



HAL
open science

Vers une modélisation du statut de polluants organiques de Technosols sous influences climatiques contrastées

Robin Dagois

► **To cite this version:**

Robin Dagois. Vers une modélisation du statut de polluants organiques de Technosols sous influences climatiques contrastées. Sciences agricoles. Université de Lorraine, 2015. Français. NNT : 2015LORR0333 . tel-01752335

HAL Id: tel-01752335

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752335>

Submitted on 9 Jan 2019

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

Ecole doctorale Ressources Procédés Produits Environnement

Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux UL-CNRS, UMR 7360

Laboratoire Sols et Environnement UL-INRA, UMR 1120

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine en Sciences Agronomiques

Vers une modélisation du statut de polluants organiques de Technosols sous influences climatiques contrastées

Robin Dagois

Soutenue le 17 décembre 2015

Composition du jury :

Sophie CORNU, Directeur de Recherche INRA, GSE, Aix-en-Provence	Examineur
Samuel COUSSY, Ingénieur Environnement BRGM, Orléans	Invité
Sylvie DERENNE, Directeur de Recherche CNRS, METIS, Paris	Examineur
Christian DI-GIOVANNI, Professeur, ISTO, Orléans	Rapporteur
Pierre FAURE, Chargé de Recherche CNRS, LIEC, Vandœuvre-lès-Nancy	Co-Directeur
Patricia GARNIER, Directeur de Recherche INRA, ECOSYS, Grignon	Rapporteur
Hélène ROUSSEL, Ingénieur Ademe, Angers	Invité
Christophe SCHWARTZ, Professeur Université de Lorraine, LSE, Vandœuvre-lès-Nancy	Co-Directeur

Préambule

Ce travail a été financé par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (Ademe) et le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM). Il a été mené au sein de l'Université de Lorraine (UL) dans les Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (LIEC UMR UL-CNRS) et Laboratoire Sols et Environnements (LSE UMR UL-INRA).

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

Le LSE est une unité mixte de recherche qui vise à améliorer la compréhension des sols anthropisés et à développer la recherche liée aux traitements des sols contaminés par l'utilisation de la phytoremédiation. La Thèse s'inscrit dans le cadre des travaux de l'équipe Technosol.

Cette Thèse fait partie du projet de recherche **REITERRE (RÉutilisation Intégrée de TERRES Excavées)** financé par l'**Ademe**, et réalisé en partenariat entre le **BRGM**, le **LIEC** et le **LSE**. Ce projet a pour but de comprendre l'évolution naturelle de terres industrielles excavées faiblement contaminées lorsque celles-ci sont réutilisées en aménagement urbain. L'objectif est d'acquérir des connaissances sur la dynamique de contaminations organiques et inorganiques au cours du temps, en particulier du point de vue de leur disponibilité. La Thèse a notamment volonté d'apporter des éléments de réponse à la question des conséquences de la pédogenèse de ces terres sur le statut de polluants organiques. Elle discute principalement de l'effet de facteurs climatiques et biologiques sur ces évolutions dans le cadre de la réutilisation de terres excavées.

Par ailleurs, une partie de la Thèse s'est inscrite dans le cadre du projet de recherche **NRJSol** (projet financé par l'**Observatoire Terre Environnement de Lorraine, OSU-OTELo**). Ce projet vise notamment à appréhender l'étude des sols par l'utilisation de la notion de bilan énergétique de formation des sols.

La Thèse se positionne également au sein du Groupement d'Intérêt Scientifique sur les **Friches Industrielles (GISFI)**. Ce groupement est dédié à l'acquisition de connaissances autour des sites et sols dégradés en vue de leur requalification. Il dispose également d'une station expérimentale localisée à Homécourt dans laquelle une partie des travaux a été menée.

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

Remerciements

Le travail présenté ici a ainsi été mené entre plusieurs laboratoires et établissements de recherche et je souhaiterais, de ce fait, remercier les nombreuses personnes qui ont, de près ou de loin participé à l'accomplissement de ce travail.

