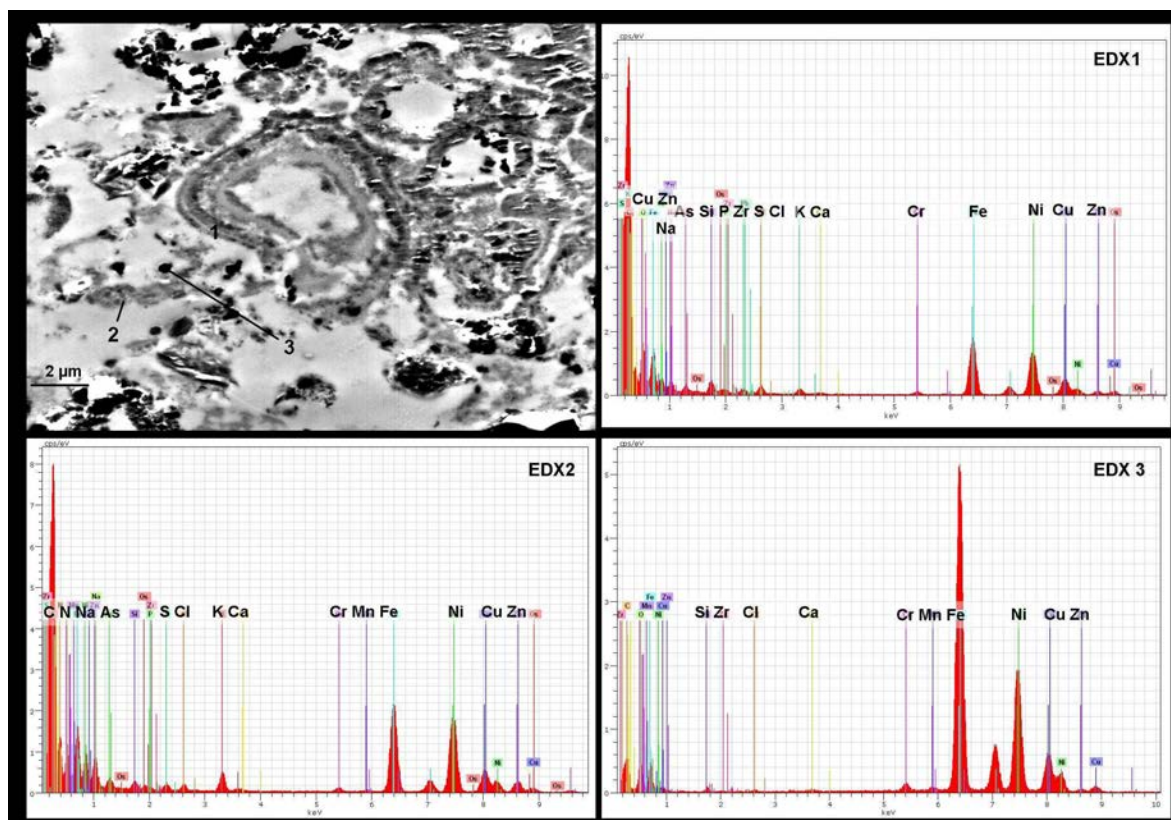


Figure 64 : Concrétions caractérisées au MET. 1, 2, 3 : localisations des analyses EDX

L'observation de ces agrégats permet également de mettre en évidence des associations matières organiques/minérales. Elles permettent en particulier de montrer la persistance des associations bactéries/exopolymères/minéraux (

Figure 65.1 à 11.4). L'analyse de matières organiques au sein d'un agrégat montre qu'elles sont associées à Zn et Pb, révélant ainsi le transfert de polluants sur les matières organiques naturelles issues des plantes colonisatrices (

Figure 65.5 et spectre EDX).

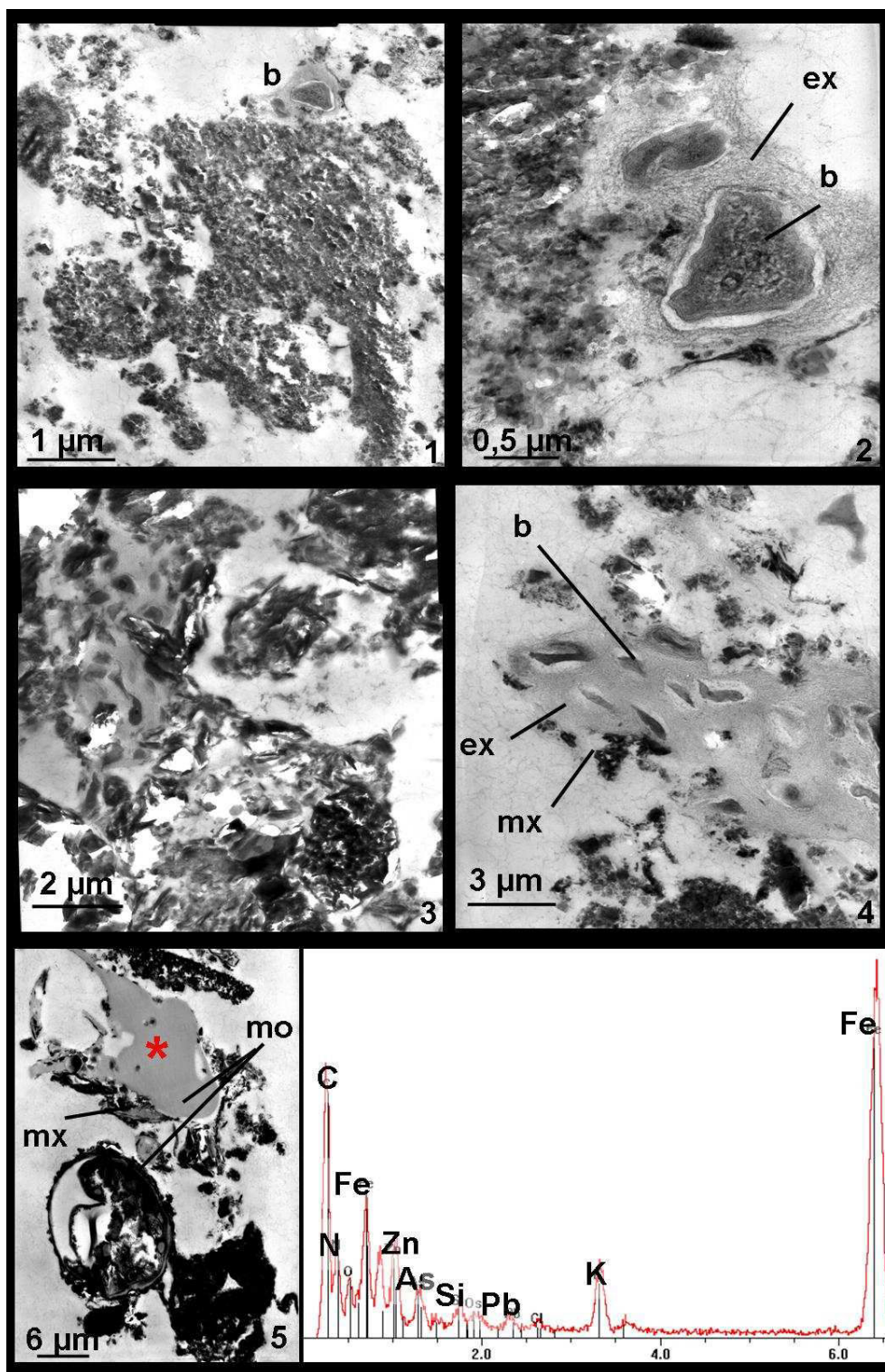


Figure 65 : Associations matières organiques/minérales dans le sol adhérent. 1 et 2 vue générale et détail de l'adhésion d'une bactérie sur un oxyde de fer ; 3 et 4 : agrégats bactériens ; 5 : agrégats organo-minéral et spectre EDX des fragments végétaux. Légende : b : bactérie ; ex : exopolymères ; mo : matière organique ; mx : minéraux ; * : localisation de l'analyse

2.5.5 Conclusion partielle sur l'étude de la microagrégation

Ces résultats obtenus à l'échelle ultrastructurale montrent l'impact des matières organiques racinaires et des microorganismes associés sur la formation d'associations organo-minérales au sein de ce matériau pollué. De plus, ces associations sont suffisamment stables pour donner lieu à des microagrégats, que l'on retrouve au sein de ce technosol en devenir.

3 Impact de l'activité biologique à l'échelle d'une parcelle : comparaison des modalités « terre nue » et « végétation spontanée »

3.1 Les parcelles



Figure 66 : Photos des parcelles lysimétriques TN (rangée du haut) et VS (rangée du bas) aux trois dates de prélèvements T 0, T 8 mois et T 12 mois

A T 0 (septembre 2005), on observe seulement quelques plantes sur les parcelles de la modalité « végétation spontanée (VS) », qui ont poussé depuis la mise en place du matériau dans les lysimètres (mai 2005) (Figure 66). A T 8 mois (mai 2006), la végétation s'est développée et à T 12 mois (septembre 2006) les parcelles sont presque complètement végétalisées par des espèces locales présentes autour du dispositif et par le ray-grass planté autour des parcelles. Si les parcelles de la modalité « terre nue » ont été régulièrement désherbées, on peut toutefois noter la présence de mousses sur plus de la moitié de la surface des parcelles.

Le matériau disposé dans les parcelles est très grossier et donc très drainant. On a pu remarquer au cours des différentes campagnes de prélèvement, que les cuves réceptionnant l'eau percolant dans les parcelles TN étaient plus remplies que celles où la végétation était présente, témoignant ainsi du prélèvement effectué par la végétation au cours de sa croissance. Ainsi, 100 mesures de hauteurs d'eau dans les bacs de récupération des eaux de percolation ont été réalisées annuellement par une équipe membre du GISFI. Entre 2006 et 2007, soit la deuxième année de l'expérimentation, la moyenne des hauteurs d'eau relevées sous les parcelles « terre nue » est de 43,6 cm avec un pH de 7,8, alors que celle des parcelles « végétation spontanée » est de 39,8 cm avec un pH de 8,0.

Des relevés phytosociologiques ainsi que des analyses de la biodiversité ont été effectuées sur les parcelles VS par le LIEBE (Metz) dans le but d'établir un suivi de leur colonisation. Les caractérisations des communautés présentes dans le dispositif ainsi que dans la zone témoin située à côté du dispositif expérimental ont été effectuées un an et demi après le début de l'expérimentation. Les parcelles VS présentaient alors 15 espèces végétales au lieu de 35 dans la zone témoin. Une plus grande biodiversité a également été observée avec la présence de 16 familles dans la zone témoin contre 8 dans les parcelles. Dans celles-ci, les Poacées, les Chenopodiacees ainsi que les Astéracées, famille dont fait partie notre plante prélevée à T 0, représentaient 85 % des individus (Rapport GISFI, 2007). De plus, les espèces des parcelles VS présentaient quelques modifications morphologiques ne permettant pas aux botanistes d'aller jusqu'à la détermination de l'espèce.

