



HAL
open science

La matière organique dissoute issue de sols contaminés par des goudrons de houille : vers une meilleure compréhension de sa nature et de sa réactivité

Ogier Hanser

► To cite this version:

Ogier Hanser. La matière organique dissoute issue de sols contaminés par des goudrons de houille : vers une meilleure compréhension de sa nature et de sa réactivité. Sciences de la Terre. Université de Lorraine, 2015. Français. NNT : 2015LORR0019 . tel-01751422

HAL Id: tel-01751422

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751422>

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>



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE

Université de Lorraine
Ecole doctorale Ressources, Procédés, Produits et Environnement
Laboratoire GeoRessources UMR 7359
Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux UMR 7360

Thèse

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

La matière organique dissoute issue de sols contaminés par des goudrons de houille : vers une meilleure compréhension de sa nature et de sa réactivité

par Ogier HANSER

Composition du jury :

M ^{me} Edith PARLANTI	CR CNRS, EPOC, Université de Bordeaux	Rapporteur
M. Gilles VARRAULT	Pr, LEESU, Université Paris-Est Créteil	Rapporteur
M. Gérard GRUAU	DR CNRS, Géosciences, Université de Rennes	Examineur
M. Christophe SCHWARTZ	Pr, LSE, Université de Lorraine	Examineur
M. Pierre FAURE	CR CNRS, LIEC, Université de Lorraine	Directeur de thèse
M. Raymond MICHELS	CR CNRS, GeoRessources, Université de Lorraine	Co-directeur de thèse
M ^{me} Catherine LORGEUX	IR CNRS, GeoRessources, Université de Lorraine	Invitée

Soutenance publique le 3 mars 2015

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : Synthèse bibliographique	7
Introduction	13
1 La matière organique dissoute naturelle – état de l’art	14
1.1 Définition et nature.....	14
1.1.1 Origines de la matière organique aquatique	14
1.1.2 La matière organique aquatique : un continuum en taille.....	14
1.1.3 Structure macromoléculaire complexe de la MOD	16
1.2 Réactivité de la matière organique dissoute	19
1.2.1 Complexation de la matière organique dissoute	19
1.2.2 Co-solvatation MOD-composés hydrophobes.....	20
1.2.3 Disponibilité de la matière organique dissoute	21
1.2.4 Modes de transfert.....	22
2 La matière organique dissoute en contexte industriel	23
2.1 Une anthropisation des sols	23
2.1.1 Les friches industrielles en France : MO d’origine naturelle vs. anthropique	23
2.1.2 Choix de sites à la signature anthropique particulière	24
2.1.3 Contamination des sols	27
2.2 MOD dans les sols contaminés par l’industrie de la houille	28
2.2.1 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....	28
2.2.2 Les HAP dans la législation	30
2.2.3 Les composés aromatiques polycycliques polaires.....	32
2.3 Lixiviation de goudrons de houille	34
3 Réactivité de la matière organique dissoute dans les sols en contexte d’atténuation naturelle	36
3.1 L’atténuation naturelle - définition	36
3.2 Processus biotiques	37
3.3 Processus abiotiques.....	39
3.3.1 Phénomènes de sorption : diminution des concentrations de MOD	40
3.3.2 Oxydation abiotique de la MO anthropique.....	40
4 Objectifs de thèse	42
5 Références bibliographiques du Chapitre 1	44
CHAPITRE 2 : Matériel et méthodes analytiques	53
1 Stratégie d’échantillonnage	57
1.1 Lysimètres – Approche <i>in situ</i>	57
1.1.1 Le Groupement d’Intérêt Scientifiques sur les Fiches Industrielles (GISFI)	57
1.1.2 Dispositif expérimental de terrain : les colonnes lysimétriques.....	57
1.1.3 Méthode de prélèvement d’eau de percolation.....	59
1.2 Travail en laboratoire – conditions contrôlées.....	59
1.2.1 Terres industrielles contaminées	59
1.2.2 Extraction au Soxhlet	60
1.2.3 Lixiviation en bouteille.....	61
2 Techniques analytiques	62
2.1 Analyses globales.....	63
2.1.1 Mesure du pH	63
2.1.2 Analyse de la composition en sels	63
2.1.3 Mesure de la teneur en Carbone Organique Dissous (COD)	63
2.2 Techniques spectroscopiques.....	64
2.2.1 Interactions rayonnement-matière – Généralités.....	64
2.2.2 Absorbance par spectrométrie UV-Visible.....	65

2.2.3	Spectroscopie de fluorescence tridimensionnelle	65
2.3	Techniques moléculaires	70
2.3.1	Poids moléculaire par chromatographie d'exclusion stérique	70
2.3.2	Identification et quantification moléculaires par SPE-CPG/SM	72
2.4	Complémentarité des techniques analytiques	78
3	Optimisation des protocoles analytiques	79
3.1	Extraction sur cartouches SPE Oasis HLB et COD	79
3.2	Paramétrage des mesures d'absorbance et de fluorescence à partir de l'analyse de la MOD issue d'un goudron de houille	80
3.3	Déconvolution par traitement statistique PARAFAC	81
4	Références bibliographiques du Chapitre 2	84
CHAPITRE 3 : Percolation d'eaux météoriques		87
1	Introduction	91
2	Méthodologie d'échantillonnage	91
2.1	Caractéristiques des terres dans les colonnes lysimétriques	91
2.1.1	Colonne Col-H – Terre d'Homécourt	92
2.1.2	Colonne Col-NM – Terre de Neuves-Maisons	92
2.2	Suivi des eaux de percolation issues des colonnes lysimétriques	92
2.2.1	Colonne Col-H – Percolats de la terre d'Homécourt	95
2.2.2	Colonne Col-NM – Percolats de la terre de Neuves-Maisons	95
2.3	Prélèvements des eaux	97
3	Analyse de la Matière Organique Dissoute des percolats	98
3.1	Analyses chimiques	98
3.2	Analyses spectroscopiques	99
3.2.1	Absorbance – SUVA	99
3.2.2	Fluorescence 3D – Matrices d'excitation-émission (MEE)	101
3.2.3	Spectres de fluorescence synchrone (SFS)	102
3.2.4	Traitement des matrices par PARAFAC	103
3.3	Analyses moléculaires	104
3.3.1	Analyse des distributions de masse par CES	104
3.3.2	Analyse des composés aromatiques polycycliques par SPE / CPG-SM	107
4	Discussion	109
4.1	Des eaux particulières et réactives	109
4.2	Une démarche expérimentale	112
4.2.1	Pré-traitements des eaux de percolation prélevées <i>in situ</i>	112
4.2.2	Altérer le terme source et étudier les conséquences sur le MOD	114
4.2.3	Suivre la dynamique de la MOD sur le long terme	114
5	Références bibliographiques du Chapitre 3	116
CHAPITRE 4 : Modification des percolats		119
Introduction		123
1	Effet du pH sur la matière organique dissoute des eaux de lysimètres	124
1.1	Protocole expérimental	124
1.2	Résultats et discussion sur les variations de pH	124
1.3	Discussion et conclusion sur l'influence des variations de pH	129
2	La polarité de la matière organique dissoute	131
2.1	Protocole expérimental	131
2.2	Résultats des fractionnements sur résines	132
2.3	Discussion et conclusion sur le fractionnement sur résines	137
3	Conclusion à l'étude du fractionnement de la matière organique dissoute selon le pH et les propriétés de polarité	139
4	Références bibliographiques du Chapitre 4	140
CHAPITRE 5 : Oxydation abiotique d'un goudron de houille		141
Impact de l'oxydation abiotique d'un goudron de houille sur la matière organique dissoute		141

1	Introduction	145
2	Evolution of dissolved organic matter during abiotic oxidation of coal tar – comparison with contaminated soils under natural attenuation (Article publié à <i>ESPR</i>)	146
2.1	Introduction	146
2.2	Experimental.....	147
2.2.1	Samples.....	147
2.2.2	Water-leaching experiments.....	148
2.2.3	Leachate analyses	149
2.3	Results	150
2.3.1	Water-leachates of fresh and oxidized coal tars	150
2.3.2	Water-leachate of contaminated soils.....	154
2.4	Discussion	155
2.4.1	Effect of coal tar abiotic oxidation on DOM.....	155
2.4.2	Spectral fluorescence fingerprint of coal tar DOM.....	156
2.4.3	Condensation reactions in coal tar induced by oxidation: consequence on dissolved organic matter molecular size distribution	157
2.4.4	Oxidation of a fresh coal tar vs. soil aging	158
2.5	Conclusion.....	160
2.6	Acknowledgements.....	160
2.7	References.....	161
3	Conclusion du chapitre 5	165
	CHAPITRE 6 : Evolution de la MOD au cours d’extractions successives	167
	Contexte	171
1	Détermination du « potentiel polluant »	172
1.1	Protocole expérimental.....	172
1.2	Résultats	173
1.2.1	Matière organique extractible au solvant (MOE).....	173
1.2.2	Matière organique extractible à l’eau (MOD).....	176
1.3	Discussion	182
1.3.1	Estimation des stocks en contaminants de la terre	182
1.3.2	MOD issues des terres brutes vs. des terres préalablement extraites au solvant... 183	
2	Extractions successives	187
2.1	Protocole expérimental.....	187
2.2	Résultats	188
2.2.1	Caractéristiques globales	188
2.2.2	Mesures spectroscopiques.....	193
2.2.3	Analyses moléculaires	195
2.3	Discussion	202
2.3.1	Extractions successives par Soxhlet: forçage de la mobilisation de la MOD.....	202
2.3.2	Evolution des caractéristiques des eaux au cours des extractions successives	203
2.3.3	Extractions en laboratoire vs. mesures <i>in situ</i>	205
3	Conclusion	209
4	Références bibliographiques du chapitre 6	210
	CONCLUSION GENERALE	213
	ANNEXES	i
	Annexe 1 : Validation de l’extraction par Soxhlet.....	v
	Annexe 2 : Déconvolution par traitement mathématique PARAFAC	viii
	Annexe 3 : Spectres de fluorescence synchrone (SFS) de composés purs de référence	xv
	Annexe 4 : Exemples de chromatographes (CPG/SM) de percolats	xvii
	Annexe 5 : Matrices d’Excitation-Emission des extractions successives.....	xx
	Annexe 6 : Concentrations des CAP quantifiés dans les extraits par Soxhlet sur 15 jours	xxii
	Annexe 7 : Mesure de la microtoxicité d’un percolat.....	xxiii

Remerciements

Ces travaux ont été réalisés au sein des laboratoires GeoRessources et LIEC. Je remercie Jacques Pironon, Corinne Leyval et Fabien Thomas de m'avoir accueilli au sein de ces laboratoires pour y réaliser cette thèse. J'en profite pour remercier Laurence Moine qui a accepté mes ordres de mission dans des délais parfois un peu (trop ?) courts, ainsi que Nathalie Foucal qui s'est régulièrement laissée déranger par cette petite chansonnette « ♪ C'est moi... ♪ Je viens pour leeees gaaaaaz-euuuu ♪♪ ». Je remercie également tout le staff administratif pour son travail efficace. Une pensée toute particulière pour Patrick Lagrange qui était toujours accueillant dans sa caverne d'Ali Baba.

Je souhaite exprimer ma gratitude aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail : merci à Edith Parlanti et Gilles Varrault qui ont bien voulu juger ce travail en acceptant d'être rapporteurs. Merci également à Gérard Gruau et Christophe Schwartz d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Evidemment, un merci tout particulier à mes directeurs de thèse, Pierre Faure et Raymond Michels, qui m'ont fait confiance en me choisissant pour cette thèse. Travailler à vos côtés fût une expérience enrichissante tant sur le plan personnel que professionnel. J'ai énormément appris à votre contact, et vous en remercie sincèrement. Grâce à vous, j'ai pu au moins en partie apprendre à me débarrasser de mes à-priori les plus récalcitrants ; car comme l'a si joliment formulé Pierre « *Il faut distinguer les hypothèses basées sur les faits des spéculations orientées par des à-priori !* ». Merci également pour votre aide précieuse au moment de la rédaction. En particulier, merci pour vos corrections toujours très rapides et dans les délais ainsi que pour l'ensemble de vos remarques et petits commentaires qui m'ont permis de progresser.

Je remercie également Catherine Lorgeoux pour son immense implication dans ce travail. Tu as su me faire découvrir les rouages de la gestion d'une plateforme, tant sur le plan technique que politique, et la charge de travail que cela représentait.

Merci à toute l'équipe de géochimie organique, les « chefs » Laurence Mansuy-Huaut, Yann Hautevelle, Seyed Askan, et Delphine Catteloin pour leurs diverses contributions et les discussions de tout et de rien que nous avons pu avoir au cours de ces trois années. En particulier, merci à vous Seyed pour votre joyeuse camaraderie et la découverte de l'Iran grâce à nos discussions ! Je remercie également le grand schtroumpf Aurélien Randi (et sa grosse clé) qui m'a soutenu avec humour dans les moments difficiles. Une spéciale dédicace à Gilles Bessaque, dit « MacGyver » : sans toi, rien n'aurait été possible ! Ton ingéniosité et ta jovialité m'épateront toujours !

Continuons les remerciements avec l'ensemble des personnes qui m'ont permis, de près ou de moins près, de réaliser mes nombreuses expériences : Hervé Marmier et Géraldine Kitzinger pour les mesures ICP et de chromatographie ionique, David Billet pour m'avoir formé efficacement à l'utilisation du TOC-mètre et qui a supporté héroïquement mes assauts répétés, Asfaw Zegeye pour notre discussion sur les analyses PARAFAC, Stéphanie Ouvrard pour m'avoir fait découvrir les tests de microtox. Je remercie tout particulièrement Stéphane Parant, qui a largement contribué à mes analyses de fluo, tant lors des analyses que des interprétations.

Merci également aux membres du GISFI, avec qui j'ai pu avoir de nombreux échanges fructueux sur les thématiques des sites et sols pollués. En particulier, je tiens à remercier Lucas Charrois, Rémi Baldo et plus récemment Mélanie Malacarne pour les nombreux prélèvements d'eaux de lysimètre qu'ils ont réalisés (« Allo ? Il pleut par chez vous ? Est-ce que ça coule ? »), ainsi que pour leur accueil toujours chaleureux sur la plateforme à Homécourt.

Je poursuis mes remerciements avec l'ensemble des « jeunes » que j'ai pu rencontrer et avec qui j'ai pu échanger durant ces longues années studieuses, qu'ils viennent de GeoRessources, du LIEC, du LSE, de l'ENSIC, ou d'ailleurs (« Vers l'infini et au-delààààà ») !

Merci à toi, Van Phuc, pour tes explications sur le cours de la bourse (« Bon, bon ! »). Merci à toi, Claire, pour ces belles chansons françaises dans notre bureau ! Merci Coralie, pour nos discussions, ton soutien sans faille, et ton aide précieuse. Merci Marine pour ta jovialité et toutes tes marinades : « A bon, elle a des sœurs triplées ? Mais ça ne se voit pas ! ». Merci Pranay, pour nos discussions entre chromosomes XY ; tu es un vrai ami ! Merci Audrey, pour les moments de franches rigolades dans le jacuzzi de l'hôtel. Merci Bérénice, pour ton dynamisme et ta bonne humeur ! Merci Robin pour ces bons moments, sportifs ou non ! Merci Favez, pour nos discussions passionnées sur la Palestine. Merci à la précédente génération, Olivia, Fatima, Yueming, Andreï, pour m'avoir montré la voie. Un merci tout spécial à Pascale, qui m'a pris sous son aile à mon arrivée au labo et qui m'a formé sur l'ensemble des machines.

Une pensée pour mes visiteurs de bureau : Julien, Maxime, Pierre, François, Jérémy, Fred, Roland, Karine, Guillaume, Matthieu, et tous les autres, que j'ai croisés dans les couloirs du 6^{ème} et avec qui j'ai partagé de bons moments. Une pensée toute particulière pour Zira, qui m'a chouchouté tout au long de ma thèse !

Je remercie également toute l'équipe du LSE qui m'a accueilli chaleureusement durant une semaine de formation microtox et avec qui j'ai partagé d'excellents moments (pas que gustatifs, malgré les nombreux pots et resto qui ont illustré ce cours séjour) !

Une spéciale dédicace à Julien qui a accepté de partager ses repas avec nous lors de nos pauses alimentaires de mi-journée, et avec qui on s'est bien marré ! J'espère que ton canapé va bien !

Je tiens à remercier ma famille et mes amis qui m'ont soutenu, supporté, et apporté leur aide aux moments propices.

Je n'oublie pas mes valeureux chevaliers de la langue de Molière qui, ensemble, ont vaincu mes dragons ! Bien qu'il ait été difficile de vous départager, je déclare Benoît vainqueur du grand tournoi des temps modernes, pour son immense célérité indétrônable ! Un merci tout particulier à mes traductrices multilingues français-anglais-ogier, j'ai nommé Stéph-Lalie et Gaïane-Jane.

Merci à Cécile, la grande prêtresse du chocolat, pour ton soutien sans faille et ton amitié sans limite !

Enfin, merci à Camille. Tu as eu le courage de me supporter durant ces longues années, de me soutenir dans les moments difficiles. Tu m'as fait voyager par procuration quand je n'ai pu me joindre à toi, avec tes descriptions et tes merveilleuses photos. Grâce à toi, j'ai pu arriver au bout de ce travail. Merci.

Introduction générale

La Directive Cadre Européenne sur l'Eau du 23 octobre 2000 (2000/60/CE), et les directives 2008/105/CE et 2013/39/UE qui lui succèdent, imposent aux pays membres des règles strictes nécessaires à l'amélioration de l'état écologique des cours d'eau. Elles définissent des objectifs en termes de grandeurs physico-chimiques et biologiques dans le but d'obtenir des écosystèmes aquatiques en bon état. Pour cela, ces directives imposent une réduction des rejets industriels et définissent des normes de concentrations de polluants rejetés en lien avec les milieux aquatiques récepteurs. Or, malgré la cessation d'un grand nombre d'activités industrielles lourdes (cokeries, usines à gaz...) au cours des cinquante dernières années, de nombreuses pollutions persistent dans les sols de bon nombre de friches malheureusement contaminées. Pour répondre aux objectifs de maîtrise des rejets dans l'environnement (notamment le compartiment aquatique), il est fondamental de mieux comprendre les conséquences de l'atténuation naturelle sur la transformation et la solubilisation des produits organiques issus des pollutions.

La matière organique dissoute (MOD) naturelle généralement rencontrée dans les milieux superficiels correspond à la combinaison de produits d'origine autochtone (biomasse aquatique) ou d'origine allochtone (hérités des sols principalement). Cette MOD omniprésente joue un rôle majeur comme source de nutriments mais également comme vecteur d'éléments minéraux et organiques dans les eaux. Peut s'ajouter à cette MOD naturelle une contribution supplémentaire héritée de l'activité humaine. Généralement chronique, cette contribution de MOD anthropique est parfois aiguë impliquant un très fort impact. Notamment, les activités industrielles lourdes (sidérurgie, métallurgie, cokerie...), en cours de disparition dans notre pays (Figure 0-1) mais toujours en pleine activité dans d'autres (Asie, Amérique du Sud...), contribuent encore fortement à la dispersion de MOD anthropique.



*Site de l'ancienne cokerie d'Homécourt
dans les années 60*



*Site de l'ancienne cokerie d'Homécourt
dans les années 90*

Figure 0-1 : Photos du site de l'ancienne cokerie d'Homécourt en activité (dans les années 60) et après son démantèlement (dans les années 90).

Aborder la MOD dans les milieux anthropisés implique de travailler sur un mélange hétérogène complexe de produits organiques naturels et anthropiques formé de composés simples et de macromolécules et induisant une grande variété de propriétés physico-chimiques. Cette forte hétérogénéité de la MOD conduit souvent à des études parcellaires qui, de plus, ciblent principalement la MOD d'origine naturelle.

Pour mieux comprendre la MOD d'origine anthropique il semble déjà plus simple de travailler sur des milieux dans lesquels la MOD naturelle est minoritaire. C'est pourquoi ce travail de thèse s'est orienté vers des terres issues d'anciens sites de cokeries et d'usines à gaz et les eaux associées. Ces industries de transformation du charbon ont en effet fortement contribué à contaminer les sols par du goudron de houille. Ces sites offrent l'opportunité de travailler sur des

milieux dont la MO anthropique est dominante et permettent ainsi de s'affranchir des contributions organiques naturelles.



Figure 0-2 : Photographies d'anthrosols prises sur le site de l'ancienne cokerie d'Homécourt.

Les sols de ces sites rentrent dans la catégorie des anthroposols (Figure 0-2) constitués d'au moins 20% de divers matériaux hérités des activités humaines, tels des matériaux de construction, des matrices organiques (charbon, coke, goudron de houille), des objets métalliques... (définition de l'IUSS Working Group WRB 2007). Certaines de ces matrices (coke, charbon) se comportent comme des phases sorbantes. Elles impactent ainsi directement la mobilité des micropolluants dans ces anthroposols. D'autres matrices, comme les goudrons de houille générés lors de la pyrolyse du charbon, sont reconnues comme la source majoritaire de contaminants dans ces sites (principalement les hydrocarbures aromatiques polycycliques – HAP).

Les matériaux présents dans les friches industrielles subissent au cours du temps différents processus d'atténuation naturelle. Cette dernière est définie comme étant l'ensemble des « processus qui se produisent naturellement dans les sols et les eaux souterraines, sans intervention humaine, et conduisent à la réduction de la masse, de la toxicité, de la mobilité, du volume ou de la concentration des contaminants ». Ces processus peuvent modifier les propriétés physico-chimiques des sols et notamment de la MO, induisant ainsi des modifications quantitatives et qualitatives de la MOD. Pourtant, très peu d'études se sont intéressées à la MOD issue de ces contaminations organiques anciennes qui jouent pourtant un rôle primordial dans le contexte de la maîtrise des rejets industriels.

Par conséquent, l'objectif de ce travail de thèse est de contribuer à une meilleure compréhension de la nature et des propriétés de la MOD d'origine anthropique provenant de friches industrielles, ainsi que de son rôle dans le transfert de la contamination. Plusieurs questions ont servi de fil conducteur à la réflexion menée durant ce travail :

- Quelles sont les caractéristiques de la MOD issues des friches industrielles d'anciennes industries du charbon ?
- Quels sont les paramètres majeurs qui contrôlent le transfert de la MOD ?
- Comment évolue la MOD au cours de l'atténuation naturelle ?

Pour ce faire, ce travail a combiné des études réalisées à différentes échelles : (i) des études sur des percolats collectés *in situ* sur des colonnes lysimétriques du site expérimental du

Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Friches Industrielles (GISFI), et (ii) des études portant sur des eaux issues d'expériences de lixiviation réalisées **en laboratoire** en conditions contrôlées.

La thèse a été réalisée au sein des laboratoires GeoRessources et LIEC, et notamment à la plateforme de géochimie organique disposant de nombreux instruments analytiques complémentaires nécessaires à l'étude de la MOD. Ce travail a nécessité d'autres collaborations : avec le GISFI (accès aux colonnes lysimétriques et aux terres de cokeries) et avec le laboratoire SRSMC qui a mis disposition son spectrofluorimètre, adapté à l'analyse de la MOD.

Ce mémoire de thèse s'articule en six chapitres :

- 1) Le premier chapitre correspond à une synthèse bibliographique résumant les connaissances actuelles sur la matière organique hydrosoluble. Elle s'appuie majoritairement sur des études concernant la MOD d'origine naturelle, plus nombreuses, et décrit le contexte des friches industrielles d'anciennes cokeries et usines à gaz.
- 2) Le second chapitre décrit les matériaux utilisés (terres contaminées, eaux des colonnes lysimétriques), leurs conditionnements et traitements, ainsi que les techniques d'analyses développées et employées.
- 3) Le troisième chapitre a pour principal objectif de décrire la MOD provenant des percolats prélevés *in situ* en utilisant la combinaison d'outils décrit dans le chapitre 2, afin d'identifier les verrous et introduire les travaux complémentaires développés sur la MOD.
- 4) Le quatrième chapitre s'emploie à étudier la réponse de la MOD issue des percolats à différents traitements, par variation du pH des solutions ou fractionnement sur résines suivant son hydrophobicité.
- 5) Le cinquième chapitre étudie l'impact de l'oxydation à l'air (une des composantes de l'atténuation naturelle) d'un goudron de houille sur la nature et la quantité de la MOD.
- 6) Le sixième et dernier chapitre s'intéresse à une autre composante de l'atténuation naturelle, la lixiviation, par le biais d'extractions successives.

Chapitre 1 :
Synthèse bibliographique

Table des matières du Chapitre 1

Introduction	13
1 La matière organique dissoute naturelle – état de l’art	14
1.1 Définition et nature.....	14
1.1.1 Origines de la matière organique aquatique.....	14
1.1.2 La matière organique aquatique : un continuum en taille	14
1.1.2.1 Matière organique dissoute et particulaire (MOD et MOP)	15
1.1.2.2 MOD et colloïdes	15
1.1.3 Structure macromoléculaire complexe de la MOD.....	16
1.1.3.1 Modèle polymérique	17
1.1.3.2 Modèle micellaire	18
1.1.3.3 Modèle supramoléculaire	18
1.2 Réactivité de la matière organique dissoute	19
1.2.1 Complexation de la matière organique dissoute.....	19
1.2.2 Co-solvatation MOD-composés hydrophobes	20
1.2.3 Disponibilité de la matière organique dissoute.....	21
1.2.4 Modes de transfert.....	22
2 La matière organique dissoute en contexte industriel	23
2.1 Une anthropisation des sols	23
2.1.1 Les friches industrielles en France : MO d’origine naturelle vs. anthropique	23
2.1.2 Choix de sites à la signature anthropique particulière.....	24
2.1.2.1 Principe de cokéfaction.....	25
2.1.2.2 Principe de fonctionnement des usines à gaz.....	26
2.1.3 Contamination des sols.....	27
2.2 MOD dans les sols contaminés par l’industrie de la houille.....	28
2.2.1 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....	28
2.2.2 Les HAP dans la législation	30
2.2.3 Les composés aromatiques polycycliques polaires	32
2.3 Lixiviation de goudrons de houille	34
3 Réactivité de la matière organique dissoute dans les sols en contexte d’atténuation naturelle	36
3.1 L’atténuation naturelle - définition.....	36
3.2 Processus biotiques	37
3.3 Processus abiotiques.....	39
3.3.1 Phénomènes de sorption : diminution des concentrations de MOD	40
3.3.2 Oxydation abiotique de la MO anthropique	40
4 Objectifs de thèse	42
5 Références bibliographiques du Chapitre 1	44

« La contamination est la propagation d'un mal, d'un vice, d'un défaut.
Contaminer, c'est influencer quelque chose et le transformer. »

Encyclopédie Larousse (2014)

« L'action de contaminer est le fait de souiller, d'infecter, d'exposer en contact, à l'action de substances nocives, de radiations. »

Dictionnaire de l'Académie Française (2014)

« Un contaminant de l'environnement est toute substance décelée dans un lieu où elle ne se trouve pas normalement »

Convention internationale OSPAR (2014)

Introduction

La matière organique dissoute (MOD) est omniprésente dans l'ensemble des compartiments aquatiques. Elle provient de sources multiples combinant des origines autochtones (biomasse aquatique) et allochtones (décomposition végétale, exsudats racinaires et micro-organismes des sols) (Buffle and Chalmers 1988; Labanowski 2004). Ainsi, la MOD diffère selon le milieu (océan, rivière, aquifère, sol...). De la multiplicité des environnements aquatiques et des sources, il en résulte que la MOD correspond à un mélange infiniment complexe de composés organiques très difficile à appréhender (Filella 2009). Elle représente pourtant un élément essentiel puisqu'elle est, entre autre, une source de nutriments (carbone, azote, minéraux, etc.) pour les organismes vivants (Wetzel *et al.* 1995; Benner and Biddanda 1998).

Malheureusement, la MOD peut également être un contaminant et/ou un vecteur de contamination. Les contaminants sont définis comme des substances qui, initialement, ne sont pas présentes naturellement dans le milieu considéré. Ils sont étroitement liés à la notion de pollution qui est défini comme une contamination nuisible pour la santé. Certains contaminants sont ainsi toxiques quelle que soit leur concentration, d'autres le sont uniquement à forte concentration (on parle de toxicité dose-dépendante) (Stohs and Bagchi 1995; Kroes *et al.* 2000; Valko *et al.* 2005), ou bien lorsqu'ils sont associés avec d'autres composés toxiques. La MOD tient donc un rôle majeur dans les écosystèmes et sa connaissance représente un enjeu fondamental (Chin *et al.* 1997; Cârstea *et al.* 2012; Hernandez-Soriano *et al.* 2013; Sadmani *et al.* 2014).

Les importantes activités industrielles des siècles derniers ont été la source de contamination d'un grand nombre de sites (contamination par des matériaux de construction et surtout par les produits et sous-produits des procédés industriels...). La cessation d'un nombre important de ces activités industrielles au milieu du 20^{ème} siècle a conduit aux démantèlements d'usines et à l'apparition de grandes étendues laissées à l'état de friches. Ces friches sont fréquemment contaminées par des métaux et des produits organiques. En contexte d'atténuation naturelle, et notamment sous l'action des micro-organismes, une partie des pollutions organiques est dégradée. Toutefois, une autre fraction de ces pollutions, plus réfractaires à la dégradation, persistent dans les sols de ces sites. Dans ces milieux anthropisés, la matière organique (MO) des sols a donc une complexité double héritée à la fois des contributions naturelles mais également des apports anthropiques avec des proportions très variables. La MOD, issue de la solubilisation par les eaux de ces MO des sols, est de ce fait d'autant plus difficile à appréhender.

Or la MOD héritée de milieux fortement contaminés (*i.e.* produits de transformation du charbon) reste encore aujourd'hui mal connue, même s'il est essentiel de mieux appréhender sa nature et ses propriétés pour améliorer la gestion des sites et sols dégradés. Il est donc nécessaire de s'appuyer dans une première étape sur les données plus nombreuses concernant la MOD naturelle. De ce fait, la synthèse bibliographique de ce travail de thèse dresse un état des connaissances actuelles sur cette dernière. Elle aborde sa nature (origine, organisation dans la matrice aqueuse) ainsi que sa réactivité. Puis elle replace la MOD dans le contexte industriel, et plus précisément dans le cadre des friches d'anciennes cokeries et usines à gaz. Le cas particulier des composés aromatiques polycycliques est présenté : leur nature et toxicité, leur solubilité dans l'eau et leur inscription dans la législation. Enfin sont énoncés les effets de l'atténuation naturelle sur la MO des sols et leur impact sur la MOD qui est moins souvent abordé dans la littérature.

1 La matière organique dissoute naturelle – état de l’art

Comme précisé en introduction, la MOD est omniprésente dans l’environnement, constitue une source de nutriments et représente un important vecteur de transfert (de nutriments et de contaminants) dans l’hydrosphère. Elle a été abordée dans de nombreux compartiments : les océans (Amon and Benner 1994; Witt 1995; Parlanti *et al.* 2000), les rivières et fleuves (Croue *et al.* 2003; Hur *et al.* 2008; Matar *et al.* 2013), les aquifères (Helena *et al.* 2000; Blum *et al.* 2011), les sols (Chantigny 2003; Kalbitz *et al.* 2003b; Clark *et al.* 2011).

Du fait de sa très forte complexité et diversité, la MOD, qui a pourtant été étudiée par des disciplines très variées (chimie, géologie, biologie, sciences du sol...), reste encore actuellement très difficile à appréhender. Cette synthèse bibliographique rassemble ces différentes connaissances partielles sur la MOD pour tenter d’en dresser un inventaire le plus exhaustif possible (structures, propriétés...). De plus, l’essentiel des travaux abordant la MOD se réfère à la MOD provenant des milieux naturels (aquifères, rivières, mers, sols), cette partie s’appuie donc majoritairement sur ce type de MOD.

1.1 Définition et nature

1.1.1 Origines de la matière organique aquatique

La MOD naturelle présente dans les systèmes aquatiques a deux origines distinctes. La première est la MOD d’**origine aquatique** (aussi appelée aquagénique) ; elle résulte notamment de la dégradation de la masse microbienne et phyto-planctonique (Buffle and Chalmers 1988; Labanowski 2004). La deuxième est la MOD d’**origine terrestre** (également appelée pédogénique) ; elle est issue des plantes supérieures et des micro-organismes responsables de leur dégradation (Kracht 2001; Labanowski 2004).

De plus, la MOD se subdivise en 2 catégories : la MOD récente et la MOD fossile. Bien que toutes deux dérivent de la dégradation de la biomasse, la MOD **récente** a été produite sur des périodes courtes (inférieures à quelques siècles). Elle se compose notamment des produits de décomposition des micro-organismes et des végétaux (lignine). La MOD **fossile** résulte de la fossilisation par enfouissement de la biomasse (principalement des plantes vasculaires, du plancton marin et/ou lacustre) sur des échelles de temps géologiques (Killops and Killops 2005).

Dans les milieux continentaux, la MO fossile représente en moyenne moins de 1% du carbone organique contenu dans les roches et les sédiments (Tissot and Welte 1978) et donc sa contribution comme source de carbone organique dissous est très limitée. La MOD dans ces milieux est donc dominée par de la MOD récente.

1.1.2 La matière organique aquatique : un continuum en taille

Ayant des origines variées, les MO aquatiques forment un continuum en taille, allant de quelques angströms pour les composés les plus petits à quelques centaines de micromètres pour les entités les plus importantes (Ranville 1999). Il est de ce fait impossible de définir précisément chacune de ces entités suivant des définitions simples. C’est pourquoi, traditionnellement, la définition de la MOD est une définition fonctionnelle : elle dépend de la façon dont celle-ci est isolée et séparée du reste de la MO aquatique (Peuravuori and Pihlaja 2004).

1.1.2.1 Matière organique dissoute et particulaire (MOD et MOP)

Un consensus international définit les MOD comme les MO « hydrosolubles » dont la taille est inférieure à 0,45 μm (McDonald *et al.* 2004). Cette taille de séparation a pour origine celle des membranes commercialisées, dans les années 1930, dont le but était d'éliminer les bactéries dans les échantillons aqueux¹ ; ce choix a été appuyé dans les années 1980-1990 dans le domaine des sciences environnementales par une généralisation de l'usage de ce seuil et son inscription dans différentes législations (Ranville 1999). Néanmoins, on trouve dans la littérature des tailles de séparation variées comprises de 0,2 μm à 0,7 μm , de même que des matériaux de filtration utilisés de natures différentes (PTFE, fibres de verre...), ce qui rend la comparaison des résultats difficile. Les MO dont la taille est supérieure à 0,45 μm sont les MO particulaires (MOP). Celles-ci représentent en général une fraction minoritaire (par exemple ~10% en masse dans des aquifères) de la MO en solution aqueuse totale (Thurman 1985).

La matière organique en solution aqueuse est donc constituée de deux familles distinctes : la MOD et la MOP, dont la différenciation s'opère par une séparation opérationnelle à 0,45 μm (Figure 1-1).

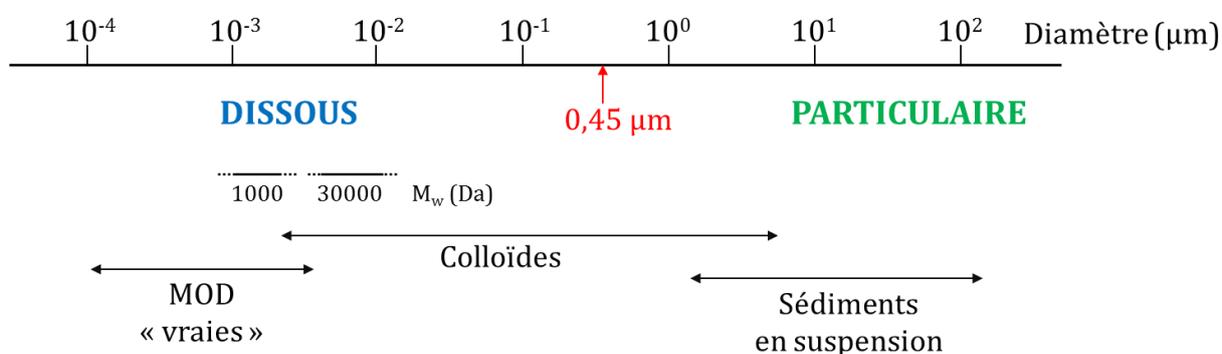


Figure 1-1 : Continuum solutés/colloïdes/particules en taille de composés, d'après Ranville (1999).

1.1.2.2 MOD et colloïdes

Les travaux réalisés sur les MOD portent donc sur les eaux préalablement filtrées dont le seuil fait quelques dixièmes de micromètres. Néanmoins, d'autres « particules » sont susceptibles de traverser de telles membranes : les **colloïdes**. En effet, les MO aquatiques forment un continuum en taille, et les séparations fonctionnelles (0,45 μm) ne permettent pas une réelle division entre ses fractions. Ainsi, les MOD opérationnellement définies (inférieures à 0,45 μm) sont subdivisées en 2 sous-groupes : les MOD « vraies » (car « réellement dissoutes » – Figure 1-1) et les colloïdes (Jeanneau *et al.* 2007). Ces derniers correspondent à des substances non dissoutes qui restent en suspension dans l'eau sans décantation due à la gravité. Les systèmes colloïdaux sont traditionnellement définis comme étant une phase dispersée dans une solution aqueuse de taille comprise entre 1 nm et 1 μm (Hennebert *et al.* 2013). Les colloïdes peuvent également être définis comme un assemblage d'entités organiques et/ou inorganiques et biologiques agrégées les unes aux autres et en suspension dans l'eau (Buffle 2006). Ils présentent des gammes de tailles étendues et se retrouvent alors dans les deux fractions MOD et MOP selon la définition fonctionnelle précédente.

¹ D'après le site web <http://mempro.net/history/index.html>

1.1.3 Structure macromoléculaire complexe de la MOD

En raison de la grande variété de sources de MOD, celle-ci est constituée d'un ensemble de molécules de tailles variées dont le nombre tend vers l'infini (Filella 2009). Ces molécules peuvent être libres en suspension, ou encore s'assembler pour former des structures plus larges.

Afin de mieux appréhender la composition de la MOD, elle a été divisée en différentes familles de composés (Figure 1-2), avec d'une part ceux facilement identifiables et dégradables (substances dites non humiques) (Thurman 1985), et d'autre part les composés plus difficilement identifiables et communément regroupés sous l'appellation de substances humiques (car dans un contexte de MOD naturelle continentale celles-ci sont issues essentiellement de la dissolution de l'humus) (Dignac 1998).

Les **substances non humiques** sont opérationnellement définies, selon l'IHSS (International Humic Substances Society) par l'ensemble des composés non retenus sur des résines macroporeuses non ioniques (*e.g.* XAD-8). Constituées de molécules à la structure relativement « simple », elles sont susceptibles de s'assembler pour former des condensats plus complexes (Stevenson 1994). Elles sont constituées de molécules provenant de la dégradation de constituants cellulaires (végétaux ou animaux) ou issues de l'activité bactérienne. Les principales sont les glucides, protéines, acides aminés, lipides, tanins, acides gras et la lignine (Thurman 1985).

Les **substances humiques**, retenues sur les résines de type XAD-8, sont des macromolécules de structure complexe. Elles représentent généralement 40 à 60% de la MOD d'origine naturelle récente (Senesi 1993). Les substances humiques sont divisées en fonction de leur solubilité à différents pH : les *acides fulviques* (solubles quel que soit le pH) et les *acides humiques* (insolubles à pH<2) (Leenheer 1981; Croue *et al.* 2003). Leur complexité fait qu'il est impossible de déterminer leur structure complète. Néanmoins, des traits communs entre ces substances macromoléculaires ont pu être définis tels que les principaux groupements fonctionnels : acides carboxyliques, alcools, phénols, quinones, méthoxyles et carbonyles. D'autres groupements peuvent également être présents, en des proportions moindres. Afin de mieux appréhender la nature de ces macromolécules, deux grands principes concernant les substances humiques ont été énoncés (MacCarthy 2001) :

- Principe n°1 : « Les substances humiques sont des mélanges complexes, produites par la biodégradation des matières organiques et formées partout dans l'environnement au cours de processus impliquant des réactions chimiques aléatoires entre des molécules diverses réagissant de manière aléatoire ».
- Principe n°2 : « L'hétérogénéité moléculaire des substances humiques en fait des matériaux très résistants à la dégradation ».

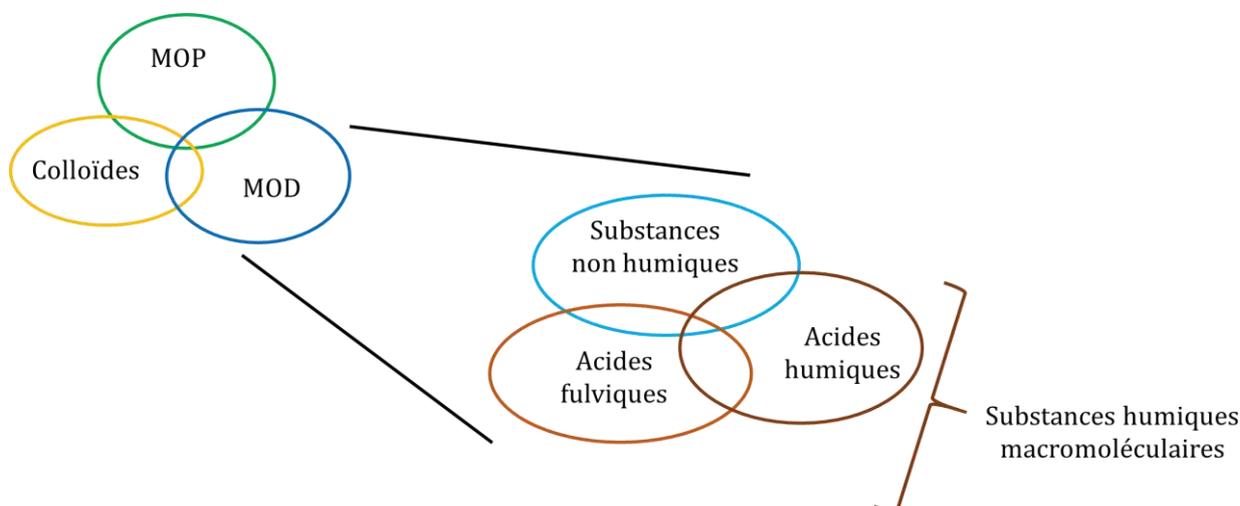


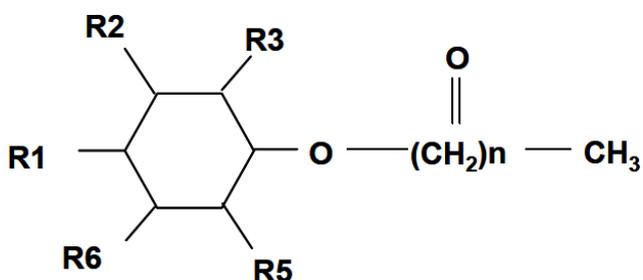
Figure 1-2 : Distribution de la MOD en substances humiques et non humiques.

Pour décrire ces larges assemblages moléculaires, plusieurs modèles structuraux ont vu le jour. Les trois principaux modèles qui sont régulièrement abordés dans la littérature sont les suivants : les modèles polymérique, micellaire et supramoléculaire.

1.1.3.1 Modèle polymérique

Les MOD de structure complexe (macromolécules ou substances humiques) ont initialement été décrites comme des assemblages polymériques (Thurman 1985; Tipping 1986). Ces assemblages sont, d'après ce modèle, construits à partir d'un monomère de base contenant un noyau aromatique, auquel sont greffés des groupements fonctionnels en nombre variable. La taille des MOD polymériques dépend du nombre de motifs ; leurs propriétés varient en fonction des groupements greffés (Figure 1-3). Les motifs élémentaires sont polymérisés de façon aléatoire au sein de la solution aqueuse (Figure 1-4).

Dans leur ouvrage, Schnitzer et Khan (Schnitzer and Khan 1972) différencient les acides humiques des acides fulviques par le nombre plus restreint de noyaux aromatiques dans ces derniers.



- où $R1, R2, R3, R5, R6$ sont des groupements fonctionnels greffés sur le noyau aromatique : $-COOH$ (acide carboxylique) ou $-OH$ (alcool) ou $-H$ ou $-OCH_3$ (méthyl éther) ou $-COOCH_3$ (méthyl ester) ;
- et où n est le degré de polymérisation.

Figure 1-3 : Motif de base des substances humiques de structure polymérique, d'après Schnitzer et Khan (1972).

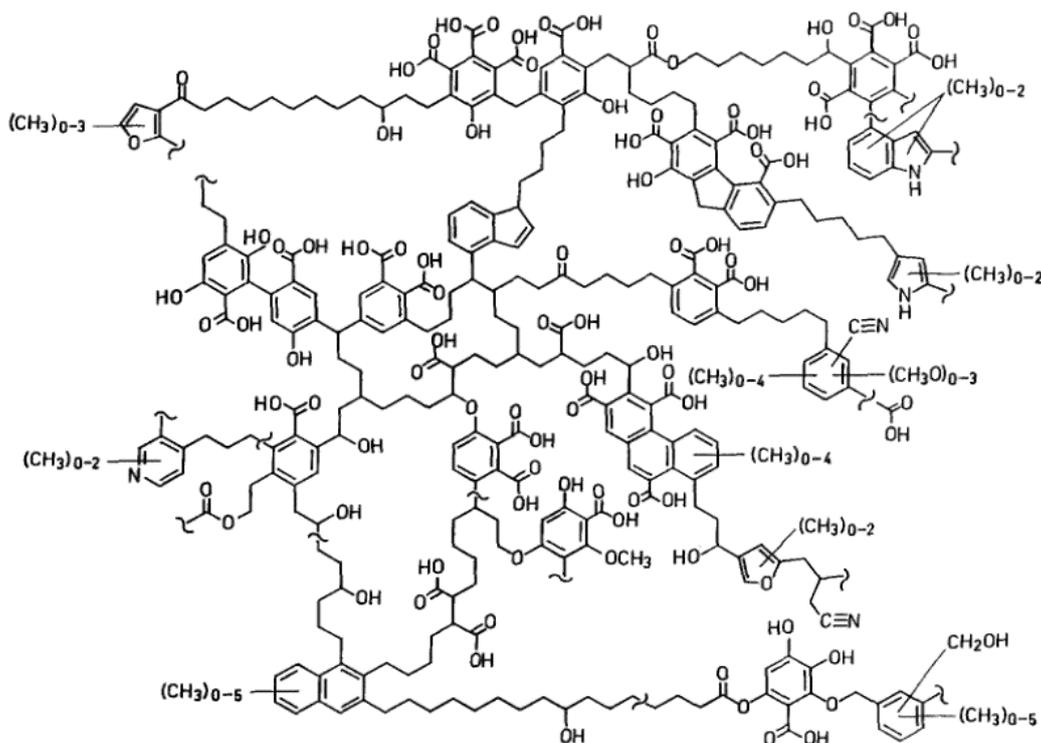


Figure 1-4 : Structure en polymère de substances humiques d'après Schulten et Schnitzer (1993).

1.1.3.2 Modèle micellaire

Développé par Wershaw (Wershaw 1986) puis repris par von Wandruszka *et al.* (von Wandruszka *et al.* 1999), le modèle micellaire propose une structure de la MOD en micelles. Les molécules composant la MOD se structurent, selon ce modèle, par le biais d'interactions hydrophobes/hydrophiles leur conférant une structure tridimensionnelle. Ces micelles intègreraient une ou plusieurs régions hydrophobes vers l'intérieur (en leur cœur), avec une zone hydrophile en surface composée de molécules polaires ou chargées (Figure 1-5 et Figure 1-6).

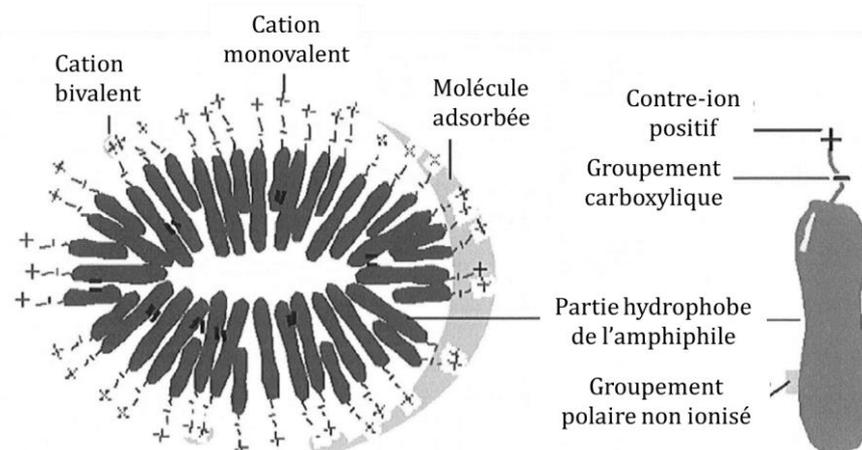


Figure 1-5 : Représentation schématique d'une micelle d'acide humique (d'après Wershaw, 1986).

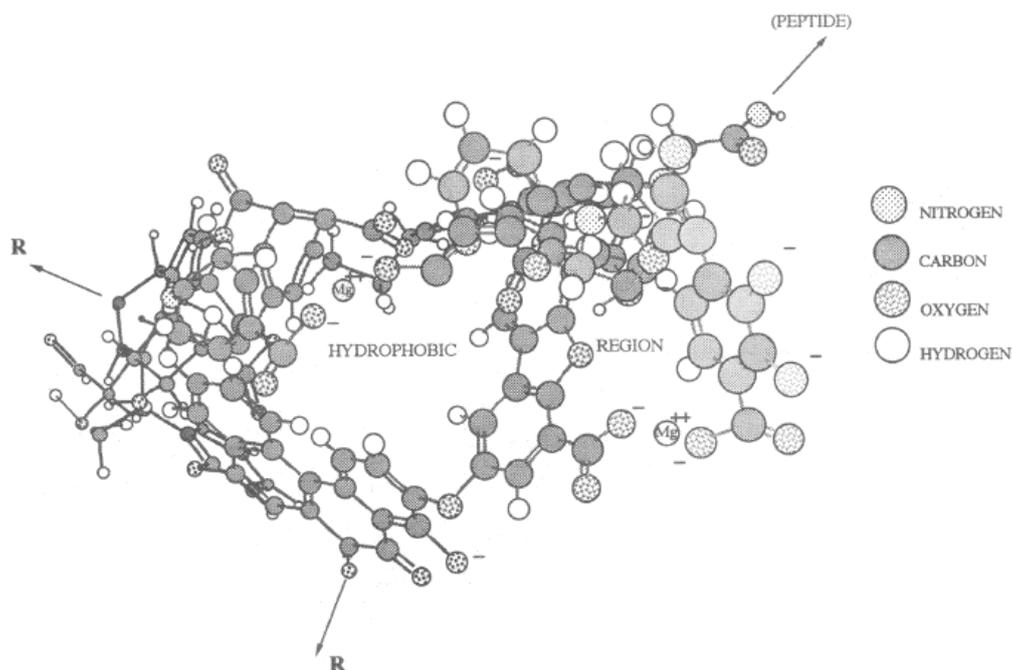


Figure 1-6 : Exemple de structure tridimensionnelle en micelle de substances humiques en contact avec des ions Mg^{2+} , d'après Engebretson et von Wandruszka (1999).

1.1.3.3 Modèle supramoléculaire

Plus récemment, la communauté scientifique a envisagé une structuration de la MOD sous forme d'assemblages supramoléculaires (Conte and Piccolo 1999; Burdon 2001; Piccolo 2001). Le modèle supramoléculaire décrit les assemblages complexes présents dans la MOD, et plus spécifiquement les substances humiques, comme l'association de petites molécules reliées entre

elles par des liaisons faibles (liaisons de van der Waals, liaisons hydrogènes, interactions π - π et π -CH). Piccolo (Piccolo 2002) définit les acides fulviques comme une association de molécules hydrophiles riches en fonctions carboxyliques, tandis que les acides humiques sont définis comme un assemblage de molécules à caractère hydrophobe avec présence de chaînes aliphatiques.

Des assemblages supramoléculaires de la MOD d'origine naturelle ont pu être observés par chromatographie d'exclusion stérique (CES) couplée à différentes techniques analytiques (résonance magnétique nucléaire, spectrométrie de masse, spectroscopie infrarouge) (Peuravuori and Pihlaja 2004; Peuravuori 2005; Peuravuori *et al.* 2007). L'observation de ces assemblages en CES-SM² a montré une organisation en assemblages supramoléculaires de petites entités aux structures fonctionnelles similaires (Peuravuori *et al.* 2007). Les liaisons formées entre les molécules sont facilement réversibles, et une variation des conditions thermodynamiques suffit généralement à perturber ces structures moléculaires (Peuravuori and Pihlaja 2004).

Ainsi, il s'avère que la conformation de la matière organique détermine son apparence, mais également qu'elle affecte ses interactions avec les solutés organiques libres (Pan *et al.* 2008). Les progrès techniques des dernières décennies ont permis de mieux appréhender la forme des MOD, en se basant sur des observations directes (AFM³, MET⁴, etc.). Ces analyses ont montré une forte dépendance de la conformation des MOD aux propriétés chimiques de la solution aqueuse dans laquelle elles se trouvent, tels que le pH, la force ionique ou encore l'état de valence des ions en solution (Pan *et al.* 2008).

1.2 Réactivité de la matière organique dissoute

1.2.1 Complexation de la matière organique dissoute

En raison de sa très large diversité de composition et d'organisation, la MOD possède des propriétés physico-chimiques multiples. La conformation macromoléculaire de la MOD, quelle que soit sa description (modèle supramoléculaire, micellaire ou polymérique), implique la présence de groupements fonctionnels et de charges partielles localisées. De ce fait, la MOD est constituée d'un mélange de composés organiques hautement réactif capable d'interagir avec de nombreuses espèces en solution (composés organiques, minéraux, bactéries...) (Jung 2004).

Il a été montré que des **charges partielles négatives** sont fréquemment présentes à la surface de la MOD (Glaser *et al.* 2002; Liang *et al.* 2006). Elles sont susceptibles d'interagir, par le biais d'interactions électrostatiques, avec les composés chargés positivement : les cations (métalliques ou organiques) ainsi que les molécules polaires possédant des sites électropositifs accepteurs d'électrons. La structure tridimensionnelle de la MOD révèle également des **régions hydrophobes** pouvant interagir avec les composés non chargés apolaires. Les liaisons ainsi formées sont des liaisons de type π - π , π -H ou de Van der Waals. Ces liaisons se forment grâce à des changements entropiques favorables (Jardine *et al.* 1989) et/ou par échanges de ligands (Gu *et al.* 1994).

De nombreux facteurs influent sur la complexation, soit en modifiant la conformation de la MOD et donc en faisant varier les régions polaires et apolaires, soit en ayant un impact direct sur la MOD. Ainsi, des variations de pH peuvent avoir une incidence sur la protonation des fonctions polaires de la MOD, impactant de ce fait les interactions de surface. Des variations de pH et de température peuvent également modifier la structure de la MOD (Piccolo 2002) et changer l'organisation des régions polaires/apolaires. L'effet de la salinité sur la complexation de la MOD est assez variable. Les anions en solution peuvent entrer en compétition avec la MOD pour se sorber sur les minéraux des sols, empêchant leur complexation avec la MOD (Kalbitz *et al.* 2000b).

² CES-SM : Chromatographie d'exclusion stérique couplée à la spectrométrie de masse

³ AFM : Microscope à forces atomiques

⁴ MET : Microscope électronique à transmission

Les cations se lient aux charges partielles électronégatives de la MOD, pouvant ainsi entraîner une diminution de la densité de charges de surface et de ce fait réduire la solubilité des complexes formés (Baham and Spósito 1994; Guggenberger *et al.* 1994).

Facteurs influant la complexation :

- pH
- température
- concentration
- salinité
- groupements fonctionnels

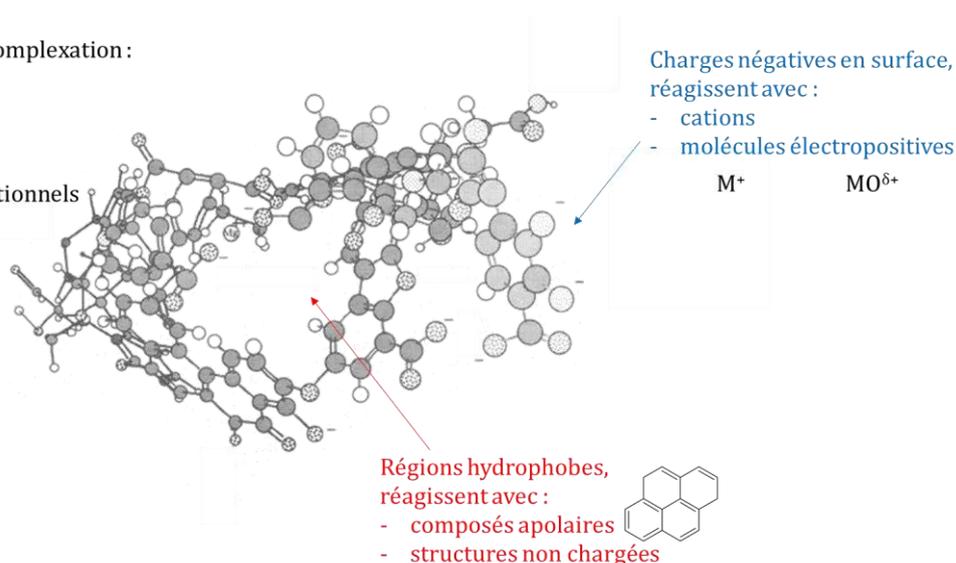


Figure 1-7 : Régions de la MOD macromoléculaire responsables des interactions MOD-contaminants.

De façon générale, les auteurs se sont focalisés sur l'étude d'un composé (par exemple un polluant organique ou un métal) ou d'une famille de composés unique, de sa complexation sur la MOD, et du rôle de cette MOD sur son transfert dans l'environnement (Buffle and Chalmers 1988; Bedsworth and Sedlak 2001; Lu and Allen 2002; Han *et al.* 2006; Pourret *et al.* 2007; Laborda *et al.* 2009; Cuss *et al.* 2010; DePalma *et al.* 2011; Pernet-Coudrier *et al.* 2011; Cârstea *et al.* 2012). Ces études se contentent souvent de définir quelle fraction (substances humiques, fraction polaire, fraction hydrophobe...) de la MOD se lie avec les contaminants, ou encore de mettre en évidence une corrélation entre la concentration en COD et la teneur du composé cible.

1.2.2 Co-solvation MOD-composés hydrophobes

La réactivité de la MOD en solution aqueuse dépend également de la présence d'autres solutés ou surfactants (May 1980). Les **surfactants** sont des espèces en solution présentes sous différentes formes : polymères dissous, agrégats moléculaires de type micelles, etc. Une part des contaminants présents dans un sol est susceptible de s'associer aux surfactants, eux-mêmes se solubilisant dans la phase aqueuse, favorisant ainsi la dissolution de composés hydrophobes tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) lourds par effet de co-solvation. Il a ainsi été démontré par des expérimentations en laboratoire que la solubilité de HAP a pu être augmentée jusqu'à dix fois la valeur attendue proportionnellement à une augmentation de la concentration en MOD macromoléculaire (MOD de rivière et substances humiques commerciales) qui a alors eu l'effet d'un surfactant sur ces composés hydrophobes (Boehm and Island 1973; Pearlman *et al.* 1984).

Les surfactants servent d'**intermédiaires à la solubilisation** des composés peu solubles dans les systèmes aqueux. Ces agents amphiphiles possèdent en général une structure carbonée hydrophobe terminée par un groupement hydrophile. La dissolution des composés a alors lieu par interaction entre ceux-ci et la chaîne hydrophobe tandis que les groupements hydrophiles interagissent avec les molécules d'eau (Degrémont 2005).

Les différents modèles structuraux de la MOD (cf. paragraphe 1.1.3) décrivent la MOD comme des assemblages moléculaires de structure complexe présentant des charges partielles en fonction de leur conformation. Ces MOD macromoléculaires assurent le rôle de surfactants pouvant interagir avec les composés organiques hydrophobes du sol, favorisant leur solubilisation.

D'autres phénomènes de co-solvatation sont observés entre les contaminants et les matières colloïdales. En effet, bien que dans des proportions moindres par rapport aux MOD « vraies » (cf. §1.1.2.2), il a été montré que les colloïdes se lient aux polluants et augmentent leur solubilisation (Jeanneau *et al.* 2007). Les principaux contaminants concernés sont les composés aromatiques polycycliques hétéroatomiques. Les mécanismes impliqués dans les liens colloïdes-contaminants sont la complexation de surface, les échanges ioniques et le partitionnement hydrophobe (Sen and Khilar 2006). Ainsi, le transport des contaminants dans le milieu est accru par l'action de ces interactions, comme cela a été démontré à travers des travaux en colonne (Magee *et al.* 1991) ou dans des milieux poreux (Sojitra *et al.* 1995; Roy and Dzombak 1996).

Mais l'importance des colloïdes est à relativiser : dans les eaux souterraines, la formation de colloïdes est peu importante, les solutions aqueuses ayant tendance à être sous-saturées par rapport aux phases minérales (Sen and Khilar 2006). En effet, les eaux sont filtrées par les minéraux et composants des sous-sols, réduisant considérablement les concentrations en colloïdes. De plus, il faut des teneurs importantes en matières colloïdales pour que leur impact sur les contaminants soit significatif (Sen and Khilar 2006) : peu de contaminants seront retenus sur des petites concentrations de colloïdes. Kanti Sen et Khilar (2006) précisent que les colloïdes tiennent un rôle important dans les systèmes peu contaminés, mais que leur importance décroît avec l'augmentation de la teneur en contaminants. De même, la présence de sels comme le CaCl_2 ou le NaCl diminue considérablement la mobilisation des colloïdes, réduisant leur impact sur le transfert des contaminations (Roy and Dzombak 1996; Sen and Khilar 2006).

1.2.3 Disponibilité de la matière organique dissoute

Un autre facteur impactant la réactivité de la MOD est sa disponibilité en lien étroit avec celle de la MO dans les sols. Bien qu'aucune définition ne fasse consensus au sein de la communauté scientifique, elle englobe différentes notions : bio-disponibilité ou chemo-disponibilité, en étroit lien avec le vieillissement de la MO.

- La **bio-disponibilité** représente la possibilité qu'a un organisme d'interagir avec la MO (processus biotiques) ;
- La **chemo-disponibilité** est la faculté de la MO à réagir chimiquement avec d'autres éléments du milieu dans lequel elle se trouve (processus abiotiques).

Une illustration du concept de disponibilité de la MO est présentée dans la Figure 1-8. Elle divise la MO en 4 fractions : (1) sa fraction disponible constituée des composés les plus accessibles, (2) sa fraction potentiellement disponible qui est faiblement liée aux constituants du sol, (3) sa fraction fortement séquestrée plus fortement liée mais néanmoins accessible par des procédés fortement intrusifs (haute température, ...), et (4) sa fraction résiduelle persistante dans l'environnement dont l'accessibilité pour analyses est presque impossible.

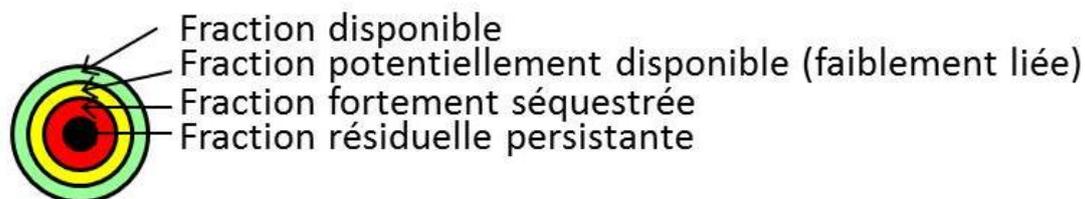


Figure 1-8 : Représentation schématisée des différentes fractions de la matière organique suivant leurs disponibilités, d'après Naidu (2014).

Ainsi, la disponibilité de la MO dans les sols a un impact direct sur la MOD : celle-ci n'est générée que si la MO est disponible. Cela peut se traduire par une disponibilité chimique vis-à-vis des molécules d'eau entraînant sa solubilisation ou d'autres composés solubles entraînant des phénomènes de co-solvatation. Mais la production de MOD dépend également de la bio-disponibilité de la MO dans les sols, la digestion par les micro-organismes favorisant sa solubilisation. En outre, la MOD est la fraction de la MO des sols la plus bio-disponible puisque la majorité des mécanismes de biodégradation par les micro-organismes nécessitent un environnement aquatique (Marschner and Kalbitz 2003). La bio-disponibilité est un prérequis à la biodégradation qui peut être restreint par certains facteurs : agrégation de la MOD avec les sols (fractions séquestrées), ou encore rétention dans les pores de structures minérales (Mikutta and Kaiser 2011).

1.2.4 Modes de transfert

La complexation d'espèces chimiques organiques et minérales avec la MOD peut favoriser leur transfert (**facilitation**). A l'inverse, elle peut également augmenter leur rétention (**retardation**) dans le milieu : l'augmentation du volume avec la complexation pouvant entraîner le blocage des pores dans lesquels s'écoule la MOD en solution (Sen *et al.* 2002; Sen and Khilar 2006). Toutefois, l'effet induit par la MOD le plus étudié est la facilitation du transfert, car il est en majeure partie responsable de la propagation des contaminations dans l'environnement. Il s'observe généralement lors d'études sur le terrain ou à travers des expérimentations sur colonnes en laboratoire (McCarthy and Zachara 1989; Ryan and Elimelech 1996; Sen and Khilar 2006).

Ainsi, la MOD permet la propagation d'espèces chimiques (minérales et organiques) par complexation et/ou co-solvatation en se déplaçant dans le compartiment aquatique. Ces transferts ont lieu suivant des lois de diffusion, dépendantes de la concentration de la MOD dans le milieu, et suivant les lois de l'advection (courant, flux dus aux variations de température...).

Malgré les nombreuses études menées sur la MOD, les connaissances sur ses propriétés et sa nature organique sont encore très parcellaires. Le nombre très important de sources de MOD, ainsi que sa grande complexité fait qu'il est utopique d'espérer appréhender entièrement la MOD. Dans les milieux naturels contaminés, la MOD d'origine naturelle se mêle à la contamination anthropique qui se solubilise via les nombreux modes de transfert et/ou par réaction avec la MOD d'origine naturelle. La multiplicité de ces sources de MOD complexifie encore son étude. La partie suivante dresse le portrait de cette MOD d'origine anthropique en contexte de friche industrielle.

2 La matière organique dissoute en contexte industriel

Le paragraphe précédent dresse l'état de l'art de la MOD d'origine naturelle. Or de nombreux sites sont contaminés par l'activité humaine (agricole, industrielle, urbaine). Dans les sols, les contaminants issus de cette anthropisation côtoient les composés organiques naturellement présents. Ce mélange de sources potentielles de la MOD augmente la difficulté de l'appréhender. Ainsi, bien que cette anthropisation de la MOD soit généralement prononcée et s'observe quantitativement (avec des teneurs en COD jusqu'à 100 fois supérieures dans les sites contaminés à celles en contexte naturel) (Pulgarin *et al.* 1999; Monteith *et al.* 2007), elle reste très difficile à appréhender.

Malheureusement, même s'il existe de nombreux travaux sur la contamination organique présente dans les sols de friches industrielles, ils se restreignent principalement aux Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), composés reconnus comme très nocifs (Weissenfels *et al.* 1992; Mendonca and Picado 2002; Srogi 2007; US-EPA 2008; Garcia *et al.* 2012; Liao *et al.* 2013; Pernet 2013; Senturk 2013). En particulier, 16 HAP ont été classés comme polluants prioritaires par l'agence de protection de l'environnement américaine US-EPA. Ces 16 composés sont régulièrement utilisés comme indicateurs de pollution dans les sites industriels (Bispo *et al.* 1999; Haeseler *et al.* 1999; Peters *et al.* 1999; Weigand *et al.* 2001; Rollin and Quiot 2005; Totsche *et al.* 2006; Eom *et al.* 2007; Totsche *et al.* 2007; Garcia *et al.* 2012; Pernet *et al.* 2013) et sont intégrés dans de nombreuses législations encadrant la pollution des sols. Ces 16 HAP sont hydrophobes et insolubles (ou très peu solubles) dans la phase aqueuse et, dans le cadre d'études sur la contamination des eaux de surface et des eaux souterraines, ne permettent pas d'appréhender pleinement les risques de contaminations aquatiques. En outre, les HAP sont loin d'être les seuls contaminants présents dans les sols anthropisés. En effet, d'autres produits sont générés durant les processus industriels, ou formés au cours de l'atténuation naturelle de la pollution. Parmi ces composés, beaucoup sont des composés aromatiques polycycliques (CAP) hétéroatomiques (avec présence d'atomes d'oxygène et/ou d'azote) (Lundstedt *et al.* 2006; Lundstedt *et al.* 2007; Bandowe *et al.* 2011; Biache *et al.* 2011), dont la toxicité est avérée (Pedersen *et al.* 2004; Pedersen *et al.* 2005). De plus, ces CAP hétéroatomiques sont des composés polaires dont la solubilité aqueuse est nettement supérieure à celle de leurs homologues hydrocarbonés. Pourtant, très peu d'études se sont intéressées à la MOD issue de la lixiviation de ces sols contaminés et la plupart d'entre elles ne ciblent que les 16 HAP listés par l'US-EPA (Mahjoub *et al.* 2000; Totsche *et al.* 2007).

Le paragraphe §2 fait le point sur les connaissances actuelles sur la MOD issue des sites industriels fortement anthropisés.

2.1 Une anthropisation des sols

2.1.1 Les friches industrielles en France : MO d'origine naturelle vs. anthropique

Selon l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), une friche industrielle est un espace historiquement utilisé à des fins industrielles mais qui est aujourd'hui abandonné et/ou inutilisé, suite à une reconversion de l'activité de production ou à la fermeture des usines. Le terme de « friche » n'est pas encadré juridiquement et relève de l'exercice du droit de propriété foncier comme n'importe quel autre terrain.

Suite à l'essor industriel résultant de la révolution industrielle survenue dans la deuxième moitié du XVIII^{ème} siècle, de nombreuses usines se sont développées pour répondre aux attentes économiques du pays. Plusieurs régions ont été particulièrement concernées : le Nord-Pas-de-Calais, la région Rhône-Alpes ou encore la Lorraine, en raison de leurs ressources naturelles (charbon, minerais...) et du développement de nombreuses industries porteuses (textile,

métallurgie...). Toutefois, cette expansion s'est essouffée durant la deuxième moitié du XX^e siècle, donnant lieu à un renouvellement du parc industriel pour répondre à un besoin en services croissant, mais entraînant par là même la cessation d'un grand nombre d'activités industrielles lourdes. Cet abandon d'activités (telles que l'extraction du charbon et son exploitation) et celui de certains sites d'exploitation des hydrocarbures pétroliers a entraîné l'apparition d'importantes surfaces contaminées laissées à l'état de friches. Rien qu'en région Lorraine, la superficie des friches industrielles dépasse les 6000 hectares (Schwartz *et al.* 2001).

La base de données BASOL sur les sites et sols pollués, encadrée par le Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie, référence les sites et leur contamination. La Figure 1-9 présente les dix régions françaises possédant le plus de sites et sols contaminés (à la date du 15/10/2013). La **Lorraine** se classe en sixième position en nombre de sites contaminés (toutes pollutions confondues), avec **plus de 350 sites** concernés. Parmi ceux-ci sont recensés d'anciennes mines, cokeries ou hauts-fourneaux dont l'activité a cessé.

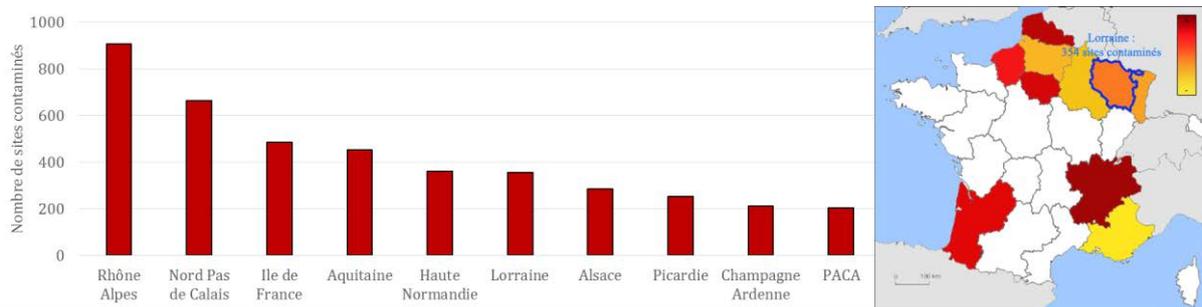


Figure 1-9 : Les dix régions françaises possédant le plus de sites et sols pollués, d'après BASOL (15/10/2013).

2.1.2 Choix de sites à la signature anthropique particulière

Devant la complexité des MOD dans les environnements anthropisés (combinaison naturelle et anthropique), nous avons cherché à concentrer nos études sur des sites dont la part de MOD d'origine anthropique est prédominante. Pour ce faire, il a été choisi de travailler avec des MOD issues de la percolation d'eaux météoriques au travers de sols issus de friches industrielles provenant **d'anciennes cokeries et usines à gaz**. La MO accumulée dans les sols de ces sites ayant habité des industries lourdes dérive principalement de MO fossiles transformées (goudron de houille, coke) ou non (charbon) (Haeseler *et al.* 1999; Faure *et al.* 2007; Biache *et al.* 2008; Biache *et al.* 2011). Les MO solubilisées par les eaux météoriques (les MOD) dans ces sites industriels sont principalement héritées de ces MO anthropiques bien particulières. L'étude de la MOD issue de ces friches industrielles offre ainsi l'opportunité de s'affranchir de la MOD naturelle récente minoritaire afin de simplifier les interprétations et mieux appréhender la MOD fossile (essentiellement anthropique) dans ce type d'environnement.

Outre la forte teneur en MO anthropique dans les sols, le choix d'étudier les sites d'anciennes cokeries et usines à gaz repose également sur des facteurs contextuels :

- les **contaminations** présentes dans ces sites pollués sont reconnues comme étant **dangereuses pour l'homme** (cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques – CMR), nécessitant une meilleure compréhension de ces pollutions préoccupantes ;
- les sites pollués par l'industrie du charbon sont fréquemment déployés aux abords de zones urbaines (usines à gaz) ou proches de zones d'exploitation (cokeries), augmentant le **facteur risque** pour la santé et pour l'environnement (cours d'eau, nappes souterraines, terres avoisinantes), et donc la nécessité de bien contrôler les pollutions qui y sont présentes ;

- les friches industrielles sont susceptibles d'être **revalorisées** (aménagement en terrains habitables, en aires de jeux, etc.), nécessitant un contrôle de la pollution : sa connaissance est donc un enjeu important dans les choix décisionnels concernant le devenir de ces sites.

2.1.2.1 Principe de cokéfaction

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse se sont principalement portés sur les friches d'anciennes cokeries qui constituaient l'une des activités industrielles les plus importantes des derniers siècles en Lorraine (Schwartz *et al.* 2001; Observatoire de la Métallurgie 2012).

Les cokeries, également appelées usines à sous-produits de cokerie, sont des usines qui produisent le coke, combustible à haut pouvoir énergétique nécessaire à différents processus industriels (hauts-fourneaux, métallurgie), à partir de charbon brut. Celui-ci est placé dans un four dont la température augmente progressivement, jusqu'à atteindre 1250 à 1350°C. Au cours de l'accroissement thermique, les composés organiques du charbon sont décomposés (i) en produits gazeux, (ii) en matières goudroneuses et (iii) en coke (avec une très haute teneur en carbone).

Le fonctionnement d'une cokerie est le suivant (Figure 1-10) :

- Le **charbon est lavé et broyé** avant d'être acheminé vers la tour d'extinction contenant les fours ;
- il y est **chauffé** à température croissante, les sous-produits générés (goudron, gaz, composés volatils) sont récupérés, lavés, et valorisés ;
- le **coke formé** lors des étapes aux plus hautes températures des fours est collecté et trié selon différents calibres.

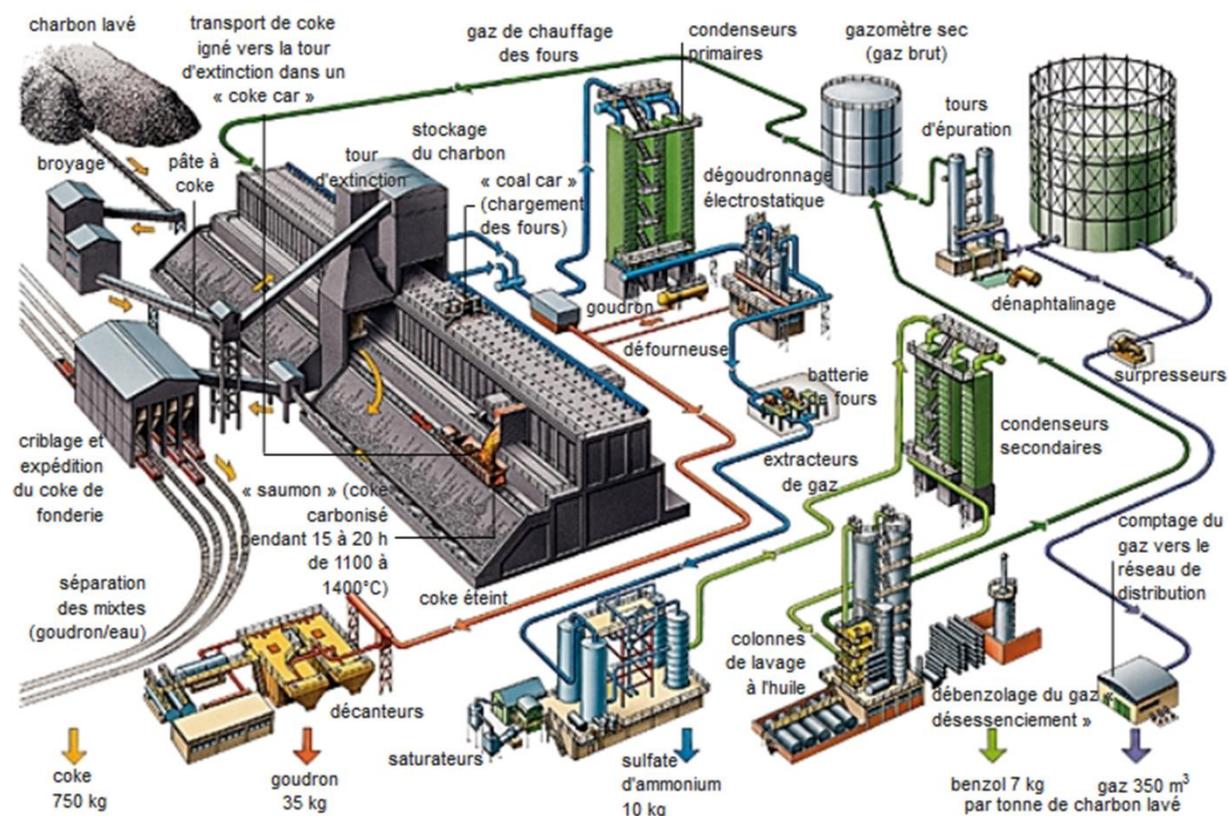


Figure 1-10 : Schéma d'une cokerie, issu de l'encyclopédie Larousse en ligne (<http://www.larousse.fr/>). La chaîne du charbon ainsi que les circuits des différents sous-produits générés lors de la cokéfaction sont présentés.

A titre d'information, lors de la cokéfaction d'une tonne de charbon lavé, sont obtenus (Colin 2000) :

- 740-800 kg de coke
- 300-350 m³ de gaz
- 18-35 kg de goudron
- 7-12 kg de benzols
- 2-2,5 kg d'ammoniac
- 2-2,5 kg d'hydrogène sulfuré
- 1-1,2 kg de phénols
- 0,2-0,5 kg d'acide cyanhydrique

Ainsi, de nombreux sous-produits sont générés durant les processus de cokéfaction. Ceux-ci sont acheminés vers différents sites de traitement dans le but de les valoriser. Néanmoins, cette augmentation des manipulations effectuées sur ces sous-produits (acheminement, traitement, stockage) engendre des risques de contamination des sols (fuites, renversements, etc.) plus importants.

2.1.2.2 Principe de fonctionnement des usines à gaz

D'autres sites industriels, les **usines à gaz** (Figure 1-11), présentent des caractéristiques similaires aux cokeries. Elles fonctionnent également par pyrolyse (1000-1100°C) du charbon dans une chambre de distillation, avec pour objectif la récupération des sous-produits gazeux : hydrogène, oxyde de carbone, méthane, hydrocarbures volatils. Le coke n'est alors plus le produit principal mais un résidu utilisé pour obtenir des gaz surchauffés qui sont réintroduits dans la chambre de distillation. Les gaz bruts générés sont associés à la fraction volatile des goudrons, des phénols et d'autres substances annexes (ammoniac, naphtaline, composés soufrés, cyanogène, benzol).



Figure 1-11 : Photo de l'usine à gaz de Rennes (France) dans les années 1950.

Afin de pouvoir être acheminés sur le réseau de distribution, les gaz font l'objet d'une série de purifications et traitements spécifiques : épuration physique (condensation, lavage) pour éliminer les goudrons et l'eau ammoniacale, ou encore épuration chimique pour enlever les produits sulfurés et cyanurés (Colin 2000). L'industrie gazière cherche prioritairement un bon

rendement en gaz, contrairement aux cokeries qui se concentrent sur la qualité du coke produit (moins fragile que le coke de gaz).

Cette production de gaz s'est arrêtée en France durant la seconde moitié du XX^{ème} siècle, au bénéfice des gaz naturels.

2.1.3 Contamination des sols

Comme nous venons de la voir, la cokéfaction est accompagnée par la production de nombreux sous-produits (Colin *et al.* 2000). La majeure partie de ceux-ci est récupérée et valorisée, mais une petite fraction de ces produits est dispersée dans l'environnement proche de l'usine, contribuant ainsi à la contamination des terres avoisinantes (García *et al.* 2012).



Figure 1-12 : Cuvées à goudron de la cokerie d'Anderlues lors de son démantèlement.

La pollution des sols liée au **goudron de houille**, la plus importante dans ce type de sites, intervient le plus souvent au moment du stockage des sous-produits générés (*e.g.* cuves enterrées – Figure 1-12) plus ou moins bien géré (la prise de conscience des risques liés au goudron et aux hydrocarbures pour l'environnement n'avait pas encore eu lieu). Les périodes de démantèlement des installations ont également contribué à cette pollution des sols (Figure 1-13) suite à des déversements plus ou moins contrôlés (Rollin and Quiot 2005).



Figure 1-13 : Photo d'un site contaminé par du goudron de houille.

La composition du goudron de houille dépend du charbon utilisé dans le processus de cokéfaction ; néanmoins y sont généralement présents des alcanes (linéaires et ramifiés), environ 5% de composés aromatiques monocycliques (les BTEX – Benzène, Toluène, Éthylbenzène, Xylènes), 45 à 70% de CAP (de Haan *et al.* 1993; Peters *et al.* 1999).

2.2 MOD dans les sols contaminés par l'industrie de la houille

Dans le cadre de travaux sur les sites industriels, de nouvelles démarches sont nécessaires pour caractériser la MO et la MOD. En effet, les MOD d'origine anthropique sont très différentes des MOD généralement étudiées (*i.e.* substances humiques, dérivés de la lignine...). Dans notre cas, elle provient essentiellement de la mobilisation de produits issus du goudron de houille, composé pour plus de la moitié de composés aromatiques polycycliques (CAP) incluant des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (May 1980; Weissenfels *et al.* 1992; Bispo *et al.* 1999; Haeseler *et al.* 1999; Marschner 1999; Peters *et al.* 1999; Wilcke 2000; Northcott and Jones 2001a; Johnsen *et al.* 2005; Srogi 2007; Garcia *et al.* 2012; Liao *et al.* 2013).

2.2.1 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les contaminants organiques les plus étudiés dans le cadre d'études sur la MOD sont les **16 HAP** (Figure 1-14) initialement listés par l'US-EPA comme polluants prioritaires (Keith and Telliard 1979). Ces produits proviennent le plus fréquemment de la combustion incomplète ou de la pyrolyse de produits organiques (charbon, pétrole, biomasse...). Les HAP peuvent également avoir des sources naturelles (incendies de forêts, éruptions volcaniques...), mais ces voies naturelles sont largement minoritaires faces aux origines anthropiques (Manzetti 2013).

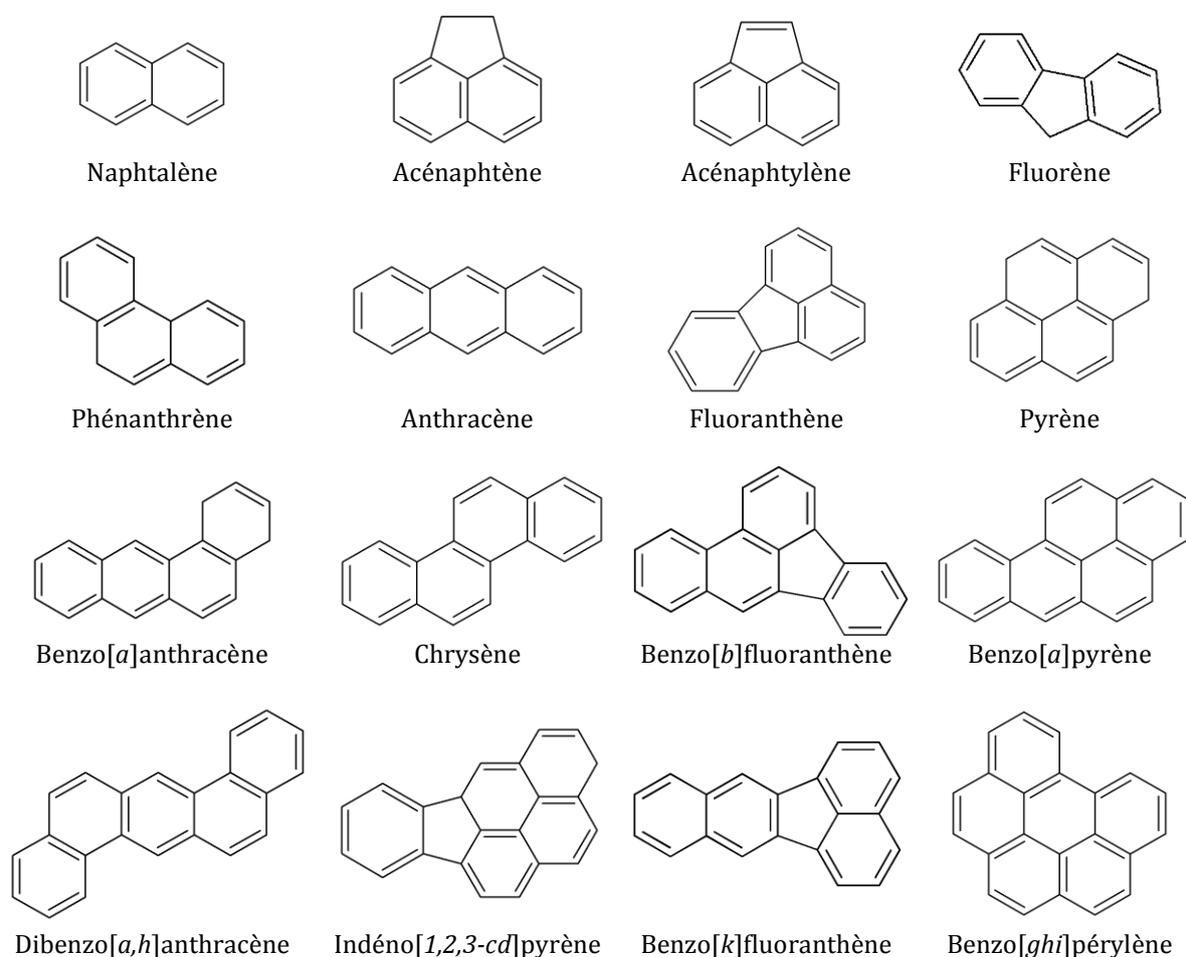


Figure 1-14 : Représentation des 16 HAP listés par l'US-EPA comme polluants prioritaires.

Un grand nombre de travaux ont étudié les propriétés de ces 16 composés (individuellement ou en mélange) conduisant à une bonne connaissance de leurs propriétés (Witt 1995; Chefetz *et al.* 2000; Zhao *et al.* 2000; Weigand *et al.* 2001; Brown *et al.* 2003; Zhou *et al.* 2004; Antizar-Ladislao *et al.* 2005; Johnsen *et al.* 2005; Pathak *et al.* 2009; Mahanty *et al.* 2011; Buczynska *et al.* 2013).

Les HAP sont des composés hydrophobes. Leur solubilité dans l'eau est très faible ; celle-ci décroît avec l'augmentation de la masse moléculaire (Tableau 1-1). Les HAP ont donc une mobilité réduite dans l'environnement et s'adsorbent fréquemment sur les matrices minérales et organiques du sol (Chefetz *et al.* 2000; Accardi-Dey and Gschwend 2002; Zhou *et al.* 2004). Ils sont peu volatils (exception faite des plus légers), et difficilement biodégradables même en conditions favorables (aérobie).

Toutes ces propriétés confèrent aux HAP une persistance importante dans les sols contaminés.

Tableau 1-1 : Caractéristiques physico-chimiques des 16 HAP de la liste de l'US-EPA.

Composé	n° CAS	Nombre de cycles	Masse moléculaire (g/mol)	Solubilité ⁽¹⁾ dans l'eau à 25°C (mg/L)	log(K _{ow}) ⁵
Naphtalène	91-20-3	2	128	32	3,15
Acénaphtylène	208-96-8	3	152	3,93	1,4
Acénaphène	83-32-9	3	154	3,42	3,66
Fluorène	86-73-7	3	166	1,9	6,2
Phénanthrène	85-01-8	3	178	1	4,15
Anthracène	120-12-7	3	178	0,07	4,15
Fluoranthène	206-44-0	4	202	0,27	4,58
Pyrène	129-00-0	4	202	0,16	4,58
Benzo[<i>a</i>]anthracène	56-55-3	4	228	0,0057	5,3
Chrysène	218-01-9	4	228	0,06	5,3
Benzo[<i>b</i>]fluoranthène	205-99-2	5	252	0,001	5,74
Benzo[<i>k</i>]fluoranthène	207-08-9	5	252	0,0008	5,74
Benzo[<i>a</i>]pyrène	50-32-8	5	252	0,0038	6,74
Indéno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrène	193-39-5	6	276	0,0008	6,2
Benzo[<i>ghi</i>]pérylène	191-24-2	6	276	insoluble	6,2
Dibenzo[<i>ah</i>]anthracène	53-70-3	6	278	0,0005	6,52

⁽¹⁾ Les valeurs de solubilité et log(K_{ow}) proviennent de Rollin et Quiot (2005).

2.2.2 Les HAP dans la législation

Les rejets dans les milieux aquatiques font, depuis plusieurs années, l'objet d'une réglementation spécifique. En particulier, plusieurs textes législatifs (Figure 1-15) concernent les rejets (urbains et industriels) dans les eaux ainsi que leur qualité. Entre autres, la directive 76/464/CEE du 4 mai 1976, codifiée par la directive 2006/11/CE, a pour objectif de limiter voire supprimer, dans le cadre de rejets industriels dans les eaux, les pollutions dues à certaines substances dites toxiques, persistantes et bio-accumulables (incluant les 16 HAP) par la mise en place de valeurs limites d'émission (VLE). C'est toutefois aux pays membres de l'UE de légiférer sur celles-ci, en s'appuyant sur les recommandations édictées dans cette directive.

⁵ log(K_{ow}) est le logarithme du coefficient de partage octanol/eau. Il correspond au ratio entre la teneur d'un composé dans l'octanol et celle dans l'eau à l'équilibre. Ce coefficient est corrélé avec l'accumulation du composé dans les tissus adipeux (lipides) ou encore avec la solubilité dans l'eau.

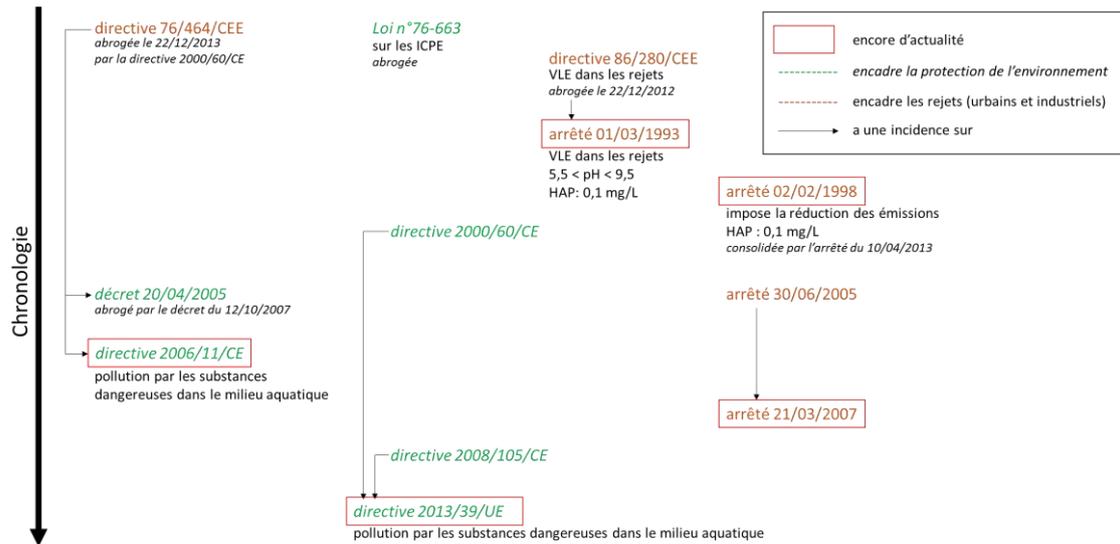


Figure 1-15 : Textes législatifs pour la gestion des déchets et la protection des milieux aquatiques.

La directive 2013/39/UE reprend les grandes lignes de la **directive 2000/60/CE** décrite comme **l'une des réglementations les plus importantes** mises en place au cours des dernières décennies. Elle encadre la législation sur les environnements aquatiques par grands bassins hydrographiques au plan européen. De cette dernière, la commissaire responsable de l'environnement de 1999 à 2010, Margot Wallström, en dira : « *L'eau est une ressource fragile, et la plupart des réseaux hydrographiques européens sont menacés par la pollution et la surexploitation. La Directive Cadre sur l'Eau est l'un des textes législatifs les plus ambitieux au monde dans le domaine de l'eau. Elle améliorera la qualité des eaux européennes et les protégera, à condition toutefois d'être mise en œuvre correctement* ».

Cette directive définit des objectifs favorisant la préservation et l'amélioration des eaux superficielles (lacs, rivières, mers) et souterraines. Elle complète notamment la **liste des substances prioritaires** (pour un total de 45 substances, dont les 16 HAP) et révisé leurs **Normes de Qualité Environnementales (NQE)** précédemment établies (Tableau 1-2). Les NQE définies pour les eaux de surface intérieures (rivières, lacs, masses d'eau artificielles qui y sont reliées) et les autres eaux de surface sont des valeurs maximales de concentration au-delà desquelles les substances sont dangereuses pour les milieux aquatiques.

Tableau 1-2 : NQE pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux de surface, d'après la directive n°2013/39/UE.

Contaminant (µg/L)	n° CAS	NQE-MA ⁽¹⁾ Eaux de surface intérieures	NQE-MA ⁽¹⁾ Autres eaux de surface	NQE-CMA ⁽²⁾ Eaux de surface intérieures	NQE-CMA ⁽²⁾ Autres eaux de surface
HAP					
Anthracène	120-12-7	0,1	0,1	0,1	0,1
Fluoranthène	206-44-0	6,3 x 10 ⁻³	6,3 x 10 ⁻³	0,12	0,12
Naphtalène	91-20-3	2	2	130	130
Benzo[a]pyrène	50-32-8	1,7 x 10 ⁻⁴	1,7 x 10 ⁻⁴	0,27	2,7 x 10 ⁻²
Benzo[b]fluoranthène	205-99-2	(3)	(3)	1,7 x 10 ⁻²	1,7 x 10 ⁻²
Benzo[k]fluoranthène	207-08-9	(3)	(3)	1,7 x 10 ⁻²	1,7 x 10 ⁻²
Benzo[ghi]perylène	191-24-2	(3)	(3)	8,2 x 10 ⁻³	8,2 x 10 ⁻⁴
Indeno[1,2,3-cd] pyrène	193-39-5	(3)	(3)	sans objet	sans objet

(1) Moyenne annuelle

(2) Concentration maximale admissible

(3) La NQE correspondante pour les composés HAP se rapporte à la concentration du benzo(a)pyrène, sur la toxicité duquel elle est fondée, le benzo[a]pyrène étant considéré comme un marqueur de la présence des autres HAP.