Tout d'abord, je souhaiterais remercier mes co-directeurs de Thèse **Christophe Schwartz** et **Pierre Faure** avec qui je considère avoir eu la chance de mener ce travail. Je tiens particulièrement à souligner tout l'intérêt dont ils ont fait preuve. Je dois dire que ce travail n'aurait été ce qu'il est sans leur engouement et leur énergie qui m'ont continuellement poussé et motivé tout au long de ces trois ans de thèse.

Je tiens ensuite à remercier l'ensemble des membres du jury : **Sophie Cornu**, **Samuel Coussy**, **Sylvie Derenne**, **Christian Di Giovanni** et **Patricia Garnier** pour avoir évalué ce travail et formulé des avis et remarques précieux.

Ensuite, je souhaiterais remercier **Catherine Lorgeoux**, **Stéphanie Ouvrard** et **Françoise Watteau**, pour leur implication dans ce travail et particulièrement pour leurs conseils avisés lors des différents comités de pilotage. Au sein de ce comité, je souhaiterais également remercier **Philippe Bataillard**, **Samuel Coussy** (à nouveau !) et **Céline Blanc** pour les nombreuses discussions scientifiques que nous avons eu autour de la mise en place de la démarche de cette Thèse, mais également autour du projet REITERRE. Enfin, je remercie **Hélène Roussel**, ingénieure Ademe, pour son implication tout au long de ces trois années. Je remercie également **Fabien Thomas**, directeur du LIEC, **Jacques Pironon**, directeur de Géoressources et à nouveau **Christophe Schwartz** (avec la casquette de directeur du LSE cette fois) pour leur accueil au sein de ces trois laboratoires.

Puisque ce travail de recherche n'aurait pu être ce qu'il est sans de nombreux conseils avisés sur les méthodes, les outils, l'interprétation des résultats ou leurs conseils avisés sur la science du sol en général : merci à **Sophie Leguédois**, qui m'a apporté de précieux conseils lorsque je butais sur la vaste question de modélisation pédogénèse des Technosols et à **Apolline Auclerc**, amis des animaux du sol et véritable roc plein de confort ! Merci à **Jean-Louis Morel**, pour la passion infaillible qu'il porte, de manière générale aux sols urbains et la science du sol, à **Geoffroy Séré**, pour son pragmatisme qui fait du bien et qui permet de se remettre en question de temps en temps et à **Noële Raoult** pour l'aide apportée notamment avec les dispositifs expérimentaux du GISFI. J'adresse ensuite, mes remerciements à **Anne Adjata** qui a pu m'épauler et découvrir le bonheur de la recherche en sciences du sol à l'occasion de son stage de M2. Un grand merci à l'équipe de microbiologistes du LIEC, à savoir **Aurélie Cébron** et **Thierry Beguiristain**, avec qui je n'ai pas eu la chance de travaillé, mais qui a pu m'apporter de sages conseils dans ce domaine. Enfin, une pensée pour **Elodie-Denise Chenot**, **Catherine Sirguy**, **Pierre Leglize**, **Maxime Maire**, **Thibault Sterckeman**, **Emile Benizri** et **Gaylord Machinet** avec qui je n'ai pas eu l'occasion de travailler, mais toujours disponible pour un renseignement, un coup de main, une question, ou tout simplement, pour discuter de tout et de rien au détour d'un couloir.

Je tiens ensuite à remercier le personnel technique qui a pu m'accompagner, me conseiller et me venir en aide occasionnellement au cours de ce travail. Merci à **Alain Rakoto**, pour les coups de pouces informatiques, sa rigueur en tant que responsable santé et sécurité et aussi son dynamisme qu'il s'agisse de se décontracter en ville ou de m'accompagner pour de folles aventures au détour d'un concert de Iron Maiden. Merci à **Stéphane Colin**, particulièrement pour ses conseils avisés et son aide précieuse dans la conception des colonnes de sols. Merci à **Adeline Bouchard**, experte technique du LSE, pour son aide occasionnelle mais surtout sur le soin qu'elle apporte au bien-être du LSE. Enfin merci à **Delphine Cattelain**, **David Billet**, **Géraldine Kitzinger**, **Hervé Marmier**, **Romain Goudon** et **Gilles Bessaque** pour les éventuels coups de main sur une expérimentation ou analyse à mener à des moments cruciaux. Je souhaiterais également remercier **Rémi Baldo**, **Mélanie Malacarne**, **Adeline Combat** et **Lucas Charrois** techniciens actuels ou passés de la station expérimentale du GISFI pour un coup de main, de pelle ou de tamis à moteur. Pour finir je voudrais remercier l'ensemble du personnel administratif, **Laetitia Despouy**, **Sylvia L'Huillier**, **Caroline François** et **Cécile Lorentz** de leur patience et leur implication.