Ces espèces vont également, à court terme, présenter des problèmes de croissance, dus en raison du caractère drainant du matériau à un problème d'alimentation en eau. Des cultures en pot effectuées au LSE ont permis de constater au bout de 4 mois un début de nécrose des plantes poussant sur ce substrat, probablement dû à la présence de fortes concentrations en éléments toxiques dans ce matériau (chrome, zinc, plomb, nickel...). Les sulfates retrouvés en forte concentration dans les eaux de percolations, 3291 mg L⁻¹ pour la modalité TN et 3360 mg L⁻¹ pour la modalité VS, peuvent aussi avoir un effet toxique, même s'ils sont, à faible dose, indispensables à la croissance de la plante.

3.2 Répartition des associations organo-minérales au sein des parcelles « terre nue » et « végétation spontanée »

Comme précédemment observé pour les résultats concernant les parcelles TN, il n'y a pas d'évolution des pourcentages pondéraux des différentes fractions dans les parcelles VS au cours du temps (Figure 67).

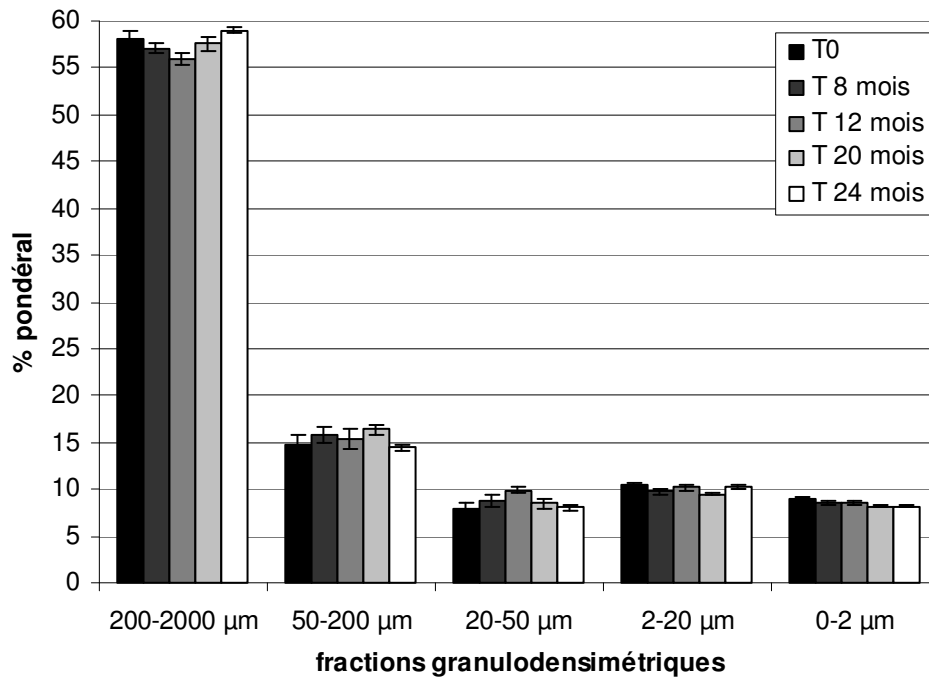


Figure 67 : Répartition granulodensimétrique des associations organo-minérales obtenues après fractionnement à l'eau dans les parcelles VS à T 0, T 8 mois, T 12 mois, T 20 mois et T 24 mois

La comparaison des distributions pondérales obtenues aux différents temps de prélèvements n'indique que très peu de différence de répartition des associations organo-minérales entre les modalités TN et VS (Figure 68).

Il n'y a qu'à 24 mois, soit en fin de croissance saisonnière de la deuxième année d'expérimentation, que l'on peut noter une augmentation de la fraction 200-2000 μm dans la modalité VS par rapport à TN, ainsi que parallèlement une diminution de la fraction fine (2-20 μm) pour la modalité VS par rapport à la modalité TN. Ceci laisse supposer, dans la parcelle VS, un début d'agrégation de ces fractions fines sur les fractions plus grossières, en particulier 200-2000 μm .

Les seules différences significatives observées sont : à T 0 la fraction 20-50 μm est pondéralement plus importante dans la parcelle TN et à T 24 mois, on note une diminution de la fraction 2-20 μm dans les parcelles VS. Ce dernier résultat suggère l'agrégation des particules fines à T 24 mois dans le milieu rhizosphérique.

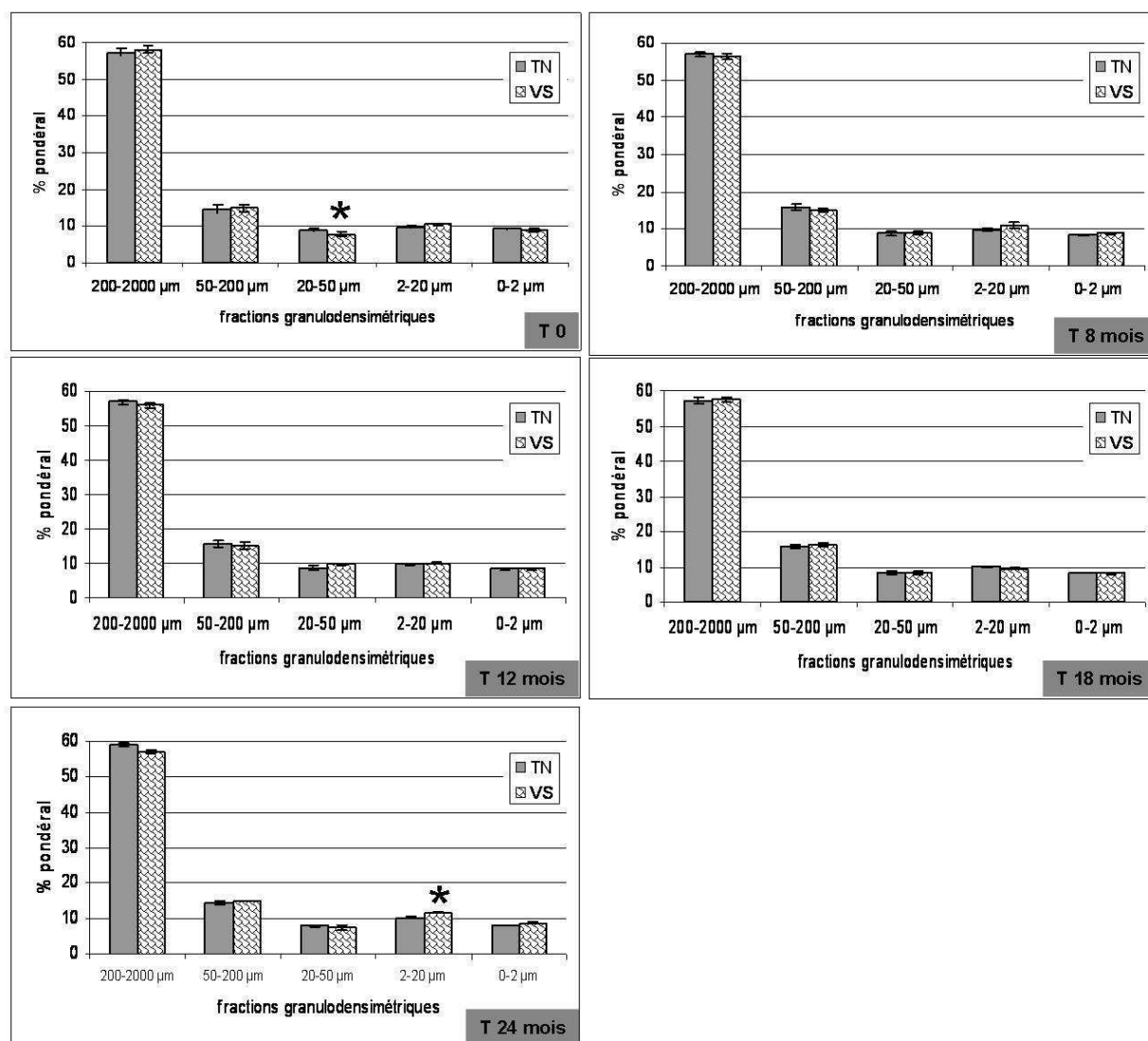


Figure 68 : Répartition pondérale des associations organo-minérales stables à l'eau pour les parcelles VS et TN aux différents temps de prélèvement. Les étoiles correspondent aux différences significatives établies d'après le test statistique Pairwise.

3.3 Répartition du carbone organique et des HAP au sein des fractions organo-minérales

3.3.1 Répartition du carbone organique

A T 0 les teneurs totales en carbone sont identiques pour les deux modalités TN et VS et sont respectivement de 6,55 % et 6,15 % (Tableau 38). Les répartitions du carbone et de l'azote organiques sont similaires quelle que soit la modalité, ce à quoi on pouvait s'attendre dans la mesure où les parcelles viennent d'être mises en place et les deux modalités sont sans végétation.

Tableau 38 : Teneurs en C et en N organiques (%) et C/N mesurés dans les associations organo-minérales stables à l'eau dans TN et VS à T 0. Les chiffres entre parenthèses correspondent aux quantités d'éléments dans chaque fraction par rapport au total (%).

		<i>Fractions stables à l'eau</i>					
		Matériau total	200-2000 µm	50-200 µm	20-50 µm	2-20 µm	0-2 µm
TN	Teneur en C (%)	6,55	6 (50,5)	12,9 (27,7)	5,28 (6,9)	9,9 (14,3)	0,49 (0,7)
	Teneur en N (%)	0,28	0,19 (10,6)	0,38 (20,4)	0,28 (14,8)	0,9 (48,4)	0,1 (5,8)
	C/N	23	31	34	19	11	5
VS	Teneur en C (%)	6,15	6,19 (51,8)	11,75 (25,1)	6,46 (7,4)	10,07 (15,1)	0,52 (0,7)
	Teneur en N (%)	0,25	0,19 (10,4)	0,35 (19,7)	0,31 (17,5)	0,86 (48,2)	0,07 (4,1)
	C/N	25	33	33	21	12	7

Tableau 39 : Teneurs en C et en N organiques (%) et C/N mesurés dans les associations organo-minérales stables à l'eau dans TN et VS à T 8 mois. Les chiffres entre parenthèses correspondent aux quantités d'éléments dans chaque fraction par rapport au total (%).