De nombreux décrets et arrêtés mettent en application les directives européennes. C'est le cas des arrêtés du 1 mars 1993, du 2 février 1998 ou encore du 21 mars 2007 qui encadrent très précisément un certain nombre de substances dangereuses pour les milieux aquatiques. Ils définissent des VLE (Valeurs Limites d'Emission) dans les rejets urbains et industriels, et imposent la réduction des émissions industrielles au cours des prochaines années. Dans le contexte des friches industrielles ayant abrité une industrie du charbon, ces arrêtés énoncent entre autres :

- l'obligation d'avoir dans les rejets industriels une **concentration de la somme des HAP inférieure à 0,1 mg/L** ;
- l'obligation que ces rejets présentent un **pH compris entre 5,5 et 9,5**.

Ces deux paramètres (pH et teneur en HAP) sont facilement mesurables et sont des éléments à considérer pour évaluer la légalité d'une installation industrielle.

2.2.3 Les composés aromatiques polycycliques polaires

Dans les sols de friches industrielles, les contaminations les plus élevées en HAP sont liées aux pollutions par les goudrons de houille (Reeve 2000; García *et al.* 2012). De ce fait, les 16 HAP, en raison de leur caractère fortement toxique (Bispo *et al.* 1999; Mendonca and Picado 2002; Samanta *et al.* 2002; Eom *et al.* 2007) ainsi que leur récurrence dans les sites anthropisés (sites industriels, milieux urbains, etc.), tiennent une place importante dans les différentes législations, notamment dans les sols et dans l'eau même si **les HAP présentent des solubilités très faibles**.

Pourtant, les HAP ne sont pas les seuls contaminants présents dans les environnements anthropisés (sols et eaux) par les goudrons de houille. Par exemple, dans les terres de cokeries une grande diversité de produits organiques a été identifiée aux différentes étapes industrielles (Tableau 1-3) :

- au niveau des décanteurs, le goudron de houille est séparé des eaux ammoniacales susceptibles de contenir des composés organiques (BTEX, phénols, HAP) ; elles sont parfois déversées dans les cours d'eau avoisinants.
- le stockage du charbon et du coke, ainsi que les nombreuses voies de transport sont également sources de pollution.
- Lors de l'épuration, de nombreux produits riches en sulfates et en cyanures de fer sont formés et parfois libérés dans l'environnement proche.
- l'étape de débenzolage des sous-produits gazeux générés peut potentiellement être source de pollution aux benzols.

Ainsi, se focaliser sur l'étude exclusive des HAP, et même uniquement 16 d'entre eux, comme marqueurs de la pollution induit inévitablement des interprétations tronquées.

Tableau 1-3 : Sources de contamination dans une cokerie des milieux aquatiques et les polluants qui y sont liés (Degrémont 2005).

Atelier	Volume L par t de coke	Principaux polluants	
Eau ammoniacale faible	110 à 160	Goudrons	
		Phénol	1-4 g/L
		NH ₄ ⁺ libre	2-6 g/L
		NH ₄ ⁺ fixe	0,5-4 g/L
		H ₂ S, CN ⁻ , SCN ⁻	
Eau ammoniacale forte	30 à 60	NH ₄ ⁺ libre	8-14 g/L
		HCO ₃ ⁻	1-4 g/L
		S ²⁻	
Ateliers sous-produits et purge condensation finale	10 à 100	Phénol	0-50 mg/L
		CN ⁻	100-400 mg/L
Purge dépolluierage enfournement charbon	50 à 300	Matières en suspension	

Parmi cette diversité de produits, les **Composés Aromatiques Polycycliques** (CAP – Figure 1-16) présentant un ou plusieurs hétéroatomes (majoritairement O, N, S) sont fortement présents dans les systèmes aquatiques liés aux friches industrielles (Rollin and Quiot 2005) (Lundstedt *et al.* 2006; Lundstedt *et al.* 2007). Présents initialement dans le goudron de houille (Northcott and Jones 2001b; Benhabib *et al.* 2010), ils peuvent également être issus des différents processus de dégradation des HAP lors d'actions de dépollution (oxydation chimique, bio-remédiation) et lors des processus de l'atténuation naturelle. Leurs structures aromatiques leur confèrent une grande stabilité, ces CAP polaires ont de ce fait une persistance analogue aux HAP dans l'environnement. Les hétéroatomes sont associés aux molécules à travers les fonctions chimiques suivantes : alcools, thiols, acides carboxyliques, cétones, éthers, esters, aldéhydes, amines (Biache *et al.* 2008; Bandowe *et al.* 2011; Biache *et al.* 2011).

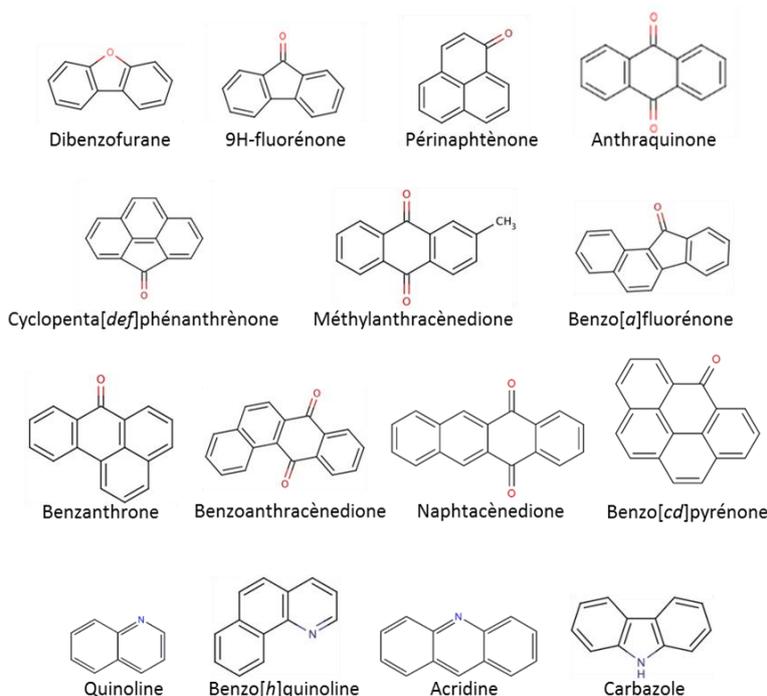


Figure 1-16 : Structures de composés aromatiques polycycliques oxygénés et azotés.

La substitution des atomes de carbone par des atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre entraîne une **augmentation de la polarité** de ces composés et de ce fait, des **valeurs de solubilité** en phase aqueuse (Lemière *et al.* 2008). Mais parce que peu étudiés, les informations sur les propriétés physico-chimiques de ces composés sont fragmentaires (Tableau 1-4). Il en découle que ces CAP polaires, malgré leur forte occurrence dans les systèmes aquatiques, ne sont pas listés comme contaminants prioritaires dans la législation. Pourtant, leur toxicité est fortement soupçonnée, voire confirmée pour certains CAP comme les fluoranthène-2,3- et -1,5-diones (Kazunga *et al.* 2001; Bandowe *et al.* 2011; Blum *et al.* 2011). Considérer ces CAP polaires lors des études environnementales est donc une nécessité pour la compréhension de la toxicité de la MOD dans les sites anthropisés.

Tableau 1-4 : Caractéristiques physico-chimiques de certains CAP oxygénés et azotés.

Composé	n° CAS	Nombre de cycles	Masse moléculaire (g/mol)	Solubilité ⁽¹⁾ dans l'eau à 25°C (mg/L)	log(K _{ow}) ⁽¹⁾
Dibenzofurane	132-64-9	3	168	3,1	4,12
9H-fluorenone	486-25-9	3	180	25,3	3,58
Périnaphténone	548-39-0	3	180	-	-
Anthraquinone	84-65-1	3	208	1,35	3,39
Cyclopenta[def]phénanthrone	5737-13-3	4	204	-	-
Méthylanthracène-9,10-dione	84-54-8	4	165	-	-
Benzo[a]fluorénone	116232-62-3	4	230	-	-
Benzanthrone	82-05-3	4	230	0,240	4,81
Benzoanthracènedione	2498-66-0	4	258	0,289	4,4
Naphtacène-5,12-dione	1090-13-7	4	258	-	-
Benzo[cd]pyrènone	3074-00-8	5	254	-	-
Quinoline	91-22-5	2	129	6110	2,03
Benzo[h]quinoline	230-27-3	3	179	5,080	3,43
Acridine	260-94-6	3	179	38,4	3,4
Carbazole	86-74-8	3	167	1,8	3,72

⁽¹⁾ Les valeurs de solubilité et log(K_{ow}) sont issues de la base de données web ChemID Plus Advanced.

2.3 Lixiviation de goudrons de houille

Une première étape fondamentale pour mieux comprendre les transferts des polluants organiques dans les sites contaminés par le goudron de houille est de travailler sur le terme source. Plusieurs études ont ainsi été menées sur des terres polluées par des goudrons de houille pour comprendre la part de MO qui se solubilise dans la phase aqueuse. Benhabib *et al.* (Benhabib *et al.* 2010) ont ainsi comparé des extraits au solvant organique de particules de goudron avec des extraits aqueux de ces mêmes particules à l'équilibre avec de l'eau. Ces auteurs ont mis en évidence la forte proportion de MOD polaires dans les extraits aqueux.

D'autres auteurs ont étudié les dynamiques de transfert en lien avec les équilibres de solubilisation des CAP lors de mises en contact eau/goudron (Lane and Loehr 1992; Lee *et al.* 1992; Mahjoub *et al.* 2000; Tiruta-Barna *et al.* 2006). Mahjoub *et al.* (2000) ont montré les dynamiques d'équilibre de quelques composés (naphtalène, phénanthrène, phénol) entre les phases organique (goudron) et aqueuse, qui atteignent des équilibres de solubilisation après plus d'une centaine d'heures de mise en contact. Néanmoins, ces études décrivent le comportement de certains composés choisis comme modèles mais ne décrivent que très peu la composition de la MOD issues de la lixiviation des goudrons.

Totsche *et al.* (2007) ont mis en place des lysimètres contenant des terres polluées par des goudrons de houille. Ils ont suivi sur plusieurs années les paramètres globaux des sols (pH, conductivité, teneur en COD...). Ils ont également mesuré l'évolution des teneurs en HAP

solubilisés dans les eaux de percolation. Cette étude descriptive conclut sur l'absence de corrélation entre les teneurs en HAP et en carbone organique dissous (COD) mais sans caractérisation fine de ce COD.

Ainsi, les différentes études réalisées en **laboratoire** sur les lixiviations de sols pollués aux goudrons de houille révèlent l'importance de la prise en compte des CAP polaires en plus des HAP. Pourtant, l'essentiel de ces travaux se focalisent principalement sur les 16 HAP réglementaires voire uniquement sur quelques composés de référence pour modéliser les cinétiques de solubilisation.

A l'opposé, les études réalisées sur le **terrain** (bien moins nombreuses) se limitent généralement à décrire l'évolution de paramètres globaux et des concentrations moyennes, mais n'abordent pas précisément la composition de la MOD et restent très générales.

3 Réactivité de la matière organique dissoute dans les sols en contexte d'atténuation naturelle

Même sans intervention humaine, la contamination présente dans un sol évolue avec le temps. En effet, la structure de la MO des sols dont découle la MOD change au cours du temps sous l'action de l'**atténuation naturelle** (Haeseler *et al.* 1999; Sarkar *et al.* 2005; Blum *et al.* 2011; Sun *et al.* 2012). Elle est définie, selon l'agence américaine de protection de l'environnement (US-EPA), comme l'ensemble des processus intervenant naturellement dans les sols et les eaux souterraines qui agissent sans intervention humaine sur la réduction de la masse, toxicité, mobilité, volume ou concentration des contaminants dans ces milieux (US-EPA 1999).

3.1 L'atténuation naturelle - définition

L'atténuation naturelle est l'ensemble des processus biotiques et abiotiques responsables de la diminution des contaminations dans un environnement pollué. Cinq mécanismes d'atténuation naturelle sont recensés par l'US-EPA (Figure 1-17) :

- La **biodégradation**, au cours de laquelle les micro-organismes dégradent par digestion les contaminants en plus petites entités. Celle-ci est accompagnée par la génération d'eau et de gaz carbonique (minéralisation) ;
- La **sorption** des contaminants sur les matériaux du sol. Ce processus est non destructif, mais favorise la rétention des contaminations dans les sols, empêchant celles-ci de se transférer dans les couches plus profondes ou d'être entraînées par les eaux de percolation ;
- La **dilution** de la contamination dans les eaux souterraines ;
- L'**évaporation** des contaminants volatils, comme les gazolines ou les solvants industriels, qui favorise la diminution des concentrations. Les composés évaporés sont susceptibles d'être dégradés par photo-réaction ;
- Les **réactions chimiques** avec des substances présentes dans le sol, pouvant modifier la structure des contaminants et faire évoluer (diminuer/augmenter) les risques liés à ces composés.

Un rapport public publié par le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM, France) complète cette définition en ajoutant le mécanisme de **dispersion** (convective, mécanique, moléculaire), par lequel une particule change de vitesse et de direction sous l'action des mouvements de la nappe et l'hétérogénéité de l'aquifère (Saada *et al.* 2004).

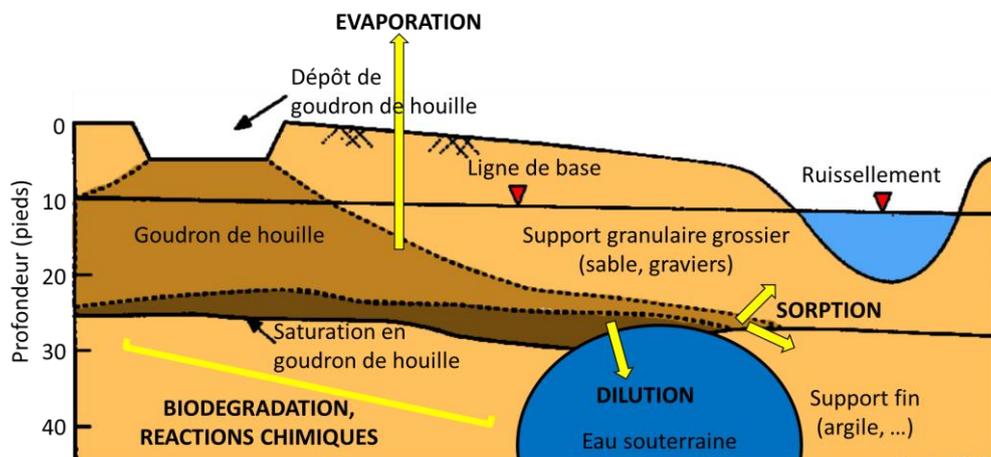


Figure 1-17 : Les mécanismes d'atténuation naturelle recensés par l'US-EPA.

Plusieurs études ont comparé l'efficacité de l'atténuation naturelle avec celle de traitements de bio-remédiation ou bio-stimulation par stimulation de la biomasse microbienne. La plupart d'entre elles n'ont mis en évidence aucune différence sur le long terme entre ces techniques (Sanchez *et al.* 2000; Margesin and Schinner 2001; Duncan *et al.* 2003; Sarkar *et al.* 2005), bien qu'une réponse plus rapide ait été observée dans le cas des bio-stimulations. Néanmoins, l'atténuation naturelle est une technique de remédiation dont la réponse dépend du milieu étudié (Sarkar *et al.* 2005) et de plus amples investigations sont nécessaires pour comprendre les mécanismes et leur efficacité en fonction du site à décontaminer. Le recul sur ce procédé majeur, dont le coût est faible mais qui est chronophage (plusieurs décennies), est encore faible pour les sites industrialisés à forte contamination anthropique : manque de données, de sites étudiés sur le long terme... Il est toutefois nécessaire de bien comprendre l'impact de l'atténuation naturelle dans ce type de milieux pour comprendre le devenir des pollutions.

3.2 Processus biotiques

Parmi les différents mécanismes qui interviennent au cours de l'atténuation naturelle dans les sols, les processus biotiques sont très fréquemment considérés et donc étudiés (Zsolnay and Steindl 1991; Cerniglia 1992; Juhasz and Naidu 2000; Margesin and Schinner 2001; Fontaine *et al.* 2003; Kalbitz *et al.* 2003a; Marschner and Kalbitz 2003; Christensen *et al.* 2005; Fontaine and Barot 2005; Johnsen *et al.* 2005; Sarkar *et al.* 2005; Cheng *et al.* 2006; Iqbal *et al.* 2007; Yi and Crowley 2007; Biache *et al.* 2013). Ces études sur la biodégradation ont montré qu'une large communauté de micro-organismes présents dans les sols favorise la décomposition des MO et des contaminants associés. Elle est formée de bactéries, de champignons, de protistes (groupe hétérogène d'eucaryotes) et d'invertébrés (Swift *et al.* 1979). Les micro-organismes peuvent transformer les contaminants organiques en d'autres composés (métabolisation), ou bien les dégrader en CO₂ (minéralisation) tout en produisant de l'eau (Neilson and Allard 2007). Leur capacité à métaboliser les polluants (*e.g.* les HAP) fait qu'ils sont souvent considérés comme principal mécanisme de dégradation dans les sols (Cerniglia 1992; Pathak *et al.* 2009).

Les **bactéries** constituent l'une des principales populations de micro-organismes responsables de la biodégradation de la MO dans les sols. Elle se déroule en plusieurs étapes (Figure 1-18). La première, appelée dioxygénase, consiste en l'addition d'atomes d'oxygène pour former des diols. Les diols subissent ensuite différents mécanismes de transformation jusqu'à devenir des aldéhydes et cétones. Ces composés formés participent au cycle métabolique des bactéries (cycle de Krebs) (Cerniglia 1992). Néanmoins, très peu de bactéries sont susceptibles de se développer (et donc de dégrader) dans une terre contenant de nombreux contaminants organiques lourds tels que les HAP de haut poids moléculaire (supérieurs à 5 cycles aromatiques). Une raison possible est la forte rétention de ces composés sur les phases du sol, limitant de ce fait leur disponibilité envers les cellules bactériennes qui n'arrivent pas à les métaboliser (Johnsen *et al.* 2005). Dans les sites d'anciennes cokeries et usines à gaz pollués par des goudrons de houille, elles ont donc un rôle limité.

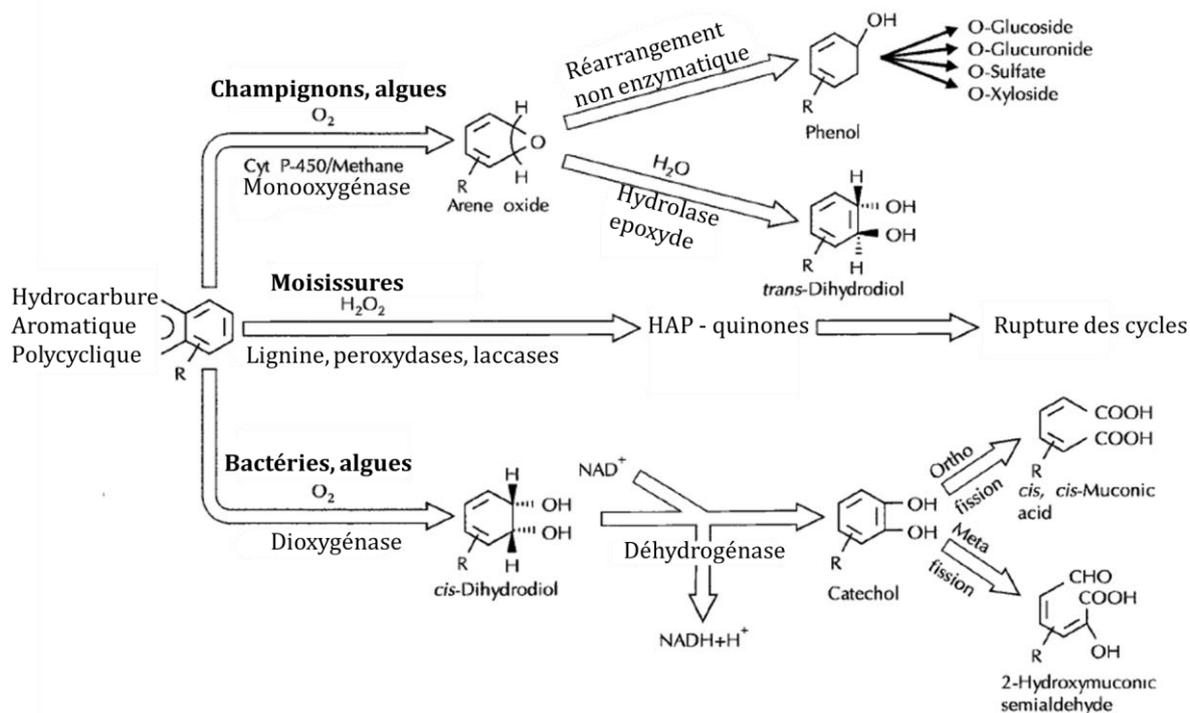


Figure 1-18 : Premières étapes de l'oxydation microbienne des HAP (Cerniglia 1992).

Comme les bactéries, les **champignons** sont capables de métaboliser les contaminants organiques du sol (Figure 1-18). Cette biodégradation permet de réduire des composés aromatiques en produits phénoliques, susceptibles de servir de substrats dans le cadre d'autres réactions de sulfatation, méthylation ou encore de conjugaison avec un glucose, xylose, ou acide glucuronique (Cerniglia 1992). Cette biodégradation par les champignons intervient pour des **composés légers**. Dans le cadre d'une contamination aux HAP, elle a lieu pour les produits de faible poids moléculaire (jusqu'à 4 cycles aromatiques) (Winqvist *et al.* 2014).

Il existe toutefois certains champignons, dit **lignolytiques**, qui ont la capacité de produire des enzymes intervenant dans l'oxydation de la lignine (structure complexe à caractère fortement aromatique présent notamment dans le bois) (Cerniglia 1992). Ces enzymes sont susceptibles d'oxyder la matière organique du sol. Certains HAP, regroupés en assemblages macromoléculaires, sont susceptibles d'être dégradés de cette façon ; ils sont métabolisés en quinones et acides aromatiques.

Ainsi, l'ensemble de ces processus de biodégradation de la MO anthropique, si la minéralisation n'est pas totale, entraîne la formation de composés principalement polaires (cétones, quinones, acides, alcools...). Ces composés organiques ont une solubilité accrue par rapport aux molécules initiales, favorisant leur transfert dans les compartiments aquatiques.

Néanmoins, au cours du temps, l'abondance, la diversité et l'activité des micro-organismes dans les sols fortement anthropisés évoluent. Dans une première étape, les micro-organismes adaptés pour dégrader les contaminants bio-disponibles et en concentration importante seront privilégiés. Progressivement, les teneurs de ces contaminants diminuent jusqu'à atteindre un seuil lié à la prédominance de composés moins disponibles et/ou moins facilement dégradables. Cette évolution est généralement nommée « **vieillesse** » de la contamination (Figure 3.3). C'est pourquoi certains composés organiques tels que les HAP, peu biodégradés en raison de leur faible chemo/bio-disponibilité, persistent dans les sols sur des échelles de temps nettement supérieures à celles d'autres composés plus disponibles et donc plus facilement dégradés (Oudot 2000).

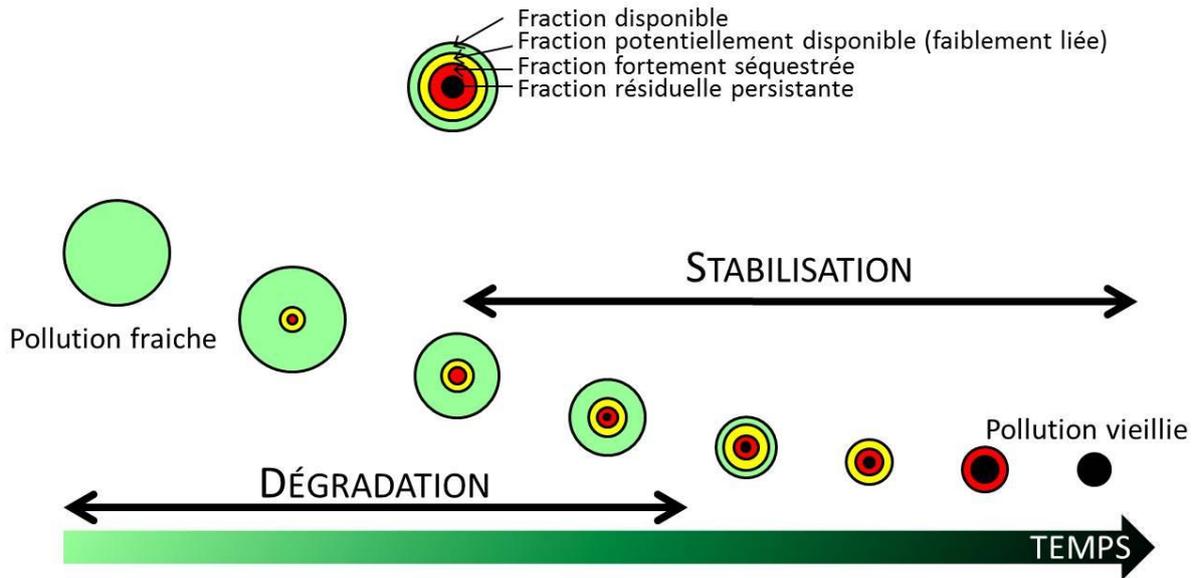


Figure 1-19 : Représentation schématique de l'évolution de la disponibilité de la MO au cours du temps, d'après Naidu (2014).

Pour illustrer la diminution de la disponibilité des contaminants au cours du temps, des expériences ont été réalisées en dopant des terres avec des HAP et en les laissant « vieillir » sur des durées variables (jusqu'à 525 jours). Ces travaux ont montré une diminution de l'extractibilité des HAP introduits (au butanol) et donc de la disponibilité de ces composés au cours du temps (Northcott and Jones 2001a). En parallèle, une augmentation de la concentration des HAP dans la MO après saponification a révélé une diffusion progressive des HAP dans matrices organiques du sol.

L'évolution temporelle des sols contaminés entraîne ainsi une diminution de la biodégradation, et donc de la production potentielle de MOD.

3.3 Processus abiotiques

Suivant les propriétés physico-chimiques du sol considéré, une partie de la MO peut voir ses propriétés modifiées par le biais de processus d'oxydation ou d'interactions (rétention, catalyse) avec les surfaces organiques et minérales et par conséquent impacter la nature et la quantité de MOD.

Parmi ces caractéristiques des sols, on peut citer le pH du sol, la salinité, la teneur en carbone organique, la porosité, la température, ou encore le potentiel hydrique des sols. Tous ces paramètres ont potentiellement une influence sur la rétention et/ou le transfert des MOD dans le milieu. Néanmoins, il est très difficile de contrôler simultanément chacun de ces paramètres en laboratoire, et la plupart des études ne cible qu'un ou quelques-uns de ces paramètres conjointement (Totsche *et al.* 2007).

Pan *et al.* (2008) ont exploré différentes conditions de **pH** et **salinité** dans le but de comprendre les interactions entre contaminants et MOD en lien avec la conformation de cette dernière. Ils suggèrent que le facteur déterminant influençant ces interactions est la formation de régions hydrophobes lors de la mise en place de la conformation de la MOD, contrôlée par le potentiel zêta de la solution (pH et salinité). Néanmoins, l'influence de la force ionique sur les interactions entre la MOD et les contaminants organiques est discutée au sein de la communauté scientifique. Ainsi, aussi bien des interactions positives favorisant les réactions MOD-contaminant (Lassen and Carlsen 1997; Jones and Tiller 1999) que négatives retardant ces réactions (Carter and Suffet 1982; Marschner *et al.* 2005) ont été exposées.

L'évolution de ces paramètres physico-chimiques au cours du temps ont une forte incidence sur la solubilisation des contaminations des friches industrielles polluées au goudron de houille. La distribution entre les contaminants présents dans la phase liquide non aqueuse (NAPL – goudron) et la phase aqueuse est gouvernée par la **diffusion des solutés** à l'interface des deux phases. Le taux de transfert global est contrôlé par le taux de diffusion le plus lent (Luthy *et al.* 1994). Or cette dissolution évolue au cours du vieillissement de la pollution : le taux de transfert des contaminants (*e.g.* le naphthalène) décroît, et **un film se développe à l'interface** entre la phase aqueuse et la NAPL après plusieurs heures de contact (Luthy *et al.* 1993; Mahjoub *et al.* 2000). Ce film interfacial entraîne une **résistance au transfert** des contaminants. En contexte d'atténuation naturelle d'un site anthropisé, l'évolution du sol au cours du temps influe donc fortement sur la solubilisation de la contamination, et donc sur sa percolation vers les eaux souterraines. Dans un site anthropisé âgé, le transfert de la MOD vers la phase aqueuse sera donc plus faible que dans un site récent où ces interfaces entre phases ne se sont pas encore développées complètement.

3.3.1 Phénomènes de sorption : diminution des concentrations de MOD

Les processus d'adsorption sont définis par la capacité des matériaux pulvérulents ou poreux à fixer sur leur surface des molécules ou des ions (MO, métaux, gaz...) en phase gazeuse ou liquide (Grim 1968; Theng 1974). L'adsorption se produit à l'interface des deux milieux de natures différentes. Deux formes d'adsorption se distinguent : la physisorption due à des forces de nature physique, et la chimisorption résultant de réactions chimiques. Ce sont des processus réversibles qui dépendent de :

- la **surface spécifique** du matériau support. Certains solides (*e.g.* argiles) possèdent des surfaces spécifiques élevées dont la capacité de sorption dépend du milieu (pH, nature des ions...);
- la **nature de la liaison adsorbat-adsorbant**, en lien avec l'énergie libre d'interaction entre les sites d'adsorption et la région de la molécule en contact avec la surface. Les forces attractives responsables de l'adsorption sont de type Van der Waals et des forces électrostatiques principalement ;
- le **temps de contact** entre le matériau adsorbant et les solutés.

D'autres processus de sorption, comme l'absorption (rétention d'un composé sur un matériau par transformation chimique) et l'échange d'ions (substitution d'un ion par un autre de même charge), interviennent dans les interactions entre les MO et les matériaux constitutifs du sol. Les mécanismes induits dans ces processus de sorption sont dépendants de la température, du pH et de la concentration des espèces (Gu *et al.* 1994; Gu *et al.* 1995; Jones and Tiller 1999; Kalbitz *et al.* 2000b; Fang *et al.* 2012).

Dans les milieux contaminés, la rétention des produits organiques incluant des contaminants implique une diminution de leur disponibilité (biologique et chimique) entraînant leur accumulation dans les sols, mais également une diminution de leur concentration dans les eaux. Toutefois, les processus de sorption sont partiellement réversibles et les molécules sorbées sont susceptibles d'être remobilisées et réintroduites dans les compartiments aquatiques lors de modifications des conditions physico-chimiques de l'environnement.

3.3.2 Oxydation abiotique de la MO anthropique

Des études ont montré qu'au cours du vieillissement d'un sol, des processus d'oxydation pouvaient affecter des composés organiques en faisant intervenir des atomes d'oxygène singulet (Zepp *et al.* 1978; Haag and Hoigne 1986). Ces derniers, présents dans l'air et dans l'eau, peuvent

être générés au cours de processus photo-chimiques ou en présence de substances oxydantes comme les peroxydes. Les produits organiques oxydés ainsi formés réagissent entre eux ou avec les éléments du sol (minéraux, eaux de percolation...). Contrairement aux processus biotiques qui ciblent préférentiellement les produits de faible poids moléculaire (*e.g.* les HAP), l'oxydation abiotique n'est pas sélective et s'applique à l'ensemble des molécules chemo-disponibles, (Johnsen *et al.* 2005; Winqvist *et al.* 2014). De plus, la biodégradation, contrairement à l'oxydation abiotique, n'intervient qu'en présence de populations biologiques qui sont impactées par la toxicité de la contamination. L'oxydation abiotique, indépendante de la taille des molécules et de leur toxicité, tient donc un rôle crucial dans l'atténuation naturelle des pollutions.

L'oxydation abiotique intervient principalement à **la surface de la MO** (Boehm 1994; Lehmann *et al.* 2005), aux interfaces entre la MO et les milieux oxydants (eau, air). Elle induit la formation de composés carboxyliques, phénoliques, hydroxyles, carbonyles ou encore de quinones à partir de molécules apolaires ou peu polaires (Lau *et al.* 1986; Quantin *et al.* 2005). L'apparition de ces groupements fonctionnels **augmente la polarité** du composé et donc sa **solubilité** en phase aqueuse et ainsi sa bio-disponibilité (Brown *et al.* 2003).

De plus, l'oxydation abiotique de la MO peut conduire à l'apparition de **charges négatives à sa surface** (Glaser *et al.* 2002; Liang *et al.* 2006). Celles-ci favorisent la rétention de cations par interactions électriques (Cheng *et al.* 2006). En solution aqueuse, les MOD issues de l'oxydation sont donc susceptibles d'interagir avec des composés chargés positivement comme des éléments traces métalliques ou des éléments salins (Na^+ , K^+). Il a ainsi été observé une diminution de la solubilité de composés organiques en présence de concentrations salines très importantes. Celle-ci est due à une réduction de la densité de surface de charge et à une modification de la conformation des composés. Ces transformations peuvent entraîner la floculation d'amas moléculaires et la sorption de MOD sur les surfaces électronégatives des particules organiques du sol grâce à la formation de ponts cationiques (Greenland 1971; McDowell and Wood 1984; Tipping and Woof 1991; Kalbitz *et al.* 2000b).

L'oxydation de composés persistants dans les sols (*e.g.* HAP) peut également conduire à des processus de polymérisation (Whelan and Sims 1992; Ghislain *et al.* 2010). L'apport de groupements fonctionnels au cours de l'oxydation favorise les interactions des MO entre elles ou avec les minéraux du sol (catalyse), conduisant à une condensation des composés (Whelan and Sims 1992; Kalbitz *et al.* 2000a).

4 Objectifs de thèse

Cette synthèse bibliographique met l'accent sur la distinction entre les sites naturels, contenant une MOD issue de la biomasse (acides aminés, lignine, substances humiques...), et les sites anthropisés, avec une MOD d'origine mixte (naturelle et anthropique). Les friches contaminées aux goudrons de houille (anciennes cokeries et usines à gaz), qui font l'objet de ces travaux de thèse, offrent l'opportunité d'étudier des environnements dont la quantité de MO d'origine récente naturelle dans les sols est négligeable, permettant de se concentrer sur les MO directement héritées de l'activité industrielle. Dans ces sites particuliers, la MOD résultant de la solubilisation des contaminations est composée de produits et sous-produits de transformation du charbon, et notamment de composés aromatiques polycycliques (CAP). Alors que les propriétés des HAP (physico-chimiques et toxicologiques) sont bien connues (inscription de ces composés dans de nombreuses normes environnementales), celles des CAP polaires sont bien moins définies malgré leur présence récurrente dans ce type de milieux. En outre, les friches industrielles sont parfois abandonnées durant des périodes de temps longues (plusieurs décennies), entraînant des changements au sein de la MO (et de la MOD qui en découle) sous l'effet de l'atténuation naturelle. Celle-ci, caractérisée par des processus biotiques et abiotiques, modifie les équilibres physico-chimiques et influe sur les transferts de la MO (terre et eau)... Comprendre son impact sur la MOD en contexte de sites industriels représente un enjeu majeur dans l'étude du devenir de ces friches.

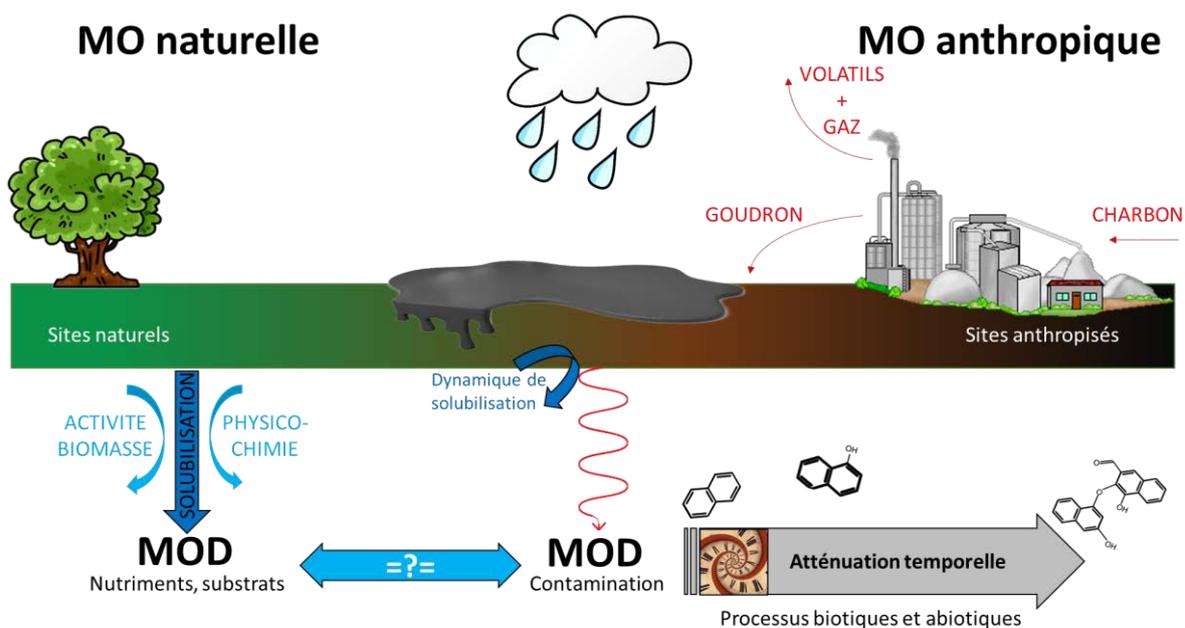


Figure 1-20 : Origine et devenir des MOD anthropiques.

Les MOD d'origine naturelle ont été très étudiées au cours des dernières décennies. La quantité d'informations concernant les MOD d'origine naturelle est de ce fait conséquente, et un savoir-faire analytique a été développé tout au long de leur étude. Par opposition, les MOD d'origine anthropique, et notamment celles issues de sites fortement contaminés (*i.e.* friches industrielles d'anciennes cokeries et usines à gaz), sont peu connues. Leur étude se focalise essentiellement sur la concentration en COD, ou encore sur les teneurs des 16 HAP listés par l'US-EPA. Une méthodologie doit donc être mise au point pour l'analyse de cette MOD anthropique spécifique dont la composition est très probablement différente de celle traditionnellement rencontrée dans les eaux naturelles (rivières, lacs, mers).

Par ailleurs, cette MOD anthropique découle de la MO des sols qui subit de nombreux phénomènes abiotiques et biologiques au cours de l'atténuation naturelle. Ils sont responsables de la transformation au cours du temps de la MO des sols et par conséquent de la quantité et qualité des MOD qui en découlent. La variation des processus impliqués a en effet une incidence considérable sur les équilibres de solubilisation. Ainsi, pour décrire les réactions de solubilisation impliquées dans les sols, Kemmitt *et al.* (Kemmitt *et al.* 2008) ont avancé l'**hypothèse de la « Regulatory Gate »**. Elle consiste à dire que les processus de minéralisation des MO contenues dans les sols se déroulent en deux étapes distinctes mettant en action des **processus abiotiques et biologiques**. Dans un premier temps, selon cette hypothèse, des processus abiotiques modifient la structure de la MO réfractaire du sol, la rendant biodisponible. Plusieurs processus abiotiques sont suggérés : oxydation chimique, hydrolyse, diffusion depuis des pores inaccessibles, désorption de la phase solide. Intervient ensuite une seconde étape au cours de laquelle les MO rendues disponibles sont solubilisées sous l'action de la biomasse (Figure 1-21).

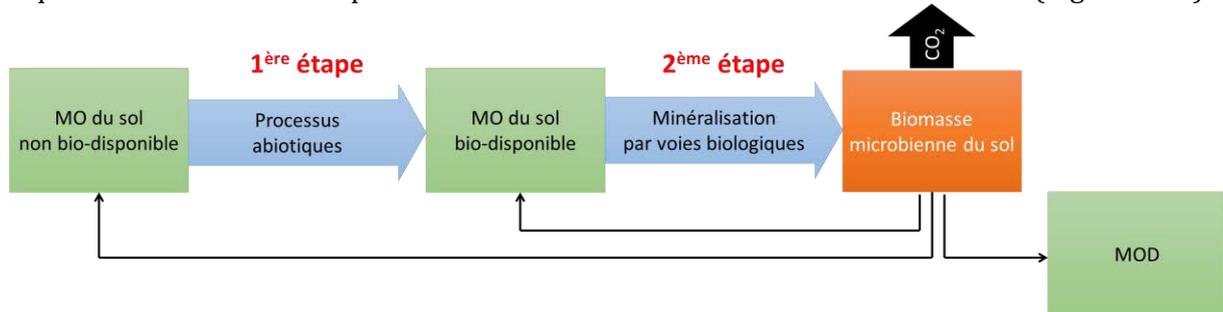


Figure 1-21 : Diagramme schématisant la Regulatory Gate Hypothesis, d'après Kemmitt *et al.* (2008).

Néanmoins, cette hypothèse alliant phénomènes abiotiques et biologiques, sans que l'un soit prédominant sur les autres, est débattue. Kuzyakov *et al.* (2009) réfutent cette théorie en insistant sur l'importance du rôle de la biomasse, en particulier des exoenzymes, dans la décomposition de la MO du sol. C'est pourquoi leurs auteurs insistent bien sur la notion d'« hypothèse » qui reste encore à confirmer (Brookes *et al.* 2009).

Cette hypothèse, vrai ou non, souligne que l'évolution de la MO et par conséquent de la MOD dans un sol, et notamment dans un sol anthropisé, résulte d'un équilibre fragile entre des processus biotiques et abiotiques. C'est pourquoi il a été décidé de réaliser dans un premier temps des travaux de recherche sur des systèmes *in situ* (terres issues de sites industriels, eaux prélevées sur les sites) pour clairement identifier les grandes caractéristiques des produits solides et dissous (Chapitre 3) sans perturber cet équilibre. De cet inventaire découlera ensuite des expérimentations ciblant de façon plus spécifique les propriétés de la MOD (Chapitre 4) et/ou des réponses à des stimulations forcées (Chapitre 5 et 6).

5 Références bibliographiques du Chapitre 1

- Accardi-Dey A, Gschwend PM (2002), Assessing the combined roles of natural organic matter and black carbon as sorbents in sediments. *Environmental Science & Technology*, 36, 1, 21-29.
- Amon RMW, Benner R (1994), Rapid-cycling of high-molecular-weight dissolved organic-matter in the ocean. *Nature*, 369, 6481, 549-552.
- Antizar-Ladislao B, Lopez-Real J, Beck AJ (2005), Laboratory studies of the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soil by in-vessel composting. *Waste Management*, 25, 3, 281-289.
- Baham J, Sposito G (1994), Adsorption of dissolved organic-carbon extracted from sewage-sludge on montmorillonite and kaolinite in the presence of metal-ions. *J Environ Qual*, 23, 1, 147-153.
- Bandowe BAM, Sobocka J, Wilcke W (2011), Oxygen-containing polycyclic aromatic hydrocarbons (OPAHs) in urban soils of Bratislava, Slovakia: Patterns, relation to PAHs and vertical distribution. *Environmental Pollution*, 159, 2, 539-549.
- Bedsworth WW, Sedlak DL (2001), Determination of metal complexes of ethylenediaminetetraacetate in the presence of organic matter by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 905, 1-2, 157-162.
- Benhabib K, Faure P, Sardin M, Simonnot MO (2010), Characteristics of a solid coal tar sampled from a contaminated soil and of the organics transferred into water. *Fuel*, 89, 2, 352-359.
- Benner R, Biddanda B (1998), Photochemical transformations of surface and deep marine dissolved organic matter: Effects on bacterial growth. *Limnology and Oceanography*, 43, 6, 1373-1378.
- Biache C, Faure P, Mansuy-Huault L, Cébron A, Beguiristain T, Leyval C (2013), Biodegradation of the organic matter in a coking plant soil and its main constituents. *Organic Geochemistry*, 56, 0, 10-18.
- Biache C, Ghislain T, Faure P, Mansuy-Huault L (2011), Low temperature oxidation of a coking plant soil organic matter and its major constituents: An experimental approach to simulate a long term evolution. *Journal of Hazardous Materials*, 188, 1-3, 221-230.
- Biache C, Mansuy-Huault L, Faure P, Munier-Lamy C, Leyval C (2008), Effects of thermal desorption on the composition of two coking plant soils: Impact on solvent extractable organic compounds and metal bioavailability. *Environmental Pollution*, 156, 3, 671-677.
- Bispo A, Jourdain MJ, Jauzein M (1999), Toxicity and genotoxicity of industrial soils polluted by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Organic Geochemistry*, 30, 8B, 947-952.
- Blum P, Sagner A, Tiehm A, Martus P, Wendel T, Grathwohl P (2011), Importance of heterocyclic aromatic compounds in monitored natural attenuation for coal tar contaminated aquifers: A review. *Journal of Contaminant Hydrology*, 126, 3-4, 181-194.
- Boehm HP (1994), Some aspects of the surface-chemistry of carbon-blacks and other carbons. *Carbon*, 32, 5, 759-769.
- Boehm PD, Island UoR (1973). Solubilization of hydrocarbons by dissolved organic matter in sea water. 184. University of Rhode Island.
- Brookes PC, Kemmitt SJ, Addiscott TM, Bird N (2009), Comments on the paper by Kemmitt et al. (2008) 'Mineralization of native soil organic matter is not regulated by the size, activity or composition of the soil microbial biomass - A new perspective' *Soil Biology & Biochemistry* 40, 61-73 : The biology of the Regulatory Gate Reply. *Soil Biol Biochem*, 41, 2, 440-443.
- Brown GS, Barton LL, Thomson BM (2003), Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons. *Waste Management*, 23, 8, 737-740.
- Buczynska AJ, Geypens B, Van Grieken R, De Wael K (2013), Stable carbon isotopic ratio measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons as a tool for source identification and apportionment-A review of analytical methodologies. *Talanta*, 105, 435-450.

- Buffle J (2006), The key role of environmental colloids/nanoparticles for the sustainability of life. *Environ Chem*, 3, 3, 155-158.
- Buffle J, Chalmers RA (1988). Complexation reactions in aquatic systems an analytical approach. E. Horwood Halsted Press, Chichester, West Sussex, England New York, 692 p. (Ellis Horwood series in analytical chemistry).
- Burdon J (2001), Are the traditional concepts of the structures of humic substances realistic? *Soil Science*, 166, 11, 752-769.
- Cârstea EM, Ghervase L, Pavelescu G, Iojă CI (2012), Correlation of dissolved organic matter fluorescence and several metals concentration in a freshwater system. *Procedia Environmental Sciences*, 14, 0, 41-48.
- Carter CW, Suffet IH (1982), Binding of DDT to dissolved humic materials. *Environmental Science & Technology*, 16, 11, 735-740.
- Cerniglia C (1992), Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Biodegradation*, 3, 2-3, 351-368.
- Chantigny MH (2003), Dissolved and water-extractable organic matter in soils: a review on the influence of land use and management practices. *Geoderma*, 113, 3-4, 357-380.
- Chefetz B, Salloum MJ, Deshmukh A, Hatcher PG (2000), Pyrene sorption by natural organic matter. *Abstr Pap Am Chem Soc*, 220, U324-U324.
- Cheng CH, Lehmann J, Thies JE, Burton SD, Engelhard MH (2006), Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. *Organic Geochemistry*, 37, 11, 1477-1488.
- Chin YP, Aiken GR, Danielsen KM (1997), Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances: The role of molecular weight and aromaticity. *Environmental Science & Technology*, 31, 6, 1630-1635.
- Christensen JH, Hansen AB, Karlson U, Mortensen J, Andersen O (2005), Multivariate statistical methods for evaluating biodegradation of mineral oil. *Journal of Chromatography A*, 1090, 1-2, 133-145.
- Clark JM, Heinemeyer A, Martin P, Bottrell SH (2011), Processes controlling DOC in pore water during simulated drought cycles in six different UK peats. *Biogeochemistry*, 109, 1-3, 253-270.
- Colin F (2000). Pollution localisée des sols et sous-sols par les hydrocarbures et par les solvants chlorés (rapport de l'Académie des sciences N°44).
- Conte P, Piccolo A (1999), Conformational arrangement of dissolved humic substances. Influence of solution composition on association of humic molecules. *Environmental Science & Technology*, 33, 10, 1682-1690.
- Croue JP, Benedetti MF, Violleau D, Leenheer JA (2003), Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from the South Platte River: Evidence for the presence of nitrogenous binding site. *Environmental Science & Technology*, 37, 2, 328-336.
- Cuss CW, Guéguen C, Hill E, Dillon PJ (2010), Spatio-temporal variation in the characteristics of dissolved organic matter in the streams of boreal forests: Impacts on modelled copper speciation. *Chemosphere*, 80, 7, 764-770.
- de Haan FAM, Keizer G, Lexmond TM (1993). *Studiemateriaal bij het onderwijselement J100-211: DB2 bodemverontreiniging*. Landbouwniversiteit.
- Degrémont (2005). *Mémento technique de l'eau*, 10ème édition. Edition Lavoisier. 1718 p.
- DePalma SGS, Ray Arnold W, McGeer JC, George Dixon D, Scott Smith D (2011), Effects of dissolved organic matter and reduced sulphur on copper bioavailability in coastal marine environments. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74, 3, 230-237.
- Dignac M-F (1998). *Caractérisation chimique de la matière organique au cours du traitement des eaux usées par boues activées*, Université Pierre et Marie Curie, Grenoble.
- Duncan K *et al.* (2003), Multi-species ecotoxicity assessment of petroleum-contaminated soil. *Soil Sediment Contam*, 12, 2, 181-206.
- Eom IC, Rast C, Veber AM, Vasseur P (2007), Ecotoxicity of a polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 67, 2, 190-205.

- Fang LP, Borggaard OK, Christensen JH, Holm PE, Hansen HCB (2012), Adsorption of mono- and di-butyltin by a wheat charcoal: pH effects and modeling. *Chemosphere*, 89, 7, 863-868.
- Faure P, Mansuy-Huault L, Su X (2007), Alkanes and hopanes for pollution source apportionment in coking plant soils. *Environmental Chemistry Letters*, 5, 1, 41-46.
- Filella M (2009), Freshwaters: which NOM matters? *Environmental Chemistry Letters*, 7, 1, 21-35.
- Fontaine S, Barot S (2005), Size and functional diversity of microbe populations control plant persistence and long-term soil carbon accumulation. *Ecol Lett*, 8, 10, 1075-1087.
- Fontaine S, Mariotti A, Abbadie L (2003), The priming effect of organic matter: a question of microbial competition? *Soil Biology and Biochemistry*, 35, 6, 837-843.
- Garcia R, Diaz-Somoano M, Calvo M, Lopez-Anton MA, Suarez S, Ruiz IS, Martinez-Tarazona MR (2012), Impact of a semi-industrial coke processing plant in the surrounding surface soil. Part II: PAH content. *Fuel Process Technol*, 104, 245-252.
- García R, Díaz-Somoano M, Calvo M, López-Antón MA, Suárez S, Suárez Ruiz I, Martínez-Tarazona MR (2012), Impact of a semi-industrial coke processing plant in the surrounding surface soil. Part II: PAH content. *Fuel Process Technol*, 104, 245-252.
- Ghislain T, Faure P, Biache C, Michels R (2010), Low-temperature, mineral-catalyzed air oxidation: a possible new pathway for PAH stabilization in sediments and soils. *Environmental Science & Technology*, 44, 22, 8547-8552.
- Glaser B, Lehmann J, Zech W (2002), Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal - a review. *Biology and Fertility of Soils*, 35, 4, 219-230.
- Greenland DJ (1971), Interactions between humic and fulvic acids and clays. *Soil Science*, 111, 34-41.
- Grim RE (1968). *Clay mineralogy*. McGraw-Hill, 596 p.
- Gu BH, Schmitt J, Chen Z, Liang LY, McCarthy JF (1995), Adsorption and desorption of different organic-matter fractions on iron-oxide. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 59, 2, 219-229.
- Gu BH, Schmitt J, Chen ZH, Liang LY, McCarthy JF (1994), Adsorption and desorption of natural organic matter on iron-oxide mechanisms and models. *Environmental Science & Technology*, 28, 1, 38-46.
- Guggenberger G, Glaser B, Zech W (1994), Heavy-metal binding by hydrophobic and hydrophilic dissolved organic-carbon fractions in a spodosol-a and spodosol-b-horizon. *Water Air Soil Pollut*, 72, 1-4, 111-127.
- Haag WR, Hoigne J (1986), Singlet oxygen in surface waters. *Environmental Science and Technology*, Part III. Photochemical formation and steady state concentrations in various types of waters., 341-348.
- Haeseler F, Blanchet D, Druelle V, Werner P, Vandecasteele J-P (1999), Analytical characterization of contaminated soils from former manufactured gas plants. *Environmental Science & Technology*, 33, 6, 825-830.
- Han S, Gill GA, Lehman RD, Choe K-Y (2006), Complexation of mercury by dissolved organic matter in surface waters of Galveston Bay, Texas. *Marine Chemistry*, 98, 2-4, 156-166.
- Helena B, Pardo R, Vega M, Barrado E, Fernandez JM, Fernandez L (2000), Temporal evolution of groundwater composition in an alluvial aquifer (Pisuerga River, Spain) by principal component analysis. *Water Research*, 34, 3, 807-816.
- Hennebert P, Avellan A, Yan J, Aguerre-Chariol O (2013), Experimental evidence of colloids and nanoparticles presence from 25 waste leachates. *Waste Management*, 33, 9, 1870-1881.
- Hernandez-Soriano MC, Pena A, Mingorance MD (2013), Soluble metal pool as affected by soil addition with organic inputs. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 32, 5, 1027-1032.
- Hur J, Hwang SJ, Shin JK (2008), Using synchronous fluorescence technique as a water quality monitoring tool for an urban river. *Water, Air and Soil Pollution*, 191, 1-4, 231-243.
- Iqbal J, Metosh-Dickey C, Portier R (2007), Temperature effects on bioremediation of PAHs and PCP contaminated south Louisiana soils: A laboratory mesocosm study. *Journal of Soils and Sediments*, 7, 3, 153-158.

- Jardine PM, McCarthy JF, Weber NL (1989), Mechanisms of Dissolved Organic Carbon Adsorption on Soil. *Soil Sci Soc Am J*, 53, 5, 1378-1385.
- Jeanneau L, Faure P, Jarde E (2007), Influence of natural organic matter on the solid-phase extraction of organic micropollutants - Application to the water-extract from highly contaminated river sediment. *Journal of Chromatography A*, 1173, 1-2, 1-9.
- Johnsen AR, Wick LY, Harms H (2005), Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environmental Pollution*, 133, 1, 71-84.
- Jones KD, Tiller CL (1999), Effect of solution chemistry on the extent of binding of phenanthrene by a soil humic acid: A comparison of dissolved and clay bound humic. *Environmental Science & Technology*, 33, 4, 580-587.
- Juhasz AL, Naidu R (2000), Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo a pyrene. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 45, 1-2, 57-88.
- Jung A-V (2004). Interaction de la matière organique avec les micropolluants anthropiques et devenir lors de la coagulation, Université de Lorraine, Nancy, 427 p.
- Kalbitz K, Geyer S, Geyer W (2000a), A comparative characterization of dissolved organic matter by means of original aqueous samples and isolated humic substances. *Chemosphere*, 40, 12, 1305-1312.
- Kalbitz K, Schmerwitz J, Schwesig D, Matzner E (2003a), Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties. *Geoderma*, 113, 3-4, 273-291.
- Kalbitz K *et al.* (2003b), Changes in properties of soil-derived dissolved organic matter induced by biodegradation. *Soil Biology and Biochemistry*, 35, 8, 1129-1142.
- Kalbitz K, Solinger S, Park JH, Michalzik B, Matzner E (2000b), Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review. *Soil Science*, 165, 4, 277-304.
- Kazunga C, Aitken MD, Gold A, Sangaiah R (2001), Fluoranthene-2,3-and-1,5-diones are novel products from the bacterial transformation of fluoranthene. *Environmental Science & Technology*, 35, 5, 917-922.
- Keith L, Telliard W (1979), ES&T Special Report: Priority pollutants: I-a perspective view. *Environmental Science & Technology*, 13, 4, 416-423.
- Kemmitt SJ *et al.* (2008), Mineralization of native soil organic matter is not regulated by the size, activity or composition of the soil microbial biomass - a new perspective. *Soil Biol Biochem*, 40, 1, 61-73.
- Killops S, Killops V (2005). Introduction to organic geochemistry, 2nd edition. Blackwell publishing, Oxford, 408 p.
- Kracht O (2001). Origin and genesis of dissolved organic matter : a study by Py-GC/MS-IRMS. p.
- Kroes R, Galli C, Munro I, Schilter B, Tran LA, Walker R, Wurtzen G (2000), Threshold of toxicological concern for chemical substances present in the diet: A practical tool for assessing the need for toxicity testing. *Food Chem Toxicol*, 38, 2-3, 255-312.
- Kuzyakov Y, Blagodatskaya E, Blagodatsky S (2009), Comments on the paper by Kemmitt *et al.* (2008) 'Mineralization of native soil organic matter is not regulated by the size, activity or composition of the soil microbial biomass - A new perspective' [*Soil Biology & Biochemistry* 40, 61-73]: The biology of the Regulatory Gate. *Soil Biology and Biochemistry*, 41, 2, 435-439.
- Labanowski J (2004). Matière organique naturelle et anthropique vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation, 199 p.
- Laborda F, Ruiz-Beguería S, Bolea E, Castillo JR (2009), Functional speciation of metal-dissolved organic matter complexes by size exclusion chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry and deconvolution analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64, 5, 392-398.
- Lane WF, Loehr RC (1992), Estimating the equilibrium aqueous concentrations of polynuclear aromatic-hydrocarbons in complex-mixtures. *Environmental Science & Technology*, 26, 5, 983-990.
- Lassen P, Carlsen L (1997), Solubilization of phenanthrene by humic acids. *Chemosphere*, 34, 4, 817-825.

- Lau AC, Furlong DN, Healy TW, Grieser F (1986), The electrokinetic properties of carbon black and graphitized carbon black aqueous colloids. *Colloids and Surfaces*, 18, 1, 93-104.
- Lee LS, Rao PSC, Okuda I (1992), Equilibrium partitioning of polycyclic aromatic-hydrocarbons from coal-tar into water. *Environmental Science & Technology*, 26, 11, 2110-2115.
- Leenheer JA (1981), Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. *Environmental Science & Technology*, 15, 5, 578-587.
- Lehmann J *et al.* (2005), Near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy for mapping nano-scale distribution of organic carbon forms in soil: Application to black carbon particles. *Glob Biogeochem Cycle*, 19, 1, 12.
- Lemière B, Seguin JJ, Le Guern C, Guyonnet D, Baranger P, Saada A (2008). Guide sur le comportement des polluants dans les sols et les nappes. 155. BRGM.
- Liang B *et al.* (2006), Black Carbon increases cation exchange capacity in soils. *Soil Sci Soc Am J*, 70, 5, 1719-1730.
- Liao X, Ma D, Yan X, Yang L (2013), Distribution pattern of polycyclic aromatic hydrocarbons in particle-size fractions of coking plant soils from different depth. *Environmental Geochemistry and Health*, 35, 3, 271-282.
- Lu Y, Allen HE (2002), Characterization of copper complexation with natural dissolved organic matter (DOM)—link to acidic moieties of DOM and competition by Ca and Mg. *Water Research*, 36, 20, 5083-5101.
- Lundstedt S, Persson Y, Oberg L (2006), Transformation of PAHs during ethanol-Fenton treatment of an aged gasworks' soil. *Chemosphere*, 65, 8, 1288-1294.
- Lundstedt S *et al.* (2007), Sources, fate, and toxic hazards of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at PAH- contaminated Sites. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 36, 6, 475-485.
- Luthy RG, Dzombak DA, Peters CA, Roy SB, Ramaswami A, Nakles DV, Nott BR (1994), Remediating tar-contaminated soils at manufactured gas plant sites. *Environmental Science & Technology*, 28, 6, 266A-276A.
- Luthy RG, Ramaswami A, Ghoshal S, Merkel W (1993), Interfacial films in coal-tar nonaqueous-phase liquid water-systems. *Environmental Science & Technology*, 27, 13, 2914-2918.
- MacCarthy P (2001), The principles of humic substances. *Soil Science*, 166, 738-751.
- Magee BR, Lion LW, Lemley AT (1991), Transport of dissolved organic macromolecules and their effect on the transport of phenanthrene in porous-media. *Environmental Science & Technology*, 25, 2, 323-331.
- Mahanty B, Pakshirajan K, Dasu VV (2011), Understanding the complexity and strategic evolution in PAH remediation research. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 41, 19, 1697-1746.
- Mahjoub B, Jayr E, Bayard R, Gourdon R (2000), Phase partition of organic pollutants between coal tar and water under variable experimental conditions. *Water Research*, 34, 14, 3551-3560.
- Manzetti S (2013), Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: environmental fate and transformation. *Polycycl Aromat Compd*, 33, 4, 311-330.
- Margesin R, Schinner F (2001), Bioremediation (natural attenuation and biostimulation) of diesel-oil-contaminated soil in an alpine glacier skiing area. *Appl Environ Microbiol*, 67, 7, 3127-3133.
- Marschner B (1999), Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and polychlorinated biphenyls (PCB) in soil. *J Plant Nutr Soil Sci*, 162, 1, 1-14.
- Marschner B, Kalbitz K (2003), Controls of bioavailability and biodegradability of dissolved organic matter in soils. *Geoderma*, 113, 3-4, 211-235.
- Marschner B, Winkler R, Jodemann D (2005), Factors controlling the partitioning of pyrene to dissolved organic matter extracted from different soils. *European Journal of Soil Science*, 56, 3, 299-306.
- Matar Z, Varrault G, Chebbo G, Troupel M, Boudhamane L, Uher E, Gourlay C (2013), Influence of organic matter from urban effluents on trace metal speciation and bioavailability in river

- under strong urban pressure. Proceedings of the 16th International Conference on Heavy Metals in the Environment, 1, 4.
- May WE (1980). The solubility behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous systems. In: Petroleum in the Marine Environment. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 185, 143-192. (Advances in Chemistry).
- McCarthy JF, Zachara JM (1989), Subsurface transport of contaminants. Environmental Science & Technology, 23, 5, 496-502.
- McDonald S, Bishop AG, Prenzler PD, Robards K (2004), Analytical chemistry of freshwater humic substances. Analytica Chimica Acta, 527, 2, 105-124.
- McDowell WH, Wood T (1984), Soil processes control dissolved organic carbon concentration in stream water. Soil Science, 137, 23-32.
- Mendonca E, Picado A (2002), Ecotoxicological monitoring of remediation in a coke oven soil. Environmental Toxicology, 17, 1, 74-79.
- Mikutta R, Kaiser K (2011), Organic matter bound to mineral surfaces: Resistance to chemical and biological oxidation. Soil Biol Biochem, 43, 8, 1738-1741.
- Monteith DT *et al.* (2007), Dissolved organic carbon trends resulting from changes in atmospheric deposition chemistry. Nature, 450, 7169, 537-U539.
- Naidu R (2014). Remediating soils: bioavailability as a tool in site management. Présentation orale au SETAC n°10, Bruxelles.
- Neilson AH, Allard AS (2007). Environmental degradation and transformation of organic chemicals. Taylor & Francis.
- Northcott GL, Jones KC (2001a), Partitioning, extractability, and formation of nonextractable PAH residues in soil. 1. Compound differences in aging and sequestration. Environmental Science & Technology, 35, 6, 1103-1110.
- Northcott GL, Jones KC (2001b), Partitioning, extractability, and formation of nonextractable PAH residues in soil. 2. Effects on compound dissolution behavior. Environmental Science & Technology, 35, 6, 1111-1117.
- Observatoire de la Métallurgie (2012). L'emploi et la formation dans la métallurgie - Région Lorraine. (associés ABe, ed.).
- Oudot J (2000), Biodegradability of the Erika fuel oil. Comptes Rendus Acad Sci Ser III-Sci Vie-Life Sci, 323, 11, 945-950.
- Pan B, Ghosh S, Xing BS (2008), Dissolved organic matter conformation and its interaction with pyrene as affected by water chemistry and concentration. Environmental Science & Technology, 42, 5, 1594-1599.
- Parlanti E, Worz K, Geoffroy L, Lamotte M (2000), Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. Organic Geochemistry, 31, 12, 1765-1781.
- Pathak H, Kantharia D, Malpani A, Madamwar D (2009), Naphthalene degradation by *Pseudomonas* sp HOB1: In vitro studies and assessment of naphthalene degradation efficiency in simulated microcosms. Journal of Hazardous Materials, 166, 2-3, 1466-1473.
- Pearlman RS, Yalkowsky SH, Banerjee S (1984), Water solubilities of polynuclear aromatic and heteroaromatic compounds. Journal of Physical Chemistry, 13, 2, 555-562.
- Pedersen DU, Durant JL, Penman BW, Crespi CL, Hemond HF, Lafleur AL, Cass GR (2004), Human-cell mutagens in respirable airborne particles in the northeastern United States. 1. Mutagenicity of fractionated samples. Environmental Science & Technology, 38, 3, 682-689.
- Pedersen DU, Durant JL, Taghizadeh K, Hemond HF, Lafleur AL, Cass GR (2005), Human cell mutagens in respirable airborne particles from the Northeastern United States. 2. Quantification of mutagens and other organic compounds. Environmental Science & Technology, 39, 24, 9547-9560.
- Pernet-Coudrier B *et al.* (2011), Pb-binding to various dissolved organic matter in urban aquatic systems: Key role of the most hydrophilic fraction. Geochimica et Cosmochimica Acta, 75, 14, 4005-4019.

- Pernot A (2013). Réactivité des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans une terre de cokerie : influence de la répartition des contaminants et de l'introduction de matière organique fraîche, Université de Lorraine, 300 p.
- Pernot A, Ouvrard S, Leglize P, Faure P (2013), Protective role of fine silts for PAH in a former industrial soil. *Environmental Pollution*, 179, 0, 81-87.
- Peters CA, Knightes CD, Brown DG (1999), Long-term composition dynamics of PAH-containing NAPLs and implications for risk assessment. *Environmental Science & Technology*, 33, 24, 4499-4507.
- Peuravuori J (2005), NMR spectroscopy study of freshwater humic material in light of supramolecular assembly. *Environmental Science & Technology*, 39, 15, 5541-5549.
- Peuravuori J, Bursakova P, Pihlaja K (2007), ESI-MS analyses of lake dissolved organic matter in light of supramolecular assembly. *Anal Bioanal Chem*, 389, 5, 1559-1568.
- Peuravuori J, Pihlaja K (2004), Preliminary study of lake dissolved organic matter in light of nanoscale supramolecular assembly. *Environmental Science & Technology*, 38, 22, 5958-5967.
- Piccolo A (2001), The supramolecular structure of humic substances. *Soil Science*, 166, 11, 810-832.
- Piccolo A (2002). The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. In: *Advances in Agronomy*, Vol 75. Sparks DL ed., Elsevier Academic Press Inc, San Diego, vol. 75, 57-134. (Advances in Agronomy).
- Pourret O, Davranche M, Gruau G, Dia A (2007), Competition between humic acid and carbonates for rare earth elements complexation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 305, 1, 25-31.
- Pulgarin C, Invernizzi M, Parra S, Sarria V, Polania R, Peringer P (1999), Strategy for the coupling of photochemical and biological flow reactors useful in mineralization of biorecalcitrant industrial pollutants. *Catal Today*, 54, 2-3, 341-352.
- Quantin C, Joner EJ, Portal JM, Berthelin J (2005), PAH dissipation in a contaminated river sediment under oxic and anoxic conditions. *Environmental Pollution*, 134, 2, 315-322.
- Ranville JFSRL (1999). General aspects of aquatic colloids in environmental geochemistry. In: *The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A: Processes, techniques, and health issues*. Logsdon GSPaMJ ed., CO: Society of economic geologists, *Reviews in economic geology*, vol. 6A, p. 183-199.
- Reeve DA (2000). *Coke production and the impact of environmental legislation*. IEA Coal Research, London.
- Rollin C, Quiot F (2005). *Hydrocarbures aromatiques polycycliques - Guide méthodologique*. INERIS.
- Roy SB, Dzombak DA (1996), Colloid release and transport processes in natural and model porous media. *Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp*, 107, 245-262.
- Ryan JN, Elimelech M (1996), Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 107, 0, 1-56.
- Saada A, Nowak C, Coquereau N (2004). *Etat des connaissances sur l'atténuation naturelle des hydrocarbures - Rapport intermédiaire : résultat de la phase 1*. 107. BRGM.
- Sadmani A, Andrews RC, Bagley DM (2014), Impact of natural water colloids and cations on the rejection of pharmaceutically active and endocrine disrupting compounds by nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, 450, 272-281.
- Samanta SK, Singh OV, Jain RK (2002), Polycyclic aromatic hydrocarbons: environmental pollution and bioremediation. *Trends Biotechnol*, 20, 6, 243-248.
- Sanchez MA, Campbell LM, Brinker FA, Owens D (2000), Attenuation the natural way. A former wood-preserving site offers a case study for evaluating the potential of monitored natural attenuation. *Industrial Wastewater*, 5, 37-42.

- Sarkar D, Ferguson M, Datta R, Birnbaum S (2005), Bioremediation of petroleum hydrocarbons in contaminated soils: Comparison of biosolids addition, carbon supplementation, and monitored natural attenuation. *Environmental Pollution*, 136, 1, 187-195.
- Schnitzer M, Khan SU (1972). *Humic substances in the environment*. M. Dekker, New York, 1 vol. (II-327 p.) p. (Books in soils and the environment).
- Schulten HR, Schnitzer M (1993), A state-of-the-art structural concept for humic substances. *Naturwissenschaften*, 80, 1, 29-30.
- Schwartz CF, L., Charpentier D, Muzika S, Morel JL (2001), Le pédologue en milieux industriels et urbains. *Etude de Gestion des Sols*, 8, 2, 135-148.
- Sen TK, Khilar KC (2006), Review on subsurface colloids and colloid-associated contaminant transport in saturated porous media. *Advances in Colloid and Interface Science*, 119, 2-3, 71-96.
- Sen TK, Nalwaya N, Khilar KC (2002), Colloid-associated contaminant transport in porous media: 2. Mathematical modeling. *AIChE Journal*, 48, 10, 2375-2385.
- Senesi N (1993). *Organic substances in soil and water: natural constituents and their influences on contaminant behavior*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Senturk Z (2013), Analysis of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): An overview of modern electroanalytical techniques and their applications. *Curr Drug Deliv*, 10, 1, 76-91.
- Sojitra I, Valsaraj KT, Reible DD, Thibodeaux LJ (1995), Transport of hydrophobic organics by colloids through porous-media .1. Experimental results. *Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp*, 94, 2-3, 197-211.
- Srogi K (2007), Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 5, 4, 169-195.
- Stevenson FJ (1994). *Humus chemistry genesis, composition, reactions*. 2nd edition éd., Wiley, New York, 1 vol. (XIII-496 p.) p.
- Stohs SJ, Bagchi D (1995), Oxidative mechanisms in the toxicity of metal-ions. *Free Radic Biol Med*, 18, 2, 321-336.
- Sun GD, Xu Y, Jin JH, Zhong ZP, Liu Y, Luo M, Liu ZP (2012), Pilot scale ex-situ bioremediation of heavily PAHs-contaminated soil by indigenous microorganisms and bioaugmentation by a PAHs-degrading and bioemulsifier-producing strain. *Journal of Hazardous Materials*, 233, 72-78.
- Swift MJ, Heal OW, Anderson JM (1979). *Decomposition in terrestrial ecosystems*. University of California Press, Berkeley, xii, 372 p. p. (Studies in ecology v. 5).
- Theng BK (1974). *The chemistry of clay-organic reactions*. Hilgerp.
- Thurman EM (1985). *Organic geochemistry of natural waters*. M. Nijhoff Distributors for the U.S. and Canada, Kluwer Academic, Dordrecht Boston Hingham, MA, USA, 1 vol. (xii-497 p.) p. (Developments in biogeochemistry 2).
- Tipping E (1986), *Humic substances in soil, sediment and water: Geochemistry, isolation and characterization* edited by G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw and P. MacCarthy, Wiley, 1985. No. of pages: 692. Price: £61.35 (hardback). *Geological Journal*, 21, 2, 213-214.
- Tipping E, Woof C (1991), The distribution of humic substances between the solid and aqueous phases of acid organic soils - a description based on humic heterogeneity and charge-dependent sorption equilibria. *Journal of Soil Science*, 42, 3, 437-448.
- Tiruta-Barna L, Mahjoub B, Faure L, Hanna K, Bayard R, Gourdon R (2006), Assessment of the multi-compound non-equilibrium dissolution behaviour of a coal tar containing PAHs and phenols into water. *Journal of Hazardous Materials*, 132, 2-3, 277-286.
- Tissot BP, Welte H (1978). *Petroleum formation and occurrence*. Springer Verlag, 538 p.
- Totsche KU, Jann S, Kogel-Knabner I (2006), Release of polycyclic aromatic hydrocarbons, dissolved organic carbon, and suspended matter from disturbed NAPL-contaminated gravelly soil material. *Vadose Zone Journal*, 5, 1, 469-479.

- Totsche KU, Jann S, Kögel-Knabner I (2007), Single event-driven export of polycyclic aromatic hydrocarbons and suspended matter from coal tar-contaminated soils. *Vadose Zone Journal*, 6, 2, 233.
- US-EPA (1999). Use of monitored natural attenuation at superfund, RCRA corrective action, and underground storage tank sites. Vol. OSWER Directive number 9200.4-17P. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington (DC).
- US-EPA (2008). Coke production - final report. Emission Factor Documentation for AP-42 Section 12.2.
- Valko M, Morris H, Cronin MTD (2005), Metals, toxicity and oxidative stress. *Curr Med Chem*, 12, 10, 1161-1208.
- von Wandruszka R, Engebretson RR, Yates LM (1999). Humic acid pseudomicelles in dilute aqueous solution: Fluorescence and surface tension measurements. In: *Understanding Humic Substances: Advanced Methods, Properties and Applications*. Ghabbour EA, Davies G eds., Royal Soc Chemistry, Cambridge, 79-85. (Royal Society of Chemistry Special Publications).
- Weigand H, Totsche KU, Huwe B, Kogel-Knabner I (2001), PAH mobility in contaminated industrial soils: a Markov chain approach to the spatial variability of soil properties and PAH levels. *Geoderma*, 102, 3-4, 371-389.
- Weissenfels WD, Klewer HJ, Langhoff J (1992), Adsorption of polycyclic aromatic-hydrocarbons (PAHs) by soil particles - influence on biodegradability and biotoxicity. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 36, 5, 689-696.
- Wershaw RL (1986), A new model for humic materials and their interactions with hydrophobic organic chemicals in soil-water or sediment-water systems. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1, 1-2, 29-45.
- Wetzel RG, Hatcher PG, Bianchi TS (1995), Natural photolysis by ultraviolet irradiance of recalcitrant dissolved organic matter to simple substrates for rapid bacterial metabolism. *Limnology and Oceanography*, 40, 8, 1369-1380.
- Whelan G, Sims RC (1992), Oxidation of recalcitrant organics in subsurface systems. *Hazard Waste Hazard Mater*, 9, 3, 245-265.
- Wilcke W (2000), Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil - a review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science-Zeitschrift Fur Pflanzenernahrung Und Bodenkunde*, 163, 3, 229-248.
- Winquist E *et al.* (2014), Bioremediation of PAH-contaminated soil with fungi From laboratory to field scale. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 86, 238-247.
- Witt G (1995), Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea. *Mar Pollut Bull*, 31, 4-12, 237-248.
- Yi H, Crowley DE (2007), Biostimulation of PAH degradation with plants containing high concentrations of linoleic acid. *Environmental Science & Technology*, 41, 12, 4382-4388.
- Zepp RG, Wolfe NL, Baughman GL, Hollis RC (1978), Singlet oxygen in natural water. *Nature*, 267, 421-423.
- Zhao Z-B, Liu K, Xie W, Pan W-P, Riley JT (2000), Soluble polycyclic aromatic hydrocarbons in raw coals. *Journal of Hazardous Materials*, 73, 1, 77-85.
- Zhou YM, Liu RX, Tang HX (2004), Kinetics study of aqueous sorption of phenanthrene to humic acids and sediments. *Journal of Environmental Sciences-China*, 16, 3, 408-413.
- Zsolnay A, Steindl H (1991), Geovariability and biodegradability of the water-extractable organic material in an agricultural soil. *Soil Biol Biochem*, 23, 11, 1077-1082.

Chapitre 2 :

Matériel et méthodes analytiques

Table des matières du Chapitre 2

1	Stratégie d'échantillonnage	57
1.1	Lysimètres – Approche <i>in situ</i>	57
1.1.1	Le Groupement d'Intérêt Scientifiques sur les Friches Industrielles (GISFI)	57
1.1.2	Dispositif expérimental de terrain : les colonnes lysimétriques	57
1.1.3	Méthode de prélèvement d'eau de percolation	59
1.2	Travail en laboratoire – conditions contrôlées	59
1.2.1	Terres industrielles contaminées	59
1.2.2	Extraction au Soxhlet	60
1.2.3	Lixiviation en bouteille	61
2	Techniques analytiques	62
2.1	Analyses globales	63
2.1.1	Mesure du pH	63
2.1.2	Analyse de la composition en sels	63
2.1.3	Mesure de la teneur en Carbone Organique Dissous (COD)	63
2.2	Techniques spectroscopiques	64
2.2.1	Interactions rayonnement-matière – Généralités	64
2.2.2	Absorbance par spectrométrie UV-Visible	65
2.2.3	Spectroscopie de fluorescence tridimensionnelle	65
2.3	Techniques moléculaires	70
2.3.1	Poids moléculaire par chromatographie d'exclusion stérique	70
2.3.2	Identification et quantification moléculaires par SPE-CPG/SM	72
2.4	Complémentarité des techniques analytiques	78
3	Optimisation des protocoles analytiques	79
3.1	Extraction sur cartouches SPE Oasis HLB et COD	79
3.2	Paramétrage des mesures d'absorbance et de fluorescence à partir de l'analyse de la MOD issue d'un goudron de houille	80
3.3	Déconvolution par traitement statistique PARAFAC	81
4	Références bibliographiques du Chapitre 2	84

1 Stratégie d'échantillonnage

Pour répondre aux objectifs fixés, la MOD issue de sols anthropisés a été étudiée à différentes échelles, permettant de prendre en compte différents niveaux de complexité :

- à l'**échelle du terrain** au moyen de colonnes lysimétriques contenant des sols contaminés ;
- en **laboratoire**, par lixiviation d'échantillons de goudron de houille (matrice « pure » de contamination) et de terres anthropisées présentant des contaminations complexes associant charbon et sous-produits de transformation.

1.1 Lysimètres – Approche *in situ*

1.1.1 Le Groupement d'Intérêt Scientifiques sur les Friches Industrielles (GISFI)

En Lorraine, un consortium de laboratoires relevant de l'Université de Lorraine, du CNRS, de l'INRA, de l'INERIS et du BRGM, a été fondé dans le but d'étudier les friches industrielles. Ce **Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Friches Industrielles** (GISFI) permet le partage des savoir-faire de chaque laboratoire adhérent, autorisant une forte synergie pluridisciplinaire étendue à de nombreux domaines (sciences du sol, biologie, écotoxicologie, génie des procédés, géographie, géochimie...), tant sur le plan scientifique que technologique. Le GISFI a pour objectif « l'acquisition de connaissances pour la requalification durable des sites dégradés et pollués par les activités industrielles passées ».

L'activité du GISFI est structurée en 4 groupes thématiques (GT) destinés à faciliter l'analyse approfondie des questions de recherche et la cohésion entre les différentes équipes :

- GT1 : Etat des milieux et risques
- GT2 : Transport des polluants et procédés physico-chimiques de dépollution
- GT3 : Procédés biologiques de gestion des sites et sols pollués
- GT4 : Filières de requalification des sites et sols pollués

1.1.2 Dispositif expérimental de terrain : les colonnes lysimétriques

Le GISFI possède une **plateforme expérimentale** implantée sur le site de l'ancienne cokerie d'Homécourt (Figure 2-1). Celle-ci, démantelée suite à son arrêt en 1982, représente une friche de près de 80 hectares. Elle est équipée de 24 colonnes lysimétriques, 24 parcelles lysimétriques et d'un bâtiment relais dans lequel sont présents des équipements permettant la préparation des échantillons et la réalisation d'analyses préliminaires. Cette station expérimentale *in situ* est un observatoire des friches industrielles favorisant l'étude du fonctionnement et de l'évolution des sites et sols dégradés et promouvant les écotechnologies pour une reconquête durable des espaces dégradés. La plateforme permet donc de pratiquer des essais terrain avec une gestion directe des échantillons sur site.

Les terres de friches étudiées dans le cadre de cette thèse, disponibles sur la station du GISFI, proviennent des anciennes cokeries d'Homécourt et de Neuves-Maisons (Lorraine, France - Figure 2-1).

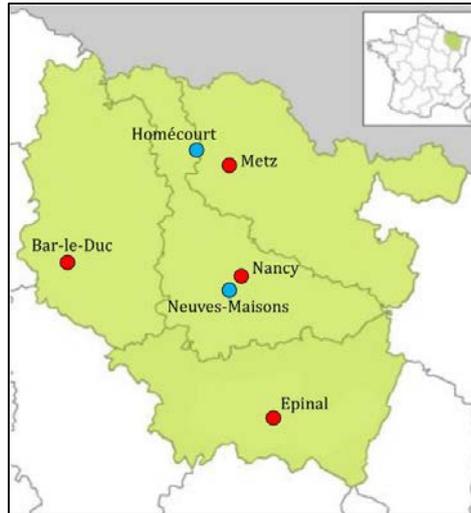


Figure 2-1 : Situation géographique des anciennes cokeries de Neuves-Maisons et Homécourt en Lorraine.

Ces travaux de thèse se sont principalement intéressés à l'eau qui percole à travers des colonnes lysimétriques. Les lysimètres sont des cuves en inox contenant 2 m^3 de terre contaminée (Figure 2-2). Elles sont équipées de capteurs (pH, sondes TDR (Time Domain Reflectometry) et sondes de température) et de préleveurs (bougies poreuses) à trois profondeurs (50, 100 et 150 cm), afin de suivre l'évolution des paramètres de base au cours du temps (suivi de l'atténuation naturelle ou de traitements de remédiation). Les eaux gravimétriques qui percolent font l'objet d'un suivi volumétrique systématique. Elles sont collectées en sortie de colonne.



Figure 2-2 : Colonne lysimétrique.

Les colonnes lysimétriques utilisées durant ce travail de thèse contiennent des terres polluées issues des sites des anciennes cokeries d'Homécourt (Col-H) et de Neuves-Maisons (Col-NM), de façon à pouvoir comparer les MOD issues de ces deux terres contaminées par la même activité industrielle. De plus, les surfaces de ces deux colonnes sont maintenues sans végétation (élimination des effets liés à la végétation : rétention de l'eau, apport MO végétale...). Les caractéristiques des terres de cokerie d'Homécourt et de Neuves-Maisons sont présentées dans le Chapitre 3.

1.1.3 Méthode de prélèvement d'eau de percolation

L'échantillonnage des eaux de percolation (percolats) se déroule en plusieurs étapes :

- Au début de l'évènement pluvieux, ou de la campagne de prélèvement, les flacons de récupération en sortie de lysimètre sont soigneusement lavés (détergent, solvant organique, acide) et rincés abondamment à l'eau.
- Au cours de l'évènement pluvieux, les eaux percolent à travers la terre contenue dans le lysimètre. Une partie percole rapidement (24h à 48h), le reste parcourt plus lentement le lysimètre suivant ses affinités avec le sol et percole tant que le volume hydrique est supérieur au seuil de saturation du sol. Les échantillonnages ont été réalisés juste après le début d'évènements météoriques de façon à obtenir d'importants volumes d'eau appartenant au même évènement.
- Un volume défini est échantillonné et filtré sur des filtres en microfibrilles de verre de grade MGF (0,7 μm – Sartorius), puis stocké dans des bouteilles en verre teinté à 4°C dans le noir avant analyse. Les composés organiques à fort caractère hydrophobe s'adsorbent rapidement sur la surface du contenant (en moins de 24h), les analyses sont effectuées le plus rapidement possible (quelques heures maximum) après échantillonnage.

Plusieurs campagnes de prélèvement d'eaux lysimétriques ont été menées au cours de ce travail de thèse. Elles ont ainsi permis d'étudier la MOD à différentes périodes de l'année, durant près de 3 ans : janvier 2012, avril 2012, mars 2013, décembre 2013, février 2014, avril 2014 et novembre 2014. Aucun prélèvement n'a été réalisé durant la période estivale, les précipitations étant trop peu abondantes en cette saison pour permettre des échantillonnages satisfaisants.

1.2 Travail en laboratoire – conditions contrôlées

En complément de l'approche *in situ*, des mises en contact terre-eau ont été effectuées au laboratoire en conditions contrôlées suivant deux protocoles différents : (i) extraction par Soxhlet et (ii) lixiviation en bouteille. Plusieurs paramètres ont été définis au cours de ces extractions : la **quantité** de terre lixiviée (rapport liquide/solide), la **température** d'extraction, ou encore la **durée** de contact entre la terre et la phase aqueuse.

1.2.1 Terres industrielles contaminées

Pour ce travail de thèse, 5 kg de terres contaminées ont été prélevés sur les friches industrielles, puis tamisés à 2 mm afin d'éliminer les fragments grossiers (brindilles, gros galets, coquilles, etc.). Les terres ont ensuite été lyophilisées et broyées à 500 μm en vue d'homogénéisation, puis stockées à 4°C avant analyse.

Ces travaux s'articulent essentiellement autour de 3 terres de friches industrielles dont la pollution par des produits issus de la transformation du charbon est avérée :

- Une terre issue de l'ancienne cokerie d'Homécourt (Lorraine, France) identique à celle contenue dans la colonne lysimétrique Col-H ;
- Une terre issue de l'ancienne cokerie de Neuves-Maisons (Lorraine, France) identique à celle contenue dans la colonne lysimétrique Col-NM ;
- Une terre issue de l'ancienne usine à gaz de Rennes (Bretagne, France).

Les deux terres de cokerie sont contaminées par des produits issus des processus industriels de la transformation du charbon (pyrolyse) en coke. Le site de Neuves-Maisons a abrité des activités industrielles multiples de 1900 à 1983 telles qu'une usine métallurgique et une cokerie. Leurs activités ont entraîné une pollution importante des terres par des métaux et des

contaminants organiques, avec par exemple des teneurs en HAP supérieures à 1000 mg/kg (Pernot 2013). Le site d'Homécourt a abrité deux cokeries successives qui furent exploitées de 1922 à 1980, et la terre présente des teneurs en HAP voisines de celles présentes dans le site de Neuves-Maisons (Biache 2010).

Le site de l'ancienne usine à gaz de Rennes fût exploité de 1884 à 1965. Les terres présentent également une contamination héritée de la transformation du charbon, mais qui diffère légèrement de celle des terres d'anciennes cokeries en raison des différences de processus industriels appliqués (cf. Chapitre 1) et surtout de la qualité du charbon utilisé.

1.2.2 Extraction au Soxhlet

L'extraction au Soxhlet (Figure 2-3) est une technique d'extraction continue d'un solide par une phase liquide. Le solvant est placé dans le ballon et chauffé à sa température d'ébullition. Après évaporation, il est réfrigéré et se condense pour tomber dans le réservoir du Soxhlet contenant l'échantillon dans le filtre. Lorsque le réservoir est plein, il est déversé dans le ballon et un nouveau cycle commence. Le solvant est ainsi re-distillé à chaque cycle d'extraction. De ce fait, l'échantillon est extrait à partir d'un solvant relativement « pur » (seuls les composés aux températures d'ébullition inférieures à celles du solvant sont présents). Cette technique d'extraction est ainsi très efficace et évite la saturation du solvant. Néanmoins, ce système est généralement utilisé pour des extractions au solvant (chloroforme, n-hexane...) avec des températures de vaporisation limitées. Ces travaux de thèse ont nécessité des extractions au chloroforme ainsi qu'à l'eau. Cela implique des températures d'extraction (ou de lixiviation) élevées. C'est pourquoi dans le cas des extractions à l'eau, une comparaison entre les extractions Soxhlet et « en bouteille » plus classiques (NF EN 12457-2 2002; NF ISO 18772 2008) a été réalisée (cf. Annexe 1) afin de s'assurer que cette température élevée n'impacte pas les produits extraits (dégradation thermiquement). Ce travail a validé que le Soxhlet pouvait être utilisé comme méthode d'extraction à l'eau sans altérer significativement la nature de la MOD.

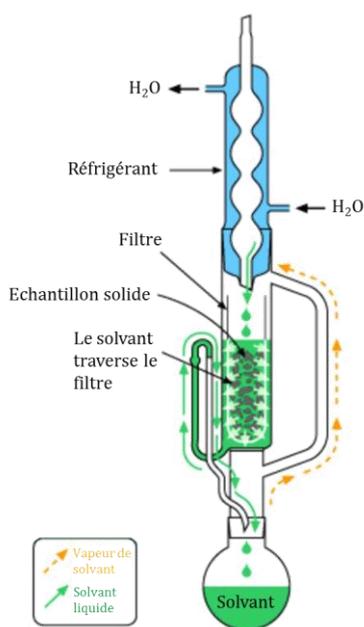


Figure 2-3 : Principe de l'extracteur Soxhlet.

1.2.2.1 Protocole pour les extractions à l'eau

Avant extraction, la verrerie est lavée au détergent (DDN), au dichlorométhane, à l'éthanol et rincée à l'eau avant d'être séchée en étuve à 150°C. Les filtres sont lavés au Soxhlet suivant le protocole suivant : 48h d'extraction sans échantillon au chloroforme (CHCl₃) suivi d'un séchage à l'air libre, puis 48h d'extraction à l'eau ultra-pure également suivi d'un séchage à l'air libre.

L'échantillon de terre (environ 60 g) est alors introduit dans le filtre. 450 mL de solution saline sont introduits dans le ballon : eau ultrapure (Purelab Option-Q, Elga) à laquelle est ajouté du CaCl₂ pour obtenir la concentration 0,001 mol/L (comme définie dans la norme NF ISO 18772 dans le but de limiter la présence de colloïdes et fournir une force ionique « naturelle » semblable à celle d'eaux interstitielles). Le système est assemblé sous hotte et à l'abri de la lumière (pour éviter toute décomposition par photo-réaction). Le ballon est chauffé à 100°C. La durée de l'extraction est mesurée à partir de l'apparition de la première goutte de condensation dans le système. Elle dépend de l'objectif souhaité et sera précisée au début de chaque chapitre concerné.

A la fin de l'extraction, la solution aqueuse contenant les composés solubilisés est filtrée sur microfibrilles de verre de grade MGF, puis diluée à 600 mL avec la solution saline, et conservée à 4°C avant analyse.

1.2.2.2 Protocole pour les extractions au solvant organique (chloroforme)

Des extractions par Soxhlet au solvant organique ont également été réalisées (Chapitre 6). Le protocole utilisé est le même que celui décrit ci-dessus pour les échantillons aqueux, excepté la température d'extraction qui est réglée sur celle du chloroforme (61,2°C).

1.2.3 Lixiviation en bouteille

600 mL de solvant sont ajoutés à 60 g de terre dans une bouteille en verre ambré (pour éviter la dégradation des composés par photolyse) préalablement lavée et rincée au solvant d'extraction (solution saline à 0,001 mol/L en CaCl₂ – cf. paragraphe 1.2.2.1.). Le ratio terre/solvant (1/10) a été choisi d'après la norme française NF ISO 18772 énonçant les lignes directrices relatives aux modes opératoires de lixiviation des sols. La durée de l'extraction est mesurée dès la mise en contact du solvant avec la terre contaminée. Durant tout le temps de l'extraction, le système est agité sur une table d'agitation X-Y à 150 rotations par minute.

A la fin de l'extraction, le solvant contenant les composés solubilisés est filtré sur des filtres en microfibrilles de verre de grade MGF, puis dilué à 600 mL, et conservé à 4°C avant analyse.

Remarque : Comme souligné dans le paragraphe 1.1.2.2., la filtration d'une eau à 0,45 µm (ou 0,7 µm dans notre cas) implique la coexistence de MOD « vraie » et de colloïdes. L'ajout de sels dans les eaux d'extraction a été réalisé afin de limiter la production de colloïdes. Ainsi nous avons considérés dans l'ensemble de ce travail que la MO hydrosoluble étudiée était majoritairement de la MOD « vraie ».

2 Techniques analytiques

La MOD d'origine naturelle est analysée, d'après la littérature, par différentes techniques analytiques donnant chacune des réponses spécifiques sur l'un ou l'autre de ses aspects. Il est nécessaire d'adapter ces protocoles expérimentaux pour l'étude de la MOD d'origine anthropique. Cette partie présente l'intérêt et le fonctionnement des outils analytiques qui ont été sélectionnés pour l'étude de la MOD au cours de ce travail de thèse. Chaque technique permettant de définir un aspect spécifique de la MOD (Tableau 2-1), il est nécessaire de combiner ces différentes méthodes d'analyse qui, ensemble, apportent des informations complémentaires.

Tableau 2-1 : Contribution de chaque technique analytique utilisée dans la compréhension de la MOD.

Technique analytique	Mesure réalisée
<i>Analyses globales</i>	
pH-métrie	Mesure du pH des échantillons aqueux
Chromatographie ionique (CI) et spectrométrie par torche à plasma (ICP-OES)	Teneurs en anions et cations dans les échantillons aqueux
Teneur en COD	Estimation de la quantité de MOD
<i>Techniques spectroscopiques</i>	
Spectrophotométrie (UV-Visible)	Indice d'aromaticité de la MOD
Spectrofluorimétrie	Signature spectroscopique de la MOD (indices et pics caractéristiques)
<i>Techniques moléculaires</i>	
Chromatographie d'exclusion stérique (CES)	Distribution en tailles de la MOD (100-30000 Da)
Extraction sur phase solide et chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (SPE-CPG/SM)	Identification et quantification des composés organiques de petites tailles (< 600 m/z)

En plus des analyses sur la MOD, des analyses ont également été réalisées sur des extraits au solvant organique de sols contaminés (Figure 2-4), de façon à pouvoir comparer les MO solubilisées dans ces deux solvants (eau et solvant organique). Ces comparaisons vont permettre de mieux comprendre le transfert de la MO anthropique du sol vers la phase aqueuse.

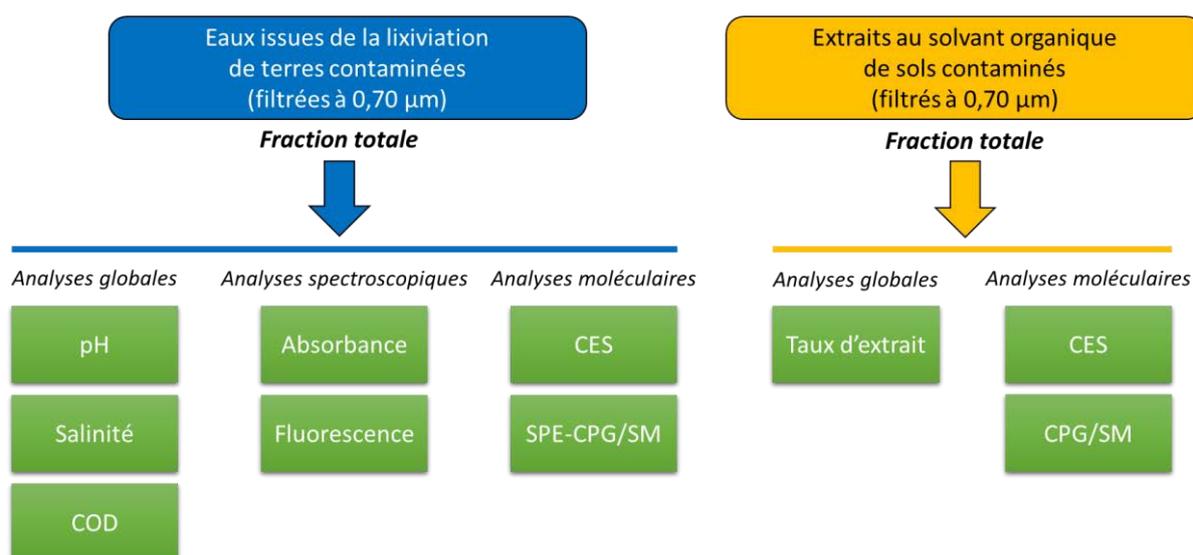


Figure 2-4 : Schéma des techniques analytiques employées pour l'étude de la MOD lixiviée et de la MO extraite au solvant organique.