Avoir travaillé dans quasiment trois laboratoires et au sein de différents établissements m'a permis d'avoir eu la chance de rencontrer une véritable armada de jeunes gens qui m'ont côtoyé pendant ces trois années. Tout d'abord, une petite pensée pour les anciens du LSE qui m'ont fait découvrir les joies de la vie nancéenne : à savoir **Hermine Huot**, **Cédric Gonneau**, **Sarah Rokia**, **Lucia Santorufo** et **Audrey Pernot**. Un grand merci à **Teng Hao Bo** (ou tout simplement **Bo**), l'incarnation du dynamisme et du bon vivant à la chinoise ! Une pensée également pour le discret, mais au combien chaleureux **Ali Kanso**, véritable stakhanoviste de la paille. Un merci pour **Marie-Laure Bonis** (pas tout à fait doctorante, mais presque), pour sa bonne humeur inflexible. Dans toute cette grisaille orientale, un merci à **Yannick Cazes**, qui a apporté régulièrement le soleil du sud de la France. Merci à **Julien Laurette**, fan de radis et de métal lourd ; **Thi-Phuong Ngo**, la voyageuse qu'on aura eu du mal à garder à proximité ; **Celestino Quintelas-Sabarís**, récente touche Ibérique du LSE, **Ivan Zelko**, ami Slovaque au grand cœur et **Ramez Saad**, pour sa gentillesse au quotidien ! Je tiens à exprimer mes remerciements et mes encouragements pour les trois *Supers Nanas*, fraîchement débarquées au LSE : **Clémentine Lapie**, la grande picarde, **Séverine Lopez**, la vendeuse de sucreries allemandes et **Anne Blanchart** la brute !

Au sein de l'équipe « géochimie organique », je tiens bien évidemment à souligner l'énergie et l'amitié apportée par toute la gent féminine, j'ai nommé : la mignon(ne) **Bérénice Ranc** pour son punch au quotidien, l'éclatante **Marine Boulangé** qui fait rire les oiseaux, la « CAP »-ophile et arachnophobe **Coralie Biache** et la maternelle **Claire Pacini**. Et qu'aurait été cette équipe sans l'humour et la bienveillance d'**Ogier Hanser** ? Un grand merci pour ces soirées échauffées et endiablées de Times-up et Just Dance ! Et c'est en me tournant vers le LIEC, que j'attribue mes remerciements à **Johanne Cennerazzo**, pour sa bonne humeur à toute épreuve, **Amélia Bourceret**, mon binôme de Thèse et **Quentin Vincent**, mi-statisticien, mi-vers de terre ! Merci au grand fou **Dimitri Ubersfeld** pour ces courses mémorables Twingo versus Golf ! Enfin c'est vers le LSE que ce tournent mes derniers remerciements, et particulièrement mes anciens camarades qui ont fait une bonne partie de cette aventure avec moi. Un grand merci à **Sophie Joimel**, véritable « banane

intransigeante amatrice toujours de coups hachés », pour ses conseils sur la recherche mais aussi sur la vie, et pour son amitié. Une grosse pensée pour **Ryad Bouzouidja**, compagnon de chant et d'aventure « *métallistique* », toujours disponible pour donner un coup de main. Un grand merci à **Marie Rue**, tantôt meneuse d'expérimentation d'hyper-accumulation à grande échelle, tantôt meneuse de choriste. Un grand merci à la mère **Joan Dupuy**, touche béarnaise du LSE, qui nous a accueilli dans son repaire pendant ces trois années et particulièrement gâtés de mets au piment d'Espelette et pâtisseries en tout genre. Merci à **Frédéric Rees**, un grand « salut Fred », amis des biochars d'avoir partagé notre bureau, de m'avoir entraîné dans tes aventures cinéphiles et d'avoir été une source d'inspiration même dans mon travail.