		<i>Fractions stables à l'eau</i>					
		Matériau total	200-2000 µm	50-200 µm	20-50 µm	2-20 µm	0-2 µm
TN	Teneur en C (%)	6,85	6,64 (51,1)	11,49 (25,3)	4,53 (5,9)	8,40 (13,3)	0,64 (0,8)
	Teneur en N (%)	0,31	0,22 (12,9)	0,37 (22,2)	0,25 (14,9)	0,74 (43,9)	0,10 (6,1)
	C/N	22	31	31	18	11	8
VS	Teneur en C (%)	7,07	6,07 (50,2)	11,14 (25,3)	5,02 (5,9)	9,67 (13,3)	3,43 (4,2)
	Teneur en N (%)	0,31	0,21 (9,8)	0,38 (17,2)	0,29 (13,0)	0,88 (40,0)	0,44 (20)
	C/N	23	28	29	18	11	8

A T 8 mois, temps de prélèvement correspondant à la reprise de la végétation, les teneurs totales en carbone sont également semblables et atteignent 6,85 % pour TN et 7,07 % pour VS (Tableau 39). Les teneurs en C et N des différentes fractions des deux modalités (TN et VS) sont similaires et ne varient pratiquement pas entre T 0 et T 8 mois. La seule différence notable concerne la fraction organo-minérale la plus fine (0-2 µm) de la modalité

«végétation spontanée», pour laquelle les teneurs en carbone et en azote organiques sont multipliées respectivement par un facteur 12 et 6.

A T 12 mois (septembre 2006), prélèvement correspondant à la fin du cycle de végétation, la teneur totale en carbone de VS (7,06 %) est légèrement plus élevée que celle de TN (6,19 %) (Tableau 40). Comme pour le précédent prélèvement, seules varient les teneurs en C et N des fractions fines 0-2 µm. Si celles de la modalité TN augmentent légèrement, celles de la modalité VS diminuent (Tableau 40).

Tableau 40 : Teneurs en C et en N organiques (%) et C/N mesurés dans les associations organo-minérales stables à l'eau dans TN et VS à T 12 mois. Les chiffres entre parenthèses correspondent aux quantités d'éléments dans chaque fraction par rapport au total (%).

		<i>Fractions stables à l'eau</i>					
		Matériau total	200-2000 µm	50-200 µm	20-50 µm	2-20 µm	0-2 µm
TN	Teneur en C (%)	6,19	7,03 (59)	11,16 (25,9)	4,81 (6,2)	8,81 (12,7)	0,89 (1,1)
	Teneur en N (%)	0,30	0,24 (13,7)	0,40 (22,8)	0,28(16,1)	0,82 (47,4)	0,16 (9,4)
	C/N	20	29	28	17	11	5
VS	Teneur en C (%)	7,06	7,34 (56,1)	11,37 (23,7)	5,29 (7,1)	8,47 (11,8)	1,04 (1,2)
	Teneur en N (%)	0,32	0,23 (13,7)	0,37 (22,0)	0,29(16,8)	0,69 (40,6)	0,12 (6,9)
	C/N	22	32	30	19	12	9

En résumé, si la teneur totale du sol a tendance à être plus élevée dans la modalité avec plante VS, comparativement à la modalité désherbée TN, il n'y pas de différence entre les modalités concernant la distribution du carbone au sein des fractions, sauf en ce qui concerne la fraction la plus fine 0-2 µm. Ceci pourrait s'interpréter comme étant le résultat d'une activité bactérienne importante au printemps (T 8 mois), induisant une augmentation du carbone et de l'azote dans cette fraction fine, alors qu'à T 12 mois une partie de ces matières organiques (exsudats racinaires, corps bactériens, exsudats bactériens) a pu être minéralisée.

Les analyses en carbone et azote organique n'ont pas été effectuées pour les temps T 18 mois et T 24 mois.

3.3.2 Répartition des HAP

Les valeurs totales de HAP sont similaires entre les deux modalités au cours du temps (Tableau 41). En ce qui concerne les teneurs en HAP dans les fractions, on remarque, comme pour les différents prélèvements effectués dans les tas, que ce sont les fractions 200-2000 µm et dans une moindre mesure les fractions 2-20 µm et 50-200 µm qui contribuent majoritairement aux concentrations des HAP dans ce sol, quelle que soit la modalité (Tableau 41).

Tableau 41 : Concentration en HAP dans chaque fraction (mg kg⁻¹) et distribution des HAP (%) dans les parcelles VS et TN aux différents temps de prélèvements. Les chiffres entre parenthèses correspondent aux quantités de HAP dans chaque fraction par rapport au total (%).

		<i>Fractionnement granulodensimétrique à l'eau</i>					
		Matériau total	200-2000 µm	50-200 µm	20-50 µm	2-20 µm	0-2 µm
	T 0	1464	1527 (52 %)	2025 (17 %)	1329 (7 %)	3997 (23 %)	128 (1 %)
TN	T 8 mois	1437	1604 (60 %)	1471 (15 %)	829 (5 %)	2758 (20 %)	128 (1 %)
	T 12 mois	1460	1328 (50 %)	2110 (22 %)	1071 (6 %)	3334 (21 %)	144 (1 %)
	T 0	1204	1523 (55 %)	1840 (17 %)	1659 (8 %)	2988 (19 %)	120 (1 %)
VS	T 8 mois	1418	1406 (57 %)	1427 (16 %)	956 (6 %)	2560 (18 %)	485 (3 %)
	T 12 mois	1483	1697 (63 %)	1462 (15 %)	904 (6 %)	2336 (16 %)	160 (1 %)

De même, il ne semble pas y avoir de différence entre les valeurs des différences fractions pour TN et VS au cours du temps. Seules les fractions 2-20 µm de VS semblent moins riches en HAP que celles de TN, mais on peut s'étonner de la différence à T 0. La difficulté au niveau de l'interprétation de ces résultats vient du fait qu'il n'a pas été possible expérimentalement de faire des répétitions sur les différentes fractions, étant limité par la quantité de matériel disponible après le fractionnement. De plus, l'erreur due à la méthodologie utilisée dans le dosage des HAP est au minimum de 10 %. On peut également noter, l'augmentation de la teneur en HAP de la fraction 0-2 µm à T 8 mois (485 ppm, par rapport à la modalité TN pour laquelle la teneur est de 128 ppm) dans la parcelle VS, variation qui suit celle de la teneur en matières organiques globales observée précédemment.

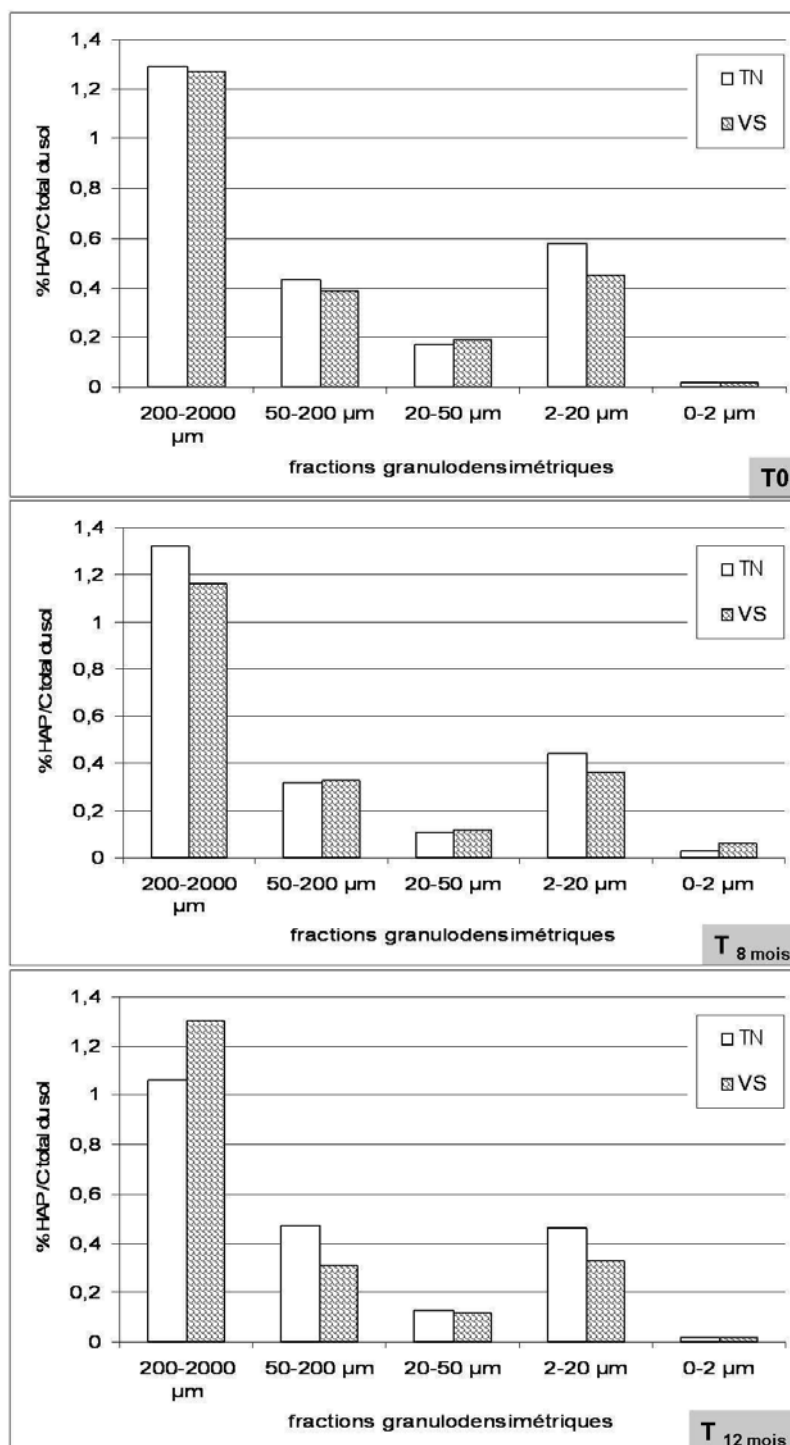


Figure 69 : Taux de HAP (somme des 16 HAP) des fractions exprimés en pourcentage du carbone total du matériau pour chaque temps de prélèvement, T 0, T 8 mois et T 12 mois

La contribution des HAP au carbone du sol est faible (entre 2 et 3 %) et il ne semble pas y avoir de variation des contributions des différentes fractions entre les deux modalités (une seule répétition) (Figure 15).

Les résultats ne permettent pas de mettre en évidence des différences réellement significatives en ce qui concerne l'impact de la végétation sur la répartition des HAP. Toutefois, dans les deux études (au niveau du tas

et au niveau des parcelles), Il semble qu'il y ait une légère diminution des HAP au sein des fractions fines du matériau soumis à l'influence rhizosphérique.