2.1 Analyses globales

Les analyses globales sont utilisées pour mieux **caractériser la matrice aqueuse** dans laquelle est solubilisée la MOD. Salinité, pH, teneur en COD sont autant de facteurs pouvant influencer sur la MOD, sa structuration et sa réactivité. La mise en contact entre les sols contaminés et l'eau (en lysimètre *in situ* ou lors d'expérimentations en laboratoire) entraîne des réactions qui dépendent de ces paramètres. C'est pourquoi il est impératif de les mesurer.

2.1.1 Mesure du pH

Le **potentiel hydrogène**, ou pH, a une influence démontrée sur la **structuration** de la MOD (cf. Chapitre 1), il est donc important de le mesurer afin de comprendre l'organisation de la MOD au sein de l'échantillon aqueux. Les groupements fonctionnels les plus impactés par les variations de pH sont les groupements polaires comme les fonctions alcools (-OH) et carboxyliques (-COOH).

Les mesures de pH ont été réalisées avec une électrode à pH HI-1131B (Hanna Instruments), étalonnée à l'aide de 3 solutions tampon à pH=4, 7 et 10, à température ambiante. L'électrode est plongée dans 30 mL d'échantillon sous agitation. La valeur du pH est mesurée après 1 min de stabilisation de l'électrode.

2.1.2 Analyse de la composition en sels

Une autre variable influençant les interactions de la MOD avec les matrices du sol est la nature et la quantité de **sels en solution**.

La mesure de la salinité des échantillons a été réalisée à l'aide de deux techniques analytiques différentes : par chromatographie ionique (CI) pour le dosage des anions, et par spectrométrie ICP-OES (Inductive Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry) pour le dosage des cations.

- Analyse des anions : 50 μ L d'échantillon sont injectés dans le chromatographe ICS-3000 (Dionex) équipé d'une colonne Dionex IonPac™ AS11-HC (4 \times 25 mm – Thermo Scientific), thermostatée à 30°C, avec un débit constant de 0,5 mL/min.
- Analyse des cations : 20 mL d'échantillon sont acidifiés à 2% en volume avec de l'acide nitrique ultrapur ; ils sont analysés à l'aide d'un ICP-OES 720 ES (Varian).

Les ions analysés sont : (i) les anions chlorures, sulfates, nitrates, et (ii) les cations sodium, potassium, magnésium, fer (Fe). Lors d'analyses antérieures, ceux-ci se sont révélés être les ions les plus représentés dans ces eaux.

2.1.3 Mesure de la teneur en Carbone Organique Dissous (COD)

La teneur en COD a été mesurée dans chaque échantillon aqueux afin d'estimer la quantité de MOD. La mesure du COD indique toutefois la présence de carbone organique solubilisé dans l'échantillon, sans distinction entre les composés libres et les agglomérats macromoléculaires (substances humiques, colloïdes). C'est donc un **indicateur de la quantité de MOD totale** présente dans l'échantillon.

Les mesures de COD ont été réalisées à partir d'un analyseur de carbone TOC-V_{CSH} (Shimadzu). 20 mL d'échantillon aqueux filtré à 0,70 μ m sont placés dans l'appareil, qui procède par oxydation catalytique et combustion (680°C) de la matrice aqueuse puis détection par un capteur NDIR (Non Dispersive Infrared sensor) du CO₂ ainsi formé. L'analyseur est calibré à partir d'une solution d'étalonnage à 25,0 mgC/L (référence 90326-250-ML-F – Fluka).

2.2 Techniques spectroscopiques

2.2.1 Interactions rayonnement-matière – Généralités

Les radiations électromagnétiques sont utilisées par les techniques spectroscopiques pour l'analyse de molécules organiques. En effet, un atome ou une molécule possède différents niveaux d'énergie. Chaque niveau électronique est divisé en sous-niveaux vibrationnels, eux-mêmes subdivisés en sous-niveaux rotationnels. Sous un rayonnement d'énergie $h\nu$, si l'énergie de transition entre l'état stable (de plus basse énergie E_0) et l'état excité (de plus haute énergie que E_0) est égale à l'énergie du rayonnement ($h\nu$), le photon émis est absorbé (absorption induite). L'atome ou la molécule excitée peut réémettre un photon par émission spontanée en retrouvant son état de plus grande stabilité (fluorescence – Figure 2-5).

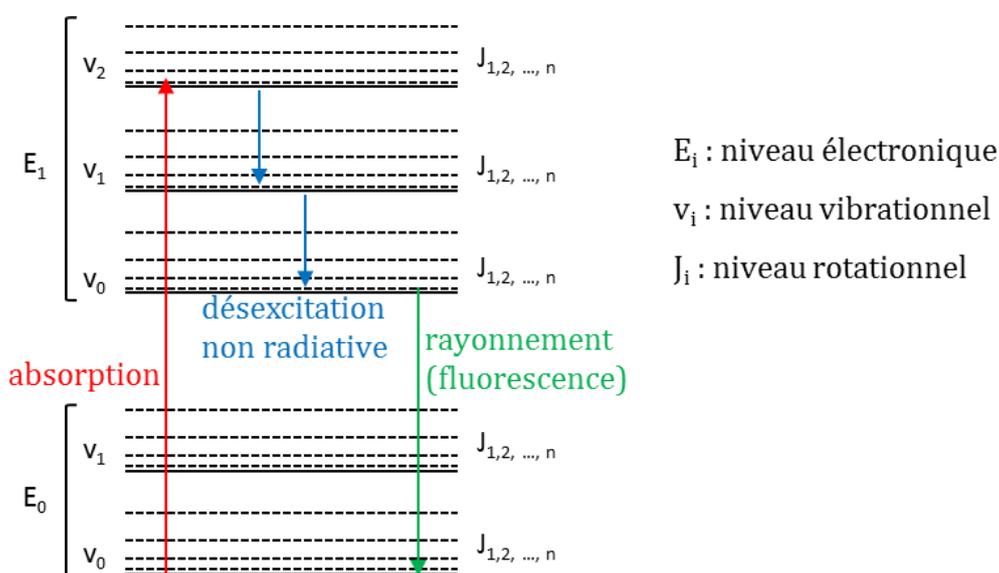


Figure 2-5 : Diagramme de Jablonski : diagramme énergétique d'une molécule sur lequel sont représentées les transitions responsables de sa fluorescence.

Les radiations électromagnétiques s'étendent des rayons γ aux ondes radio et sont composées de photons à des énergies oscillant entre 10^{-8} et 10^6 eV (Figure 2-6). Le type de transition observé par spectroscopie dépend de l'énergie apportée par la radiation :

- Les spectres UV-Visible correspondent à des transitions entre niveaux électroniques ;
- Les spectres infrarouges correspondent à des transitions entre niveaux vibrationnels ;
- Les spectres micro-ondes correspondent à des transitions entre niveaux rotationnels.

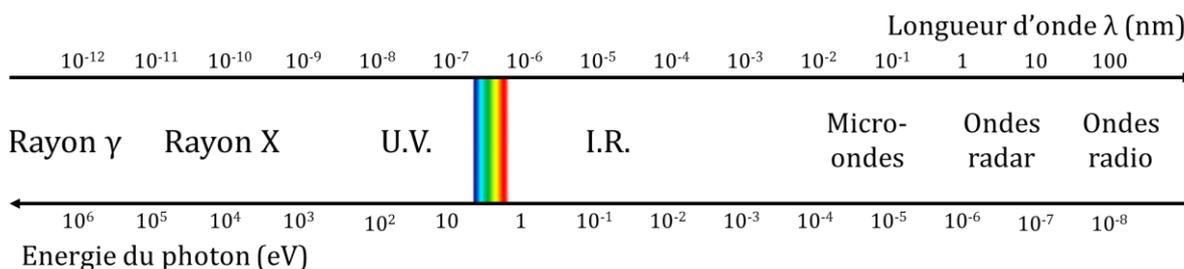


Figure 2-6 : Spectre électromagnétique.

Pour ce travail, les techniques spectroscopiques utilisées se placent dans le domaine de l'UV-Visible (spectroscopie UV-Visible, spectroscopie de fluorescence).

2.2.2 Absorbance par spectrométrie UV-Visible

Certaines molécules absorbent dans le domaine de l'UV-visible ; les groupements fonctionnels responsables de l'absorbance sont appelés *chromophores*. La présence de **liaisons multiples** ainsi que de **doublets non liants** favorisent l'absorption. Les systèmes π -conjugués (polyènes) sont des structures dont l'absorbance maximale est mesurée dans des longueurs d'onde plus élevées.

La présence de noyaux aromatiques se traduit par une absorbance à 254 nm et 280 nm (Traina *et al.* 1990; Weishaar *et al.* 2003). Un rapport particulier découle de cette propriété : appelé absorption ultraviolet spécifique (*Specific UV Absorption* – **SUVA**), il est calculé en prenant le rapport de l'absorbance (à 254 ou 280 nm) sur la concentration en COD (Traina *et al.* 1990; Bourbonniere 2009), et s'exprime en $L.mgC^{-1}.m^{-1}$. Il a été démontré que le rapport SUVA était corrélé à l'aromaticité de la MOD (Chin *et al.* 1994). De ce fait, ce rapport est utilisé dans de nombreuses études environnementales portant sur la MOD naturelle (Croue *et al.* 2003; Hur *et al.* 2006; Filella 2009; Cornu *et al.* 2011) ou sur la lixiviation de sédiments contaminés (Jeanneau *et al.* 2007). Ainsi, un rapport SUVA supérieur à 4 traduit la présence de composés hydrophobes et aromatiques, et un rapport SUVA inférieur à 3 indique une prédominance de composés hydrophiles (Matilainen *et al.* 2011). Néanmoins, de fortes teneurs en nitrates perturbent sa mesure (Matilainen *et al.* 2011).

L'utilisation de la spectrophotométrie pour l'analyse des échantillons aqueux permet donc d'**estimer le pourcentage d'aromaticité** des molécules organiques en solution. Cet outil, simple à mettre en œuvre et non destructif, est ainsi adapté à l'analyse de la MOD issue de terres contaminées au goudron de houille, formé de nombreux composés aromatiques.

La mesure de l'absorbance par spectrophotométrie a été réalisée dans l'échantillon aqueux (3,5 mL) placé dans une cellule en quartz de longueur optique de 1 cm. Le bruit de fond est corrigé par la mesure d'un « blanc » (ici une solution d'eau ultra-pure).

L'absorbance a été mesurée durant ces travaux à partir d'un spectrophotomètre Helios γ (Thermo Scientific) équipé de deux lampes : une lampe au tungstène (pour les UV) et une lampe au deutérium (pour le domaine du visible). La plage de longueurs d'onde enregistrée est comprise entre 200 et 800 nm, avec un changement de lampe à 325 nm. Avant 200 nm, l'absorbance de l'eau prédomine sur tout autre signal rendant la mesure impossible. La vitesse de scan est de 600 nm/min, avec un intervalle de 0,5 nm. L'acquisition des données et le pilotage de l'instrument se font à partir du logiciel VisionLite 2.2 (Thermo Scientific).

2.2.3 Spectroscopie de fluorescence tridimensionnelle

La spectroscopie de fluorescence tridimensionnelle est une technique analytique fournissant une signature spectroscopique en lien avec **l'origine et la composition** de la matière organique dissoute. Après absorption énergétique par irradiation de l'échantillon, celui-ci peut réémettre spontanément un rayonnement dans les quelques nanosecondes qui suivent l'extinction de la radiation excitatrice. Une molécule ou un groupement fonctionnel présentant cette capacité est appelé *fluorophore*.

Cette technique spectroscopique est fréquemment utilisée (notamment depuis les dernières décennies) pour les études de la MOD, principalement d'origine naturelle. En effet, la facilité de mise en application de cette technique spectroscopique (pas de prétraitement lourd à faire) et la quantité d'informations qu'elle est susceptible de fournir en font un outil analytique

particulièrement intéressant. Différents types d'analyses sont possibles : (i) les analyses spectrales des matrices d'excitation-émission (MEE), (ii) les spectres de fluorescence synchrone (SFS), ou encore (iii) la déconvolution des matrices par traitement mathématique (PARAFAC).

2.2.3.1 Matrice d'excitation-émission

Les **matrices d'excitation-émission** (MEE) sont obtenues par balayages successifs en longueurs d'onde de l'échantillon : pour chaque longueur d'onde d'excitation (λ_{Ex}), le spectromètre balaye l'ensemble des longueurs d'onde d'émission (λ_{Em}), permettant ainsi l'obtention d'une matrice dont la troisième dimension est l'intensité de fluorescence de l'échantillon (Figure 2-7).

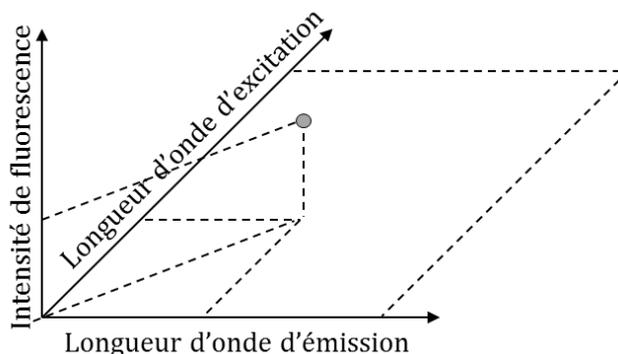


Figure 2-7 : Représentation d'une matrice d'excitation-émission.

Les MEE de fluorescence sont impactées par des phénomènes de **diffusion de la lumière**. Les diffusions de **Rayleigh** et **Tyndall**, dites diffusions élastiques (sans changement de l'énergie entre le photon reçu et le photon émis), sont dues essentiellement à la matrice ou au solvant dans lequel se trouve l'échantillon pour la diffusion de Rayleigh, et à la réflexion de la lumière sur les macromolécules dans le cas de la diffusion de Tyndall. La diffusion de **Raman**, dite inélastique, est la résultante d'une diffusion de la lumière incidente par les molécules de solvant et a pour conséquence une élévation de l'intensité de fluorescence de la lumière diffusée vers les longueurs d'onde plus élevées. Ces phénomènes se traduisent par l'apparition sur la MEE de perturbations sous forme de bandes encadrant le signal exploitable (Figure 2-8).

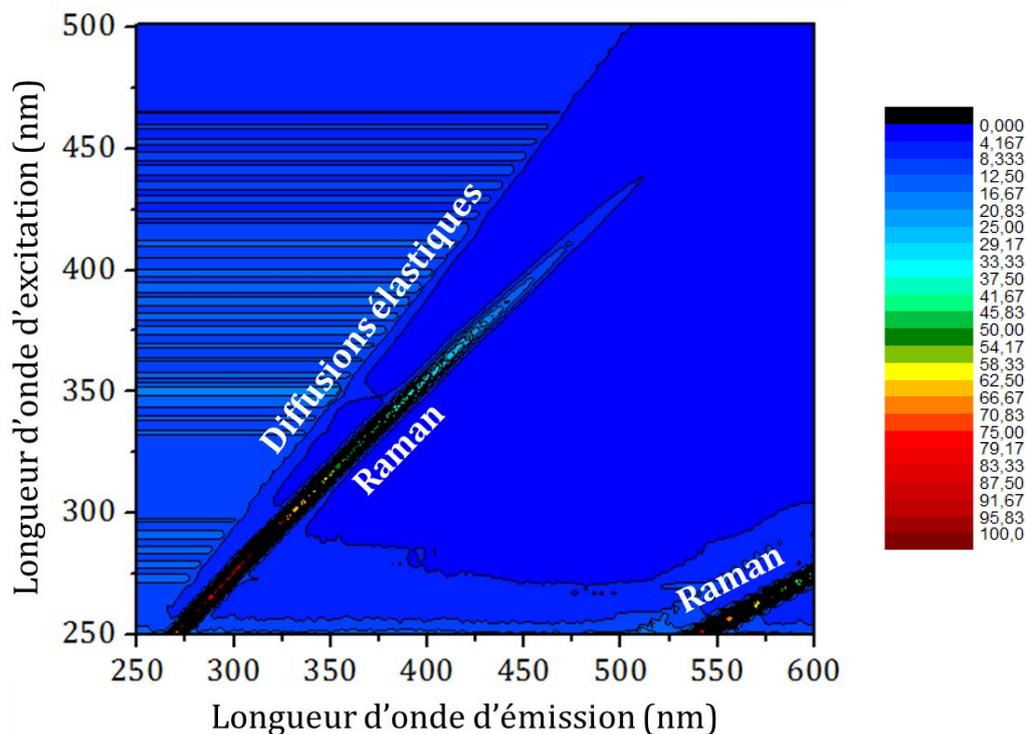


Figure 2-8 : Matrice d'Excitation-Emission d'une eau pure. Les bandes de diffusions élastiques et diffusions Ramansont identifiées.

La MOD d'origine anthropique héritée du goudron de houille a une aromaticité importante (nombreux CAP) facilement étudiable par spectrofluorimétrie. Néanmoins les pics caractéristiques (A, B, C, M, T – Tableau 2-2) et les indices de fluorescence (FI, BIX, HIX – Tableau 2-2) calculés classiquement à partir des MEE (Birdwell and Engel 2010) ne proposent pas d'interprétations adaptées à l'analyse de la MOD anthropique (Zsolnay *et al.* 1999; McKnight *et al.* 2001; Huguet *et al.* 2009).

Tableau 2-2 : Pics et indices de fluorescence caractéristiques utilisés dans la littérature pour interpréter les matrices d'excitation-émission concernant la MOD d'origine naturelle.

Pic/Indice caractéristique	Interprétation usuelle
A	substances humiques récentes (Coble 1996; Huguet <i>et al.</i> 2010)
B	activité biologique
C	substances humiques (Coble 1996; Huguet <i>et al.</i> 2010)
M	MOD d'origine autochtone (Parlanti <i>et al.</i> 2000) ou contamination récente (Stedmon and Markager 2005)
T	acides aminés de type tryptophanes
BIX	contribution biologique à la MOD (Huguet <i>et al.</i> 2009)
FI	origine de la MOD : autochtone ou allochtone (McKnight <i>et al.</i> 2001)
HIX	proportionnel à l'aromaticité et augmente avec le degré de décomposition de la MO (humification) (Zsolnay <i>et al.</i> 1999)

C'est pourquoi de nouvelles interprétations des matrices d'excitation-émission de fluorescence seront proposées au cours de ce travail, basées sur les résultats obtenus.

2.2.3.2 Spectre de fluorescence synchrone

La SFS, initialement proposée par Lloyd (Lloyd 1971), consiste à scanner de façon synchronisée les longueurs d'onde d'excitation et d'émission avec un **intervalle $\Delta\lambda$** constant tel que $\Delta\lambda = \lambda_{Em} - \lambda_{Ex}$. Cette technique permet **d'évaluer le degré d'aromaticité**. En effet, il est communément admis que plus les composés possèdent des noyaux aromatiques condensés, plus ils fluorescent dans les hautes longueurs d'onde (Kister *et al.* 1996).

L'intervalle est souvent **choisi empiriquement** : la valeur $\Delta\lambda = 18$ nm est supposée optimale pour l'étude des substances humiques naturelles), mais des auteurs utilisent $\Delta\lambda = 55$ nm pour de la MOD dans des eaux fluviales (Yu *et al.* 2012). La valeur $\Delta\lambda = 20$ nm est également utilisée pour la MOD issue d'usines de traitement des eaux usées (Ahmad and Reynolds 1995), ou encore $\Delta\lambda = 42$ nm dans le cadre du suivi des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans la bile de poissons (Christensen *et al.* 2009).

Le choix empirique de la valeur de l'intervalle va surtout jouer sur la finesse du spectre obtenu, sans pour autant être déterminant. Lors de ce choix, il est important de ne pas sélectionner un SFS trop proche des interférences liées aux bandes de diffusion qui parasiteraient trop fortement le signal, et de cibler des régions où son intensité est suffisamment élevée pour détecter des variations dans le SFS.

2.2.3.3 Traitement PARAFAC

Le traitement PARAFAC (pour Parallel Factor Analysis) est un **traitement statistique** des MEE d'un même type d'échantillons (Stedmon and Bro 2008). Réalisé numériquement grâce au logiciel MatLab, il consiste à **déconvoluer** le signal de fluorescence en la somme de plusieurs signaux (Figure 2-9), représentant des fluorophores (ou groupements de fluorophores) différents.

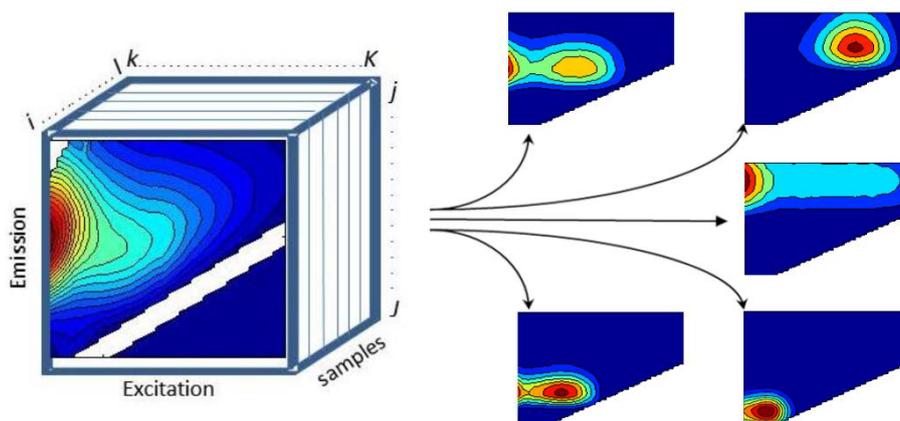


Figure 2-9 : Schéma du principe de la déconvolution par traitement PARAFAC, d'après Murphy *et al.* (2013).

C'est un traitement mathématique en plein essor, qui a vu son intérêt grandir au cours de la dernière décennie. Il est de ce fait utilisé dans de plus en plus d'études sur la MOD d'origine naturelle (Stedmon and Markager 2005; Christensen *et al.* 2009; Guo *et al.* 2010; Yamashita *et al.* 2010; Guéguen *et al.* 2011; Wu *et al.* 2011; Zhang *et al.* 2011; Furbo and Christensen 2012; Ishii and Boyer 2012). Néanmoins, c'est un traitement lourd nécessitant de nombreuses données sur des échantillons proches : plus le nombre de MEE utilisées pour le traitement PARAFAC est grand, plus la déconvolution sera précise. De plus, le choix du nombre de fluorophores obtenus par déconvolution du signal initial est fait empiriquement par l'utilisateur et repose sur ses données expérimentales, rendant complexes l'interprétation et la comparaison inter-études.

2.2.3.4 Protocole analytique

Dans le but de s'affranchir au maximum des effets de matrice et de diffusion de lumière, la concentration des échantillons aqueux a été ajustée par dilution pour atteindre une absorbance

de 0,1 à la longueur d'onde d'excitation 250 nm (Birdwell and Engel 2010). Cette dilution permet, en outre, d'obtenir une homogénéisation de l'intensité de fluorescence de l'ensemble des échantillons, favorisant leurs comparaisons. Ces dernières ont encore été facilitées par normalisation de chacune des matrices de fluorescence sur une échelle de 0 à 100 correspondant aux intensités de fluorescence minimale et maximale de chaque matrice (Figure 2-8).

Les mesures de fluorescence ont été réalisées au laboratoire SRSMC (UMR 7565) avec un spectrofluorimètre Jobin Yvon Fluorolog Spex 3 (Horiba), équipé d'une lampe à xénon de 450 W permettant une lumière de 250 à 800 nm. Les données ont été acquises et traitées à l'aide des logiciels FluorEssence et Origin (OriginLab).

Les MEE ont été acquises avec les paramètres suivants : résolution de 3 nm, λ_{Ex} de 228 à 501 nm avec un pas de 3 nm, λ_{Em} de 250 à 600 nm avec un pas de 2 nm, le temps d'intégration du détecteur était réglé à 0,5 seconde. Enfin, le signal de fluorescence a été corrigé *via* le logiciel d'acquisition pour tenir compte du vieillissement de la lampe.

Les SFS ont été tracés à partir de ces acquisitions, avec un intervalle $\Delta\lambda = 54$ nm adapté à nos échantillons : éloignement suffisant par rapport aux bandes de diffusion, et parcourant le signal.

2.3 Techniques moléculaires

2.3.1 Poids moléculaire par chromatographie d'exclusion stérique

2.3.1.1 Généralités

La chromatographie d'exclusion stérique (CES) est utilisée pour l'étude de la distribution massique de la MO dans les échantillons solubilisés dans un solvant (aqueux ou organique). Elle permet la séparation des molécules dans un mélange liquide selon leur volume hydrodynamique. La CES est particulièrement bien adaptée à l'investigation de la structure moléculaire de la MOD. Elle permettra d'appréhender la taille de la MOD d'origine anthropique héritée des processus de transformation du charbon, et d'estimer si les pollutions sont à l'état de composés libres ou formant des macro-agrégats moléculaires.

2.3.1.2 Principe

L'appareillage est constitué d'une chaîne de chromatographie liquide haute pression (CLHP) composée d'un système de mise en pression du circuit, d'un injecteur et d'un four thermostaté contenant les colonnes de séparation, et de détecteurs (Figure 2-10).

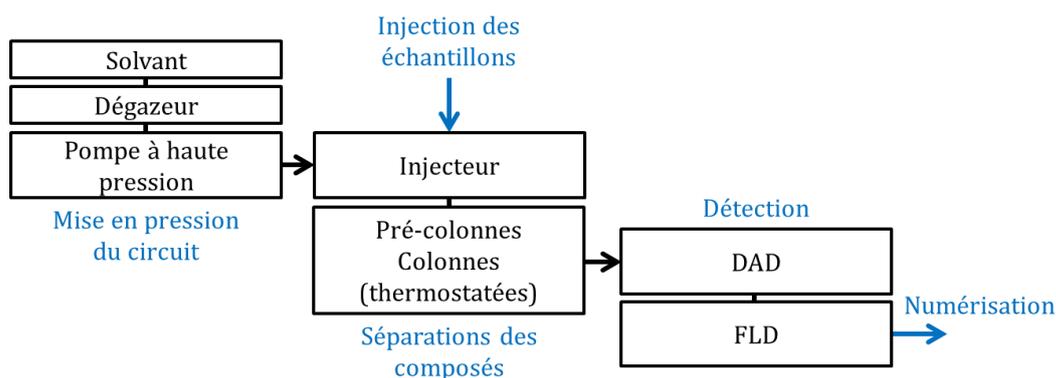


Figure 2-10 : Schéma de l'appareillage CLHP-CES.

Les échantillons sont introduits *via* une boucle d'injection dans le circuit de la chaîne CLHP. Ils sont ensuite entraînés par le solvant d'éluion à haute pression vers la colonne de chromatographie où les composés présents dans l'échantillon vont être séparés. La phase stationnaire de la colonne de chromatographie est constituée d'un assemblage granulaire dont la porosité est bien déterminée. Les composés vont plus ou moins pénétrer dans les pores ; les molécules de taille plus importante (volume hydrodynamique plus grand) vont peu pénétrer les pores et être ainsi éluées plus rapidement que les molécules de plus petite taille qui ont une trajectoire plus longue (Figure 2-11).

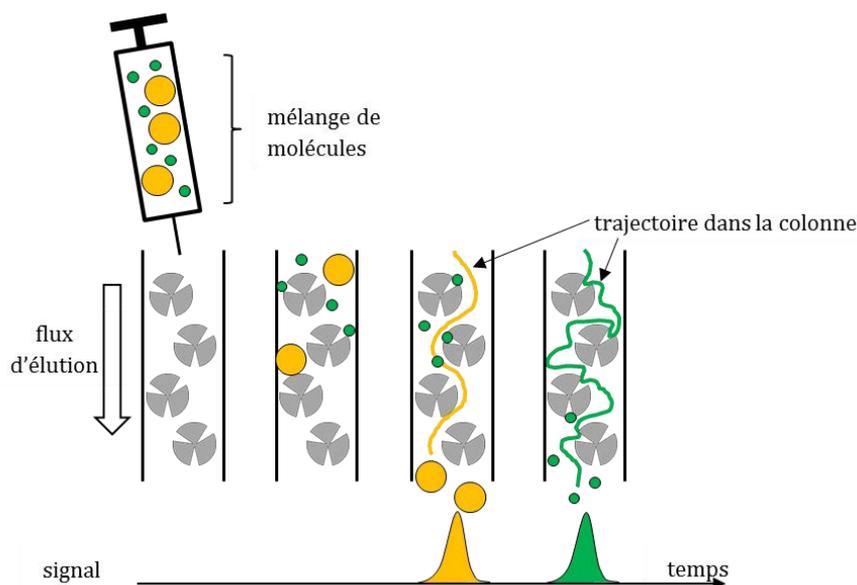


Figure 2-11 : Principe de la chromatographie d'exclusion stérique.

Les constituants du mélange sont alors envoyés vers les différents détecteurs branchés en série à la sortie de la colonne de chromatographie. Le DAD (Diode Array Detector) mesure l'absorption des molécules à une longueur d'onde prédéfinie et le FLD (Fluorescence Detector) mesure la fluorescence de l'échantillon dans des gammes de longueurs d'onde d'émission et d'excitation spécifiées.

Bien que cette technique permette des comparaisons aisées entre échantillons, **il n'existe pas de solution étalon** aux mêmes propriétés hydrodynamiques et chimiques que la MOD (Peuravuori and Pihlaja 2004). C'est pourquoi la calibration réalisée durant cette thèse, à partir de standards polymériques, donne uniquement des **estimations de masses moléculaires** de la MOD mais pas des valeurs absolues. Cette technique a donc été utilisée pour réaliser la comparaison de la distribution en masse moléculaire des échantillons entre eux.

2.3.1.3 Paramètres analytiques

2.3.1.3.1 Echantillons aqueux

Pour analyser les échantillons en solution aqueuse, il faut les concentrer : pour cela on réduit 1 mL d'échantillon sous flux d'azote jusqu'à obtenir un volume de 100 μ L.

Il a été observé que la concentration en substances humiques décale les pics vers des temps de rétention plus élevés lorsque la phase mobile utilisée est de l'eau distillée, en raison d'interactions hydrophobes entre les substances humiques et la colonne (Swift and Posner 1971). Pour éviter ce phénomène, il est recommandé d'utiliser un **tampon ionique comme phase mobile** (Swift and Posner 1971; De Nobili *et al.* 1989). C'est pourquoi un ajout de sels est réalisé dans les échantillons aqueux concentrés pour atteindre les concentrations de la phase mobile : 0,01 M de Na_2HPO_4 , 0,01 M de KH_2PO_4 et 0,1 M de NaCl (solution tampon à pH=7,0).

La chromatographie d'exclusion stérique (CES) est réalisée grâce à un chromatographe liquide haute performance HP 1100 series (Agilent) contenant une pré-colonne CES PLaquagel-OH (50 \times 7,5 mm id, 5 μ m – Agilent) précédant une colonne CES PLaquagel-OH (300 \times 7,5 mm id, 8 μ m de taille de particules, 100-60000 Da – Agilent), thermostatées à 25°C. Deux détecteurs sont connectés : un détecteur à barrettes de diodes (Diode Array Detector, DAD – HP 1100 series, Agilent) opérant à 195, 230, 254, 280 et 324 nm, ainsi qu'un détecteur de fluorescence (Fluorescence Detector, FLD – HP 1200 series, Agilent) opérant à la longueur d'onde d'excitation

254 nm et en multi-émissions à 371, 415, 436 et 450 nm (expérimentalement basés sur la fluorescence d'un goudron de houille ; cf. §3.2). Le débit de la phase mobile est de 1 mL/min, soit une pression d'environ 65 bars. Le volume d'échantillon injecté est de 50 µL.

La calibration a été réalisée à partir des standards EasyVial PEG (Agilent), correspondant à des polymères dont les masses s'étendent de 106 Da pour le plus léger à 34890 Da pour le plus lourd.

2.3.1.3.2 Solvant organique

Les extraits organiques sont évaporés sous azote afin d'éliminer le solvant chloré, puis repris dans du tétrahydrofurane (THF) jusqu'à une concentration de 1 mg/mL. Les conditions d'analyse sont les mêmes que pour les échantillons aqueux, à l'exception des paramètres suivants :

- la phase mobile dans ce cas est du THF à 1 mL/min ;
- la pré-colonne utilisée est une pré-colonne CES PLgel MiniMIX-E (50 × 4,6 mm, 3 µm – Agilent) suivie d'une colonne PLgel Mixed-E (300 × 7,5 mm, 3 µm, jusqu'à 25000 Da – Agilent) ;
- Le DAD opère à 195, 210, 230, 254, 280 nm ; le FLD opère à la longueur d'onde d'excitation 260 nm et en multi-émissions à 310, 330, 400, 450 nm ;
- La calibration a été réalisée à partir des standards EasyVial PS-L (Agilent), correspondant à des polymères dont les masses s'étendent de 162 Da pour le plus léger 386408 Da pour le plus lourd.

2.3.2 Identification et quantification moléculaires par SPE-CPG/SM

Il est possible d'analyser les composés organiques de petites tailles (50-600 g/mol) de la MOD par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG/SM). Cette technique s'est développée durant la seconde moitié du XX^{ème} siècle dans la recherche et l'analyse de la MO (Lee *et al.* 1977; Sporsol *et al.* 1983). Elle fournit des informations **qualitatives** et **quantitatives** sur la **composition moléculaire** de l'échantillon organique. La CPG/SM est particulièrement adaptée pour l'analyse de composés organiques à l'état de traces (Navarro *et al.* 1991; Ham *et al.* 1993; Yrieix *et al.* 1996; Buseti *et al.* 2014).

L'injection d'échantillons aqueux n'est cependant pas possible directement avec les phases stationnaires et les sources d'ionisation traditionnellement utilisées en CPG/SM (cf. 2.3.2.2). Il est donc nécessaire de procéder à une étape d'extraction permettant de changer de solvant mais également de concentrer les échantillons pour une meilleure détection. Cette étape a été réalisée par extraction sur phase solide (Solid Phase Extraction – SPE). De ce fait, le couplage SPE-CPG/SM s'utilise pour la détection de micro-contaminants dans des échantillons aqueux (Yrieix *et al.* 1996; Hennion 1999), l'étude des composés aromatiques polycycliques (CAP) solubilisés issus de sédiments pollués (Jeanneau *et al.* 2007), ou encore de phénols dans des eaux fluviales (Takeda *et al.* 2013). Cette technique est donc adaptée pour l'identification de la MOD anthropique de petite taille issue de sols contaminés comme les CAP apolaires et polaires.

2.3.2.1 Extraction sur phase solide

Alternative à l'extraction liquide/liquide, la SPE a pour avantages la faible quantité de solvant organique nécessaire et la rapidité de mise en œuvre. Elle consiste à faire passer l'échantillon aqueux à travers une cartouche contenant un adsorbant solide. Celui-ci retient les composés d'intérêt et laisse passer la matrice initiale (eau). On récupère ensuite les analytes par élution avec un faible volume de solvant approprié, ce qui permet un enrichissement en analytes idéal pour analyser des composés à l'état de trace (Figure 2-12).

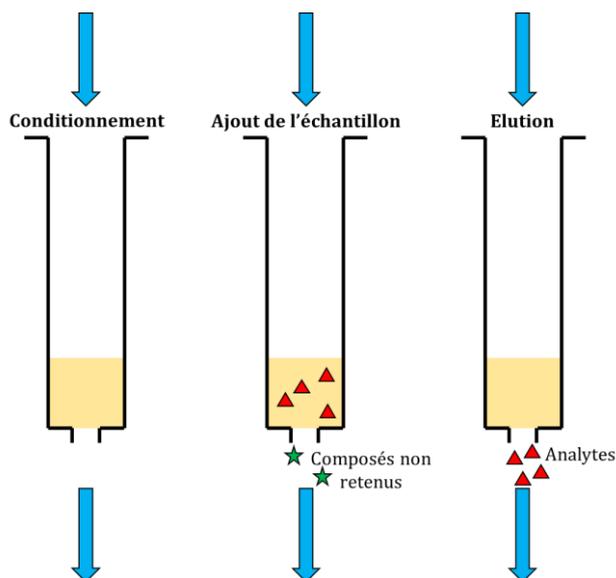


Figure 2-12 : Principe de l'extraction sur phase solide (SPE).

Il existe de nombreux adsorbants commerciaux pour les cartouches SPE, chacun ayant des propriétés spécifiques selon l'utilisation souhaitée : silice greffée en C18, adsorbants polaires, résines échangeuses d'ions... Ces adsorbants font l'objet d'études comparatives pour évaluer leur efficacité dans des domaines spécifiques (Schwede-Thomas *et al.* 2005; Dittmar *et al.* 2008). Les cartouches SPE sélectionnées pour ces travaux de thèse sont les cartouches Oasis HLB (Waters) dont l'adsorbant est un copolymère hydrophile-lipophile, résistant à des pH compris entre 0 et 14, capable de retenir les composés à la fois apolaires et polaires (par exemple les CAP). Elles sont de ce fait parfaitement adaptées à l'analyse de la MOD issue de terres d'anciennes cokeries et usines à gaz, dont la principale contamination (le goudron de houille) est fortement aromatique et formée de composés polaires et apolaires.

Avant utilisation, il est nécessaire d'éliminer l'humidité susceptible de s'être déposée dans la cartouche durant son conditionnement par le fournisseur. Pour cela, les cartouches sont séchées par aspiration sous vide durant 10 minutes. Immédiatement après, elles doivent être conditionnées afin de les purifier et d'activer les sites d'adsorption présents sur le polymère. Pour cela, il faut les rincer avec différents solvants :

- 2 rinçages de 6 mL (volume de la cartouche) au **solvant d'élution** qui sera utilisé dans la dernière étape – ici un mélange dichlorométhane (DCM) / éthyle acétate (80/20) – pour laver les impuretés qui pourraient être éluées ultérieurement ;
- Puis 2 rinçages de 6 mL au **méthanol** pour activer les fonctions du polymère et éliminer les dernières traces de solvant organique insoluble dans l'eau ;
- Puis 2 rinçages à l'**eau ultrapure** pour éliminer les traces de méthanol et conditionner les cartouches au solvant d'extraction (eau).

Des étalons internes (EI) sont ajoutés (cf. paragraphe 2.3.2.4) à l'échantillon (500 mL) qui est alors élué à travers la cartouche SPE conditionnée grâce à un système d'aspiration (pompe à vide). Une bouteille de sécurité est installée en fin de circuit pour préserver la pompe et pour éventuellement récupérer la matrice aqueuse de l'échantillon (Figure 2-13).

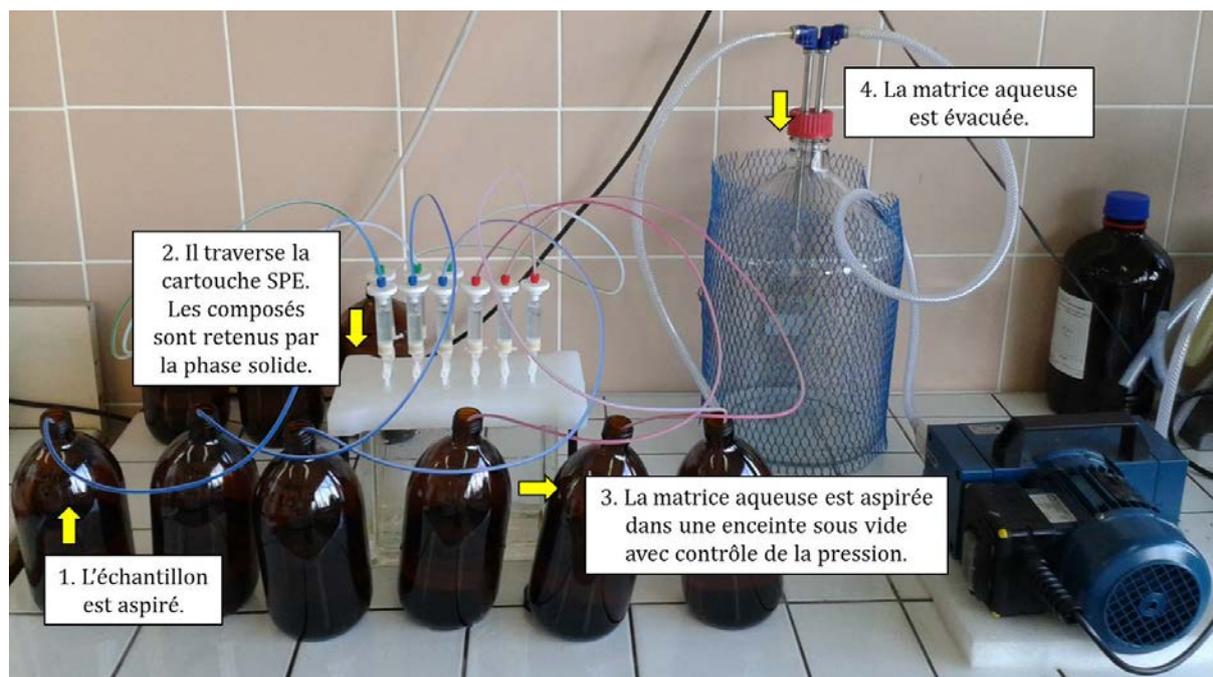


Figure 2-13 : Montage du circuit d'extraction d'un échantillon par SPE.

Finalement, les composés d'intérêt retenus sur la phase adsorbante de la cartouche SPE sont élués par 12 mL de solvant d'élué (mélange dichlorométhane (DCM) / éthyle acétate (80/20) afin d'être analysés par CPG/SM.

2.3.2.2 Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG/SM)

La CPG/SM est une technique analytique permettant d'étudier la composition moléculaire d'un échantillon gazeux ou liquide. Celui-ci est introduit dans l'**injecteur** chauffé à 300°C ce qui permet sa volatilisation. Entraînés par le gaz vecteur (ici l'hélium), les analytes de l'échantillon sont ensuite séparés selon leur affinité avec la phase stationnaire de la colonne chromatographique et selon leur volatilité, puis acheminés vers le spectromètre de masse.

Arrivés dans la **source d'ionisation** du spectromètre de masse, les molécules sont ionisées et fragmentées par bombardement sous un faisceau d'électrons à 70 eV. Le gaz vecteur est éliminé par pompage (le vide dans le spectromètre de masse est inférieur à 10^{-5} Torr). Les ions sont accélérés par un courant électrique vers l'**analyseur** qui les sépare suivant leur rapport masse/charge (m/z). Durant ce travail de thèse, l'analyseur utilisé est un analyseur quadripolaire constitué de deux pôles positifs et deux pôles négatifs dont la fréquence oscille très rapidement, permettant la sélection des ions selon leur rapport m/z . Ils sont ensuite acheminés jusqu'au **détecteur** (généralement un multiplicateur d'électrons) dont le signal est proportionnel aux charges des ions reçus (Figure 2-14). Cette technique analytique permet ainsi d'identifier les molécules présentes dans les échantillons par comparaison avec une bibliothèque de spectres de masse. Elle permet également la quantification des composés puisque le signal du détecteur est proportionnel à la concentration des espèces dans l'échantillon. Chaque composé quantifié fait l'objet d'un calibrage de l'appareil permettant une détermination précise de sa concentration, comprise dans une gamme s'étendant de 0,03 $\mu\text{g/mL}$ à 12 $\mu\text{g/mL}$.

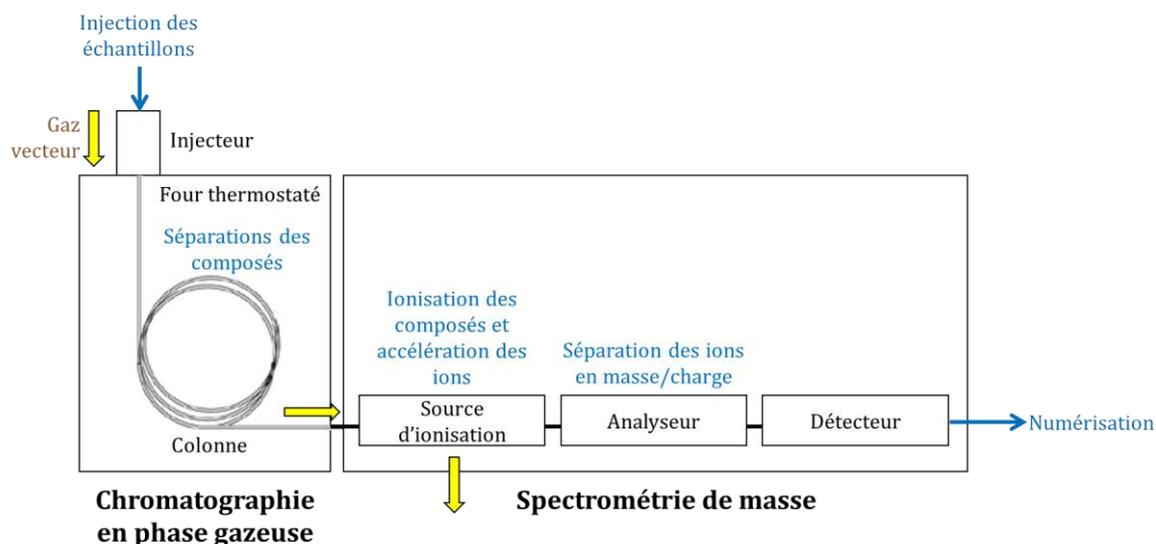


Figure 2-14 : Montage du couplage chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse (CPG/SM).

2.3.2.3 Méthode d'analyse

Les extraits obtenus par SPE des phases aqueuses sont évaporés sous azote puis, aussitôt la dernière goutte de solvant évaporée, re-solubilisés dans 200 μL de DCM. 100 μL sont placés dans un flacon d'analyse ; le reste est conservé au frais pour des analyses ultérieures. Les extraits obtenus par extraction au solvant organique (chloroforme ou dichlorométhane) des matrices solides sont analysés directement ou après dilution.

L'échantillon (1 μL) est injecté dans le chromatographe. L'appareil utilisé est un couplage GC-QP 2010 Plus (Shimadzu) équipé d'une colonne capillaire en silice fondue DB-5MS (60 \times 0,25 mm id \times 0,1 μm d'épaisseur de film). Le programme en température du four contenant la colonne CPG est le suivant : 2 min à 70°C, de 70 à 130°C à 15°C/min, de 130 à 315°C à 4°C/min, palier à 315°C durant 25 min. Le débit d'hélium est constant à 1,40 mL/min dans la colonne.

L'analyse se fait selon deux modes : **fullscan** et **SIM** (Single Ion Monitoring). Le mode fullscan enregistre l'ensemble des ions détectés (m/z compris entre 50 et 600), permettant d'analyser l'ensemble des ions produits lors de l'ionisation et de la fragmentation des composés. Le mode SIM permet la détection de certains ions spécifiques dont les rapports m/z sont prédéterminés et sélectionnés avant l'injection. Ce mode favorise une meilleure sensibilité du détecteur, et permet d'analyser avec plus de précision certains composés. Il a été utilisé pour la quantification des CAP (cf. §2.3.2.4).

Deux types d'injection ont été utilisés : split et splitless. L'injection split consiste à diviser le flux (gaz vecteur et échantillon) acheminé vers la colonne de chromatographie de manière à diluer l'échantillon. Cette injection est utilisée pour les échantillons présentant des teneurs en composés organiques importantes (échantillons extraits au solvant) ou pour doser des composés fortement concentrés. L'injection splitless consiste à introduire la totalité de l'échantillon injecté vers la colonne de chromatographie. Cette injection est préconisée pour les échantillons faiblement concentrés (échantillons aqueux) et pour l'étude des composés à l'état de traces.

2.3.2.4 Quantification des composés organiques

Pour les échantillons aqueux, 40 μL d'étalons internes (EI – listés dans le Tableau 2-3) à 12 $\mu\text{g}/\text{mL}$ sont ajoutés avant l'extraction par SPE. Ils permettent une quantification plus précise tenant compte des processus impliqués lors de la préparation des échantillons (extraction SPE, évaporation sous azote, etc.). Ces étalons internes sont des molécules absentes de

l'environnement (les atomes d'hydrogène sont remplacés par des atomes de deutérium) mais qui sont structurellement proches des molécules analysées afin que les EI et les molécules étudiées subissent les mêmes effets de matrice. La concentration finale en EI dans les 100 μL échantillonnés pour l'analyse en CPG/SM est alors de 2,4 $\mu\text{g/mL}$.

La calibration de l'appareil a été réalisée à partir d'un mélange de CAP (HAP et CAP polaires), ceux-ci étant largement présents dans les échantillons de terres d'anciennes cokeries et usines à gaz. Les EI utilisés sont des CAP deutérés. La calibration du détecteur permet de ce fait la quantification des CAP présents dans l'échantillon.

Tableau 2-3 : Liste des composés quantifiés et de leurs étalons internes. Les ions m/z caractéristiques de chaque composé ayant servi à la quantification sont retranscrits. Les sections (séparées par des pointillés) contiennent un étalon interne en tête et les composés quantifiés à partir de celui-ci.

Composé	Abréviation	m/z caractéristique
[² H ₈]naphthalène		136
Naphtalène	Na	128
[² H ₇]quinoline		136
Quinoline	Qui	129
[² H ₁₀]acénaphthène		164
Acénaphtylène	Acy	152
Acénaphène	Acé	153
[² H ₁₀]fluorène		176
Fluorène	Fl	166
Dibenzofurane	DBF	168
[² H ₁₀]phénanthrène		188
Phénanthrène	Phé	178
Benzo[h]quinoline	B[h]Q	179
Carbazole	Car	167
[² H ₁₀]anthracène		188
Anthracène	Ant	178
[² H ₈]anthraquinone		216
Acridine	Ac	179
9H-fluorénone	Flone	180
Périnaphténone	Prone	152
Anthraquinone	Aone	208
Cyclopenta[def]phénanthrone	CP[def]Pone	204
Méthylanthracène-9,10-dione	MAone	165
Benzo[a]fluorénone	B[a]Fone	230
Benzanthrone	BAone	230
Benzoanthracènedione	BAdione	258
Naphtacène-5,12-dione	Ndione	258
Benzo[cd]pyrènone	B[cd]Pone	254
[² H ₁₀]fluoranthène		212
Fluoranthène	Flu	202
[² H ₁₀]pyrène		212
Pyrène	Pyr	202
Benzo[a]anthracène	B[a]A	228
Benzo[a]pyrène	B[a]P	252
[² H ₂]chrysène		240
Chrysène	Chr	228
Benzo[b]fluoranthène	B[b]F	252
Benzo[k]fluoranthène	B[k]F	252
[² H ₁₂]pérylène		264
Indéno[1,2,3-cd]pyrène	Ind	276
Dibenzo[ah]anthracène	DB[ah]A	278
[² H ₁₂]benzo[ghi]pérylène		288
Benzo[ghi]pérylène	B[ghi]P	276

Pour les échantillons de MO extraits au solvant organique, les CAP et leurs EI sont les mêmes que pour les échantillons aqueux. 20 µL d’EI à 12 µg/mL sont ajoutés à la MO extraite (80 µL) juste avant d’être injectés en CPG/SM.

2.4 Complémentarité des techniques analytiques

Chaque technique analytique a ses domaines d'application et donc sa sélectivité (en masse moléculaire ou en propriétés). Ainsi, la CPG/SM ne permet l'analyse que de molécules volatilisables jusqu'à 320°C ; la spectrophotométrie et la spectrofluorimétrie associées ou non à la chromatographie d'exclusion stérique ne permettent que la détection de composés répondant aux excitations de fluorescence et d'absorbance, les composés présentant des chaînes carbonées insaturées comme les composés aromatiques (Figure 2-15).

Leur **combinaison** permet de dépasser ces limites pour obtenir un maximum d'informations. Les techniques globales (pH, salinité, COD) apportent des précisions sur l'échantillon aqueux. Les techniques spectroscopiques permettent d'obtenir des informations supplémentaires comme le degré d'aromaticité (par spectrophotométrie) ou encore son degré de condensation (par spectrofluorimétrie) ; ces techniques permettent en outre d'analyser de façon non destructive l'intégralité de la MOD dans l'échantillon avec très peu de prétraitement (dilution). Enfin, les techniques moléculaires précisent la taille des assemblages moléculaires (CES) ainsi que la nature et la quantité de molécules organiques de petites tailles tels que les CAP (CPG/SM).

Ensemble, ces données permettent d'obtenir un maximum d'information (nature, conformation, composition...) sur la MOD prélevée sur site mais également extraite/transformée/fractionnée/ au laboratoire.

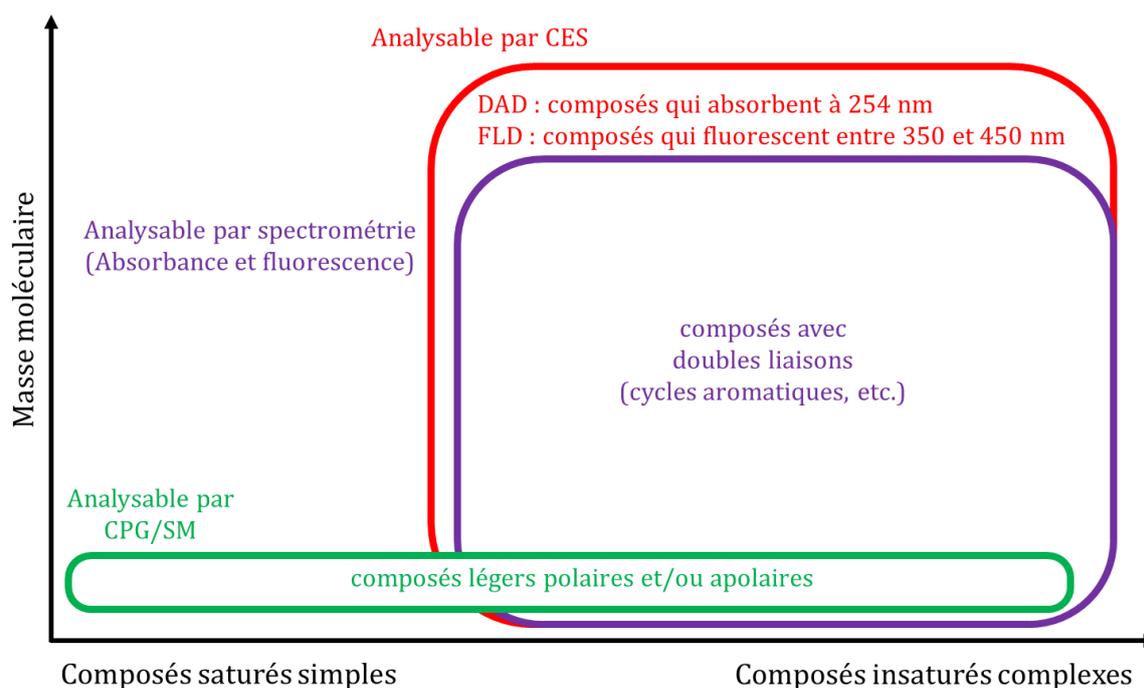


Figure 2-15 : Schéma conceptuel illustrant la complémentarité des techniques analytiques utilisées dans le cadre de la thèse.

3 Optimisation des protocoles analytiques

Dans un premier temps, les travaux expérimentaux ont été menés dans le but **d'adapter les techniques analytiques** utilisées pour l'étude de la MOD d'origine naturelle à la MOD anthropique provenant de friches industrielles fortement contaminées. En effet, la littérature apporte de nombreuses solutions analytiques pour l'étude de la MOD d'origine naturelle. Néanmoins celle-ci diffère en nature et en quantité de la MOD d'origine anthropique. Les protocoles analytiques ont donc dû être adaptés à cette MOD particulière encore mal définie.

Afin de quantifier les CAP par CPG/SM, il a fallu choisir la technique d'extraction de la matrice aqueuse initiale la plus adaptée. Le choix s'est porté sur l'extraction à travers des cartouches SPE, qui offre la possibilité d'extraire d'importants volumes d'eaux et de concentrer les composés extraits. Le choix des **cartouches SPE** utilisées (Oasis HLB) s'est porté sur leurs propriétés (large gamme de polarité, ...).

Puis une optimisation des paramètres spectrométriques a été réalisée, afin que les analyses soient adaptées au type d'échantillons étudié. Ceux-ci étant fortement contaminés par les produits de transformation du charbon, l'optimisation s'est faite sur les signaux d'absorbance et de fluorescence du goudron de houille, polluant majoritaire de ces milieux.

De plus, un choix a été opéré parmi 2 **méthodes d'extraction** aqueuse existantes (lixiviation en bouteille ou extraction par Soxhlet), de façon à être le plus représentatif possible des friches industrielles *in situ*. Ce choix a été réalisé par des comparaisons entre les MOD obtenues par ces différents systèmes (cf. Annexe 1).

Enfin, les interprétations des matrices de fluorescence (MEE) se sont avérées ardues en raison de l'absence de référentiel adapté à l'analyse de la MOD d'origine anthropique dans les sols. Ainsi, afin de les faciliter, une **déconvolution par traitement statistique PARAFAC** a été réalisée sur l'ensemble des MEE obtenues au cours de ces travaux de thèse. Les résultats de cette déconvolution sont présentés dans cette partie, puis seront utilisés ultérieurement lors de l'étude de la fluorescence de la MOD.

3.1 Extraction sur cartouches SPE Oasis HLB et COD

Le COD a été mesuré en entrée et en sortie de la cartouche SPE Oasis HLB de 2 eaux de lysimètres (Col-H et Col-NM, 2012), afin d'estimer la part de COD réellement retenue sur la cartouche et donc analysée par CPG/SM (Tableau 2-4).

Tableau 2-4 : Pourcentage de COD retenu sur la cartouche SPE Oasis HLB.

Echantillon (percolat de lysimètre)	COD (mgC/L) avant SPE	COD (mgC/L) après SPE	COD (%) retenu sur cartouche
Col-H (2012)	49 ± 2	38 ± 2	22%
Col-NM (2012)	123 ± 2	112 ± 2	9%

Bien que l'extraction SPE s'avère avoir un bon rendement pour les CAP (polaires et apolaires), supérieur à 80% d'après des travaux effectués au laboratoire, on constate que les cartouches d'extraction ne permettent de **retenir qu'un faible pourcentage de COD**, de 10 à 20% du COD initial. Ainsi, seuls les composés ayant une affinité forte avec l'adsorbant de la cartouche sont analysables par SPE-CPG/SM. Le reste de la MOD doit être analysé par d'autres techniques de caractérisation.

3.2 Paramétrage des mesures d'absorbance et de fluorescence à partir de l'analyse de la MOD issue d'un goudron de houille

L'extraction à l'eau par Soxhlet d'un goudron de houille (61 g – échantillonné sur le site de Neuves-Maisons) durant 14 jours a été réalisée afin de calibrer les différents **paramètres de spectrométrie**. En effet, l'étude de cette source de contamination a permis d'ajuster les paramètres de façon à les optimiser pour l'analyse de terres contaminées aux produits de transformation du charbon.

L'analyse par spectrophotométrie du goudron de houille révèle des pics d'absorbance aux longueurs d'onde 250 et 280 nm (Figure 2-16). Ceux-ci traduisent une forte aromaticité de la MOD extraite, et confortent son analyse par spectrométrie. Cette mesure justifie les longueurs d'onde choisies dans le paramétrage du détecteur DAD (cf. §2.3.1.3) de la chromatographie d'exclusion stérique (CES).

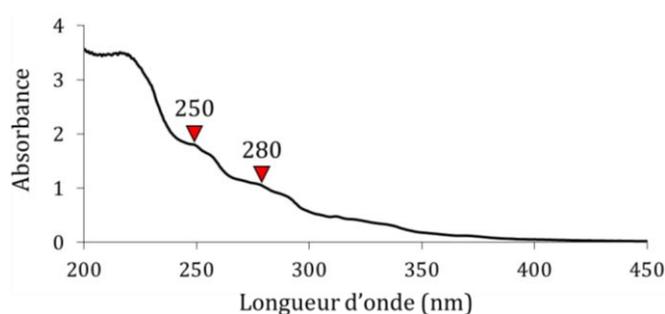


Figure 2-16 : Spectre d'absorbance d'un extrait aqueux de goudron de houille.

La matrice d'excitation-émission (MEE), obtenue par fluorescence, de l'extrait aqueux du goudron de houille révèle 3 principaux fluorophores dans les faibles longueurs d'onde d'excitation (254 nm), à 371, 415 et 436 nm, respectivement notés GH1, GH2, et GH3. Un quatrième fluorophore, noté GH4, se démarque dans les longueurs d'onde d'excitation plus grandes, mais est de moindre intensité. Ces valeurs ont permis d'adapter les paramètres du détecteur FLD de la CES (cf. §2.3.1.3).

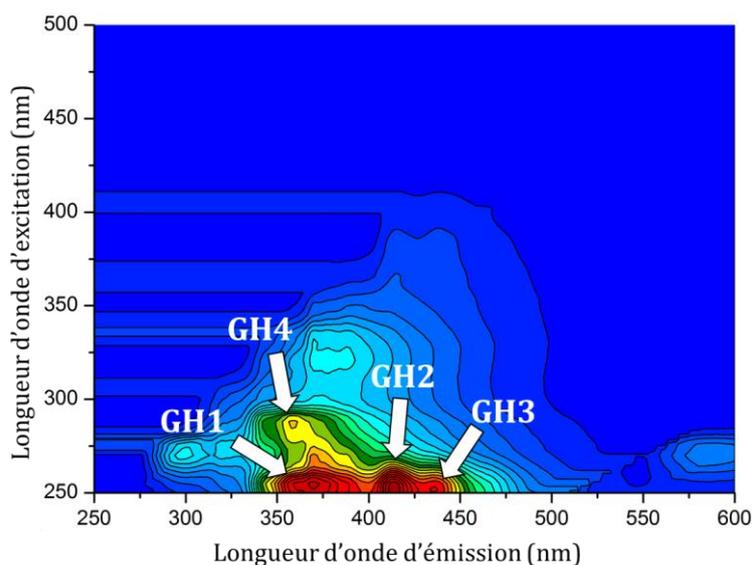


Figure 2-17 : Matrice d'excitation-émission (MEE) obtenue par spectrofluorimétrie d'un extrait aqueux de goudron de houille.

3.3 Déconvolution par traitement statistique PARAFAC

Une déconvolution par traitement statistique PARAFAC a été réalisée sur les matrices d'excitation-émission (MEE) dans le but de faciliter leur interprétation. Elle s'effectue avec un nombre conséquent de MEE. Or les paramétrages d'acquisition ainsi que le spectrofluorimètre utilisés entraînent des temps d'acquisition longs (supérieurs à 3 heures par MEE). Le nombre de MEE acquises au cours de ce travail de thèse était donc limité. C'est pourquoi il a été choisi de procéder à cette déconvolution sur l'ensemble des MEE générées à partir d'échantillons semblables (extraits aqueux de terres d'anciennes cokeries). Ainsi, 26 MEE ont été utilisées, qui seront pour la plupart présentées tout au long de cette thèse, dont voici la liste :

- 4 MEE de percolats de colonnes lysimétriques ;
- 4 MEE de percolats de parcelles lysimétriques (non incluses dans cette thèse) ;
- 12 MEE d'extraits par Soxhlet de terres de cokerie (Homécourt et Neuves-Maisons) ;
- 6 MEE d'extraits par Soxhlet et en bouteille d'une terre contaminée de Neuves-Maisons.

L'ensemble de ces 26 MEE présentent des caractéristiques proches, et ont été réalisées à partir d'échantillons contenant des MOD issues des terres des anciennes cokeries d'Homécourt et de Neuves-Maisons dont les signatures de fluorescence sont voisines (cf. Annexe 2).

Plusieurs modèles ont été testés, à 2, 3, 4, et 5 composés déconvolués⁶. Le modèle à 4 composés apporte plus de précisions que celui à 3 composés, tandis que le modèle à 5 composés n'ajoutent pas d'informations complémentaires et génèrent des artefacts statistiques (massif divisé en plusieurs pics, etc. – cf. Annexe 2). C'est donc le modèle à 4 composés qui a été retenu pour la suite de ces travaux. Les composés issus de la déconvolution PARAFAC, notés PAR1 à PAR4, sont représentés dans la Figure 2-18.

⁶ En réalité, à 3,4,5 et 6 composés dont un a été retiré car il fluoresce hors de la matrice (cf. Annexe 2).

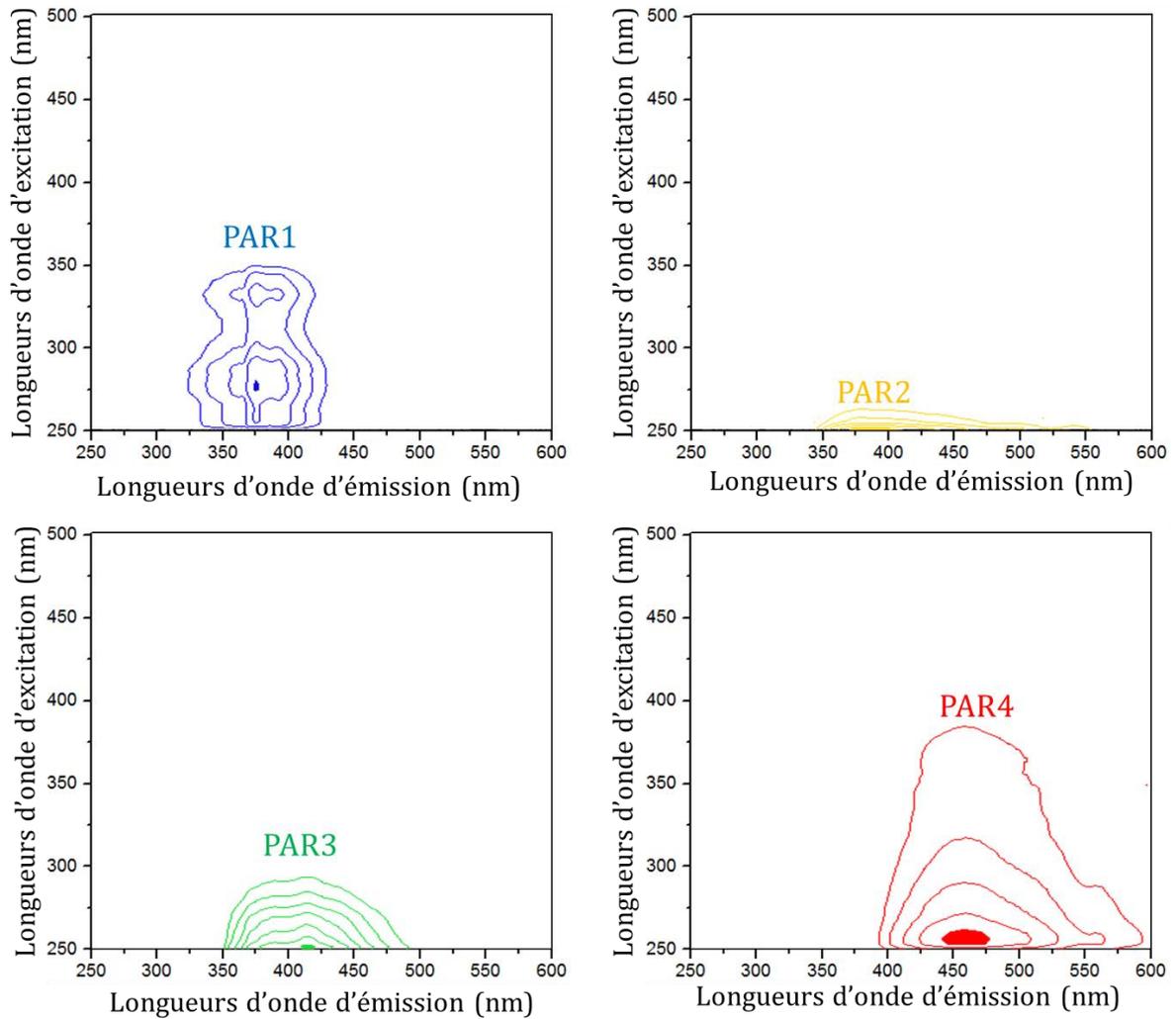


Figure 2-18 : Matrices d'excitation-émission (MEE) des composés issus de la déconvolution par traitement statistique PARAFAC d'un jeu de 26 MEE d'extraits aqueux de terres contaminées.

Le pic PAR1 fluoresce dans les mêmes longueurs d'onde qu'un mélange de CAP (16 HAP listés par l'US-EPA, pérylène, carbazole) standard passé parallèlement en spectrofluorimétrie (Figure 2-19). De plus, c'est également la région spectrale du pic M présenté dans la littérature comme étant un indicateur de la présence de contaminations agricoles récentes allochtones (Stedmon and Markager 2005). Le pic PAR1 pourrait ainsi être relié à la présence de contaminants organiques de faibles poids moléculaires (de type CAP).

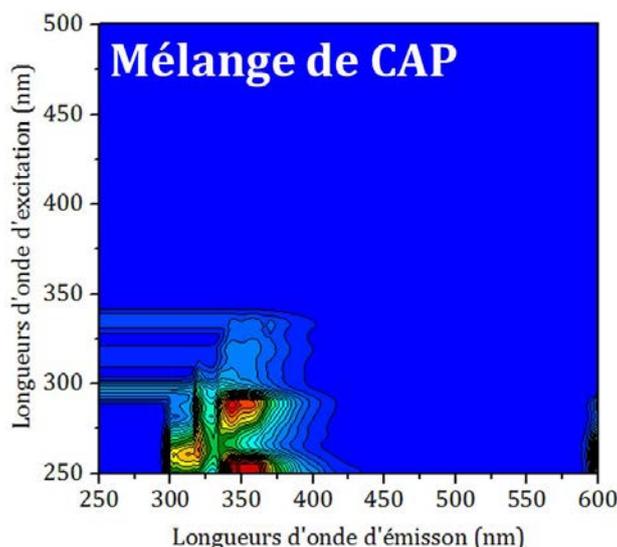


Figure 2-19 : Matrice d'Excitation-Emission d'un mélange de CAP, incluant les 16 HAP listés par l'US-EPA, le pérylène, et le carbazole.

Les pics PAR2 et PAR3 contribuent à l'intensité de fluorescence dans les faibles longueurs d'onde d'excitation, désignées dans la littérature sur la MOD d'origine naturelle comme étant le domaine des substances humiques fraîches (Coble 1996). Ils sont en outre utilisés dans le calcul de l'indice de fluorescence HIX permettant d'estimer le degré d'humification de la MOD d'origine naturelle (Coble 1996; Birdwell and Engel 2010). Ces 2 pics fluorescent également dans la même région spectrale que les pics GH1 et GH2 du goudron de houille (Figure 2-17), qui est un mélange de CAP et de composés plus complexes et plus condensés. Ils pourraient ainsi être caractéristiques d'une MOD aromatique légèrement condensée.

Le pic PAR4 fluoresce dans les plus hautes longueurs d'onde. Or il est communément admis qu'un accroissement dans les hautes longueurs d'onde traduit une condensation de plus en plus importante de la MOD (Kister and Dou 1986; Mille *et al.* 1988; Kister *et al.* 1996; Zsolnay *et al.* 1999). Ce pic PAR4 semble être relié à une MOD hautement condensée.

Ces 4 pics issus du traitement PARAFAC seront utilisés dans les chapitres suivants dans le but de faciliter l'interprétation des MEE.

4 Références bibliographiques du Chapitre 2

- Ahmad SR, Reynolds DM (1995), Synchronous fluorescence spectroscopy of wastewater and some potential constituents. *Water Research*, 29, 6, 1599-1602.
- Biache C (2010). Evolution des composants organiques d'un sol de cokerie en contexte d'atténuation naturelle, Université Henri Poincaré, 414 p.
- Birdwell JE, Engel AS (2010), Characterization of dissolved organic matter in cave and spring waters using UV-Vis absorbance and fluorescence spectroscopy. *Organic Geochemistry*, 41, 3, 270-280.
- Bourbonniere RA (2009), Review of Water Chemistry Research in Natural and Disturbed Peatlands. *Can Water Resour J*, 34, 4, 393-413.
- Busetti F, Berwick L, McDonald S, Heitz A, Joll CA, Loh J, Power G (2014), Physicochemical Characterization of Organic Matter in Bayer Liquor. *Ind Eng Chem Res*, 53, 15, 6544-6553.
- Chin Y-P, Aiken G, O'Loughlin E (1994), Molecular-weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology*, 28, 11, 1853-1858.
- Christensen JH, Tomasi G, Strand J, Andersen O (2009), PARAFAC Modeling of Fluorescence Excitation-Emission Spectra of Fish Bile for Rapid En Route Screening of PAC Exposure. *Environmental Science & Technology*, 43, 12, 4439-4445.
- Coble PG (1996), Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry*, 51, 4, 325-346.
- Cornu JY, Schneider A, Jezequel K, Denaix L (2011), Modelling the complexation of Cd in soil solution at different temperatures using the UV-absorbance of dissolved organic matter. *Geoderma*, 162, 1-2, 65-70.
- Croue JP, Benedetti MF, Violleau D, Leenheer JA (2003), Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from the South Platte River: Evidence for the presence of nitrogenous binding site. *Environmental Science & Technology*, 37, 2, 328-336.
- De Nobili ME, Gjessing E, Sequi P (1989). Sizes and shapes of humic substances by gel chromatography. Hayes M. H.
- Dittmar T, Koch B, Hertkorn N, Kattner G (2008), A simple and efficient method for the solid-phase extraction of dissolved organic matter (SPE-DOM) from seawater. *Limnol Oceanogr Meth*, 6, 230-235.
- Filella M (2009), Freshwaters: which NOM matters? *Environmental Chemistry Letters*, 7, 1, 21-35.
- Furbo S, Christensen JH (2012), Automated peak extraction and quantification in chromatography with multichannel detectors. *Anal Chem*, 84, 5, 2211-2218.
- Guéguen C, Granskog MA, McCullough G, Barber DG (2011), Characterisation of colored dissolved organic matter in Hudson Bay and Hudson Strait using parallel factor analysis. *Journal of Marine Systems*, 88, 3, 423-433.
- Guo W, Xu J, Wang J, Wen Y, Zhuo J, Yan Y (2010), Characterization of dissolved organic matter in urban sewage using excitation emission matrix fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis. *Journal of Environmental Sciences*, 22, 11, 1728-1734.
- Ham RK, Boyle WC, Engroff EC, Fero RL (1993), Organic-compounds in ferrous foundry process waste leachates. *J Environ Eng-ASCE*, 119, 1, 34-55.
- Hennion M-C (1999), Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 856, 1-2, 3-54.
- Huguet A, Vacher L, Relexans S, Saubusse S, Froidefond JM, Parlanti E (2009), Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary. *Organic Geochemistry*, 40, 6, 706-719.
- Huguet A *et al.* (2010), New insights into the size distribution of fluorescent dissolved organic matter in estuarine waters. *Organic Geochemistry*, 41, 6, 595-610.

- Hur J, Williams MA, Schlautman MA (2006), Evaluating spectroscopic and chromatographic techniques to resolve dissolved organic matter via end member mixing analysis. *Chemosphere*, 63, 3, 387-402.
- Ishii SKL, Boyer TH (2012), Behavior of reoccurring PARAFAC components in fluorescent dissolved organic matter in natural and engineered systems: a critical review. *Environmental Science & Technology*, 46, 4, 2006-2017.
- Jeanneau L, Faure P, Jarde E (2007), Influence of natural organic matter on the solid-phase extraction of organic micropollutants - Application to the water-extract from highly contaminated river sediment. *Journal of Chromatography A*, 1173, 1-2, 1-9.
- Kister J, Dou H (1986), Global characterization of the chemical constituents of coal by X scanner, UV fluorescence spectroscopy and FTIR spectroscopy. *Fuel Process Technol*, 12, 0, 19-29.
- Kister J, Pieri N, Alvarez R, Diez MA, Pis JJ (1996), Effects of preheating and oxidation on two bituminous coals assessed by synchronous UV fluorescence and FTIR spectroscopy. *Energy & Fuels*, 10, 4, 948-957.
- Lee ML, Prado GP, Howard JB, Hites RA (1977), Source identification of urban airborne polycyclic aromatic hydrocarbons by GC/MS and HRMS. *Biomedical Mass Spectrometry*, 4, 182-186.
- Lloyd JBF (1971), Synchronyzed excitation of fluorescence emission spectra. *Nature (London) Physical Science*, 231, 64.
- Matilainen A, Gjessing ET, Lahtinen T, Hed L, Bhatnagar A, Sillanpää M (2011), An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. *Chemosphere*, 83, 11, 1431-1442.
- McKnight DM, Boyer EW, Westerhoff PK, Doran PT, Kulbe T, Andersen DT (2001), Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnology and Oceanography*, 46, 1, 38-48.
- Mille G, Guiliano M, Kister J (1988), Analysis and evolution of coals: UV fluorescence spectroscopy study (demineralized coals-oxidized coals). *Organic Geochemistry*, 13, 4-6, 947-952.
- Murphy KR, Stedmon CA, Graeber D, Bro R (2013), Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. PARAFAC. *Anal Methods*, 5, 23, 6557-6566.
- Navarro A, Rosell A, Villanueva J, Grimalt JO (1991), Monitoring of hazardous-waste dumps by the study of metals and solvent-soluble organic-chemicals. *Chemosphere*, 22, 9-10, 913-928.
- NF EN 12457-2 (2002). Lixiviation - Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues. In NF EN 12457-2 (Afnor, ed.).
- NF ISO 18772 (2008). Lignes directrices relatives aux modes opératoires de lixiviation en vue d'essais chimiques et écotoxicologiques ultérieurs des sols et matériaux du sol. In NF ISO 18772 (Afnor, ed.).
- Parlanti E, Worz K, Geoffroy L, Lamotte M (2000), Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Organic Geochemistry*, 31, 12, 1765-1781.
- Pernot A (2013). Réactivité des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans une terre de cokerie : influence de la répartition des contaminants et de l'introduction de matière organique fraîche, Université de Lorraine, 300 p.
- Peuravuori J, Koivikko R, Pihlaja K (2002), Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy. *Water Research*, 36, 18, 4552-4562.
- Peuravuori J, Pihlaja K (2004), Preliminary study of lake dissolved organic matter in light of nanoscale supramolecular assembly. *Environmental Science & Technology*, 38, 22, 5958-5967.
- Schwede-Thomas SB, Chin YP, Dria KJ, Hatcher P, Kaiser E, Sulzberger B (2005), Characterizing the properties of dissolved organic matter isolated by XAD and C-18 solid phase extraction and ultrafiltration. *Aquat Sci*, 67, 1, 61-71.
- Sporsol S, Gjos N, Lichtenthaler RG, Gustovsen KO, Urdal K, Orelid F, Skel J (1983), Source identification of aromatic hydrocarbons in sediments using GC/MS. *Environmental science & technology*, 17, 282-286.

- Stedmon CA, Bro R (2008), Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial. *Limnol Oceanogr Meth*, 6, 572-579.
- Stedmon CA, Markager S (2005), Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis. *Limnology and Oceanography*, 50, 2, 686-697.
- Swift RS, Posner AM (1971), Gel chromatography of humic acid. *Sol Science*, 22, 237-249.
- Takeda K, Moriki M, Oshiro W, Sakugawa H (2013), Determination of phenolic concentrations in dissolved organic matter pre-concentrate using solid phase extraction from natural water. *Marine Chemistry*, 157, 208-215.
- Traina SJ, Novak J, Smeck NE (1990), An ultraviolet absorbance method of estimating the percent aromatic carbon content of humic acids. *J Environ Qual*, 19, 151-153.
- Weishaar JL, Aiken GR, Bergamaschi BA, Fram MS, Fujii R, Mopper K (2003), Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon. *Environmental Science & Technology*, 37, 20, 4702-4708.
- Wu J, Zhang H, He P-J, Shao L-M (2011), Insight into the heavy metal binding potential of dissolved organic matter in MSW leachate using EEM quenching combined with PARAFAC analysis. *Water Research*, 45, 4, 1711-1719.
- Yamashita Y, Cory RM, Nishioka J, Kuma K, Tanoue E, Jaffé R (2010), Fluorescence characteristics of dissolved organic matter in the deep waters of the Okhotsk Sea and the northwestern North Pacific Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 57, 16, 1478-1485.
- Yrieix C, Gonzalez C, Deroux JM, Lacoste C, Leybros J (1996), Countercurrent liquid/liquid extraction for analysis of organic water pollutants by GC/MS. *Water Research*, 30, 8, 1791-1800.
- Yu HB, Song YH, Xi BD, Zhang MX, He XS (2012), Application of derivative synchronous fluorescence spectroscopy (DSFS) to indicate salinisation processes of saline soils in semi-arid region. *Ecol Indic*, 18, 532-539.
- Zhang Y, Yin Y, Feng L, Zhu G, Shi Z, Liu X, Zhang Y (2011), Characterizing chromophoric dissolved organic matter in Lake Tianmuhu and its catchment basin using excitation-emission matrix fluorescence and parallel factor analysis. *Water Research*, 45, 16, 5110-5122.
- Zsolnay A, Baigar E, Jimenez M, Steinweg B, Saccomandi F (1999), Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere*, 38, 1, 45-50.

Chapitre 3 :

Caractérisation de percolats prélevés *in situ* provenant de terres de cokerie

Table des matières du Chapitre 3

1	Introduction	91
2	Méthodologie d'échantillonnage	91
2.1	Caractéristiques des terres dans les colonnes lysimétriques.....	91
2.1.1	Colonne Col-H – Terre d'Homécourt.....	92
2.1.2	Colonne Col-NM – Terre de Neuves-Maisons.....	92
2.2	Suivi des eaux de percolation issues des colonnes lysimétriques.....	92
2.2.1	Colonne Col-H – Percolats de la terre d'Homécourt.....	95
2.2.2	Colonne Col-NM – Percolats de la terre de Neuves-Maisons.....	95
2.3	Prélèvements des eaux.....	97
3	Analyse de la Matière Organique Dissoute des percolats	98
3.1	Analyses chimiques.....	98
3.2	Analyses spectroscopiques.....	99
3.2.1	Absorbance – SUVA.....	99
3.2.2	Fluorescence 3D – Matrices d'excitation-émission (MEE).....	101
3.2.3	Spectres de fluorescence synchrone (SFS).....	102
3.2.4	Traitement des matrices par PARAFAC.....	103
3.3	Analyses moléculaires.....	104
3.3.1	Analyse des distributions de masse par CES.....	104
3.3.2	Analyse des composés aromatiques polycycliques par SPE / CPG-SM.....	107
4	Discussion	109
4.1	Des eaux particulières et réactives.....	109
4.2	Une démarche expérimentale.....	112
4.2.1	Fractionner des eaux de percolation prélevées <i>in situ</i>	112
4.2.2	Altérer le terme source et étudier les conséquences sur le MOD.....	114
4.2.3	Suivre la dynamique de la MOD sur le long terme.....	114
5	Références bibliographiques du Chapitre 3	116

1 Introduction

Aborder la complexité des produits organiques, incluant les contaminants, mobilisés par les eaux (météoriques ou souterraines) dans les sols fortement anthropisés implique de travailler sur des systèmes *in situ* et représentatifs. Malheureusement, les quelques travaux ciblant la mobilisation par l'eau des contaminants organiques dans les sols se basent le plus généralement sur des systèmes simplifiés en ne considérant que le contaminant sans son environnement et son histoire. Ainsi, il reste courant de contaminer artificiellement un sol agricole avec un contaminant ou un mélange de contaminants pour simuler un sol industriel. Une telle approche ne prend pas en compte tout le cortège organique fréquemment rencontré dans ces sols, en association avec les matrices organiques solides (charbon, coke...) et leurs interactions.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons souhaité nous affranchir de ces approches trop éloignées de la réalité en travaillant sur des dispositifs de terrain accessibles sur le site expérimental du GISFI à Homécourt. Nous avons ainsi travaillé sur des eaux issues de colonnes lysimétriques, contenant des terres industrielles d'anciennes cokeries, mises en place depuis plusieurs années. Plusieurs paramètres ont été et sont encore mesurés régulièrement, permettant de s'assurer que des prélèvements ponctuels d'eau de percolation sont représentatifs des eaux issues des dispositifs, pour pouvoir ensuite réaliser des caractérisations plus poussées.

Dans le cadre de ce chapitre, nous présenterons tout d'abord les deux colonnes lysimétriques et les terres associées que nous avons ciblées. L'évolution de certains paramètres en lien avec la dynamique et la nature des eaux de percolation sera présentée et servira ensuite de base pour s'assurer que les différents prélèvements ponctuels de percolats réalisés sont bien fidèles au fonctionnement global des dispositifs. En effet, il est difficile de pouvoir réaliser sur un même prélèvement l'ensemble des investigations que nous souhaitons réaliser, la quantité d'eau nécessaire pour faire l'ensemble des analyses n'était pas systématiquement disponible. Par ailleurs, la diversité des mesures réalisées sur les échantillons a évolué, s'adaptant au besoin des différentes expériences et des questions scientifiques au cours de la thèse. Ainsi, toutes les mesures analytiques n'ont pas été réalisées pour l'ensemble des échantillons. La première partie de ce chapitre vise à s'assurer de la bonne représentativité des prélèvements vis à vis du fonctionnement des colonnes lysimétriques.

2 Méthodologie d'échantillonnage

2.1 Caractéristiques des terres dans les colonnes lysimétriques

Dans le cadre de ce travail, nous avons ciblé deux colonnes lysimétriques, remplies par des terres de deux cokeries différentes, mises à disposition par le GISFI.

Les dispositifs de ces colonnes ont déjà été présentés dans le chapitre 2. Les eaux de percolation ont fait et font toujours l'objet de mesures d'un certain nombre de paramètres. Parmi ceux-ci, nous avons sélectionné le volume de percolat, le pH, la conductivité et la teneur en carbone organique dissous (COD) mesurée de façon indirecte par le biais de mesures spectroscopiques préalablement calibrées.

2.1.1 Colonne Col-H – Terre d'Homécourt

La première colonne étudiée dans le cadre de ce travail contient de la terre issue de l'ancienne cokerie d'Homécourt (Meurthe et Moselle, France). Cette colonne a été mise en place en février 2008.

Les caractéristiques physico-chimiques de différents lots de cette terre sont fournies dans le Tableau 3-1. La terre d'Homécourt (H) est caractérisée par une prédominance des sables grossiers. Son pH est alcalin en lien probable avec la forte teneur en calcaire totale (363 g/kg). La teneur en carbone organique représente plus de 10%. La teneur des 16 HAP réglementaires est supérieure à 2500 mg/kg de terre.

Les analyses de pétrographie organique (Tableau 3-2) révèlent la forte prédominance de particules organiques anthropiques représentées par des particules de charbon, de coke et de goudron (respectivement 7,4%, 9,5% et 1,9% des particules organiques et minérales observées). La matière organique d'origine naturelle est quasi absente de cette terre.

2.1.2 Colonne Col-NM – Terre de Neuves-Maisons

La seconde colonne est remplie de terre issue de l'ancienne cokerie de Neuves-Maisons (NM – Meurthe et Moselle, France). Elle a été mise en place en septembre 2008 dans le cadre du projet ANR CES Multipolsite piloté par Corinne LEYVAL. Cette colonne correspondait à la colonne témoin de ce projet, c'est à dire sans impact de la végétation. De ce fait, la surface de cette colonne Col-H a été et est toujours désherbée. La première eau de percolation en sortie de la colonne a été observée en novembre 2008.

Les caractéristiques de la terre de Neuves-Maisons (Tableau 3-1) montrent, tout comme la terre d'Homécourt, une prédominance des sables grossiers. En revanche, le pH est nettement plus proche de la neutralité (7,07). La teneur en matière organique est de 7,2%. Les données de pétrographie organique (Tableau 3-2) montrent une absence totale de particules organiques d'origine naturelle et les particules anthropiques observées sont principalement représentées par du coke (6,8% des particules) alors que contrairement à la terre d'Homécourt, les particules de charbon et de goudron sont minoritaires (0,8% et 0,2% respectivement). La teneur de la somme des 16 HAP réglementaires est de l'ordre de 1500 mg/kg de terre.

2.2 Suivi des eaux de percolation issues des colonnes lysimétriques

La mise en place des deux colonnes lysimétriques en 2008 nous permet d'avoir aujourd'hui un recul de plusieurs années sur les données accumulées et notamment celles concernant les percolats. Dans le cadre de ce travail, nous ciblerons plus spécifiquement les paramètres suivants : le volume cumulé de percolat, le pH, la conductivité et la teneur en COD. Ces paramètres seront ensuite utilisés pour vérifier la représentativité des prélèvements que nous avons effectués.

La fréquence de mesures de ces paramètres diffère suivant la colonne lysimétrique : les mesures issues de la colonne Col-H (terre d'Homécourt) sont faites en moyenne tous les deux mois alors que pour la colonne Col-NM (terre de Neuves-Maisons), les mesures sont effectuées tous les 15 jours.

Chapitre 3 : Percolation d'eaux météoriques dans les sols de friches industrielles

Tableau 3-1 : Caractéristiques physico-chimiques des terres de cokerie d'Homécourt et de Neuves-Maisons (Meurthe et Moselle, France).

	Terre d'Homécourt (Moyenne de 7 différents lots)		Terre de Neuves-Maisons (Moyenne de 3 différents lots)	
	Moyenne	<i>E.T.</i>	Moyenne	<i>E.T.</i>
Granulométrie				
Argile (<2mm) (g/kg)	112	10	128	2
Limons fins (2-20mm) (g/kg)	145	9	149	13
Limons grossiers (20-50 mm) (g/kg)	94	7	89	12
Sables fins (50-200 mm) (g/kg)	191	8	109	22
Sables grossiers (200-2000 mm) (g/kg)	458	17	524	44
Paramètres globaux				
pH (eau)	9,54	0,06	7,07	0,35
Calcaire total (g/kg)	363	6	35	2
Phosphore (g/kg)	0,092	0,0018	0,272	0,0378
Azote total (g/kg)	2,18	0,05	2,79	0,14
Carbone organique (g/kg)	100,1	1,4	72,5	2,6
C/N	46	0,5	26	0,6
Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques				
HAP (16HAP US-EPA) (mg/kg MS)	2542,3	326,6	1539,1	313,7
Naphtalène (mg/kg MS)	5,0	2,0	31,0	4,6
Acénaphthylène (mg/kg MS)	4,8	1,2	1,8	0,1
Acénaphène (mg/kg MS)	43,4	5,5	83,7	58,6
Fluorène (mg/kg MS)	100,7	18,2	58,7	25,5
Phénanthrène (mg/kg MS)	366,7	45,3	173,3	55,1
Anthracène (mg/kg MS)	203,5	87,8	62,0	10,5
Fluoranthène (mg/kg MS)	534,0	59,9	260,0	55,7
Pyrène (mg/kg MS)	362,2	35,8	203,3	35,1
Benzo[a]anthracène (mg/kg MS)	219,9	24,3	125,0	18,0
Chrysène (mg/kg MS)	188,4	21,9	108,3	12,6
Benzo[b]fluoranthène (mg/kg MS)	138,8	13,4	107,0	14,7
Benzo[k]fluoranthène (mg/kg MS)	84,2	8,6	62,7	8,4
Benzo[a]pyrène (mg/kg MS)	137,4	13,6	107,3	14,2
Dibenzo[ah]anthracène (mg/kg MS)	14,4	1,6	12,0	1,7
Benzo[ghi]pérylène (mg/kg MS)	61,0	6,1	66,3	7,2
Indéno[1,2,3-cd]pyrène (mg/kg MS)	78,1	7,3	76,7	11,2

Tableau 3-2 : Comptage par pétrographie organique des particules organiques et minérales des terres de cokerie d'Homécourt (1000 particules comptées) et de Neuves-Maisons (500 particules comptées). Données Weatherford laboratories, USA.

Pétrographie organique	Terre Homécourt		Terre Neuves-Maisons	
	Comptage	% volume	Comptage	% volume
Matière organique	195	19,5	39	7,8
Anthropique	188	18,8	39	7,8
<i>charbon</i>	74	7,4	4	0,8
<i>coke</i>	95	9,5	34	6,8
<i>goudron et poix</i>	19	1,9	1	0,2
Naturelle	7	0,7	0	0
Matière minérale	1492	149,2	461	92,2
Anthropique (Cendres)	118	11,8	315	63
Sédimentaire	687	68,7	146	29,2
<i>argile</i>	117	11,70	40	8
<i>quartz</i>	114	11,40	69	13,8
<i>carbonate</i>	146	14,60	10	2
<i>autres minéraux</i>	310	31,00	27	5,4

2.2.1 Colonne Col-H – Percolats de la terre d'Homécourt

Bien que la colonne Col-H (terre d'Homécourt) ait été mise en place en février 2008, nous avons choisi de n'utiliser les données sur les percolats qu'à partir de février 2009. En effet, au cours de cette première année, le dispositif était en cours de stabilisation et les paramètres mesurés n'auraient pas été représentatifs d'une évolution en conditions naturelles.

Au cours des 5,5 années de suivi, la quantité totale d'eau percolée à travers la colonne est de 2000 L (Figure 3-1.a). Pour une masse initiale de terre sèche de 2574 kg (Michel 2009), le rapport liquide/solide est de $0,7 \times 10^{-3}$ L/g. L'évolution des volumes percolés montre systématiquement un épaulement en hiver, en lien étroit avec la pluviométrie (maximum de précipitation en hiver) sur le site de la station expérimentale d'Homécourt.

Après quelques oscillations en début de chronique, la valeur du pH est relativement stable à partir de 2010 avec une valeur moyenne de 7,7 (valeur maximale : 7,9 et valeur minimale : 7,1) sur une période de 5,5 ans (Figure 3-1.b).

La conductivité qui présente en début de chronique des valeurs proche de 6,5 mS/cm montre ensuite une diminution continue pour atteindre en automne 2014 une valeur 2,7 mS/cm (Figure 3-1.c).

Les valeurs de teneur en COD (basées sur la mesure de l'absorbance à 240 nm) montrent une décroissance continue de 100 mgC/L en début de chronique à 30 mgC/L en automne 2014 (Figure 3-1.d). Pour information, les premières teneurs en COD mesurées (un mois après la mise en place) montrent des valeurs proches de 150 à 185 mgC/L (Michel, 2009). Ces valeurs élevées peuvent être associées à un effet « first flush » déjà observé dans les travaux en colonne (Totsche *et al.* 2007).

Aucun de ces paramètres mesurés ne montre de variation saisonnière car la fréquence de mesure n'est probablement pas suffisante.

2.2.2 Colonne Col-NM – Percolats de la terre de Neuves-Maisons

Comme pour la colonne lysimétrique Col-H, la chronique de données commence un an après la mise en place de la colonne, donc en automne 2009.

Au cours des 5 années de suivi, la quantité totale d'eau percolée à travers la colonne est de 2100 L (Figure 3-1.a). Pour une masse initiale de terre sèche de 2576 kg (donnés GISFI), le rapport liquide/solide est de $0,82 \times 10^{-3}$ L/g. Comme pour Col-H, des épaulements sont visibles en hiver soulignant une percolation plus importante en lien avec la précipitation.

Exceptées quelques valeurs de pH relativement basses en début de chronique (6,2 – 6,7), le pH est très stable avec une valeur moyenne de 7,7 (valeur maximale : 8,0 et valeur minimale : 7,6) sur une durée de 5 ans (Figure 3-1.b).

La conductivité diminue progressivement, d'environ 7 mS/cm à l'automne 2009 à 4 mS/cm en automne 2014. A cette diminution progressive sont associées des oscillations saisonnières (Figure 3-1.c). Les valeurs les plus fortes suivent les périodes estivales (fin août) jusqu'à la fin de l'automne (mi-décembre).

Les teneurs en COD (basées sur la mesure de l'absorbance à 254 nm), tout comme la conductivité, montrent une oscillation saisonnière avec toutefois une tendance à la diminution au cours du temps (Figure 3-1.d). Les valeurs de COD la première année oscillent entre 150 et 210 mgC/L, tandis qu'en fin de chronique ces valeurs sont comprises entre 130 et 190 mgC/L. Les valeurs de COD sont maximales après les périodes estivales jusqu'au début de l'hiver (comme la conductivité).