Bien évidemment, ce travail n'aurait pu être ce qu'il est sans le soutien de ma famille que je remercie très chaleureusement ici.

Ces derniers mots sont pour **Charlotte Berthelot**, qui m'a soutenu et accompagné tout au long de ma dernière année de Thèse. Ta présence particulièrement dans ces moments critiques restera à tout jamais gravée dans mon cœur.

Sommaire

CHAPITRE I : PEDOGENESE DES TECHNOSOLS INDUSTRIELS ET IMPLICATION DANS L'EVOLUTION DU STATUT DES POLLUANTS ORGANIQUES	25
1 INTRODUCTION	25
2 ACTIVITES INDUSTRIELLES ET ANTHROPISATION DES SOLS	26
2.1 RAPPEL : QU'EST-CE QU'UN SOL ?	26
2.2 DES TERRITOIRES URBAINS PERDUS ET A RECONQUERIR	26
2.3 FRICHES ET TECHNOSOLS INDUSTRIELS	27
2.4 ENJEUX LIES A LA GESTION DES TECHNOSOLS	27
2.5 LES CYCLES D'APPARITION DES FRICHES INDUSTRIELLES	28
3 EVOLUTION DES SOLS ET TECHNOSOLS INDUSTRIELS	30
3.1 FACTEURS DE FORMATION DES SOLS	30
3.2 CAS DES TECHNOSOLS ISSUS D'INDUSTRIES DE TRANSFORMATION DU CHARBON	34
3.3 ÉVOLUTION DU PEDOCLIMAT SUR LE LONG TERME	37
4 LES COMPOSES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (CAP)	41
4.1 ORIGINES ET PROPRIETES	41
4.2 DISPONIBILITE DES CAP	45
4.3 TOXICITE DES CAP	47
4.4 PARAMETRES PEDOLOGIQUES DE CONTROLE DE LA DISPONIBILITE DES CAP	48
4.5 GESTION DES SITES CONTAMINES PAR LES CAP	50
5 SIMULER LA PEDOGENESE DES TECHNOSOLS	53
5.1 VIEILLISSEMENT ACCELERE PAR FORÇAGE CLIMATIQUE	53
5.2 CYCLES GEL/DEGEL	54
5.3 CYCLES HUMECTATION/DESSICCATION	54
5.4 HAUTES TEMPERATURES	55
6 CONCLUSIONS	56
7 DEMARCHE SCIENTIFIQUE	57
CHAPITRE II : ÉCHANTILLONNAGE DE TECHNOSOLS INDUSTRIELS	61
1 LES TERRES	61
2 ECHANTILLONNAGE ET ORIGINE	62
2.1 TERRES ISSUES DE LA STATION EXPERIMENTALE DU GISFI	62
2.2 TERRES ISSUES DE DISPOSITIFS DE BACS LYSIMETRIQUES	63
2.3 TERRES ISSUES D'UNE ANCIENNE GARE DE FRET (REMBLAIS INDUSTRIELS)	64
3 CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES 11 TERRES	67
3.1 PROPRIETES PHYSIQUES	67
3.2 PROPRIETES CHIMIQUES	69
3.3 ANALYSES GEOCHIMIQUES TOTALES	72
4 ANALYSES STATISTIQUES DES DONNEES	79
4.1 TAUX DE VARIATION	79
4.2 COMPARAISONS DE MOYENNES	79
4.3 ANALYSES EN COMPOSANTES PRINCIPALES	79

CHAPITRE III : CONCEPT DE MODELISATION DU CLIMAT ET DE SES EFFETS SUR LE

FONCTIONNEMENT ET L'EVOLUTION DES SOLS

81

1	PRINCIPE GENERAL	81
2	METHODOLOGIE DU MODELE ET DESCRIPTION DES DONNEES SOURCES	82
2.1	DONNEES D'ENTREES	82
2.2	QUANTIFICATION DES VARIABLES DE PEDOCLIMAT	93
2.3	PREDICTION DES MODALITES CLIMATIQUES DE VIEILLISSEMENT DANS LES SOLS	96
3	RESULTATS ET DISCUSSION	97
3.1	DISPOSITIF LOCAL : VALIDATION DU MODELE	97
3.2	SIMULATION DES TEMPERATURES ET DES TENEURS EN EAU : CAS DES 6 CLIMATS MONDIAUX	101
3.3	PREDICTION DES CYCLES CLIMATIQUES	106
4	CONCLUSIONS	114