3.4 Impact de l'activité biologique sur la répartition des métaux dans les fractions organo-minérales

3.4.1 Répartition des métaux dans les parcelles TN et VS

Que ce soit pour les éléments majeurs (Fe, Al, Mn) ou les éléments mineurs (Cr, Cu, Pb, Zn), il ne semble pas y avoir au cours du temps d'impact de la végétation sur leurs teneurs globales, les faibles variations observées étant dues vraisemblablement à l'hétérogénéité des échantillons (Figure 70). Seule la teneur en plomb à T 12 mois est plus élevée dans la parcelle VS comparativement à TN. Ce résultat a déjà été observé lors de l'étude de la rhizosphère de la centaurée sur le Tas à T 0.

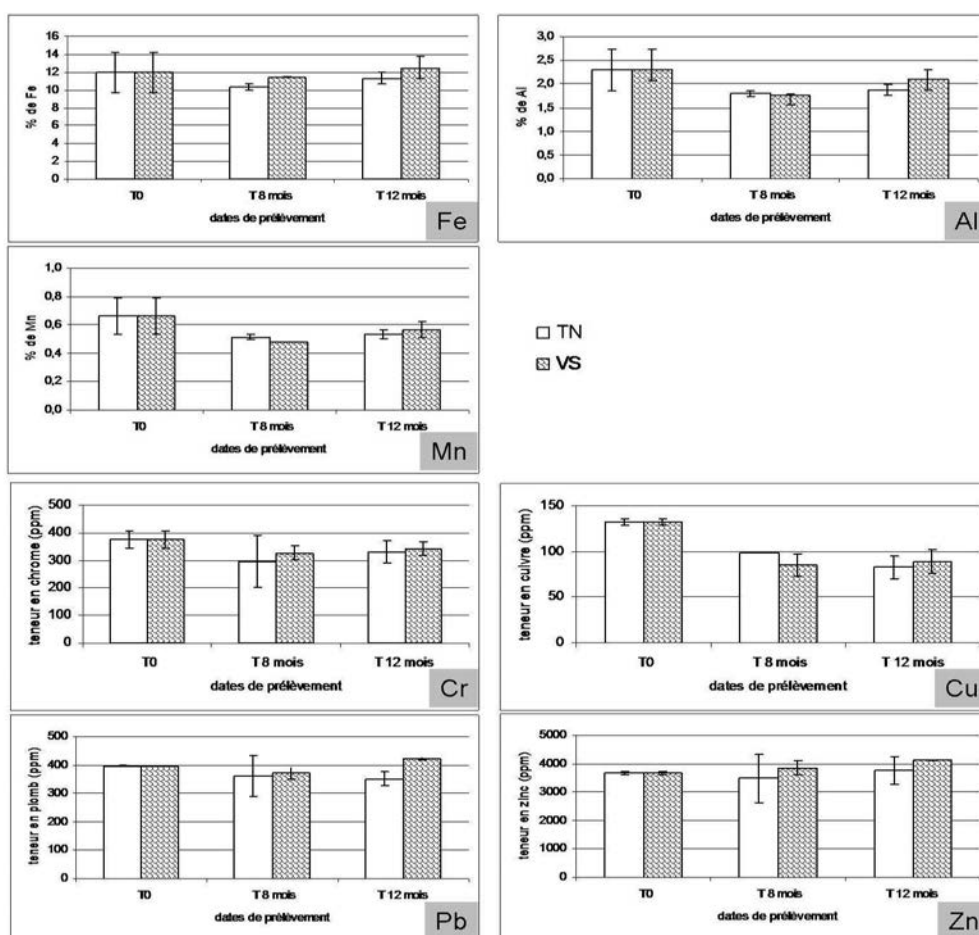


Figure 16 : Pourcentages en éléments majeurs et teneurs (ppm) en éléments traces dans les parcelles TN et VS au cours des trois prélèvements T 0, T 8 mois et T 12 mois.

3.4.2 Dosages des métaux dans les fractions

En ce qui concerne la répartition des métaux traces au sein des fractions organo-minérales, il n'y a que peu de différences entre les modalités TN et VS à T 0 (Figure 70). Les fractions 50-200 μm et 20-50 μm apparaissent plus riches en fer dans les parcelles VS comparativement à TN. Le chrome est légèrement moins représenté dans les fractions 200-2000 μm de VS. Ces différences peuvent être dues à l'hétérogénéité de l'échantillonnage. Toutefois, les répartitions des éléments majeurs et mineurs dans les parcelles TN et VS à T 0 étant similaires nous pouvons comparer l'évolution de ces teneurs dans le temps (Figure 18 à T 8mois et Figure 19 à T 12 mois).

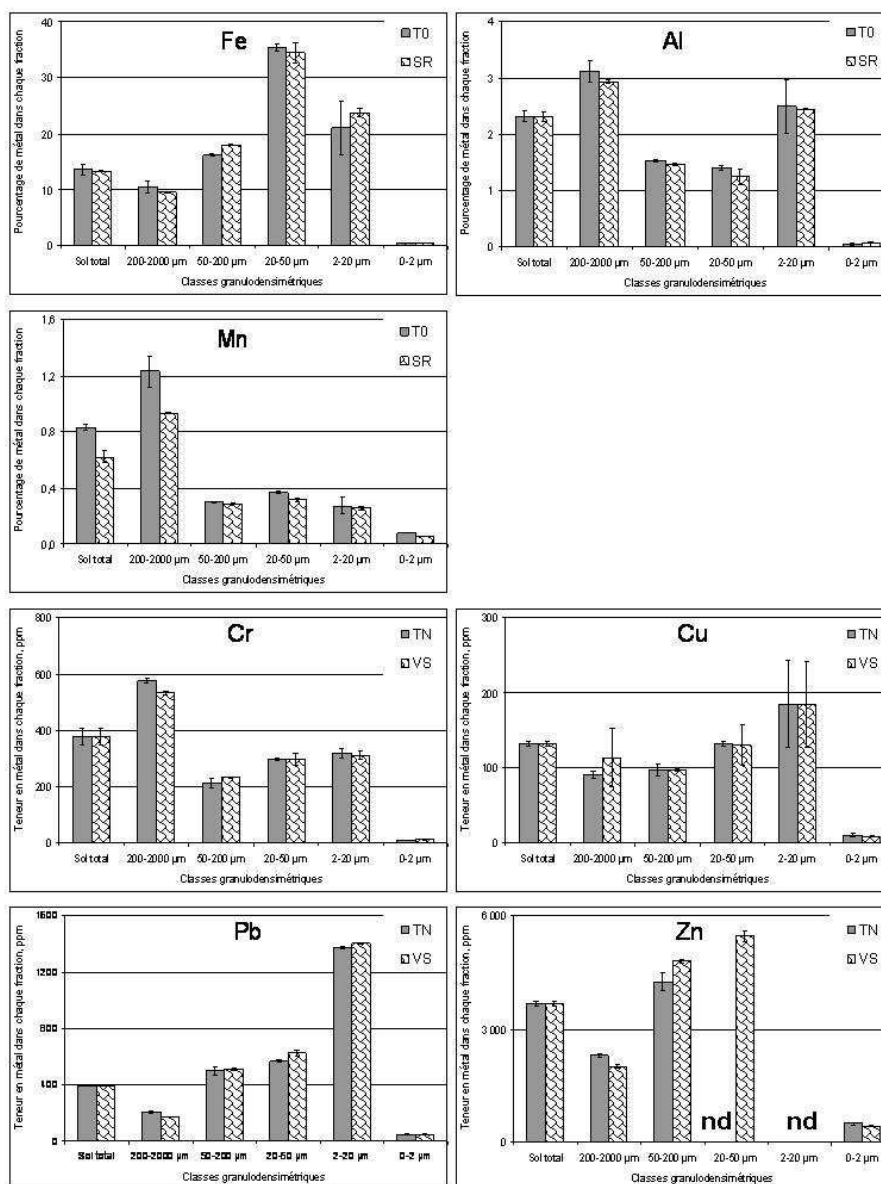


Figure 70 : Pourcentages en éléments majeurs et teneurs (ppm) en éléments traces dans le sol total et dans les fractions organo-minérales au prélèvement T 0 pour les deux modalités TN et VS. nd : valeurs non déterminées.

A T 8 mois, les éléments majeurs fer, aluminium et manganèse sont plus présents dans les fractions 50-200 μm et 20-50 μm de TN comparativement à VS. A l'opposé, ce sont les fractions < 20 μm , et en particulier les fractions 0-2 μm des parcelles VS qui sont plus riches en ces éléments. Concernant les mineurs, Cr, Cu, Pb, Zn, la seule différence entre TN et VS est que la fraction fine 0-2 μm est plus riche en ces éléments pour la modalité VS. Cette tendance est également vraie pour la fraction 2-20 μm mais de façon moins significative. L'augmentation des différents métaux notée dans la fraction 0-2 μm est liée à l'augmentation de leur teneur en matière organique à cette date de prélèvement, suggérant ainsi que les matières organiques fines sont associées à ces métaux.