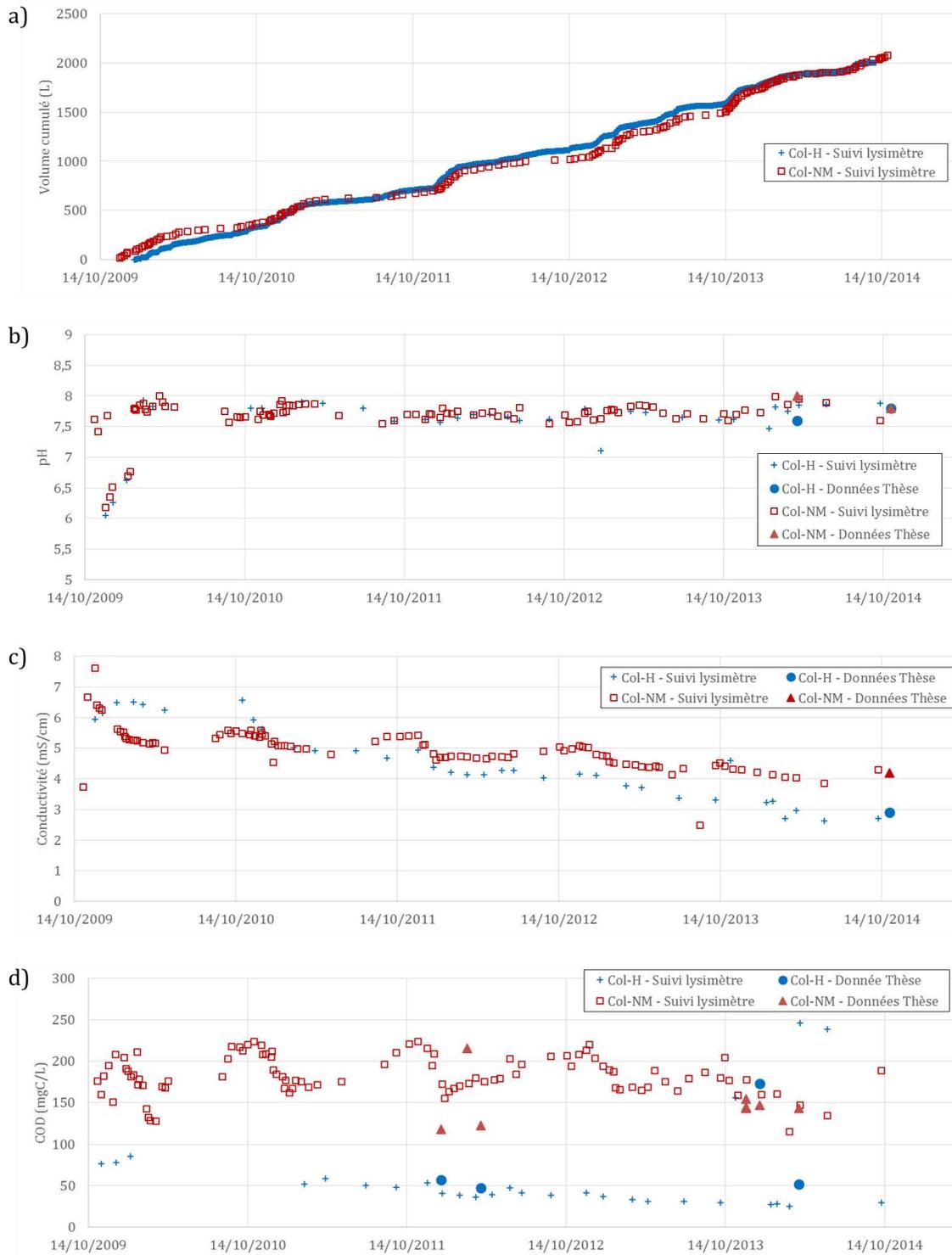


Figure 3-1 : Evolution (a) du volume cumulé d'eau percolée, (b) du pH, (c) de la conductivité et (d) de la concentration en carbone organique dissous des eaux de percolation des lysimètres Col-H (étoiles bleues) et Col-NM (carrés rouges) d'octobre 2010 à novembre 2014 (données fournies par le GISFI). Les données mesurées dans le cadre de cette thèse sont notées en rond bleu pour Col-H et en triangle rouge pour Col-NM.

2.3 Prélèvements des eaux

Au cours de ce travail de thèse, plusieurs campagnes de prélèvement ont été effectuées. Comme précisé préalablement, l'ensemble des analyses n'a pas été réalisé sur toutes les eaux faute de quantité suffisante ou en raison de l'évolution du protocole analytique au cours de la thèse. Le Tableau 3-3 résume les différentes dates de prélèvements et les analyses réalisées pour chaque percolat.

Tableau 3-3 : Origine (Col-H ou Col-NM), date du prélèvement et analyses physico-chimiques, spectroscopiques et moléculaires réalisées sur les percolats (avec CI : chromatographie ionique ; CES : chromatographie d'exclusion stérique ; SPE-CPG/SM : extraction sur phase solide – chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse).

Technique utilisée	Lysimètre 5	Lysimètre 7	pH	Conduc- tivité	Anions	Cations	COD COT- mètre
	Col-H	Col-NM			CI	ICP-OES	
Janvier 2012	x	x			x		x
Avril 2012	x	x					x
Mars 2013		x					x
Décembre 2013		x				x	x
Février 2014	x	x					x
Avril 2014	x	x	x		x		x
Novembre 2014	x	x	x	x	x		x

Technique utilisée	Lysimètre 5	Lysimètre 7	Abs. UV- Vis	Fluo. 3D	Distr. Masse	Dosage CAP
	Col-H	Col-NM			CES	SPE-CPG/SM
Janvier 2012	x	x		x	x	x
Avril 2012	x	x				x
Mars 2013		x			x	x
Décembre 2013		x				
Février 2014	x	x			x	
Avril 2014	x	x	x	x		x
Novembre 2014	x	x	x	x	x	

Sur un certain nombre de percolats qui ont été prélevés, les paramètres pH, conductivité et teneur en COD ont été mesurés afin de les comparer aux valeurs mesurées régulièrement dans les percolats des colonnes présentées préalablement (§3.1.1). Il s'agira de s'assurer que ces valeurs restent dans la gamme de variabilité des deux systèmes lysimétriques et donc que les percolats sur lesquels nous allons faire des caractérisations poussées sont bien représentatifs des dispositifs étudiés.

Tableau 3-4 : Valeurs du pH, de la conductivité (en $\mu\text{S}/\text{cm}$) et de la teneur en COD (mgC/L) pour différents percolats.

	Col-H Homécourt			Col-NM Neuves-Maisons		
	pH	Conduc. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	COD (mgC/L)	pH	Conduc. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	COD (mgC/L)
Janvier 2012			57			118
Avril 2012			47			122
Mars 2013						215
Décembre 2013						147
Février 2014			173			147
Avril 2014	7,6		52	8		143
Novembre 2014	7,8	2870	44	7,8	4150	141

Lorsqu'on replace les valeurs des paramètres pH, conductivité et teneur en COD dans les chroniques présentées précédemment (Figure 3-1), les points se placent dans le domaine de variabilité des mesures. Par conséquent, les eaux prélevées, sur lesquelles ont été faites l'ensemble des analyses, sont clairement représentatives des eaux de site.

3 Analyse de la Matière Organique Dissoute des percolats

Compte tenu de la concentration relativement forte (Tableau 3-4) de la matière organique dissoute et de sa grande complexité de nature, nous avons fait le choix d'utiliser une combinaison d'outils de caractérisation spectroscopiques et moléculaires.

Suivant les différents prélèvements, les analyses n'ont pas été les mêmes. Le Tableau 3-3 relie la date de prélèvement des percolats avec les analyses effectuées.

3.1 Analyses chimiques

L'analyse des anions réalisée sur trois prélèvements montre une forte prédominance des sulfates tandis que les concentrations en nitrates et en chlorures sont nettement moins élevées. Il est fréquent d'observer dans ce type de terres issues de cokerie de telles concentrations en ions sulfates. Ils peuvent provenir de la dissolution du gypse ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$), produit d'oxydation de la pyrite fortement présente dans les charbons (Nesbitt and Muir 1998; Joeckel *et al.* 2005). Les charbons sont issus de l'accumulation et de la préservation de la matière organique végétale, en condition réductrice. Ces conditions sont également favorables à la formation de pyrite (Moses and Herman 1991). L'extraction et le stockage de charbon sur les sites de cokerie induisent l'oxydation de la pyrite en gypse, libérant des sulfates après dissolution. De plus, d'importantes quantités de gypse sont générées au cours de la désulfuration des gaz produits lors de la cokéfaction (Vassilev 1992; Sheng *et al.* 2007; Yang 2013). Enfin, ces teneurs en sulfates peuvent également provenir de la dégradation des matériaux de constructions des bâtiments : le plâtre (gypse), le ciment, l'anhydrite, les pierres de construction contenant des inclusions de pyrite (Trinel 2010)...

Ces anions en fortes concentrations montrent une tendance à la diminution (presque 50% de diminution en 2 ans – Tableau 3-5). Cette diminution progressive est également confirmée *via* l'évolution de la conductivité mesurée sur les lysimètres (Figure 3-1). Il semble que le réservoir de sulfate s'épuise progressivement, même si les valeurs sont encore très élevées par rapport à une surface classique.

Tableau 3-5 : Concentrations des anions mesurées par chromatographie ionique (CI) et des cations mesurées par ICP-OES (en mg/L) pour différents percolats.

Concentration (mg/L)	Date	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na	Ca	Mg	Fe
Col-H	Janvier 2012	8,7	279	2127				
	Décembre 2013				16	145	56	1280
	Avril 2014	4	160	1106				
	Novembre 2014	4,1	218	1024				
Col-NM	Janvier 2012	5,4	389	2256				
	Décembre 2013				66	148	54	27600
	Avril 2014	2,2	224	1262				
	Novembre 2014	4	355	1376				

Les cations mesurés montrent des concentrations variables avec des teneurs faibles en Na, Ca et Mg, et une prépondérance du Fe compatible avec une contribution de produits de dégradation des pyrites et/ou des matériaux de construction. Des analyses plus fréquentes, voire systématiques de la composition ionique des eaux seraient à mettre en place pour mieux cerner les compositions et leur variabilité. Ainsi, la très forte teneur en Fe dans le percolat de Col-NM est difficile à déchiffrer avec les données disponibles.

3.2 Analyses spectroscopiques

3.2.1 Absorbance - SUVA

L'absorbance des percolats a été mesurée pour chacun des lysimètres étudiés à deux saisons différentes (printemps et hiver 2014). Alors que les spectres sont similaires pour les deux dates de prélèvements pour un même lysimètre, les eaux issues des deux colonnes lysimétriques présentent des spectres distincts (Figure 3-2). Les spectres des eaux de la Col-H suivent une décroissance homogène avec l'augmentation de la longueur d'onde. En revanche, trois pics d'absorbance sont particulièrement visibles dans les percolats de Col-NM : deux pics à 254 et 280 nm, généralement associés à la présence de cycles benzéniques et traduisant une importante aromaticité de la MOD en solution, et un pic à 420 nm (dans le domaine du visible). Ce dernier absorbe dans le violet, pouvant expliquer la couleur jaune des échantillons.

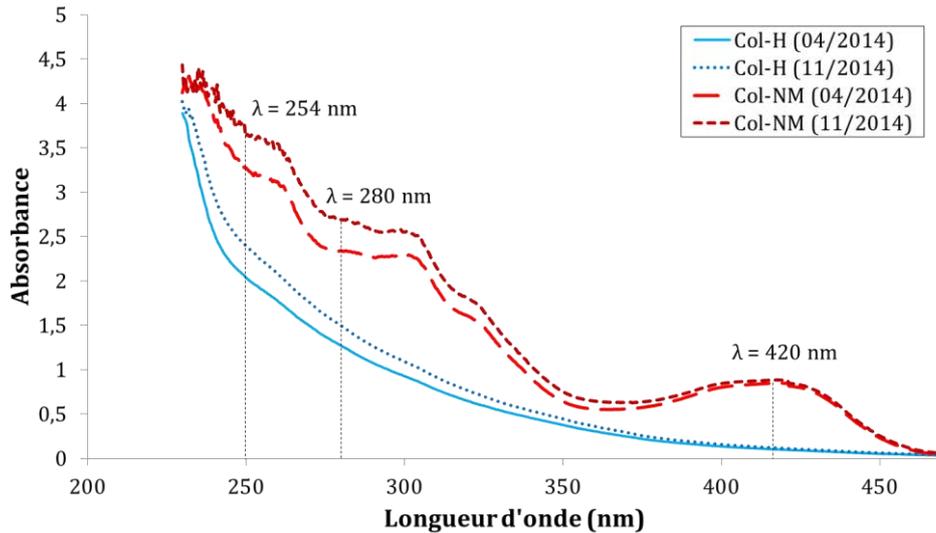


Figure 3-2 : Spectres d'absorbance des eaux de percolation des lysimètres Col-H et Col-NM en avril et novembre 2014.

Compte tenu de l'absorption abondante dans les longueurs d'onde à 254 nm, les rapports d'absorbance UV spécifique (SUVA) ont été calculés. Ce rapport est généralement utilisé afin de quantifier l'aromaticité du carbone organique dissous et de la comparer à celles d'autres milieux aqueux (Jeanneau 2007; Jeanneau *et al.* 2007). Il est ensuite possible d'évaluer un pourcentage d'aromaticité en appliquant la formule suivante :

$$\text{Aromaticité (\%)} = 6,52 \times \text{SUVA}_{254} + 3,63 \text{ (Weishaar } et al. \text{ 2003)}$$

Tableau 3-6 : Valeurs de l'absorbance UV à 254 nm, du COD (mgC/L), du rapport d'absorbance spécifique (SUVA₂₅₄) et du pourcentage d'aromaticité, mesurées pour les différents percolats.

	Col-H (04/2014)	Col-H (11/2014)	Col-NM (04/2014)	Col-NM (11/2014)
Absorbance (254 nm)	1,9	2,3	3,2	3,6
COD (mgC/L)	52	44	143	141
SUVA₂₅₄	3,7	5,2	2,2	2,6
Aromaticité (%)	27,8	37,5	18,0	20,6

Les percolats Col-H sont ceux qui montrent les valeurs de SUVA₂₅₄ les plus grandes (SUVA₂₅₄ = 3,7 et 5,2) et par conséquent un pourcentage d'aromaticité supérieur à 25% du COD. Les percolats Col-NM présentent des valeurs de SUVA₂₅₄ de 2,2 à 2,6 traduisant une aromaticité de l'ordre de 20% du COD. De telles valeurs sont caractéristiques de milieux fortement contaminés par des hydrocarbures aromatiques (Jeanneau *et al.* 2007; Matar 2012).

3.2.2 Fluorescence 3D - Matrices d'excitation-émission (MEE)

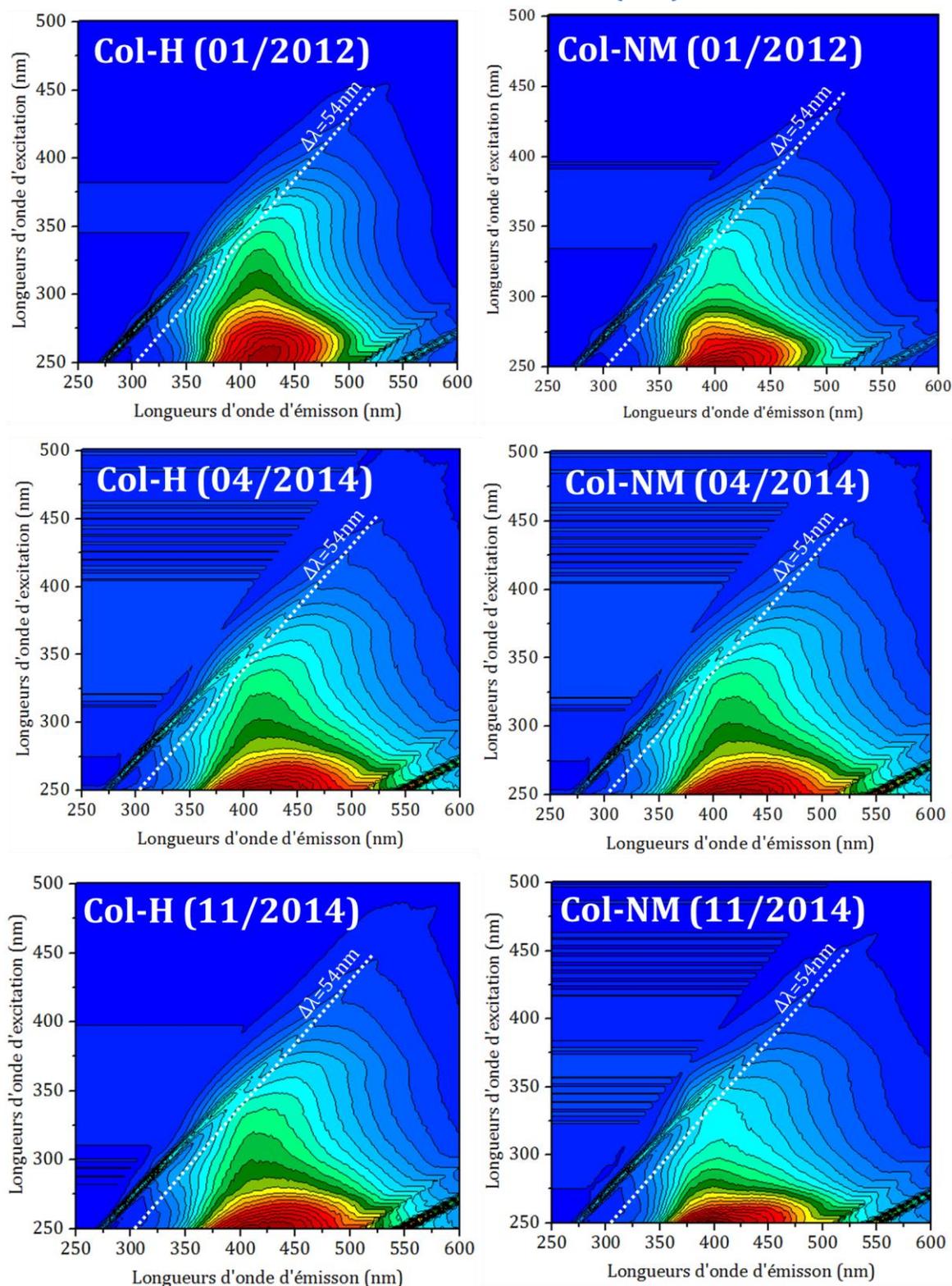


Figure 3-3 : Matrices d'excitation-émission (MEE) des percolats de lysimètres contenant la terre de l'ancienne cokerie d'Homécourt (Col-H) et de Neuves-Maisons (Col-NM) à trois différentes dates (Janvier 2012, avril et novembre 2014).

Les matrices d'excitation-émission (MEE) issues des percolats des terres de Neuves-Maisons (Col-NM) et de Homécourt (Col-H) sont globalement similaires mais avec toutefois une distinction entre les prélèvements de 2012 et ceux de 2014 (Figure 3-3). Les prélèvements de 2012 sont caractérisés par un massif de fluorescence intense dans les basses longueurs d'onde d'excitation ($\lambda_{Ex} = 252 \text{ nm}$) et s'étendant de 375 à 475 nm en longueurs d'onde d'émission (λ_{Em}). Ce massif décroît progressivement vers les λ_{Ex} plus grands (jusqu'à 350 nm).

Les percolats des deux colonnes prélevés en 2014 se différencient légèrement par un élargissement du massif vers des λ_{Em} plus petites (350 nm) et plus grandes (525 nm) et par une décroissance vers les λ_{Ex} légèrement plus faibles (325 nm).

Pour affiner l'exploitation de ces matrices, deux approches ont été utilisées : les spectres de fluorescence synchrone (SFS) et le traitement statistique PARAFAC. De nombreuses études utilisent les SFS pour décrypter la MOD, car ils sont rapides à acquérir et permettent donc de réaliser des mesures à des fréquences importantes (Lloyd 1971; Pons *et al.* 2004; Wu *et al.* 2006; Hur *et al.* 2008). La déconvolution des MEE par traitement PARAFAC permet quant à elle d'exploiter au maximum les informations contenues dans celles-ci.

3.2.3 Spectres de fluorescence synchrone (SFS)

Les SFS ont été tracés à partir des MEE après normalisation (Figure 3-4). L'intervalle $\Delta\lambda$ ($\lambda_{Em} - \lambda_{Ex}$) choisi est de 54 nm (cf. Chapitre 2).

Ces spectres permettent de distinguer deux groupes :

- G1 : les percolats issus de la colonne Col-NM quelle que soit la date de prélèvement et le percolat de la colonne Col-H prélevé en avril 2014.
- G2 : les percolats de la colonne Col-H de janvier 2012 et novembre 2014.

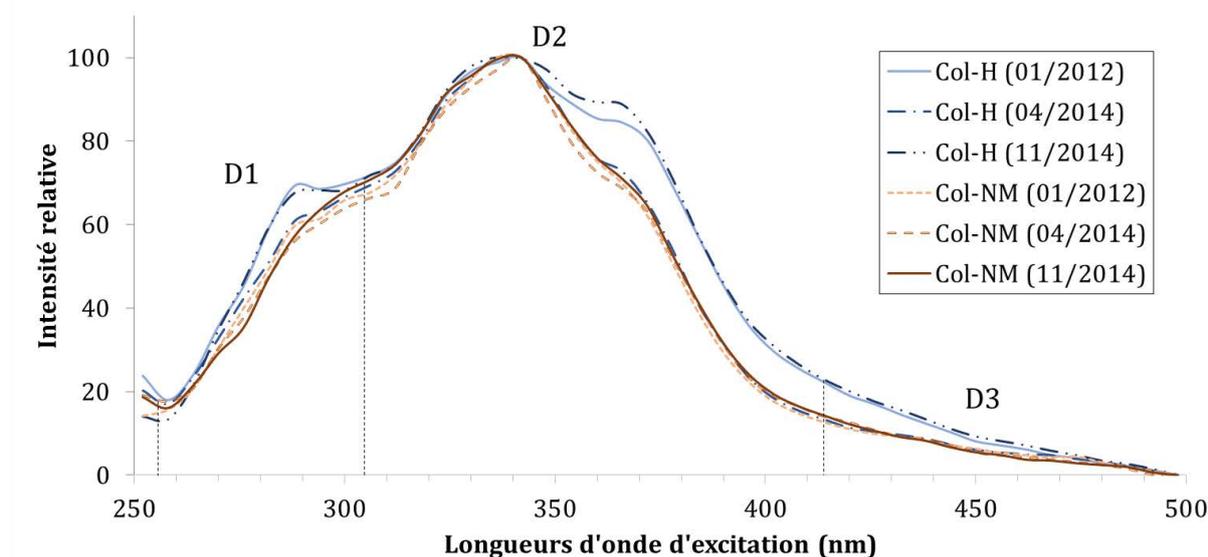


Figure 3-4 : Spectres de fluorescence synchrone (SFS) des percolats de lysimètres contenant la terre de l'ancienne cokerie d'Homécourt (Col-H) et de Neuves-Maisons (Col-NM) à trois différentes dates (Janvier 2012, avril et novembre 2014).

Ces SFS ont d'ores et déjà été beaucoup utilisés dans le cadre de l'étude des bitumes routiers. En effet, à l'aide de spectres de fluorescence de composés aromatiques témoins, il est possible de définir des zones spectrales dans lesquelles fluorescent certaines familles de dérivés aromatiques. Chacune de ces zones est caractéristique du nombre de noyaux aromatiques condensés et renseigne ainsi qualitativement sur la nature des hydrocarbures présents dans le

mélange (Mille *et al.* 1988; Schlepp 2000). Ainsi, des indices peuvent être calculés pour caractériser la proportion et/ou l'évolution des composés poly-aromatiques (Mille *et al.* 1988; Schlepp 2000). Ces indices sont des rapports d'aires correspondant aux différentes familles présentes (A1 : 2 noyaux condensés, A2 : 3-4 noyaux condensés et A3 : 5 noyaux condensés et plus). Toutefois, ces indices dérivent de mesures faites sur des standards et des bitumes dissous dans le tétrahydrofurane (THF) avec un $\Delta\lambda$ ($\lambda_{Em} - \lambda_{Ex}$) de 23 nm.

Or, dans notre cas d'étude, la nature du solvant étant de l'eau, le $\Delta\lambda$ ($\lambda_{Em} - \lambda_{Ex}$) choisi est différent (54 nm). Ce dernier a été défini en fonction des MEE pour qu'il permette de traverser les massifs présents (Figure 3-3), sachant que dans la bibliographie une gamme relativement large de $\Delta\lambda$ est utilisée. Nous avons donc dû analyser de nombreux composés standards en utilisant ce $\Delta\lambda$ de 54 nm afin de s'assurer qu'il était possible de définir, comme dans le cas du THF et du $\Delta\lambda=23$ nm, des domaines en lien avec le degré de condensation. Ces mesures sont fournies en Annexe 3. Nous avons défini trois domaines dans ces spectres (D1, D2 et D3) sans qu'il soit vraiment simple de relier un domaine à un nombre de noyaux. Toutefois, plus les longueurs d'onde d'excitation augmentent, plus le nombre de noyaux aromatiques croît (Annexe 3).

Il semble ainsi que le premier groupe (G1) soit caractérisé par la présence de composés aromatiques présentant des degrés intermédiaires de condensation, tandis que le deuxième groupe (G2) montre à la fois des composés moins et plus condensés que le groupe G1.

Les aires des différents domaines D1, D2 et D3 dans les 7 percolats (Col-H et Col-NM) sont reportés dans le Tableau 3-7. On constate que les aires du domaine D3, dans l'ensemble des percolats, sont très faibles par rapports aux domaines D1 et D2 liés à des composés de présentant des degrés de condensation plus limités. Le rapport D2/D1 a également été calculé, permettant d'estimer la part de la MOD de degrés de condensation intermédiaire par rapport à celle plus petite. Les 7 percolats présentent des rapports D2/D1 voisins compris entre 2,05 et 2,21. Ce résultat suggère des degrés de condensation proches quel que soit l'origine du percolat et sa date de prélèvement.

Tableau 3-7 : Valeurs des aires (en pourcentage de l'aire totale) des trois domaines D1, D2 et D3 mesurées sur les spectres de fluorescence synchrone (SFS) des différents percolats issus de Col-H et Col-NM.

	Col-H			Col-NM		
	01/2012	04/2014	11/2014	01/2012	04/2014	11/2014
D1	29%	31%	28%	30%	30%	30%
D2	62%	63%	63%	63%	63%	64%
D3	9%	7%	9%	6%	7%	6%
D2/D1	2,12	2,05	2,22	2,08	2,12	2,12

3.2.4 Traitement des matrices par PARAFAC

Suite au traitement de déconvolution PARAFAC (cf. Chapitre 2 §3.3), les intensités relatives des trois bandes déterminées (PAR1, PAR2 et PAR4), après normalisation par rapport à la bande PAR3, pour les différentes eaux de percolation de lysimètres ont fait l'objet d'une analyse en composante principale (ACP- Figure 3-5).

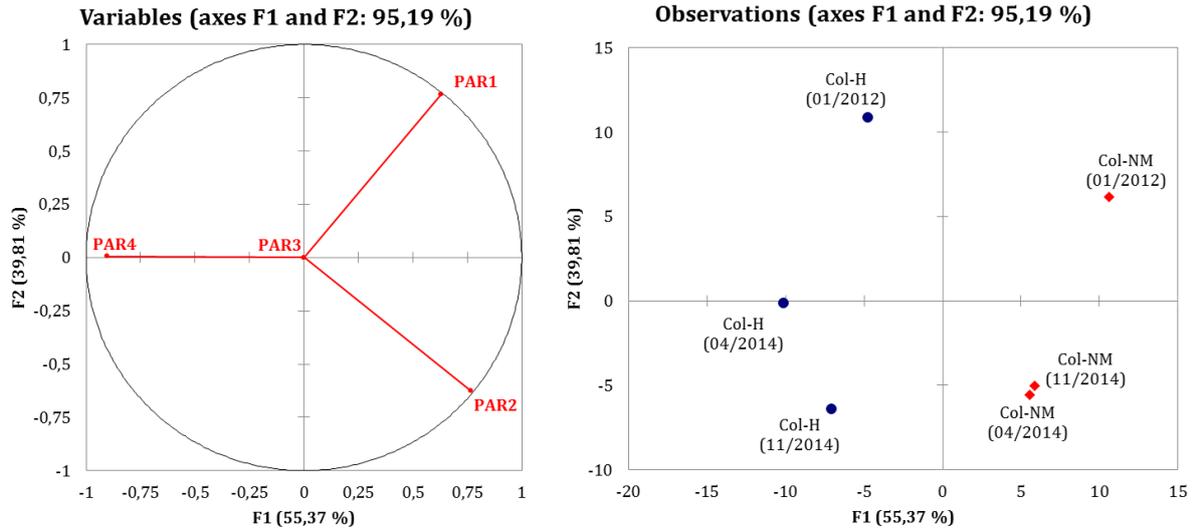


Figure 3-5 : Analyse en Composante Principale (ACP) de l'abondance des massifs PAR1, PAR2, PAR3 et PAR4 (individualisés par traitement PARAFAC – cf. Chapitre 2) issus des MEE des percolats de lysimètres contenant la terre de l'ancienne cokerie d'Homécourt (Col-H) et de Neuves-Maisons (Col-NM), à trois différentes dates (Janvier 2012, avril et novembre 2014).

Ces traitements permettent de distinguer deux tendances suivant les axes. L'axe F1, expliquant 55,4% de la variance, permet de distinguer l'origine des terres dont provient l'eau de percolation (terre d'Homécourt et terre de Neuves-Maisons). L'axe F2, expliquant 39,8% de la variance, permet de distinguer la date de prélèvement, indépendamment de la nature de la terre. Ainsi, les prélèvements de 2012 sont clairement individualisés par rapport à ceux de 2014.

3.3 Analyses moléculaires

Pour compléter les analyses spectroscopiques, des analyses moléculaires ont été réalisées afin (i) d'étudier la distribution en masse (CES – cf. Chapitre 2 §2.3.1) des produits organiques dissous (< 0,45 µm) et (ii) d'identifier et quantifier certains composés aromatiques polycycliques par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG/SM – cf. Chapitre 2 §2.3.2.2) après extraction sur phase solide (SPE – cf. Chapitre 2 §2.3.2.1).

3.3.1 Analyse des distributions de masse par CES

Des percolats après filtration (< 0,45 nm) des deux lysimètres Col-H et Col-NM ont fait l'objet d'une analyse par CES. Quelles que soient les dates de prélèvements, les chromatogrammes des eaux de percolation de Col-H (Figure 3-6.a1) montrent des distributions en masse systématiquement plus larges que pour les eaux de Col-NM (Figure 3-6.a2) suggérant une gamme de masses de MOD plus importante pour Col-H par rapport à Col-NM.

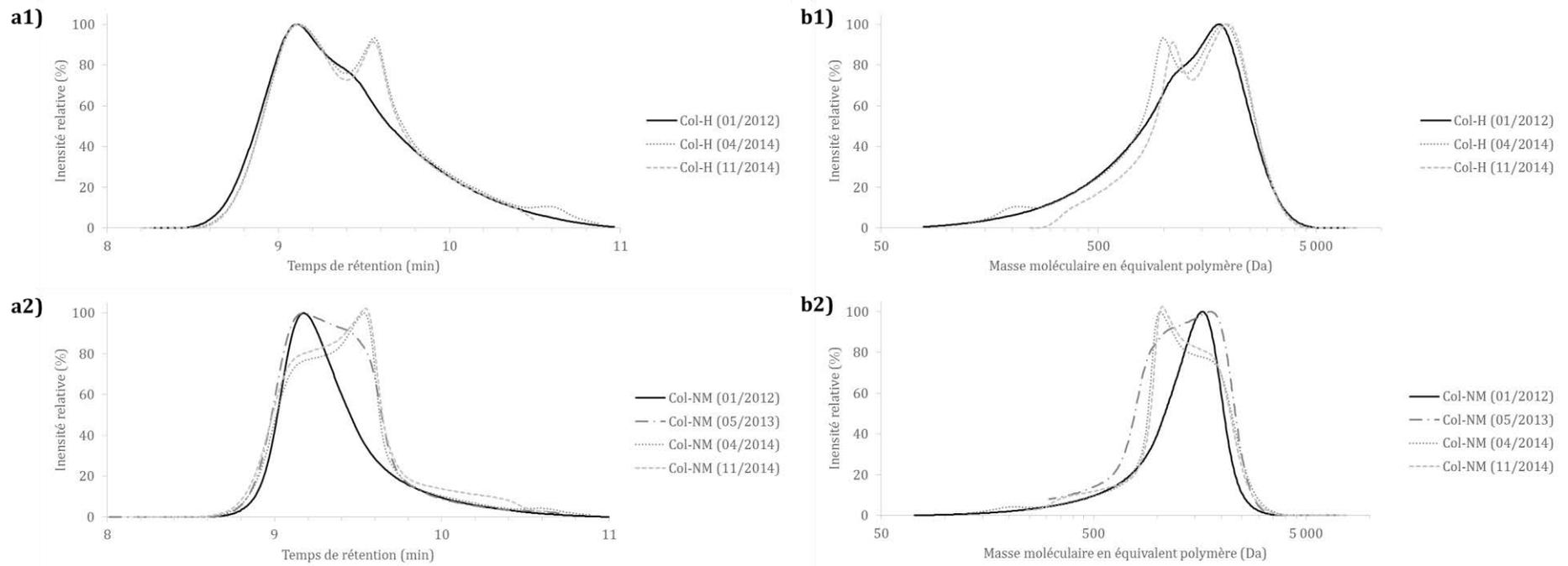


Figure 3-6 : Chromatogrammes d'exclusion stérique (a1 et a2) et distribution massique (b1 et b2) des percolats de lysimètres contenant des terres de l'ancienne cokerie d'Homécourt (Col-H) et de Neuves-Maisons (Col-NM) à quatre différentes dates (janvier 2012, mars 2013, avril et novembre 2014).

Après calibration par des polymères (cf. Chapitre 2 §2.3.1.3), les chromatogrammes permettent d'obtenir les distributions massiques (Figure 3-6.b1 et b2) qui confirment une distribution plus étendue comprise entre 350 et 5000 Da pour Col-H tandis que pour Col-NM, cette distribution, plus restreinte, est comprise entre 600 et 4000 Da.

Les prélèvements réalisés en janvier 2012 sont tous deux caractérisés par une distribution monomodale centrée sur 2600 Da et 2300 Da pour Col-H et Col-NM respectivement. En revanche, pour les prélèvements les plus récents (novembre 2014), les distributions deviennent bimodales, centrées sur 1300 Da et 2600 Da pour Col-H et 1380 Da et 2300 Da pour Col-NM. Les prélèvements médians présentent des situations intermédiaires. Il semble donc qu'au cours du temps, la distribution massique de la matière organique dissoute révèle un enrichissement relatif en produits de faibles masses moléculaires.

3.3.2 Analyse des composés aromatiques polycycliques par SPE / CPG-SM

Les percolats ont été extraits par SPE puis les composés organiques recouverts ont fait l'objet d'une analyse par CPG/SM. Quatre percolats issus de la Col-NM ont été analysés (février et avril 2012, mars 2013 et avril 2014) et trois issus de la Col-H (février et avril 2012 et avril 2014). Des analyses qualitatives ont mis en évidence la grande complexité organique de ces échantillons. Deux exemples de chromatogramme obtenu sont donnés en Annexe 4. Les 16 HAP réglementaires (listés par l'US-EPA) et 15 CAP polaires ont été quantifiés (Tableau 3-8). La méthode de quantification ayant évolué au cours des trois années de thèse, la liste de CAP polaires s'est étoffée progressivement.

Chapitre 3 : Percolation d'eaux météoriques dans les sols de friches industrielles

Tableau 3-8 : Concentrations (en µg/L) des 16 HAP, des 11 CAP-O, et des 4 CAP-N, pour les 3 percolats provenant de Col-H et les 4 percolats provenant de Col-NM (n.d. : non déterminée ; ldq : limite de quantification).

Concentrations (µg/L)	Col-H (02/2012)	Col-H (04/2012)	Col-H (04/2014)	Col-NM (02/2012)	Col-NM (04/2012)	Col-NM (03/2013)	Col-NM (04/2014)
HAP							
Naphtalène	0,133	<ldq	0,070	0,033	<ldq	0,106	0,114
Acénaphthylène	0,615	2,045	0,225	0,174	3,219	0,384	0,331
Acénaphthène	<ldq	<ldq	0,004	<ldq	<ldq	0,005	0,053
Fluorène	<ldq	<ldq	0,034	0,044	<ldq	0,052	0,093
Phénanthrène	0,275	<ldq	0,039	<ldq	<ldq	0,022	0,102
Anthracène	2,115	14,620	1,500	7,362	26,427	20,154	4,132
Fluoranthène	0,170	<ldq	0,061	0,059	<ldq	0,312	0,004
Pyrène	0,180	<ldq	0,014	0,045	<ldq	0,009	0,059
Benzo[a]anthracène	0,144	<ldq	0,051	0,051	<ldq	<ldq	0,093
Chrysène	0,133	<ldq	0,003	0,056	<ldq	0,065	0,050
Benzo[b]fluoranthène	0,247	<ldq	0,080	<ldq	<ldq	<ldq	0,117
Benzo[k]fluoranthène	0,265	<ldq	0,025	<ldq	<ldq	0,116	0,114
Benzo[a]pyrène	<ldq	<ldq	<ldq	<ldq	<ldq	<ldq	<ldq
Indéno[1,2,3-cd]pyrène	0,299	<ldq	<ldq	<ldq	<ldq	<ldq	<ldq
Benzo[ghi]pérylène	<ldq	<ldq	0,003	<ldq	<ldq	0,044	<ldq
Dibenzo[ah]anthracène	<ldq	<ldq	0,002	<ldq	<ldq	<ldq	<ldq
CAP-O							
Dibenzofurane	<ldq	<ldq	0,028	<ldq	<ldq	0,005	0,078
9H-fluorène	1,314	9,476	0,252	0,956	12,915	1,135	0,722
Périnaphténone	<ldq	<ldq	0,091	<ldq	0,576	0,039	0,139
Anthraquinone	0,683	5,166	0,114	0,736	9,401	0,749	0,829
Cyclopenta[def]phénanthrone	n.d.	n.d.	0,050	n.d.	n.d.	0,003	0,110
Méthylanthracène-9,10-dione	n.d.	n.d.	0,144	n.d.	n.d.	0,056	0,224
Benzo[a]fluorénone	n.d.	n.d.	0,083	n.d.	n.d.	<ldq	0,176
Benzanthrone	0,119	0,263	0,147	0,030	1,609	0,027	0,328
Benzoanthracènedione	<ldq	<ldq	0,144	<ldq	1,175	0,007	0,071
Naphtacène-5,12-dione	n.d.	n.d.	0,114	n.d.	n.d.	0,009	0,175
Benzo[cd]pyrénone	n.d.	n.d.	<ldq	n.d.	n.d.	<ldq	<ldq
CAP-N							
Quinoline	n.d.	n.d.	0,014	n.d.	n.d.	0,028	0,031
Benzo[h]quinoline	n.d.	n.d.	<ldq	n.d.	n.d.	0,004	<ldq
Acridine	1,131	<ldq	0,056	0,460	<ldq	0,015	0,014
Carbazole	0,298	<ldq	0,044	0,082	0,873	0,048	0,104
Σ 16 HAP	4,58	16,66	2,11	7,82	29,65	21,27	5,26
Σ 11 CAP-O	2,12	14,90	1,17	1,72	25,68	2,03	2,85
Σ 4 CAP-N	1,43	0,00	0,11	0,54	0,87	0,09	0,15
Σ 31 CAP	8,12	31,57	3,39	10,09	56,20	23,40	8,26

La concentration globale de ces 31 CAP dosés représente des valeurs comprises entre 3 et 60 µg/L. Pour toutes ces eaux, trois CAP prédominent clairement : un HAP (anthracène) et 2 CAP-O (9H-fluorénone et anthraquinone). Ces trois composés représentent entre 50 et 96% des CAP dosés.

Ainsi, pour des eaux provenant de deux colonnes différentes, et donc contenant des terres différentes et collectées à des dates différentes, même si les concentrations sont variables, les distributions moléculaires sont relativement similaires.

4 Discussion

4.1 Des eaux particulières et réactives

Données physico-chimiques

Même si les pH (7,5–8 : Tableau 3-4 et Figure 3-1.b) ne sont pas particulièrement éloignés des pH d'eaux superficielles (Kaiser 1996; Bobbink *et al.* 1998; Kalbitz *et al.* 2000), les valeurs de forces ioniques et principalement les concentrations en ions sulfates sont très élevées (Tableau 3-5) pour les eaux étudiées pour les deux colonnes Col-H et Col-NM. La présence de telles concentrations de sels peut avoir un impact sur la solubilité du COD et des HAP (Mahjoub *et al.* 2000) et donc favoriser des comportements différents par rapport aux milieux plus fréquemment étudiés. Par ailleurs, ces caractéristiques montrent des cinétiques saisonnières (conductivité, teneur en COD) mais également progressives sur toute la durée du suivi (plus de 5 ans) avec notamment une diminution de la conductivité et de la teneur en carbone organique dissous suggérant probablement un épuisement progressif des sulfates et du carbone mobilisables par l'eau.

Données spectroscopiques

Les signatures spectroscopiques des différentes eaux de percolation, même si certaines différences peuvent être mises en évidence par le biais des spectres de fluorescence synchrone et/ou par les traitements PARAFAC, sont toutefois très proches. L'absence de littérature sur l'interprétation des spectres de fluorescence 3D réalisés à partir d'eaux issues de sols fortement anthropisés nous impose de faire des comparaisons avec des eaux naturelles (Parlanti *et al.* 2000; Her *et al.* 2003; Huguet *et al.* 2009; Wang *et al.* 2013).

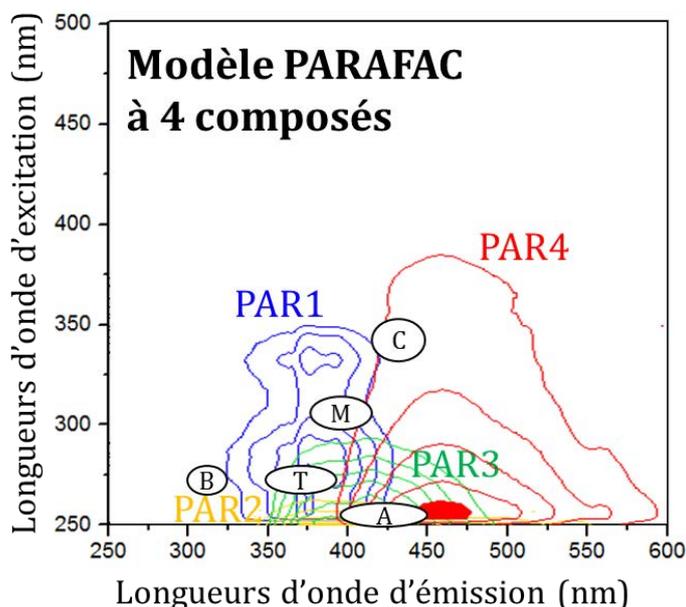


Figure 3-7 : Matrice d'Excitation-Emission (MEE) avec les principaux pics caractéristiques définis dans la littérature pour de la matière organique dissoute issue d'eaux superficielles (cf. Chapitre 2 §2.2.3.1) ;

B : Activité biologique, T : acides aminés de type tryptophane, M : matière organique autochtone récente (Parlanti *et al.* 2000) ou contamination récente (Stedmon and Markager 2005), A : acides humiques (Coble 1996; Huguet *et al.* 2010), C : substances humiques (Coble 1996; Huguet *et al.* 2010).

Ainsi, le massif de fluorescence intense dans la région des basses longueurs d'onde d'excitation, visible sur toutes les MEE, est généralement associé dans la littérature à des substances humiques condensées (pic A – Figure 3-7). De même, un massif localisé dans la gamme d'excitation 290-310 nm et d'émission 350-400 nm est identifié après traitement PARAFAC dans les matrices des eaux de percolation et serait caractéristique d'une contribution de matière organique autochtone récente (Pic M - Parlanti *et al.* 2000). Dans le contexte particulier de sols contenant uniquement de la matière organique fossile continentale et/ou industrielle (cf. §3.1.1), la contribution d'une MO marine et d'acide humique n'est pas cohérente. Il est donc nécessaire d'adapter l'interprétation des spectres au contexte spécifique des sites de cokerie.

Le fluorophore PAR3 (pic A), épaulé par le fluorophore PAR4 dans les plus hautes longueurs d'ondes d'émission, suggère des MOD condensées dont les interactions intermoléculaires pourraient être voisines de celles observées dans les substances humiques. Le décalage observé notamment *via* les spectres de fluorescence synchrone (SFS – Figure 3-4) et à travers les pics PAR3 et PAR4 peut être lié à une décroissance d'énergie entre l'état initial et l'état excité des composés (Burdige *et al.* 2004). Ceux-ci induisent d'importants nuages électroniques des molécules, révélant un nombre conséquent de cycles aromatiques et/ou un nombre élevé de liaisons conjuguées, accompagnés de certains groupements fonctionnels électro-donneurs tels que les groupements hydroxyles et amines (Berlman 1965; Senesi 1990). Ces résultats spectroscopiques suggèrent que la matière organique dissoute des percolats serait prédominée par des composés polyaromatiques.

Le traitement PARAFAC couplé à une analyse ACP révèle une évolution de la signature spectroscopique entre les années 2012 et 2014. Même si le nombre d'analyses est très limité, il semble que la signature (et donc la composition) de la MOD évolue au cours du temps sans pour autant qu'il soit possible d'en préciser les caractéristiques.

Données moléculaires

Les dosages moléculaires réalisés par CPG/SM ont permis de révéler des teneurs en HAP (pas de norme pour les composés aromatiques polycycliques polaires) qui sont pour la plupart très largement supérieures aux valeurs réglementaires autorisées dans les eaux potables et dans les eaux de surface (Tableau 3-9). Ces eaux issues des percolats présentent donc un degré de contamination élevé sur la base des 8 HAP réglementés.

Tableau 3-9 : Exemples de valeurs réglementaires concernant certains HAP pour des eaux potables (Décret N°2001-1220), des eaux de surface (normes de qualité environnementale NQE fixées par la directive 2013/39/UE pour les eaux de surface intérieures et les autres eaux de surface) et valeurs moyennes et écart-types des concentrations de certains HAP dans les eaux de percolation provenant de Col-H et Col-NM.

(µg/L)	Eau potable	Eaux de surface intérieures*		Autres eaux de surface*		Eaux de lysimètre			
	Décret n°2001-1220	NQE-MA	NQE-CMA	NQE-MA	NQE-CMA	Col-H		Col-NM	
						Moy.	E.T.	Moy.	E.T.
Naphtalène	-	2	130	2	130	0,1	0,1	0,1	0,1
Anthracène	-	0,1	0,1	0,1	0,1	6,1	7,4	16,9	11,5
Fluoranthène	-	0,0063	0,12	0,0063	0,12	0,1	0,1	0,1	0,2
benzo(b)fluoranthène	0,1	0,00017	0,017	0,00017	0,017	0,1	0,1	<0,06	-
benzo(k)fluoranthène	0,1	0,00017	0,017	0,00017	0,017	0,1	0,1	0,1	0,1
benzo(ghi)pérylène	0,1	0,00017	0,0082	0,00017	0,00082	<0,06	-	<0,06	-
indéno(1,2,3-cd)pyrène	0,1	0,00017	Sans objet	0,00017	Sans objet	0,1	0,2	<0,06	-
benzo(a)pyrène	0,01	0,00017	0,27	0,00017	0,027	<0,06	-	<0,06	-

* Directive 2013/39/UE Du parlement européen et du conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires

Tableau 3-10 : Teneur en carbone organique dissous (COD), concentrations de la $\Sigma 16$ HAP ($\mu\text{g/L}$), de la $\Sigma 11$ CAP-O ($\mu\text{g/L}$), de la $\Sigma 4$ CAP-N ($\mu\text{g/L}$), de la $\Sigma 31$ CAP ($\mu\text{g/L}$) ; calcul du pourcentage des CAP polaires ($\Sigma 11$ CAP-O et $\Sigma 4$ CAP-N) par rapport à la $\Sigma 31$ CAP et pourcentage de la $\Sigma 16$ HAP et de la $\Sigma 31$ CAP par rapport au COD, pour les 3 percolats provenant de Col-H et le 4 percolats provenant de Col-NM.

CAP et COD	Col-H (02/2012)	Col-H (04/2012)	Col-H (04/2014)	Col-NM (02/2012)	Col-NM (04/2012)	Col-NM (03/2013)	Col-NM (04/2014)
COD (mgC/L)	57	47	52	118	122	215	143
$\Sigma 16$ HAP ($\mu\text{gC/L}$)*	4,33	15,74	1,99	7,39	27,99	20,08	4,97
$\Sigma 11$ CAP-O ($\mu\text{gC/L}$)*	1,80	12,62	1,00	1,45	21,70	1,71	2,41
$\Sigma 4$ CAP-N ($\mu\text{gC/L}$)*	1,24	0,00	0,10	0,47	0,75	0,08	0,13
$\Sigma 31$ CAP ($\mu\text{gC/L}$)*	7,37	28,35	3,09	9,31	50,44	21,87	7,51
CAP polaires (% de CAP)	41,2	44,5	35,4	20,6	44,5	8,2	33,8
$\Sigma 31$ CAP (% de COD)	0,013	0,060	0,006	0,008	0,041	0,010	0,005
$\Sigma 16$ HAP (% de COD)	0,008	0,033	0,004	0,006	0,023	0,009	0,003

** Les concentrations des CAP ont été ramenées en μg de C par L, en pondérant la concentration par la masse de carbone dans chaque molécule.*

Parmi les HAP dosés, un HAP domine largement quelle que soit la colonne (Col-H ou Col-NM) et quelle que soit la date de prélèvement : l'anthracène. Cette prédominance est particulièrement surprenante car la distribution de 16 HAP dans les terres (Tableau 3-1) ne montre pas une prédominance marquée de ce composé et même son isomère, le phénanthrène, est plus abondant. De plus, l'anthracène présente une solubilité très faible par rapport aux composés de plus faibles poids moléculaires et son isomère, le phénanthrène, est même 20 fois plus soluble. Les molécules de phénanthrène et d'anthracène présentant des spectres identiques en spectrométrie de masse, nous avons validé l'identification de l'anthracène par le biais d'analyses complémentaires (CPG/SM² (trappe ionique) et HPLC-FLD).

Des travaux récents obtenus au laboratoire (Ouali 2013), ont montré lors d'expériences de biodégradation (en bouteille) de terres issues de sites de cokerie et d'usine à gaz que deux HAP étaient particulièrement réfractaires à la biodégradation : l'acénaphthylène et l'anthracène. Il est possible que l'abondance d'anthracène provienne d'une combinaison (i) d'une mobilisation de tous les HAP en fonction de leur solubilité par l'eau météorique et (ii) d'une biodégradation des produits pendant le transfert impliquant un enrichissement relatif.

Les HAP dosés dans les eaux sont associés aux CAP polaires qui peuvent représenter jusqu'à 50% des CAP dosés (Tableau 3-10) dans le cas de nos percolats. Cette forte proportion dans les eaux est nettement plus importante que dans les terres (cf. Chapitre 6), compatible avec la plus forte solubilité des CAP polaires par rapport aux HAP. Cela signifie que la prise en compte unique des 8 HAP (ou même 16) dans ce type de milieu sous-estime les produits aromatiques présents.

Par ailleurs, la proportion de ces 16 HAP, ou même des 31 CAP dosés dans notre étude par rapport au carbone organique dissous est très limitée. Ainsi. La proportion des CAP dosés par rapport au COD est inférieure à 0,07% dans le cas le plus favorable. Cela signifie, encore une fois, que le dosage unique des CAP (8, 16 ou 31) est très loin d'être représentatif de la globalité des produits mobilisés et transférés par l'eau. Les chromatogrammes obtenus par exclusion stérique confirment cette faible représentativité. Même si la calibration en taille n'est pas très précise (basée sur des polymères de structures différentes aux CAP), il en ressort que les produits ayant des masses moléculaires inférieures à 278 Da (masse la plus élevée de la liste des 16 HAP listés par l'US-EPA) sont largement minoritaires (Figure 3-6). Cette forte proportion de MOD dans les eaux associée aux CAP peut avoir un rôle important sur leur mobilisation et leur transport par des phénomènes de co-solvation.

Il semble par ailleurs que même si les teneurs en CAP ne montrent pas de logique particulière au cours du temps (Tableau 3-8 et 3.10), l'organisation de la matière organique dissoute évolue avec une distribution en taille (exclusion stérique) décalée vers des poids moléculaires plus limités (Figure 3-6).

Bilan

La caractérisation des terres de cokerie (Homécourt et Neuves-Maisons) mise en place dans les colonnes lysimétriques a révélé qu'elles étaient dépourvues de carbone organique naturel récent (pétrographie organique, teneur en ^{14}C). Les eaux de percolation qui en découlent présentent alors la spécificité, et dans notre cas l'avantage, de ne contenir que du carbone issu de l'activité industrielle sans contributions supplémentaires naturelles (végétaux notamment). Ainsi, toutes les caractéristiques déterminées sont exclusivement en lien avec la pollution.

C'est pourquoi, toutes les analyses physico-chimiques, spectroscopiques et moléculaires des eaux de percolation issues des colonnes lysimétriques que nous avons réalisées montrent des teneurs en carbone élevées avec des caractéristiques bien particulières très éloignées de celles rencontrées dans les milieux naturels. Elles montrent également que le suivi environnemental basé sur l'analyse de quelques HAP est très loin d'être représentatif de la totalité des produits organiques mobilisés et transférés par les eaux. Il en résulte alors la nécessité de mieux comprendre cette matière organique puisqu'elle (i) est abondante, (ii) est particulière par rapport aux connaissances disponibles sur la matière organique dissoute et (iii) contrôle très probablement le transfert de produits organiques, notamment les CAP.

Par ailleurs, la combinaison des données enregistrées à hautes fréquences sur les lysimètres (pH, conductivité, teneur en COD) et les analyses plus fines réalisées sur des échantillonnages espacés de plusieurs années (fluorescence 3D, exclusion stérique), montre que les caractéristiques des eaux évoluent dans le temps. Une telle évolution est probablement liée à la réactivité des constituants organiques des terres en conditions environnementales qui induit des modifications de la quantité, de la qualité et de l'organisation de la matière organique dissoute.

Afin de mieux comprendre sa nature, l'organisation des molécules entre elles, ou encore sa réactivité, il est nécessaire de procéder à des transformations (fractionnements, perturbations de la matrice aqueuse...) qui apporteront des informations supplémentaires sur la MOD. Ces transformations sont décrites dans le paragraphe suivant.

4.2 Une démarche expérimentale

Même si les analyses des eaux de percolation de systèmes *in situ* permettent d'obtenir de nombreuses informations générales sur la matière organique dissoute, il en ressort également la grande difficulté d'identifier les paramètres clefs contrôlant sa nature, sa mobilisation et son transfert au cours du temps. C'est pourquoi nous avons choisi de mettre en place différentes approches expérimentales permettant de cibler spécifiquement différentes propriétés de la MOD issue de nos systèmes dominés par de la matière organique anthropique.

4.2.1 Pré-traitements des eaux de percolation prélevées *in situ*

Dans un premier temps, nous avons poursuivi notre travail de caractérisation sur des eaux prélevées directement sur le terrain (percolats des colonnes Col-H et Col-NM) mais cette fois-ci en réalisant préalablement des traitements basés sur le pH et l'hydrophobicité (Figure 3-8).

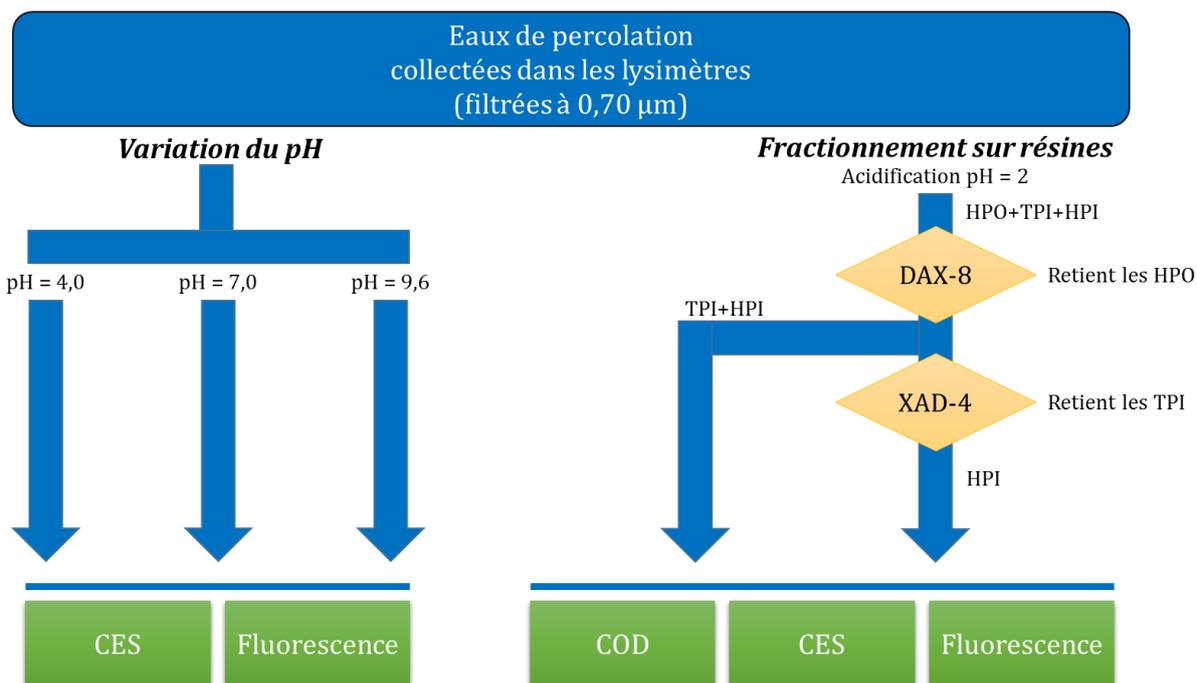


Figure 3-8 : Plan d'expériences conduisant à la transformation de la matière organique dissoute sous l'action de variations du pH ou fractionnements selon l'hydrophobicité (avec CES : chromatographie d'exclusion stérique, HPO : MOD hydrophobe, TPI : MOD Transphilique et HPI : MOD hydrophile).

Une des procédures classiques de fractionnement de la matière organique dissoute consiste à modifier le pH des solutions, induisant des modifications de solubilités (mode traditionnel de fractionnement des acides humiques et des acides fulviques). Par ailleurs et plus récemment, Piccolo (2002) a montré que la MOD naturelle (substances humiques) changeait de taille apparente selon le pH, suggérant une organisation supramoléculaire de la MOD résultant de liaisons entre des molécules de petites tailles. Nous avons souhaité, par le biais de travaux réalisés à différents pH, étudier son rôle sur le mode d'organisation de la MOD anthropique issue de nos dispositifs.

Un deuxième mode de fractionnement basé sur l'utilisation de résines échangeuses d'ions est également utilisé pour améliorer les connaissances sur la MOD en milieux superficiels. Initialement utilisé par Thurman and Malcolm (1981) pour l'étude de substances humiques aquatiques, ce type de fractionnement a depuis été repris dans de nombreuses études et dans différents contextes (eaux de rivière, eaux de mer, eaux usées, eaux de sols arables, ...) (Kukkonen and Oikari 1991; Kaiser 1998; Northcott and Jones 2001; Peuravuori *et al.* 2002; Croue *et al.* 2003; Świetlik *et al.* 2004; Pernet-Coudrier *et al.* 2008; Labanowski and Feuillade 2009; Labanowski and Feuillade 2011; Pernet-Coudrier *et al.* 2011). Nous avons choisi d'utiliser cette approche en réalisant une élution des percolats sur deux résines (DAX 8 puis XAD 4) afin d'éliminer successivement les composés hydrophobes, puis transphiliques et *in fine* ne conserver que les composés hydrophiles. Cette approche permet, dans un contexte de contamination par des produits fossiles à caractère hydrophobe (charbon, goudron...) de mieux appréhender la répartition et les propriétés spécifiques des composés polaires et apolaires présents dans les percolats.

Les transformations proposées (variations du pH, fractionnement sur résines) et décrites dans le **chapitre 4** ont ainsi pour but de mieux appréhender l'organisation de la MO en solution aqueuse, ainsi que son caractère hydrophobe en lien étroit avec sa mobilité et sa réactivité.

4.2.2 Altérer le terme source et étudier les conséquences sur la MOD

Nous avons vu dans ce chapitre, grâce au dispositif original (colonnes lysimétriques) de la station expérimentale du GISFI, que certaines caractéristiques des eaux de percolation évoluaient dans le temps. Pour mieux comprendre les paramètres contrôlant la mobilisation et le transfert de la MOD dans nos systèmes, il est nécessaire de mieux évaluer les effets du temps sur le terme source de la contamination. En effet, les terres contaminées subissent les effets de l'atténuation naturelle (effets biotiques et abiotiques) qui conduisent à une modification des propriétés physico-chimiques de la contamination correspondant essentiellement au goudron de houille.

Des travaux ont clairement montré que, face à un des processus impliqués lors de l'atténuation naturelle (l'oxydation abiotique – Biache *et al.* 2011), la composition de la source seule (le goudron de houille) ou même la contamination associée à la terre était fortement affectée avec un enrichissement en produits oxygénés. Il en découle très probablement des conséquences sur la nature et la quantité des produits mobilisés par l'eau. Nous avons donc souhaité évaluer les effets de l'oxydation abiotique du terme source sur la composition de la matière organique dissoute.

Néanmoins, les terres contaminées disponibles proviennent de sites dont l'activité a cessé depuis plusieurs décennies. La pollution est donc ancienne et les premiers processus de l'atténuation naturelle affectant la contamination fraîche sont depuis longtemps achevés. Il est donc inévitable, pour étudier ces processus, de travailler de façon expérimentale sur une source pure. Pour cela, la MOD issue d'un goudron de houille frais ou oxydé artificiellement pendant 60 ou 120 jours a été étudiée (Figure 3-9).

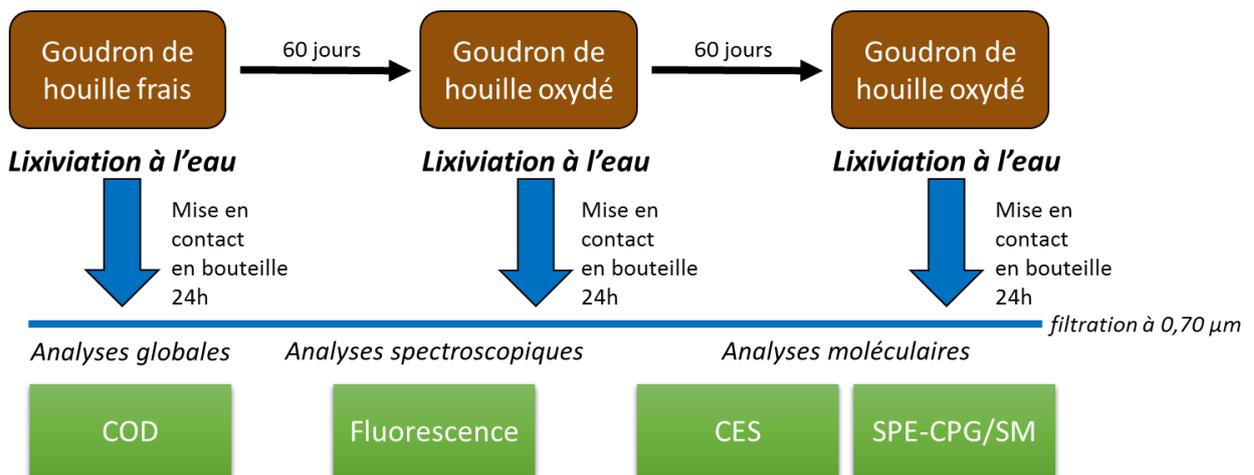


Figure 3-9 : Plan d'expériences conduisant à l'étude des conséquences de l'altération par oxydation à l'air d'un goudron de houille sur la matière organique dissoute (avec CES : chromatographie d'exclusion stérique et SPE-CPG/SM : solid phase extraction – chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse).

Les résultats et les interprétations portant sur cette partie sont présentés dans le **chapitre 5** sous la forme d'un article sous presse dans le journal international « *Environmental Science and Pollution Research* ».

4.2.3 Suivre la dynamique de la MOD sur le long terme

Pour compléter les travaux ciblant l'altération du terme source qui simulent les premières étapes d'évolution d'un site contaminé, il est ensuite nécessaire de mieux comprendre son évolution sur le long terme en lien avec la mise en place d'un équilibre qui conduit soit à une très forte stabilité du système (exemple de parcelles lysimétriques) (Sere *et al.* 2010; Ouvrard *et al.* 2013; Pernot *et al.* 2014) soit à une évolution progressive et lente du système. Ainsi, pour les deux

colonnes Col-H et Col-NM sur une durée de 4-5 années (Figure 3-1), on constate une diminution progressive de la conductivité (environ 50%) et une tendance à une diminution de la teneur en COD.

La dynamique étant relativement lente, il est nécessaire, si on souhaite avoir une vision à plus long terme, de forcer le système. Nous avons ainsi fait le choix de réaliser des lixiviations successives sur trois terres (deux cokeries et une usine à gaz) en recherchant à suivre l'évolution de la nature et de la quantité de la MOD et des CAP (Figure 3-10). Pour cela, une première étape a consisté à évaluer le potentiel de contamination que renferment les terres polluées, et ensuite plusieurs cycles d'extractions à l'eau chaude (dispositif Soxhlet) ont été réalisés. Les résultats sont décrits dans le chapitre 6.

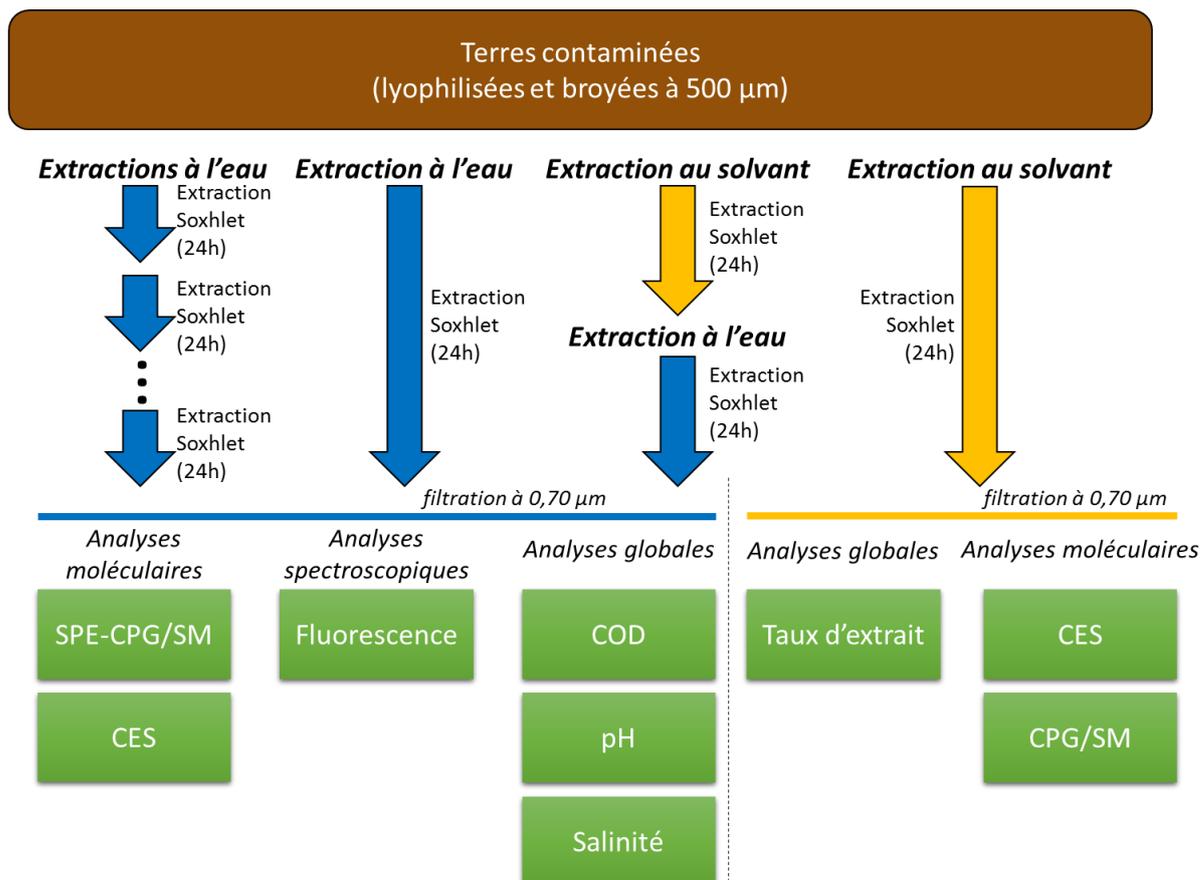


Figure 3-10 : Plan d'expériences mis en place afin (i) d'évaluer le potentiel de contamination des terres utilisées et (ii) de suivre l'évolution de la nature de la matière organique dissoute au cours de lixiviations successives (avec CES : chromatographie d'exclusion stérique et SPE-CPG/SM : solid phase extraction – chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse).

Suite à l'ensemble de ces travaux expérimentaux ciblant (i) des eaux de percolation prélevées *in situ* ayant subi des prétraitements par des modifications de pH et par passage sur des résines échangeuses d'ions (Chapitre 4), (ii) des eaux issues de la lixiviation d'un goudron de houille préalablement oxydé (Chapitre 5), et (iii) des eaux obtenues après des extractions successives (Chapitre 6), un bilan sera réalisé puis des perspectives proposées.

5 Références bibliographiques du Chapitre 3

- Berlman IB (1965). Handbook of Fluorescence Spectra of aromatic molecules. Academic Press, 258 p.
- Bobbink R, Hornung M, Roelofs JGM (1998), The effects of air-borne nitrogen pollutants on species diversity in natural and semi-natural European vegetation. *Journal of Ecology*, 86, 5, 717-738.
- Burdige DJ, Kline SW, Chen WH (2004), Fluorescent dissolved organic matter in marine sediment pore waters. *Marine Chemistry*, 89, 1-4, 289-311.
- Coble PG (1996), Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry*, 51, 4, 325-346.
- Croue JP, Benedetti MF, Violleau D, Leenheer JA (2003), Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from the South Platte River: Evidence for the presence of nitrogenous binding site. *Environmental Science & Technology*, 37, 2, 328-336.
- Her N, Amy G, McKnight D, Sohn J, Yoon Y (2003), Characterization of DOM as a function of MW by fluorescence EEM and HPLC-SEC using UVA, DOC, and fluorescence detection. *Water Research*, 37, 17, 4295-4303.
- Huguet A, Vacher L, Relexans S, Saubusse S, Froidefond JM, Parlanti E (2009), Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary. *Organic Geochemistry*, 40, 6, 706-719.
- Huguet A *et al.* (2010), New insights into the size distribution of fluorescent dissolved organic matter in estuarine waters. *Organic Geochemistry*, 41, 6, 595-610.
- Hur J, Hwang SJ, Shin JK (2008), Using synchronous fluorescence technique as a water quality monitoring tool for an urban river. *Water, Air and Soil Pollution*, 191, 1-4, 231-243.
- Jeanneau L (2007). Approche moléculaire quantitative appliquée à l'étude du transfert de micropolluants organiques à la confluence entre la Fensch et la Moselle, Institut National Polytechnique de Lorraine, 337 p.
- Jeanneau L, Faure P, Jarde E (2007), Influence of natural organic matter on the solid-phase extraction of organic micropollutants - Application to the water-extract from highly contaminated river sediment. *Journal of Chromatography A*, 1173, 1-2, 1-9.
- Joeckel RM, Clement BJA, Bates L (2005), Sulfate-mineral crusts from pyrite weathering and acid rock drainage in the Dakota formation and Graneros Shale, Jefferson County, Nebraska. *Chemical Geology*, 215, 1-4, 433-452.
- Kaiser K (1996), Sorption gelöster organischer Substanzen (DOM) in Waldböden. *Bayreuther Bodenkundliche Berichte*, Band 49, 1-141.
- Kaiser K (1998), Fractionation of dissolved organic matter affected by polyvalent metal cations. *Organic Geochemistry*, 28, 12, 849-854.
- Kalbitz K, Solinger S, Park JH, Michalzik B, Matzner E (2000), Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review. *Soil Science*, 165, 4, 277-304.
- Kukkonen J, Oikari A (1991), Bioavailability of organic pollutants in boreal waters with varying levels of dissolved organic material. *Water Research*, 25, 4, 455-463.
- Labanowski J, Feuillade G (2009), Combination of biodegradable organic matter quantification and XAD-fractionation as effective working parameter for the study of biodegradability in environmental and anthropic samples. *Chemosphere*, 74, 4, 605-611.
- Labanowski J, Feuillade G (2011), Dissolved organic matter: Precautions for the study of hydrophilic substances using XAD resins. *Water Research*, 45, 1, 315-327.
- Lloyd JBF (1971), Synchronyzed excitation of fluorescence emission spectra. *Nature (London) Physical Science*, 231, 64.
- Mahjoub B, Jayr E, Bayard R, Gourdon R (2000), Phase partition of organic pollutants between coal tar and water under variable experimental conditions. *Water Research*, 34, 14, 3551-3560.

- Matar Z (2012). Influence de la matière organique dissoute d'origine urbaine sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux dans les milieux récepteurs anthropisés, Université Paris-Est, 258 p.
- Michel J (2009). Transport d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de métaux dans les sols non saturés, Institut National Polytechnique de Lorraine, Lorraine, 256 p.
- Mille G, Guiliano M, Kister J (1988), Analysis and evolution of coals: UV fluorescence spectroscopy study (demineralized coals-oxidized coals). *Organic Geochemistry*, 13, 4–6, 947-952.
- Moses CO, Herman JS (1991), Pyrite oxidation at circumneutral pH. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 55, 2, 471-482.
- Nesbitt HW, Muir IJ (1998), Oxidation states and speciation of secondary products on pyrite and arsenopyrite reacted with mine waste waters and air. *Mineral Petrol*, 62, 1-2, 123-144.
- Northcott GL, Jones KC (2001), Partitioning, extractability, and formation of nonextractable PAH residues in soil. 2. Effects on compound dissolution behavior. *Environmental Science & Technology*, 35, 6, 1111-1117.
- Ouali S (2013). Mémoire de Master 2. Essais de traitabilité par voie biologique des sols contaminés aux composés aromatiques polycycliques (CAP). 33. Université Pierre et Marie Curie.
- Ouvrard S, Chenot ED, Masfaraud JF, Schwartz C (2013), Long-term assessment of natural attenuation: statistical approach on soils with aged PAH contamination. *Biodegradation*, 24, 4, 539-548.
- Parlanti E, Worz K, Geoffroy L, Lamotte M (2000), Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Organic Geochemistry*, 31, 12, 1765-1781.
- Pernet-Coudrier B, Clouzot L, Varrault G, Tusseau-vuillemin M-H, Verger A, Mouchel J-M (2008), Dissolved organic matter from treated effluent of a major wastewater treatment plant: Characterization and influence on copper toxicity. *Chemosphere*, 73, 4, 593-599.
- Pernet-Coudrier B *et al.* (2011), Pb-binding to various dissolved organic matter in urban aquatic systems: Key role of the most hydrophilic fraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 14, 4005-4019.
- Pernot A *et al.* (2014), Impact of fresh organic matter incorporation on PAH fate in a contaminated industrial soil. *Science of The Total Environment*, 497–498, 0, 345-352.
- Peuravuori J, Koivikko R, Pihlaja K (2002), Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy. *Water Research*, 36, 18, 4552-4562.
- Piccolo A (2002). The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. In: *Advances in Agronomy*, Vol 75. Sparks DL ed., Elsevier Academic Press Inc, San Diego, vol. 75, 57-134. (*Advances in Agronomy*).
- Pons MN, Le Bonte S, Potier O (2004), Spectral analysis and fingerprinting for biomedica characterisation. *J Biotechnol*, 113, 1-3, 211-230.
- Schlepp L (2000). Réactivité des bitumes d'enrobage des déchets ultimes : comparaison avec un analogue naturel, Institut National Polytechnique de Lorraine, 298 p.
- Senesi N (1990), Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals: Part II. The fluorescence spectroscopy approach. *Analytica Chimica Acta*, 232, 77-106.
- Sere G, Schwartz C, Ouvrard S, Renat JC, Watteau F, Villemin G, Morel JL (2010), Early pedogenic evolution of constructed Technosols. *Journal of Soils and Sediments*, 10, 7, 1246-1254.
- Sheng GH, Li Q, Zhai JP, Li FH (2007), Self-cementitious properties of fly ashes from CFBC boilers co-firing coal and high-sulphur petroleum coke. *Cem Concr Res*, 37, 6, 871-876.
- Stedmon CA, Markager S (2005), Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis. *Limnology and Oceanography*, 50, 2, 686-697.
- Świątlik J, Dąbrowska A, Raczyk-Stanisławiak U, Nawrocki J (2004), Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone. *Water Research*, 38, 3, 547-558.

- Thurman EM, Malcolm RL (1981), Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology*, 15, 4, 463-466.
- Totsche KU, Jann S, Kögel-Knabner I (2007), Single event-driven export of polycyclic aromatic hydrocarbons and suspended matter from coal tar-contaminated soils. *Vadose Zone Journal*, 6, 2, 233.
- Trinel B (2010), Problématiques des sulfates dans la valorisation des déchets du BTP. *Environnement et technique*, 302, 50-53.
- Vassilev SV (1992), Phase mineralogy studies of solid-waste products from coal burning at some Bulgarian thermoelectric-power plants. *Fuel*, 71, 6, 625-633.
- Wang C, Guo WD, Guo ZR, Wei J, Zhang B, Ma ZY (2013), Characterization of dissolved organic matter in groundwater from the coastal Dagu River watershed, china using fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy. *Spectrosc Spectr Anal*, 33, 9, 2460-2465.
- Weishaar JL, Aiken GR, Bergamaschi BA, Fram MS, Fujii R, Mopper K (2003), Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon. *Environmental Science & Technology*, 37, 20, 4702-4708.
- Wu J, Pons MN, Potier O (2006), Wastewater fingerprinting by UV-visible and synchronous fluorescence spectroscopy. *Water Sci Technol*, 53, 4-5, 449-456.
- Yang D (2013). Application status and economic analysis of active coke flue gas desulfurization technology. In: *Progress in Environmental Science and Engineering, Pts 1-4*. Xu QJ, Ju YH, Ge HH eds., Trans Tech Publications Ltd, Stafa-Zurich, vol. 610-613, 1463-1468. (Advanced Materials Research).

Chapitre 4 :

**Etude des percolats de terres de cokerie
prélevés *in situ* par modification du pH
et fractionnement par polarité**

Table des matières du Chapitre 4

Introduction.....	123
1 Effet du pH sur la matière organique dissoute des eaux de lysimètres.....	124
1.1 Protocole expérimental.....	124
1.2 Résultats et discussion sur les variations de pH.....	124
1.3 Conclusion sur l'influence des variations de pH.....	129
2 La polarité de la matière organique dissoute	131
2.1 Protocole expérimental.....	131
2.2 Résultats des fractionnements sur résines	132
2.3 Conclusion sur le fractionnement sur résines	137
3 Conclusion à l'étude du fractionnement de la matière organique dissoute selon le pH et les propriétés de polarité.....	139
4 Références bibliographiques du Chapitre 4.....	140

Introduction

On vient de voir que la matière organique dissoute (MOD) d'origine anthropique présente des caractéristiques bien éloignées de la MOD d'origine naturelle, directement en lien avec la pollution des sites étudiés (anciennes cokeries d'Homécourt et Neuves-Maisons). Néanmoins, son étude s'avère ardue en raison de sa grande complexité, et des analyses complémentaires étaient nécessaires pour mieux comprendre sa structuration (organisation des molécules entre elles) ou encore sa réactivité. C'est pourquoi différents traitements ont été proposés afin de mieux comprendre la nature de cette MOD particulière (Figure 4-1).

Le premier traitement considéré est la variation du pH de l'échantillon de MOD, de façon à étudier son influence sur l'organisation de notre MOD anthropique, comme cela a déjà été observé pour des substances humiques naturelles (Piccolo 2001; Piccolo 2002). Pour cela, les échantillons utilisés sont les eaux de percolation issues des colonnes lysimétriques du GISFI, Col-H et Col-NM, contenant des terres des anciennes cokeries d'Homécourt et de Neuves-Maisons, dont les propriétés ont été abordées en détails dans le chapitre 3.

Le second traitement envisagé est le fractionnement sur résines de type XAD. Celui-ci est utilisé couramment dans la littérature pour fractionner les constituants de la MOD suivant leur hydrophobicité (Thurman and Malcolm 1981; Croue *et al.* 2003; Pernet-Coudrier *et al.* 2008). Les deux percolats de Col-H et Col-NM ont ainsi été élués à travers deux résines (DAX-8 et XAD-4) permettant de retenir les composés hydrophobes et transphiliques. Ces séparations visent à mieux appréhender la répartition et les propriétés spécifiques de la MOD anthropique, provenant essentiellement de contaminations par des produits fossiles hydrophobes (goudron).

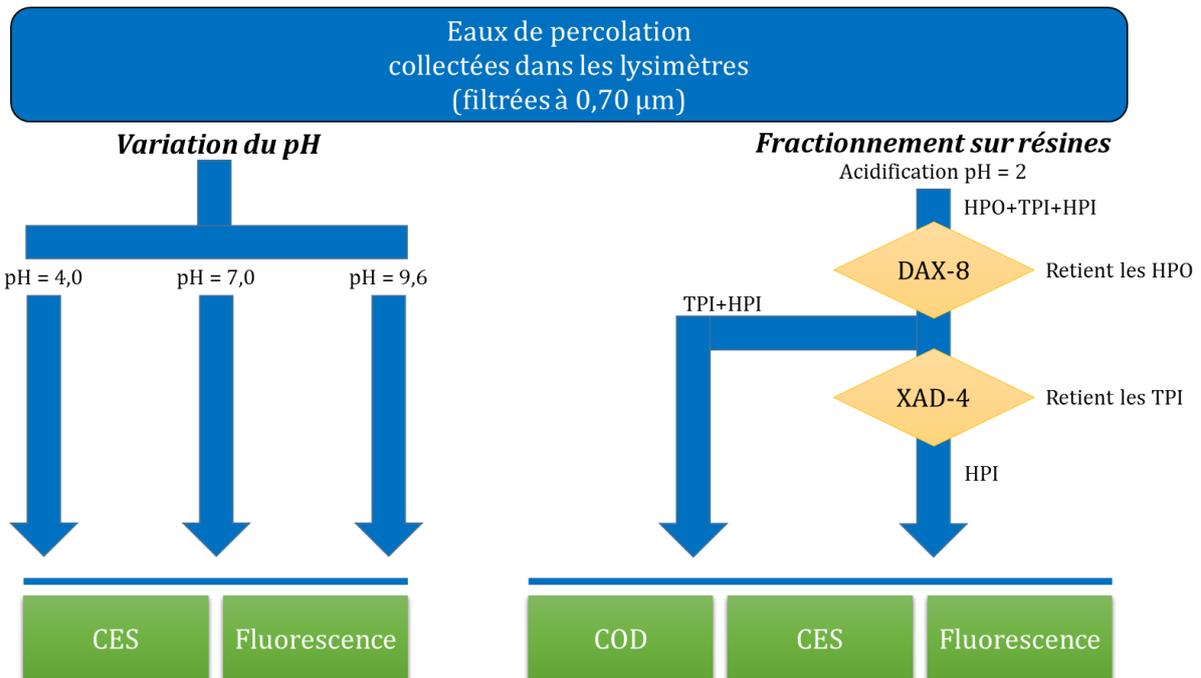


Figure 4-1 : Plan d'expériences conduisant à la transformation de la matière organique dissoute sous l'action de variations du pH ou fractionnements selon l'hydrophobicité (avec CES : chromatographie d'exclusion stérique, HPO : MOD hydrophobe, TPI : MOD Transphilique et HPI : MOD hydrophile).

1 Effet du pH sur la matière organique dissoute des eaux de lysimètres

1.1 Protocole expérimental

La variation du pH de la matrice aqueuse contenant la MOD est la première transformation utilisée dans ces études complémentaires sur la MOD anthropique issue des friches industrielles. Elle consiste à faire varier le pH par acidification (pH=4,0), neutralisation (pH=7,0) ou basification (pH=9,6) du percolat puis à l'étudier par chromatographie d'exclusion stérique (CES) et spectrofluorimétrie. Pour cela, des solutions tampons pH de forces ioniques équivalentes sont utilisées :

- **Acide** : mélange d'acide citrique ($C_6H_8O_7$ – 0,077 mol/L) et d'hydrogénophosphate de sodium (Na_2HPO_4 – 0,061 mol/L) ;
- **Neutre** : mélange de chlorure de sodium ($NaCl$ – 0,1 mol/L), d'hydrogénophosphate de sodium (Na_2HPO_4 – 0,01 mol/L) et de dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4 – 0,01 mol/L) ;
- **Basique** : mélange d'acide borique (H_3BO_3 – 0,05 mol/L), de chlorure de potassium (KCl – 0,5 mol/L) et d'hydroxyde de sodium ($NaOH$ – 0,037 mol/L).

Chaque percolat (Col-H et Col-NM) a été analysé en triplicats de façon à étudier la répétabilité des mesures. De plus, deux percolats de Col-NM ont été utilisés, provenant de prélèvements à deux dates différentes : 03/2013 et 11/2014) pour estimer la reproductivité des mesures.

Les triplicats (1 mL réduit à 100 μ L sous flux d'azote) utilisés pour cette variation de pH ont été soit acidifiés, neutralisés ou basifiés par ajout de sels jusqu'à l'obtention des concentrations de ces solutions tampons. Les solutions ont ensuite été agitées durant 1 heure en vue d'homogénéisation et de façon à ce que les changements de conformation aient le temps de se produire. Ces solutions tampons ont également été utilisées comme phase mobile de la CES (la colonne supporte des pH de 2 à 10) permettant de conserver le pH de la solution durant toute la durée de l'analyse. La calibration a été faite pour chaque phase mobile à partir des standards polymères (cf. Chapitre 2 §2.3.1.3), et sera discutée plus en aval dans ce chapitre.

1.2 Résultats et discussion sur les variations de pH

Afin de mieux comprendre la nature de la matière organique dissoute, des expériences de modifications de la MOD ont été réalisées d'après les protocoles proposés dans le chapitre 3 (§4-2). L'un d'entre eux consistait à modifier le pH des solutions aqueuses puis de vérifier les effets sur la distribution des masses moléculaires relatives par chromatographie d'exclusion stérique avec détection par spectroscopie DAD⁷. Pour les deux types d'échantillons étudiés (Col-NM et Col-H), l'acidification des solutions aqueuses ne conduit pas à un précipité organique. Les variations de comportement chromatographiques ne sont donc pas liées à la perte d'une fraction de poids moléculaire par précipitation.

Les Figure 4-2a et Figure 4-3a (deux prélèvements à des dates différentes d'échantillons Col-NM ; intensité relative normalisée) montrent ainsi qu'à pH=4 un profil de distribution avec quatre pics majeurs est obtenu pour des temps d'élution supérieurs à 9 minutes. Lorsque le pH est neutre, la distribution se resserre sur un temps d'élution de 8.5 à 11.5 minutes avec un profil

⁷ DAD : Diode Array Detector (DéTECTEUR à barrettes de diodes). Mesure la réponse spectroscopique UV-Visible de l'échantillon (ici, à 254 nm).

à 4 pics dont les deux premiers sont les plus intenses. A pH basique, 3 pics sont observés, le premier étant le plus intense. Les Figure 4-2b et Figure 4-3b présentent les mêmes résultats en intensité d'absorption DAD absolue (les variations d'intensité de réponse seront discutées plus loin). Pour l'échantillon Col-H on observe les mêmes tendances avec l'accroissement du pH : un décalage vers les temps de rétention plus courts, une diminution de la gamme des temps de rétention et une diminution du nombre de pics (Figure 4-4a).

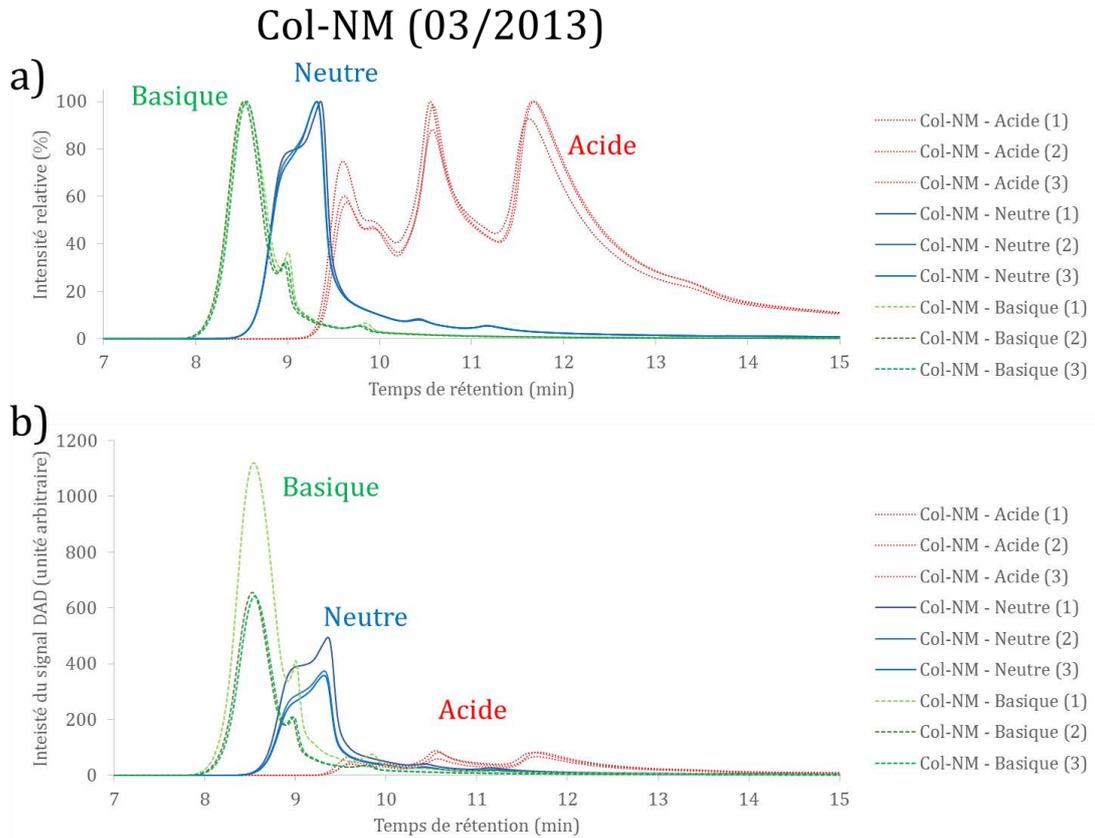


Figure 4-2 : Chromatographie d'exclusion stérique de l'échantillon Col-NM (2013) à pH basique, neutre et acide. a) échelle d'absorption DAD normalisée. b) échelle d'absorption DAD brute.

Col-NM (11/2014)

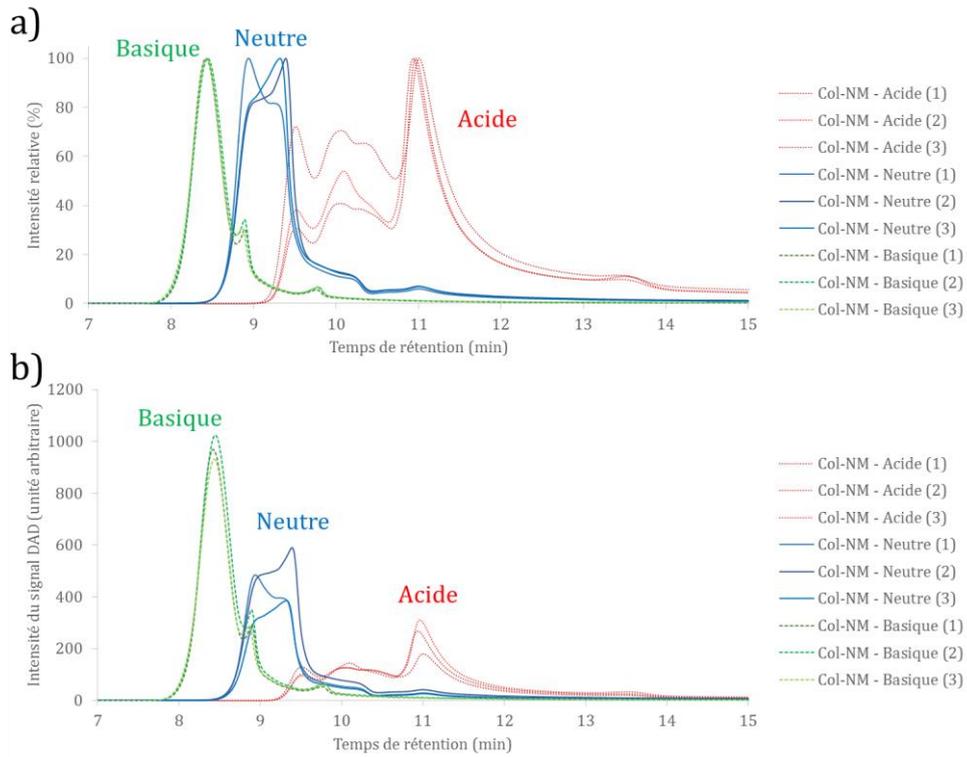


Figure 4-3 : Chromatographie d'exclusion stérique de l'échantillon Col-NM (11/2014) à pH basique, neutre et acide. a) échelle d'absorption DAD normalisée. b) échelle d'absorption DAD brute.

Col-H (11/2014)

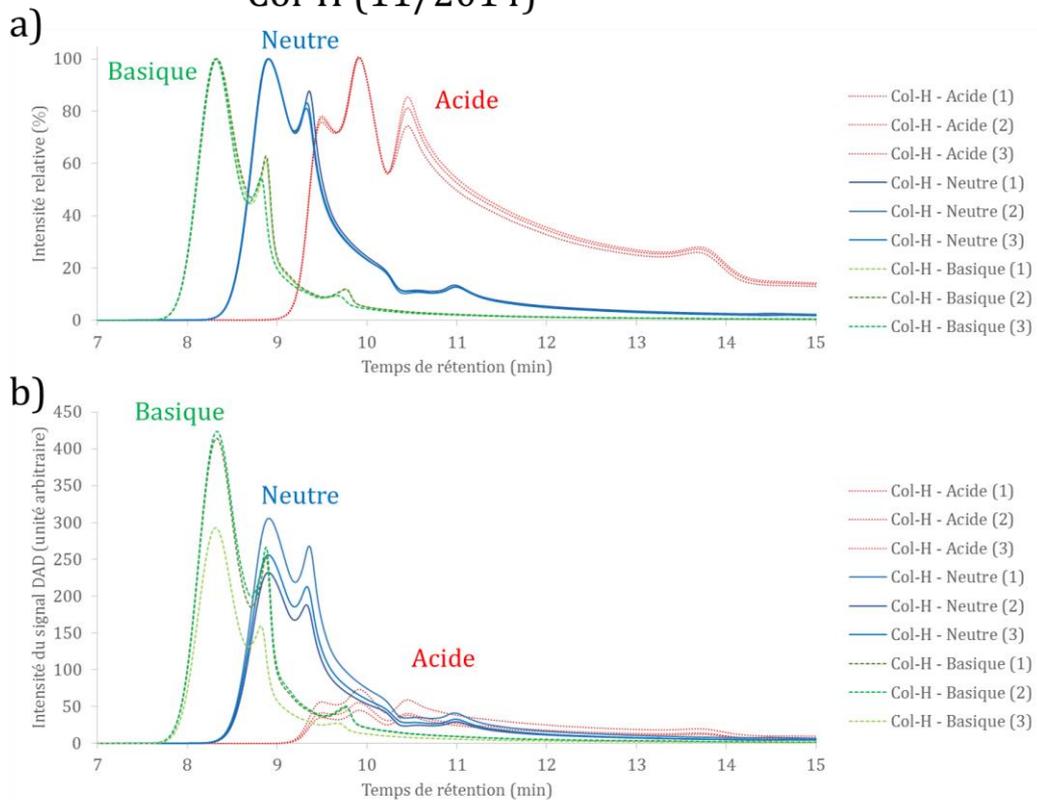


Figure 4-4 : Chromatographie d'exclusion stérique de l'échantillon Col-H (11/2014) à pH basique, neutre et acide. a) échelle d'absorption DAD normalisée. b) échelle d'absorption DAD brute.

Afin d'interpréter les temps de rétention en masses moléculaires relatives, il fallait (1) calibrer les temps de rétention avec des standards de masse connue, et (2) vérifier que les modifications de pH n'affectent pas les relations du soluté aux phases mobiles et stationnaire et induiraient des artefacts chromatographiques. Ainsi, les standards de polymères Easy Vial PEG (Agilent) (cf Chapitre 2 §2.3.1.3) ont été soumis à la chromatographie d'exclusion stérique dans des solutions aqueuses aux pH (acide, neutre, basique) identiques à ceux utilisés pour les échantillons. Les courbes de calibrations obtenues sont présentées dans la Figure 4-5. On observe dans tous les cas le même nombre de pics de référence et une relation similaire entre le temps de rétention et le logarithme décimal du poids moléculaire des standards. Le pH n'influence donc pas la qualité chromatographique. Les paramètres de calibration sont très semblables aux pH basique et neutre. Cependant un décalage vers des temps de rétention plus élevés de 30 secondes est observé pour le pH acide.