CHAPITRE IV : CONTAMINATIONS DES TECHNOSOLS INDUSTRIELS PAR DES POLLUANTS

ORGANIQUES : TENEURS TOTALES VERSUS TENEURS DISPONIBLES

115

1	PRESENTATION GENERALE	115
1.1	BACS LYSIMETRIQUES (LSE)	116
1.2	PARCELLES LYSIMETRIQUES (GISFI)	117
1.3	DISCUSSION ET CONCLUSIONS SUR LE SUIVI DES TENEURS TOTALES EN POLLUANTS ORGANIQUES	118
2	METHODE DE MESURE DE LA DISPONIBILITE DES POLLUANTS ORGANIQUES	119
2.1	PRINCIPE	119
2.2	MATERIELS ET METHODES	119
2.3	RESULTATS	122
2.4	DISCUSSION	128
3	CONCLUSIONS	129

CHAPITRE V : EFFET DES OPERATIONS CLIMATIQUES UNITAIRES SUR L'ETAT DE SOLS - FACTEUR

CLIMATIQUE - AGENTS EAU ET TEMPERATURE

131

1	PRINCIPE GENERAL	131
2	MATERIELS ET METHODES	132
2.1	ECHANTILLONS DE TERRES	132
2.2	DISPOSITIF DE VIEILLISSEMENT	132
2.3	STATUT DE LA MATIERE ORGANIQUE	134
2.4	FRACTIONNEMENT GRANULODENSIMETRIQUE	135
2.5	TESTS STATISTIQUES	135
3	EVOLUTION DE LA REACTIVITE DE LA MO DES TECHNOSOLS INDUSTRIELS - RESULTATS ET DISCUSSION	136
3.1	RAPPEL : CARACTERISTIQUES DES 11 TERRES	136
3.2	STATUT DE LA MATIERE ORGANIQUE DES TERRES NON VIEILLIES	136
3.3	STATUT DE LA MATIERE ORGANIQUE APRES VIEILLISSEMENT	140
3.5	SUVA ET POURCENTAGE D'AROMATICITE	147
3.6	AGREGATION	149
4	DISCUSSION : EFFETS DES MODALITES CLIMATIQUES SUR LA REACTIVITE DE LA MO ET DISPONIBILITE DES CAP	152
5	CONCLUSIONS	157

**CHAPITRE VI : EFFETS DE SEQUENCES CLIMATIQUES SUR L'ETAT DE LA MATIERE ORGANIQUE DES
TECHNOSOLS** **159**

1	PRINCIPE	159
2	PREDICTION ET CALIBRATION DES ALTERNANCES CLIMATIQUES	160
2.1	DESCRIPTION DES SUCCESSIONS DES MODALITES PEDOCLIMATIQUES	160
2.2	TRANSCRIPTION D'UN VIEILLISSEMENT EN LABORATOIRE	162
3	EFFET DES SEQUENCES CLIMATIQUES EN LABORATOIRE	162
3.1	PRINCIPE GENERAL DE L'EXPERIMENTATION	162
3.2	DESCRIPTION DU DISPOSITIF	163
3.3	RESULTATS	166
3.4	DISCUSSIONS	172
4	CONCLUSIONS	176