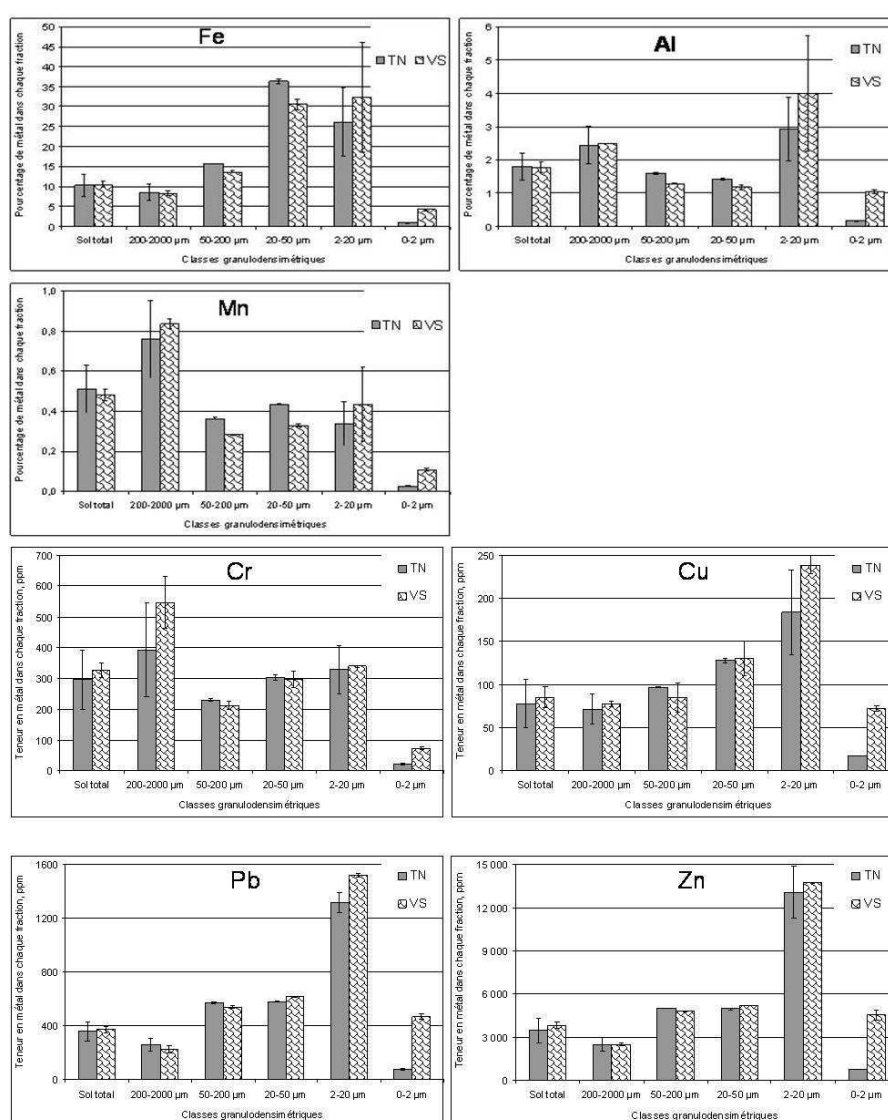


Figure 71 : Pourcentages en éléments majeurs et teneurs (ppm) en éléments traces dans le sol total et dans les fractions organo-minérales au prélèvement T 8 mois pour les deux modalités TN et VS

A T 12 mois, comme différence significative on peut noter : (1) une diminution des teneurs en Al, Mn et Cr dans les fractions 50-200 μm de VS comparativement à TN et (2) une augmentation des teneurs en Cr, Cu et Pb dans les fractions 2-20 μm des parcelles VS (Figure 72).

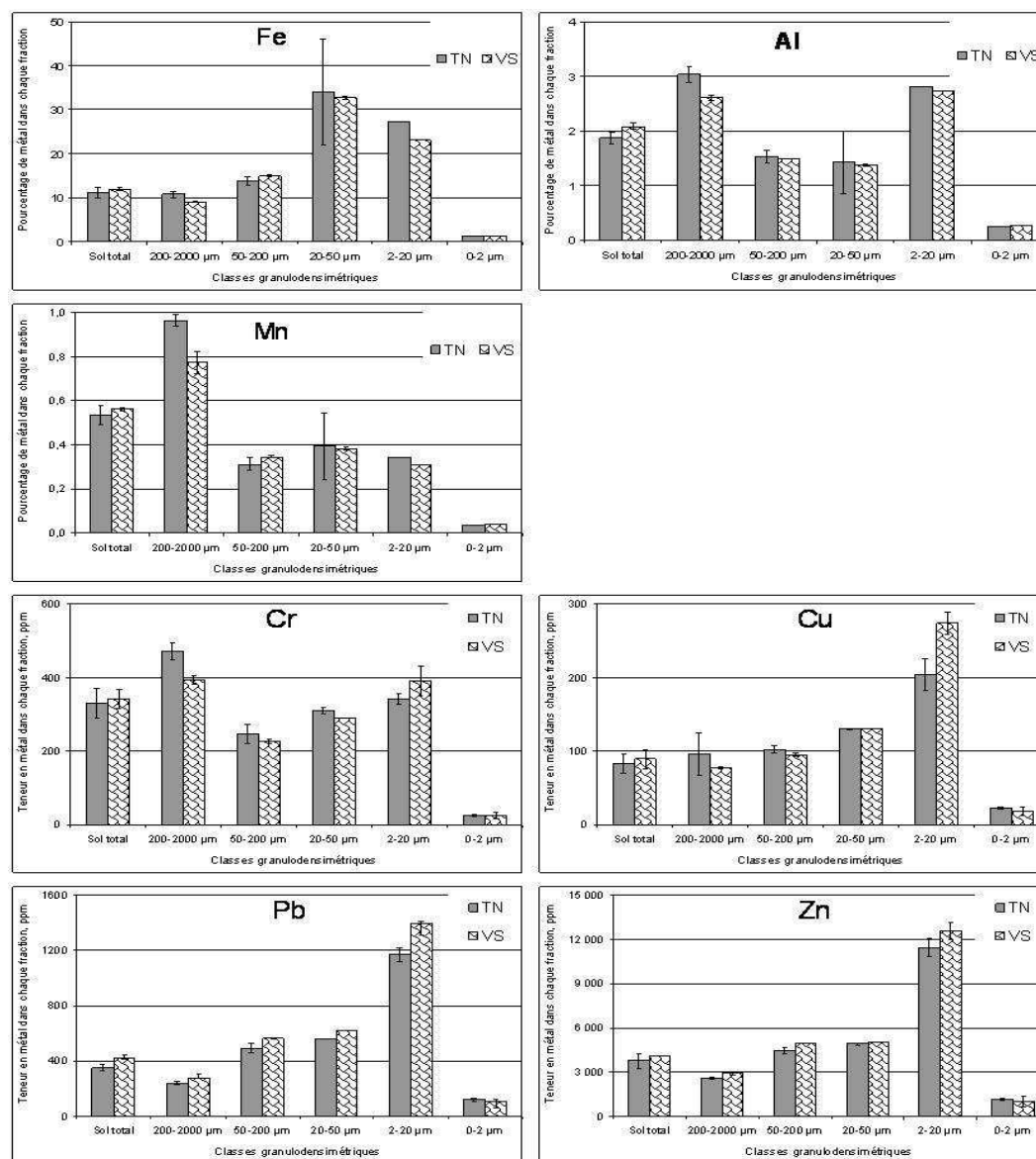


Figure 72 : Pourcentages en éléments majeurs et teneurs (ppm) en éléments traces dans le sol total et dans les fractions organo-minérales au prélèvement T 12 mois pour les deux modalités TN et VS

Globalement l'ensemble de ces résultats montre que les fractions fines 2-20 μm des parcelles VS contiennent plus d'éléments métalliques que les parcelles TN, suggérant ainsi la participation de ces éléments à l'agrégation.

4 Conclusion

L'impact des plantes colonisatrices et de la microflore associée sur l'agrégation dans le technosol est montrée dans notre étude par la mise en évidence de la participation, quantitative et qualitative, des matières organiques végétales et microbiennes à la formation d'associations organo-minérales. Ces résultats rapprochent ainsi notre technosol d'un sol naturel, pour lequel la participation des matières organiques végétales et en particulier racinaires, à la genèse des micro-agrégats a été montrée (Golchin et al., 1994 et 1995 ; Six ; 2004 ; Watteau et al., 2006). C'est réellement l'introduction de matière organique naturelle exogène dans le matériau qui peut être considéré en tant que facteur d'évolution vers un technosol.

L'activité biologique étudiée ici correspond à celle des plantes et de leur microflore associée. Si la détermination des espèces végétales présentes sur les parcelles TN et VS a été réalisée par une équipe partenaire du GISFI (Laboratoire d'écotoxicologie de Metz), ni la faune, ni la diversité microbienne n'ont été suivies pour ces parcelles sur les deux premières années. Des études dans ce sens permettraient de préciser cette diversité microbienne ainsi que l'activité biologique globale au sein de ce technosol. Toutefois, l'agrégation étant considérée comme la résultante de l'ensemble des facteurs physiques, chimiques mais aussi biologiques, nos résultats montrent que **l'activité biologique a un impact sur l'agrégation de ce technosol, en particulier grâce à l'introduction de matières organiques « naturelles »**. Les matières organiques naturelles d'origine végétale ou microbienne sont connues pour participer à la stabilité structurale des sols, leur dynamique (biodégradation, humification) étant étroitement liée à la dynamique de l'agrégation (Tisdall et Oades, 1982).

D'autres résultats obtenus à titre de tendance indiquent (1) une diminution des HAP dans la rhizosphère et (2) une contribution plus importante, dans la rhizosphère comparativement au sol non rhizosphérique, des métaux à la formation des associations organo-minérales.

L'installation de végétaux, par la présence de racines dans le sol, la perte de cellules racinaires mortes et l'exsudation de photosynthétats carbonés peut contribuer à accroître la sorption des HAP dans cette zone, par augmentation du taux de carbone organique dans la rhizosphère ou par adsorption directe des HAP sur les racines (Schwab et al., 1998). Toutefois dans notre étude, nous constatons une tendance à la diminution des HAP au sein de la rhizosphère. Ceci peut être du à l'activité de micro-organismes rhizosphériques spécifiques dégradant ces composés (Amellal et al. 2002). Par ailleurs, il serait intéressant de pouvoir suivre ces HAP au sein du système plante-sol, afin de préciser s'il y a absorption/dégradation des HAP et de leurs métabolites par la plante.

Concernant les ETM, le zinc et le plomb participent à l'agrégation et peuvent donc être considérés comme des agents de liaison préférentiels étant donné leur forte concentration dans ce technosol. Toutefois, nous avons

montré le transfert de ces métaux sur les matières organiques du sol et dans les plantes, ce qui peut entraîner un problème de toxicité à plus ou moins long terme vis-à-vis des organismes vivants du système (plantes, faune, microflore). Ici aussi il serait intéressant de contrôler l'absorption effective d'ETM par les plantes.

Les résultats de cette étude sont préliminaires et on peut se demander s'ils vont se confirmer dans le temps. En particulier on peut se demander si la colonisation par la végétation spontanée continuera d'être un facteur clef dans l'évolution de ce technosol en sol. L'ensemble de ces résultats renseigne sur le biofonctionnement du technosol et peut être pris en compte dans le cadre d'étude de requalification de ces sites ou de phytoremédiation.

Conclusion

Les Technosols sont définis par la classification internationale essentiellement en fonction de leur composition en matériaux technologiques sans tenir compte de l'existence éventuelle de propriétés spécifiques (WRB, 2006). Or pour une meilleure connaissance et une gestion optimisée de ces milieux, qui résultent d'actions anthropiques marquées, il est nécessaire de prendre en compte aussi les propriétés des sols, leur fonctionnement et leur évolution.