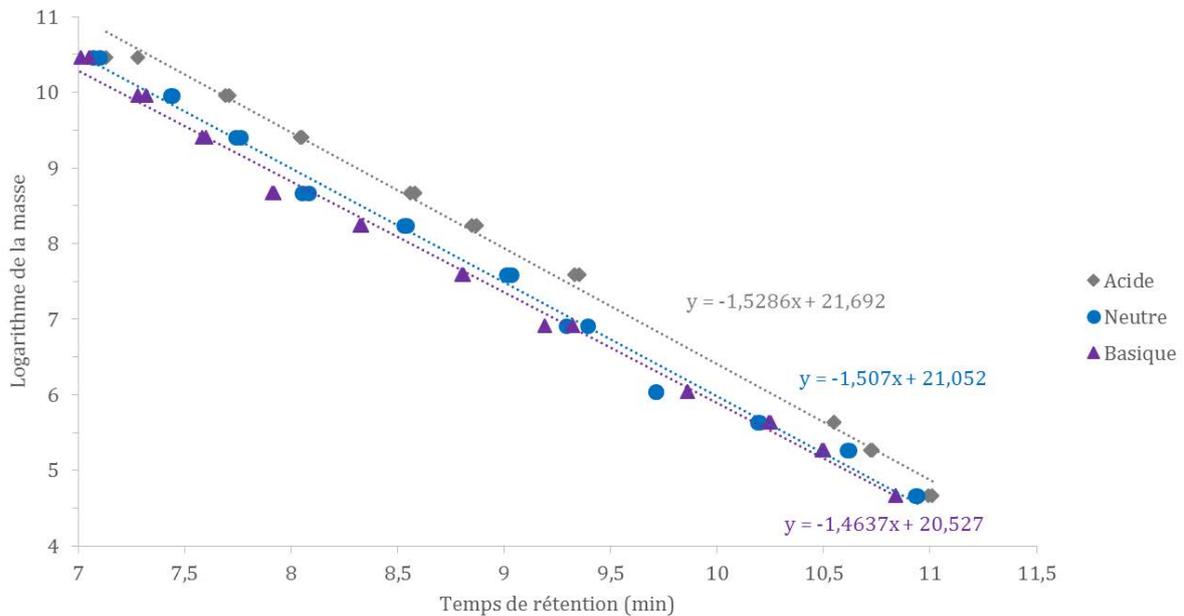


Figure 4-5 : Calibration des masses moléculaires en fonction des temps de rétention de chromatographie d'exclusion stérique pour les solutions standards à pH basique, neutre et acide utilisés pour l'analyse des échantillons d'eaux de lysimètres.

Afin de tenir compte des éventuels effets de pH sur le résultat chromatographique, les temps de rétention des analyses ont été convertis en poids moléculaires relatifs en appliquant les équations de calibration obtenues pour chaque pH (Figure 4-6a et b). Ceci implique que l'on admet que le pH affecte la qualité chromatographique des échantillons de la même façon que les standards polymères. Les intensités des réponses DAD ont été normalisées à 100% pour chaque analyse afin de ne comparer que les gammes d'étendues des poids moléculaires. On constate un décalage des gammes de poids moléculaires relatifs obtenu à différentes valeurs pH des solutions aqueuses d'eaux prélevées sur les colonnes lysimétriques.

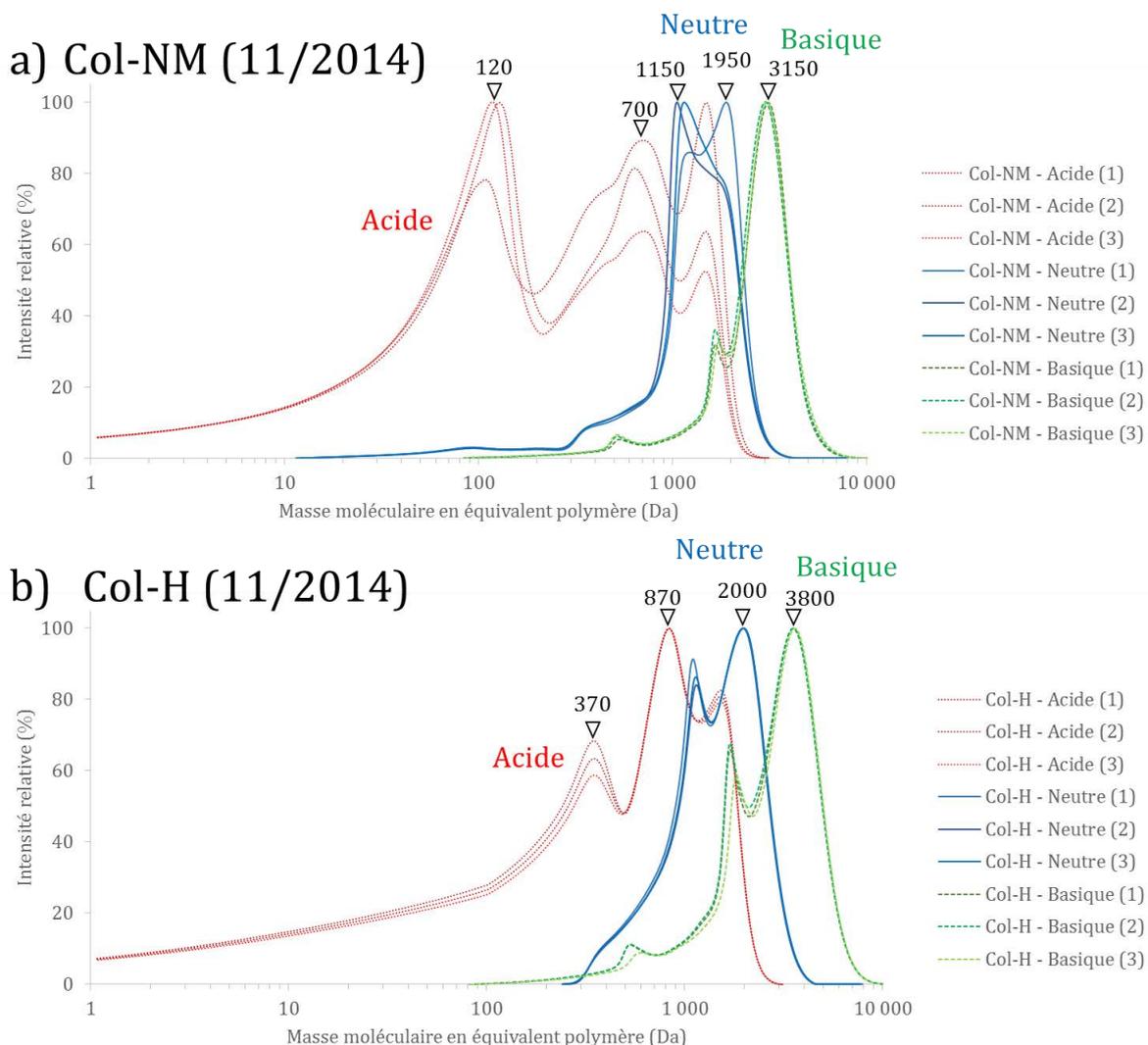


Figure 4-6 : Distribution des masses moléculaires relatives des échantillons a) Col-NM (11/2014) et b) Col-H (11/2014), à pH basique, neutre et acide. Les intensités d'absorption DAD sont normalisées.

Tableau 4-1 : Comparaison des aires d'absorption DAD des chromatogrammes d'exclusion stérique pour les échantillons Col-NM et Col-H à pH basique, neutre et acide. Valeurs en pourcentage de la somme des réponses spectroscopiques mesurées à chaque pH. Moyenne calculée sur 3 mesures.

Aire (%)	Col-NM			Co-H			
	pH	Acide	Neutre	Basique	Acide	Neutre	Basique
Triplicat n°1		26	31	42	20	42	38
Triplicat n°2		25	35	40	16	36	48
Triplicat n°3		32	25	42	20	46	35
Moyenne		28	30	41	19	41	40

Les chromatogrammes en réponse DAD brute montrent que l'intensité du signal d'absorbance à 254 nm augmente lorsque la distribution des gammes de masses relatives augmente avec le pH (Figure 4-2b, Figure 4-3b, Figure 4-4b). Les comparaisons des signaux bruts sont permises car il s'agit toujours de l'analyse du même échantillon traité à des pH différents sans obtention de précipité et analysé avec le même protocole de dilution. Les hauteurs de pics sur les

répétitions de mesures (3 par échantillon) montrent quelques variations, mais qui sont moins intenses qu'avec l'effet de pH.

Les modifications de la hauteur des pics pourraient être simplement liées à l'étalement du spectre lorsque le pH change (sa surface, donc l'absorbance totale, restant constante). Pour vérifier cela, l'intégration de l'aire totale des spectres (Tableau 4-1) a été réalisée. Pour les échantillons Col-NM l'aire totale diminue avec la baisse du pH. Pour l'échantillon Col-H les valeurs sont similaires pour les pH neutre et basique, plus faibles pour le pH acide. L'augmentation de la hauteur des pics avec le pH n'est donc pas simplement liée à la forme des massifs chromatographiques. Elle traduit une modification dans la propriété d'absorbance. Afin de vérifier si les espèces fluorophores dans la matière organique hydrosoluble ont été affectées (précipitation, altération) avec les changements de pH, des mesures par spectrofluorimétrie ont été réalisées sur chaque échantillon. Ainsi, la Figure 4-7 montre des réponses spectrales voisines pour chaque échantillon quel que soit le pH.

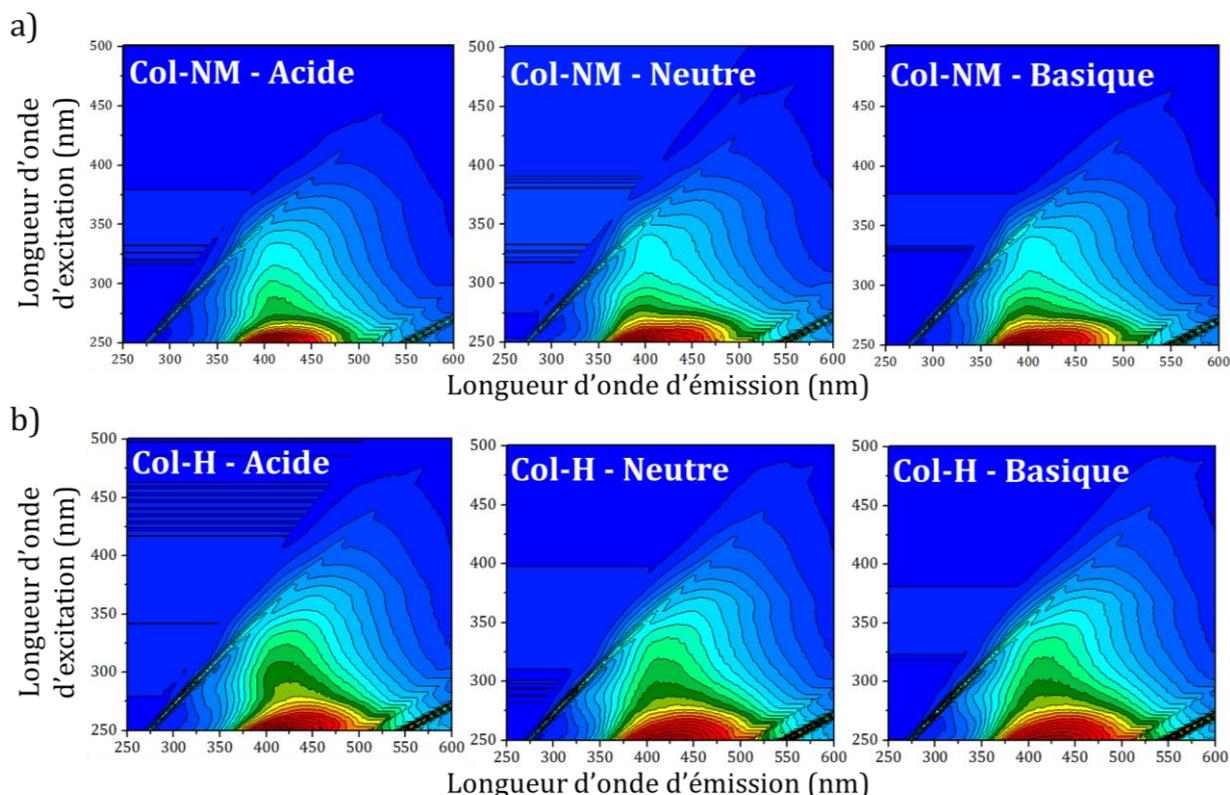


Figure 4-7 : Matrices d'émission-excitatin (MEE) pour les échantillons a) Col-NM (2013) et b) Col-H (2014), obtenues pour un pH acide, neutre et basique.

On peut donc en conclure que l'augmentation de la réponse DAD en chromatographie d'exclusion stérique lorsque le pH augmente n'est pas liée à une modification chimique de la matière organique hydrosoluble. Elle résulterait donc d'un effet de réorganisation de la matrice organique qui affecte l'absorbance UV par les noyaux benzéniques (la longueur d'onde de détection étant de 254 nm).

1.3 Discussion et conclusion sur l'influence des variations de pH

L'augmentation du pH des eaux de lysimètres conduit à un resserrement de la gamme de poids moléculaires relatifs de la matière organique dissoute ainsi qu'un décalage vers de plus hauts poids moléculaires apparents sans modification chimique concernant les espèces

aromatiques. Ce comportement peut s'apparenter à celui décrit par Piccolo (2002) pour les acides humiques. Cet auteur observe une diminution de la taille des agrégats macromoléculaires avec une diminution du pH, qui impliquerait une organisation supramoléculaire de la MOD. Ceci signifie que l'ajout de base entraîne la formation de liaisons faibles entre unités organiques afin de former des entités de plus haut poids moléculaires apparents. Ces liaisons faibles sont dissociées en milieu acide, ce qui conduit à un étalement de la gamme de poids moléculaires relatifs. Piccolo (2002) observe également une diminution dans l'intensité du signal DAD (hypochromisme) avec la diminution du pH, interprétée comme résultant d'une plus large dispersion des petites entités dans les pores de la phase stationnaire. Cette conclusion s'oppose à des observations précédentes dans lesquelles les auteurs, n'ayant pas observé une telle diminution, ont attribué le décalage vers les plus petits poids moléculaires apparents avec la diminution du pH à une modification du volume hydrodynamique des assemblages macromoléculaires constituant la MOD (alors considérés comme des polymères) (Swift and Posner 1971; Berden and Berggren 1990; Chin and Gschwend 1991). Ainsi, nos résultats suggèreraient une organisation supramoléculaire de la MOD issue de la percolation à travers des terres d'anciennes cokeries. Celle-ci serait alors formées d'assemblages macromoléculaires selon des liaisons faibles potentiellement réversibles (à pH basique et neutre) ; à faible pH, ces dernières seraient remplacées par des liaisons fortes donnant lieu à des formations moléculaires de plus petites tailles, thermodynamiquement plus stables (Piccolo 2002).

Le changement du poids moléculaire apparent est ici argumenté sur la base de la chromatographie d'exclusion stérique et sa réponse d'absorbance. Il serait nécessaire de tester ce résultat en utilisant d'autres techniques telles que la diffusion laser ou la spectrométrie de masse haute résolution (Q-ToF) par exemple.

2 La polarité de la matière organique dissoute

2.1 Protocole expérimental

La matière organique dissoute dans les eaux de lysimètres a été passée sur des colonnes de résines à caractère plus ou moins hydrophobe afin d'isoler des sous-fractions par piégeage différentiel des fractions hydrophobes (HPO), transphiliques (TPI) et hydrophiles (HPI – cf. Chapitre 3 §4.2.1). Ces fractionnements permettent ainsi de mieux appréhender les propriétés (et donc la réactivité) de la MOD (Croue *et al.* 2003; Świetlik *et al.* 2004).

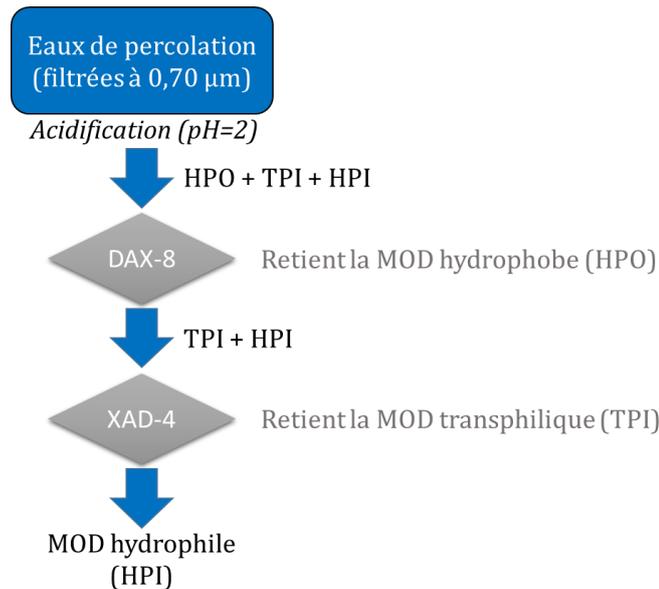


Figure 4-8 : Le protocole de fractionnement sur résines de type XAD de la matière organique soluble des eaux de lysimètres.

Deux résines macroporeuses non ioniques ont été utilisées durant ces travaux de thèse : la résine XAD-4 et la résine DAX-8, qui retiennent respectivement la MOD HPO et TPI ; la fraction non retenue est la fraction HPI (Figure 4-8). L'étude de la MOD en sortie de ces colonnes permet donc d'étudier chacune de ces fractions.

Il a été montré que le passage à faible débit à travers ces résines n'est pas destructif et n'engendre pas de changements structuraux significatifs (Labanowski 2004; Peuravuori 2005). En revanche, l'élué de la MOD retenue sur la résine est plus intrusive et nécessite d'utiliser de la soude à 0,1 N (Matar 2012). Dans ces travaux, il a donc été décidé de travailler exclusivement sur les MOD qui percolent à travers les résines. Pour ce faire, 500 mL d'échantillon (Col-H et Col-NM) ont été acidifiés (à pH=2 par ajout de HCl) puis élués à travers deux colonnes placées en série contenant 25 mL de résine chacune, à un débit de 1,7 mL/min imposé par une pompe péristaltique. Celui-ci a été défini par la relation (Matar 2012) :

$$\text{Débit (mL/h)} = 10 \times \frac{V_{\text{échantillon}}}{V_{\text{résine}}}$$

où $V_{\text{échantillon}}$ et $V_{\text{résine}}$ sont les volumes d'échantillon et de résine utilisés.

Plusieurs aliquotes ont été prélevées au cours de la séparation chromatographique en vue d'analyses par mesure du carbone organique dissous (COD), spectrométries (UV-Visible et fluorimétrie) et chromatographie d'exclusion stérique (CES) selon les protocoles décrits dans le chapitre 2.

2.2 Résultats des fractionnements sur résines

La Figure 4-9 présente les résultats en concentrations et en % du carbone organique dissous. Les teneurs en COD sont plus élevées pour l'échantillon Col-NM que pour Col-H. Corrélativement, Col-NM contient une plus forte proportion de matière organique hydrophile et Col-H est plus riche en matières organiques hydrophobes. Dans les deux échantillons, la fraction transphilique reste minoritaire.

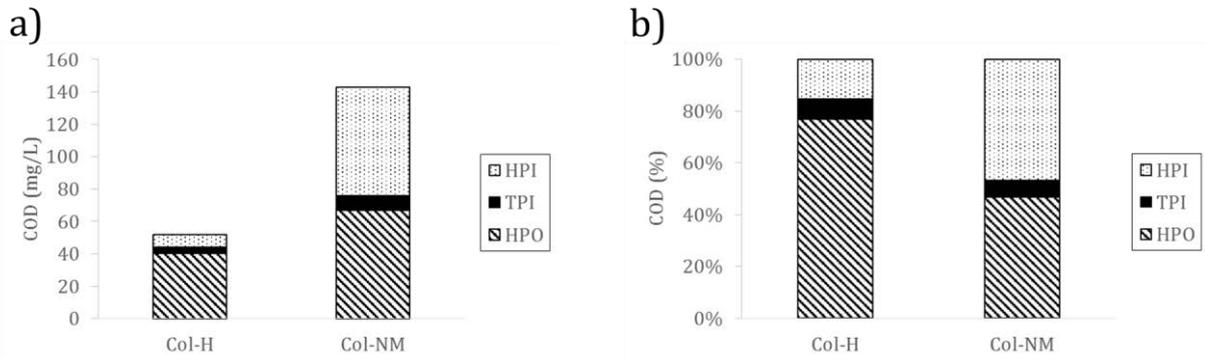


Figure 4-9 : a) Concentrations et b) pourcentages massiques des fractions hydrophobes (HPO), hydrophiles (HPI) et transphiliques (TPI) mesurées sur les échantillons Col-H et Col-NM.

La Figure 4-10 présente les données de chromatographie d'exclusion stérique des fractions obtenues à chaque étape de traitement des échantillons. Les gammes de masses moléculaires apparentes entre les différentes fractions de chaque échantillon sont identiques et s'étendent de 100 Da à 5000 Da. Pour l'échantillon Col-H, le retrait des fractions hydrophobe puis transphilique ne modifie pas la position des pics remarquables à 270 Da, 1400 Da et 2550 Da. Seule la valeur haute des gammes de masses est réduite de 5000 Da (fraction totale) à environ 3500 Da pour la fraction hydrophile+transphilique, puis 2500 Da pour la fraction hydrophile. Pour l'échantillon Col-NM, les pics remarquables sont 270 Da, 1360 Da et 2290 Da. L'étendue des gammes de masses n'est pas significativement affectée par le traitement en sous-fractions.

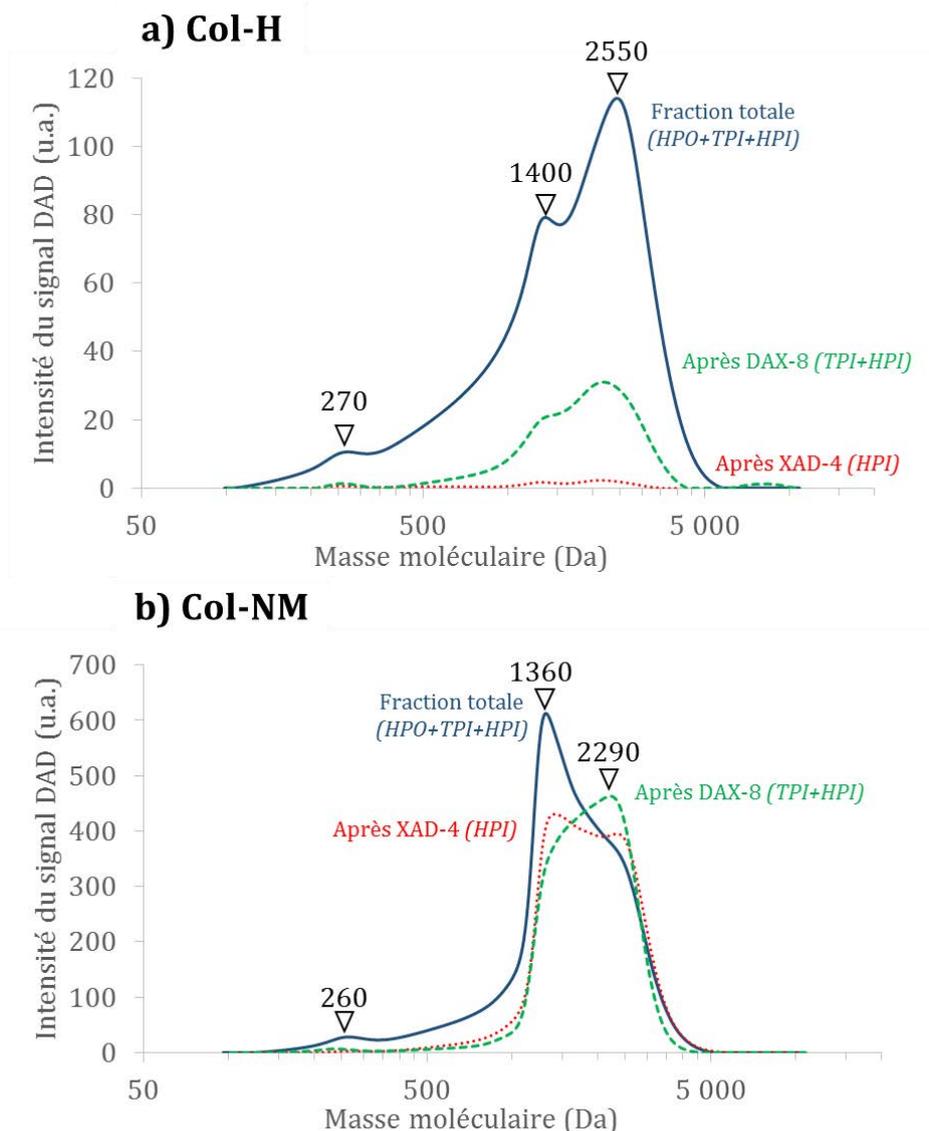


Figure 4-10 : Chromatographie d'exclusion stérique des sous-fractions séparées sur résines DAX-8 et XAD-4 d'après le protocole de la Figure 4-8 pour l'échantillon a) Col-H et b) Col-NM.

Les spectres d'analyse UV-Visible (Figure 4-11) ne changent pas d'allure selon les sous-fractions séparées par polarité pour un échantillon donné. Cependant, les échantillons Col-H et Col-NM présentent des spectres aux allures différentes, avec l'absence de pics d'absorbance remarquables pour Col-H. Les intensités de réponses spectroscopiques UV-Visible ont été normalisées aux teneurs en carbone organique dissous (COD) pour calculer l'indice SUVA (Chapitre 2). Ce dernier est interprété en termes de pourcentages d'aromaticité (Tableau 4-2). Les deux échantillons Col-NM et Col-H présentent des résultats contrastés. Notamment, les évolutions de l'aromaticité UV-Visible lors des retraits successifs de sous-fractions sont différentes : elle diminue après chaque passage sur résine pour Col-H tandis qu'elle est plus importante dans les fractions totale et hydrophile pour Col-NM.

Les matrices d'excitation-émission (MEE) obtenues par spectrofluorimétrie des échantillons totaux et des sous-fractions sont présentées dans la Figure 4-12. Deux pics de fluorescence 1 et 2 se distinguent et sont présents dans les deux échantillons Col-H et Col-NM ainsi que les sous-fractions obtenues. L'isolation de sous-fractions semble modifier les intensités relatives des deux pics.

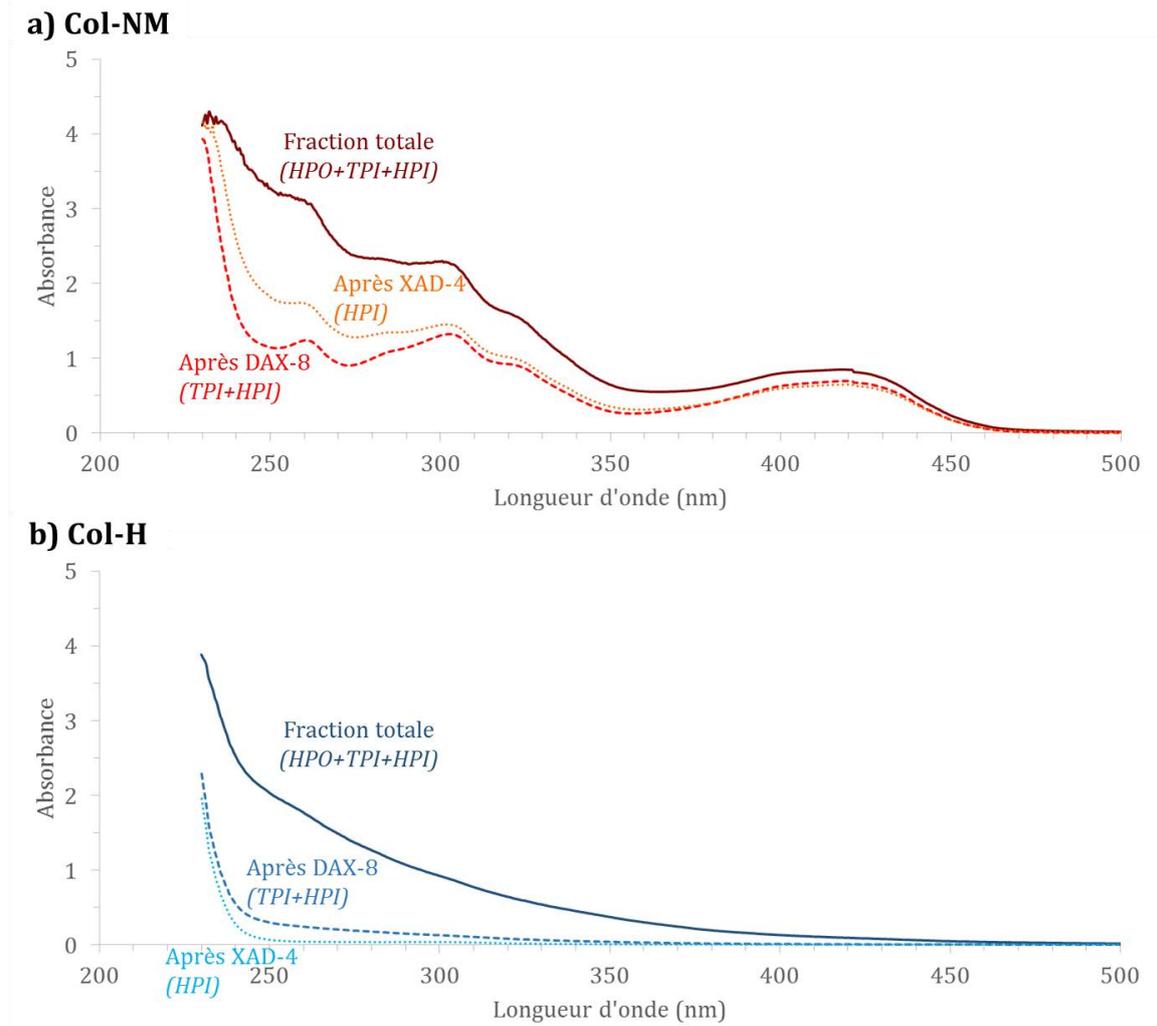


Figure 4-11 : Analyse par spectrophotométrie des sous-fractions séparées sur résines DAX-8 et XAD-4 d'après le protocole de la Figure 4-8 pour l'échantillon a) Col-NM et b) Col-H.

Tableau 4-2 : Aromaticité UV-vis calculée pour les sous-fractions séparées sur résines DAX-8 et XAD-4 d'après le protocole de la Figure 4-8 pour l'échantillon Col-H et Col-NM. A_{254} : absorbance à 254 nm, COD : teneur en carbone organique dissous des sous-fractions, indices SUVA et aromaticité (en pourcentage de réponse totale – cf. Chapitre 3).

	Col-H			Col-NM		
	(HPO+TPI+HPI)	(TPI+HPI)	(HPI)	(HPO+TPI+HPI)	(TPI+HPI)	(HPI)
A_{254}	1,93	0,27	0,05	3,19	1,15	1,74
COD (mgC/L)	52	12	8	143	76	67
SUVA	3,7	2,2	0,6	2,2	1,5	2,6
Aromaticité (%)	27,7	18,2	7,8	18,1	13,4	20,5

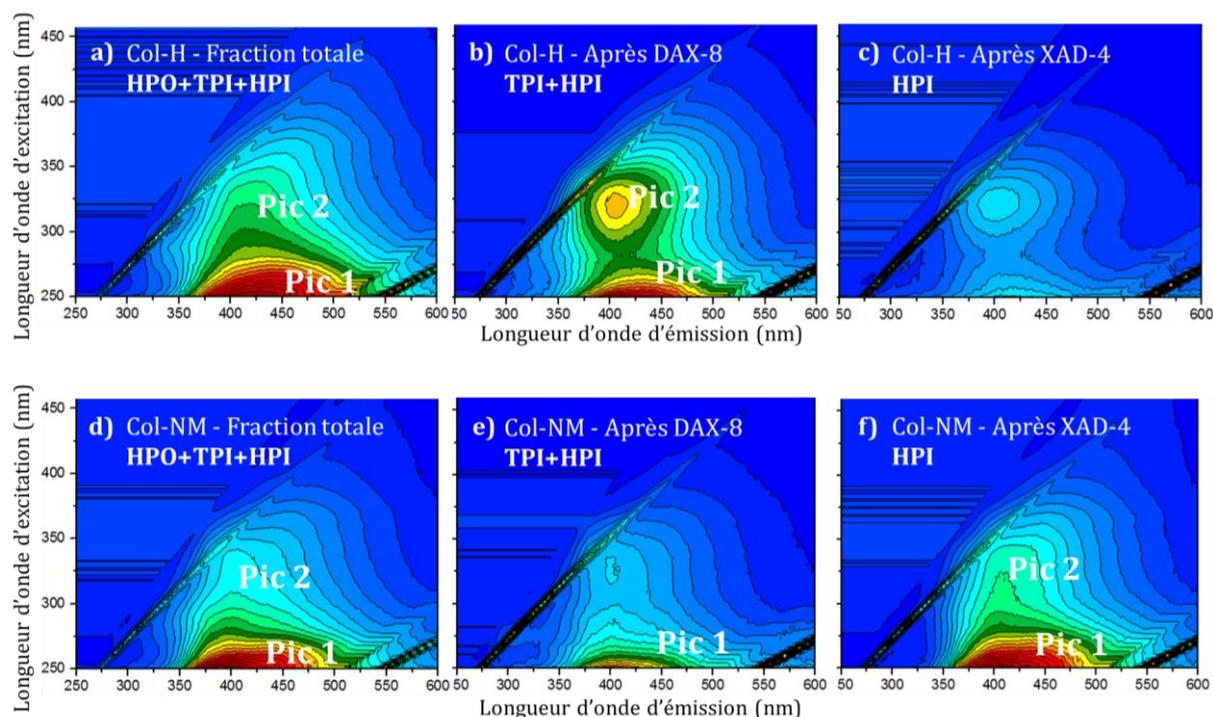


Figure 4-12 : Matrices d'excitation-émission des sous-fractions séparées sur résines DAX-8 et XAD-4 d'après le protocole de la Figure 4-8 pour l'échantillon Col-H (matrices a,b,c) et Col-NM (matrices d,e,f).

La Figure 4-13 présente les spectres de fluorescence synchrone (SFS) issus des MEE. Les caractéristiques d'acquisition sont présentées dans le chapitre 2. Les spectres ont été subdivisés en trois domaines dont les réponses sont considérées en première interprétation comme liées au degré de condensation de la MOD (cf. Chapitre 3 §3.2.3 et Annexe 3) (Kister and Dou 1986; Mille *et al.* 1988; Kister *et al.* 1996). Ainsi, il est admis que le degré de condensation augmente avec la longueur d'onde. Le domaine de fluorescence D1 correspond donc à une MOD présentant un degré de condensation moindre que celle fluoresçant dans le domaine D2, lui-même lié à un degré de condensation inférieur à celui des fluorophores du domaine D3. Les bandes spectrales obtenues ne montrent pas de réponses significatives attribuables à des fluorophores fortement condensés (D3 – Tableau 4-3). Ainsi, seules les proportions des domaines D1 et D2 de fluorescence ont été comparées (Tableau 4-3, Figure 4-13 et Figure 4-14).

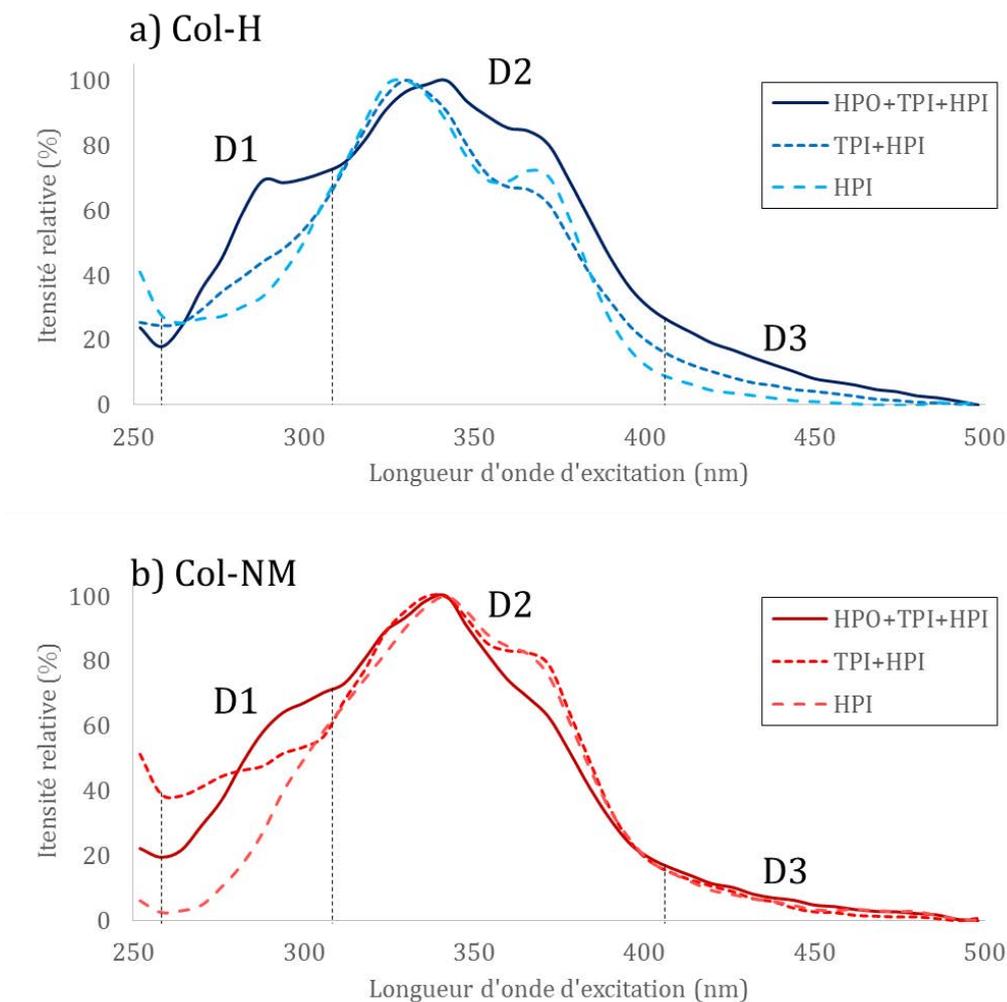


Figure 4-13 : Spectres de fluorescence synchrone (SFS) obtenus pour les sous-fractions séparées sur résines DAX-8 et XAD-4 d'après le protocole de la Figure 4-8. Les spectres ont été subdivisés en trois domaines de réponse de fluorescence correspondant aux structures de degré de condensation croissant ($D1 < D2 < D3$). HPO : hydrophobe HPI : hydrophile TPI : transphilique.

Pour l'échantillon Col-H, le retrait de la fraction hydrophobe après passage sur la colonne de résine DAX-8 conduit à une réponse spectrale plus faible dans le domaine D1 (faible degré de condensation) (spectres des fractions transphilique+hydrophile, puis hydrophile) (Tableau 4-3 et Figure 4-14). Des changements dans les intensités des épaulements de la bande attribuée à la MOD avec un degré de condensation intermédiaire (D2) sont également observés. Un résultat similaire est obtenu pour l'échantillon Col-NM. En outre, le rapport d'aires D2/D1 (Tableau 4-3), qui évalue la proportion de composés légèrement condensés sur ceux présentant un faible degré de condensation, augmente après soustraction des constituants hydrophobes, puis transphiliques, et ce quel que soit l'échantillon considéré (Col-H ou Col-NM).

Tableau 4-3 : Valeurs des aires (en pourcentage de l'aire totale) des trois domaines D1, D2 et D3 mesurées sur les spectres d'excitation – émission synchrone des différentes fractions séparées sur résines DAX-8 et XAD-4 d'après le protocole de la Figure 4-8.

	Col-NM			Col-H		
	HPO+TPI+HPI	TPI+HPI	HPI	HPO+TPI+HPI	TPI+HPI	HPI
D1	30%	30%	20%	28%	29%	28%
D2	64%	66%	74%	63%	66%	69%
D3	6%	5%	6%	9%	5%	2%
D2/D1	2,12	2,21	3,77	2,22	2,26	2,45

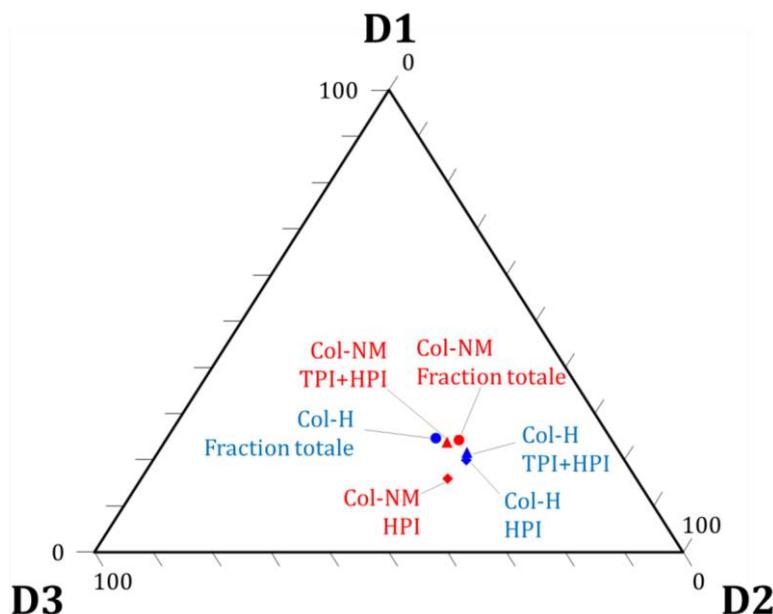


Figure 4-14 : Proportions relatives des contributions de réponses de fluorescence d'émission-excitation synchrone des sous-fractions séparées sur résines DAX-8 et XAD-4 d'après le protocole de la Figure 4-8 pour les échantillons Col-H et Col-NM. Les spectres ont été subdivisés en trois domaines de réponse de fluorescence correspondant aux structures de degré de condensation croissant ($D1 < D2 < D3$). HPO : hydrophobe HPI : hydrophile TPI : transphile.

2.3 Discussion et conclusion sur le fractionnement sur résines

La comparaison entre les abondances absolues des constituants hydrophobes, transphiliques et hydrophiles des matières organiques dissoutes issues de Col-H et Col-NM suggérerait que la quantité de carbone organique dissous est contrôlée par le rapport hydrophile/hydrophobe (Figure 4-9a et b). Cependant, seuls deux échantillons ont été étudiés, ce qui est insuffisant pour généraliser cette observation.

Le retrait de la fraction hydrophobe induit une diminution de la proportion de constituants de bas poids moléculaires (<1300 Da) observée en analyse d'exclusion stérique (Figure 4-10). La soustraction des fractions hydrophobes et transphiliques ne modifie pas fondamentalement l'aspect des spectres d'absorbance UV-Visible ni la position des pics d'intensité des matrices d'excitation-émission (Figure 4-12), suggérant que les différents constituants ainsi séparés ne diffèrent pas en terme de nature des composés répondant par spectrométrie. Les spectres de fluorescence synchrone (Figure 4-13 et Tableau 4-3) suggèrent que les structures peu condensées sont surtout contenues dans la fraction hydrophobe. Ceci est peut-être corrélé au fait que cette fraction est plus riche en structures de plus faibles poids moléculaires (Figure 4-10). Cette constatation marque l'opposition qui existe entre la MOD d'origine anthropique et celle d'origine naturelle : la fraction hydrophobe de cette dernière est généralement assimilée aux

substances humiques considérées comme des assemblages complexes de MOD {Thurman, 1981 #992}. Cette différence semble provenir de la diversité des sources de MOD, provenant de la biomasse (acides gras, phospholipides...) d'une part, ou de la solubilisation de contaminants (CAP, sous-produits hydrocarbonés...) d'autre part. Alors que la fraction hydrophobe est largement représentée dans les milieux naturels (sous forme de substances humiques), la fraction hydrophile est nettement plus conséquente dans des environnements récemment anthropisés (eaux fluviales avec rejets urbains) ce qui peut impacter la disponibilité des contaminants (Pernet-Coudrier 2008; Matar 2012). La présence en proportions conséquentes de ces 2 fractions (hydrophobe et hydrophile) dans les percolats de colonnes lysimétriques ne permet pas d'expliquer l'origine de ces MOD et nécessiterait l'étude d'échantillons complémentaires.

Ces résultats n'expliquent pas les natures hydrophobes, transphiliques et hydrophiles des fractions, ces propriétés ne dépendant pas des fonctions aromatiques. Il serait donc nécessaire de poursuivre le travail en utilisant d'autres techniques d'analyses (spectroscopie infra-rouge, Py-GC/MS, RMN) caractérisant les fonctions hétéroatomiques (oxygénées, azotées) responsables des propriétés hydrophiles. Il faudrait toutefois développer en parallèle les méthodes d'isolation et de purification pour obtenir plus de quantités de matières et exemptes de sels pouvant perturber les analyses (c'est notamment le cas de la fraction hydrophile).

3 Conclusion à l'étude du fractionnement de la matière organique dissoute selon le pH et les propriétés de polarité

Les résultats de l'ensemble de l'étude des transformations de la MOD suivant le pH et les propriétés de polarité des échantillons Col-H et Col-NM suggèrent que les matières organiques dissoutes ont un comportement supramoléculaire. Des entités de plus faibles tailles moléculaires se réorganisent en fonction du pH, modifiant leur encombrement stérique, ce qui pourrait être un facteur de contrôle de la mobilité de la matière organique dissoute selon la perméabilité du sol. La quantité de matière organique dissoute est peut-être contrôlée par l'abondance de la fraction hydrophile de masse moléculaire importante. Néanmoins, ce travail a été basé sur l'hypothèse que la MOD de l'échantillon ne saturait pas la résine lors des fractionnements selon la polarité. Toutefois, les eaux étudiées présentent des concentrations élevées en COD. Il serait donc nécessaire de confirmer ce postulat initial par le traçage des courbes de percée en lien avec nos échantillons.

Malheureusement le faible nombre d'échantillons étudiés ne permet pas d'être affirmatif : il faudrait suivre cette grandeur sur plusieurs types de sols pendant des durées plus longues. En effet, l'atténuation naturelle impacte la MO dans les sols de friches industrielles, en modifiant sa nature et sa quantité. Il en résulte des modifications au sein de la MOD qui en découle, pouvant potentiellement entraîner des variations dans ses propriétés d'hydrophobicité et d'organisation spatiale. Les chapitres 5 et 6 ciblent de ce fait ces évolutions au cours du temps pour mieux comprendre leur influence sur la MOD.

4 Références bibliographiques du Chapitre 4

- Berden M, Berggren D (1990), Gel filtration chromatography of humic substances in soil solutions using HPLC-determination of the molecular weight distribution. *Journal of Soil Science*, 41, 1, 61-72.
- Chin YP, Gschwend PM (1991), The abundance, distribution, and configuration of porewater organic colloids in recent sediments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 55, 5, 1309-1317.
- Croue JP, Benedetti MF, Violleau D, Leenheer JA (2003), Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from the South Platte River: Evidence for the presence of nitrogenous binding site. *Environmental Science & Technology*, 37, 2, 328-336.
- Kister J, Dou H (1986), Global characterization of the chemical constituents of coal by X scanner, UV fluorescence spectroscopy and FTIR spectroscopy. *Fuel Process Technol*, 12, 0, 19-29.
- Kister J, Pieri N, Alvarez R, Diez MA, Pis JJ (1996), Effects of preheating and oxidation on two bituminous coals assessed by synchronous UV fluorescence and FTIR spectroscopy. *Energy & Fuels*, 10, 4, 948-957.
- Labanowski J (2004). Matière organique naturelle et anthropique vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation, 199 p. p.
- Matar Z (2012). Influence de la matière organique dissoute d'origine urbaine sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux dans les milieux récepteurs anthropisés, Université Paris-Est, 258 p.
- Mille G, Guiliano M, Kister J (1988), Analysis and evolution of coals: UV fluorescence spectroscopy study (demineralized coals-oxidized coals). *Organic Geochemistry*, 13, 4-6, 947-952.
- Pernet-Coudrier B, Clouzot L, Varrault G, Tusseau-vuillemin M-H, Verger A, Mouchel J-M (2008), Dissolved organic matter from treated effluent of a major wastewater treatment plant: Characterization and influence on copper toxicity. *Chemosphere*, 73, 4, 593-599.
- Peuravuori J (2005), NMR spectroscopy study of freshwater humic material in light of supramolecular assembly. *Environmental Science & Technology*, 39, 15, 5541-5549.
- Piccolo A (2001), The supramolecular structure of humic substances. *Soil Science*, 166, 11, 810-832.
- Piccolo A (2002). The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. In: *Advances in Agronomy*, Vol 75. Sparks DL ed., Elsevier Academic Press Inc, San Diego, vol. 75, 57-134. (*Advances in Agronomy*).
- Świetlik J, Dąbrowska A, Raczyk-Stanisławiak U, Nawrocki J (2004), Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone. *Water Research*, 38, 3, 547-558.
- Swift RS, Posner AM (1971), Gel chromatography of humic acid. *Soil Science*, 22, 237-249.
- Thurman EM, Malcolm RL (1981), Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology*, 15, 4, 463-466.

Chapitre 5 :

Impact de l'oxydation abiotique d'un goudron de houille sur la matière organique dissoute

Table des matières du Chapitre 5

1	Introduction	145
2	Evolution of dissolved organic matter during abiotic oxidation of coal tar - comparison with contaminated soils under natural attenuation (Article publié à <i>ESPR</i>)	146
2.1	Introduction	146
2.2	Experimental	147
2.2.1	Samples	147
2.2.2	Water-leaching experiments	148
2.2.3	Leachate analyses	149
2.3	Results	150
2.3.1	Water-leachates of fresh and oxidized coal tars	150
2.3.2	Water-leachate of contaminated soils	154
2.4	Discussion	155
2.4.1	Effect of coal tar abiotic oxidation on DOM	155
2.4.2	Spectral fluorescence fingerprint of coal tar DOM	156
2.4.3	Condensation reactions in coal tar induced by oxidation: consequence on dissolved organic matter molecular size distribution	157
2.4.4	Oxidation of a fresh coal tar vs. soil aging	158
2.5	Conclusion	160
2.6	Acknowledgements	160
2.7	References	161
3	Conclusion du chapitre 5	165

1 Introduction

Pour mieux comprendre l'évolution quantitative et qualitative de la matière organique dissoute (MOD) dans les sols industriels contaminés, il est essentiel de prendre en compte les effets du temps sur la contamination. En effet, celle-ci subit les effets de l'atténuation naturelle, et est donc susceptible de se transformer progressivement. Ces transformations vont inévitablement contrôler la mobilisation des produits organiques par l'eau.

Dans ce chapitre nous avons étudié les conséquences d'une oxydation abiotique appliquée à un goudron de houille sur les caractéristiques de la MOD. Le choix du goudron de houille est bien évidemment lié au fait qu'il représente la source de contamination majoritaire dans les sols des anciennes industries de transformation du charbon (cokeries et usines à gaz) (cf. Chapitre 1). Par ailleurs, cette oxydation avait été réalisée sur une matrice de contamination « pure », sans phase minérale (exceptée de la silice considérée comme inerte chimiquement) afin d'éviter des contributions organiques supplémentaires. Ainsi, nous avons eu la possibilité de réutiliser des goudrons préalablement oxydés ou non (travaux réalisés par Coralie Biache - Biache *et al.* 2011) pour leur faire subir des extractions à l'eau (Figure 5-1).

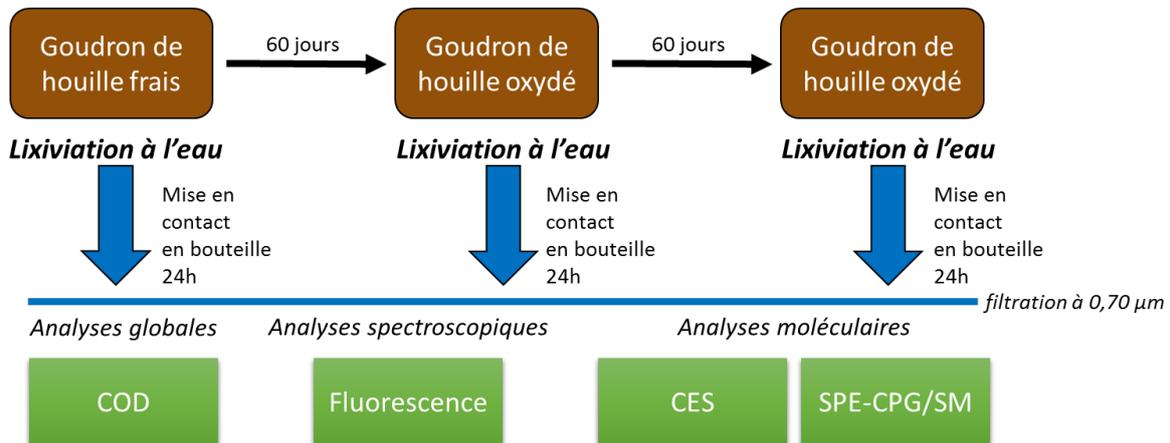


Figure 5-1 : Plan des expériences de lixiviation des goudrons frais et oxydés.

Des expériences de lixiviation ont été effectuées sur les goudrons de houille frais et oxydés, et la MOD isolée a ensuite été caractérisée par un ensemble de techniques moléculaires et spectroscopiques (CES, spectrofluorimétrie, CPG/SM). Elle a ensuite été comparée avec la MOD issue de terres contaminées échantillonnées *in situ* et exposées à l'atténuation naturelle depuis plusieurs décennies.

Les résultats et interprétations de ces expériences sont présentés dans ce chapitre sous la forme d'un article publié dans *Environmental Science and Pollution Research* (ESPR, volume 22, pages 1431-1443).

2 Evolution of dissolved organic matter during abiotic oxidation of coal tar - comparison with contaminated soils under natural attenuation (Article publié à *ESPR*)

2.1 Introduction

Since the 1960s, the decline of coal-related activities in France has resulted in the dismantling of many industrial plants. The Lorraine region (northeast of France) was particularly affected since it contains nowadays more than 6000 ha of contaminated wastelands (Schwartz *et al.* 2001). Some of these wastelands derived from former coking plant sites which are highly contaminated by organic micropollutants and/or metals. The coking process consists in heating the coal at elevated temperatures (1100-1300°C) under an oxygen-free atmosphere and leads to the formation of coke but also by-products such as volatile compounds and coal tar (Biache *et al.* 2011; Biache *et al.* 2008; Faure *et al.* 2007; Haeseler *et al.* 1999; US-EPA 2008). This is the same process used in the production of gas from coal in gas plants. Coal tar is an organic material mainly composed of aromatic compounds including polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) (Vulava *et al.* 2007; Zhao *et al.* 2000) and is generally considered as the main contamination source in coking and gas plant soils. Sixteen of these PAHs are listed by the US-EPA as priority pollutants (Keith and Telliard 1979) because of their highly toxic and carcinogenic properties (Manzetti 2013; Senturk 2013). Consequently, the occurrence of these contaminants in the environment (soil, underground and surface waters) is monitored and their behavior, fate and impact on soil properties and on the living organisms are extensively studied (Benhabib *et al.* 2010; Bispo *et al.* 1999; Buczynska *et al.* 2013; Eom *et al.* 2007; Haeseler *et al.* 1999; Lemaire *et al.* 2013; Liao *et al.* 2013; Manzetti 2013; Mendonca and Picado 2002; Morillo *et al.* 2007; Reichenberg *et al.* 2010; Sánchez-Trujillo *et al.* 2013; Sayara *et al.* 2011; Tiruta-Barna *et al.* 2006; Tsibart and Gennadiev 2013; Vulava *et al.* 2007; Wilcke 2000).

Natural attenuation, which is defined as the reduction, without human intervention of the mass, volume and/or toxicity of the contamination (US-EPA 1999), is an alternative to the invasive industrial treatments often applied to coal tar-contaminated soils. Indeed, such industrial remediation techniques (thermal desorption, chemical treatments...) usually require soil excavation and have substantial effects on soil properties (Laurent *et al.* 2012). Natural attenuation is a less invasive way to manage contaminated soils. However, it indicates that study and understanding of the long-term evolution of the soil and contaminants behavior is needed.

Biodegradation, abiotic oxidation and water-leaching are described in the US-EPA directive (US-EPA 1999) as the major process occurring during natural attenuation. Even if biodegradation occurs in PAH contaminated soils, its efficiency is generally limited to low molecular size PAHs as microbial biomass degrades preferentially low molecular weight (LMW) compounds (Juhász and Naidu 2000; Shuterland *et al.* 1995; Yi and Crowley 2007). Furthermore, the high concentrations of PAHs frequently encountered in coal tar-contaminated soils can have important toxic effects for the biomass, slowing or preventing PAH biological degradation (Biache *et al.* 2013; Eom *et al.* 2007; Manzetti 2013). Moreover, in historically contaminated soils, the contamination underwent an aging effect leading to a drastic decrease in the contaminant (bio)availability and, in consequence, the biodegradation efficiency (Wang *et al.* 2014). The interactions between the contaminants and the soil matrices increase during the aging effect, occluding the pollutants from biodegradation (Northcott and Jones 2001). As a matter of fact, biodegradation can generally be considered as a secondary process occurring during the natural attenuation of coal tar-contaminated soils (Liu *et al.* 2010; Mahanty *et al.* 2011).

Another process occurring during natural attenuation, abiotic oxidation, can induce important decrease in PAH concentration (Biache *et al.* 2011). However, this process also leads to the formation of oxygenated compounds and especially oxygenated polycyclic aromatic compounds (O-PACs - Biache *et al.* 2011; Cheng *et al.* 2006; Ghislain *et al.* 2010; Huber *et al.* 2010).

According to their chemo-physical properties those oxygenated compounds are more water-soluble than the parent PAHs. In consequence, these pollutants can be potentially mobilized by meteoric or underground water and then flow through the soils. Indeed, the partial dissolution by meteoric waters of a fresh or oxidized coal tar constitutes the main way for polycyclic aromatic compound (PAC) propagation in contaminated wastelands. However, only few studies deal with the solubilization processes of coal tar and its alteration products (Benhabib *et al.* 2010; Vulava *et al.* 2012).

The aims of the present work were to improve our knowledge on the evolution of dissolved organic matter (DOM) inherited from coal tar contaminated soils in the context of natural attenuation. First, the composition of the DOM derived from the water-leaching of fresh and artificially oxidized coal tars was investigated and then compared with leachates from two aged PAC-contaminated soils (coking plant and gas plant soils). The DOM transformations induced by abiotic oxidation are discussed based on molecular and spectroscopic analyses in order to link controlled abiotic oxidation to soils submitted to natural attenuation.

2.2 Experimental

2.2.1 Samples

The fresh coal tar used in this study was supplied by the Marienau Pyrolysis Center (France). The detailed protocol for the coal tar oxidation is described in Biache *et al.* (2011). Briefly, the fresh coal tar was deposited on silica (4 g of coal tar for 100 g of silica - 0.063-0.200 mm supplied by Merck) in order to increase the contact area with air. Six closed Schott bottles (100 mL) containing each 15 g of the coal tar/silica mixture were placed in an oven at 100 °C. The CO₂ in the bottles was measured every fortnight, and the bottle atmosphere (air) was renewed after each measurement in order to avoid oxygen limitation to the oxidation reaction. Bottles containing the samples were collected in duplicates after 60 and 120 days, and stored at -18 °C before analysis. The total organic carbon (TOC), the organic solvent (dichloromethane) extractable organic matter (OS-EOM) and the PAC contents of these samples are reported in Table 5-1.

The coking plant soil used in this study was sampled in the former coking plant of Neuves-Maisons (France). ¹⁴C activity measurements were performed on the bulk material by Poznan radiocarbon laboratory (Poland) in order to obtain the percentage of Modern Carbon (pMC). They revealed in this soil (Pernot *et al.* 2013) a predominance of fossil organic carbon in accordance with the industrial process of coking (presence of coal, coke and coal tar). The proportion of natural organic matter (OM) was limited (pMC = 6%) compared to the anthropogenic OM (Pernot *et al.* 2013). The gas plant soil was sampled in the former gas plant of Rennes, France. Similar contaminations than those encountered in the coking plant soil (coal, coal tar) occurred, with high proportion of anthropogenic OM (pMC = 14%). The soil samples were sieved at 5 mm, freeze-dried and crushed at 500 μm, and stored at 4 °C before analysis. Soil OM parameters are reported in Table 5-1.

Table 5-1: Global organic parameters of the fresh, the artificially oxidized coal tars and the coking and gas plant soils: Soil total organic carbon (TOC), organic solvent extractable organic matter (OS-EOM) content including the concentrations of the polycyclic aromatic compounds (PACs) isolated from accelerated solvent extractor (Biache et al., 2011), dissolved organic matter (DOM) content including PAC concentration isolated from water-leaching.

		Coal tar			Coking plant soil	Gas plant soil
		Fresh	T = 60 days	T = 120 days		
TOC (mg/g)		42.5 ⁽¹⁾	34.8 ⁽¹⁾	34.5 ⁽¹⁾	65.2	33
OS-EOM	OS-EOM (mg/g)	28.1 ⁽¹⁾	25.5 ⁽¹⁾	26.5 ⁽¹⁾	10.7	11.9
	Σ 16 PAHs (µg/g and % ⁽²⁾)	8397 ⁽¹⁾ 88.1%	4681 ⁽¹⁾ 70.5%	4392 ⁽¹⁾ 68.8%	1136 89.3%	1210 91.7%
	Σ 11 O-PACs (µg/g and % ⁽²⁾)	576 ⁽¹⁾ 6.0%	1684 ⁽¹⁾ 25.4%	1808 ⁽¹⁾ 28.3%	129 10.2%	92 7.0%
	Σ 4 N-PACs (µg/g and % ⁽²⁾)	559 ⁽¹⁾ 5.9%	273 ⁽¹⁾ 4.1%	179 ⁽¹⁾ 2.8%	7 0.6%	17 1.3%
	N-PAC/PAH ⁽³⁾	0.07	0.06	0.04	0.01	0.01
	O-PAC/PAH ⁽⁴⁾	0.07	0.36	0.41	0.11	0.08
DOM	DOC (mgC/g)	3.4	4.9	3.8	2.7	4.7
	Σ 16 PAHs (µg/g and % ⁽²⁾)	113 68%	96.9 70%	104 73%	0.6 58%	5.7 68%
	Σ 11 O-PACs (µg/g and % ⁽²⁾)	12.0 7%	26.6 19%	28.2 20%	0.3 30%	1.1 13%
	Σ 4 N-PACs (µg/g and % ⁽²⁾)	42.3 25%	14.9 11%	10.4 7%	0.1 12%	1.5 19%
	N-PAC/PAH ⁽³⁾	0.37	0.15	0.10	0.20	0.26
	O-PAC/PAH ⁽⁴⁾	0.11	0.27	0.27	0.53	0.18
DOM/EOM⁽⁵⁾	PAHs	1.3%	2.1%	2.4%	0.1%	0.5%
	O-PACs	1.8%	5.4%	5.8%	0.2%	1.2%
	N-PACs	2.2%	1.6%	2.0%	1.4%	8.8%

⁽¹⁾ OS-EOM values for the coal tars from Biache et al. (2011).

⁽²⁾ The percentages refer to the proportion of the compounds relative to all the quantified PACs.

⁽³⁾ Sum of the 4 N-PACs related to the sum of the 16 PAH concentrations

⁽⁴⁾ Sum of the 11 O-PACs related to the sum of the 16 PAH concentrations

⁽⁵⁾ PAC content in DOM on PAC content in OS-EOM proportions

2.2.2 Water-leaching experiments

For each oxidation time (T = 0, 60, 120 days), 15 g of fresh or oxidized coal tar on silica were introduced into closed 500 mL Schott bottles. Saline solution (150 mL of deionized water with CaCl₂ at 0.001 mg/L), in order to prevent the colloid mobilization according to the French norm (NF ISO 18772) concerning the water leaching procedure for contaminated soils and soil materials, was added to the samples. The deionized water used for the leaching experiments was generated by an Elga Purelab Option-Q generator with a water resistivity set at 18.2 MΩ.cm. The coal tar/saline solution ratio (1/10) was in accordance with the French norm (NF ISO 18772). In

the same way, 60 g of soils (coking and gas plant soils) were introduced into closed 1000 mL Schott bottles with 600 mL of saline solution. The bottles were shaken on a XY-agitation table at 150 rotations per minute during 24 h.

After 24 h, the leachates were filtered with glass microfiber discs with a porosity of 0.70 μm (MGF grade, from Sartorius Stedim Biotech), then adjusted at 600 mL with saline solution. Fractions of the leachates (100 mL) were stored for water analyses including dissolved organic carbon (DOC) measurement, multidimensional fluorescence spectroscopy and molecular size distribution measurement. The remaining volume (500 mL) was extracted by SPE (solid phase extraction) to quantify PACs in water-leachates.

2.2.3 Leachate analyses

2.2.3.1 Dissolved Organic Carbon

DOC was measured in the water-leachates after filtration (§2.2) using a TOC-V SCH analyzer (Shimadzu). Measurements were processed by 680 °C combustion catalytic oxidation method. The analyzer was calibrated thanks to a commercially available DOC standard at 25.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (reference 90326-250-ML-F, Fluka). In order to compare the DOC content from different samples (fresh and oxidized coal tar leachates and real coking plant soil leachate), the DOC was normalized to the sample mass (in $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

2.2.3.2 Excitation-Emission Matrix fluorescence spectroscopy

In order to reduce the matrix effects and light scattering effects, the concentration of each aqueous sample was adjusted (dilution) before analysis in order to attain an absorbance of 0.1 at 250 nm wavelength (Birdwell and Engel 2010). This absorbance normalization was carried out by using a UV-Visible Helios gamma spectrophotometer (Thermo Scientific).

Fluorescence measurements were performed using a spectrofluorometer Jobin Yvon Fluorolog Spex 3 (Horiba) equipped with a xenon lamp at 450 W allowing a polychromatic beam from 250 to 800 nm. Data were acquired and processed with the FluorEssence and Origin (OriginLab) softwares.

The Excitation-Emission Matrix (EEM) was acquired according to the following acquisition parameters: resolution of 3 nm, excitation wavelengths (λ_{ex}) from 228 to 501 nm with a scale of 3 nm, emission wavelengths (λ_{em}) from 250 to 600 nm with a scale of 2 nm, detector integration time of 0.5 second. The fluorescence signal was corrected according to the lamp aging.

2.2.3.3 Molecular size distribution

An aliquot of each solution sample (1 mL) was concentrated at 200 μL . One hundred microliters were then mixed with 25 μL of a phosphate and sodium chloride buffer to reach the mobile phase concentrations: 0.01 M of Na_2HPO_4 , 0.01 M of KH_2PO_4 and 0.1 M of NaCl. The molecular size distribution of the aqueous samples was performed using a High Performance Liquid Chromatography – Size Exclusion Chromatography (HPLC-SEC) HP 1100 series (Agilent). The column, a PLaquagel-OH (300 \times 7.5 mm id, 8 μm particle size, Agilent), was thermostated at 25 °C. A Diode Array Detector (DAD – HP 1100 series, Agilent) was connected to the chromatographic system and operated at 254 nm. The analyses were carried out under isocratic conditions. The flow rate was constant and fixed at 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. The device was calibrated with the EasiVial PEG Calibrant (Agilent). This calibration was performed with a mix of polymers, which had different structures and properties compared to the DOM in real samples. These differences implied that, for the DOM in aqueous samples, HPLC-SEC did not give precise molecular sizes but only estimation. However, all samples were prepared with the same procedure, which allowed their comparison.

2.2.3.4 Polycyclic aromatic compound quantification

PACs were extracted using Oasis HLB cartridges (supplied by Waters) after addition of 40 μL of twelve deuterated internal standards ($[^2\text{H}_8]$ naphthalene, $[^2\text{H}_7]$ quinoline, $[^2\text{H}_{10}]$ acenaphthene, $[^2\text{H}_{10}]$ fluorene, $[^2\text{H}_{10}]$ phenanthrene, $[^2\text{H}_{10}]$ anthracene, $[^2\text{H}_8]$ anthraquinone, $[^2\text{H}_{10}]$ fluoranthene, $[^2\text{H}_{10}]$ pyrene, $[^2\text{H}_2]$ chrysene, $[^2\text{H}_{12}]$ perylene, and $[^2\text{H}_{12}]$ benzo[ghi]perylene, supplied by Cil Cluzeau) at 24 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Organic compounds were eluted with a mixture of dichloromethane/ethyl acetate (8/2, v/v). Eluted compounds were concentrated to 200 μL before being analyzed by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC/MS).

Analyses were performed on a GC-2010 Plus instrument (Shimadzu) equipped with a DB5-MS column (60 \times 0.25 mm id \times 0.1 μm film thickness), coupled to a QP2010 Ultra mass spectrometer (Shimadzu), and operating in the SIM mode (Single Ion Monitoring). The oven temperature program was as follow: 2 minutes at 70 $^\circ\text{C}$, then from 70 $^\circ\text{C}$ to 130 $^\circ\text{C}$ at 15 $^\circ\text{C min}^{-1}$, then from 130 $^\circ\text{C}$ to 315 $^\circ\text{C}$ at 4 $^\circ\text{C min}^{-1}$ and then a 25 min hold at 315 $^\circ\text{C}$. The carrier gas was helium at 1.4 mL min^{-1} constant flow. Thirty-one PACs including 16 PAHs, 11 oxygenated PACs (O-PACs) and 4 nitrogenated PACs (heterocyclic PACs containing nitrogen - N-PACs) (listed in Table 5-2) were quantified by an internal calibration using a deuterated internal standard mix (listed in 2.2.). Each compound was corrected according to the recovery of the internal standards, and the overall calibration was verified with 2 control standard analyses before and after the injections of the samples.

Thereafter, the $\text{PAH}_{(\text{OS})}$, $\text{PAC}_{(\text{OS})}$, and $\text{PAH}_{(\text{W})}$, $\text{PAC}_{(\text{W})}$ abbreviations will be used in order to describe the PAHs or PACs quantified in the organic solvent extract or in the water-leachate, respectively.

2.3 Results

2.3.1 Water-leachates of fresh and oxidized coal tars

2.3.1.1 DOC and TOC quantification

The DOC contents were measured in the leachates of the fresh and oxidized coal tars. A significant increase in the DOC content (Table 5-1) after 60 days of oxidation (from 3.4 to 4.9 mgC/g of leached coal tar) is noticed. Then, the DOC value decreases after 120 days but remains superior to the initial value (3.8 mgC/g of the lixiviated coal tar). Meanwhile, the TOC content of the coal tar decreases during oxidation (Table 5-1) from 42.5 to 34.5 mg/g of sample. Thereby, the DOC which represents 8% of the TOC in the leachate of the initial coal tar sample, increases to 11% in the leachate of the 120 days-oxidized sample revealing an increase in the water-soluble OM proportion.

2.3.1.2 Molecular distribution (HPLC-SEC)

Molecular distribution obtained by HPLC-SEC of the fresh and oxidized coal tar leachates (T=0, 60, 120 days of oxidation) are close (Figure 5-2), with a major proportion of molecules in the 500 Da range, and in a lesser extent in the 1000 Da range. However, oxidation induces an increase in the compounds eluting in the 1000 Da range and the formation of a new molecular class compounds in the 1500 Da range. As a matter of fact, leachates at 60 and 120 days of oxidation show higher proportions of high molecular weight compounds. Average weight (m_w) increases with oxidation, from $m_w = 550$ Da for the leachate of the fresh coal tar to $m_w = 750$ Da for the leachate of the 120 days-oxidized coal tar.

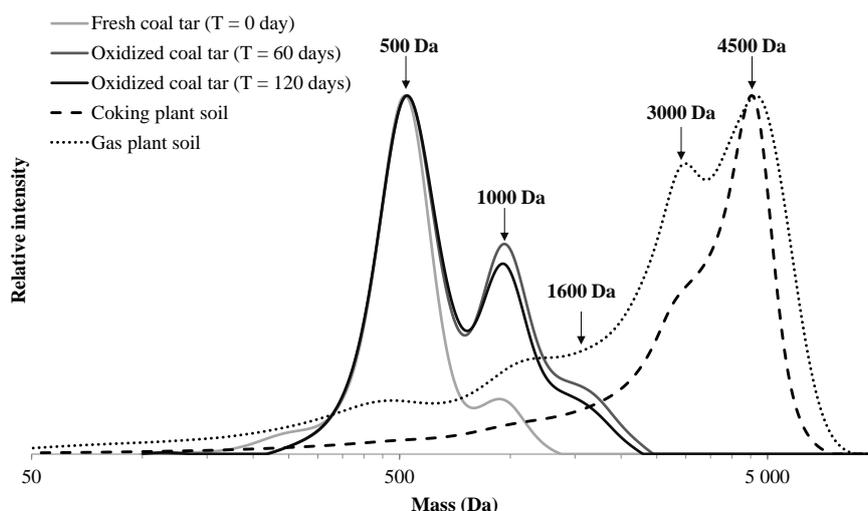


Figure 5-2: Mass distributions of the dissolved organic matter (DOM) from fresh and oxidized coal tars and aged coking and gas plant soils, obtained by HPLC-SEC. Signals were normalized to the highest intensity value.

2.3.1.3 Spectroscopic fingerprint (3D Fluorescence) of water leachates

The EEMs obtained by fluorescence analyses reveal a significant modification of the DOM fluorescent fingerprints between the initial coal tar and the oxidized coal tar leachates. Indeed, the EEM of the initial sample leachate (Figure 5-3.a) shows a major peak in the [$\lambda_{em} = 320-350$ nm ; $\lambda_{ex} = 260-280$ nm] region referred as peak F (for Fresh coal tar), while the oxidized sample EEMs (Figure 5-3.b and c) are dominated by a peak in the [$\lambda_{em} = 340-400$ nm ; $\lambda_{ex} = 250-270$ nm] region referred as peak O1 (for Oxidized coal tar) and a peak in the [$\lambda_{em} = 360-400$ nm ; $\lambda_{ex} = 320-350$ nm] region referred as peak O2. Peak F still occurs in the EEMs of the oxidized samples leachates, but in a lower relative intensity.

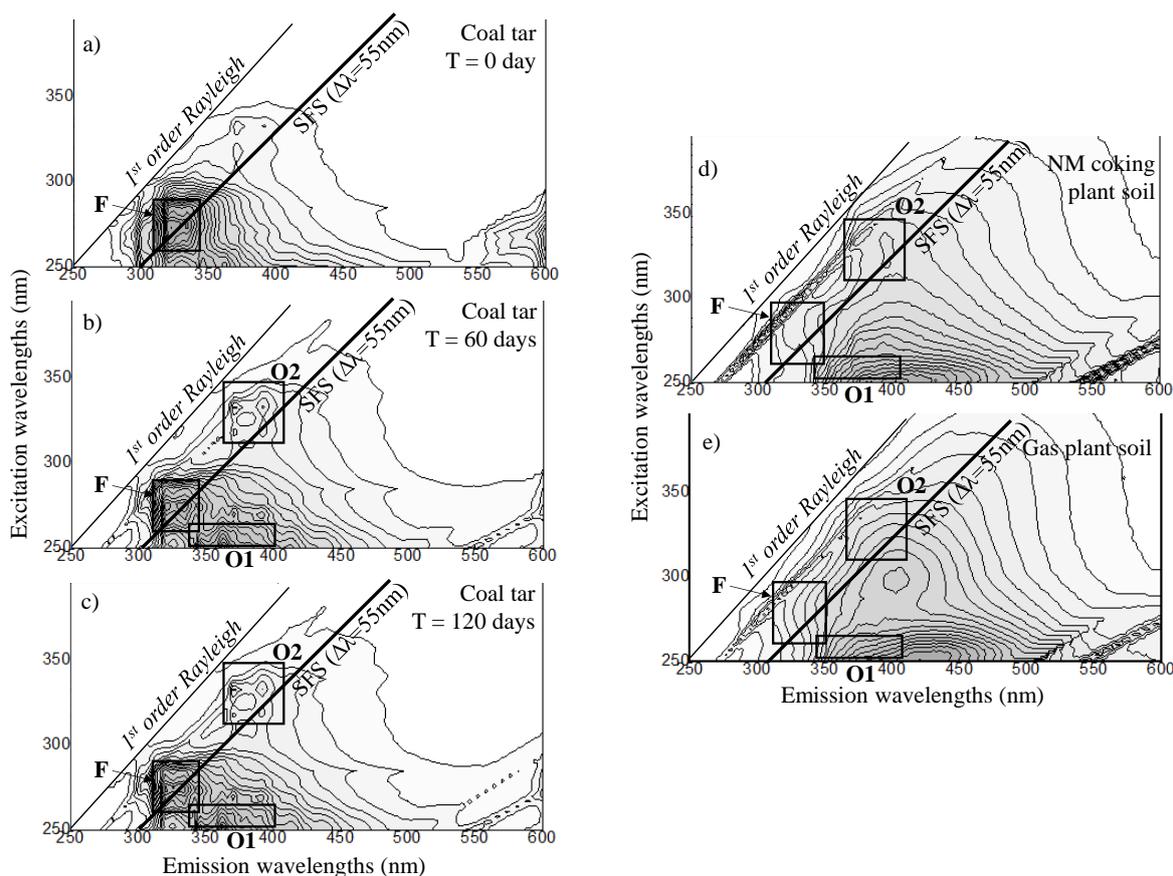


Figure 5-3: Fluorescence emission excitation matrices (EEM) of the dissolved organic matter (DOM) from (a) the fresh coal tar, the coal tar oxidized for (b) 60 and (c) 120 days, and the aged (d) coking and (e) gas plant soils. Synchronous Fluorescent Spectra (SFS) wavelength was chosen according to literature (Yu 2013). Peaks F and O (O1 and O2) correspond to the major peaks in the fluorescence EEM of the Fresh coal tar and the Oxidized coal tar, respectively.

2.3.1.4 PAC distribution and quantification (GC-MS)

Global concentrations of PAH_(OS), O-PACs and N-PACs were determined in the OS-EOM (Biache *et al.* 2011) and in the DOM (Table 5-1) of fresh and oxidized coal tar.

In the solvent extracts (OS-EOM) of the fresh and oxidized coal tars, PAH_(OS) occur in higher proportion (> 70%) than O-PAC_(OS) and N-PAC_(OS), for each sampling time (Table 5-1). During the first 60 days of oxidation, the proportion of O-PAC_(OS) substantially increases from 6 to 25%, then remains stable while the N-PAC_(OS) proportion decreases slowly from 6 to 3%. In the water leachates (DOM), the proportion of PAH_(W) is always the highest of the total quantified PAC_(W) (Table 5-1). Yet, the proportions of polar PAC_(W) (O-PAC_(W) and N-PAC_(W)) in DOM are always higher (32% of total quantified compounds) than what is observed for the OS-EOM (12% of total quantified compounds). As observed for the OS-EOM, the oxidation induces an increase in the proportion of O-PAC_(W) (from 7% to 20% of total quantified compounds) in the DOM and a decrease in the proportion of N-PAC_(W) (from 25% to 7%).

LMW compounds (2-3 rings) are more abundant than HMW compounds (4-5-6 rings) in the leachates (Table 5-2) for all the PAC_(W) (PAH_(W), O-PAC_(W) and N-PAC_(W)). LMW PAH_(W) content slightly decreases with the increasing oxidation time (from 107 to 96.1 µg/g), while HMW PAH_(W) content remains similar for the two oxidized samples (6.05 to 8.35 µg/g). On the contrary, all the O-PAC_(W) contents (LMW and HMW) increase. N-PAC_(W) content decreases with the increasing oxidation time (from 42.3 to 10.4 µg/g). PAC_(W) content expressed in proportion of PAC_(OS) content (Table 5-1 - Biache *et al.* 2011) reveals that, during oxidation time, the PAH_(W) proportion

Chapitre 5 : Oxydation abiotique d'un goudron de houille

Table 5-2: Polycyclic aromatic compound (PAC) concentrations (in µg/g) in the dissolved organic matter (DOM) from the fresh and oxidized (60 and 120 days) coal tars and in the organic solvent extractable organic matter (OS-EOM) and DOM from the coking and gas plant soil. Some O-PAC solubility values are not available (no data – nd).

Compound (µg/g)	Number of rings	Solubility in water (mg/L)	Coal tar water-leachates			Coking plant soil		Gas plant soil	
			Fresh	T = 60	T = 120	Solvent	Water	Solvent	Water
Naphthalene	2	3.20x10 ¹ (1)	6.14x10 ¹	7.08x10 ¹	7.62x10 ¹	3.82x10 ¹	1.22x10 ⁻¹	3.14x10 ¹	2.44x10 ⁰
Acenaphthylene	3	3.93x10 ⁰ (1)	2.62x10 ¹	1.89x10 ⁻¹	4.47x10 ⁻²	4.56x10 ¹	1.73x10 ⁻²	5.09x10 ¹	6.10x10 ⁻¹
Acenaphthene	3	3.42x10 ⁰ (1)	7.23x10 ⁻¹	1.77x10 ⁻¹	8.40x10 ⁻²	2.37x10 ¹	6.77x10 ⁻²	1.82x10 ¹	3.68x10 ⁻¹
Fluorene	3	1.90x10 ⁰ (1)	3.61x10 ⁰	6.73x10 ⁻¹	1.89x10 ⁻¹	2.00x10 ¹	5.40x10 ⁻²	6.31x10 ¹	5.26x10 ⁻¹
Phenanthrene	3	1.00x10 ⁰ (1)	1.40x10 ¹	1.63x10 ¹	1.83x10 ¹	8.45x10 ¹	9.02x10 ⁻²	2.18x10 ²	8.29x10 ⁻¹
Anthracene	3	7.00x10 ⁻² (1)	1.10x10 ⁰	1.37x10 ⁰	1.25x10 ⁰	3.67x10 ¹	1.20x10 ⁻¹	6.75x10 ¹	4.39x10 ⁻¹
Fluoranthene	4	2.70x10 ⁻¹ (1)	4.55x10 ⁰	4.60x10 ⁰	5.45x10 ⁰	1.60x10 ²	5.48x10 ⁻²	2.17x10 ²	3.06x10 ⁻¹
Pyrene	4	1.60x10 ⁻¹ (1)	4.97x10 ⁻¹	1.53x10 ⁰	1.76x10 ⁰	1.22x10 ²	3.31x10 ⁻²	1.59x10 ²	1.58x10 ⁻¹
Benz[a]anthracene	4	5.70x10 ⁻³ (1)	1.30x10 ⁻¹	3.16x10 ⁻¹	3.53x10 ⁻¹	9.14x10 ¹	4.34x10 ⁻³	8.18x10 ¹	7.89x10 ⁻⁴
Chrysene	4	6.00x10 ⁻² (1)	4.01x10 ⁻¹	4.37x10 ⁻¹	3.70x10 ⁻¹	5.13x10 ¹	5.99x10 ⁻³	4.91x10 ¹	9.00x10 ⁻³
Benzo[b]fluoranthene	5	1.00x10 ⁻³ (1)	2.23x10 ⁻¹	2.46x10 ⁻¹	2.18x10 ⁻¹	1.30x10 ²	2.08x10 ⁻³	4.38x10 ¹	0.00x10 ⁰
Benzo[k]fluoranthene	5	8.00x10 ⁻⁴ (1)	1.01x10 ⁻¹	1.17x10 ⁻¹	8.51x10 ⁻²	5.32x10 ¹	5.60x10 ⁻⁴	3.36x10 ¹	4.68x10 ⁻³
Benz[a]pyrene	5	3.80x10 ⁻³ (1)	2.70x10 ⁻²	2.44x10 ⁻²	1.69x10 ⁻²	8.28x10 ¹	4.80x10 ⁻⁴	6.94x10 ¹	1.69x10 ⁻³
Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	6	8.00x10 ⁻⁴ (1)	4.62x10 ⁻²	6.25x10 ⁻²	4.72x10 ⁻²	9.80x10 ¹	1.29x10 ⁻³	5.44x10 ¹	0.00x10 ⁰
Dibenz[a,h]anthracene	5	insoluble (1)	9.08x10 ⁻³	1.80x10 ⁻²	9.17x10 ⁻³	2.54x10 ¹	7.00x10 ⁻⁵	1.21x10 ¹	3.95x10 ⁻³
Benzo[ghi]perylene	6	5.00x10 ⁻⁴ (1)	6.77x10 ⁻²	7.50x10 ⁻²	4.34x10 ⁻²	7.41x10 ¹	6.00x10 ⁻⁵	4.11x10 ¹	3.94x10 ⁻³
LMW PAHs	2-3		1.07x10²	8.95x10¹	9.61x10¹	2.49x10²	4.71x10⁻¹	4.49x10²	5.21x10⁰
HMW PAHs	4-5-6		6.05x10⁰	7.43x10⁰	8.35x10⁰	8.88x10²	1.03x10⁻¹	7.61x10²	4.88x10⁻¹
Σ 16 PAHs			1.13x10²	9.69x10¹	1.04x10²	1.14x10³	5.74x10⁻¹	1.21x10³	5.70x10⁰
Dibenzofuran	3	3.10x10 ⁰ (2)	9.47x10 ⁰	8.58x10 ⁰	9.52x10 ⁰	1.92x10 ¹	4.80x10 ⁻²	4.34x10 ¹	5.77x10 ⁻¹
9H-fluorenone	3	2.53x10 ¹ (2)	1.37x10 ⁰	1.65x10 ¹	1.71x10 ¹	2.56x10 ¹	8.60x10 ⁻²	5.55x10 ⁰	1.53x10 ⁻¹
Perinaphthenone	3	nd	1.98x10 ⁻¹	2.21x10 ⁻¹	2.24x10 ⁻¹	3.11x10 ⁰	1.41x10 ⁻²	4.29x10 ⁰	1.68x10 ⁻¹
Anthraquinone	3	1.35x10 ⁰ (2)	4.70x10 ⁻¹	4.84x10 ⁻¹	5.25x10 ⁻¹	1.65x10 ¹	1.13x10 ⁻¹	6.58x10 ⁰	1.45x10 ⁻¹
Methylanthracene-9,10-dione	3	nd	2.90x10 ⁻¹	6.54x10 ⁻²	7.52x10 ⁻²	1.98x10 ¹	1.00x10 ⁻²	3.92x10 ⁰	1.56x10 ⁻²
Cyclopenta[def]phenanthrone	4	nd	6.70x10 ⁻²	3.62x10 ⁻¹	3.93x10 ⁻¹	2.17x10 ⁰	2.08x10 ⁻²	3.79x10 ⁰	0.00x10 ⁰
Benz[a]fluorenone	4	nd	5.26x10 ⁻²	1.83x10 ⁻¹	1.90x10 ⁻¹	1.34x10 ¹	3.50x10 ⁻³	8.15x10 ⁰	1.12x10 ⁻²
Benzanthrone	4	2.40x10 ⁻¹ (2)	5.72x10 ⁻²	1.04x10 ⁻¹	1.07x10 ⁻¹	1.06x10 ¹	5.50x10 ⁻³	6.28x10 ⁰	1.00x10 ⁻²
Benzoanthracenedione	4	nd	1.07x10 ⁻²	4.59x10 ⁻²	5.61x10 ⁻²	2.78x10 ⁰	5.70x10 ⁻⁴	2.94x10 ⁰	6.10x10 ⁻³
Naphthacene-5,12-dione	4	nd	3.35x10 ⁻³	1.56x10 ⁻²	1.81x10 ⁻²	5.48x10 ⁰	4.10x10 ⁻⁴	5.92x10 ⁰	8.47x10 ⁻³
Benzo[cd]pyrenone	5	nd	1.33x10 ⁻²	1.67x10 ⁻²	1.59x10 ⁻²	1.05x10 ¹	4.80x10 ⁻⁴	1.06x10 ⁰	1.94x10 ⁻²
LMW O-PACs	3		1.18x10¹	2.59x10¹	2.74x10¹	8.43x10¹	2.71x10⁻¹	6.38x10¹	1.06x10⁰
HMW O-PACs	4-5		2.04x10⁻¹	7.27x10⁻¹	7.80x10⁻¹	4.49x10¹	3.13x10⁻²	2.81x10¹	5.52x10⁻²
Σ 11 O-PACs			1.20x10¹	2.66x10¹	2.82x10¹	1.29x10²	3.02x10⁻¹	9.19x10¹	1.11x10⁰
Quinoline	2	6.11x10 ³ (2)	3.27x10 ¹	1.03x10 ¹	7.88x10 ⁰	0.00x10 ⁰	1.34x10 ⁻²	0.00x10 ⁰	3.40x10 ⁻¹
Benzo[h]quinoline	3	5.08x10 ⁰ (2)	1.08x10 ⁰	8.43x10 ⁻¹	8.23x10 ⁻¹	0.00x10 ⁰	5.98x10 ⁻³	1.63x10 ⁻¹	1.87x10 ⁻¹
Acridine	3	3.84x10 ¹ (2)	3.77x10 ⁻¹	1.15x10 ⁻¹	9.78x10 ⁻²	4.16x10 ⁻²	1.27x10 ⁻²	2.13x10 ⁰	6.66x10 ⁻²
Carbazole	3	1.80x10 ⁰ (2)	8.19x10 ⁰	3.69x10 ⁰	1.56x10 ⁰	7.16x10 ⁰	8.39x10 ⁻²	1.49x10 ¹	9.64x10 ⁻¹
Σ 4 N-PACs			4.23x10¹	1.49x10¹	1.04x10¹	7.20x10⁰	1.16x10⁻¹	1.72x10¹	1.56x10⁰

(1) From Rollin and Quiot (2005)

(2) From the web database ChemIDplus Advanced

increases from 1.3 to 2.4% while N-PAC_(w) proportion remains stable (about 2%) and O-PAC_(w) proportion increases from 1.8 to 5.8%. These results clearly reveal an increase in O-PAC_(w) and in a lesser extent of the PAH_(w) contents with oxidation time while N-PACs_(w) are not affected.

2.3.2 Water-leachate of contaminated soils

2.3.2.1 DOC and HPLC-SEC measurements of soil water leachates

The DOC content of the coking and the gas plant soil leachates are 2.7 and 4.7 mgC/g, respectively (Table 5-1). The HPLC-SEC profiles (Figure 5-2) reveal the predominance of HMW compounds in the range 2500-6000 Da with a maximum at 4500 Da, and a shoulder at 3000 Da for both soil leachates. The measured average weights ($m_w = 3300$ and 2800 Da for coking and gas plant soils, respectively) are significantly higher than the ones measured in the fresh and oxidized coal tar leachates ($m_w = 550$ and 750 Da respectively).

2.3.2.2 Fluorescence fingerprint of soil water leachates

The EEMs, obtained by fluorescence spectroscopy (Figure 5-3.d and 3.e), reveal the occurrence of a major domain in the [$\lambda_{em} = 375-425$ nm; $\lambda_{ex} = 260-280$ nm] region, which decreases progressively in the higher excitation wavelengths for both soils. Fresh (F) and Oxidized (O1 and O2) domains previously defined for the coal tar DOM are reported on Figure 5-3.d and 2.e. The fingerprint of the coking and gas plant soil leachates matches those of the oxidized coal tar leachates, with a higher relative contribution of the O1 peak which expands more to the higher emission wavelengths.

2.3.2.3 PAC distribution and quantification of soil OS-EOMs and DOMs

The OS-EOM of the coking plant soil represents 10.7 mg/g of soil and consists of 16.4% of the TOC. The PAHs_(OS) (Table 5-1) dominate the total PACs_(OS) (around 90% of the quantified PACs_(OS), with 1136 $\mu\text{g/g}$), while N-PAC_(OS) (7 $\mu\text{g/g}$) and O-PAC_(OS) (129 $\mu\text{g/g}$) contents are relatively low. In the DOM from the coking plant soil, the PAH_(w) proportion represents 58% of the quantified PACs_(w) whereas O-PACs_(w) and N-PACs_(w) exhibit a lower proportion (30% and 12% respectively - Table 5-1).

Similarly, the OS-EOM of the gas plant soil (11.9 mg/g) consists of 36.1% of the TOC. The PAC_(OS) proportions are similar to those observed in the coking plant soil extract: the PAH_(OS) proportion (91.7%) dominates the total PACs_(OS), with low contents of O-PACs_(OS) and N-PACs_(OS) (7 and 1.3% respectively). In the gas plant soil DOM, the PAH_(w) proportion (68%) is higher than the proportion of the polar PACs_(w) (13% and 19% for the O-PACs_(w) and N-PACs_(w) respectively - Table 5-1).

The PAC_(w) contents in the DOM isolated from the soil (coking or gas plant soils) are relatively low (Table 5-1) compared to the values obtained for the coal tar leachates: about 200, 40 and 400 times less for the PAHs_(w), the O-PACs_(w) and the N-PACs_(w), respectively.

2.4 Discussion

2.4.1 Effect of coal tar abiotic oxidation on DOM

The PAH_(OS) concentration shows a 50% decrease with oxidation in the coal tar (Table 5-1) after 60 days, as already shown by Biache *et al.* (2011). This observation contrasts in regards to their fairly constant concentrations in the water leachates. In the DOM, the PAH_(W) concentration stability observed regardless of the oxidation level could be due to a limitation of the PAH solubility in water. It is well known that solubility in pure water is limited for hydrocarbons and especially PAHs (Mackay and Shiu 1977; Teoh *et al.* 2013; Zhou *et al.* 2003), particularly for compounds containing more than 3 condensed aromatic rings (Table 5-2). The comparison between the PAH solubility values and the PAH_(W) concentrations measured in DOM (Figure 5-4) reveals an abnormally high PAH_(W) content, especially for HMW compounds (benzo[*a*]anthracene and higher). This result suggests that water solubility is not the only parameter controlling PAH_(W) content in the DOM. Indeed, PAH solubility is defined for pure water, but in our case, PAH_(W) are associated to a high DOC content (more than 300 mg.L⁻¹). These results suggest some association between the PAH_(W) and the DOM, favoring the mobilization of HMW hydrophobic compounds such as 4-5-6 rings PAH_(W) by water. Similar interactions are observed between contaminants and micellar surfactants allowing hydrophobic compounds, including PAHs, to be transferred in water by association with DOM, inducing a co-solvation effect (Luthy *et al.* 1994; McCarthy and Wobber 1993). In coal tar leachates, macromolecular DOM could then act as surfactants, enhancing the PAH_(W) solubilization by co-solvation. This would be consistent with the fact that there is a positive correlation between PAH concentrations and DOC of leachates obtained from increasingly oxidized coal tar.

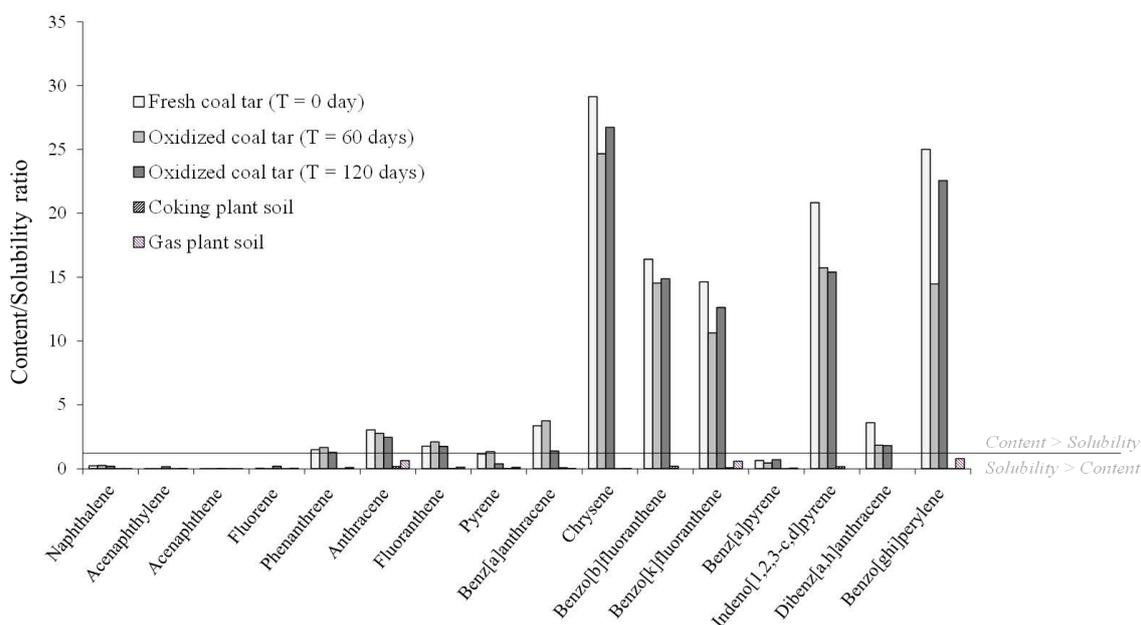


Figure 5-4: Content/Solubility ratio of the 16 PAHs listed by the US-EPA in the dissolved organic matter (DOM). The solubility values used for the calculation are reported in Table 5-2.

Polar PAC_(W) (O-PAC_(W) and N-PAC_(W)) exhibit two contrasted evolutions. N-PAC_(W) concentration and proportion in total PAC_(W) content decrease in the leachates with increasing oxidation time as it was observed for the N-PAC_(OS) in the OS-EOM by Biache *et al.* (2011). In contrast, O-PAC_(W) concentration and proportion in total PAC_(W) increase with oxidation time like in the OS-EOM (Biache *et al.*, 2011). More specifically, the amount of all aromatic ketones – which

are known to be oxidation by-products (Biache *et al.* 2011; Ghislain *et al.* 2010) – increases in the DOM with oxidation (Table 5-2).

O-PAC/PAH and N-PAC/PAH ratios are reported in Table 5-1. N-PAC/PAH ratio in the fresh coal tar is higher in DOM than in OS-EOM (5 times). This selectivity is consistent with the N-PAC water-solubility values which are higher than for the PAHs. Both ratios in DOM and OS-EOM decrease with oxidation due to the decrease in N-PAC concentrations with oxidation time. This result suggests a higher N-PAC sensibility to oxidation, that may promote the N-PAC condensation with DOM or their degradation.

O-PACs are more water-soluble than PAHs, but the O-PAC/PAH ratios are similar in OS-EOM and DOM for the fresh coal tar. This result is unexpected since the compound solubilities suggest that higher proportion of O-PACs, compared to PAHs, should be transferred to water. Moreover, with oxidation time, the O-PAC/PAH ratio increases more importantly in OS-EOM (2 times more) than in water, confirming the unexpected tendency if one would consider the compound solubilities in water. This peculiar evolution of O-PAC and PAH partitioning between coal tar and water confirms that solubility behavior in pure water is not the only parameter to be considered in PAC mobilization through leaching and suggests an important influence of the DOM. Indeed, co-solvation effects by DOM could enhance the hydrophobic PAH solubilization in the water phase.

2.4.2 Spectral fluorescence fingerprint of coal tar DOM

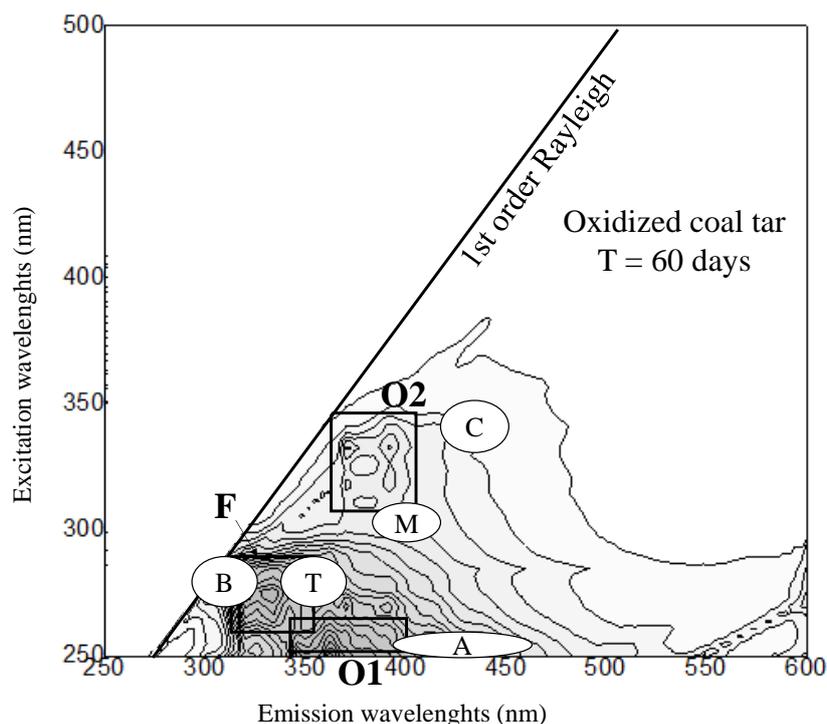


Figure 2-5: Fluorescence emission excitation matrices (EEM) of the dissolved organic matter (DOM) from the coal tar oxidized over 60 days with the characteristic peaks used to describe natural DOM (Birdwell and Engel, 2010).

As a convenient method for monitoring DOM evolution occurring during natural processes (biodegradation, humification...), authors commonly use fluorescence spectroscopy (Coble 2007; Huguet *et al.* 2009; Huguet *et al.* 2010; Hur *et al.* 2008; Parlanti *et al.* 2000). Using tridimensional fluorescence, authors (Birdwell and Engel 2010; Coble 1996; Coble 2007) showed the existence of different specific groups of fluorescent spectral domains in relationship to the origins and nature of the samples. Introduced by Coble (1996), they refer to different states of the natural DOM. These groups represent peaks in the EEM spectra (Figure 5-5): peak A refers to fresh humic

substances and recent materials (Huguet *et al.* 2010), peak B indicates biological activity and protein-like activity, peak C refers to humic substances (Huguet *et al.* 2010), peak M is linked to marine DOM, coastal and marine biological activity (Parlanti *et al.* 2000), or anthropogenic input (agricultural catchments) to natural waters (Stedmon and Markager 2005), and peak T indicates the occurrence of tryptophan-like OM.

The position of the peaks described in literature were compared to the EEM spectra of the oxidized (T = 60 days) coal tar leachate, chosen as an intermediary state between a fresh coal tar and an aged contaminated soil (Figure 5-5). It appears that none of these peaks are observed in the oxidized coal tar EEM spectra. This observation is not very surprising since all these fluorescence peaks were initially used to describe natural (or recent) OM. However, peak O1 (defined in 3.1.3.) appearing for oxidized samples, is located near peak A associated to fresh humic substances, which are highly aromatic materials (Huguet *et al.* 2010). Peak O1 location suggests an increase in the aromaticity of the DOM with oxidation time.

Classical fluorescence indexes generally deduced from the EEM to describe DOM in aqueous samples (Birdwell and Engel 2010) were calculated, based on the fluorescence intensity of different areas on the EEM spectra (Table 5-3). Fluorescence Index (FI) is related to the origin of the DOM (McKnight *et al.* 2001), Biological Index (BIX) refers to the biological contribution in DOM (Huguet *et al.* 2009) and Humification Index (HIX) to the humification of the DOM (Zsolnay *et al.* 1999). As expected, since the peak responses from literature do not correspond to the spectra of our samples, these 3 indexes (initially defined to describe recent OM) present values for the coal tar leachates which are out of their initial interpretation domains. However, while FI and BIX remained constant regardless of the oxidation level, the HIX value increases with the oxidation time (Table 5-3). The increase in the HIX value is generally used to evidence humification in the case of natural DOM (Birdwell and Engel 2010). Consequently, even if the absolute values of HIX do not match with the classical natural DOM value (Birdwell and Engel 2010), the increase in the HIX value during the oxidation can suggest a molecular condensation phenomenon of the coal tar DOM, compatible with the observed molecular weight evolution (Figure 5-2).

Fluorescence indexes	Literature (Birdwell and Engel, 2010)	Fresh coal tar	Coal tar 60 days	Coal tar 120 days	NM plant soil	Gas plant soil
HIX	HIX<5 (fresh DOM from biomass) 10<HIX<30 (natural DOM from soil)	0.40	0.85	0.89	4.33	4.25
BIX	0.8<BIX<1.0 (freshly produced DOM, biological or microbial)	2.30	1.54	1.54	0.97	0.96
FI	FI<1.4 (terrestrial origin) 1.9<FI (microbial origin)	1.86	1.54	1.47	1.32	1.55

Table 5-3: Fluorescence indexes of the dissolved organic matter (DOM) from the fresh and oxidized (60 and 120 days) coal tars and from the coking and gas plant soils.

2.4.3 Condensation reactions in coal tar induced by oxidation: consequence on dissolved organic matter molecular size distribution

Despite the fact that the EEM data remain difficult to interpret, fluorescence spectroscopy analyses reveal an important modification in the DOM fingerprint induced by oxidation (Figure 5-3). The nature of this modification was investigated by using the synchronous fluorescence spectra (SFS) extracted from the EEM. The SFS allows obtaining an evaluation of the aromatic cycle condensation level of the DOM. Such SFS were already applied for OS-EOM isolated with different organic solvents (tetrahydrofuran, chloroform, pyridine) (Kister and Dou 1986; Mille *et al.* 1988; Paul-Dauphin *et al.* 2007) as well as for DOM. The SFS were calculated ($\Delta\lambda = 54$ nm

adapted to DOM - Yu *et al.* 2013) for fresh and oxidized coal tar DOMs (Figure 5-6). The SFS of the fresh coal tar DOM is characterized by the predominance of the 250-300 nm excitation wavelength range corresponding to peak F defined in the EEM (cf. 3.1.3.). Also, the 320-350 nm excitation wavelength range corresponding to the peak O2 (cf. 2.1.3.) occurs but at a lower intensity. The two oxidized coal tar DOM exhibit similar SFS, with a higher relative intensity for the O2 peak compared to the fresh coal tar SFS. This increase in the signal intensity for the higher excitation wavelengths suggests an increase in the aromatic cycle condensation level. This observation is consistent with the growth of the DOM molecular size as a function of oxidation evidenced by HPLC-SEC analyses of the DOM from fresh and oxidized coal tars.

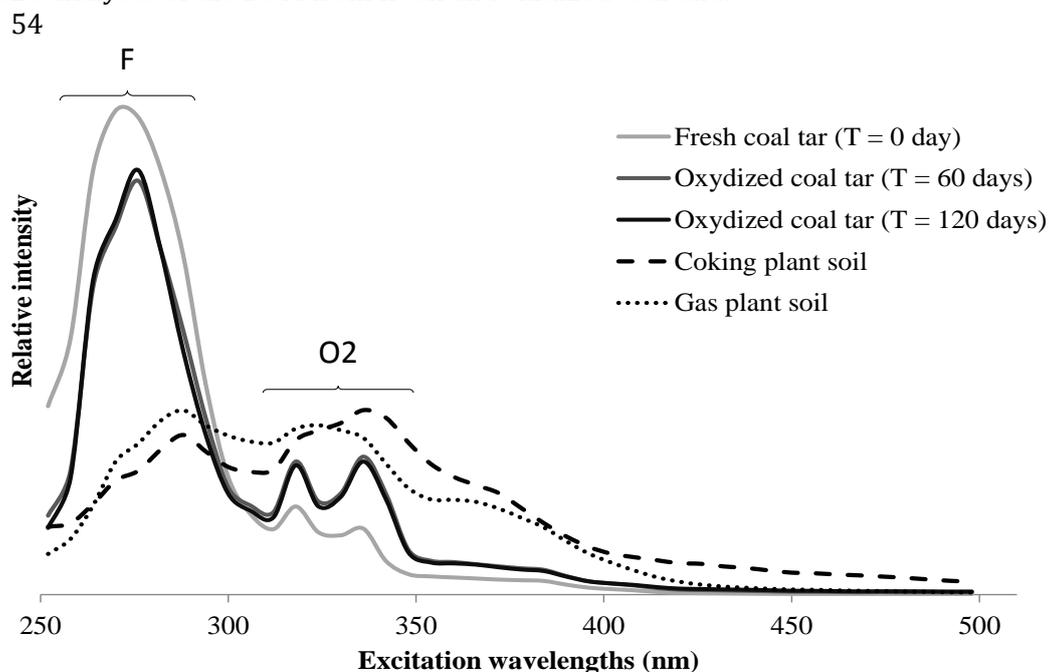


Figure 2-6: Synchronous fluorescence spectra ($\Delta\lambda = 54$ nm) of the dissolved organic matter (DOM) from the fresh and oxidized coal tars and from the aged coking and gas plant soils. Peaks F and O2 of the fluorescence emission excitation matrix (EEM) were reported.

Molecular condensation of the OS-EOM was observed by Biache *et al.* (2011) during the experimental oxidation of the fresh coal tar. These authors noticed an increase in the proportion of polar macromolecules, suggesting a molecular condensation of the OS-EOM with the addition of oxygenated moieties. Similar experiments carried out on a model compound (fluoranthene) in the presence of reactive minerals (Ghislain *et al.* 2010) confirm the condensation phenomenon by ether and/or ester cross-linking during air oxidation. A similar condensation phenomenon was also observed by Fernandez-Gomez *et al.* (2014), who showed that during abiotic oxidation under UV radiations, naphthenic compounds are converted into resins and then asphaltenes corresponding to larger molecular weight compounds.

The molecular condensation in the coal tar during the oxidation experiment, observed by Biache *et al.* (2011) in OS-EOM and confirmed with DOM analyses, could therefore be comparable to the humification processes of natural OM, with the aggregation of compounds to form larger and more stable assemblages. Humic substances partly solubilize and flow through soils, leading to the solubilization and propagation of HMW compounds in water-leachates (Larionova *et al.* 2013; Wang *et al.* 2013). As a consequence, water soluble compounds of greater molecular size, bearing newly formed oxygen functions are created. They are exported during leaching, leading to DOM enriched in high molecular weight compounds.

2.4.4 Oxidation of a fresh coal tar vs. soil aging

Coal tar is the major contaminant of soil associated with coal transformation industries. During aging, it is exposed to various degradation mechanisms occurring during natural attenuation (mainly biodegradation, water washing and air oxidation). In order to understand the specific effects of abiotic air oxidation, fresh coal tar was submitted to air oxidation in the laboratory. Subsequently, the excursion of reaction products via water washing was tested and characterized. The following section aims to compare reaction products obtained in the laboratory with samples collected on the field, in highly contaminated sites of coking and gas plants under natural attenuation conditions for more than 30 years.

The water-leaching of the coking and gas plant soils exhibit DOC contents in the same range than those measured in the coal tar leachates (Table 5-1). Yet, the $PAC_{(w)}$ contents are significantly lower (more than 100 times) in the coking and gas plant soil DOM than in the fresh or oxidized coal tar DOM. However, all the soils $PAC_{(w)}$ concentrations are below the solubility limit (Figure 5-4). While a co-solvation between $PAHs_{(w)}$ and DOM is observed in the coal tar leachates, it is not the case during soils leaching. The HPLC-SEC analysis of the DOM of soil leachates also evidences a distribution strongly dominated by HMW compounds (Figure 5-2) in opposition to the oxidized coal tar leachates.

The differences between the soils and the oxidized coal tar leachates suggest that the soils experienced a major loss of lower molecular weight compounds. Indeed, the soils experienced several decades of washing by meteoric water, solubilizing important contents of easily mobilized $PACs_{(w)}$. This has led to a depletion of the LMW contaminants and a relative enrichment of the higher molecular weight fraction.

Soil DOM fluorescence fingerprints are characterized by (1) peak O1 predominance (Figure 5-3) and (2) SFS dominated by peak O2 (Figure 5-6) indicating humification-like and condensation reactions. Thus, the predominance of HMW compounds observed in the molecular distribution (HPLC-SEC) may also be linked to chemical transformation by air oxidation. Indeed, coal tar oxidation experiments exhibit similar evolution (increase in the Mw and appearance of fluorescence peak O1 and O2). The increased content in higher molecular weight of the soils (Figure 5-2) may therefore be linked to water washing (depletion of lower molecular weight compounds) combined with a higher degree of oxidation (condensation reactions). Even though other alteration mechanisms occur during natural attenuation (US-EPA 1999), abiotic oxidation combined to water washing may be considered as an efficient combination of mechanisms leading to the modification of coal tar derived contaminants in soils.

2.5 Conclusion

The present work focuses on the DOM from different anthropogenic materials including fresh and artificially oxidized coal tar as well as PAC-contaminated soils. Characterizations were performed by combining quantitative data (DOC, PAC concentrations) and qualitative determination (MW distribution and fluorescence fingerprints).

The study of a leachate from a fresh coal tar allows determining the specific characteristics of the anthropogenic/fossil DOM by comparison with recent/natural DOM representing most of the data reported in the literature. For example, all the different indexes defined from EEM concerning natural DOM are not applicable in the coal tar contamination context. Moreover, abiotic oxidation of a coal tar clearly influences the nature and the amount of the OM mobilized by water. In particular, molecular and spectroscopic evolutions suggest a molecular condensation of the DOM as already described for the solvent extractable OM fraction (Biache *et al.*, 2011). In parallel, this DOM seems to favor the PAC mobility, the latter being higher in concentration than their water solubility limit (co-solvation effect). The addition of oxygenated moieties during the oxidation experiment leads to an increase in the proportion of polar PACs (N and O-PACs) by comparison with PAHs. The occurrence of polar PACs in the leachates reveals the necessity to consider these compounds in the risk assessment and to monitor them along with the 16 PAHs listed by the US-EPA in the DOM originating from contaminated soils.

The comparison of the experimental results with soils sampled on representative coal tar contaminated sites reveals close characteristics of the leachate DOC (DOC concentration and spectroscopic fingerprints) but significant differences in PAC concentrations and molecular weight distributions of DOM. These differences are attributed to a combination between long-term water washing (meteoric water-leaching) and oxidation. The combination of both effects can therefore significantly modify the composition of coal tar contaminants in soils.

The comparison between experimental oxidation/water leachate of coal tar with soil leachates submitted to natural attenuation thus suggests that 1) most leachable contaminants have been removed over the past decades from the soils, 2) the initial steps of PAH exportation may not have relied solely on water solubility, but is enhanced by co-solvation with the total DOM present in the water and 3) the current composition of the coal tar DOM contamination reflects water washing as well as oxidation. In addition, other processes may have contributed to the currently observed organic contamination composition but have not been taken into account in this work (*e.g.* biodegradation).

2.6 Acknowledgements

The authors thank the French “Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche” for financial support of this study. They also thank the “Groupement d'Intérêt Scientifique pour les Friches Industrielles” (GISFI) for providing the coking plant soil samples. Finally, they thank J. Rochester for her welcomed review of the quality of the English.

2.7 References

- Benhabib K, Faure P, Sardin M, Simonnot MO (2010) Characteristics of a solid coal tar sampled from a contaminated soil and of the organics transferred into water *Fuel* 89:352-359 doi:10.1016/j.fuel.2009.06.009
- Biache C, Faure P, Mansuy-Huault L, Cébron A, Beguiristain T, Leyval C (2013) Biodegradation of the organic matter in a coking plant soil and its main constituents *Organic Geochemistry* 56:10-18 doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.12.002
- Biache C, Ghislain T, Faure P, Mansuy-Huault L (2011) Low temperature oxidation of a coking plant soil organic matter and its major constituents: An experimental approach to simulate a long term evolution *Journal of Hazardous Materials* 188:221-230 doi:10.1016/j.jhazmat.2011.01.102
- Biache C, Mansuy-Huault L, Faure P, Munier-Lamy C, Leyval C (2008) Effects of thermal desorption on the composition of two coking plant soils: Impact on solvent extractable organic compounds and metal bioavailability *Environmental Pollution* 156:671-677 doi:10.1016/j.envpol.2008.06.020
- Birdwell JE, Engel AS (2010) Characterization of dissolved organic matter in cave and spring waters using UV-Vis absorbance and fluorescence spectroscopy *Organic Geochemistry* 41:270-280 doi:10.1016/j.orggeochem.2009.11.002
- Bispo A, Jourdain MJ, Jauzein M (1999) Toxicity and genotoxicity of industrial soils polluted by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) *Organic Geochemistry* 30:947-952 doi:10.1016/s0146-6380(99)00078-9
- Buczynska AJ, Geypens B, Van Grieken R, De Wael K (2013) Stable carbon isotopic ratio measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons as a tool for source identification and apportionment-A review of analytical methodologies *Talanta* 105:435-450 doi:10.1016/j.talanta.2012.10.075
- Cheng CH, Lehmann J, Thies JE, Burton SD, Engelhard MH (2006) Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes *Organic Geochemistry* 37:1477-1488 doi:10.1016/j.orggeochem.2006.06.022
- Coble PG (1996) Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation emission matrix spectroscopy *Marine Chemistry* 51:325-346 doi:10.1016/0304-4203(95)00062-3
- Coble PG (2007) Marine optical biogeochemistry: The chemistry of ocean color *Chem Rev* 107:402-418 doi:10.1021/cr050350+
- Eom IC, Rast C, Veber AM, Vasseur P (2007) Ecotoxicity of a polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soil *Ecotoxicology and Environmental Safety* 67:190-205 doi:10.1016/j.ecoenv.2006.12.020
- Faure P, Mansuy-Huault L, Su X (2007) Alkanes and hopanes for pollution source apportionment in coking plant soils *Environmental Chemistry Letters* 5:41-46 doi:10.1007/s10311-006-0066-x
- Fernandez-Gomez WD, Quintana HAR, Daza CE, Lizcano FAR (2014) The effects of environmental aging on Colombian asphalts *Fuel* 115:321-328 doi:10.1016/j.fuel.2013.07.009
- Ghislain T, Faure P, Biache C, Michels R (2010) Low-temperature, mineral-catalyzed air oxidation: a possible new pathway for PAH stabilization in sediments and soils *Environmental Science & Technology* 44:8547-8552 doi:10.1021/es102832r
- Haeseler F, Blanchet D, Druelle V, Werner P, Vandecasteele J-P (1999) Analytical characterization of contaminated soils from former manufactured gas plants *Environmental science & technology* 33:825-830 doi:10.1021/es9805829
- Huber SG, Wunderlich S, Scholer HF, Williams J (2010) Natural abiotic formation of furans in soil *Environmental Science & Technology* 44:5799-5804 doi:10.1021/es100704g
- Huguet A, Vacher L, Relexans S, Saubusse S, Froidefond JM, Parlanti E (2009) Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary *Organic Geochemistry* 40:706-719 doi:10.1016/j.orggeochem.2009.03.002

- Huguet A *et al.* (2010) New insights into the size distribution of fluorescent dissolved organic matter in estuarine waters *Organic Geochemistry* 41:595-610 doi:10.1016/j.orggeochem.2010.02.006
- Hur J, Hwang SJ, Shin JK (2008) Using synchronous fluorescence technique as a water quality monitoring tool for an urban river *Water Air Soil Pollut* 191:231-243 doi:10.1007/s11270-008-9620-4
- Juhasz AL, Naidu R (2000) Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo a pyrene *International Biodeterioration & Biodegradation* 45:57-88 doi:10.1016/s0964-8305(00)00052-4
- Keith L, Telliard W (1979) ES&T Special Report: Priority pollutants: I-a perspective view *Environmental Science & Technology* 13:416-423 doi:10.1021/es60152a601
- Kister J, Dou H (1986) Global characterization of the chemical constituents of coal by X scanner, UV fluorescence spectroscopy and FTIR spectroscopy *Fuel Process Technol* 12:19-29 doi:http://dx.doi.org/10.1016/0378-3820(86)90064-0
- Larionova AA, Zolotareva BN, Kolyagin YG, Kudayarov VN (2013) Transformation of the organic matter in an agrogray soil and an agrochernozem in the course of the humification of corn biomass *Eurasian Soil Sci* 46:854-861 doi:10.1134/s1064229313060045
- Laurent F, Cebron A, Schwartz C, Leyval C (2012) Oxidation of a PAH polluted soil using modified Fenton reaction in unsaturated condition affects biological and physico-chemical properties *Chemosphere* 86:659-664 doi:10.1016/j.chemosphere.2011.11.018
- Lemaire J, Laurent F, Leyval C, Schwartz C, Bues M, Simonnot MO (2013) PAH oxidation in aged and spiked soils investigated by column experiments *Chemosphere* 91:406-414 doi:10.1016/j.chemosphere.2012.12.003
- Liao X, Ma D, Yan X, Yang L (2013) Distribution pattern of polycyclic aromatic hydrocarbons in particle-size fractions of coking plant soils from different depth *Environmental Geochemistry and Health* 35:271-282 doi:10.1007/s10653-012-9482-y
- Liu M *et al.* (2010) Synthesis of metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons *Mini-Rev Org Chem* 7:134-144
- Luthy RG, Dzombak DA, Peters CA, Roy SB, Ramaswami A, Nakles DV, Nott BR (1994) Remediating tar-contaminated soils at manufactured-gas plant sites *Environmental Science & Technology* 28:A266-A276 doi:10.1021/es00055a002
- Mackay D, Shiu WY (1977) Aqueous solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons *Journal of Chemical & Engineering Data* 22:399-402 doi:10.1021/je60075a012
- Mahanty B, Pakshirajan K, Dasu VV (2011) Understanding the complexity and strategic evolution in PAH remediation research *Crit Rev Environ Sci Technol* 41:1697-1746 doi:10.1080/10643389.2010.481586
- Manzetti S (2013) Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: environmental fate and transformation *Polycycl Aromat Compd* 33:311-330 doi:10.1080/10406638.2013.781042
- McCarthy JF, Wobber FJ (1993) Manipulation of groundwater colloids for environmental restoration. Lewis, Boca Raton, Florida
- McKnight DM, Boyer EW, Westerhoff PK, Doran PT, Kulbe T, Andersen DT (2001) Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity *Limnology and Oceanography* 46:38-48
- Mendonca E, Picado A (2002) Ecotoxicological monitoring of remediation in a coke oven soil *Environmental Toxicology* 17:74-79 doi:10.1002/tox.10034
- Mille G, Guiliano M, Kister J (1988) Analysis and evolution of coals: UV fluorescence spectroscopy study (demineralized coals-oxidized coals) *Organic Geochemistry* 13:947-952 doi:http://dx.doi.org/10.1016/0146-6380(88)90276-8
- Morillo E *et al.* (2007) Soil pollution by PAHs in urban soils: a comparison of three European cities *Journal of Environmental Monitoring* 9:1001 doi:10.1039/b705955h
- Northcott GL, Jones KC (2001) Partitioning, extractability, and formation of nonextractable PAH residues in soil. 1. Compound differences in aging and sequestration *Environmental Science & Technology* 35:1103-1110 doi:10.1021/es000071y

- Parlanti E, Worz K, Geoffroy L, Lamotte M (2000) Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs *Organic Geochemistry* 31:1765-1781 doi:10.1016/s0146-6380(00)00124-8
- Paul-Dauphin S, Karaca F, Morgan TJ, Millan-Agorio M, Herod AA, Kandiyoti R (2007) Probing Size Exclusion Mechanisms of Complex Hydrocarbon Mixtures: The Effect of Altering Eluent Compositions *Energy & Fuels* 21:3484-3489 doi:10.1021/ef700410e
- Pernot A, Ouvrard S, Leglize P, Faure P (2013) Protective role of fine silts for PAH in a former industrial soil *Environmental Pollution* 179:81-87 doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2013.03.068
- Reichenberg F, Karlson UG, Gustafsson O, Long SM, Pritchard PH, Mayer P (2010) Low accessibility and chemical activity of PAHs restrict bioremediation and risk of exposure in a manufactured gas plant soil *Environmental Pollution* 158:1214-1220 doi:10.1016/j.envpol.2010.01.031
- Rollin C, Quiot F (2005) Hydrocarbures aromatiques polycycliques-Final repport n°66244-DESP-R01. INERIS, Aix-en-Provence
- Sánchez-Trujillo MA, Morillo E, Villaverde J, Lacorte S (2013) Comparative effects of several cyclodextrins on the extraction of PAHs from an aged contaminated soil *Environmental Pollution* 178:52-58 doi:10.1016/j.envpol.2013.02.029
- Sayara T, Borràs E, Caminal G, Sarrà M, Sánchez A (2011) Bioremediation of PAHs-contaminated soil through composting: Influence of bioaugmentation and biostimulation on contaminant biodegradation *International Biodeterioration & Biodegradation* 65:859-865 doi:10.1016/j.ibiod.2011.05.006
- Schwartz CF, L., Charpentier D, Muzika S, Morel J-L (2001) Le pédologue en milieux industriels et urbains *Etude de Gestion des Sols* 8:135-148
- Senturk Z (2013) Analysis of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): An overview of modern electroanalytical techniques and their applications *Curr Drug Deliv* 10:76-91
- Shuterland JB, Raffi F, Khan AA, Cerniglia CE (1995) Mechanisms of polycyclic aromatic hydrocarbon degradation. In: eds YLCC (ed) *Microbial transformation and degradation of toxic organic chemicals* Wiley-Liss, New York, pp 296-306
- Stedmon CA, Markager S (2005) Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis *Limnology and Oceanography* 50:686-697
- Teoh WH, Mammucari R, de Melo S, Foster NR (2013) Solubility and solubility modeling of polycyclic aromatic hydrocarbons in subcritical water *Ind Eng Chem Res* 52:5806-5814 doi:10.1021/ie302124e
- Tiruta-Barna L, Mahjoub B, Faure L, Hanna K, Bayard R, Gourdon R (2006) Assessment of the multi-compound non-equilibrium dissolution behaviour of a coal tar containing PAHs and phenols into water *Journal of Hazardous Materials* 132:277-286 doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.013
- Tsibart AS, Gennadiev AN (2013) Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils: Sources, behavior, and indication significance (a review) *Eurasian Soil Sci* 46:728-741 doi:10.1134/s1064229313070090
- US-EPA (1999) Use of monitored natural attenuation at superfund, RCRA corrective action, and underground storage tank sites vol OSWER Directive number 9200.4-17P. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington (DC)
- US-EPA (2008) Coke production - final report. Emission Factor Documentation for AP-42 Section 12.2
- Vulava VM, McKay LD, Broholm MM, McCarthy JF, Driese SG, Sayler GS (2012) Dissolution and transport of coal tar compounds in fractured clay-rich residuum *Journal of Hazardous Materials* 203:283-289 doi:10.1016/j.jhazmat.2011.12.023
- Vulava VM, McKay LD, Driese SG, Menn F-M, Sayler GS (2007) Distribution and transport of coal tar-derived PAHs in fine-grained residuum *Chemosphere* 68:554-563 doi:10.1016/j.chemosphere.2006.12.086

- Wang C, Guo WD, Guo ZR, Wei J, Zhang B, Ma ZY (2013) Characterization of dissolved organic matter in groundwater from the coastal Dagu River watershed, china using fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy Spectrosc Spectr Anal 33:2460-2465 doi:10.3964/j.issn.1000-0593(2013)09-2460-06
- Wang K, Chen XX, Zhu ZQ, Huang HG, Li TQ, Yang XE (2014) Dissipation of available benzo a pyrene in aging soil co-contaminated with cadmium and pyrene Environmental Science and Pollution Research 21:962-971 doi:10.1007/s11356-013-1960-y
- Wilcke W (2000) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil - a review Journal of Plant Nutrition and Soil Science-Zeitschrift Fur Pflanzenernahrung Und Bodenkunde 163:229-248 doi:10.1002/1522-2624(200006)163:3<229::aid-jpln229>3.0.co;2-6
- Yi H, Crowley DE (2007) Biostimulation of PAH degradation with plants containing high concentrations of linoleic acid Environmental Science & Technology 41:4382-4388 doi:10.1021/es062397y
- Yu H, Song Y, Tu X, Du E, Liu R, Peng J (2013) Assessing removal efficiency of dissolved organic matter in wastewater treatment using fluorescence excitation emission matrices with parallel factor analysis and second derivative synchronous fluorescence Bioresource Technology 144:595-601 doi:10.1016/j.biortech.2013.07.025
- Zhao Z-B, Liu K, Xie W, Pan W-P, Riley JT (2000) Soluble polycyclic aromatic hydrocarbons in raw coals Journal of Hazardous Materials 73:77-85 doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894(99)00178-8
- Zhou BX, Cai WM, Zou LZ (2003) Thermodynamic functions for transfer of anthracene from water to (Water plus alcohol) mixtures at 298.15 K J Chem Eng Data 48:742-745 doi:10.1021/je034016r
- Zsolnay A, Baigar E, Jimenez M, Steinweg B, Saccomandi F (1999) Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying Chemosphere 38:45-50 doi:10.1016/s0045-6535(98)00166-0

3 Conclusion du chapitre 5

L'étude d'un lixiviat de goudron de houille a permis de déterminer les grandes caractéristiques de la MOD issue d'une source de contamination « pure » (non incluse dans une matrice organo-minérale complexe comme le sol) fréquemment rencontrés dans un grand nombre de sites industriels.

Les expériences réalisées démontrent que l'oxydation abiotique d'un goudron influence clairement la nature et la quantité de MOD. En effet, la teneur en COD augmente considérablement avec l'oxydation. De plus, les évolutions moléculaires et spectroscopiques des solutions de lixiviation suggèrent un enrichissement de la MOD en produits organiques condensés en lien avec les processus de condensation des constituants aromatiques du goudron induits par l'oxydation (Biache *et al.* 2011). De façon similaire, l'augmentation des concentrations en CAP oxygénés observée durant l'oxydation dans le goudron de houille (dosée par extraction au solvant organique) se retrouve également dans la MOD associée. Parallèlement, certaines concentrations en HAP dans les lixiviats étant supérieures aux limites de solubilité dans l'eau, il semble que surviennent des processus de co-solvatation avec d'autres composés organiques hydrosolubles.

Ainsi, la composition de la MOD de sols contaminés âgés peut être partiellement héritée (i) d'une contribution en composés de bas poids moléculaires présents initialement dans le goudron, mais également (ii) de la contribution d'une fraction organique de plus haut poids moléculaire issus d'une condensation moléculaire induite par oxydation. La combinaison de l'oxydation abiotique et de la lixiviation peut contribuer significativement à l'évolution de sols contaminés au goudron de houille sous atténuation naturelle et par conséquent à la nature de la MOD associée.

La comparaison des caractéristiques de la MOD issue des expériences d'oxydation avec celles issues de sols échantillonnés *in situ* sur des sites contaminés aux goudrons de houille révèle des similitudes fortes (teneur en COD et empreinte de fluorescence). Toutefois, des différences significatives sont également observées (distribution moléculaire des composés constituant la MOD et concentration et distribution des CAP). Ces différences sont attribuées au lessivage plus intense par les eaux météoriques (plus longue période et volume plus important) dans les sols *in situ* et à la combinaison de plusieurs processus intervenant au cours de l'atténuation naturelle (*i.e.* biodégradation et oxydation) contrairement aux expériences réalisées (faible volume et un seul processus, l'oxydation).

Pour mieux comprendre les caractéristiques de la MOD dans ces terres prélevées sur sites et ayant d'ores et déjà subi les effets conséquents de l'atténuation naturelle, il est nécessaire de se focaliser sur la fraction organique mobilisable sur le long terme. Dans ce but, de nouvelles expériences de lixiviation ont été réalisées dans le Chapitre 6.

Chapitre 6 :

**Evolution de la composition de la matière organique
dissoute provenant de terres de friches industrielles
lors d'extractions successives**

Table des matières du Chapitre 6

Contexte	171
1 Détermination du « potentiel polluant »	172
2 Extractions successives	187
2.1 Protocole expérimental.....	187
3 Résultats	188
3.1 Caractéristiques globales	188
3.1.1 Evolution du pH.....	188
3.1.2 Evolution de la teneur en sels.....	188
3.1.3 Evolution de la teneur en carbone organique dissous.....	191
3.2 Mesures spectroscopiques.....	193
3.2.1 Spectres de fluorescence synchrone (SFS).....	194
3.2.2 Traitement des MEE par PARAFAC	195
3.3 Analyses moléculaires	195
3.3.1 Distribution moléculaire par chromatographie d'exclusion stérique.....	195
3.3.2 Abondance et distribution des CAP mesurée par CPG/SM.....	197
4 Discussion	202
4.1 Extractions successives par Soxhlet: forçage de la mobilisation de la MOD.....	202
4.1.1 Effet de la température sur l'accélération des mécanismes.....	202
4.1.2 Correspondance entre extractions au laboratoire et percolations <i>in situ</i>	202
4.2 Evolution des caractéristiques des eaux au cours des extractions successives	203
4.2.1 Evolution des paramètres physico-chimiques.....	203
4.2.2 Evolution des teneurs en COD vs. CAP.	204
4.2.3 Evolution des caractéristiques de la MOD	205
4.3 Extractions en laboratoire vs. mesures <i>in situ</i>	205
5 Conclusion	209
6 Références bibliographiques	210

Contexte

Aborder l'évolution au cours du temps des caractéristiques de la MOD dans un sol industriel contaminé implique de comprendre l'évolution (i) de la source de pollution (goudron de houille étudié dans le Chapitre 5) mais également (ii) de la pollution résiduelle associée aux différentes matrices organiques et minérales du sol anthropisé. En effet, l'atténuation naturelle fait évoluer la composition et la nature de la MO (Blum *et al.* 2011). Les mécanismes de biodégradation, d'oxydation, de sorption, de lessivage, d'évaporation et les autres réactions chimiques (cf. Chapitre 1 §4.1.1) induisent des transformations de la MO du sol. Par exemple, une oxydation à l'air d'un goudron de houille ou d'une MO fortement aromatique isolée d'une terre de cokerie conduit à des processus de condensation moléculaire (Ghislain *et al.* 2010; Huber *et al.* 2010; Biache *et al.* 2011; Biache *et al.* 2014a; Biache *et al.* 2014b; Biache *et al.* 2014c). En parallèle, les processus de biodégradation induisent une consommation des produits aromatiques de faibles poids moléculaires conduisant à un enrichissement préférentiel en produits lourds. Toutes ces transformations successives et/ou simultanées induisent des modifications lourdes de la pollution initiale et sont généralement regroupées sous le terme générique de « vieillissement » de la contamination et du sol (cf. Chapitre 5).

Les colonnes lysimétriques du GISFI sur lesquelles nous avons travaillé (Col-H et Col-NM) ont été mises en place en 2008 dans le but d'étudier sur le long terme les effets de l'atténuation naturelle. Même si une chronique de 6 ans sur de tels sols est très rare, elle reste encore très courte par rapport aux terres généralement rencontrées sur le terrain (plus de 30 ans). Pour estimer sur le long terme, l'impact du vieillissement de la MO du sol sur la nature de la MOD, il est donc nécessaire de procéder à des expériences en laboratoire qui « accélèrent » la mobilisation de la MOD.

Pour cela, nous avons choisi d'utiliser des extractions intensives et successives en travaillant avec des dispositifs Soxhlet. Certains auteurs utilisent l'extraction par Soxhlet pour simuler expérimentalement le devenir de la MO. Cette technique a, par exemple, été utilisée pour étudier la sorption ou le relargage de produits organiques (comme les HAP) par les matrices des sols (Kohl and Rice 1999; Hwang and Cutright 2004) ou pour accélérer la maturation de la MO (Wu *et al.* 2013). Néanmoins, seule la composante solide a été étudiée en fin d'expérience (transformation et élimination de produits organiques impactant la nature de la MO résiduelle) tandis que la solution d'extraction a été éliminée sans étude particulière.

Or l'étude de la composition de la MOD mobilisée successivement par ces extractions est une façon de mieux appréhender une des composantes de l'atténuation naturelle : la lixiviation. En effet, même si la percolation d'eaux météoriques à travers les sols des sites pollués favorise la propagation de la contamination hors du site, elle contribue également à diminuer la teneur en contaminants du site et donc fait partie d'un des processus de l'atténuation naturelle. L'étude de la composition de la MOD au cours du temps représente donc un enjeu majeur dans la compréhension du devenir de la pollution dans la terre mais également dans les milieux récepteurs.

Dans le cadre de ce chapitre nous avons tout d'abord souhaité évaluer le « potentiel polluant » des terres utilisées (terres de cokeries et d'usine à gaz). Ceci a été réalisé en mesurant la fraction extractible au solvant. Pour s'assurer que la mesure de ce « potentiel polluant » était bien représentative, nous avons ensuite lessivé cette terre « dépolluée » pour s'assurer qu'il n'y avait plus de pollution mobilisée.

Une fois ce « potentiel polluant » déterminé, nous avons réalisé des extractions successives à l'eau par Soxhlet afin de suivre l'évolution de la composition de la MOD et ainsi mieux comprendre les conséquences de la composante lixiviation de l'atténuation naturelle.

1 Détermination du « potentiel polluant »

Afin de pouvoir prédire sur le long terme l'évolution des terres et des contaminants associés et le comportement des produits susceptibles d'être mobilisés par l'eau, il est nécessaire de déterminer **le potentiel en contaminants** des terres. La manière la plus reconnue et la plus utilisée est l'extraction au solvant organique. Les concentrations en contaminants obtenues sont assimilées au stock de polluants pouvant être libérés dans le milieu au cours du temps. Nous avons ainsi déterminé ce potentiel de contamination sur les terres ciblées dans cette thèse (terres de cokeries et d'usine à gaz). Afin de valider que cette évaluation de potentiel en contaminants correspondait bien à l'intégralité du stock effectivement mobilisable, nous avons voulu vérifier, après extraction au solvant, l'absence de contaminants organiques résiduels mobilisables par l'eau. La différence de composition de la MOD obtenue avec et sans extraction préalable de la terre au solvant organique a été également étudiée.

1.1 Protocole expérimental

Dans ce chapitre, trois terres contaminées préalablement lyophilisées, tamisées (< 2mm) et broyées (< 500 μm) ont été utilisées, provenant des anciennes cokeries d'Homécourt (cok-H) et de Neuves-Maisons (cok-NM) et de l'ancienne usine à gaz de Rennes (gaz-R). Ces terres ont été extraites au chloroforme par Soxhlet durant 24 heures (MOE_{solv}). Afin d'éliminer toutes traces de solvant organique pour les extractions suivantes à l'eau, les terres ont ensuite été séchées à l'air libre sous hotte pendant 48 h. Puis elles ont été extraites par Soxhlet durant 24 h avec une eau légèrement saline contenant du CaCl_2 à 0,001 M ($\text{MOD}_{\text{solv/eau}}$ – cf. Chapitre 2). En parallèle, des extractions à l'eau directement pratiquées sur des terres brutes préalablement lyophilisées (MOD_{eau}) ont été réalisées suivant le même protocole. Des analyses quantitatives et qualitatives ont permis de caractériser puis de comparer les extraits organiques obtenus (Figure 6-1).

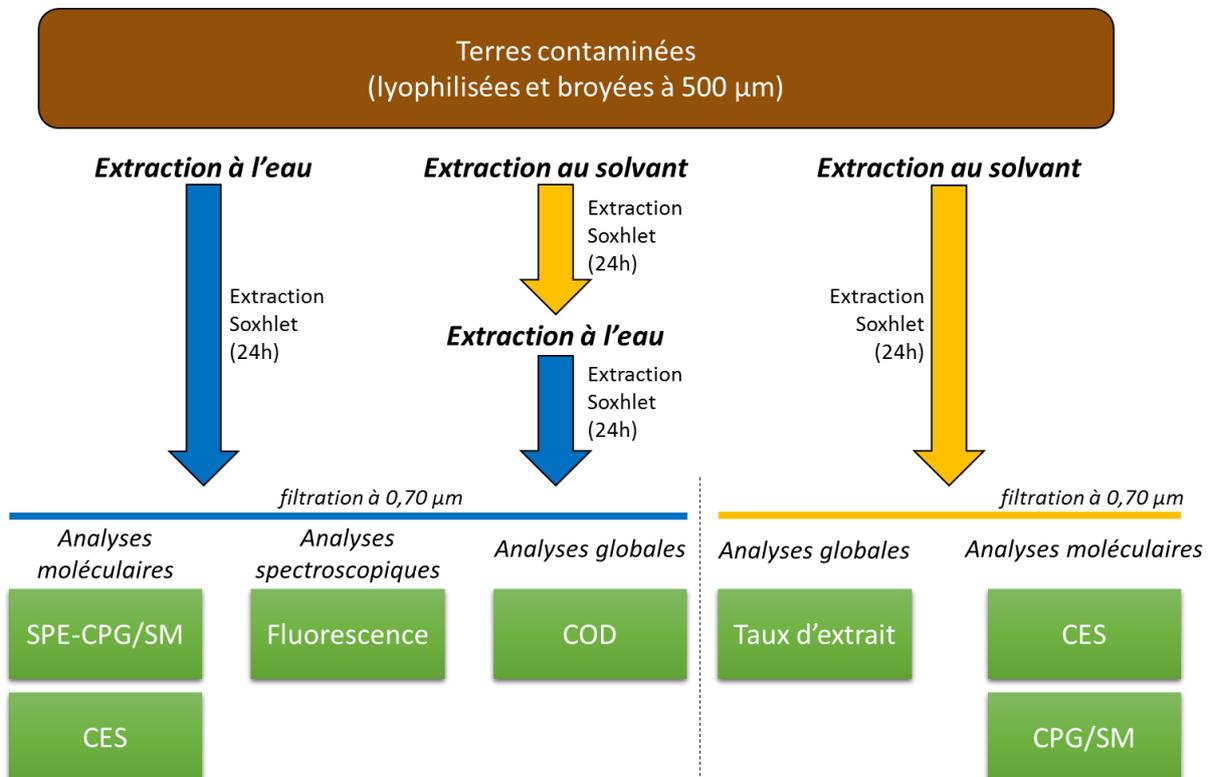


Figure 6-1 : Protocole utilisé pour l'étude de la mobilisation de la MOE (matière organique solubilisée dans le chloroforme) et de la MOD (matière organique dissoute dans l'eau) des terres par extraction Soxhlet.

1.2 Résultats

1.2.1 Matière organique extractible au solvant (MOE)

COT vs. MOE : Les terres étudiées présentent des teneurs en Carbone Organique Total (COT) allant de 10% pour la terre d'Homécourt à 3,3% pour celle de Rennes, la terre de Neuves-Maisons présentant une teneur intermédiaire de 6,6% (Figure 6-2). Les teneurs en MOE sont de 28,5 mg/g, 25,3 mg/g et 13,8 mg/g pour les terres d'Homécourt, de Neuves-Maisons et de Rennes respectivement (Figure 6-2).

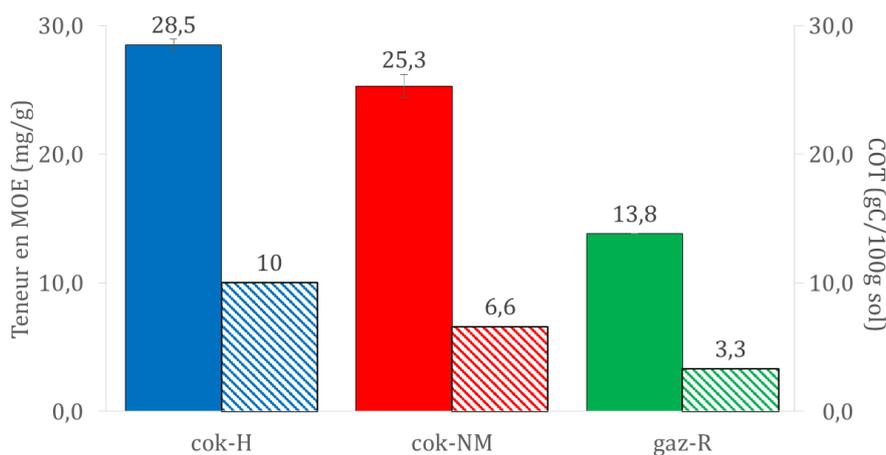


Figure 6-2 : Teneur en MOE en mg/g (barre pleine) et en COT en gC/100g de sol (barre hachurée) pour les terres de cokerie de Homécourt (cok-H), de Neuves-Maisons (cok-NM) et d'usine à gaz de Rennes (gaz-R).

Matrice de fluorescence : Les matrices d'excitation-émission (MEE) des extraits organiques (Figure 6-3), réalisées dans le Tétrahydrofurane (THF), montrent un massif commun pour les trois échantillons fluoresçant dans la région $\{280 < \lambda_{Ex} < 330 \text{ nm} ; 380 < \lambda_{Em} < 475 \text{ nm}\}$. Les échantillons de Neuves-Maisons et de Rennes diffèrent légèrement de celui d'Homécourt par l'apparition d'un autre massif dans les plus basses longueurs d'onde d'émission, dans la région $\{280 < \lambda_{Ex} < 300 \text{ nm} ; 300 < \lambda_{Em} < 350 \text{ nm}\}$.

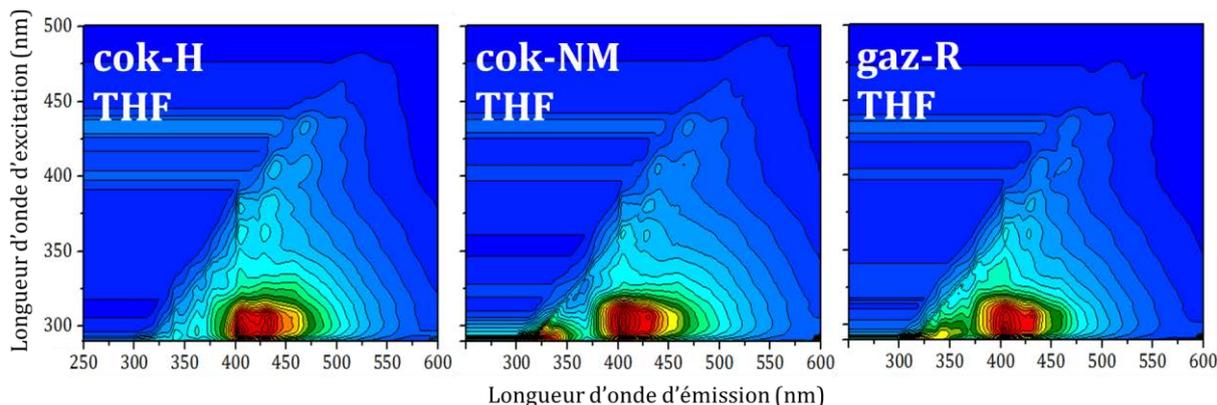


Figure 6-3 : Matrices d'excitation-émission des extraits organiques repris dans le tétrahydrofurane (THF) pour les terres de cokerie de Homécourt (cok-H), de Neuves-Maisons (cok-NM) et d'usine à gaz de Rennes (gaz-R)

Chromatographie d'exclusion stérique : L'étude par chromatographie d'exclusion stérique (CES) des extraits organiques, montre une distribution en masse des composés allant, en moyenne, de

100 à 8500 Da avec une prédominance des composés de petites masses (~ 150 Da) (Figure 6-4). Mise à part cette prédominance, aucune autre classe de taille ne se distingue. Un continuum en taille est ainsi observé sur un domaine très large, jusqu'à des masses très importantes (8500 Da) suggérant la présence de molécules condensées, cohérente pour les matrices étudiées (Zhao *et al.* 2001).

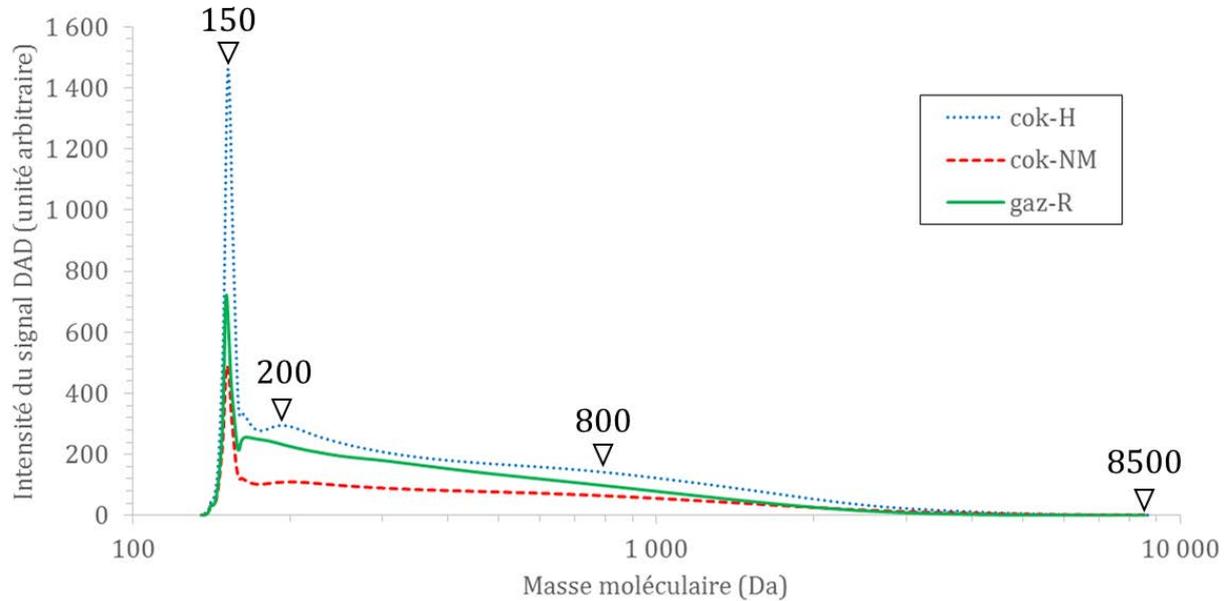


Figure 6-4 : Distributions des masses moléculaires des extraits organiques obtenues par chromatographie d'exclusion stérique pour les terres de cokeries d'Homécourt (cok-H) et de Neuves-Maisons (cok-NM) et la terre de l'usine à gaz de Rennes (gaz-R).

Teneur en CAP : les concentrations mesurées en somme des 16 Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) listés par l'US-EPA sont de 2680 µg/g, 1098 µg/g et 1036 µg/g pour les terres d'Homécourt, de Neuves-Maisons et de Rennes, respectivement. Ces concentrations élevées sont caractéristiques de terres de friches industrielles (Wild and Jones 1995; Wilcke 2000; Liao *et al.* 2013). La terre d'Homécourt qui présente la plus forte concentration en HAP présente une distribution dominée par des HAP de 4 et 5 cycles et plus particulièrement par le fluoranthène (551 µg/g) (Figure 6-5). Les deux autres terres présentent des concentrations plus faibles et un profil voisin centré sur le phénanthrène (206 µg/g pour Neuves-Maisons et 158 µg/g pour Rennes).

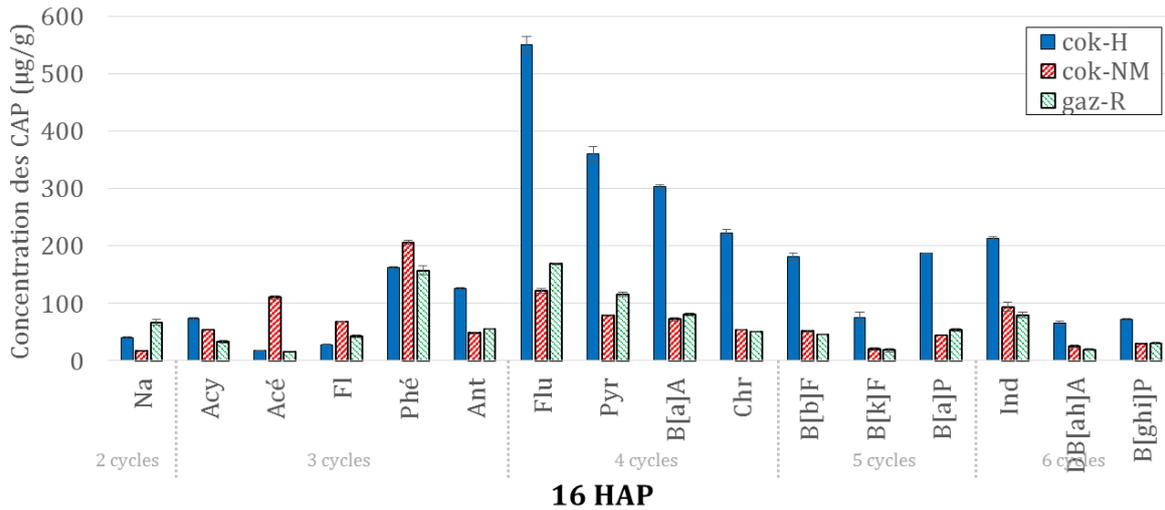


Figure 6-5 : Concentrations en HAP (en µg/g de terre sèche) dans l'extrait organique des terres étudiées pour les terres de cokerie de Homécourt (cok-H), de Neuves-Maisons (cok-NM) et d'usine à gaz de Rennes (gaz-R).

Les concentrations des 15 composés aromatiques polycycliques oxygénés (CAP-O) et azotés (CAP-N) ont également été mesurées (Figure 6-6). Elles sont de 422 µg/g, 394 µg/g et 191 µg/g pour les CAP-O ; de 41 µg/g, 33 µg/g et 37 µg/g pour les CAP-N pour les terres d'Homécourt, de Neuves-Maisons et de Rennes, respectivement. Pour les 3 terres, les CAP-O présentent des concentrations plus fortes que les CAP-N. Une différence de distribution moléculaire est observée pour les 3 terres. Comme pour les HAP, les deux terres cok-NM et gaz-R présentent des distributions voisines avec toutefois une prédominance marquée du dibenzofurane (108 µg/g) et du 9H-fluorénone (114 µg/g) pour la terre de cok-NM uniquement. La terre d'Homécourt présente une plus forte abondance des composés de hauts poids moléculaires (benzo[a]fluorénone (93 µg/g) et benzanthrone (59 µg/g)) par rapport aux deux autres terres investiguées comme déjà souligné pour les HAP.

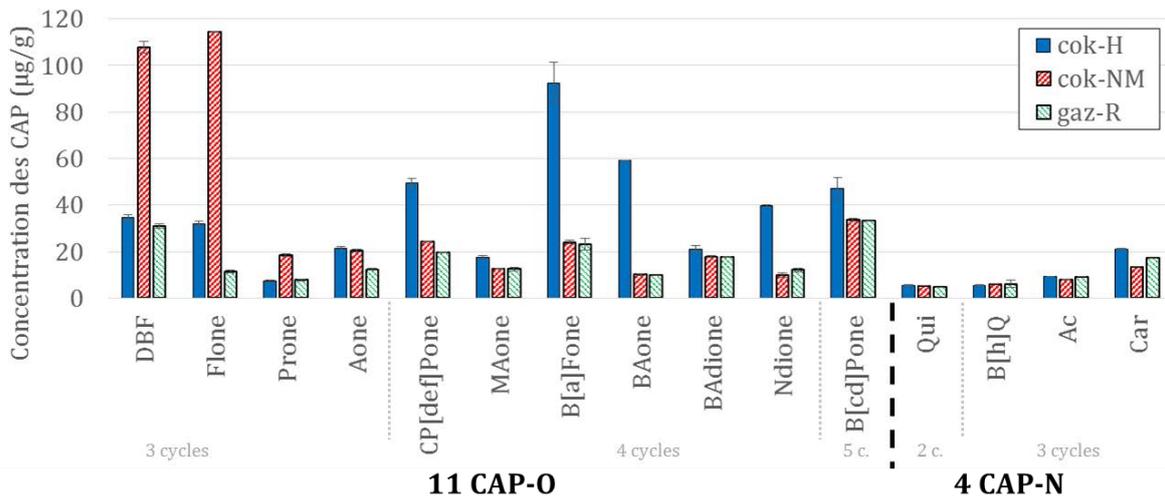


Figure 6-6 : Concentrations en CAP oxygénés et Azotés (en µg/g de terre sèche) dans l'extrait organique pour les terres de cokeries d'Homécourt (cok-H) et de Neuves-Maisons (cok-NM), et celle de l'usine à gaz de Rennes (gaz-R).

Sur ces trois MOE, la teneur en HAP est 2,5 à 6 fois plus importante par rapport à celle des CAP-O et CAP-N. Une analyse qualitative des chromatogrammes obtenus a montré la présence de nombreux HAP et furanes alkylés (et plus particulièrement méthylés).

1.2.2 Matière organique extractible à l'eau (MOD)

1.2.2.1 MOD issue des terres préalablement extraites au chloroforme

Dans le but de vérifier que, conformément à ce qui était attendu, l'extraction au solvant permet d'éliminer tous les contaminants organiques mobilisables par l'eau, les terres, suite à leur extraction au solvant, ont été séchées à l'air puis ré-extraites à l'eau au Soxhlet pendant 24 h.

COD : La teneur en COD des eaux obtenues est de 62 mgC/L, 29 mgC/L et 11 mgC/L pour les terres d'Homécourt, de Neuves-Maisons et de Rennes respectivement. En normalisant à la masse de terre extraite, les teneurs sont respectivement de 0,62, 0,29 et 0,11 mgC/g de terre.

Matrices de fluorescence : Les MEE (Figure 6-7) des eaux issues des trois terres préalablement extraites au solvant sont très proches avec un massif dominant aux faibles longueurs d'onde d'excitation, dans la région $\{250 < \lambda_{Ex} < 280 \text{ nm} ; 350 < \lambda_{Em} < 475 \text{ nm}\}$ et un épaulement vers des longueurs d'onde d'excitation un peu plus grandes $\{280 < \lambda_{Ex} < 325 \text{ nm} ; 375 < \lambda_{Em} < 425 \text{ nm}\}$. Le profil de la terre de Rennes diffère légèrement avec un épaulement plus marqué et un massif qui s'étend plus vers les grandes longueurs d'onde d'émission.

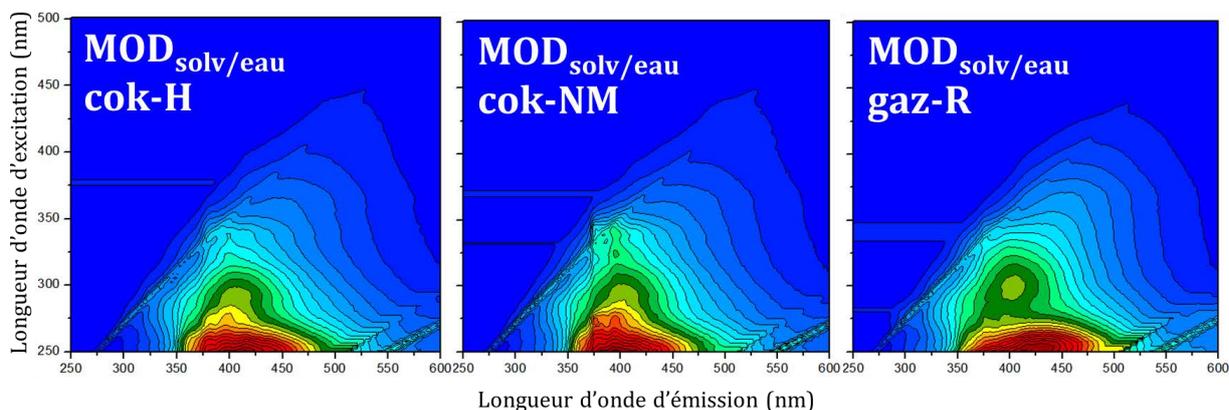


Figure 6-7 : Matrices d'excitation-émission des eaux obtenues par extraction Soxhlet des terres de cokeries d'Homécourt (cok-H) et de Neuves-Maisons (cok-NM) et de celle de l'usine à gaz de Rennes (gaz-R), préalablement extraites au solvant organique.

Chromatographie d'exclusion stérique : L'étude par chromatographie d'exclusion stérique (CES) des eaux (Figure 6-8), montre une distribution en masses des composés allant, en moyenne, de 50 à 5000 Da avec une prédominance des composés de 500 à 2000 Da. Pour les 3 terres étudiées, les gammes de masses mesurées sont voisines, mais les distributions diffèrent. Deux massifs dominant, centrés sur 1200 et 1700 Da. Un massif centré sur 530 Da est clairement visible pour les MOD des deux terres de cokeries et un dernier centré sur 190 Da se distingue uniquement sur la MOD de terre de Neuves-Maisons.

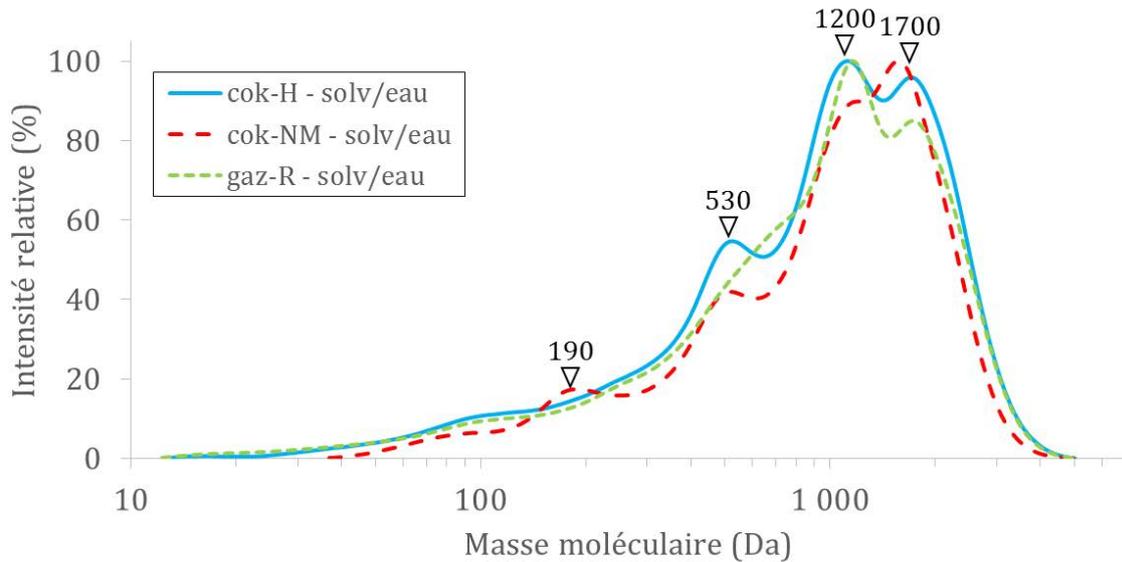


Figure 6-8 : Distributions en masses moléculaires obtenues par chromatographie d'exclusion stérique des MOD obtenues par extraction Soxhlet à l'eau des terres cok-H, cok-NM et gaz-R préalablement extraites au chloroforme.

Teneur en CAP : Les teneurs en somme des 16 HAP mesurées dans les eaux sont de 0,42 µg/L, 0,71 µg/L et 0,98 µg/L pour les terres cok-H, cok-NM et gaz-R respectivement. En normalisant ces résultats par rapport à la masse de terre extraite, les concentrations sont de 0,004 µg/g, 0,007 µg/g et 0,010 µg/g respectivement (Figure 6-9). Les trois eaux présentent une forte proportion de fluoranthène et des faibles proportions de HAP de hauts poids moléculaires compatibles avec leurs faibles solubilités. Des différences significatives sont également observées. Les eaux issues de gaz-R sont marquées par la prédominance des HAP légers et notamment le phénanthrène. Les eaux issues de cok-NM sont prédominées par l'anthracène, composé peu soluble dans l'eau.

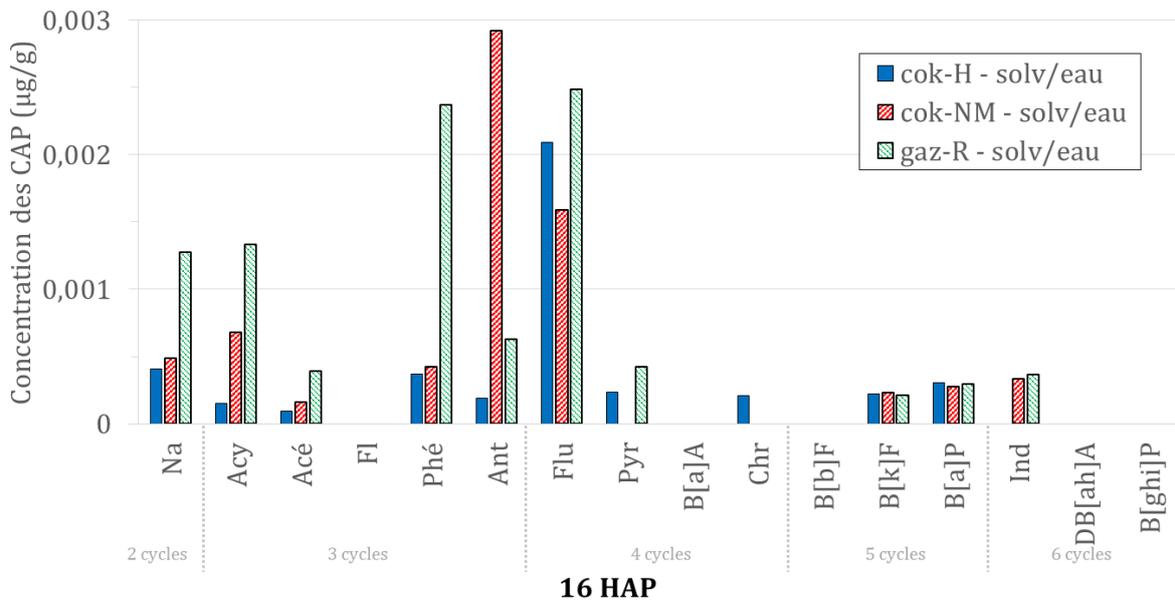


Figure 6-9 : Concentrations en HAP (en µg/g de terre sèche) dans les eaux issues des terres cok-H, cok-NM et gaz-R préalablement extraites au chloroforme.

Les teneurs en composés aromatiques polycycliques oxygénés (CAP-O) et azotés (CAP-N) ont également été mesurées. Elles sont de 0,650 µg/L, 1,015 µg/L et 1,137 µg/L pour les CAP-O ; de 0,080 µg/L, 0,191 µg/L et 0,405 µg/L pour les CAP-N pour les terres cok-H, cok-NM et gaz-R. En normalisant ces résultats par rapport à la masse de terre extraite, les concentrations en CAP-O sont de 0,007 µg/g, 0,010 µg/g et 0,011 µg/g et en CAP-N de 0,001 µg/g, 0,002 µg/g et 0,004 µg/g pour les terres cok-H, cok-NM et gaz-R respectivement (Figure 6-10). Pour les 3 terres, l'antraquinone et le carbazole sont les CAP polaires les plus concentrés.

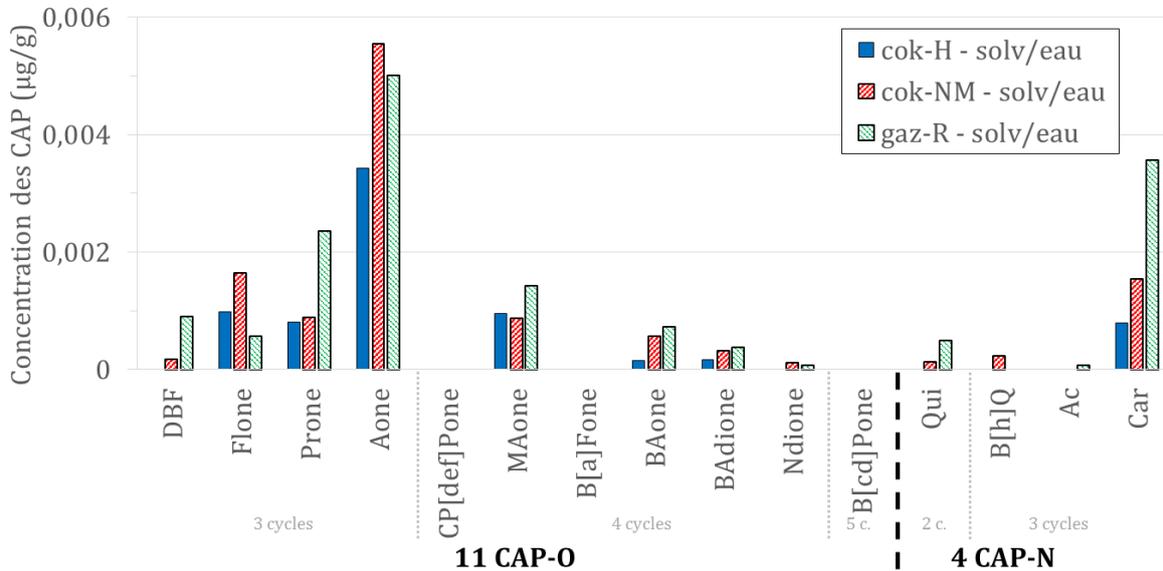


Figure 6-10 : Concentrations en CAP Oxygénés et Azotés (en µg/g de terre sèche) dans les extraits aqueux des terres cok-H, cok-NM et gaz-R préalablement extraites au chloroforme.

Sur ces trois eaux issues des terres préalablement extraites au solvant organique, nous observons que les concentrations en CAP-O et CAP-N sont égales voire légèrement supérieures (jusqu'à 1,5 fois) à la concentration en HAP. Une analyse qualitative des chromatogrammes obtenus a montré la présence de composés oxygénés comme des alcools, des cétones et des esters tels que l'indole et l'indanone.

1.2.2.2 MOD issue des terres brutes

Afin de valider que l'extrait aqueux obtenu à partir des terres préalablement extraites au solvant est bien caractéristique d'une terre « épuisée » en contaminants, les terres brutes (c'est-à-dire non préalablement extraites au solvant organique) ont été extraites au Soxhlet à l'eau pendant 24 h.

COD : La teneur en COD des eaux obtenues est de 221 mgC/L, 191 mgC/L et 18 mgC/L pour les terres cok-H, cok-NM et gaz-R. En normalisant à la masse de terre extraite, les concentrations sont respectivement de 2,21, 1,91 et 0,18 mgC/g de terre. La concentration en COD des terres de gaz-R est plus de 10 fois moins importante que celle des terres de cok-H et cok-NM.

Matrice de fluorescence : Les MEE (Figure 6-11) sont très proches pour les 3 terres avec un massif dominant aux faibles longueurs d'onde d'excitation, dans la région $\{250 < \lambda_{Ex} < 300 \text{ nm} ; 350 < \lambda_{Em} < 475 \text{ nm}\}$. La terre gaz-R se démarque, une nouvelle fois, par un épaulement dans la région $\{280 < \lambda_{Ex} < 300 \text{ nm} ; 340 < \lambda_{Em} < 375 \text{ nm}\}$ et un massif qui s'étend un peu plus vers les grandes longueurs d'onde d'émission, jusque 500 nm.

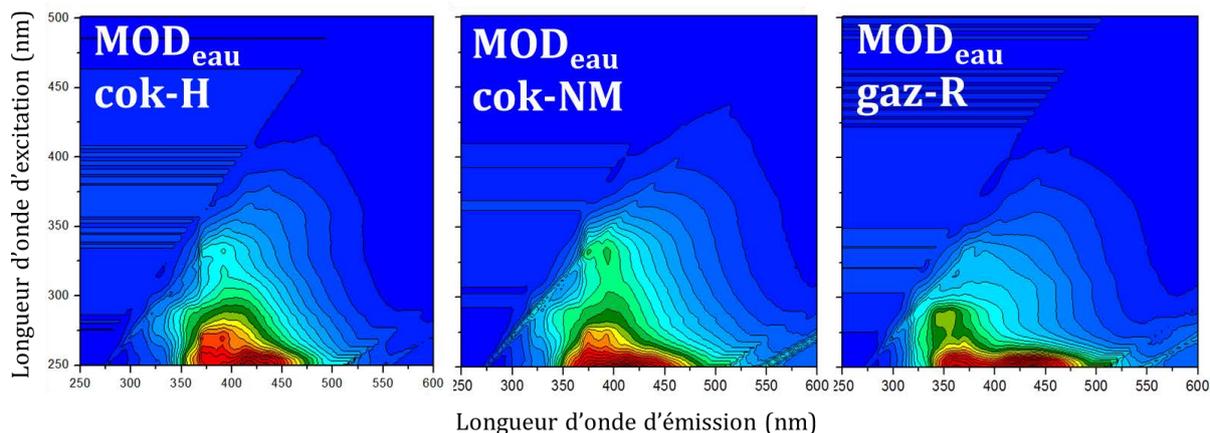


Figure 6-11 : Matrices d'excitation-émission des eaux obtenues par extraction Soxhlet des terres brutes de cokeries d'Homécourt (cok-H) et de Neuves-Maisons (cok-NM) et de celle de l'usine à gaz de Rennes (gaz-R).

Chromatographie d'exclusion stérique : L'étude par chromatographie d'exclusion stérique des eaux (Figure 6-12) montre une distribution massique comprise, en moyenne, entre 100 et 4500 Da avec une prédominance des composés de 500 à 2000 Da. Pour les 3 terres étudiées, les gammes de masse sont proches, mais les profils différents. Deux massifs centrés sur 1600 Da et 530 Da sont clairement visibles, et plus particulièrement pour la terre d'Homécourt.

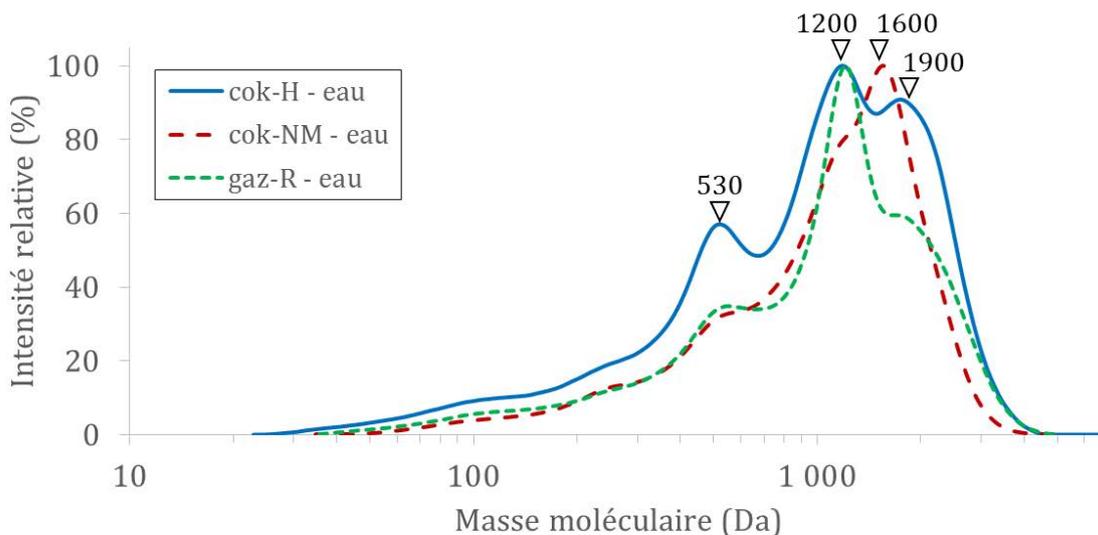


Figure 6-12 : Distributions en masses moléculaires obtenues par chromatographie d'exclusion stérique des MOD issues des extractions Soxhlet à l'eau des terres brutes cok-H, cok-NM et gaz-R.

Les concentrations en somme des 16 HAP mesurées dans l'eau sont de 47,6 µg/L, 22,9 µg/L et 47,3 µg/L pour les terres d'Homécourt, de Neuves-Maisons et de Rennes. En normalisant ces résultats par rapport à la masse de terre extraite, les concentrations sont de 0,48 µg/g, 0,23 µg/g et 0,47 µg/g respectivement (Figure 6-13). Les concentrations de chacun de ces composés hydrophobes restent inférieures à leurs limites de solubilité. Les distributions moléculaires sont voisines pour les trois terres. Le profil est centré sur les composés de 3-4 cycles avec une prédominance de l'anthracène. Ce point est particulier car l'anthracène est pourtant environ 30 fois moins soluble que le phénanthrène. Nous avons déjà remarqué sa présence dans les eaux de lysimètres (cf. Chapitre 3).

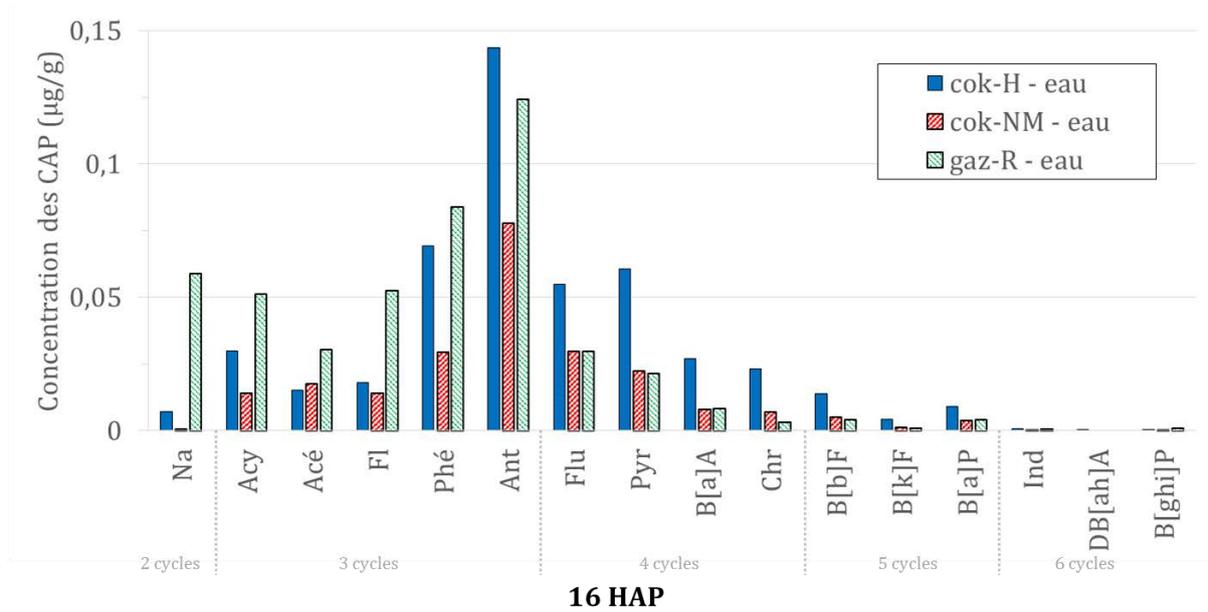


Figure 6-13 : Concentrations en HAP (en µg/g de terre sèche) dans les eaux issues des terres cok-H, cok-NM et gaz-R.

Les concentrations en composés aromatiques polycycliques oxygénés (CAP-O) et azotés (CAP-N) sont respectivement de 33,9 µg/L, 18,9 µg/L et 24,0 µg/L ; de 17,9 µg/L, 10,2 µg/L et 29,5 µg/L pour les terres cok-H, cok-NM et gaz-R. En normalisant ces résultats par rapport à la masse de terre extraite, les concentrations en CAP-O sont de 0,34 µg/g, 0,19 µg/g et 0,24 µg/g et en CAP-N de 0,18 µg/g, 0,10 µg/g et 0,30 µg/g pour les terres cok-H, cok-NM et gaz-R (Figure 6-14). Pour les 3 terres, la distribution et les concentrations sont proches. Le carbazole est le CAP polaire le plus abondant.

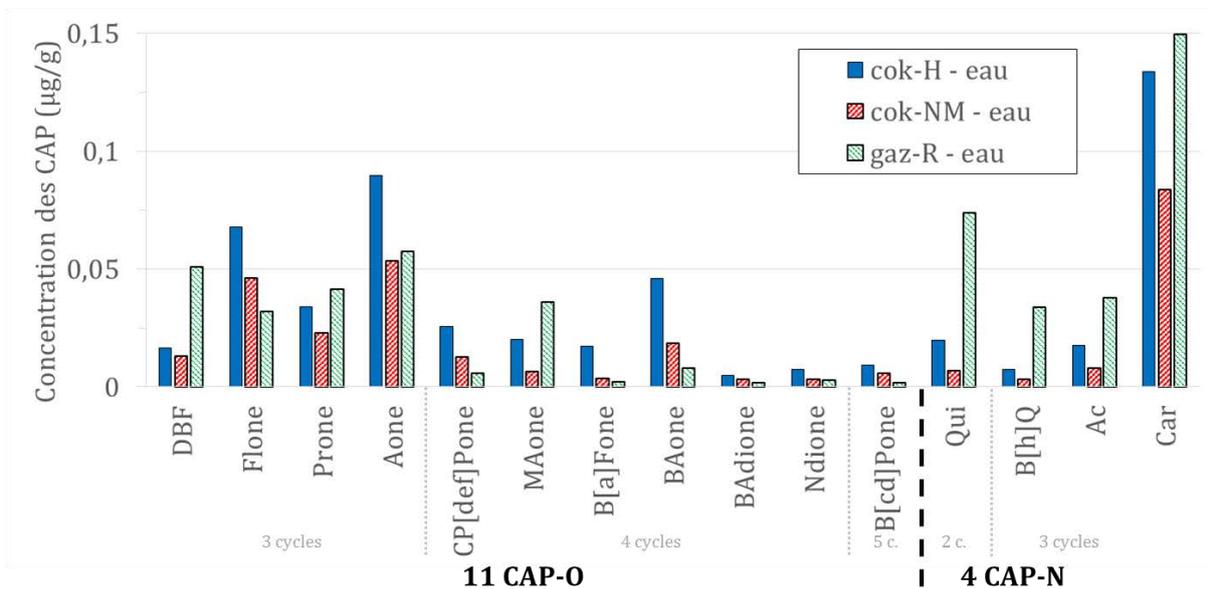


Figure 6-14 : Concentrations en CAP Oxygénés et Azotés (en µg/g de terre sèche) dans les eaux issues des terres cok-H, cok-NM et gaz-R.

Sur ces trois eaux issues de l'extraction Soxhlet des terres brutes, les concentrations en HAP, CAP-O et CAP-N mobilisables sont proches. La forte concentration en HAP, pour une eau, est due à la forte charge initiale des terres contaminées (de 1000 à 3000 µg/g). Les chromatogrammes obtenus sont très proches de ceux de l'eau après lixiviation de la terre extraite

au chloroforme. Une analyse qualitative a montré la prédominance des composés légers et la présence de composés oxygénés comme des alcools, des cétones et des esters tels que l'indole et l'indanone.

1.3 Discussion

1.3.1 Estimation des stocks en contaminants de la terre

L'extraction d'une terre polluée au solvant organique permet de solubiliser une proportion très importante de la matière organique des terres (28,5%, 38,3% et 41,8% du COT pour les terres cok-H, cok-NM et gaz-R respectivement). De telles proportions sont caractéristiques de terres polluées par les hydrocarbures (Biache 2010; Kèlomé *et al.* 2012) et différentes des terres non contaminées comme des sols naturels pour lesquels ces pourcentages sont de l'ordre de 1% (Kèlomé *et al.* 2012). Outre ces pourcentages élevés, les teneurs sont également très fortes (plus de 10 mg/g de terre).

Le dosage des 31 CAP montrent qu'ils représentent une part importante de la MOE (entre 11, 6 et 9% pour cok-H, cok-NM et gaz-R respectivement). Dans le cas de l'extraction à l'eau des terres brutes, les CAP représentent une part très faible de la MOD avec 0,04% pour cok-H, 0,02% pour cok-NM et 0,5% pour gaz-R. La comparaison des concentrations de ces composés extractibles au solvant et à l'eau montre que le solvant solubilise 2000 à 6000 fois plus de HAP et 400 à 1500 fois plus de CAP-O et N que l'eau, ce qui est cohérent avec le caractère hydrophobe des CAP.

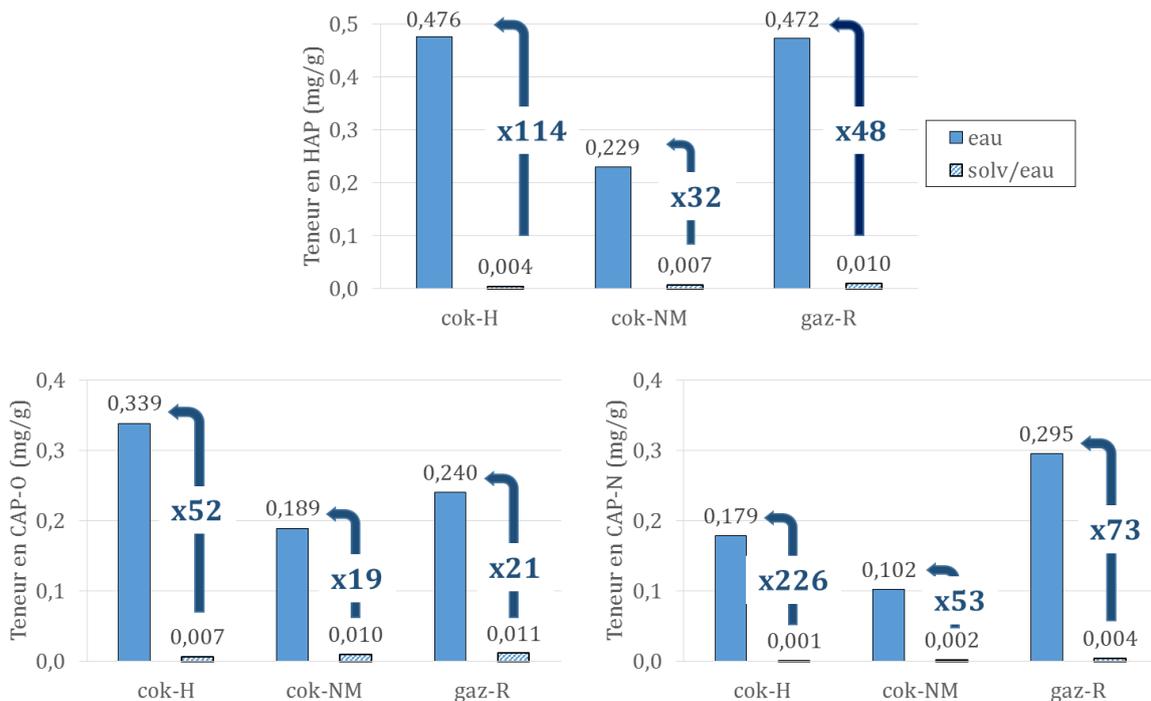


Figure 6-15 : Teneurs en CAP en mg/g de terre sèche mesurées dans les eaux issues des terres cok-H, cok-NM et gaz-R brutes (barre pleine) et des terres préalablement extraites au chloroforme (barre hachurée).

Les eaux issues des terres préalablement extraites au solvant contiennent entre 30 à 100 fois moins de HAP et 25 à 70 fois moins de CAP-O et N que l'eau obtenue à partir de l'extraction de la terre brute. Ainsi, les CAP ne représentent plus que 0,002% du COD pour cok-H, 0,006% pour cok-NM et 0,02% pour gaz-R. Cette extraction à l'eau de la terre préalablement extraite au solvant permet donc de confirmer que les CAP ont bien été préalablement extraits par le solvant (Figure 6-15). Ainsi, **la teneur en CAP dans le solvant organique permet bien d'évaluer le stock initial en CAP susceptible d'être mobilisé par l'eau.**

1.3.2 MOD issues des terres brutes vs. des terres préalablement extraites au solvant

La comparaison des teneurs en MOD dans les eaux issues des terres brutes ou préalablement extraites au solvant montre que, conformément à l'observation faite pour les CAP, il y a moins de MOD dans l'eau obtenue à partir du sol préalablement extrait au solvant organique. Cependant, la différence est moindre en comparaison aux CAP (Figure 6-16). En effet, 2 à 7 fois moins de COD est quantifié dans l'eau obtenue à partir de la terre préalablement extraite par rapport à l'eau obtenue à partir de la terre brute. Ainsi, même si la matière organique initiale des terres étudiées est héritée principalement de produits fossiles (charbon) et/ou industriels (goudron de houille) fortement hydrophobes, après l'extraction au solvant organique **il reste de la MOD en quantité non négligeable**. Cela suggère que ces terres, qui ont été prélevées sur le terrain, ont d'ores et déjà subi pendant des décennies les effets de l'atténuation naturelle conduisant probablement à la transformation (cf. Chapitre 5) d'une fraction de la matière hydrophobe en produits hydrophiles (cf. Chapitre 4). Ainsi, même si l'extraction organique des sols reste adaptée pour évaluer le réservoir en CAP qu'ils représentent, elle ne permet pas de prendre en compte cette nouvelle fraction de matière organique hydrophile.

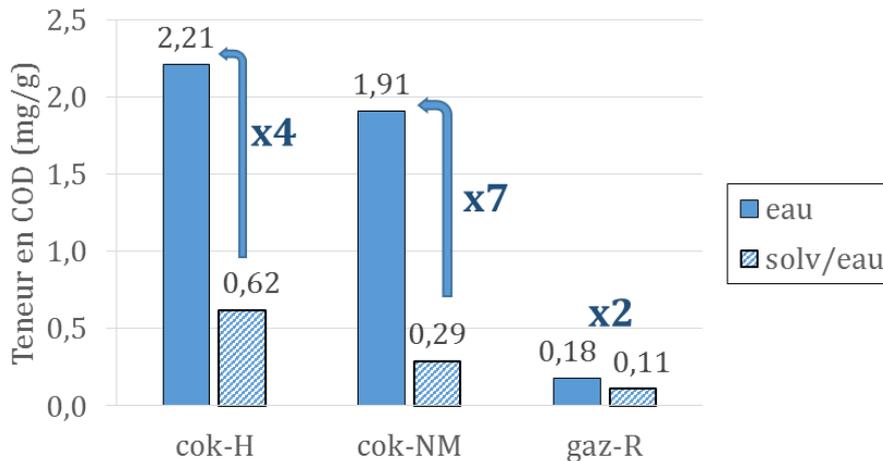


Figure 6-16 : Teneurs en COD en mgC/g de terre sèche mesurées dans les eaux issues des terres cok-H, cok-NM et gaz-R brutes (barre pleine) et des terres préalablement extraites au chloroforme (barre hachurée).

Contrairement au cas de la MOE, les CAP représentent une part négligeable de la MOD. Cette quantité de CAP est encore plus faible dans les eaux issues des terres préalablement extraites au chloroforme. En terme de distribution, dans la MOE, 70 à 85% des CAP extraits correspondent à des HAP tandis que les CAP polaires sont minoritaires (15 à 30% de la MOE). Dans le cas de la MOD, la tendance s'inverse avec une prédominance des CAP-O et N de l'ordre de 53% pour l'extraction de la terre brute et 65% pour celle de la terre préalablement extraite au chloroforme (Figure 6-17).

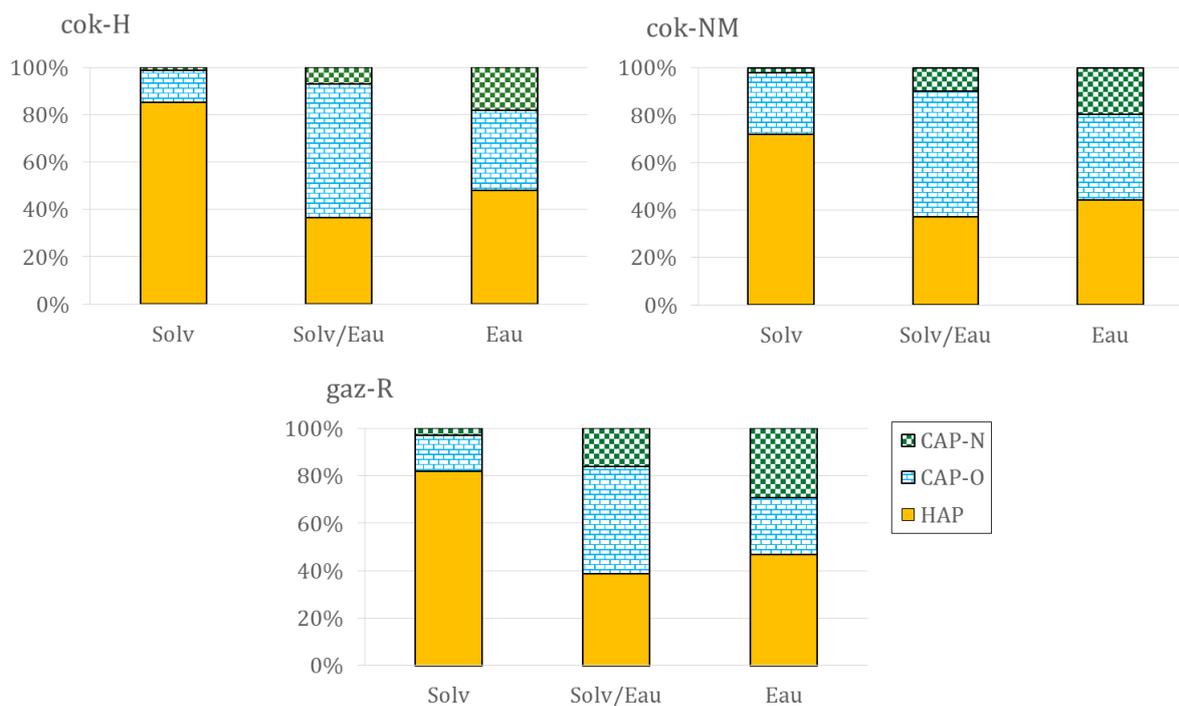


Figure 6-17 : Distributions des CAP mesurées dans les fractions obtenues selon différentes modalités d'extraction des terres cok-H, cok-NM et gaz-R : MOE des terres extraites au chloroforme (Solv), MOD des terres préalablement extraites au chloroforme (Solv/Eau), MOD des terres brutes (Eau).

Cette lixiviation préférentielle des composés plutôt polaires est appuyée par les résultats obtenus en chromatographie d'exclusion stérique. Le chloroforme permet d'extraire des molécules pouvant atteindre des masses importantes (jusqu'à 8000 Da) mais la prédominance va aux composés de petites masses de l'ordre de 150-200 Da. L'eau permet, quant à elle, l'extraction de molécules allant jusque 2000 Da avec une nette prédominance des molécules autour de 1500 Da. Ceci tend à confirmer que l'eau permet d'extraire des molécules polaires et potentiellement chargées qui tendraient à s'organiser en macromolécules (phénomènes de charges et de liaisons H) dans l'eau (cf. Chapitre 4) (Conte and Piccolo 1999; Piccolo and Conte 1999).