En s'attachant à une propriété fondamentale des sols, l'agrégation, notre travail démontre que les Technosols peuvent présenter un fonctionnement spécifique, différent de celui de sols naturels. La démonstration s'est appuyée sur un type de Technosol dérivé de matériaux issus de l'industrie métallurgique qui ont évolué en conditions naturelles sous différentes contraintes (nu et végétalisé). Il a permis de mettre en évidence l'existence d'objets particuliers, d'une part, des objets spécifiques au matériau parent technologique et, d'autre part, d'objets résultant d'une évolution pédogénétique, impliquant des composés naturels et des composés technologiques. Les matériaux technologiques organiques, tels que les hydrocarbures jouent un rôle important dans l'organisation structurale au sein de ce sol. Les agrégats peuvent aussi être constitués d'autres matériaux technologiques, tels que les oxydes de fer ou les laitiers de hauts fourneaux, qui représentent le matériau parent du Technosol. La composition particulière des agrégats du Technosol est susceptible de conférer un fonctionnement très spécifique de ce type de sol, notamment au niveau de l'organisation du système poral et de l'écoulement des fluides. La présence d'hydrocarbures, notamment, pourrait induire une faible mouillabilité dont les conséquences tant au niveau de la circulation des fluides que des échanges sol-solution, qui contrôlent le développement des organismes, pourraient être importantes.

Nous avons aussi démontré que ces agrégats technologiques présentent une stabilité structurale élevée, confirmant ainsi l'implication d'associations organo-minérales et notamment du carbone anthropique ainsi que des métaux lourds dans la formation des édifices structuraux du Technosol. Cette stabilité justifie que les Technosols fassent l'objet d'une classification à part car elle assure la persistance de propriétés distinctives au cours du temps.

Notre tentative d'étude de l'évolution de l'agrégation au sein du Technosol à partir de l'analyse de terres issues d'expériences de longue durée menées en conditions naturelles nous a amené à faire l'hypothèse que l'agrégation évolue au cours du temps. Mais la durée trop courte de l'évolution étudiée ne nous a pas permis de tester complètement cette hypothèse et de savoir quelle sera l'importance des agrégats technologiques dans le fonctionnement du sol au long terme.

Néanmoins, nous avons clairement démontré que l'introduction de matière organique par le biais de la photosynthèse devient un facteur primordial de l'évolution de l'agrégation dans le Technosol. Il est possible, qu'au cours de l'évolution, l'influence des caractéristiques initiales du Technosol, découlant de sa composition en

matériaux technologiques, s'estompent. En effet, les associations organo-minérales initiales pourraient être progressivement remplacées par le développement de nouvelles associations impliquant les matières organiques naturelles. Toutefois, certains objets seront toujours identifiables parce que très stables, soit du fait de leur origine métallurgique qui a mis en œuvre des procédés à très haute température, soit de la solidité des liaisons établies, notamment les liaisons organo-minérales.

Le Technosol étudié présente donc une agrégation et, par conséquent, un fonctionnement propre, et se distingue des sols naturels. Cependant, ce travail ne concerne qu'une période courte de l'évolution du sol. L'hypothèse de la stabilité au long terme des agrégats technologiques initiaux doit être vérifiée par des mesures faites à plus longue échéance. Il sera aussi nécessaire, dans ce cadre, de bien préciser la nature des liaisons et les composés réellement impliqués dans les associations. Cette connaissance peut être déterminante pour élaborer un modèle d'agrégation propre à ces sols et de définir quels sont les processus dominants des Technosols qui diffèrent de ceux des sols naturels. L'application de la démarche mise en œuvre dans notre travail à d'autres types de Technosols permettra aussi d'élargir les connaissances sur les caractéristiques déterminantes des agrégats et, par conséquent, du fonctionnement de ces milieux.

Enfin, le Technosol étudié est géré en atténuation naturelle, c'est-à-dire avec un minimum d'intervention anthropique, uniquement l'installation d'un couvert végétal. Ce mode de gestion est courant pour les sites qui ne font pas l'objet d'un redéveloppement socio-économique. Le Technosol constitue alors l'élément de base du nouvel écosystème dans lequel l'agrégation jouera un rôle essentiel dans les divers processus de fonctionnement et d'évolution du sol. La connaissance approfondie des agrégats et de leur évolution doit aussi permettre de prévoir le devenir des substances à caractère polluant présentes en leur sein. Le rôle des matières organiques naturelles dans ce devenir est un aspect essentiel qu'il conviendra d'étudier en raison des modifications induites sur les composés et les propriétés du sol.

Bibliographie

A

- AFES, 1995, Référentiel pédologique.
- AFES, 2008, Référentiel pédologique 2008.
- Allard A. S., Remberger M. et Neilson A. H., 2000, The negative impact of aging on the loss of PAH components in a creosote-contaminated soil. *International Biodeterioration & Biodegradation* 46, 43-49.
- Amellal N. et Portal J., 2001, Distribution and location of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and PAH-degrading bacteria within polluted soil aggregates. *Biodegradation* 12, 49-57.
- Amellal S., Nassr et Berthelin., 2002, Effet de l'inoculation d'une bactérie dégradante sur le devenir du phénanthrène dans deux types de sols. 2^e Congrès du GMRE-32^e Congrès du GFP, Marrakech, Maroc.
- Amézketa E., 1999, Soil aggregate stability: A review. *Journal of Sustainable Agriculture* 14, 83-151.
- Appert-Collin, J. C., Dridi-Dhaouadi, S., Simonnot, M. O. et Sardin, M., 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.
- Angers, D. A., Recous, S., Aita, C., 1997, Fate of carbon and nitrogen in water-stable aggregates during decomposition of ¹³C¹⁵N-labelled wheat straw in situ. *Eur. J. Soil Sci.* 48, 295-300.
- Angers D. A. et Chenu C., 1998, Dynamics of soil aggregation and sequestration. *Soil processes and the carbon cycle*. pp 199-223. CRC Press Inc., Boca Raton USA.

B

- Balesdent J., Chenu C. et Balabane M., 2000, Relationship of soil organic matter dynamics to physical protection and tillage. *Soil & Tillage Research* 53, 215-230.
- Barnier C., 2009, Disponibilité des HAP dans les zones de friches industrielles et influence des conditions rhizosphériques. Thèse INPL-ENSAIA-LSE.
- Barriuso E. et Benoit P., 2003, Experimental approaches to analyze the role of soil organic matter on pesticides behavior: Application of fractionation techniques. *PESTICIDE IN AIR, PLANT, SOIL & WATER SYSTEM 12th Symposium on Pesticide Chemistry*, 193-202.
- Barriuso E., Calvet R., M S. et G S., 1996, Les pesticides et les polluants organiques des sols, transformations et dissipation. *Etude et Gestion des Sols* 3, 279-296.
- Barthes, B., Roose, E., 2002, Aggregate stability as an indicator of soil susceptibility to runoff and erosion validation at several levels. *Catena* 47, 133-149.
- Bayard R., Barna L., Mahjoub B. et Gourdon R., 2000, Influence of the presence of PAHs and coal tar on naphthalene sorption in soils. *Journal of Contaminant Hydrology* 46, 61-80.
- Ben Habib K., 2009, Transport dans les sols de cokerie de HAP issus de particules de goudron de houille. Thèse INPL-ENSIC.
- Blumer M., 1976, Polycyclic aromatic compounds in nature. *Sci Amer* 234(3):35-45.
- Bocard C., 2006, Marées noires et sols pollués par des hydrocarbures : enjeux environnementaux et traitement des pollutions. éditions Technip, Bockheim, 2005, Paris.
- Bockheim J. G., Gennadiyev A. N., Hammer R. D. et Tandarich J. P., 2005, Historical development of key concepts in pedology. *Geoderma* 124, 23-36.
- Bogan, B. W. et Sullivan, W. R. 2003, "Physicochemical soil parameters affecting sequestration and mycobacterial biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil." *Chemosphere* 52(10): 1717-1726
- Bosma, T. N. P., P. J. M. Middeldorp, G. Schraa et Zehnder, A. J. B., 1997, "Mass transfer limitation of biotransformation: Quantifying bioavailability." *Environmental Science and Technology* 31(1): 248-252.
- Bouchez M., Blanchet D., Haeseler F. et Vandecasteele J. P., 1996, Les hydrocarbures aromatique polycyclic dans l'environnement. première partie : propriétés, origines, devenir. Institut Français du Pétrole 51, 407-419.
- Brady N. C., 1990, The nature and properties of soils (10th edition). Macmillan, New York. 621 p.
- Bronick C. J. et Lal R., 2005, Soil structure and management: a review. *Geoderma* 124, 3-22.

C

- Chantigny M. H., Angers D. A. et Beauchamp C. J.**, 2000, Decomposition of de-inking paper sludge in agricultural soils as characterized by carbohydrate analysis. *Soil Biology and Biochemistry* 32, 1561-1570.
- Chen H.-L., Chen Y.-X., Xu Y.-T. et Shen M.-W.**, 2004, Estimation of apparent rate coefficients for phenanthrene and pentachlorophenol interacting with sediments. *Environmental Pollution* 131, 223-231.
- Chenu C., Le Bissonnais Y. et Arrouays D.**, 2000, Organic matter influence on clay wettability and soil aggregate stability. *Soil Science Society of America Journal* 64, 1479-1486.
- Clément M.**, 1998, Analyse physique des sols (France), Lavoisier .France, Paris, p 275
- Colin F.**, 2000, Pollution localisée des sols et des sous sols par les hydrocarbures et les solvants chlorés. Rapport de l'Académie des Sciences n°44. Ed. Tec & Doc, Paris., 417p.
- Colin F.**, 1999, Pollution localisée des sols et des sous-sols par les hydrocarbures et par les solvants chlorés. Tec & Doc Lavoisier, Paris.
- Cornelissen G., van Noort P. C. M. et Govers H. A. J.**, 1998, Mechanism of slow desorption of organic compounds from sediments: A study using model sorbents. *Environmental Science & Technology* 32, 3124-3131.
- Costes J.M et Druele V.HA.**, 1997, Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement : la réhabilitation des anciens sites industriels, REvue de l'IFP, 52, p.425-440.
- Cosentino D. J.**, 2006, Contribution des matières organiques à la stabilité de la structure des sols limoneux cultivés. Effet des apports organiques à court terme. pp 186. Institut National Agronomique Paris – Grignon, Paris-Grignon.

D

- Dexter A. R.**, 1988, Advances in characterization of soil structure. *soil and Tillage Research* 11, 199-238.
- Duchaufour P.**, 1983, Pédologie. 1. Pédogénèse et classification. Masson, Paris. 491 p.
- Duchaufour P.**, 1990, La formation et l'évolution des complexes organo-minéraux dans les sols et leur rôle dans la pédogénèse. *Science du sol* 28, 273-284.
- Drouet T, Herbauts J.**, 2008, Evaluation of the mobility and discrimination of Ca, Sr and Ba in forest ecosystems: consequence on the use of alkaline-earth element ratios as tracers of Ca. *Plant Soil* 302:105–12
- Dzombak D. A. et Luthy R. G.**, 1984, Estimating adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils. *Soil Science* 137, 292-308.