Les signatures spectroscopiques des MOD sont voisines pour les trois terres. Seule la MOD de gaz-R montre une contribution spectrale supplémentaire. Les SFS des eaux issues des terres de cokeries (cok-H et cok-NM) préalablement extraites au solvant ou non sont très proches. Cela suggère que la pré-extraction au solvant des deux terres n'a pas impacté de façon significative le degré de condensation des produits mobilisés. L'intensité du domaine D2 est prédominant par rapport au domaine D1 (Tableau 6-1). Ce type de profil spectral a déjà été décrit lors des expérimentations de vieillissement du goudron de houille (Chapitre 5). Ces expérimentations ont montré que lors du vieillissement du goudron de houille la contribution du domaine D1 (alors appelée F) diminuait au profit du domaine D2 (appelée O). Cela suggère que les SFS des eaux issues des terres de cokeries présentent un caractère condensé très prononcé.

Chapitre 6 : Evolution de la MOD au cours d'extractions successives

Tableau 6-1 : Valeurs des aires (en pourcentage de l'aire totale) des trois domaines D1, D2, D3 des spectres de fluorescence synchrone des eaux issues des terres cok-H, cok-NM et gaz-R, préalablement extraites au chloroforme (solv/eau) ou non (eau).

	cok-H		cok-NM		gaz-R	
	eau	solv/eau	eau	solv/eau	eau	solv/eau
D1	41%	39%	41%	38%	63%	42%
D2	55%	55%	55%	57%	35%	53%
D3	4%	6%	4%	5%	2%	5%
D2/D1	1,34	1,40	1,32	1,48	0,56	1,26

En revanche, pour la terre d'usine à gaz (gaz-R) les SFS sont clairement différents pour les deux eaux (issues de la terre brute ou préalablement extraite au chloroforme). L'eau issue de la terre brute montre un domaine D1 prédominant (rapport D2/D1 = 0,56), alors qu'après extraction au chloroforme, le domaine D2 devient majeur (rapport D2/D1 = 1,26). Il semble donc que pour la terre gaz-R, l'étape d'extraction au solvant ait un impact majeur sur le degré de condensation des produits mobilisés. Plusieurs études réalisées au laboratoire (Andriatsihoarana 2013; Boulangé 2013; Ouali 2013) ont montré que la pollution de cette terre était très disponible par comparaison à celle des terres de cokeries lors de remédiation chimique (oxydation) ou biologique. De ce fait, l'extraction au solvant entraîne un retrait de cette MO disponible, contribuant au domaine D1, et la mise en avant d'une MO plus condensée, contribuant au domaine D2. Ainsi, supprimer une MO non disponible de la terre par extraction au solvant n'induit pas de différence notable sur la signature de la MOD, tandis qu'éliminer une MO disponible (et donc pour une part mobilisable par l'eau) induit une différence de signature. Il en ressort que la MO disponible en lien avec la pollution hydrophobe (soluble dans le chloroforme) est caractérisée par des degrés de condensation faibles.

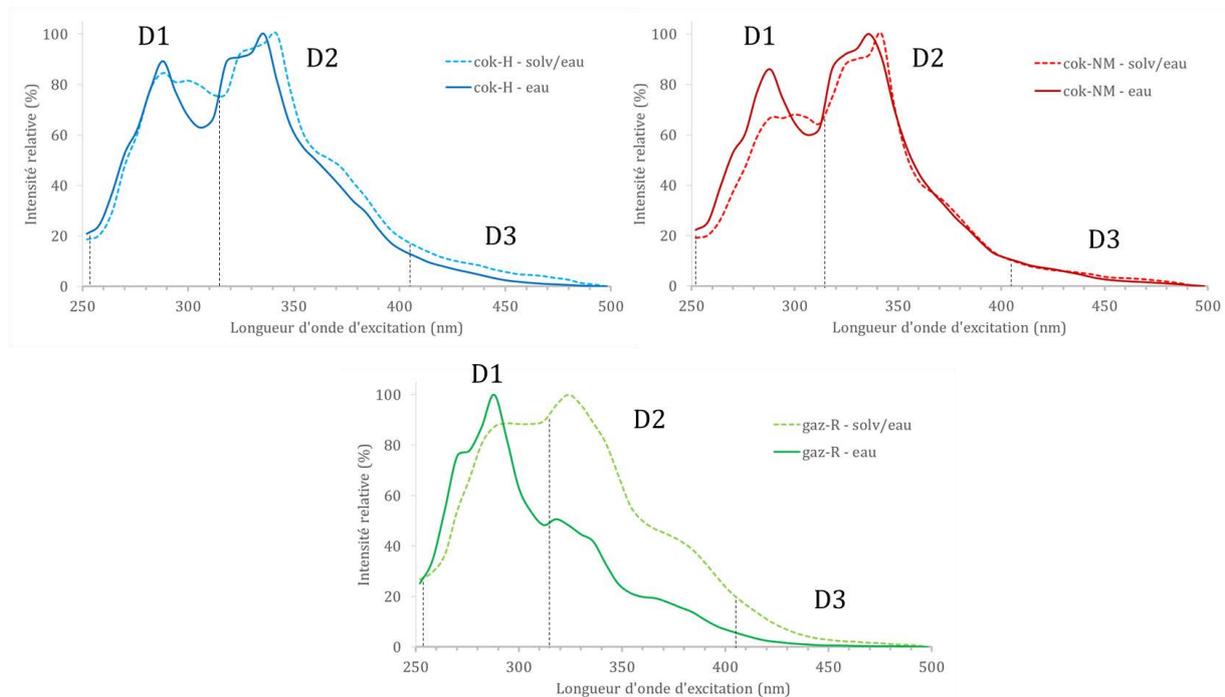


Figure 6-18 : Spectres de Fluorescence Synchrone ($\Delta\lambda = 54$ nm) obtenus à partir des MEE des extraits aqueux des terres brutes (trait plein) et préalablement extraites au chloroforme (trait en pointillés) pour cok-H, cok-NM et gaz-R.

Dans cette première partie, nous avons vu que la teneur en carbone organique dissous (COD) est très faible devant la quantité de matière organique extractible au solvant organique

(MOE). De même les concentrations en CAP qui se solubilisent dans l'eau (<0,3% du COD) sont infimes comparées à celles solubilisées dans le solvant organique (entre 4 et 10% de la MOE) avec un enrichissement relatif en CAP polaires.

De plus, les analyses ont montré des différences majeures entre les fractions solubilisées dans le solvant (composés hydrophobes, large gamme en masses moléculaires) et celles solubilisées dans l'eau (composés polaires, fraction condensée de masse moléculaire apparente de 1000-3000 Da). En particulier, la distribution en CAP varie d'une fraction à l'autre (Eau et Solv).

Enfin, l'évaluation du « potentiel polluant » a mis en avant une parfaite représentativité de l'extraction au solvant organique pour doser les CAP dans un sol, mais montre qu'elle ne permet pas une bonne estimation de la MO hydrophile susceptible d'être solubilisée dans les eaux.

2 Extractions successives

Le « potentiel polluant » estimé dans la partie 1 suggère une distinction nette entre les CAP et la MO plus hydrophile. Il est donc nécessaire de mieux comprendre leurs évolutions au cours de la l'atténuation naturelle pour estimer les liens entre ces deux fractions. En particulier, il est essentiel d'évaluer l'impact de la lixiviation (composante de l'atténuation naturelle) sur la nature de ces deux fractions qui, diffèrent par leur hydrophobicité. Pour cela, des extractions successives par Soxhlet ont été réalisées, permettant d'observer sur le long terme ces évolutions.

2.1 Protocole expérimental

Les trois terres étudiées dans le paragraphe 1 ont été utilisées dans le cadre de ces expériences d'extractions successives : les terres d'anciennes cokeries de Neuves-Maisons (cok-NM) et d'Homécourt (cok-H), ainsi que la terre de l'ancienne usine à gaz de Rennes (gaz-R – cf. Chapitre 2 §1.2.1). 60 g sont introduits dans les filtres en cellulose puis placés dans les extracteurs Soxhlet. 450 mL de solution légèrement saline (0,001 M de CaCl_2 dans de l'eau ultrapure) sont utilisés pour l'extraction aqueuse, afin de limiter la formation de colloïdes (NF ISO 18772). La température d'extraction est réglée à 100°C afin que l'eau s'évapore, puis condense pour atteindre la cellule d'extraction.

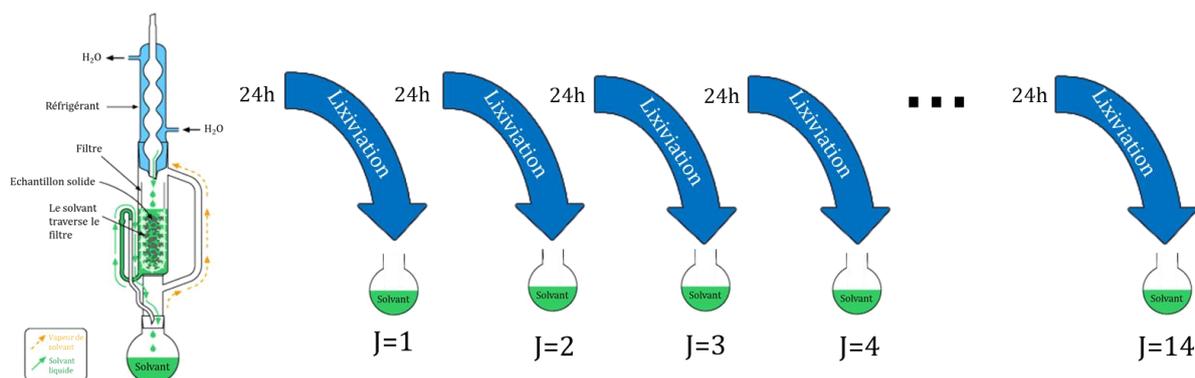


Figure 6-19 : Protocole expérimental des extractions successives, avec renouvellement de la solution d'extraction quotidiennement.

Les extractions successives ont été réalisées pendant 15 jours, avec un renouvellement quotidien de la solution d'extraction. En effet, toutes les 24 heures, la solution présente dans le ballon récepteur et contenant la MOD mobilisée est remplacée par une nouvelle solution saline (Figure 6-19). La solution collectée est filtrée sur des filtres de grade MGF. Elle est ensuite diluée à 600 mL pour atteindre le rapport terre/solvant de 1/10 comparable à celui suggéré dans la norme française NF ISO 18772. 500 mL de la solution sont extraits par SPE sur des cartouches Oasis HLB (Waters) puis analysés par CPG/SM afin de doser les CAP. Les 100 mL restant sont utilisés afin de réaliser des analyses globales (quantification du COD, du pH, de la salinité), spectrométriques (fluorimétrie) et moléculaires (CES).

2.2 Résultats

2.2.1 Caractéristiques globales

2.2.1.1 Evolution du pH

Au cours des 15 jours d'extractions successives, les valeurs de pH des solutions extraites des terres présentent des évolutions contrastées. Le pH des solutions issues de la terre cok-H est relativement stable (très faible tendance à augmenter) autour de $9,54 \pm 0,08$ (Figure 6-20 et Tableau 6-2). Les solutions provenant de l'extraction de la terre gaz-R montre également des valeurs de pH relativement stables (très faible tendance à diminuer) en moyenne égale à $8,85 \pm 0,01$ (Figure 6-20 et Tableau 6-2). Seules les solutions issues de l'extraction de la terre cok-NM montrent une très nette augmentation de pH de 8,1 à 8,9 (Figure 6-20 et Tableau 6-2).

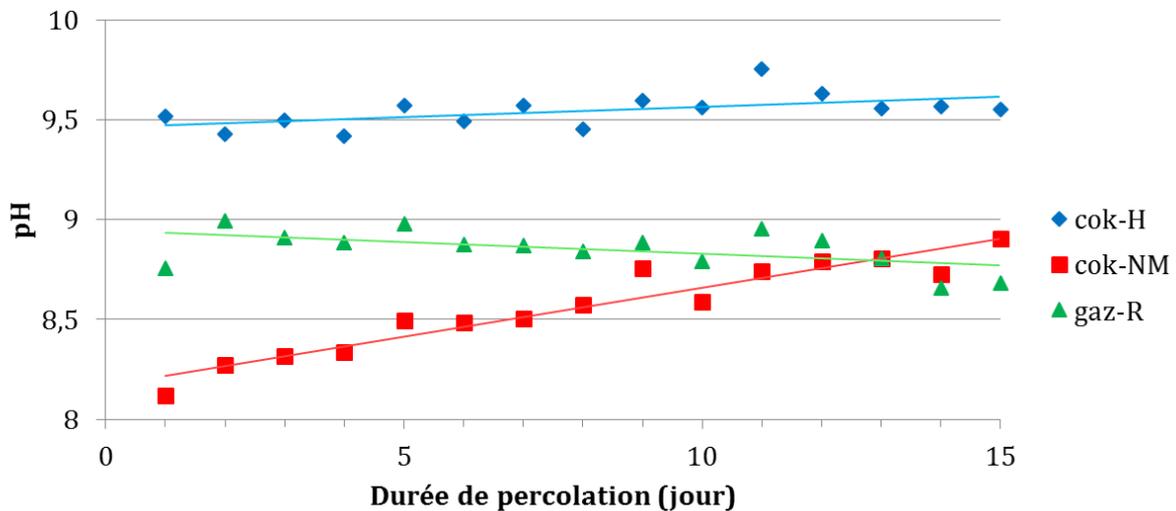


Figure 6-20 : Evolution du pH dans les eaux d'extraction au Soxhlet pendant 15 jours, renouvelées tous les jours, des terres cok-H (cokerie d'Homécourt), cok-NM (cokerie de Neuves-Maisons) et gaz-R (usine à gaz de Rennes).

2.2.1.2 Evolution de la teneur en sels

Pour les eaux issues des extractions successives des terres cok-H et cok-NM, les cations (Na^+ et K^+) ont été dosés quotidiennement et les anions (NO_3^- et SO_4^{2-}) tous les 2 ou 3 jours. En revanche, suite à un problème de préservation des échantillons entraînant leur altération, la mesure des concentrations en anions n'a pas été réalisée pour l'expérience ciblant les terres gaz-R. Les cations ont néanmoins été quantifiés.

Pour toutes les solutions, les teneurs en ions mesurées par chromatographie ionique (anions) et ICP-OES (cations) diminuent durant les premiers jours de percolations pour atteindre une valeur de seuil au-delà de laquelle elle se stabilise (Figure 6-21).

Ainsi, la teneur en ions sulfates décroît de 217 à 32 $\mu\text{g/g}$ au cours des 4 premiers jours, puis diminue jusqu'à 10 $\mu\text{g/g}$ au bout de 11 jours (Figure 6-21 - Tableau 6-2) pour la terre cok-H. Une décroissance similaire des sulfates est observée pour la terre cok-NM : la teneur en sulfate décroît de 3900 à 1573 μg .

Tout comme celles des sulfates, les teneurs des nitrates diminuent (Figure 6-21 - Tableau 6-2) avec une cinétique voisine (importante au début des extractions successives, puis plus faible jusqu'à une stabilisation).

Les teneurs des ions sodium et potassium décroissent au cours des extractions successives, plus rapidement dans les 3 premiers jours d'expérimentation (Figure 6-21 - Tableau 6-2), puis plus lentement ensuite jusqu'à une valeur finale au bout de 15 jours pour les trois terres cok-H, cok-NM et gaz-R.

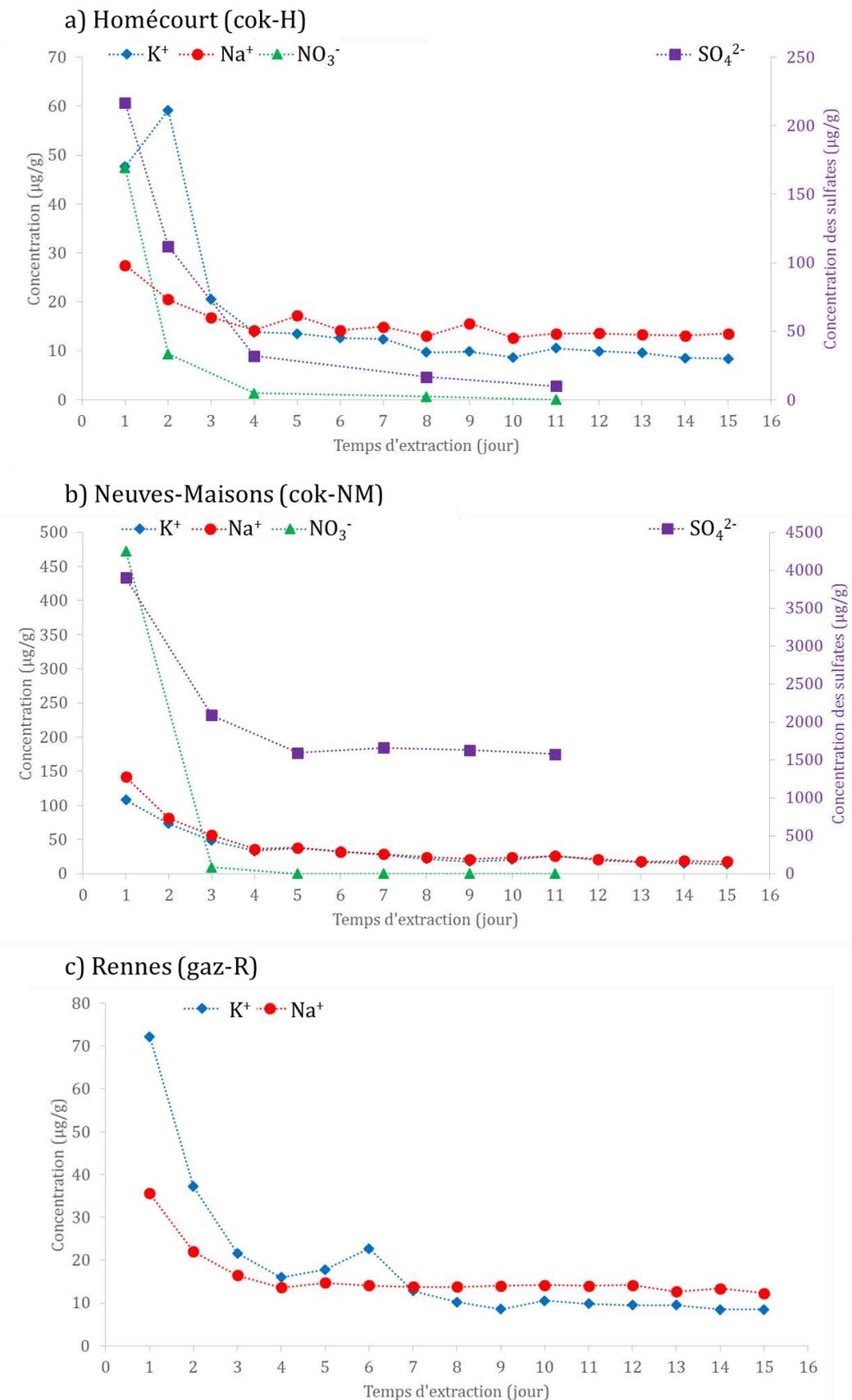


Figure 6-21 : Evolution de la teneur en ions (anions et cations) des eaux d'extraction par Soxhlet pendant 15 jours, renouvelées tous les jours, des terres (a) cok-H (cokerie d'Homécourt), (b) cok-NM (cokerie de Neuves-Maisons) et (c) gaz-R (usine à gaz de Rennes).

2.2.1.3 Evolution de la teneur en carbone organique dissous

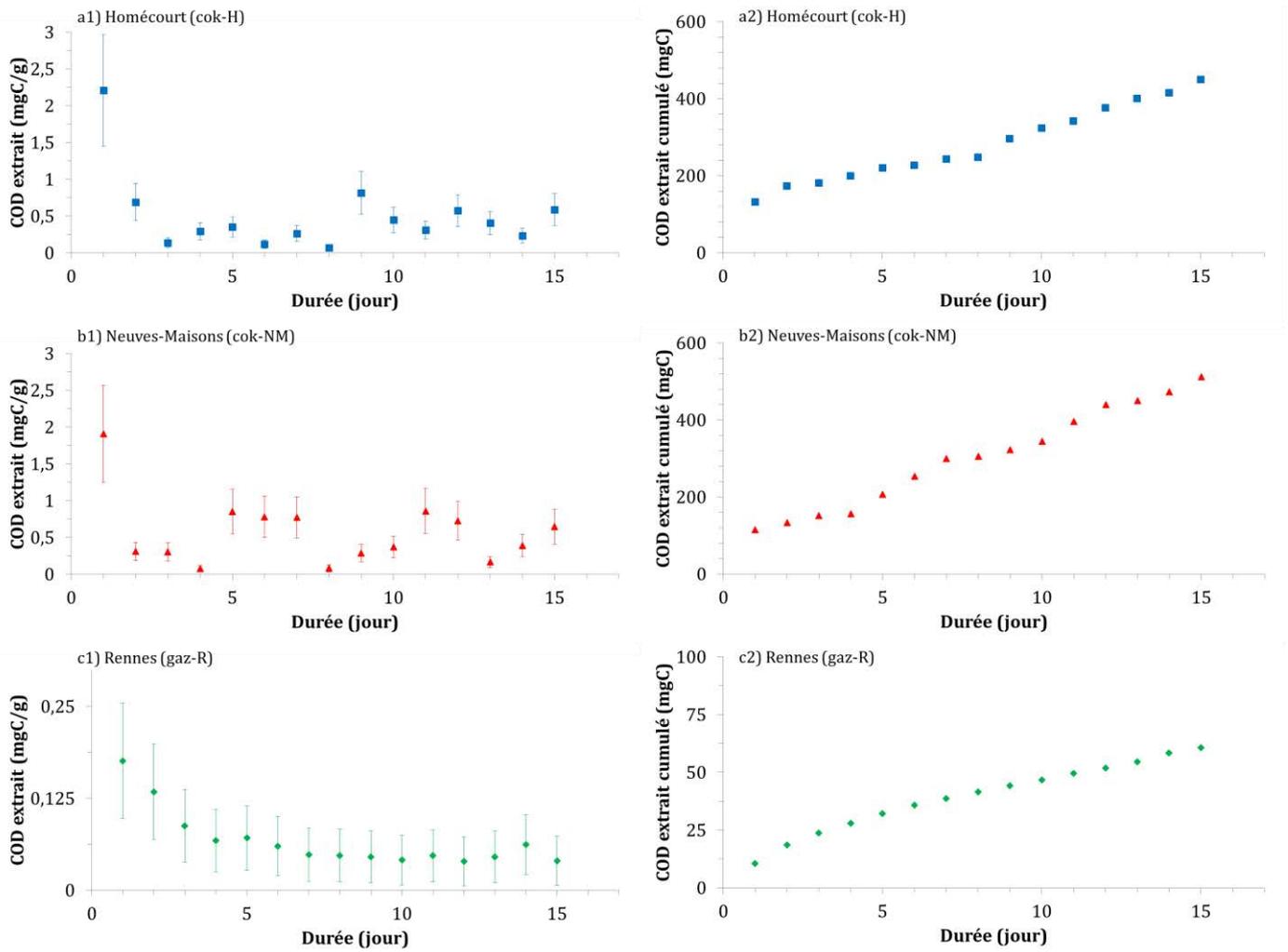
En parallèle des mesures du pH et de la teneur en ions, la concentration en carbone organique dissous a été mesurée quotidiennement.

La terre cok-H présente la teneur initiale en COD la plus forte (2,21 mgC/g), suivie de cok-NM (1,91 mgC/g) et enfin gaz-R (0,18 mgC/g). Pour toutes les terres, une diminution très forte de la teneur en COD est observée pour la deuxième extraction : une diminution de 84%, 69% et 28% pour les terres cok-NM, cok-H et gaz-R.

Ensuite, à partir de la deuxième extraction, les valeurs de COD, compte tenu de leur variabilité, ne montrent pas de tendance particulière pour les terres de cokerie. Seule la terre gaz-R montre une diminution régulière de COD (perte de 69% du COD entre le 2^{ème} et le dernier jour d'extraction).

L'évolution des teneurs en COD cumulées (

Figure 6-22) montre pour les trois terres une augmentation continue et linéaire de la quantité



mobilisée.

Figure 6-22 : Evolution de la teneur en carbone organique dissous (COD) mesurée quotidiennement dans les eaux d'extraction par Soxhlet pendant 15 jours renouvelées tous les jours pour les terres (a) cok-H (cokerie d'Homécourt), (b) cok-NM (cokerie de Neuves-Maisons) et (c) gaz-R (usine à gaz de Rennes). Valeurs mesurées (1) et cumulées (2).

Chapitre 6 : Evolution de la MOD au cours d'extractions successives

Tableau 6-2 : Tableau récapitulatif des mesures des paramètres globaux (salinité, pH, COD) au cours des extractions successives des 3 terres étudiées (cok-H, cok-NM, gaz-R).

	cok-H							cok-NM							gaz-R			
	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ²⁺	K ⁺	pH	COD	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ²⁺	K ⁺	pH	COD	Na ²⁺	K ⁺	pH	COD
	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	-	mg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	-	mg/g	µg/g	µg/g	-	mg/g
J1	217	47,3	16,7	28	48	9,52	2,21	3900	473	21,3	142	108	8,12	1,91	35,6	72,2	8,76	0,18
J2	112	9,3	1,3	21	59	9,43	0,69				81,1	73,2	8,27	0,31	22	37,2	8,99	0,13
J3				17	21	9,50	0,14	2087	9,3	10,0	56,5	48,5	8,32	0,31	16,5	21,6	8,91	0,09
J4	32,0	1,3	0,7	14	14	9,42	0,29				36,3	33	8,34	0,08	13,6	16	8,89	0,07
J5				17	14	9,57	0,35	1593	0	10,7	38,2	37,1	8,50	0,85	14,7	17,8	8,98	0,07
J6				14	13	9,49	0,12				32,1	32,7	8,49	0,78	14,1	22,7	8,88	0,06
J7				15	12	9,57	0,26	1660	0	8,7	28,5	27,6	8,51	0,77	13,8	12,8	8,87	0,05
J8	16,7	0,7	0,7	13	10	9,45	0,07				24,4	21,8	8,57	0,08	13,8	10,2	8,84	0,05
J9				16	10	9,59	0,81	1627	0	2,7	21,3	17,6	8,76	0,29	14	8,55	8,89	0,05
J10				13	9	9,56	0,45				23,7	20,6	8,59	0,37	14,2	10,5	8,79	0,04
J11	10,0	0	0	14	11	9,75	0,31	1573	0	8,7	25,6	26,9	8,74	0,86	14	9,83	8,95	0,05
J12				14	10	9,63	0,58				21,2	19,8	8,79	0,73	14,2	9,51	8,89	0,04
J13				13	10	9,56	0,41				17,9	16,5	8,80	0,17	12,7	9,51	8,80	0,05
J14				13	9	9,57	0,23				19	15,1	8,73	0,39	13,4	8,51	8,66	0,06
J15				14	8	9,55	0,59				17,8	13,7	8,90	0,65	12,3	8,52	8,68	0,04

2.2.2 Mesures spectroscopiques

Les eaux issues des extractions successives pour les trois terres ont été analysées par spectrofluorimétrie. Toutefois la fréquence de mesure diffère suivant la terre considérée :

- Terre cok-H : analyse des eaux des jours n°1, 3, 8 et 12 ;
- Terre cok-NM : analyse des eaux des jours n°1, 3, 5, 7 9 et 11 ;
- Terre gaz-R : analyses des eaux des jours n°1 et 14.

La totalité des représentations des matrices d'excitation-émission (MEE) est fournie en annexe n°5 tandis que sont uniquement présentées dans ce chapitre les MEE des jours 1 et des temps les plus longs (Figure 6-23).

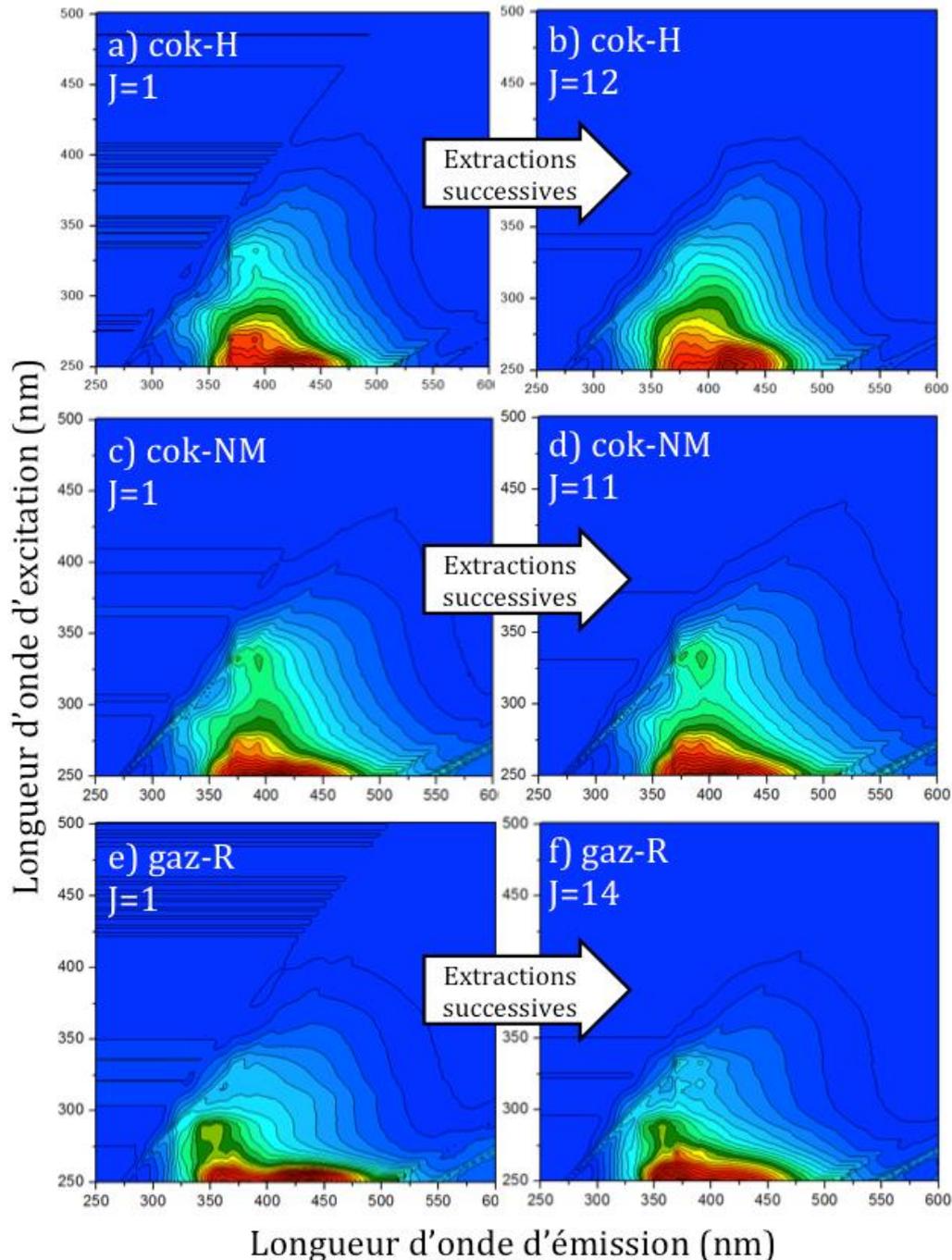


Figure 6-23 : Matrices d'excitation-émission (MEE) des eaux d'extraction par Soxhlet renouvelées tous les jours au début (a, c, e) et à la fin (b, d, f) de l'expérience pour les terres cok-H (cokerie d'Homécourt), cok-NM (cokerie de Neuves-Maisons) et gaz-R (usine à gaz de Rennes) respectivement.

La description des MEE des eaux obtenues le jour 1 a déjà été faite dans la première partie de ce chapitre. Les MEE (Figure 6-23) des eaux issues des trois terres sont très proches avec un massif dominant aux faibles longueurs d'onde d'excitation, dans la région $\{250 < \lambda_{Ex} < 300 \text{ nm} ; 350 < \lambda_{Em} < 475 \text{ nm}\}$. La terre de Rennes se démarque toutefois par un épaulement dans la région $\{280 < \lambda_{Ex} < 300 \text{ nm} ; 340 < \lambda_{Em} < 375 \text{ nm}\}$ et un massif qui s'étend un peu plus vers les grandes longueurs d'onde d'émission, jusque 500 nm. Pour les durées les plus longues, les MEE restent très voisines (Figure 6-23). Pour exploiter au mieux ces MEE, nous avons combiné l'exploitation des spectres de fluorescence synchrone et l'exploitation des matrices par traitement PARAFAC.

2.2.2.1 Spectres de fluorescence synchrone (SFS)

Les spectres de fluorescence synchrone (SFS), tracés à partir des différentes MEE obtenues au cours des extractions successives, ont été divisés en 3 domaines notés D1, D2 et D3, pour faciliter leur interprétation (Figure 6-24).

Les SFS des eaux montrent systématiquement une diminution relative de l'intensité du domaine D1 par rapport au domaine D2 quelle que soit la terre considérée.

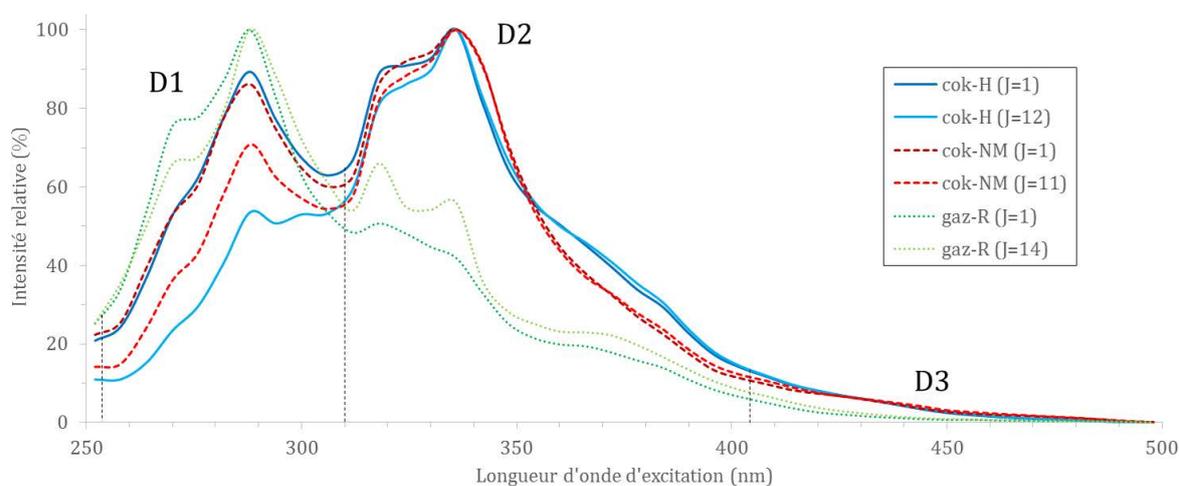


Figure 6-24 : Spectres de fluorescence synchrone des eaux de cok-H, cok-NM et gaz-R en début et fin des extractions successives.

L'intensité relative des deux bandes D1, D2 et D3 a été mesurée et le rapport de ces valeurs d'aires (rapport D2/D1) calculé pour chaque temps et chaque terre (Tableau 6-3). Pour les eaux de cok-H, les valeurs de ce rapport D2/D1 vaut 1,34 en début d'expérience, et 2,10 à la fin. Pour les extraits de cok-NM, il passe de 1,32 à 1,64 au cours des extractions successives. Pour les extraits de gaz-R, il évolue de 0,56 à 0,68. Ces augmentations de rapport suggèrent un accroissement de la proportion relative des composés organiques condensés au cours du lessivage.

Tableau 6-3 : Valeurs des aires (en pourcentage de la somme totale) des domaines D1, D2 et D3 ainsi que le rapport D2/D1 au cours des extractions successives des 3 terres étudiées (cok-H, cok-NM, gaz-R).

	cok-H				cok-NM						gaz-R	
	j=1	j=3	j=8	j=12	j=1	j=3	j=5	j=7	j=9	j=11	j=1	j=14
D1	41%	37%	32%	31%	41%	40%	39%	37%	36%	36%	63%	58%
D2	55%	59%	64%	65%	55%	56%	57%	58%	59%	59%	35%	39%
D3	4%	4%	5%	5%	4%	4%	4%	4%	5%	5%	2%	2%
D2/D1	1,34	1,58	2,01	2,11	1,32	1,39	1,48	1,56	1,64	1,64	0,56	0,68

2.2.2.2 Traitement des MEE par PARAFAC

L'ensemble des différentes MEE issues des extractions successives des terres cok-H et cok-NM a fait l'objet d'un traitement PARAFAC (cf. Chapitre 2). Ce traitement n'a pas pu être appliqué pour les eaux issues de la terre d'usine à gaz (gaz-R) car le nombre de matrices d'excitation-émission n'était pas suffisant.

L'intensité des 4 massifs (PAR1, PAR2, PAR3 et PAR4) a été ensuite traitée par analyse en composante principale (ACP).

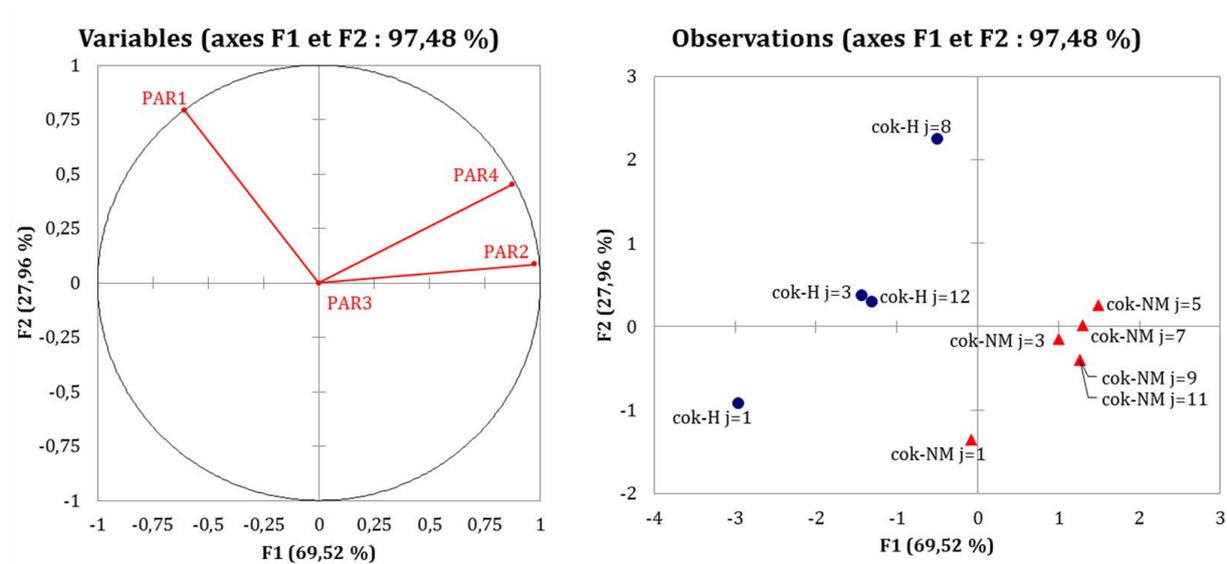


Figure 6-25 : Analyse en Composante Principale (ACP) de l'abondance des massifs PAR1, PAR2, PAR3 et PAR4 individualisés par traitement PARAFAC (cf. Chapitre 2) issus des MEE des eaux issues des extractions successives de cok-H, cok-NM et gaz-R, et normalisés au massif PAR3.

Ce traitement permet dans un premier temps de faire une distinction entre les eaux issues des terres de cok-H et cok-NM suivant l'axe F1 avec une contribution plus forte du massif PAR1 pour cok-H et de PAR2 et PAR4 pour cok-NM.

Pour une même terre, les eaux de la première extraction se distinguent clairement des autres eaux. Ensuite, les eaux issues de la lixiviation de cok-NM présentent des signatures très voisines. Elles sont moins regroupées pour les eaux de la terre cok-H, avec une variation orientée suivant l'axe F2. On remarque toutefois que la variabilité pour les eaux de cok-H ne semble pas associée au temps d'analyse (excepté pour le temps 1).

2.2.3 Analyses moléculaires

2.2.3.1 Distribution moléculaire par chromatographie d'exclusion stérique

Les distributions en masses moléculaires des eaux cok-H, cok-NM et gaz-R au cours des extractions successives ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (Figure 6-26). La distribution de la MOD issue de cok-H se divise en 3 principaux massifs de 500, 1200 et 1900 Da. Celle de cok-NM est composée des massifs à 650, 1200, 1600 et 2200 Da. La MOD de l'extrait de gaz-R est répartie entre les massifs à 500, 1300 et 2100 Da. La gamme de masse d'un même échantillon (cok-H, cok-NM, ou gaz-R) au cours des extractions successives reste similaire. Néanmoins, l'intensité relative des différents massifs observés évolue au cours du temps. En effet, les extractions successives entraînent une diminution de l'intensité relative des composés de

faibles poids moléculaires et s'accompagne d'une augmentation du poids moléculaire des composés plus lourds. Ainsi, la masse moyenne moléculaire en poids (M_w) évolue au cours de l'expérimentation : elle augmente de 1170 à 1380 Da, 1190 à 1390 Da et 1220 à 1460 Da dans les eaux issues de cok-H, cok-NM et gaz-R, respectivement.

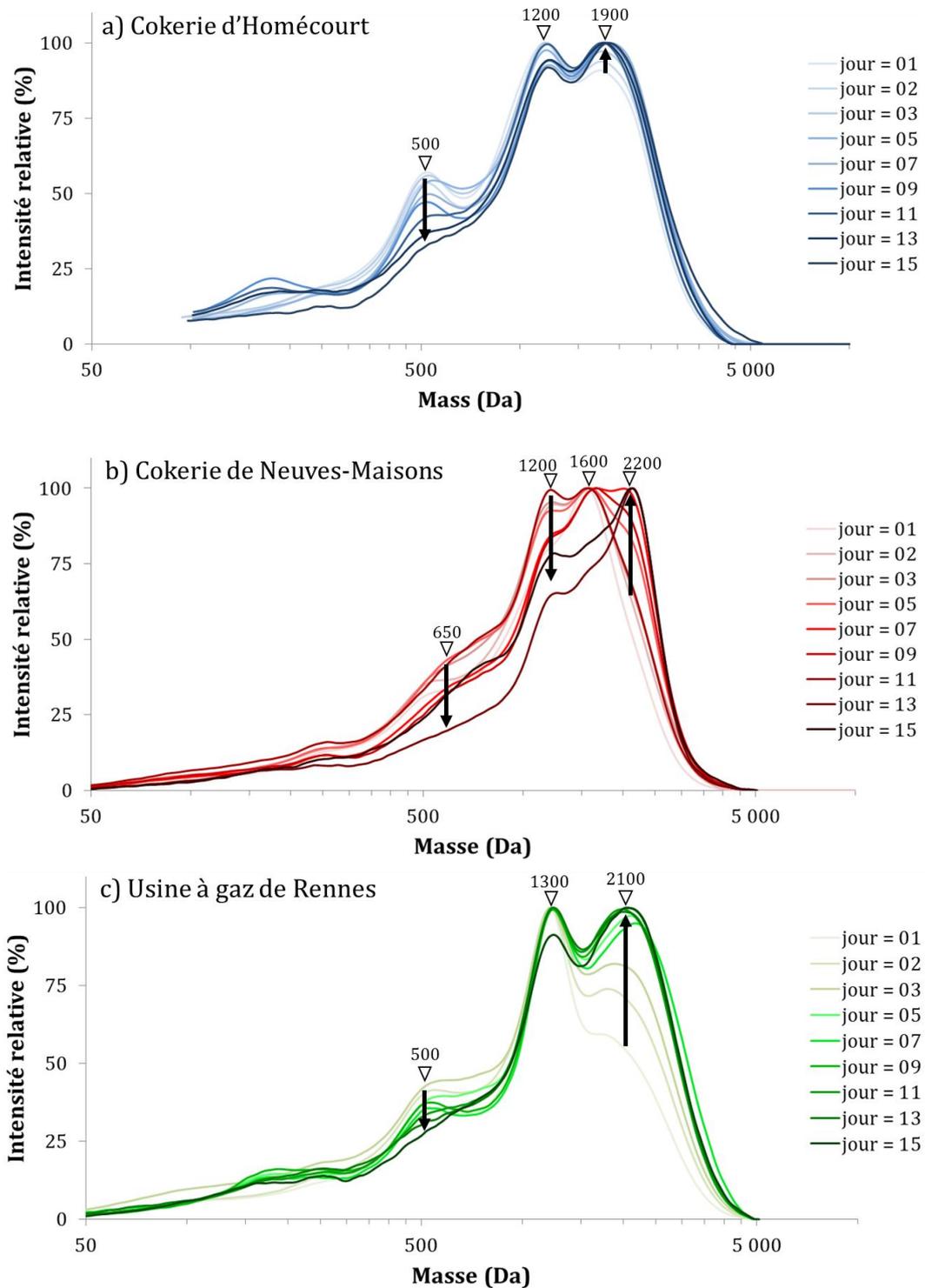


Figure 6-26 : Evolution de la distribution des masses moléculaires de la MOD des eaux issues des extractions successives des terres a) cok-H (cokerie de Homécourt), b) cok-NM (cokerie de Neuves-Maisons) et c) gaz-R (usine à gaz de Rennes).

2.2.3.2 Abondance et distribution des CAP mesurée par CPG/SM

Pour chaque eau collectée, le dosage des 16 HAP réglementaires ainsi que 11 CAP oxygénés et 4 CAP azotés a été réalisé (cf. Annexe 6). Les teneurs en CAP sont les plus élevées dans les premières eaux, pour les terres cok-H (0,99 µg/g) et gaz-R (1,01 µg/g) et plus limitées pour la terre cok-NM (0,52 µg/g)

Les extractions successives induisent une diminution de l'ensemble des teneurs en CAP (HAP, CAP-O, CAP-N) au cours du temps (Figure 6-27) sans distinction particulière entre les HAP et les CAP polaires. Cette diminution est plus marquée durant les 3 premiers jours et s'atténue après 9 puis 15 jours notamment pour cok-NM et gaz-R. La mesure des teneurs lors du 3^{ème} jour d'extraction de la terre de cok-H fait exception et est du même ordre de grandeur que le 1^{er} jour (Figure 6-27a).

Entre la première extraction et la dernière, la diminution de la teneur en CAP est de 64%, 84% et 69% pour les terres cok-H, cok-NM et gaz-R respectivement. Ces abattements sont très voisins suivant que l'on considère les 16 HAP (69%, 87% et 71%), les 11 CAP oxygénés (51%, 81% et 74%) ou les 4CAP azotés (75%, 77% et 63%) pour les terres cok-H, cok-NM et gaz-R respectivement.

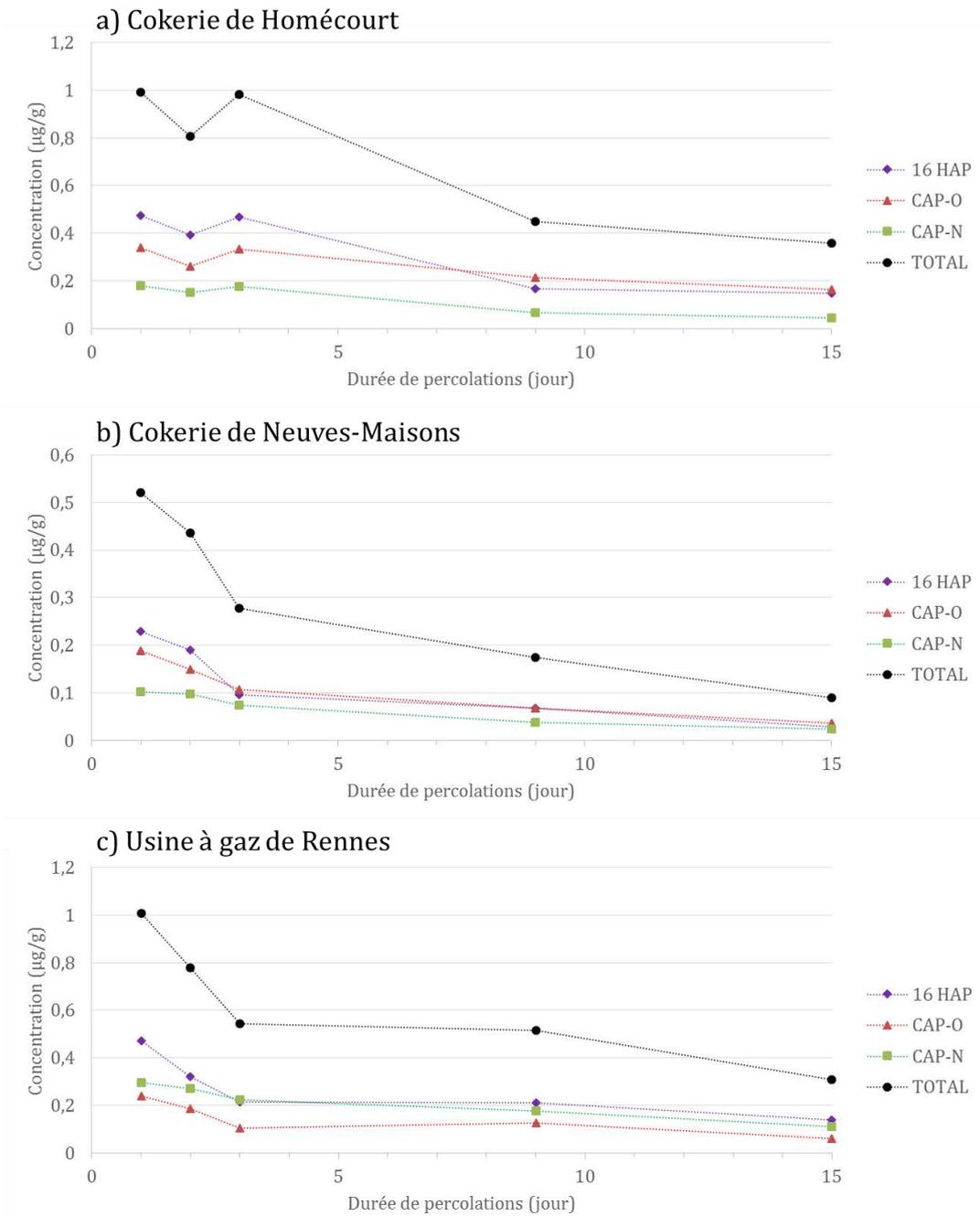


Figure 6-27 : Evolution des teneurs en HAP, CAP-O, CAP-N au cours des 15 jours d'extractions successives, dans les extraits de a) Homécourt, b) Neuves-Maisons, c) Rennes.

La distribution des 16 HAP et des 15 CAP polaires (Figure 6-28, Figure 6-29, Figure 6-30) évolue de façon marquée au cours des extractions successives pour les trois terres.

Pour les eaux issues de la première extraction, déjà discutées dans la première partie de ce chapitre, les distributions moléculaires des CAP sont voisines pour les trois terres. Le profil est centré sur les composés de 3-4 cycles avec une prédominance de l'anthracène et du carbazole.

Au cours des extractions, la distribution des CAP montre des évolutions différentes suivant la nature et le poids moléculaires des composés considérés :

CAP-N: Quelles que soient les terres considérées, l'abondance des 4 CAP azotés diminue progressivement (Figure 6-28, Figure 6-29, Figure 6-30).

HAP: Les teneurs en HAP pour les trois terres montrent une nette diminution des composés à trois cycles (notamment l'anthracène qui était un des HAP prédominants). Cette diminution des

teneurs est plus limitée pour les composés à 4 cycles et même augmente légèrement dans le cas de la terre gaz-R (Fluoranthène et Pyrène). Pour les HAP à 5 et 6 cycles, les concentrations restent stables voire augmentent légèrement.

CAP-O: L'évolution des teneurs en CAP oxygénés pour les trois terres permet de définir deux catégories : les CAP-O dont la concentration décroît au cours de la lixiviation et qui correspondent principalement aux CAP à 3 cycles et les CAP-O dont la teneur varie peu voire augmente légèrement au cours des extractions et regroupant les composés de 4 et 5 cycles.

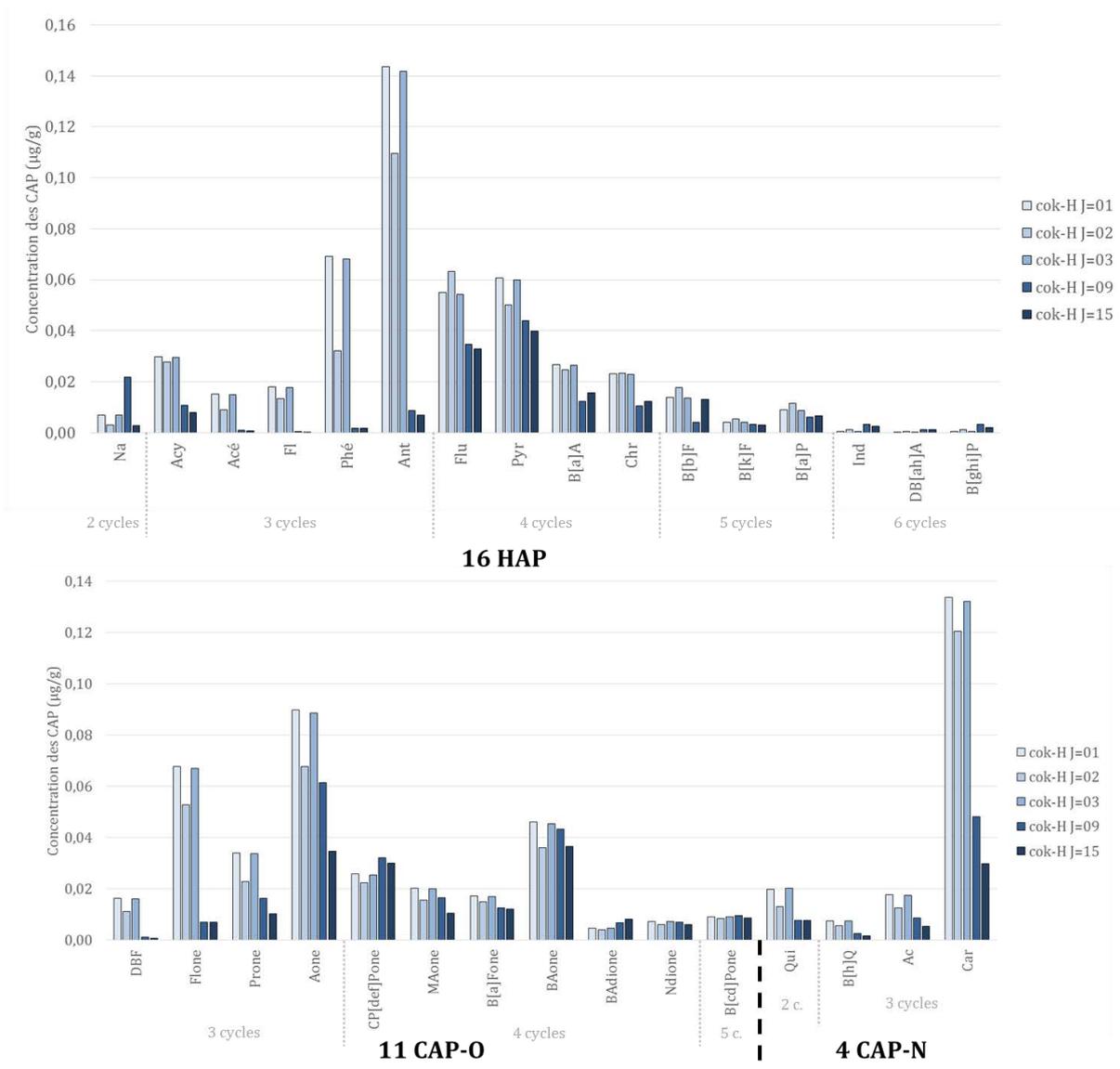


Figure 6-28 : Evolution de la concentration des 16 HAP et des 15 CAP polaires (11 CAP oxygénées et 4 CAP azotés) mesurée dans les eaux issues de la lixiviation successive de la terre cok-H (cokerie d'Homécourt).

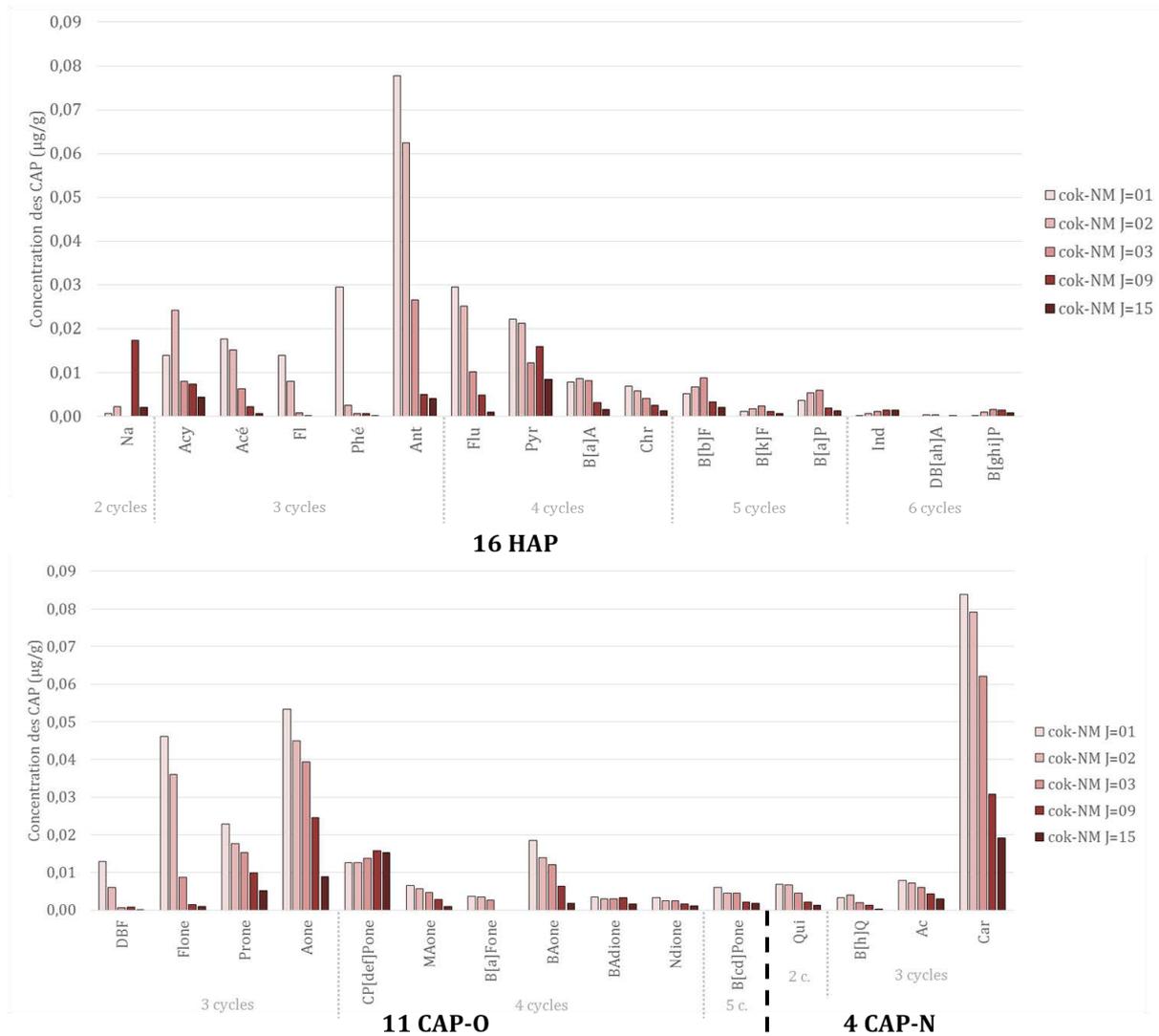


Figure 6-29 : Evolution de la concentration des 16 HAP et des 15 CAP polaires (11 CAP oxygénées et 4 CAP azotés) mesurée dans les eaux issues de la lixiviation successive de la terre cok-NM (cokerie de Neuves-Maisons).

Chapitre 6 : Evolution de la MOD au cours d'extractions successives

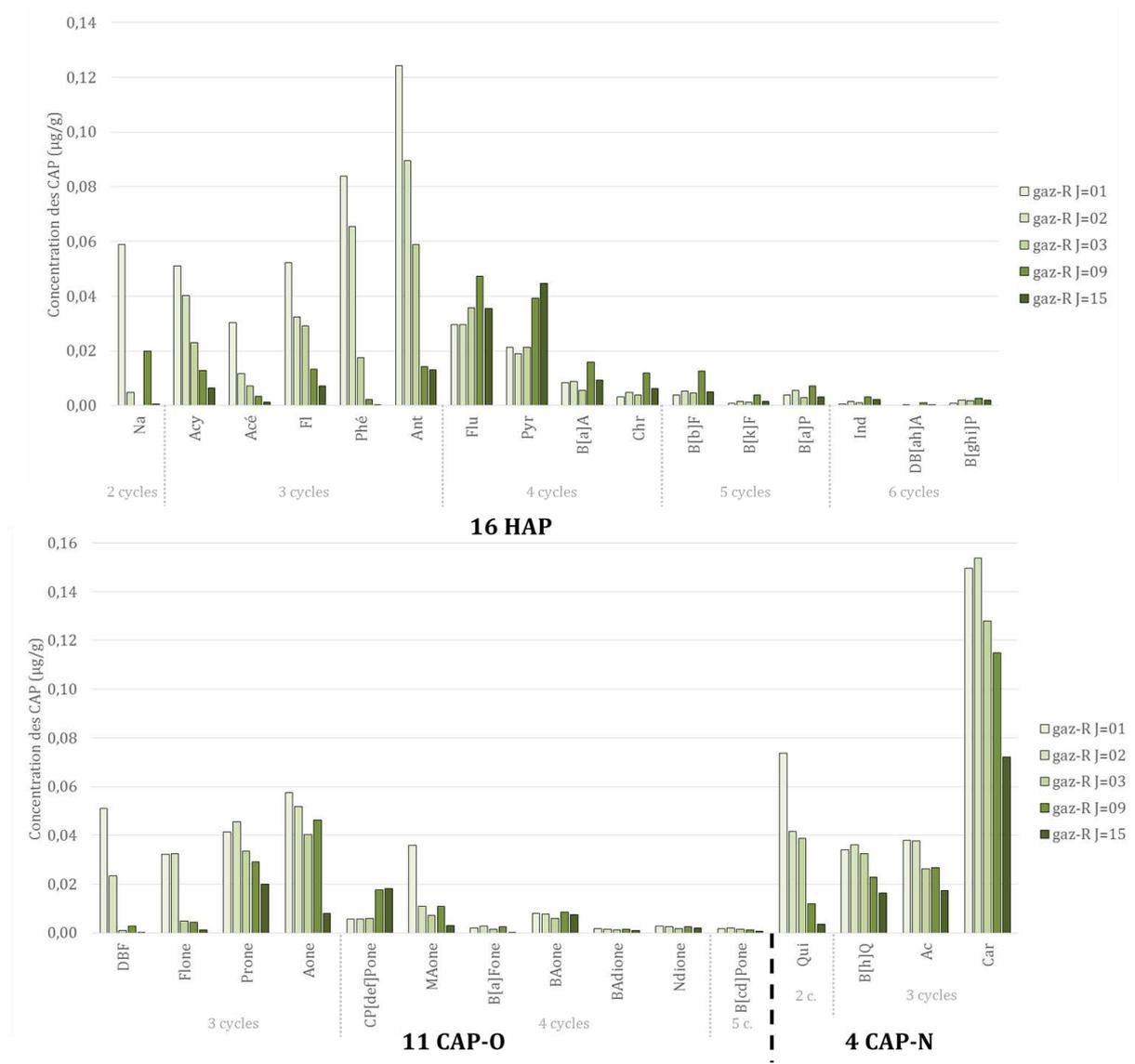


Figure 6-30 : Evolution de la concentration des 16 HAP et des 15 CAP polaires (11 CAP oxygénées et 4 CAP azotés) mesurée dans les eaux issues de la lixiviation successive de la terre gaz-R (usine à gaz de Rennes).

2.3 Discussion

Comme nous l'avons annoncé au début de ce chapitre, nous avons souhaité simuler par le biais d'extractions Soxhlet successives, la composante lixiviation de l'atténuation naturelle. Il est toutefois important de pouvoir relier ces extractions forcées avec des conditions réelles de terrain. Notamment l'influence de certains paramètres (température, rapport liquide/solide) sera discutée par comparaison avec les résultats issus des colonnes lysimétriques (Chapitre 3).

2.3.1 Extractions successives par Soxhlet: forçage de la mobilisation de la MOD

2.3.1.1 Effet de la température sur l'accélération des mécanismes

Les extractions par Soxhlet impliquent l'utilisation d'une température élevée (température d'ébullition de l'eau : 100°C) et une lixiviation intense de la terre extraite, liée à de nombreux cycles d'extraction par une eau sans cesse (à chaque cycle) distillée.

La température a une incidence sur la vitesse de transfert de la MO du sol vers l'eau. Une température plus forte induit un apport d'énergie plus élevé favorisant la solubilisation des composés organiques.

En revanche, son influence sur la répartition sol/eau, estimée à partir du coefficient de partage octanol-eau (K_{ow}), est plus limitée. En effet, la température impacte très faiblement ce coefficient, de l'ordre de 0,001 à 0,01 $\log(K_{ow})$ par degré⁸. Or ce paramètre est celui qui décrit la quantité de matière organique susceptible de migrer dans la phase aqueuse lors d'une mise en contact sol/eau à l'équilibre. L'absence de corrélation entre la température et le coefficient K_{ow} suggère ainsi que l'utilisation d'une haute température (Soxhlet) lors des extractions de terres n'induit pas de biais sur la quantité finale de MOD lixiviée une fois l'équilibre atteint.

L'usage d'une haute température favorise donc la vitesse de solubilisation des composés, mais n'influe pas sur l'équilibre final entre la MO du sol et la MOD de la solution aqueuse.

2.3.1.2 Correspondance entre extractions au laboratoire et percolations *in situ*

L'extraction par Soxhlet se fait par une succession de cycles au cours desquels le solvant d'extraction (eau légèrement saline) est renouvelé. Un cycle a une durée moyenne de 3h30, et chaque cycle mobilise 250 mL (volume du réservoir du Soxhlet) d'eau. En une journée, les 60 g de terre de chaque échantillon sont extraits plus de 7 fois avec 250 ml d'eau (soit 1,7 L par jour). Ainsi, chaque jour d'extraction de terre dans ces dispositifs Soxhlet correspond à un rapport liquide percolant/solide de 28,5 L/kg de terre. Il est possible de comparer cette valeur avec celle issue des colonnes lysimétriques.

Les volumes d'eau ayant traversé les systèmes lysimétriques depuis leur mise en place sont de 2000 L et 2100 L pour les colonnes Col-H et Col-NM respectivement. Le poids initial de terre introduite dans ces colonnes est de 2574 et 2576 kg pour les deux colonnes Col-H et Col-NM respectivement (cf. Chapitre 3). Il est alors possible de calculer un rapport liquide percolant/solide pour ces deux colonnes : 0,78 et 0,82 L/kg en prenant en compte l'intégralité des eaux ayant percolé dans le dispositif.

Ainsi, une journée d'extraction par Soxhlet implique un volume massique près de 36,5 ou 34,8 fois supérieur à celui atteint après 5,5 ou 5 ans de fonctionnement des colonnes lysimétriques Col-H et Col-NM respectivement. En se basant uniquement sur les volumes d'eau par masse de terre, et donc sans prendre en considération les autres processus actifs de l'atténuation naturelle ni la température élevée des extractions Soxhlet, il est possible de faire correspondre à 1 jour d'extraction par Soxhlet 200 à 175 ans de percolation en conditions de terrain. Ainsi, les 15 jours

⁸ D'après le site web <http://www.pirika.com/ENG/TCPE/logP-Theory.html>.

d'expérimentation au laboratoire correspondraient à environ 2800 ans (3000 ans pour Col-H et 2625 ans pour Col-NM) de fonctionnement des lysimètres en conditions naturelles (Figure 6-31).

1	5	10	15
Durée de l'expérimentation en laboratoire (jour) →			
200	1000	2000	3000
Equivalence en durée de vie du lysimètre Col-H (année) →			
175	875	1750	2625
Equivalence en durée de vie du lysimètre Col-NM (année) →			

Figure 6-31 : Equivalence entre la durée d'extraction par Soxhlet et la durée de fonctionnement d'une colonne lysimétrique, basée sur les rapports volume d'eau/masse de terre de chaque dispositif.

Ces expériences d'extractions successives par Soxhlet, réalisées pendant 15 jours, permettent d'estimer sur le long terme (plus de 3000 ans) les effets de la lixiviation sur le devenir de la MOD de systèmes *in situ*. Cette approche correspond donc à une méthode prédictive puissante, bien qu'incomplète, car « simplifiée ». En effet, les expérimentations réalisées ne prennent pas en considération les autres mécanismes impliqués dans l'atténuation naturelle des sites (oxydation, biodégradation notamment), ni les effets climatiques (gel/dégel, humectation/dessiccation) ainsi que le forçage lié à la température d'extraction élevée. Néanmoins, cette estimation apporte des éléments indispensables pour évaluer les conséquences des lixiviations des sites contaminés.

2.3.2 Evolution des caractéristiques des eaux au cours des extractions successives

2.3.2.1 Evolution des paramètres physico-chimiques

Au cours des extractions successives, la teneur des ions (cations et anions) diminue rapidement (dès le deuxième jour) pour toutes les terres (cok-H, cok-NM et gaz-R) et atteint des valeurs faibles, excepté pour les ions sulfates dans le cas de cok-NM.

Cette diminution suggère un épuisement rapide des réservoirs en anions et cations (solubilisation de phases minérales, échanges de surface...).

Dans le cas de la terre cok-NM, la concentration des sulfates se stabilise après trois jours à 1600 mg/g (Figure 6-21 et - Tableau 6-2). Des analyses par diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage (MEB) de la terre de Neuves-Maisons ont révélé une forte proportion de gypse (Pernot 2013).

Un calcul de thermodynamique a été réalisé à l'aide du logiciel PHREEQC et de la base de données LLNL (Lawrence Livermore National Laboratory) afin de déterminer la quantité de sulfates en solution à l'équilibre à 100°C avec du gypse pour une pression de CO₂ de 10^{-3,5} atm. Ce calcul montre qu'à l'équilibre, la concentration de sulfate (SO₄²⁻) devrait être de 1728 µg/L. En revanche, ce même calcul suggère que le Ca²⁺ devait présenter une concentration similaire. Ce calcium serait susceptible de précipiter sous forme de calcite pour un pH de 8. Même si un certain nombre d'incertitudes serait à lever, il semble évident que la forte teneur en sulfates et sa stabilisation après quelques jours soient liées à la dissolution du gypse.

Ce même calcul thermodynamique réalisé cette fois-ci à 25°C, montre une concentration en sulfates plus élevée (1517 µg/L), le sulfate présentant une solubilité rétrograde, et une valeur de pH de 7,7. Ces concentrations et le pH sont compatibles avec celles mesurées dans les eaux de

percolation du lysimètre et suggèrent qu'en conditions de terrain le gypse joue un rôle dominant dans la dynamique des ions en solution.

2.3.2.2 Evolution des teneurs en COD vs. CAP.

L'évolution de la teneur en COD entre le premier et le deuxième jour d'extraction est caractérisée par une brusque diminution pour cok-H (84% de baisse) et cok-NM (69% de baisse). Cette évolution peut être associée à un phénomène de « first flush ». Une telle lixiviation intensive a en effet été également observée à l'échelle du terrain, dans des sols contaminés aux hydrocarbures, lors d'événements pluvieux survenant après des événements secs (Totsche *et al.* 2007). En effet, les auteurs ont observé un taux de COD important en début de lessivage, qui décroît ensuite de façon marquée après cet épisode. Cette évolution est expliquée par les auteurs par la formation de particules facilement mobilisables durant les périodes sèches qui sont alors facilement lixiviées. Dans notre cas, les trois terres, avant extraction, ont été séchées (lyophilisation) puis broyées (500 µm). Ces étapes ont certainement induit une forte augmentation des surfaces d'échange des particules du sol conduisant artificiellement à la libération d'une fraction supplémentaire de carbone soluble dans l'eau. Après la mobilisation de ce COD produit artificiellement, un équilibre semble se mettre en place. Ainsi, excepté le premier jour, la teneur en COD présente des fluctuations pour les terres cok-H et cok-NM mais sans tendance marquée.

Pour la terre gaz-R, le comportement est différent avec tout d'abord une teneur en COD nettement plus limitée que les deux terres de cokeries (Figure 6-22). L'impact du « first flush » est par ailleurs limité (28% de baisse) mais une diminution progressive de la teneur en COD (jusqu'à 69% du COD entre le deuxième et le dernier jour) est observée contrairement aux terres de cokeries.

Néanmoins pour les trois terres, après 15 jours d'extractions successives par Soxhlet (nombreux cycles et température élevée), le COD présente encore des valeurs importantes (entre 20 et 25% du COD initiale) et indique donc que les sources (principalement le goudron) de COD sont loin d'être totalement épuisées. En effet, au cours du vieillissement d'un système goudron/eau, il a été montré qu'un film hydrophobe se développe progressivement à l'interface entre les deux phases (Mahjoub *et al.* 2000). Celui-ci freine de façon croissante les transferts de composés organiques entre les phases organique et aqueuse *via* diffusion. De ce fait, les composés les plus mobiles (et donc les plus solubles) sont rapidement mobilisés, puis un équilibre contrôlé par diffusion à travers ce film hydrophobe se met en place impliquant un transfert plus lent des produits organiques. Ce comportement serait compatible avec la relative stabilité des COD dans les sols de cokeries (cok-H et cok-NM).

Contrairement à la MOD, les 31 CAP (HAP, CAP-O et CAP-N) montrent une forte diminution de concentration dès 3 jours d'extraction. Les CAP légers (3 noyaux) largement prédominants en début d'extraction deviennent rapidement minoritaires. Les CAP à 4 et 5 cycles semblent rester plus stables au cours du temps qu'ils soient hydrocarbonés (HAP), oxygénés (CAP-O) ou azotés (CAP-N).

Ainsi, la dynamique de ces deux fractions (COD et CAP) ne semble pas être liée. La représentation de la teneur en CAP en fonction de la teneur en COD (Figure 6-32) révèle qu'après la première phase de « first flush », qui semble n'affecter que le COD, la teneur en COD n'évolue que très peu alors que les CAP diminuent fortement.

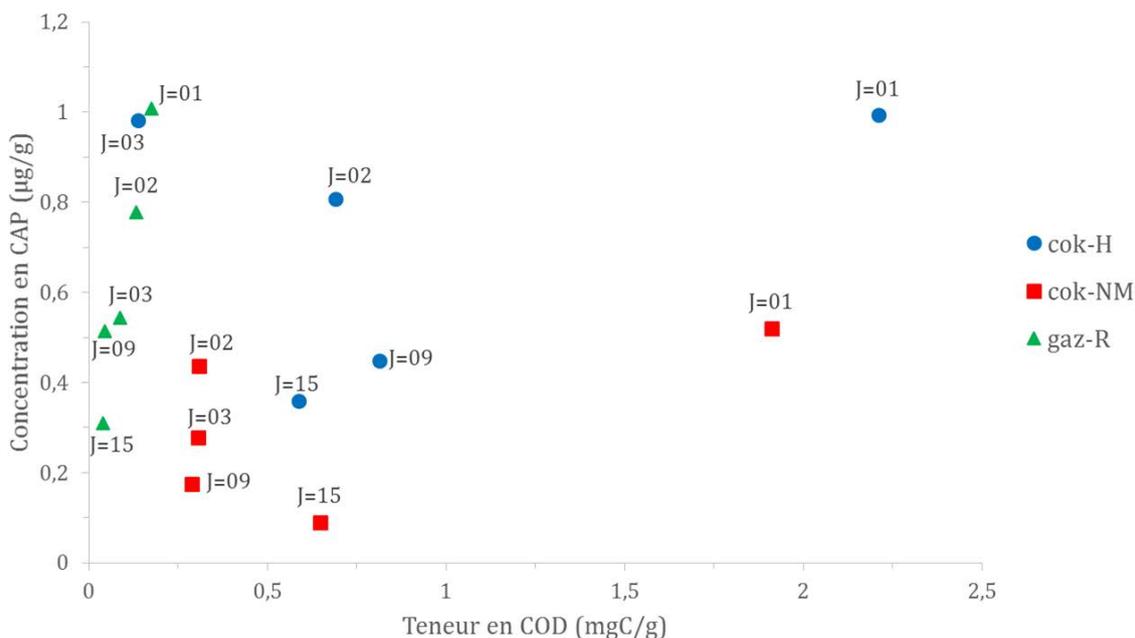


Figure 6-32 : Représentation de la somme des teneurs des 31 CAP en fonction de la teneur en COD des eaux issues des extractions successives des terres cok-H (cokerie d'Homécourt), cok-NM (cokerie de Neuves-Maisons) et gaz-R (usine à gaz de Rennes).

2.3.2.3 Evolution des caractéristiques de la MOD

Au cours des extractions successives, une augmentation de la masse moléculaire moyenne de la MOD (analyses par CES) des eaux issues des trois terres est observée (Figure 6-26). En parallèle, l'évolution des distributions des 31 CAP révèle une diminution marquée des composés de faibles poids moléculaires (3 cycles aromatiques principalement) pour les trois terres. Par ailleurs, les SFS des eaux suggèrent une augmentation relative des degrés de condensation (diminution relative du massif D1).

La perte au cours du temps de la MOD (i) de plus petit poids moléculaire (incluant également les CAP) et (ii) de degré de condensation limité est compatible avec une lixiviation préférentielle des composés les plus solubles. En effet, les composés de plus hauts poids moléculaires et/ou plus condensés montrent des solubilités plus faibles. Ils peuvent par conséquent présenter des interactions privilégiées avec les particules organiques et minérales des sols et être, de ce fait, encore moins facilement mobilisables (Rollin and Quiot 2005).

Dans le cas des eaux issues de la terre de Neuves-Maisons, une augmentation progressive du pH est observée (de 8,1 à 8,9). D'après nos résultats (Chapitre 4), une augmentation de pH peut induire une réorganisation de la MOD compatible avec le modèle supramoléculaire (Piccolo 2002) conduisant à une augmentation des masses moléculaires apparentes. Cette augmentation de pH, pour la terre cok-NM peut donc participer à l'augmentation de la masse déduite par CES.

En revanche, cette augmentation du pH n'est pas observée pour les eaux issues de cok-H et gaz-R et ne contribue potentiellement que pour la terre cok-NM.

2.3.3 Extractions en laboratoire vs. mesures *in situ*

Des comparaisons ont été réalisées entre les mesures effectuées sur les eaux obtenues expérimentalement par extractions successives au Soxhlet (eau Soxhlet) et celles collectées dans les colonnes lysimétriques *in situ* (percolats).

Il est toutefois difficile de faire le lien entre les paramètres globaux (pH, et teneurs en sels) entre les percolats et les eaux Soxhlet, les rapports eau/terre étant très différents. On peut toutefois constater des différences notables pour les valeurs de pH des eaux issues de la terre de Homécourt (pH=7,7 pour le percolat et pH=9,5 pour les eaux Soxhlet). Il semble que ce décalage soit lié à la forte teneur en carbonates de cette terre et aux équilibres avec la pression partielle de CO₂. Dans le cas des expériences en Soxhlet, cet équilibre ne se fait pas (système confiné) tandis que dans les colonnes, cet équilibre a lieu et favorise le maintien d'un pH proche de 7,5 (calcul réalisé via le logiciel PHREEQC).

Ce décalage de pH pour les eaux issues des terres de Neuves-Maisons n'est pas observé entre percolats et eaux Soxhlet initial (pH=7,8-8,1). En revanche, au cours des extractions successives, un décalage apparaît (pH initial égal à 8,1 et final à 9,0) et semble attribué à la dissolution du gypse. Encore une fois, en Soxhlet, il n'y a pas d'équilibre avec la pression partielle de CO₂, tandis que pour les colonnes lysimétriques, cet équilibre qui peut avoir lieu, permettrait de limiter les hausses du pH par précipitation de carbonates.

Concernant la mobilisation des sels, nous avons vu dans les eaux Soxhlet que les sels sont rapidement épuisés, exceptés les ions sulfates pour la terre cok-NM en lien avec la solubilisation du gypse qui est très abondant dans cette terre.

Pour les colonnes Col-H et Col-NM, la concentration en sulfates est très voisine dans les percolats. Or le rapport eau/terre est plus réduit que dans les Soxhlets et même si le réservoir pour la terre d'Homécourt est plus limité (épuisement par Soxhlet en 4 jours) que pour Neuves-Maisons (non épuisé après 15 jours), les sulfates sont toujours présents après 5 à 5,5 ans de fonctionnement. La concentration de sulfates mesurée entre 1000 et 1300 µg/L (Chapitre 3) est compatible avec une dissolution du gypse calculée (1517 µg/L). Il est possible que des processus supplémentaires (précipitations, interactions minérales) au sein de la colonne induisent une légère baisse de la teneur en sulfates par rapport au calcul et/ou que le réservoir de gypse commence à être légèrement affecté. Toutefois, en se basant sur les calculs de la section 4.1.2 pour la terre d'Homécourt, et considérant qu'après 4 jours d'extractions par Soxhlet la concentration en sulfates est presque nulle (diminuée de 95%), il faudrait près de 800 ans pour atteindre un épuisement équivalent en condition *in situ*.

La distribution des masses mesurées par chromatographie d'exclusion stérique (CES) montre une forte similitude (même ordre de grandeur de 60 à 5000 Da) entre la MOD des percolats (Col-H et Col-NM) et la MOD des eaux Soxhlet des deux terres cok-H et cok-NM (Figure 6-33 et Figure 6-34).

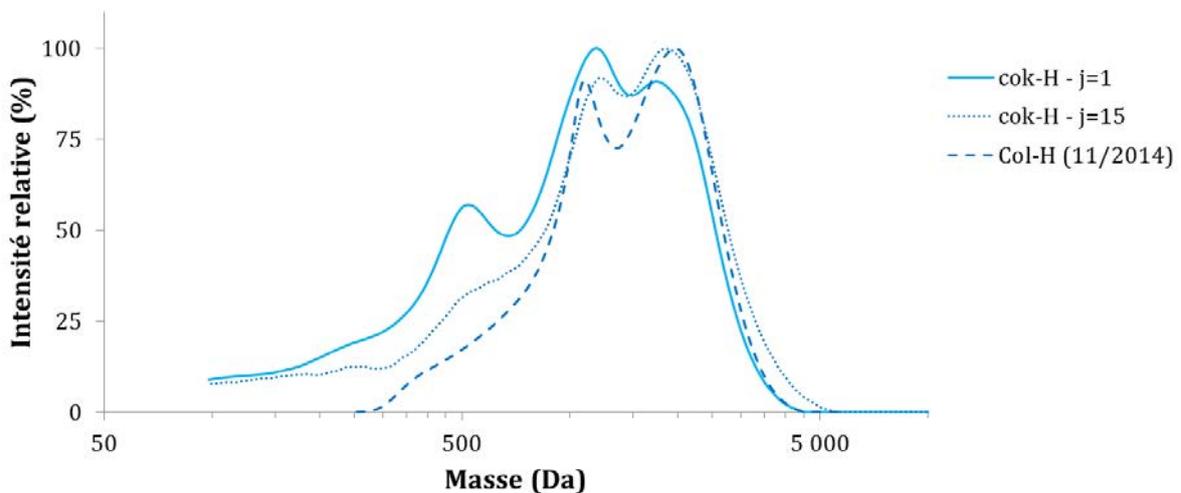


Figure 6-33 : Distribution massique des eaux isolées de la terre cok-H par extractions successives Soxhlet après 1 et 15 jours, et d'un percolat issu de la colonne lysimétrique (Col-H) prélevé en novembre 2014.

L'absence de composés de faibles masses moléculaires dans les percolats de lysimètres conforte l'hypothèse évoquée dans le paragraphe précédent (§ 5.2.2) suggérant une mobilisation accrue des composés les plus légers.

Pour les MOD issues de la terre de cokerie d'Homécourt (extraits Soxhlet et percolats), la présence des pics centrés à 1000 Da et à 3000 Da permet de placer la MOD du percolat de lysimètre entre celles extraites les premiers et derniers jours des extractions successives (Figure 6-33).

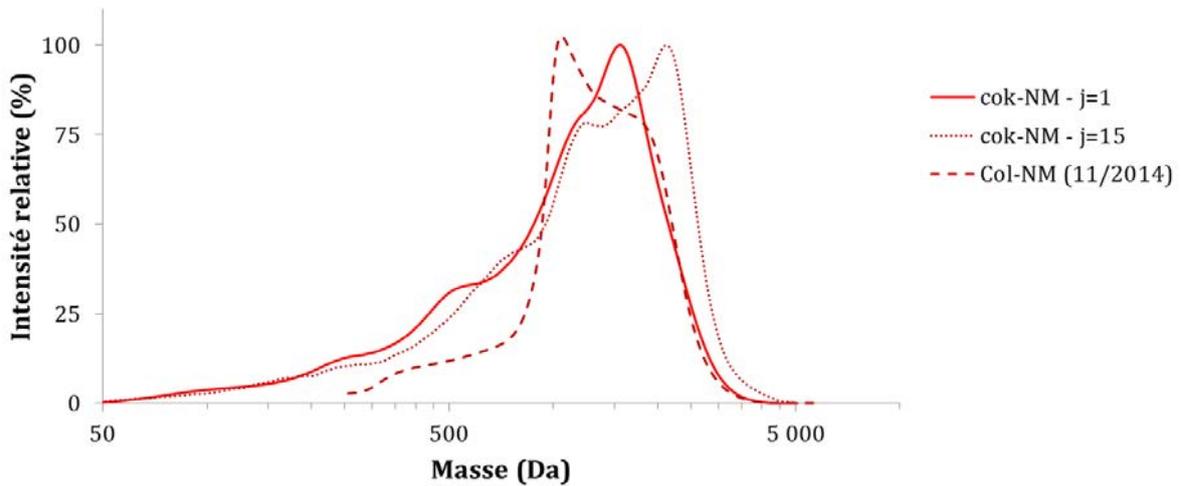


Figure 6-34 : Distribution massique des eaux isolées de la terre cok-NM par extractions successives Soxhlet après 1 et 15 jours, et d'un percolat issu de la colonne lysimétrique (Col-NM) prélevé en novembre 2014.

Une analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée à partir des analyses issues du traitement PARAFAC des matrices de fluorescence sur l'ensemble des eaux Soxhlet des terres d'Homécourt (cok-H) et de Neuves-Maisons (cok-NM) et des percolats de lysimètres (Figure 6-35).

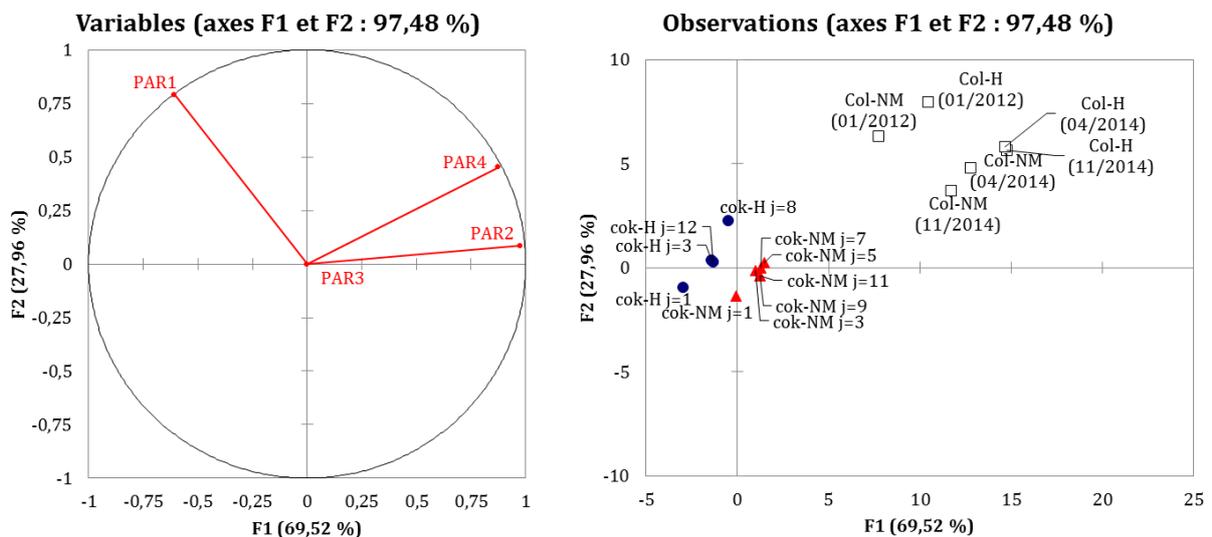


Figure 6-35 : Analyse en Composante Principale (ACP) de l'abondance des massifs PAR1, PAR2, PAR3 et PAR4 individualisés par traitement PARAFAC (cf. Chapitre 2) issus des MEE des eaux provenant des extractions successives de cok-H, cok-NM et gaz-R et provenant des percolats des colonnes lysimétriques (Col-H et Col-NM).

Les extraits par Soxhlet des cokeries cok-H et cok-NM sont groupés et s'alignent suivant la variable PAR4. Les eaux du jour 1 (cok-H j=1 et cok-NM j=1) se démarquent particulièrement des autres en lien probable avec l'effet « first flush » déjà souligné précédemment (§ 5.2.2).

Les percolats des lysimètres sont également dans le prolongement de la variable PAR4, mais éloignés des eaux Soxhlet. Or la variable PAR4, relative à l'intensité du massif PAR4 obtenu par décomposition PARAFAC des MEE, correspond à l'intensité de fluorescence de la MOD dans les grandes longueurs d'onde $\{250 < \lambda_{Ex} < 400 \text{ nm} ; \lambda_{Em} > 425 \text{ nm}\}$ (cf. Chapitre 2). Cette région est, dans le cadre de l'étude de la MOD d'origine naturelle, généralement associée aux substances humiques condensées. Celles-ci sont considérées comme issues de la condensation de produits organiques et correspondent donc à des composés complexes et hautement condensés (Birdwell and Engel 2010). L'augmentation de la contribution de ce massif (PAR4) peut donc suggérer une MOD plus condensée. De façon similaire, l'analyse des SFS montre des rapports des domaines D1 (faible degré de condensation) sur D2 (haut degré de condensation) proche entre les valeurs des percolats et des eaux extraites après 15 jours par Soxhlet. Ces rapports étaient nettement plus faibles dans les eaux d'extraction par Soxhlet au premier jour et suggèrent une MOD de plus en plus condensée.

Ces résultats suggèrent donc que la MOD mobilisée au cours des lixiviations (Soxhlet ou par percolation en colonne) présente un caractère condensé de plus en plus marqué.

Par ailleurs, les extraits (percolats ou eaux Soxhlet) de cokeries (cok-H et cok-NM) se séparent suivant la variable PAR1, relative à l'intensité de fluorescence du massif PAR1 obtenu par traitement PARAFAC. Ce dernier fluoresce dans les longueurs d'onde d'émission faibles et d'excitation plus importantes $\{250 < \lambda_{Ex} < 350 \text{ nm} ; 350 < \lambda_{Em} > 400 \text{ nm}\}$, et est représentatif d'une MOD de plus faible complexité (faible poids moléculaire et faible degré de condensation) (Birdwell and Engel 2010). Par exemple, un massif dans des gammes de longueurs d'onde similaires a été observé dans des eaux contaminées par des hydrocarbures pétroliers légers (Stelmaszewski 2009). Les résultats de l'ACP suggèrent alors une MOD moins condensée dans les eaux de cok-H que dans celles de cok-NM.

3 Conclusion

Des extractions par Soxhlet ont été réalisées dans le but de simuler expérimentalement la contribution de la lixiviation sur des terres contaminées dans le cadre des processus de l'atténuation naturelle. Le protocole expérimental utilisé suggère une forte accélération de la mobilisation des produits organiques en raison de la température élevée (100°C) par rapport au terrain et à un nombre de cycles important, donnant lieu à un rapport volume d'eau/masse de terre très nettement supérieur à celui estimé à l'échelle du terrain dans le cadre des colonnes lysimètres. Ainsi, une correspondance entre les durées expérimentales et celles observées *in situ* a pu être proposée. Néanmoins, celle-ci n'intègre que les paramètres de lixiviation, et ne considère pas les autres mécanismes susceptibles d'intervenir dans un environnement complexe (biodégradation, oxydation et effets climatiques notamment).

Au cours des extractions successives par Soxhlet des trois terres contaminées (deux terres de cokeries et une d'usine à gaz), la MOD solubilisée dans la phase aqueuse voit sa composition évoluer progressivement. Les composés de plus petites masses moléculaires et moins condensés sont préférentiellement extraits, induisant progressivement une augmentation de la proportion relative en composés de plus hauts poids moléculaires et condensés. Cette évolution est très probablement héritée de la combinaison de plusieurs processus incluant (i) une lixiviation préférentielle des composés les plus solubles en lien avec leurs poids moléculaires (ii) la formation d'un film à l'interface MO (goudron)/eau qui restreint le transfert des contaminants les plus labiles vers la phase aqueuse, impliquant un contrôle par diffusion nettement plus lent qu'un simple contrôle par solubilisation.

Enfin, la comparaison entre la MOD extraite par Soxhlet et celle obtenue *in situ* dans les percolats de lysimètres permet d'identifier de nombreux points communs (distribution massique de la MOD mesurée par CES, signatures spectroscopiques). Par ailleurs, l'exploitation plus précise de ces paramètres suggère que la MOD des percolats de lysimètres n'a pas encore atteint le stade obtenu artificiellement au bout de 15 jours. Cette MOD en condition *in situ*, va poursuivre son évolution sous l'action de l'atténuation naturelle. Celle-ci se traduira ainsi par une augmentation relative de la concentration des composés de plus hauts poids moléculaires.

Toutefois, les analyses de fluorescence rappellent que les extractions par Soxhlet ne permettent pas de simuler intégralement le devenir des pollutions en contexte d'atténuation naturelle. En effet, les matrices de fluorescence et leur décomposition par PARAFAC indiquent un degré de condensation plus important de la MOD présente dans les percolats de lysimètres que celle extraite par Soxhlet. En effet, les percolats des colonnes sont issus de terres mises en place depuis 5 à 5,5 ans et ont donc subi, outre les effets des percolations, tous les autres effets de l'atténuation naturelle (oxydation, biodégradation notamment). Il en résulte ainsi que l'enrichissement relatif en MOD condensée (effet lixiviation continue) est associé à la production supplémentaire de MOD condensée (enrichissement absolu) en lien avec l'oxydation (Chapitre 5) et probablement la biodégradation de la MO des terres.

4 Références bibliographiques du chapitre 6

- Andriatsihoarana S (2013). Mémoire de Master 2. Impacts de traitements de remédiation sur des sols contaminés par des CAP (Composés aromatiques polycycliques) : conséquences sur les composés aromatiques polycycliques polaires. 45. Université de Lorraine, Nancy.
- Biache C (2010). Evolution des composants organiques d'un sol de cokerie en contexte d'atténuation naturelle, Université Henri Poincaré, 414 p.
- Biache C, Ghislain T, Faure P, Mansuy-Huault L (2011), Low temperature oxidation of a coking plant soil organic matter and its major constituents: An experimental approach to simulate a long term evolution. *Journal of Hazardous Materials*, 188, 1-3, 221-230.
- Biache C, Kouadio O, Hanna K, Lorgeoux C, Faure P (2014a), Role of goethite during air-oxidation of PAH-contaminated soils. *Chemosphere*, 117, 823-829.
- Biache C, Kouadio O, Lorgeoux C, Faure P (2014b), Impact of clay mineral on air oxidation of PAH-contaminated soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 18, 11017-11026.
- Biache C, Mansuy-Huault L, Faure P (2014c), Impact of oxidation and biodegradation on the most commonly used polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) diagnostic ratios: Implications for the source identifications. *Journal of Hazardous Materials*, 267, 31-39.
- Birdwell JE, Engel AS (2010), Characterization of dissolved organic matter in cave and spring waters using UV-Vis absorbance and fluorescence spectroscopy. *Organic Geochemistry*, 41, 3, 270-280.
- Blum P, Sagner A, Tiehm A, Martus P, Wendel T, Grathwohl P (2011), Importance of heterocyclic aromatic compounds in monitored natural attenuation for coal tar contaminated aquifers: A review. *Journal of Contaminant Hydrology*, 126, 3-4, 181-194.
- Boulangé M (2013). Mémoire de Master 2. Transfert des composés aromatiques polycycliques dans les eaux suite à un traitement chimique. 84. Université de Lorraine, Nancy.
- Conte P, Piccolo A (1999), Conformational arrangement of dissolved humic substances. Influence of solution composition on association of humic molecules. *Environmental Science & Technology*, 33, 10, 1682-1690.
- Ghislain T, Faure P, Biache C, Michels R (2010), Low-temperature, mineral-catalyzed air oxidation: a possible new pathway for PAH stabilization in sediments and soils. *Environmental Science & Technology*, 44, 22, 8547-8552.
- Huber SG, Wunderlich S, Scholer HF, Williams J (2010), Natural abiotic formation of furans in soil. *Environmental Science & Technology*, 44, 15, 5799-5804.
- Hwang S, Cutright TJ (2004), Preliminary evaluation of PAH sorptive changes in soil by Soxhlet extraction. *Environment International*, 30, 2, 151-158.
- Kèlomé NC, Faure P, Mathieu O, Lévêque J, Oyédé L-M (2012), Evidence of organic contamination in urban soils of Cotonou town (Benin). *British Journal of Environment & Climate Change*, 2, 1, 99-112.
- Kohl SD, Rice JA (1999), Contribution of lipids to the nonlinear sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to soil organic matter. *Organic Geochemistry*, 30, 8B, 929-936.
- Liao X, Ma D, Yan X, Yang L (2013), Distribution pattern of polycyclic aromatic hydrocarbons in particle-size fractions of coking plant soils from different depth. *Environmental Geochemistry and Health*, 35, 3, 271-282.
- Mahjoub B, Jayr E, Bayard R, Gourdon R (2000), Phase partition of organic pollutants between coal tar and water under variable experimental conditions. *Water Research*, 34, 14, 3551-3560.
- NF ISO 18772 (2008). Lignes directrices relatives aux modes opératoires de lixiviation en vue d'essais chimiques et écotoxicologiques ultérieurs des sols et matériaux du sol. In NF ISO 18772 (Afnor, ed.).
- Ouali S (2013). Mémoire de Master 2. Essais de traitabilité par voie biologique des sols contaminés aux composés aromatiques polycycliques (CAP). 33. Université Pierre et Marie Curie.
- Pernot A (2013). Réactivité des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans une terre de cokerie : influence de la répartition des contaminants et de l'introduction de matière organique fraîche, Université de Lorraine, 300 p.