E

- Edwards A. P. et Bremner J. M.**, 1967, Microaggregates in soils. *Journal of Soil Science* 18, 64-73.
- Elliott, E.T.**, 1986, Aggregate structure and carbon, nitrogen, and phosphorus in native and cultivated soils. *Sci. Soc. Am. J.* 50, 627-633.
- Elliott, E.T et Coleman, D.C.**, 1988, Let the soil work for us. *Ecol. Bull.* 39, 23-32.
- Emerson, W.W.**, 1959, Stability of soil crumbs. *Nature* 183, 538.
- Erickson M., Dalhammar G. et Borg-Karlson A.K.**, 2000, Biological degradation of selecte hydrocarbons in an old PAH/creosote contaminated soil from a gas work site, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 53, 619-626.

F

- Feller, C., François, C., Villemain, G., Portal, J.M., Toutain, F. & Morel, J.L.** 1991. Nature des matières organiques associées aux fractions argileuses d'un sol ferralitique. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, série II*, 312, 1491-1497.

G

Gisfi., 2007, Compte rendu d'activité.

Gobat J.-M., Aragno M. et Matthey W., 1998, Le sol vivant, base de pédologie, biologie des sols, 1st edn, Lausanne. 519 p.

Golchin A., Baldock J. A. et Oades J. M., 1998, A model linking organic matter decomposition, chemistry, and aggregate dynamics. *dans* Soil processes and the carbon cycle, Eds J. K. R. Lal, R.F. Follet & et B. A. Stewart. pp 245-266. CRC Press Inc., Boca Raton, Boston, New York, Washington, London.

Golchin A., Oades J. M., Skjemstad J. O. et Clarke P., 1994, Soil-Structure and Carbon Cycling. Australian Journal of Soil Research 32, 1043-1068.

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 and Technology 24, 1687-1693.

H

Haeseler F., Blanchet D., Druelle V., Werner P. et Vandecasteele J.P., 1999, Analytical characterization of contaminated soils from former manufactured gas plants. Environmental Science and Technology 33, 825-830.

Hattori, T., 1988, Soil aggregates in microhabitats of microorganisms. Rep. Inst. Agric. Res. Tohoku Univ. 37, 23-36.

Hatzinger P. B. et Alexander M., 1995, Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability. Environmental Science and Technology 29, 537-545.

Hawthorne S. B., Poppendieck D. G., Grabanski C. B. et Loehr R. C., 2002, Comparing PAH availability from manufactured gas plant soils and sediments with chemical and biological tests. 1. PAH release during water desorption and supercritical carbon dioxide extraction. Environmental Science and Technology 36, 4795-4803.

Heitkamp, M.A., Cerniglia, C.E., 1988, Mineralization of PAHs by a bacterium from sediment below an oil field. Applied and environmental Microbiology, 54, 1612-1614.

Huang W., Peng P., Yu Z., Fu J., 2003, Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments, Applied geochemistry, vol 18, 955-972.

I

Isermann K., 1983, The part of agriculture in the problems of the environment in an industrial society. *dans* Reunion du Comite Agronomique de l'IFA, Paris, 1983. pp 3-25.

Jastrow J. D., Miller R. M. et Lussenhop J., 1998, Contribution of interacting biological mechanisms to soil aggregate stabilization in restored prairie. Soil Biol. Biochem. 30, 905-916.

J

Jeanneau L., 2007, Approche moléculaire quantitative appliquée à l'étude du transfert de micropolluants organiques à la confluence entre la Fensch et la Moselle (France). Thèse INPL.

Jim C. Y., 1998, Urban soil characteristics and limitations for landscape planting in Hong Kong. Landscape and Urban Planning 40, 235-249.

Jones K.C., Stratford J.A., Waterhouse K.S et Vogt N.B., 1999, Organic contaminants in Welsh soils : Polynuclear aromatic hydrocarbons. Environmental Science and Technology 23, 540-550.

Johnson M. D., Huang W., Dang Z. et Weber W. J., 1999, A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 12. Effects of subcritical water extraction and alterations of soil organic matter on sorption. Environmental Science and Technology 33, 1657-1663.

K

- Kemper, W.D. et Koch, E.J.**, 1966, Aggregate stability of soils from western United States and Canada. Technical Bulletin #1355. Agricultural Research Services. USDA in cooperation with Colorado Agricultural Experiment Station, pp. 1-52.
- Keith, L.H., et Teillard, W.A.** 1979, Priority pollutants. 1. A perspective view. *Science and Technology* 13, 416-423.
- Kleineidam S., Rügner H. et Grathwohl P.**, 2004, Desorption kinetics of phenanthrene in aquifer material lacks hysteresis. *Environmental Science and Technology* 38, 4169-4175.
- Kleineidam S., Rügner H., Ligouis B. et Grathwohl P.**, 1999, Organic matter facies and equilibrium sorption of phenanthrene. *Environmental Science and Technology* 33, 1637-1644.
- Kopinke F. D. et Remmler M.**, 1995, Reactions of Hydrocarbons During Thermodesorption from Sediments. *THERMOCHIMICA ACTA* 263, 123-139.

L

- Le Bissonnais Y.**, 1996, Aggregate stability and assessment of soil crustability and erodibility .1. Theory and methodology. *European journal of soil science* 47, 425-437.
- Leboeuf, E. J. et Weber, W. J.** (2000). "Macromolecular characteristics of natural organic matter. 1. Insights from glass transition and enthalpic relaxation behavior." *Environmental Science and Technology* 34(17): 3623-3631.
- Lee, M. L., Novotny, V. M. et Bartle, D. K.**, 1981, *Analytical Chemistry of Polycyclic Aromatic Compounds*, Academic Press Inc. New York.
- Lee L.S., Rao P.S et Okuda C.**, 1992, Equilibrium partitioning of PAHs from coal tar into water. *Environmental Science of Technology*. 26, 2110-2115.
- Lefort C.**, 2009, Contribution à la définition et à la classification des Technosols. pp 186. Institut National Polytechnique de Lorraine, Vandoeuvre-les-Nancy.
- Leguedois S. et Le Bissonnais Y.**, 2004, Size fractions resulting from an aggregate stability test, in terrill detachment and transport. *Earth surface processes and landforms*. 29, 1117-1129.
- Lehman A.**, 2006, Refined proposal how to respect anthropogenic soils within WRB. Proposal for WRB, 4.
- Letey, J.** 1991. The study of soil structure: science or art. *Australian Journal of Soil Research* 29, 699-707.
- Linquist, B.A., Singleton, P.W., Yost, R.S., Cassman, K.G.**, 1997, Aggregate size effects on the sorption and release of phosphorus in an Ultisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61, 160-166.
- Luthy R. G.**, 1997, Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. *Environmental Science & Technology* 31, 3341-3347.
- Luthy R. G., Ramaswami A., Ghoshal S. et Merkel W.**, 1993, Interfacial Films in Coal-Tar Nonaqueous-Phase Liquid Water-Systems. *Environmental science & technology* 27, 2914-2918.

M

- Mahé-Le Carlier C., Le Carlier de Veslud C., Ploquin A., Royer J. J.**, 2000, L'altération naturelle des scories de la métallurgie ancienne : un analogue de déchets vitrifiés. *Earth and Planetary Sciences* 330, 179-184.
- Mahjoub B., Jayr E., Bayard R. et Gourdon R.**, 2000, Phase partition of organic pollutants between coal tar and water under variable experimental conditions. *Water research* 34, 3551-3560.
- Martin, J.P., Martin W.P., Page, J.B., Raney, W.A., De Ment, J.D.**, 1955. Soil aggregation, *Adv, Agron.* 7, 1-37.
- Müller, S., K. U. Totsche and I. Kögel-Knabner** (2000). PAH sorption to soil minerals low in or free of organic matter: Kinetics and mechanisms. *ACS National Meeting Book of Abstracts*.
- Murphy, E., J. Zachara et S. Smith** (1990). "Influence of mineral-bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds." *Environmental Science and Technology* 24(10): 1507-1516.

N

Nam, K. et M. Alexander (1998). "Role of nanoporosity and hydrophobicity in sequestration and bioavailability: tests with model solids." *Environmental Science and Technology* 32(1): 71-74.

O

Oades, J.M., 1984, Soil organic matter and structural stability: mechanisms and implications for management. *Plant Soil* 76, 319-337.

Oades J. M., Gillman et Uehara G., 1989, Interactions of soil organic matter and variable-charge clays. *dans* Dynamics of Soil Organic Matter in Tropical Ecosystems, Ed J. M. O. a. G. U. D.C. Coleman, Editors. pp 69–95. University of Hawaii Press, Honolulu, HI.

Oades, J.M et Waters, A.G., 1991, Aggregate hierarchy in soils. *Aust. J. Soil Res.* 29, 815-828.

Oosterban J. E. et Jamet P., 1999, Caractérisation de pollutions en HAP : contribution de l'analyse exploratoire de données d'audit internationales. *Les techniques de l'industrie minérale* 5, 58-62.

P

Pedro G., 1964, Contribution à l'étude expérimentale de l'altération géochimique des roches cristallines. Centre national de recherche géographique.

Pignatello, J. (1998). "Soil organic matter as a nanoporous sorbent of organic pollutants." *Advances in Colloid and Interface Science* 76-77(1 July): 445-467.

Pignatello, J. J. et B. Xing (1996). "Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles." *Environmental Science and Technology* 30(1): 1-11.

Prove, B.G, Loch, R.J., Foley, J.L., Anderson, V.J., Younger, D.R., 1990, Improvements in aggregation and infiltration characteristics of a krasnozem under maize with direct drill and stubble retention. *Aust. J. Soil Res.* 28, 577-590.

R

Ressler, B. P., H. Kneifel et J. Winter (1999). "Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and formation of humic acid-like residues during bacterial PAH degradation." *Applied Microbiology and Biotechnology* 53(1): 85-91.

Richnow, H. H., R. Seifert, M. Kastner, B. Mahro, B. Horsfield, U. Tiedgen, S. Bohm et W. Michaelis (1995). "Rapid screening of PAH-residues in bioremediated soils." *Chemosphere* 31(8): 3991-3999.

Rockne K. J., et Strand S.E., 1998, Biodegradation of bicyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons in anaerobic enrichments. *Environmental Science and Technology*, 32, p 3962-3967.

Roman R., Fortun C., Megl D. S. et Almendros G., 2003, Successful soil remediation and reforestation of a calcic regosol amended with composted urban waste. *Arid land research and management* 17, 297-311.