- Piccolo A (2002). The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. In: *Advances in Agronomy*, Vol 75. Sparks DL ed., Elsevier Academic Press Inc, San Diego, vol. 75, 57-134. (*Advances in Agronomy*).
- Piccolo A, Conte P (1999), Molecular size of humic substances. Supramolecular associations versus macromolecular polymers (Reprinted from *Advances in Environmental Research*, vol 3, pg 508-521, 2000). *Adv Environ Res*, 3, 4, 15.
- Rollin C, Quiot F (2005). *Hydrocarbures aromatiques polycycliques - Guide méthodologique*. INERIS.
- Stelmaszewski A (2009), Determination of petroleum pollutants in coastal waters of the Gulf of Gdansk. *Oceanologia*, 51, 1, 85-92.
- Totsche KU, Jann S, Kögel-Knabner I (2007), Single event-driven export of polycyclic aromatic hydrocarbons and suspended matter from coal tar-contaminated soils. *Vadose Zone Journal*, 6, 2, 233.
- Wilcke W (2000), Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil - a review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science-Zeitschrift Fur Pflanzenernahrung Und Bodenkunde*, 163, 3, 229-248.
- Wild SR, Jones KC (1995), Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget. *Environmental Pollution*, 88, 1, 91-108.
- Wu LL, Liao YH, Fang YX, Geng AS (2013), The comparison of biomarkers released by hydrolysis and Soxhlet extraction from source rocks of different maturities. *Chinese Science Bulletin*, 58, 3, 373-383.
- Zhao S, Kotlyar LS, Woods JR, Sparks BD, Hardacre K, Chung KH (2001), Molecular transformation of Athabasca bitumen end-cuts during coking and hydrocracking. *Fuel*, 80, 8, 1155-1163.

**Conclusion générale
et perspectives**

Conclusion générale

Mieux comprendre la matière organique dissoute (MOD) issue d'une terre de friche industrielle est nécessaire pour l'évaluation des risques liés à la pollution des eaux de surface et des eaux souterraines.

L'étude bibliographique, orientée, par manque de donnée, sur la MOD d'origine naturelle, a révélé qu'il était essentiel (i) de mieux appréhender **les caractéristiques de la MOD** en contexte de friche industrielle afin d'en déterminer ses propriétés, (ii) d'identifier les **mécanismes de solubilisation** de la contamination organique dans l'eau et (iii) d'évaluer **l'impact de l'évolution dans le temps** de cette contamination sur la MOD en contexte d'atténuation naturelle.

Ainsi, la première étape a consisté en la **caractérisation de la MOD** dans des percolats provenant de terres de cokerie par le biais d'une approche multi-techniques. Les percolats étudiés proviennent de colonnes lysimétriques contenant des terres des anciennes cokeries d'Homécourt (H) et de Neuves-Maisons (NM). La caractérisation de ces dernières a révélé qu'elles étaient dépourvues de carbone organique naturelle récent. Les eaux de percolation qui en découlent présentent bien la spécificité souhaitée : contenir uniquement du carbone issu de l'activité industrielle sans contributions supplémentaires naturelles (végétaux notamment). Ainsi, toutes les caractéristiques de la MOD sont exclusivement en lien avec la pollution des sols.

Les percolats présentent des propriétés physico-chimiques (pH, salinité) assez voisines d'eaux continentales avec toutefois des teneurs en ions sulfates et fer très élevées en lien probable avec l'altération de la pyrite en gypse et la dissolution de ce dernier.

L'ensemble des analyses spectroscopiques et moléculaires des eaux de percolation montrent des teneurs en carbone élevées avec des caractéristiques bien particulières très éloignées de celles rencontrées dans les milieux naturels. Elles montrent également que le suivi environnemental basé sur l'analyse de quelques HAP est très loin d'être représentatif de la totalité des produits organiques mobilisés par les eaux. Il en résulte alors la nécessité de mieux comprendre cette matière organique puisqu'elle (i) est abondante, (ii) est particulière par rapport aux connaissances disponibles sur la matière organique dissoute naturelle et (iii) contrôle très probablement le transfert de contaminants organiques notamment les CAP.

Suite à cette caractérisation des percolats, nous avons fait le choix de faire subir à cette MOD prélevée sur le terrain des transformations/fractionnements pour mieux définir ses propriétés : (i) par **variation du pH**, donnant des informations sur les interactions entre constituants de la MOD et (ii) par **fractionnement sur des résines macroporeuses** permettant de séparer les composés hydrophobes et hydrophiles.

En imposant différents pH (4, 7 et 9,6) à la MOD par l'ajout de solutions tampons, des changements structuraux ont pu être observés. Ces variations suggèrent une organisation de la **MOD d'origine anthropique en assemblages supramoléculaires** formés par des petites molécules. Le fractionnement sur résines a permis de subdiviser la MOD en 3 fractions : hydrophobe (HPO), transphilique (TPI) et hydrophile (TPI). Les résultats obtenus semblent suggérer que la fraction hydrophobe HPO est constituée d'entités faiblement condensées et de tailles moléculaires modérées héritées très probablement du goudron de houille.

En complément de la caractérisation de la MOD prélevée *in situ*, nous avons réalisé des expériences afin de simuler, sur le long terme, des processus se déroulant lors de l'atténuation naturelle. Ainsi nous nous sommes intéressés à l'influence du « vieillissement » sur la MOD par oxydation abiotique d'une contamination récente (goudron de houille), et à l'impact de lessivages successifs de terres de cokeries et d'usine à gaz.

L'oxydation abiotique d'un goudron de houille a entraîné des modifications des caractéristiques de la MOD : augmentation avec l'oxydation (i) de la teneur en COD et des CAP oxygénés, (ii) de la masse moléculaire moyenne de la MOD en lien avec la condensation des constituants du goudron (déjà mis en évidence dans de précédents travaux). Des mécanismes de

co-solvation ont été identifiés (les concentrations des HAP de hauts poids moléculaires ont été mesurées jusqu'à 30 fois leur solubilité dans l'eau pure). Par ailleurs, l'empreinte de fluorescence de la MOD évolue, avec l'apparition d'un massif attribué à des MOD condensées. La comparaison des caractéristiques de ces MOD avec des lixiviats de terres contaminées âgées a mis en évidence que l'oxydation d'un goudron de houille conduit à la mobilisation d'une MOD de plus en plus proche de celle issue de pollutions âgées. L'oxydation abiotique semble ainsi être un des processus majeurs mis en jeu au cours de l'atténuation naturelle.

En parallèle de ce travail ciblant directement le terme source (goudron de houille), nous avons travaillé sur la composante lixiviation de l'atténuation naturelle par le biais d'extractions successives. Dans un premier temps, une estimation du potentiel de pollution en CAP a été réalisée, par le biais d'extractions au solvant organique de terres de cokeries et d'usine à gaz. Il a ensuite été comparé avec la MOD issue de la lixiviation de ces mêmes terres. Ce travail a montré tout d'abord que la quantité de MOE (matière extractible au solvant organique) est nettement plus élevée que la MOD issue d'une même terre. De façon similaire, la teneur en CAP est nettement plus représentative de la MOE que de la MOD puisque les CAP représentent au mieux 0,1% de la MOD. Toutefois, les HAP prédominent dans le solvant organique, tandis que ce sont les CAP polaires qui sont prédominants dans les eaux. Enfin, une pré-extraction au solvant organique induit une diminution nette des CAP dans les eaux mais n'affecte que très peu la teneur en MOD globale.

Dans un deuxième temps, afin de simuler une lixiviation intensive, nous avons réalisé des extractions successives par Soxhlet (100°C pendant 15 jours). Ces extractions ont permis d'épuiser les sources en sels sauf pour les sulfates dans le cas d'une terre (cok-NM) très riche en gypse, pour laquelle un équilibre solide/solution s'est alors mis en place. En parallèle, les CAP de faibles poids moléculaires (3 cycles aromatiques) dominant dans les premières eaux deviennent minoritaires alors que la concentration des CAP de hauts poids moléculaires reste stable. A l'opposé, au cours de ces nombreux cycles d'extractions à l'eau, la teneur en COD est remarquablement stable, exceptée une baisse importante après le premier jour en lien probable avec un effet « first flush ». Les caractérisations de cette MOD au cours des extractions à l'eau montrent une très grande stabilité des signatures moléculaires et spectroscopiques pour les terres de cokeries alors que ces signatures évoluent pour la terre d'usine à gaz. Ces différences sont, semble-t-il, associées à la disponibilité plus forte de la contamination pour la terre d'usine à gaz favorisant ainsi sa réactivité.

La comparaison des caractéristiques des eaux issues de ces extractions successives avec des percolats de lysimètres montre en termes quantitatifs (COD, teneur en sels) que les percolats sont moins « évolués » (vieillessement) que les eaux issues des Soxhlet (5 à 5,5 ans pour les colonnes contre environ 3000 ans pour les eaux Soxhlet). Toutefois, les paramètres spectroscopiques montrent l'inverse. Cela suggère que la composante lixiviation seule, sans les autres processus de l'atténuation naturelle (notamment l'oxydation et probablement la biodégradation), ne permet pas de simuler l'évolution de la MOD et que la combinaison de ces processus est nécessaire.

La combinaison de ces travaux décrit l'évolution de la contamination au cours de l'atténuation naturelle. En particulier, elle a permis une meilleure compréhension de l'évolution de la contamination aux hydrocarbures aromatiques polycycliques souvent listés comme contaminants prioritaires. Nous avons ainsi montré que leur mobilisation décroît avec le « vieillissement » du sol, tant dans les extractions au solvant organique (MOE) que dans l'eau (MOD). On remarque notamment que leur proportion dans la phase aqueuse diminue drastiquement jusqu'à ne représenter qu'une infime fraction de la matière organique dissoute (Figure 7-1).

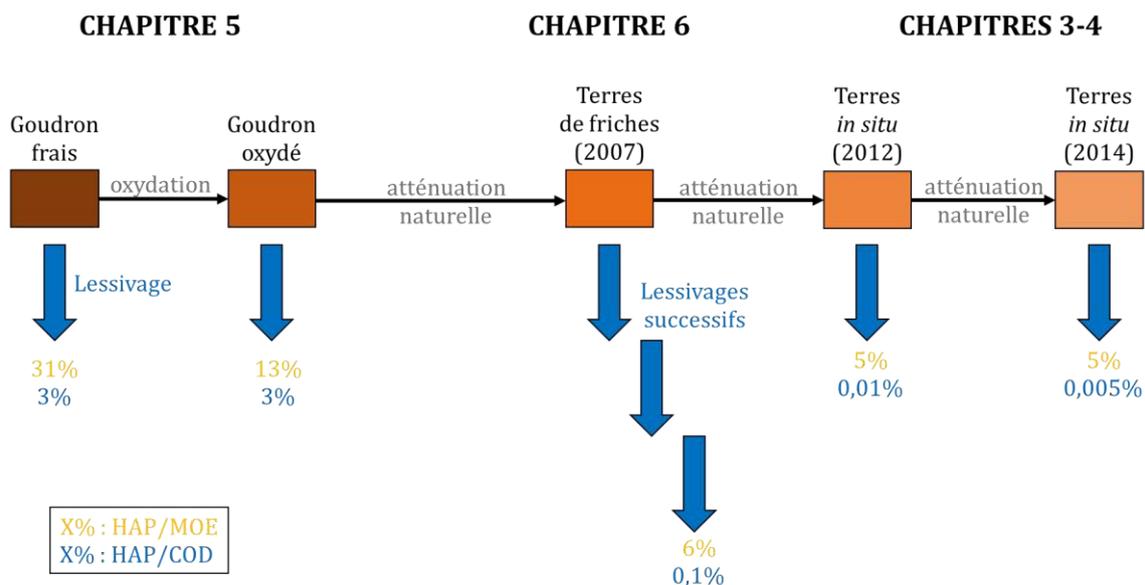


Figure 7-1 : Evolution d'une contamination au cours de l'atténuation naturelle et son impact sur la quantité d'hydrocarbures aromatiques polycycliques solubilisés (dans l'eau ou le solvant organique) exprimée en pourcentage de la fraction organique (COD : carbone organique dissous dans l'eau ; MOE : matière organique extractible au solvant).

L'ensemble de ces informations permet de proposer une description de la MOD issue de friches industrielles fortement contaminées par des goudrons de houille (ou par des produits issus de la transformation du charbon). Celle-ci correspond à un assemblage supramoléculaire de petites molécules, hydrophobes et/ou polaires, fortement aromatiques. Elles sont liées par des interactions faibles leur donnant une configuration tridimensionnelle dans laquelle apparaissent des régions partiellement polaires/apolaires susceptibles d'interagir avec d'autres MOD (*i.e.* mécanisme de co-solvation). Avec le « vieillissement » de la contamination, l'atténuation naturelle entraîne l'oxydation et la condensation de la MO des sols en des structures plus complexes et fortement polaires, qui voient leur solubilité aqueuse s'accroître en conséquence (Figure 7-2). En effet, ces macromolécules polaires présentent un caractère hydrophile important favorisant leur mobilisation par les eaux.

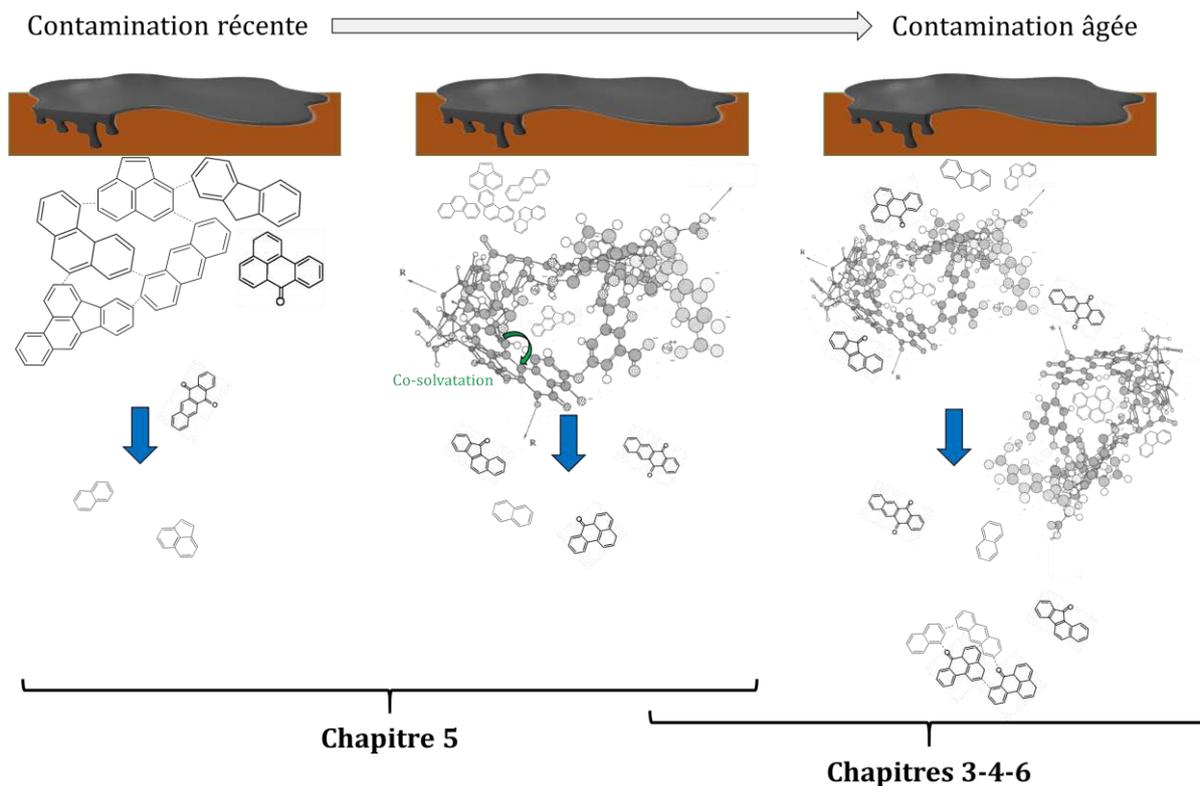


Figure 7-2 : Nature de la MOD d'origine anthropique issue de friches industrielles d'anciennes cokeries et usines à gaz.

Perspectives

Les nombreux points abordés durant ce travail de thèse ont permis de mieux comprendre certaines propriétés de la MOD d'origine anthropique. Néanmoins, il est évident que de nombreuses questions restent en suspens et doivent être approfondies, et notamment :

1. Comment aller plus loin dans la caractérisation de la MOD anthropique ?

Les analyses réalisées au cours de ce travail de thèse ont permis d'aborder différents aspects de la MOD anthropique : nature, distribution en masses moléculaires, propriétés d'aromaticité et d'hydrophobicité... Néanmoins, des analyses approfondies des matrices d'excitation-émission seraient nécessaires pour mieux comprendre les différences de signal de fluorescence observées entre les échantillons. En parallèle, des analyses complémentaires seraient nécessaires pour mieux caractériser cette MOD. Ainsi, alors que la chromatographie d'exclusion stérique (CES) permet une séparation selon les masses moléculaires apparentes, aucune caractérisation poussée de ces fractions n'a été réalisée. Un couplage CES-FLD-QToF en cours de développement au laboratoire permettrait des investigations approfondies. En effet, un tel couplage permettrait une meilleure approche de la MOD supramoléculaire, fortement polaire, non accessible par des techniques classiques (SPE-CPG/SM). De plus, des analyses par résonance magnétique nucléaire (RMN) donnerait des informations complémentaires sur la composition (hydrocarbures aromatiques, structures hétéroatomiques) de cette MOD anthropique (par une approche RMN 1D ^1H et ^{13}C) et sur son organisation spatiale (RMN 2D).

2. Quelle influence a l'organisation de la MOD anthropique sur son transfert ?

Notre travail a montré que la MOD issue des terres de cokeries présente une structure supramoléculaire, correspondant à un assemblage de molécules organiques de petites tailles. Cette organisation structurale a très certainement une influence sur le transfert des MOD dans les

systèmes aquatiques et par conséquent sur la composante biologique (la MOD pouvant être aussi bien source de nutriments que de toxicité). Il serait nécessaire de mieux comprendre l'influence des conditions physico-chimiques des milieux superficiels (en complément du pH) sur l'organisation des MOD.

3. Quelles perspectives pour les autres contaminants dans ces sites pollués ?

Les terres de friches industrielles contiennent généralement une très forte diversité de contaminants (différents métaux, matériaux de construction, solvants chlorés...). La MOD naturelle est connue pour pouvoir complexer avec des éléments métalliques, favorisant leur transfert dans les eaux. Il serait nécessaire de mieux préciser ces interactions dans le cadre d'une MOD d'origine anthropique (cokeries – usines à gaz). Pour cela, des tests en laboratoire permettraient de procéder à des mises en contact et de faire le suivi de ces contaminations à travers des colonnes de terres. Ces expérimentations permettraient de comprendre le rôle de la MOD sur le transfert de ces autres contaminations.

4. Quel impact ont les effets climatiques sur la solubilisation et la nature des MOD ?

Les successions d'événements secs/humides ont une forte incidence sur l'organisation des constituants des sols (agrégats). De façon similaire, les effets des changements de température (gel/dégel) peuvent modifier ces effets sur l'organisation des agrégats mais également accélérer les transformations chimiques (oxydation). Ces modifications induites sur les sols par ces effets climatiques peuvent entraîner des dynamiques différentes de mise en solution des composés organiques. Par exemple, le premier lixiviat après un épisode sec s'avère souvent chargé en MOD (phénomène de « first flush») déjà identifié dans le chapitre 6. La comparaison entre des mesures sur le terrain grâce à des systèmes lysimétriques et des expérimentations en laboratoire sous conditions contrôlées d'épisodes gel/dégel et/ou de chauffes modérées de terres permettrait de mieux comprendre l'implication des effets climatiques sur la dynamique et la réactivité de la MOD.

5. Comment remédier à la contamination des eaux souterraines et de surface ?

Nous avons mis en évidence les risques de contamination des eaux de surface et des eaux souterraines par de nombreux composés organiques, comme les CAP (et notamment les CAP polaires) reconnus comme étant nocifs. Il est par conséquent important, en fonction du contexte, de pouvoir définir s'il faut réaliser sur le site contaminé un ou des traitements de dépollution et le(s)quel(s) (thermo-désorption, traitements chimiques ou biologique...), ou bien laisser le site en l'état (atténuation naturelle). Pour cela, des expérimentations en laboratoire sont nécessaires pour développer les techniques de remédiation adaptées aux différents contextes. Des évaluations de l'efficacité et des conséquences de ces traitements de remédiation à l'échelle du terrain sont également nécessaires pour valider la faisabilité du transfert laboratoire/terrain.

Annexes

Listes des Annexes

Annexe 1 : Validation de l'extraction par Soxhlet	v
Annexe 2 : Déconvolution par traitement mathématique PARAFAC	viii
Annexe 3 : Spectres de fluorescence synchrone (SFS) de composés purs de référence	xv
Annexe 4 : Exemples de chromatographes (CPG/SM) de percolats	xvii
Annexe 5 : Matrices d'Excitation-Emission des extractions successives.....	xx
Annexe 6 : Concentrations des CAP quantifiés dans les extraits par Soxhlet sur 15 jours des trois terres contaminées cok-H, cok-NM et gaz-R.....	xxii
Annexe 7 : Mesure de la microtoxicité d'un percolat.....	xxiii

Annexe 1 : Validation de l'extraction par Soxhlet

Le protocole expérimental d'extraction de la MOD retenu pour ces travaux de thèse est l'extraction par Soxhlet. Ce choix repose sur l'opportunité qu'il offre d'extraire des quantités importantes de terre sur de longues durées et à température élevée. Afin de s'assurer que cette technique d'extraction n'altère pas de façon significative la MOD, des comparaisons ont été réalisées entre la MOD issue de deux différentes techniques courantes d'extraction aqueuse (Soxhlet et lixiviation en bouteille) et les MOD issues de la percolation *in situ* à travers la colonne lysimétrique Col-NM.

Les expérimentations ont été réalisées en triplicats dans des conditions comparables : **même masse** de terre extraite (60 g de terre de l'ancienne cokerie de Neuves-Maisons), **même solvant** d'extraction (600 mL d'eau saline à 0,001 mol/L en CaCl_2), **même durée** d'extraction (24 h). Ces MOD ont été comparées par dosage du COD, étude de la distribution massique des composés par CES, analyses spectrofluorimétriques et quantification des CAP par SPE-CPG/SM.

La teneur en COD extrait par Soxhlet (138 ± 70 mgC/L) se rapproche de celle du lysimètre (147 ± 6 mgC/L), mais l'incertitude des mesures révèle une faible répétabilité (Figure A-1). La teneur en COD lixivié en bouteille est nettement supérieure (300 ± 49 mgC/L), et est probablement liée à une meilleure interface terre-eau en raison de l'agitation de la bouteille.

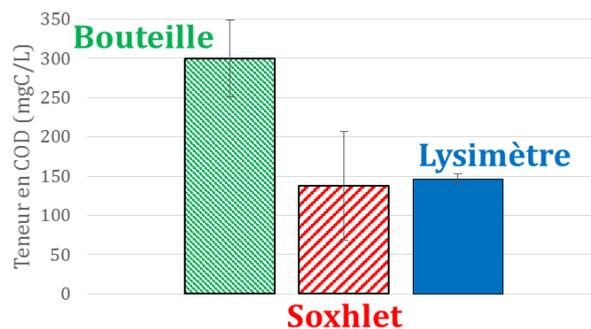


Figure A-1 : Teneur en COD dans les eaux extraites en Bouteille, par Soxhlet, et dans le Lysimètre.

Les distributions massiques dans les 3 systèmes (Soxhlet, bouteille, lysimètre) indiquent des sommets importants entre 2500 et 4500 Da (Figure A-2). La lixiviation en bouteille semble extraire préférentiellement les composés de hauts poids moléculaires (4500 Da), tandis que l'extraction par Soxhlet mobilise des composés tant légers que lourds (de 500 à 4500 Da). La distribution massique du percolat de lysimètre se place entre les distributions massiques des lixiviats obtenus par ces 2 techniques, avec peu de composés légers mais une forte intensité relative du pic à 2500 Da).

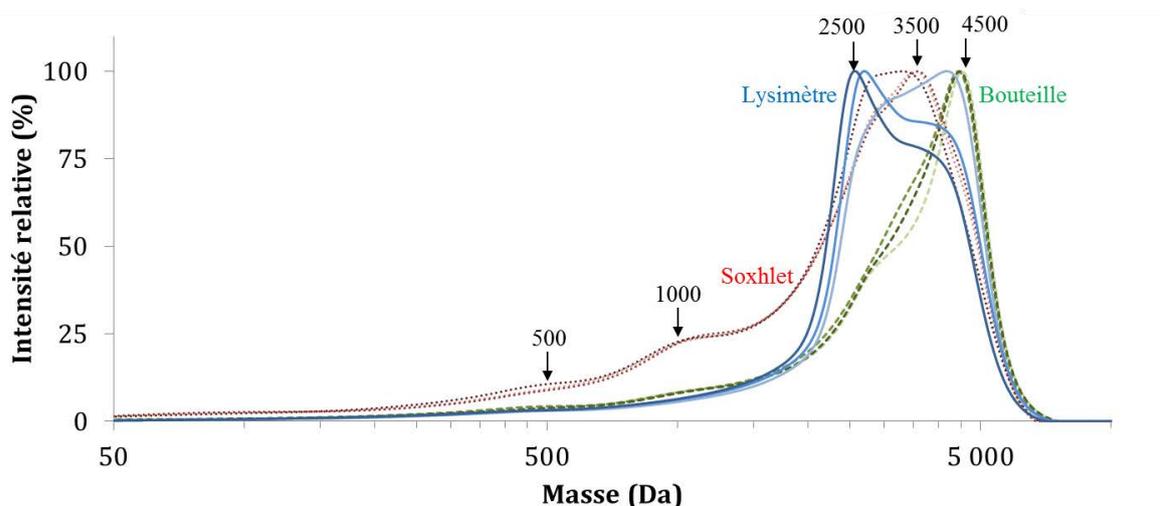


Figure A-2 : Distribution massique des MOD dans les extraits en bouteille, Soxhlet, lysimètre.

Les matrices d'excitation-émission (MEE) obtenues par spectrofluorimétrie des MOD extraites par Soxhlet et en bouteille sont similaires (Figure A-2). Elles sont largement dominées par le massif des substances condensées (faibles longueurs d'ondes d'excitation). La MEE de la MOD de lysimètre présente également ce massif avec un épaulement qui s'étend vers les longueurs d'ondes plus grandes.

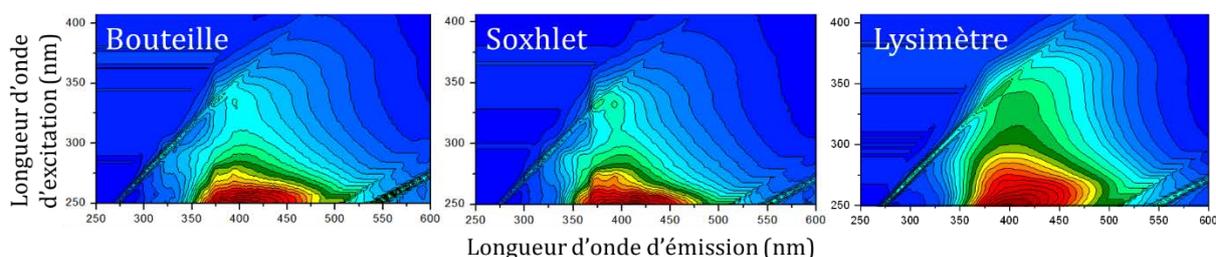


Figure A-2 : Matrice d'Emission-Excitation des MOD extraites en Bouteille, Soxhlet, Lysimètre.

Les systèmes d'extraction en laboratoire (bouteille et Soxhlet) diffèrent fortement du système lysimétrique de terrain. Les teneurs en CAP (HAP, CAP-O, CAP-N) ne sont donc pas comparables entre elles et appartiennent à des **échelles différentes** : quelques dizaines de mg/L dans les extraits en laboratoire et autour de 1 mg/L dans le percolat de lysimètre. En revanche, les **profils de distribution** des CAP peuvent être comparés. Ceux-ci ont été obtenus en normalisant la concentration de chaque composé à la somme totale des concentrations des CAP quantifiés.

Les concentrations mesurées pour les CAP présentent des différences entre les systèmes (Figure A-3). Les HAP dosés dans le percolat de lysimètre sont très peu concentrés, excepté l'anthracène, alors qu'ils sont nettement plus représentés dans les extraits en laboratoire (Soxhlet et bouteille). Le profil des CAP-O dans l'extrait par Soxhlet est semblable à celui dans le percolat de lysimètre, qui semble indiquer une bonne représentativité avec cette technique pour ces composés oxygénés. Il s'avère néanmoins être insatisfaisant pour les CAP-N, avec un profil en composés azotés qui diffère fortement. Le profil des CAP obtenus par lixiviation en bouteille ne concorde pas avec celui des percolats de lysimètre. La comparaison des mesures entre la MOD extraite par Soxhlet et celle obtenue par lixiviation en bouteille révèle une différence majeure : la teneur des CAP (HAP, CAP-O, CAP-N) les plus lourds est plus importante par Soxhlet. Cette constatation s'explique essentiellement par l'effet de la température d'extraction (100°C par Soxhlet contre environ 20°C en bouteille), qui favorise la solubilisation des CAP de plus hauts poids moléculaires.

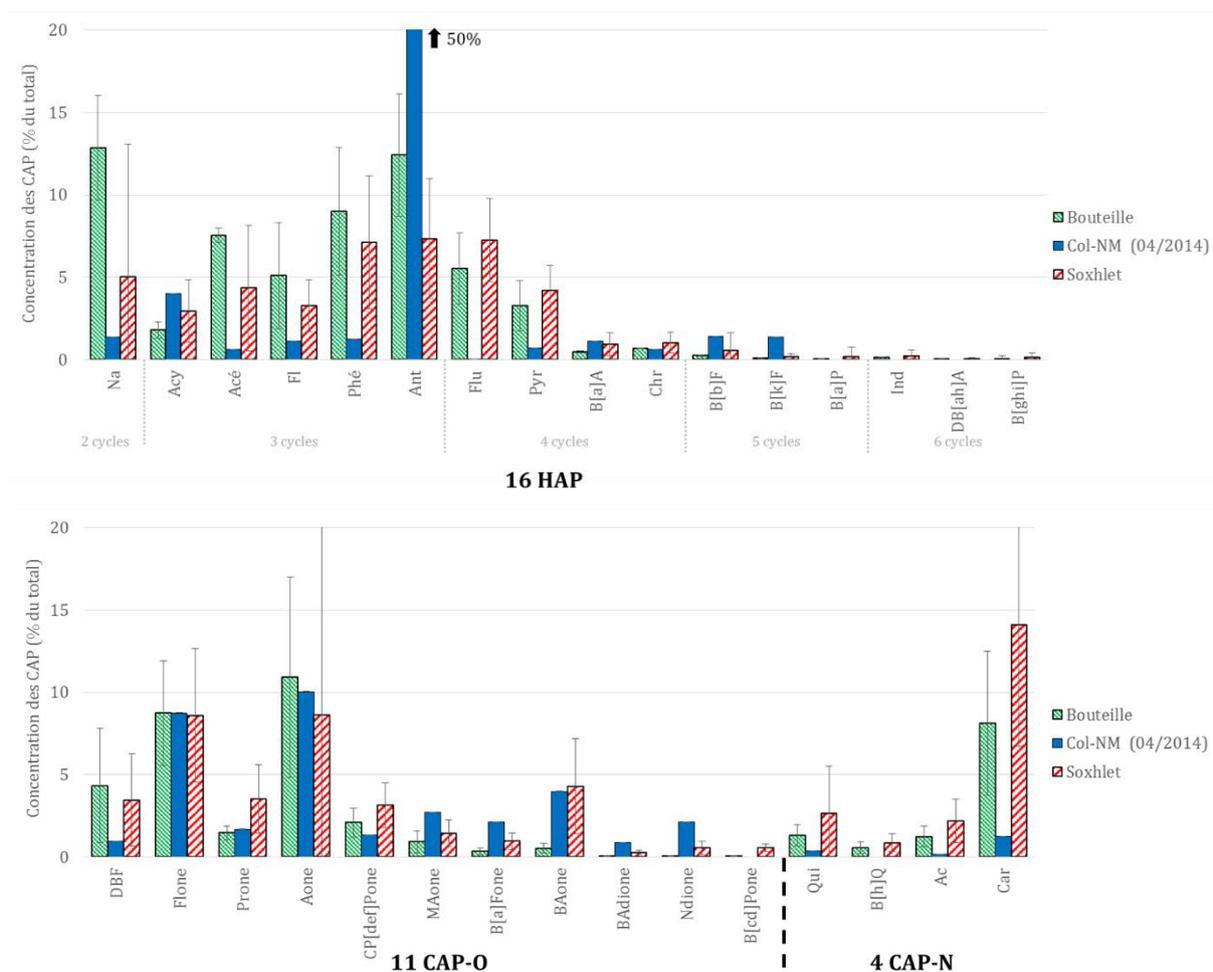


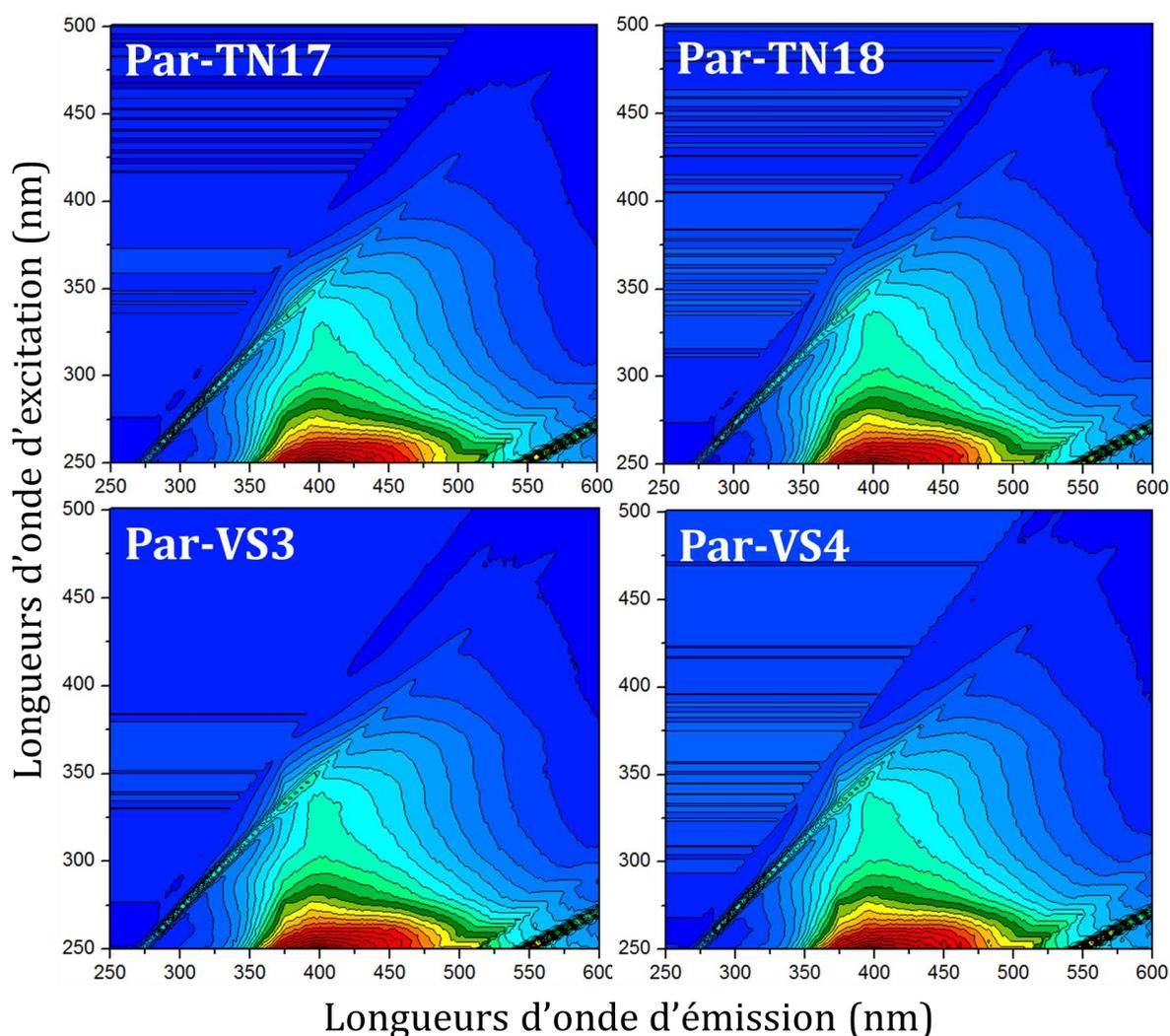
Figure A-3 : Concentration des CAP mesurées dans les extraits en bouteille, Soxhlet, lysimètre.

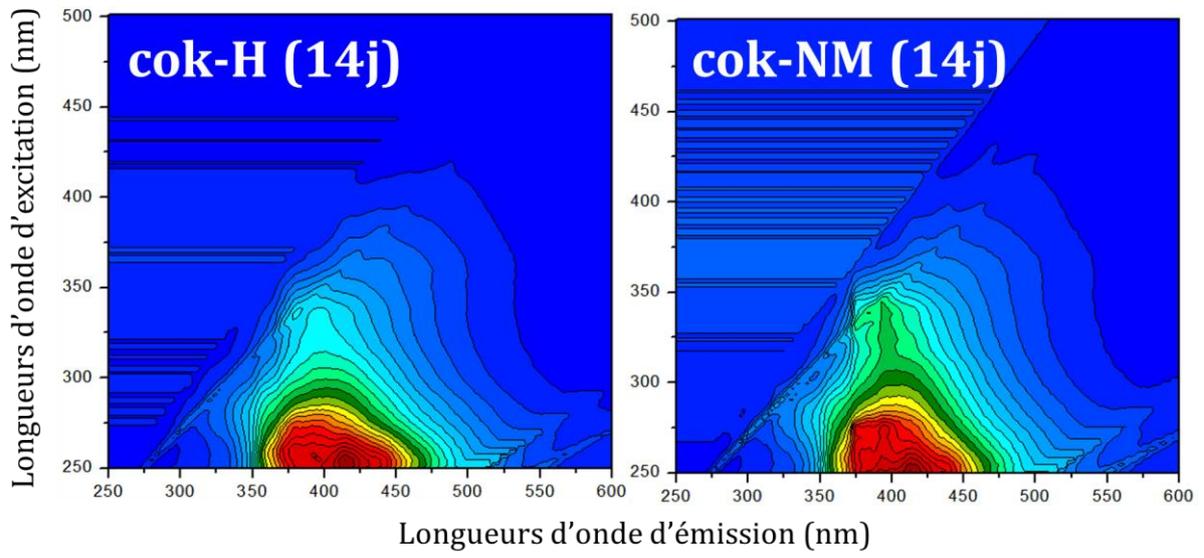
L'ensemble des mesures réalisées montrent que les extractions par Soxhlet donnent des résultats proches de ceux obtenus par lixiviation en bouteille. De plus, ils se rapprochent de façon satisfaisante des résultats obtenus pour les MOD issues de la percolation à travers la colonne lysimétrique. Ainsi, l'extraction par Soxhlet à chaud, par opposition à une extraction en bouteille à température ambiante, ne semble pas altérer la MOD extraite de manière significative. En outre, la température d'extraction par Soxhlet (100°C) permet de s'affranchir de la quasi-totalité des processus biologiques pouvant intervenir dans la dégradation de la MO du sol et de la MOD, ce qui simplifie l'interprétation des résultats en ne considérant que les processus abiotiques. Il a donc été choisi de poursuivre les expérimentations en laboratoire en procédant à des extractions par Soxhlet. De plus, ces extractions ont été réalisées dans le cadre d'une accélération artificielle de l'évolution de la MOD issue d'un sol contaminée, et l'extraction par Soxhlet s'avère être adaptée à ce type d'expérimentation grâce à la température d'extraction élevée, la facilité du renouvellement de la solution d'extraction, et le nombre important de cycles d'extractions qui permettent une forte lixiviation de la terre.

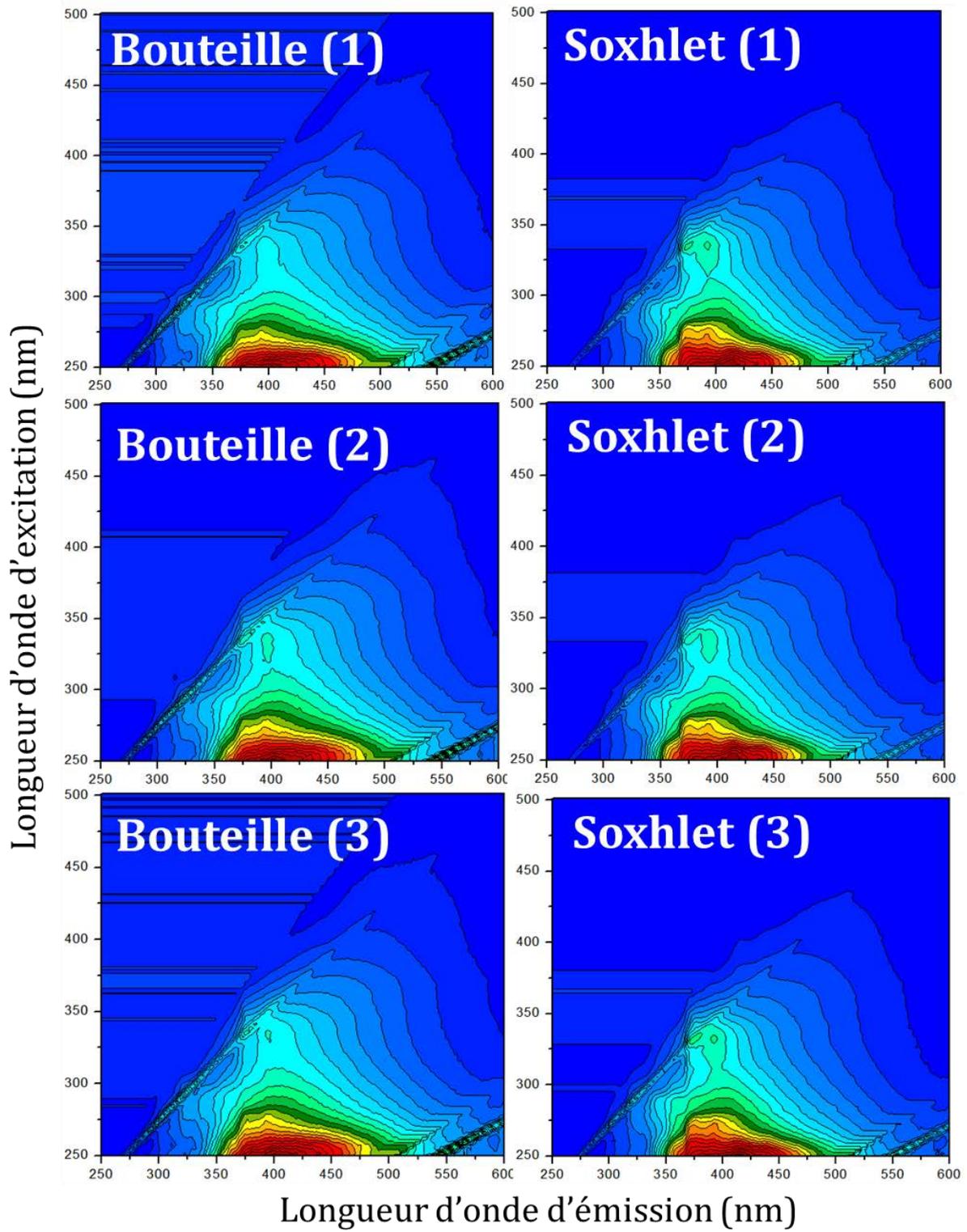
Annexe 2 : Déconvolution par traitement mathématique PARAFAC

La déconvolution des matrices d'excitation-émission (MEE) par traitement statistique PARAFAC a été réalisée à partir de 26 MEE :

- **4 MEE de percolats de colonnes lysimétriques** présentées dans le manuscrit de thèse (Chapitre 3) :
Col-H (01/2012), Col-H (04/2014), Col-NM (01/2012), Col-NM (04/2014)
- **4 MEE de percolats de parcelles lysimétriques** contenant de la terre de l'ancienne cokerie de Neuves-Maisons, avec végétation spontanée (VS) ou sans (terre nue - TN) (ci-après)
Par-TN17 (04/2014), Par-TN18 (04/2014), Par-VS3 (04/2014), Par-VS4 (04/2014)
- **12 MEE d'extraits par Soxhlet** de terres de cokerie (Homécourt et Neuves-Maisons), présentées dans le manuscrit (Chapitre 6), en Annexe 5, et ci-après.
cok-H (j=1-3-8-12), cok-NM (j=1-3-5-7-9-11), cok-H (14j consécutifs) et cok-NM (14j consécutifs)
- **6 MEE d'extraits par Soxhlet en bouteille** de la terre de l'ancienne cokerie de Neuves-Maisons présentées en Annexe 1 et ci-après.
Bouteille (1), (2), (3) et Soxhlet (1), (2), (3)



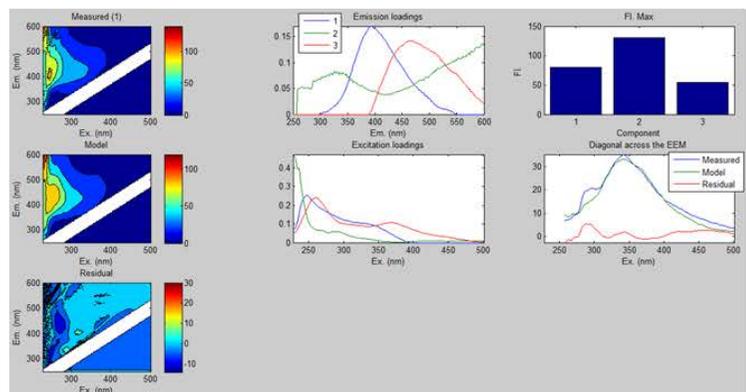
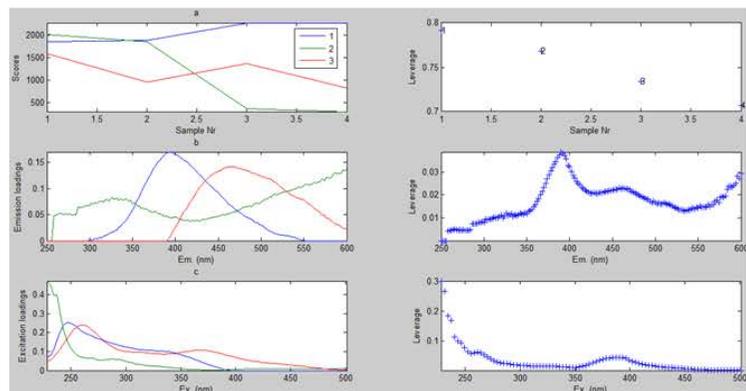




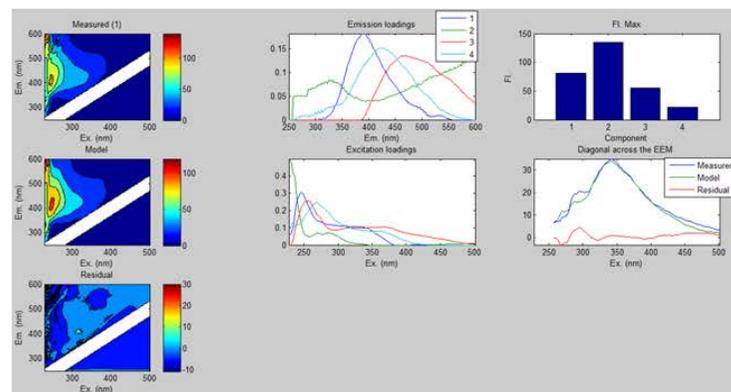
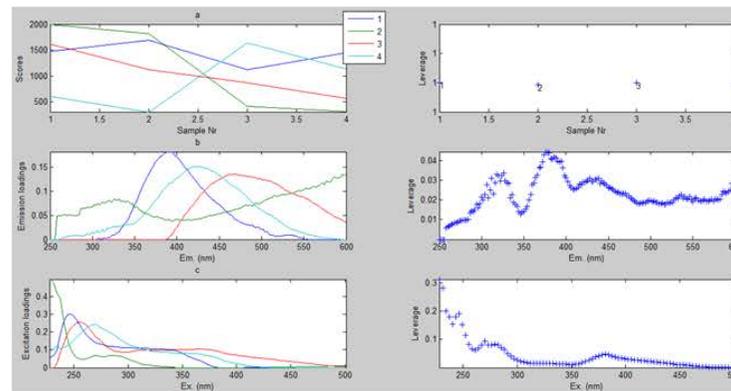
Ci-après sont présentés les résultats obtenus pour les différents modèles à 3, 4, 5, 6 composés du traitement de déconvolution PARAFAC des MOD dans les eaux de lysimètres. Les matrices d'excitation-émission ont été acquises à partir de la longueur d'onde d'excitation 228 nm et non pas 250 nm en raison d'un problème logiciel. Or dans chacun de ces modèles, on peut voir qu'un des composés se situe dans les longueurs d'onde d'excitation inférieures à 250 nm ; il ne sera pas considéré (les MEE étant coupées à ce seuil au-dessous duquel les phénomènes de diffusion ne sont pas atténués – cf. Chapitre 2). On considèrera donc des modèles à 2', 3', 4', 5' composés (après avoir retiré le composé problématique) pour leur utilisation dans ce travail de thèse. Idéalement, il faudrait procéder à une déconvolution PARAFAC dans les bonnes plages de longueurs d'onde.

On gagne en information avec l'augmentation du nombre de composés dans le modèle, excepté pour le modèle à 6 composés qui n'apporte aucune information supplémentaire. De plus, la MEE du modèle à 3 composés n'est pas satisfaisante. Ainsi, seuls les modèles à 4 et 5 composés étaient exploitables. Celui à 5 composés (4' composés) étant celui qui apporte un maximum d'information, c'est celui qui a été retenu.

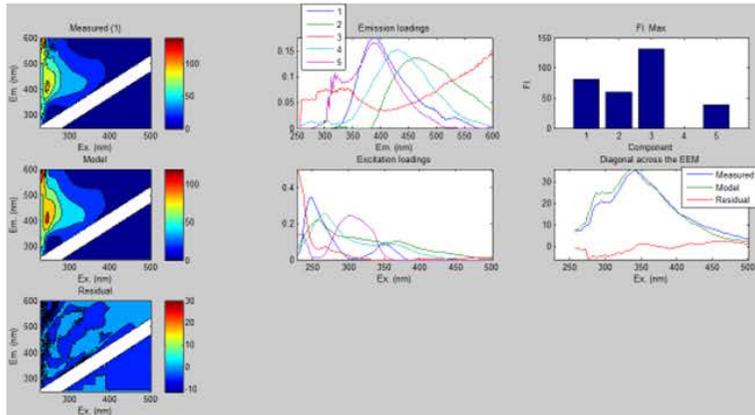
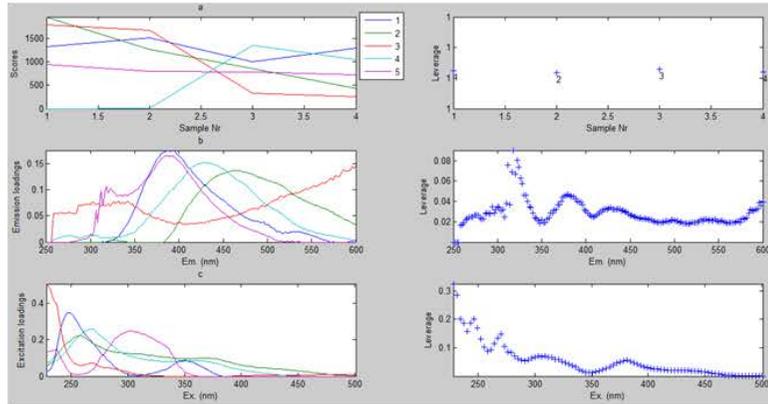
Modèle à 3 composés



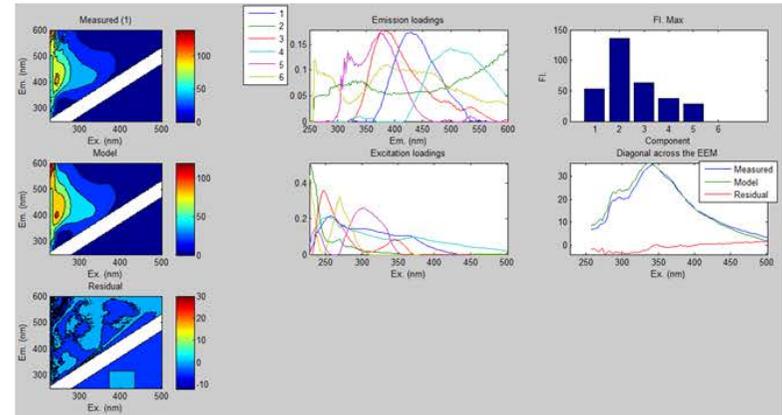
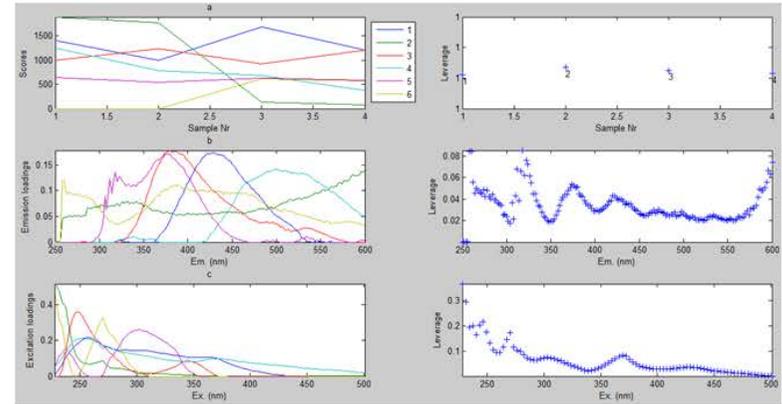
Modèle à 4 composés



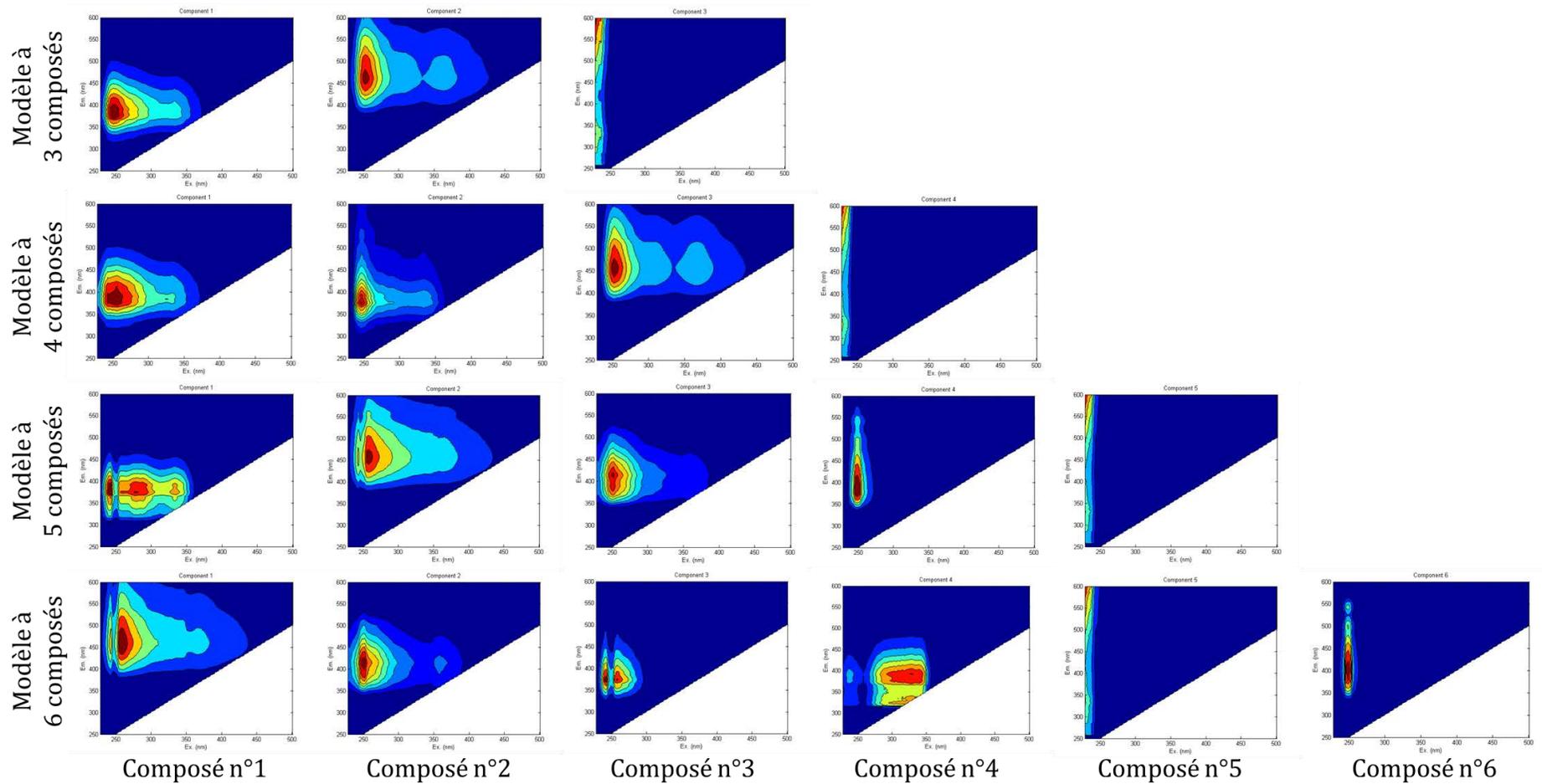
Modèle à 5 composés



Modèle à 6 composés

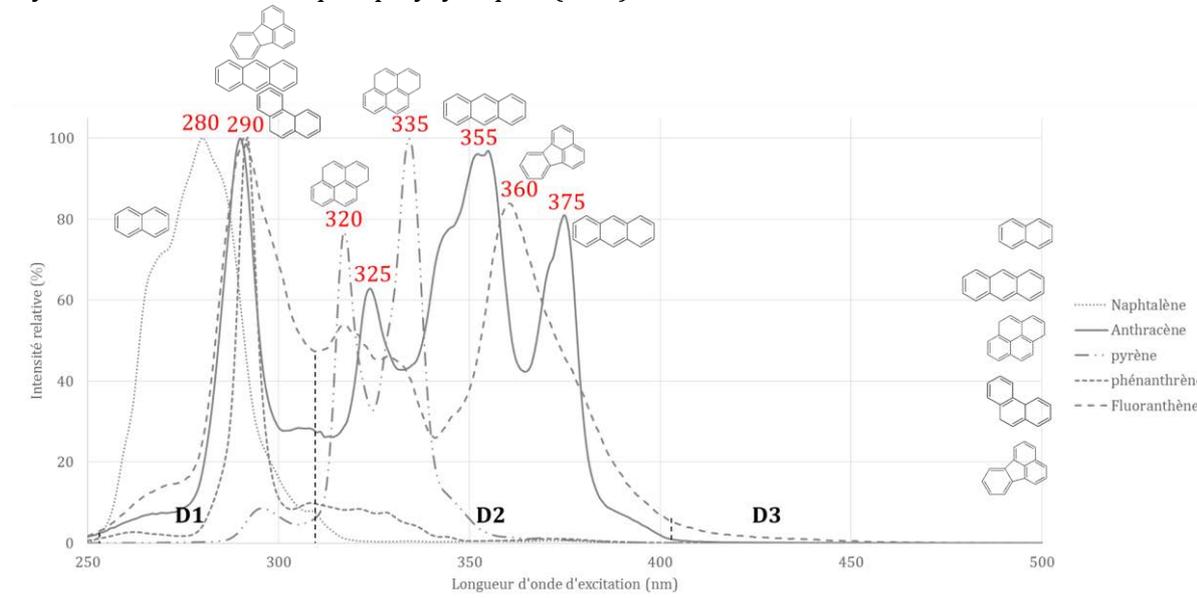


MEE des composés obtenus par déconvolution PARAFAC avec les modèles à 3, 4, 5, 6 composés

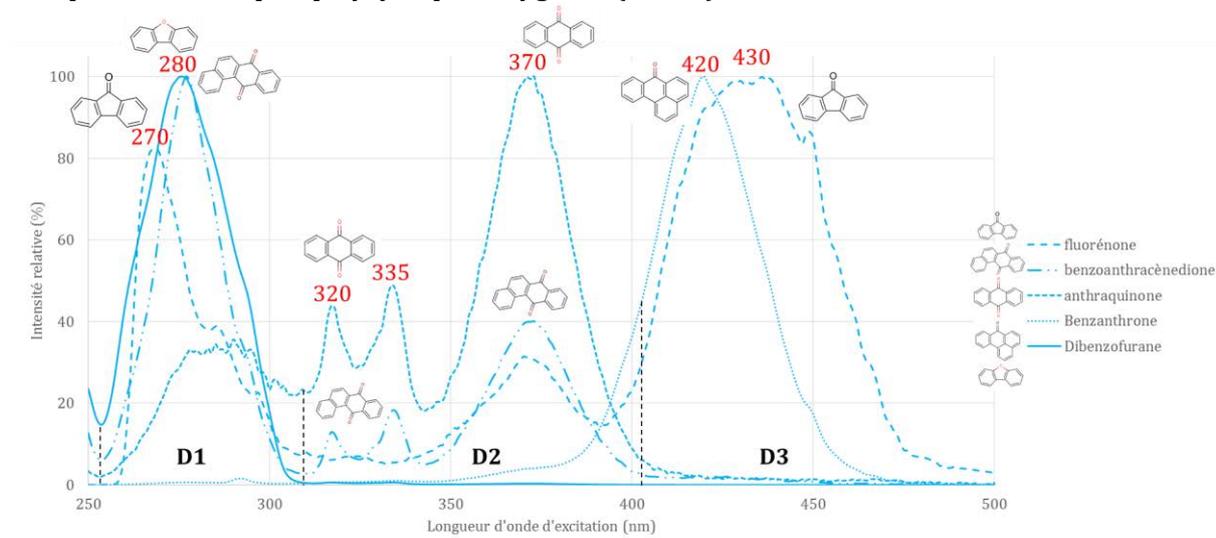


Annexe 3 : Spectres de fluorescence synchrone (SFS) de composés purs de référence ($\Delta\lambda=54$ nm)

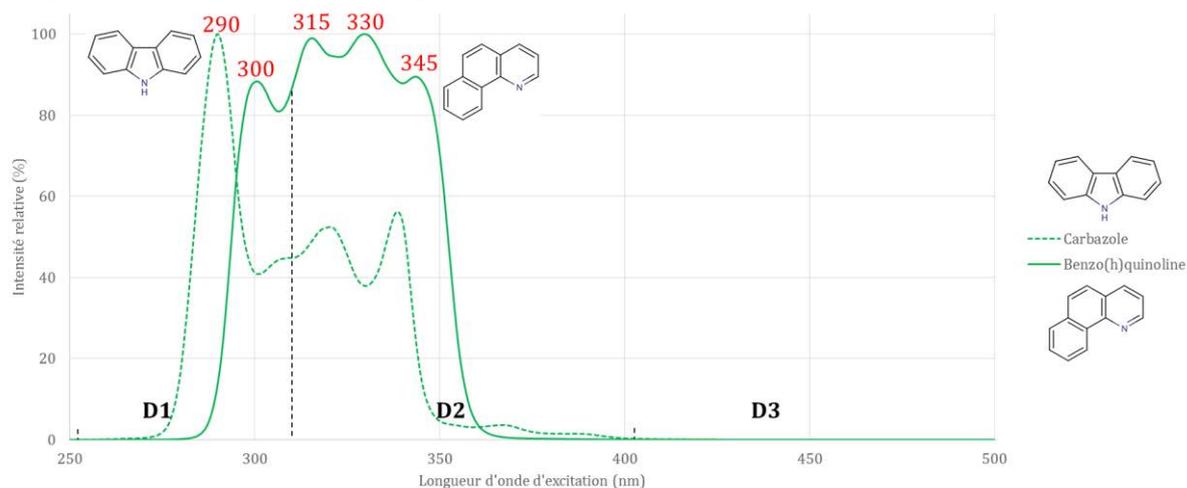
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)



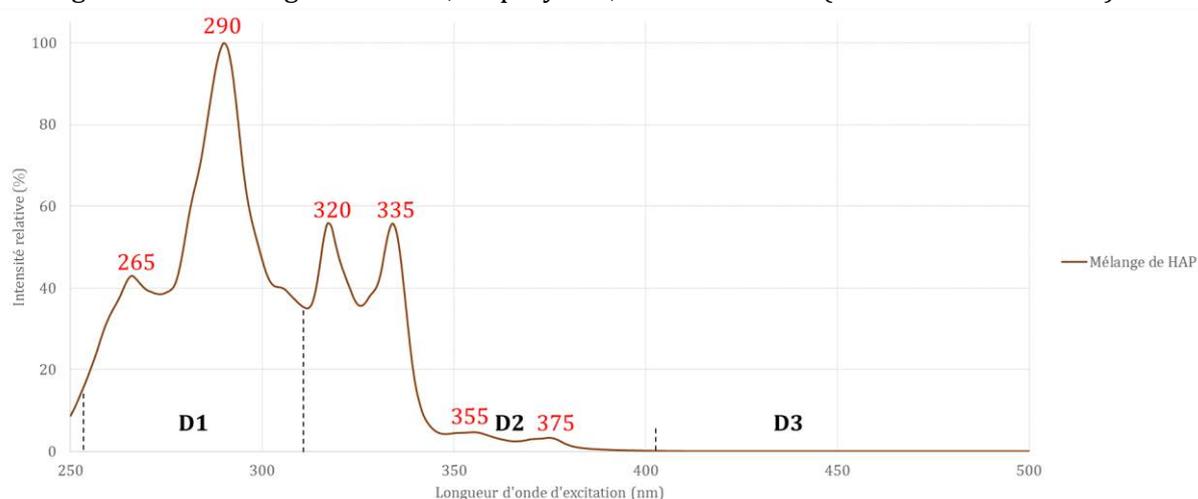
Composés aromatiques polycycliques oxygénés (CAP-O)



Composés aromatiques polycycliques azotés (CAP-N)



Mélange des 16 HAP réglementaires, du pérylène, et du carbazole (solution commerciale)

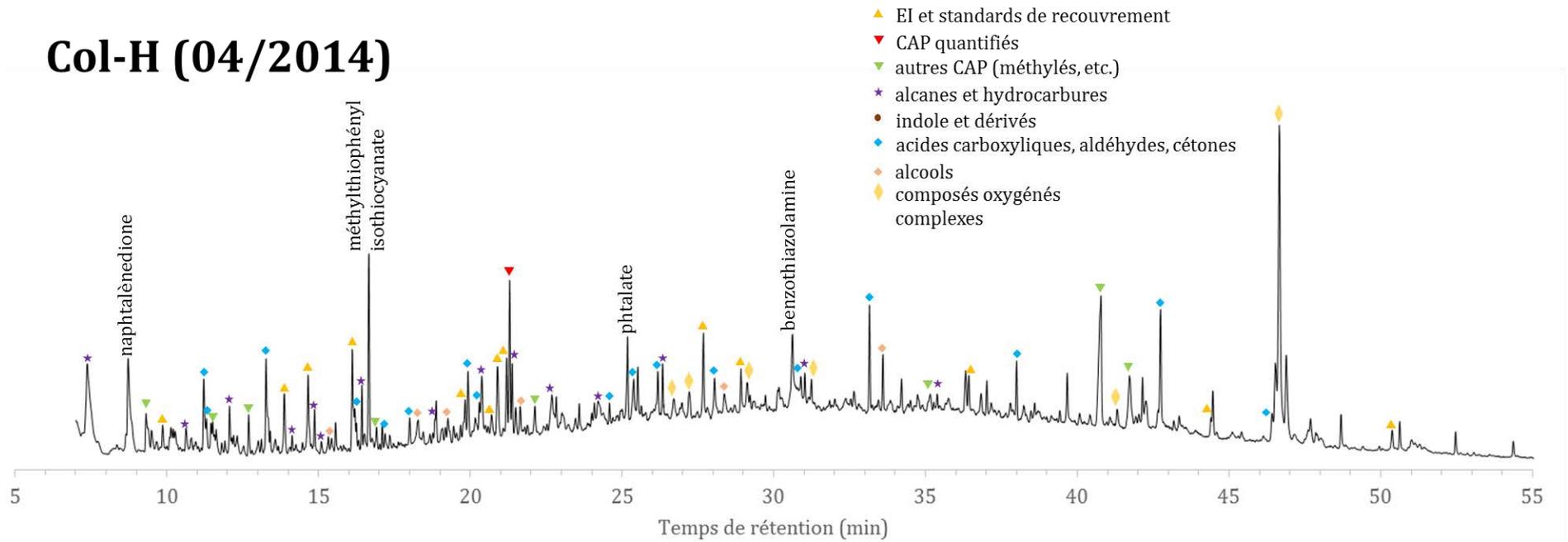


Valeurs des aires (en pourcentage de l'aire totale) des différents domaines de fluorescence (D1, D2, D3) et calculs des rapports entre celles-ci

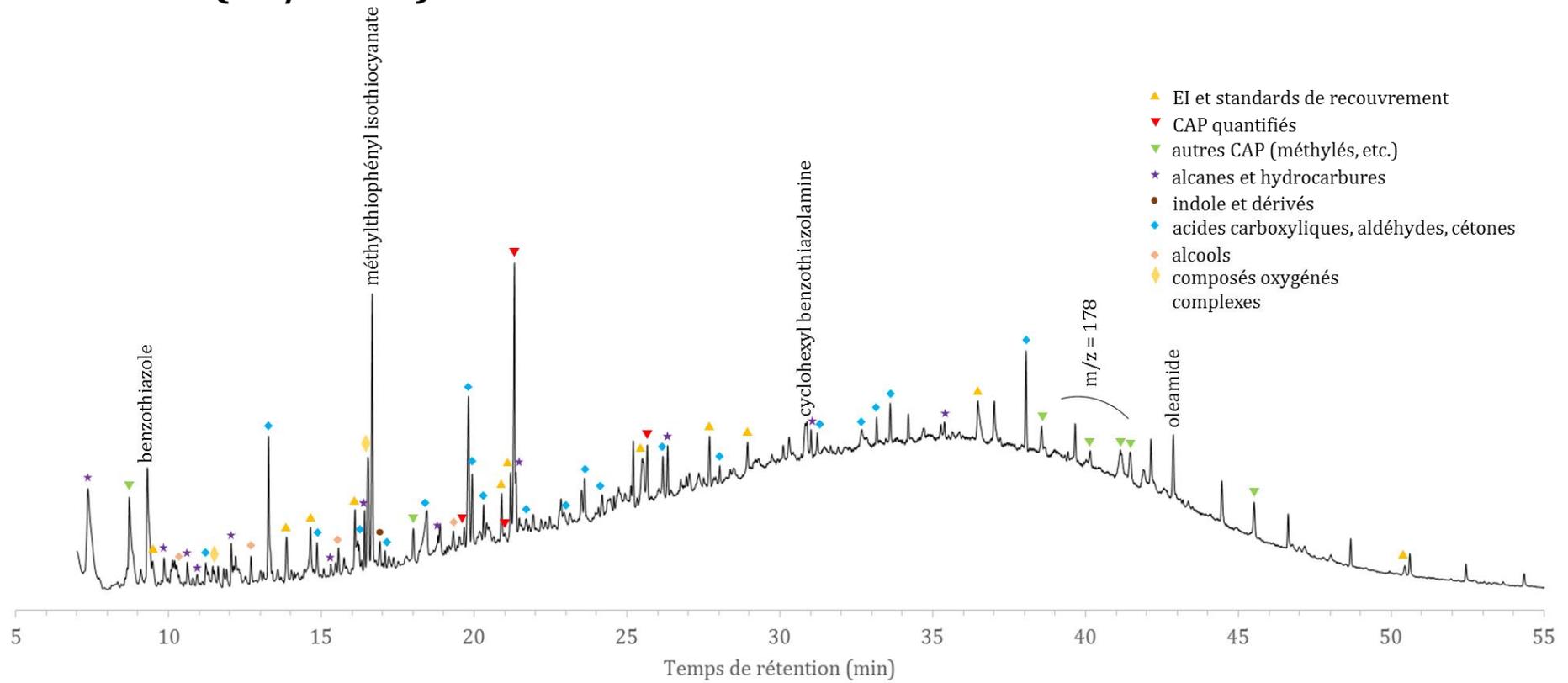
	D1	D2	D3	D2/D1	D3/D1	D3/D2	D3/(D1+D2)
HAP	Naphtalène	99%	1%	0%	99%	0,00012	0,00012
	Anthracène	30%	70%	0%	30%	0,0051	0,0022
	Phénanthrène	82%	17%	0%	82%	0,0035	0,017
	Fluoranthène	42%	57%	1%	42%	0,032	0,023
	Pyrène	13%	87%	0%	13%	0,0034	0,00052
CAP-O	Anthraquinone	26%	72%	2%	26%	0,085	0,0305
	Benzanthrone	1%	18%	81%	1%	97,7	4,56
	Dibenzofurane	99%	1%	0%	99%	0,00009	0,013
	Benzoanthracènedione	60%	38%	2%	60%	0,035	0,056
	Fluorénone	23%	18%	59%	23%	2,5	3,35
CAP-N	Carbazole	58%	42%	0%	58%	0,0017	0,0023
	Benzo(h)quinoline	36%	64%	0%	36%	0,00034	0,00019
Mélange de CAP	3056	71%	29%	0%	71%	0,0006	0,00017

Annexe 4 : Exemples de chromatogrammes (CPG/SM) de percolats

Les chromatogrammes obtenus par SPE-CPG/SM (fullscan) des percolats de lysimètres se sont avérés particulièrement complexes (ci-dessous). Ainsi, on recense un grand nombre de composés aromatiques, mais également de composés oxygénés (alcools, acides carboxyliques, cétones...). En outre, le bruit de fond conséquent et la présence d'un massif complexe indéterminé (entre 20 et 45 min) rendent l'identification des composés d'autant plus ardue. C'est pourquoi le mode SIM a été utilisé pour la détection et la quantification des CAP.

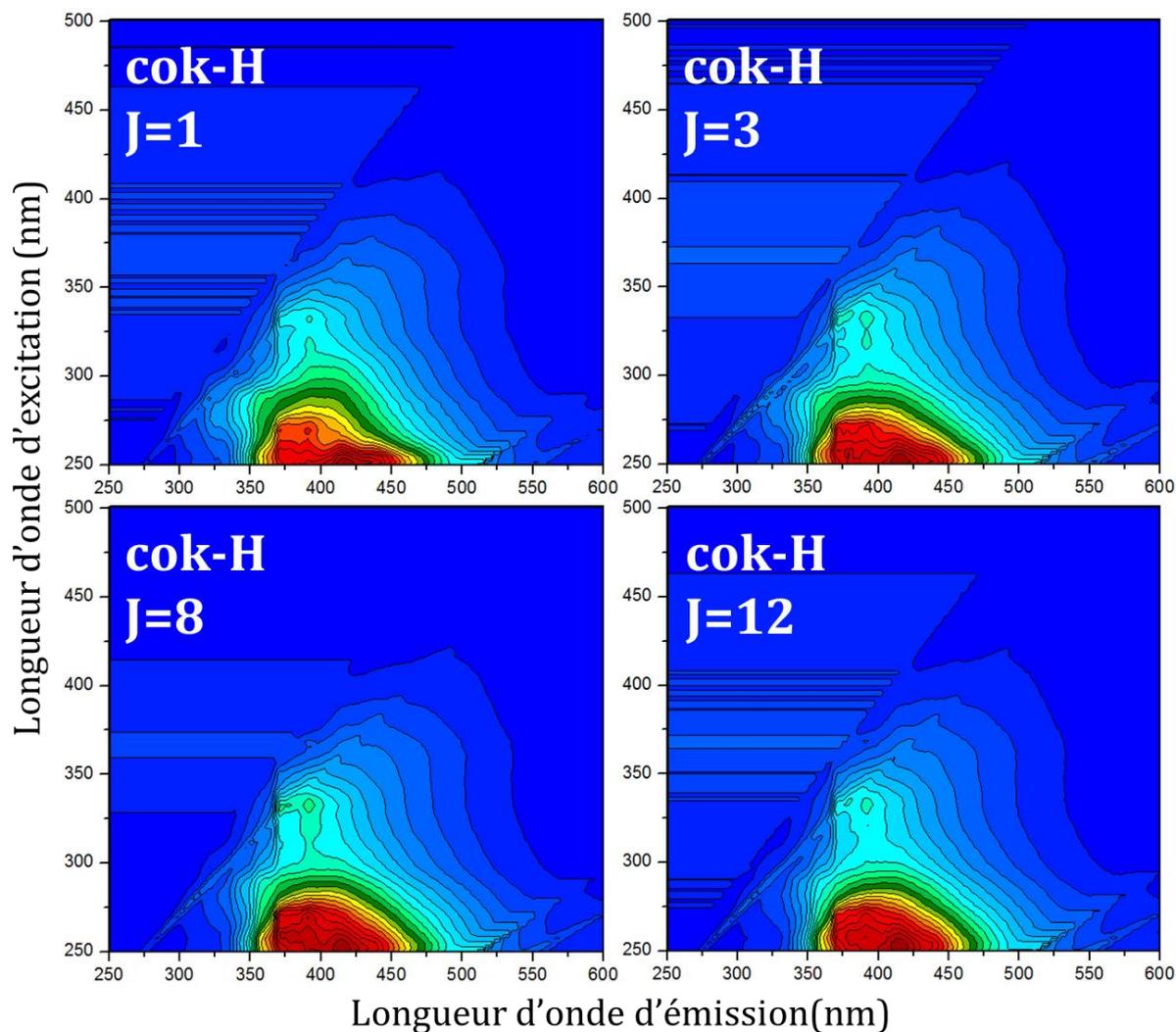
Col-H (04/2014)

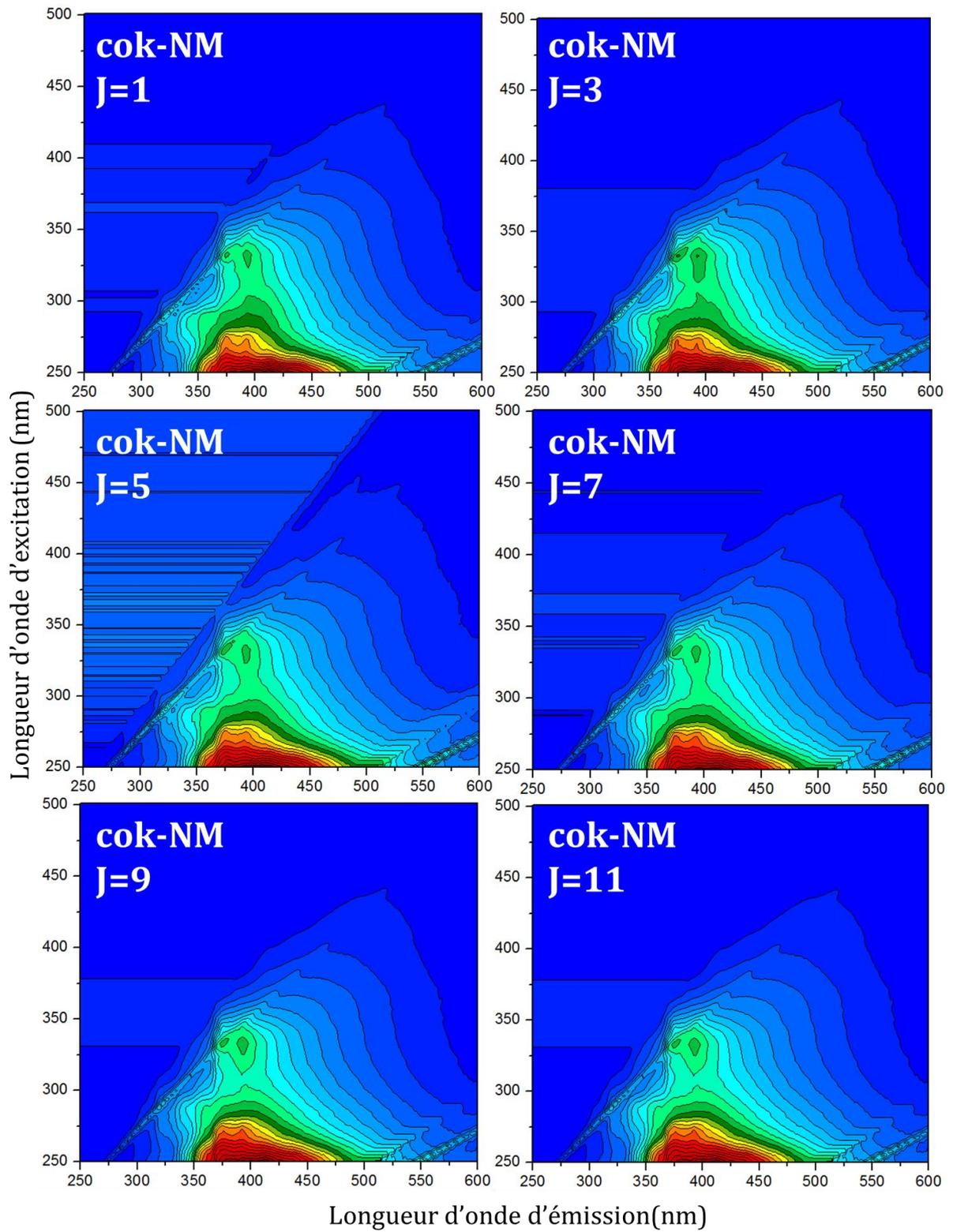
Col-NM (04/2014)



Annexe 5 : Matrices d'Excitation-Emission des extractions successives

Des extractions successives, avec renouvellement quotidien du solvant d'extraction (eau légèrement saline), ont été réalisées dans le but d'étudier l'impact du lessivage sur la MOD (Chapitre 6). Le manuscrit de thèse intègre les matrices d'excitation-émission (MEE) de ces extraits le premier et dernier jour d'extraction. D'autres MEE ont également été enregistrées, et sont présentées ci-après.





Annexe 6 : Concentrations des CAP quantifiés dans les extraits par Soxhlet sur 15 jours des trois terres contaminées cok-H, cok-NM et gaz-R.

Concentration (µg/g)	Homécourt (cok-H)					Neuves-Maisons (cok-NM)					Rennes (gaz-R)				
	J=01	J=02	J=03	J=09	J=15	J=01	J=02	J=03	J=09	J=15	J=01	J=02	J=03	J=09	J=15
Naphtalène	0,00694	0,00307	0,00685	0,0217	0,00280	0,000540	0,00211	0	0,0173	0,00201	0,0588	0,00483	0	0,0199	0,000460
Acénaphthylène	0,0299	0,0278	0,0295	0,0106	0,00788	0,0139	0,0241	0,00786	0,00733	0,00427	0,0510	0,0401	0,0231	0,0128	0,00640
Acénaphène	0,0150	0,00889	0,0148	0,00101	0,000680	0,0175	0,0152	0,00620	0,00217	0,000650	0,0303	0,0117	0,00725	0,00339	0,00131
Fluorène	0,0179	0,0134	0,0177	0,000510	0	0,0139	0,00793	0,000690	0,0000800	0	0,0523	0,0325	0,0290	0,0134	0,00716
Phénanthrène	0,0691	0,0322	0,0682	0,00176	0,00177	0,0294	0,00248	0,000580	0,000560	0,0000200	0,0839	0,0655	0,0176	0,00231	0,000200
Anthracène	0,144	0,109	0,142	0,00868	0,00681	0,0777	0,0624	0,0266	0,00490	0,00408	0,124	0,0895	0,0588	0,0143	0,0130
Fluoranthène	0,0549	0,0632	0,0542	0,0347	0,0330	0,0295	0,0251	0,0101	0,00482	0,000840	0,0295	0,0296	0,0357	0,0473	0,0356
Pyrène	0,0605	0,0501	0,0598	0,0438	0,0398	0,0222	0,0212	0,0121	0,0159	0,00834	0,0212	0,0190	0,0214	0,0392	0,0446
Benzo[a]anthracène	0,0268	0,0247	0,0265	0,0123	0,0157	0,00782	0,00849	0,00813	0,00302	0,00150	0,00835	0,00884	0,00554	0,0159	0,00929
Chrysène	0,0231	0,0233	0,0228	0,0105	0,0123	0,00682	0,00571	0,00400	0,00238	0,00115	0,00317	0,00475	0,00391	0,0118	0,00614
Benzo[b]fluoranthène	0,0137	0,0177	0,0136	0,00416	0,0131	0,00512	0,00664	0,00874	0,00322	0,00205	0,00390	0,00528	0,00466	0,0127	0,00509
Benzo[k]fluoranthène	0,00408	0,00542	0,00403	0,00328	0,00306	0,00103	0,00166	0,00229	0,000980	0,000660	0,000770	0,00146	0,00125	0,00388	0,00147
Benzo[a]pyrène	0,00890	0,0116	0,00878	0,00607	0,00649	0,00362	0,00521	0,00596	0,00189	0,00127	0,00390	0,00540	0,00301	0,00709	0,00311
Indéno[1,2,3-cd]pyrène	0,000550	0,00121	0,000550	0,00325	0,00250	0,000170	0,000620	0,00107	0,00142	0,00130	0,000450	0,00157	0,00107	0,00308	0,00220
Dibenzo[ah]anthracène	0,000210	0,000490	0,000200	0,00124	0,00109	0	0,000200	0,000320	0	0,000120	0	0,000350	0	0,000920	0,000360
Benzo[ghi]pérylène	0,000400	0,00125	0,000390	0,00318	0,00205	0,000180	0,000880	0,00149	0,00133	0,000820	0,000730	0,00189	0,00180	0,00269	0,00188
Dibenzofurane	0,0164	0,0112	0,0162	0,00130	0,000840	0,0129	0,00601	0,000700	0,000810	0,0000900	0,0509	0,0234	0,000920	0,00271	0,000250
9H-fluorenone	0,0678	0,0528	0,0669	0,00704	0,00708	0,0462	0,0360	0,00876	0,00142	0,000870	0,0321	0,0324	0,00493	0,00437	0,00114
Périnaphténone	0,0341	0,0228	0,0337	0,0164	0,0102	0,0229	0,0177	0,0153	0,00988	0,00516	0,0415	0,0455	0,0336	0,0291	0,0201
Anthraquinone	0,0897	0,0677	0,0886	0,0614	0,0347	0,0534	0,0449	0,0393	0,0246	0,00888	0,0575	0,0517	0,0402	0,0463	0,00808
Cyclopenta[def]phénanthrone	0,0258	0,0225	0,0255	0,0321	0,0302	0,0126	0,0125	0,0138	0,0157	0,0152	0,00575	0,00578	0,00579	0,0177	0,0181
Méthylanthracène-9,10-dione	0,0203	0,0156	0,0200	0,0166	0,0106	0,00653	0,00572	0,00465	0,00288	0,00102	0,0360	0,0109	0,00722	0,0110	0,00304
Benzo[a]fluorène	0,0172	0,0150	0,0170	0,0125	0,0121	0,00369	0,00349	0,00267	0	0	0,00212	0,00279	0,00136	0,00251	0,000170
Benzanthrone	0,0461	0,0362	0,0455	0,0433	0,0365	0,0184	0,0139	0,0120	0,00632	0,00172	0,00794	0,00768	0,00590	0,00859	0,00738
Benzoanthracènedione	0,00474	0,00412	0,00468	0,00674	0,00825	0,00343	0,00290	0,00299	0,00336	0,00171	0,00169	0,00141	0,00115	0,00147	0,00105
Naphtacène-5,12-dione	0,00733	0,00617	0,00724	0,00708	0,00616	0,00332	0,00241	0,00240	0,00170	0,00117	0,00280	0,00253	0,00175	0,00240	0,00198
Benzo[cd]pyrène	0,00925	0,00833	0,00913	0,00969	0,00873	0,00592	0,00442	0,00444	0,00221	0,00172	0,00184	0,00188	0,00152	0,00119	0,000810
Quinoline	0,0199	0,0131	0,0204	0,00779	0,00763	0,00686	0,00665	0,00444	0,00205	0,00125	0,0738	0,0418	0,0387	0,0120	0,00357
Benzo[h]quinoline	0,00758	0,00572	0,00749	0,00264	0,00174	0,00339	0,00391	0,00194	0,00130	0,000300	0,0340	0,0362	0,0326	0,0227	0,0163
Acridine	0,0177	0,0127	0,0174	0,00860	0,00535	0,00789	0,00723	0,00607	0,00426	0,00298	0,0380	0,0377	0,0261	0,0267	0,0173
Carbazole	0,134	0,121	0,132	0,0481	0,0298	0,0838	0,0791	0,0620	0,0309	0,0191	0,149	0,154	0,128	0,115	0,0722

Annexe 7 : Mesure de la microtoxicité d'un percolat

Des tests de microtoxicité ont été pratiqués sur les lixiviats des terres contaminées avec (solv/eau) ou sans (eau) extraction préalable au solvant organique. Ces tests, réalisés au laboratoire sols et environnement (LSE – Vandoeuvre-lès-Nancy) auprès de Stéphanie OUVARD, ont été effectués en accord avec la norme française NF ISO 11348-3 relative à la détermination de l'effet inhibiteur d'échantillons d'eau sur la luminescence de la bactérie *Vibrio Fischeri*.

L'objectif était d'avoir une idée de la toxicité aigüe des eaux polluées, et de voir l'impact de l'extraction préalable au solvant organique de la terre avant lixiviation sur celle-ci. Cependant, les résultats se sont avérés non concluants (Figure A-4) :

- La toxicité aigüe mesurée dans les échantillons est très faible, même sans extraction préalable au solvant organique ;
- L'extraction préalable réduit bien la microtoxicité, mais l'inhibition est si faible avant/après qu'elle n'est pas réellement significative.

Des mesures de toxicité s'appuyant sur une gamme de tests plus large (et non exclusivement des mesures de microtoxicité aigüe) seraient nécessaires pour évaluer la toxicité de ces eaux contaminées. Ces dernières sont initiées dans le cadre du projet CAPPEDeP.

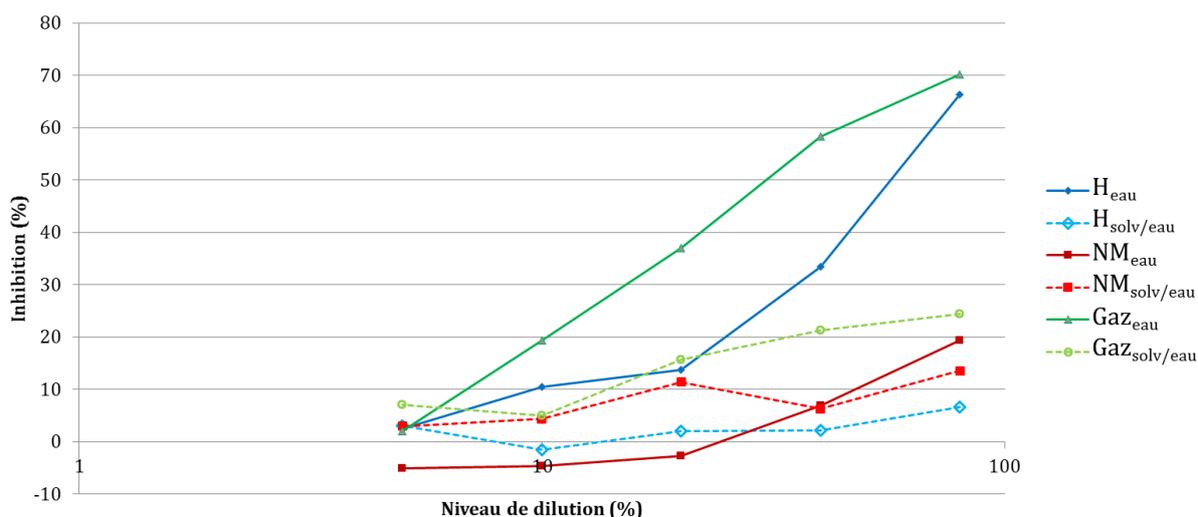


Figure A-4 : Mesure de l'inhibition de lixiviats issus de terres contaminées (H, NM, Gaz), avant et après extraction préalable au solvant organique.

Résumé

De nombreuses friches héritées d'activités industrielles révolues présentent des pollutions organiques persistantes (charbon, goudron...). Alors que la réglementation impose une évaluation du degré de contamination de ces sites, elle ne prend pas en compte les sous-produits de transformation tels que les composés polaires, peu considérés. Pourtant ils se solubilisent dans la phase aqueuse par percolation des eaux météoriques à travers ces surfaces contaminées. Bien que la littérature ciblant la matière organique dissoute (MOD) d'origine naturelle soit abondante, elle n'est pas directement transposable à la MOD issues des friches contaminées, qui reste à définir pour une meilleure compréhension du devenir de la pollution dans ces sites anthropisés.

Une approche multi-techniques a été appliquée pour appréhender le plus précisément possible la MOD issue de terres d'anciennes cokeries et usines à gaz, par le biais d'expériences en laboratoire et des dispositifs de terrain (lysimètres). L'étude de ces derniers montre qu'ils contiennent une forte teneur en MOD aromatique, dont les composés aromatiques polycycliques ne représentent qu'une faible proportion de la MOD totale. Des expériences complémentaires ciblant l'influence de certains paramètres (pH et hydrophobicité) suggèrent un lien fort entre le pH et l'organisation spatiale de la MOD, ainsi qu'une diminution de la masse moléculaire apparente avec l'augmentation de l'hydrophobicité. Des expériences de vieillissement artificiel ont montré un enrichissement en produits polaires condensés entraînant leur forte mobilisation par l'eau.

Abstract

A large amount of wastelands inherited from former industrial activities contains persistent organic contamination (coal, coal tar...). While the regulation requires an evaluation of the contamination degree of these soils, it doesn't take into account the transformation by-products such as polar compounds, poorly studied. Yet they solubilize in aqueous phase by percolation of meteoric waters through these contaminated sites. Despite the fact that literature targeting the fresh DOM is abundant, it is not directly transposable to the anthropogenic DOM coming from wastelands, which still need to be more precisely defined to improve our knowledge of this specific DOM and its evolution over time.

A multi-technical approach was developed to comprehend the anthropogenic DOM coming from former coking and gas plant soils, thanks to a combination of laboratory experiments (under controlled conditions) and on field devices (lysimeters). Their study show that they contained a high aromatic DOM, while the aromatic polycyclic compounds only consist of a low proportion of the total DOM. Complementary experiences targeting the influence of some parameters (pH, hydrophobicity) suggest a strong link between the pH and the spatial DOM organization and a decrease in the apparent molecular weight with the hydrophobicity. Artificial aging experiences show an enrichment in polar condensed compounds leading to their water mobilization.