Ros M., Hernandez M. T. et Garcia C., 2003, Bioremediation of soil degraded by sewage sludge: effects on soil properties and erosion losses. *Environmental management* 31, 741-747.

Rossiter D. G., 2004, Proposal : classification of urban and industrial soils in the World Reference Base for Soil Ressources (WRB) 2006. Working group on technosols, WRB 2006.

Rossiter D. G., 2007, Classification of urban and insutrial soils in the world reference base for soils ressources. *Journal of Soils Sediments*.

Rouiller, J., Burtin, G. & Souchier, B. 1972. La dispersion des sols dans l'analyse granulométrique, méthode utilisant les résines échangeuses d'ions. *Bulletin ENSAIA Nancy*, 14, 193-205.

S

- Saison, C.** (2001). Dissipation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les sols à pollution multiple. Nancy, INPL.
- Semple, K. T., A. W. J. Morriss et G. I. Paton** (2003). "Bioavailability of hydrophobic organic contaminants in soils: Fundamental concepts and techniques for analysis." *European Journal of Soil Science* 54(4): 809-818.
- Schwab A. P. et Al-Assi A. A.**, 1998, Adsorption of naphtalene onto plant roots. *Journal of Environmental Quality* 27, 220-224.
- Schwarzenbach R. P., Gschwend P. M. et Imboden D. M.**, 2003, *Environmental organic chemistry*. A. John Wiley & sons.
- Séré G.**, 2007, Fonctionnement et évolution pédogénétique de Technosols issus d'un procédé de construction de sol. pp 226. INPL-ENSAIA-LSE.
- Sexstone, A.J., Revsbech, N.P., Parkin, T.B., Tiedje, J.M.**, 1985, Direct measurements of oxygen profiles and denitrification rates in soil aggregates. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49, 645-651.
- Simonson R. W.**, 1999, Origin and acceptance of the term pedology. *Soil Science Society of America Journal* 63, 4-10.
- Sims R. C. et Overcash M. R.**, 1983, Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil-plant systems. *Residue Rev.* 88, 1-68.
- Six J., Bossuyt H., Degryze S. et Denef K.**, 2004, A history research on the link between (micro)agregates, soil biota, and soil organic matter dynamics. *Soil and Tillage Research* 79, 7-31.
- Six J., Elliot E. T. et Paustiam K.**, 2000, Soil structure and soil organix matter: II. A normalioze stability index and the effect of mineralogy. *Soil Science Society American Journal* 64, 1042-1049.
- Six J., Feller C., Denef K., Ogle S. M., Sa J. C. D. et Albrecht A.**, 2002, Soil orgabic matter, biota and aggregation in temperate and tropical soils - Effect of no-tillage. *agronomie* 22, 755-775.
- Sollins P., Homann P. et Caldwell B. A.**, 1996, Stabilization and destabilization of soil organic matter: mechanisms and controls. *Geoderma* 74, 65-105.
- Sun F. et Littlejon D.**, 1998, Ultrasonication extraction and solid phase extraction clean-up for determination of US EPA 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons in soils by reversed-phase liquid chromatography with ultraviolet absorption detection. *Analytica Chimica Acta* 364, 1-11.

T

- Tang J. X., Liste H. H. et Alexander M.**, 2002, Chemical assays of availability to earthworms of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Chemosphere* 48, 35-42.
- Tankari Dan-Badjo, A., C. Ducoilombier-CrÃ©pineau, C. Soligot, C. Feidt et G. Rychen** (2007). "Deposition of platinum group elements and polycyclic aromatic hydrocarbons on ryegrass exposed to vehicular traffic." *Agronomy for Sustainable Development* 27(3): 261-266.
- Tiehm A., Schulze S.** 2003, Intrinsic aromatic hydrocarbon biodegradation for groundwater remediation. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP* 58 (4): 449-462
- Tisdall J. M. et Oades J. M.**, 1982, Organic matter and water-stable aggregates in soil. *Journal of Soil Science* 62, 141-163.

V

- Van der Perk, M.**, 2006 - *Soil and water contamination*, Taylor & Francis group plc, London, UK.
- Vessigaud S.**, 2007, Re-mobilisation des hydrocarbures aromatiques polycycliques de terres industrielles de cokerie et mécanismes impliqués dans le vieillissement du fluoranthène. Thèse INPL-ENSAIA-LSE.
- Villemin G., Watteau F., Burtin G. et Gérard B.**, 1999, Effet de l'application de produits phytosanitaires sur le fonctionnement biologique des sols : mise en évidence d'indicateurs biologiques permettant d'évaluer leur impact en zones de grandes cultures. PNETOX.

W

- Watteau F., Villemin G., Burtin G. et Jocteur-Monrozier L.**, 2006, Root impact on the stability and types of microaggregates in silty soil under maize. *European Journal of Soil Science* 57, 247-257.
- Weber W. J. et Huang W.**, 1996, A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 4. intraparticle heterogeneity and phase-distribution relationships under nonequilibrium conditions. *Environmental Science & Technology* 30, 881-888.
- Weber W. J., McGinley P. M. et Katz L. E.**, 1992, A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments. *Environmental Science and Technology* 26, 1955-1962.
- Weber Jr W.J., Leboeuf E.J., Young T.M., Huang W.**, 2001, Contaminant interactions with geosorbant organic matter : insights drawn from polymer science, *Water research*, vol 35, 853-868.
- Weissenfels W. D., Klewer H.-J. et Langhoff J.**, 1992, Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by soil particles: influence on biodegradability and biotoxicity. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 36, 689-696.
- White J. C., Kelsey J. W., Hatzinger P. B. et Alexander M.**, 1997, Factors affecting sequestration and bioavailability of phenanthrene in soils. *Environmental Toxicology and Chemistry* 16, 2040-2045.
- Wilcke W.**, 2000, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil - a review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 163, 229-248.

X

- Xing, B.** (1997). "The effect of the quality of soil organic matter on sorption of naphthalene." *Chemosphere* 35(3): 633-642.
- Xing B. et Pignatello J.J.**, 1997 Dual mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter. *Environmental science and technology*, vol 29, 92-97.

Y

- Yang Y., Ratté D., Smets B., Pignatello J. et Grasso D.**, 2001, Mobilization of soil organic matter by complexing agents and implications for polycyclic aromatic hydrocarbon desorption. *Chemosphere* 43, 1013-1021.
- Yaron B., Calvet R. et Prost R.**, 1996, *Soil pollution: processes and dynamics*. Springer, Berlin. 313 p.
- Young T.M. et Weber Jr. W.J.**, 1995, A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 3. Effects of diagenetic processes on sorption energetics, *Environmental Science and Technology*, vol 29, 92-97.
- Youngblood W. et Blumer M.**, 1975, Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: homologous series and recent marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 1303-1314.

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

oOo

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Madame Claire CHENU, Professeur, AgroParisTech, Thiverval-Grignon

Madame Cécile DELOLME, Ingénieur divisionnaire, ENTPE, Vaulx-en-Velin

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame MONSÉRIÉ Marie-France

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Processus d'agrégation dans un technosol : contribution des constituants anthropiques
(oxydes de fer, laitiers, HAP, ETM) à la formation des associations organo-minérales"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « Sciences agronomiques »

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

Fait à Vandoeuvre, le 20 octobre 2009

Le Président de l'INPL

F. LAUREN



TEL. 33(0)3.83.59.59.59
FAX. 33(0)3.83.59.59.55

Résumé

Le nombre croissant de sites affectés par la présence de matériaux technogéniques rend nécessaire l'étude du (bio)fonctionnement des Technosols, qui s'y développent. Un matériau technogénique, issu d'une ancienne friche industrielle de cokerie et présentant une multipollution en HAP et en métaux a été disposé dans des parcelles lysimétriques pour une étude *in situ* (site d'Homécourt, www.gisfi.fr). La caractérisation morphologique et analytique à différentes échelles du matériau initial nous a permis d'y définir, en analogie avec la classification pédologique standard, la présence (1) de constituants primaires tels que quartz, oxydes de fer, gypse et matières organiques anthropiques, (2) de pseudo-sables technogéniques, soit des laitiers, (3) d'agrégats technogéniques stables à l'eau (12% de la masse du sol) néoformés grâce au rôle agrégeant de la fraction fine (0-20µm). Matières organiques anthropiques et ETM (Zn Pb, Ba) contribuent à la formation de ces associations organo-minérales. Ce matériau d'origine anthropique, tout spécifique qu'il soit, contient des constituants minéraux et organiques capables de s'associer et donc susceptibles, au même titre que ceux des sols naturels, d'évoluer sous l'effet des facteurs pédogénétiques et former ainsi un technosol. Si les deux années d'expérimentation n'ont pas été suffisantes pour mettre en évidence une modification de la stabilité structurale de ce jeune Technosol, les résultats y soulignent l'impact des plantes colonisatrices et de la microflore rhizosphérique sur la formation d'associations organo-minérales. L'activité biologique est donc un facteur clef d'évolution de ces sols.

Mots clefs : Technosol, laitiers, hydrocarbures aromatiques polycycliques, éléments trace métalliques, agrégation, stabilité structurale, activité biologique, fractionnements granulodensimétriques, caractérisation morphologique et analytique.

Aggregation processes in a technosol: contribution of the anthropic constituents (slag, iron oxides, HAP, ETM) in the formation of organo-mineral associations

The increasing number of sites affected by the presence of technogenic materials makes necessary the study of (bio)functioning of Technosols, developed there. A technogenic material, resulting from an old industrial coking plant and presenting a multipollution of HAP and metals was laid out in lysimetric pieces for an "in situ" study (site of Homécourt, www.gisfi.fr). The morphological and analytical characterization at different scales of initial material enabled us to define, in analogy with standard pedological classification, the presence (1) of primary constituents such as quartz, iron oxides, gypsum and anthropic organic matters, (2) of technogenic pseudo-sands, like slags, (3) of water-stable technogenic aggregates (12% of the soil mass), generated through the aggregating role of the fine fraction (0-20 µm). Anthropic organic matter and ETM (Zn Pb, Ba) contribute to the formation of these organo-mineral associations. This material of anthropic origin, while it is specific, contains mineral and organic components able to aggregate and is thus, as well as natural soils, able to develop under the influence of pedogenic factors to form a Technosol. If the two years of experimentation were not sufficient to highlight a modification of the structural stability of this young Technosol, the results underline there the impact of the colonizing plants and the rhizospheric microflora on the formation of organo-mineral associations. The biological activity is thus a key factor of evolution of these soils.

Keys-Words : Technosol, PAHs, aggregation, US and water stability, granulodensimetric fractionation, metal trace elements