**CHAPITRE VII : CONSEQUENCES DE SEQUENCES CLIMATIQUES SUR LES INTERACTIONS SOL -
PLANTES** **177**

1	EVOLUTION NATURELLE DES TECHNOSOLS INDUSTRIELS : QUELS EFFETS SUR LA TOXICITE ?	177
2	MATERIELS ET METHODES	178
2.1	SELECTION DES TERRES – RAPPEL DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES	178
2.2	PROCEDURE DE MODIFICATION ARTIFICIELLE DE LA DISPONIBILITE DES CAP	179
2.3	CULTURE	179
2.4	CARACTERISATION DES TISSUS VEGETAUX APRES RECOLTE	181
2.5	EVALUATION DU STATUT DE LA MATIERE ORGANIQUE ET DES CAP DES TERRES APRES CULTURE	182
3	RESULTATS	182
3.1	EFFETS DU VIEILLISSEMENT SUR LA CROISSANCE ET LA NUTRITION MINERALE DU MAÏS	182
3.2	ANALYSE STATISTIQUE	192
3.3	EFFETS DE LA CULTURE DE MAÏS SUR LE STATUT DE LA MATIERE ORGANIQUES ET DES CAP DES TERRES	196
4	DISCUSSION	197
4.1	IMPACT DE SOLS INDUSTRIELS VIEILLIS SUR LA MORPHOLOGIE ET LA PHYSIOLOGIE DU MAÏS	197
4.2	IMPACT DE LA CULTURE DE MAÏS SUR LE STATUT DE LA MATIERE ORGANIQUE	199
5	CONCLUSIONS	200

**CHAPITRE VIII : PREDICTION *IN SILICO* DE L'EVOLUTION DU STATUT DES POLLUANTS ORGANIQUES
SUR LE LONG TERME ET VALIDATION AVEC DES DISPOSITIFS *IN SITU*** **201**

1	ETUDE PREVISIONNEL DU STATUT DES POLLUANTS ORGANIQUES	201
1.1	PRINCIPE	201
1.2	METHODE	202
1.3	RESULTATS	204
1.4	DISCUSSION	207
2	VALIDATION DES MODELES	208
2.1	COMPARAISON INTER-PROFILS – RESULTATS ET DISCUSSIONS	208
2.2	SUIVI COLONNES	211
2.3	DISCUSSIONS SUR LES MODELES DE VALIDATION	219
3	CONCLUSIONS	221

DISCUSSION GENERALE : POLLUTIONS ORGANIQUES PERSISTANTES ET CHANGEMENTS CLIMATIQUES : DES FONCTIONNEMENTS LIES ?	223
1 DISCUSSIONS RESULTATS SCIENTIFIQUES	223
1.1 DECLINER LE CLIMAT EN PEDOCLIMAT	224
1.2 EFFETS DES MODALITES CLIMATIQUES	224
1.3 PARTICULARITE DE LA NATURE DES TECHNOSOLS	225
1.4 RISQUES LIES AUX CHANGEMENTS CLIMATIQUES	226
1.5 LIMITES	227
2 RECOMMANDATIONS TECHNIQUES	227
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	231
BIBLIOGRAPHIE	235
ANNEXES	255
1 ANNEXES DU CHAPITRE II	255
2 ANNEXES DU CHAPITRE III	262
3 ANNEXES DU CHAPITRE IV	265
4 ANNEXES DU CHAPITRE V	275
5 ANNEXES DU CHAPITRE VI	286
6 ANNEXES DU CHAPITRE VII	291
7 ANNEXES DU CHAPITRE VIII	302

Liste des Figures

<i>Figure I-1 : Variation du taux d'urbanisation (ratio population dans les agglomérations/population totale du département) de la France entre 1999 et 2007 (Clanché and Rascol, 2010)</i>	26
<i>Figure I-2 : Friches industrielles du site industriel de la cokerie d'Homécourt : état de la cokerie dans les années 50 (a) et état actuel de la friche en 2005 (b)</i>	27
<i>Figure I-3 : Schématisation du lien propriétés du sol/fonctions du sol et services écosystémiques (adapté de Adhikari and Hartemink, 2016)</i>	28
<i>Figure I-4 : Répartition des classes de climats (classification de Köppen-Geiger (Peel et al., 2007)) et des types de sols de la classification de l'USDA (Soil Survey Staff, 1999)</i>	31
<i>Figure I-5 : Cartes géologiques (a) (Zammit et al., 2011) et pédologique (b) (Inra, 1998) de la France</i>	32
<i>Figure I-6 : Exemple de Technosols industriels développés à partir d'empilements de boues de décantation : ancien bassin de décantation de Pompey (a), friche industrielle de l'Union (Nord, France) (b)</i>	35
<i>Figure I-7 : Schéma global de l'évolution pédogénétique de contextes de sols « naturels » et de Technosols</i>	36
<i>Figure I-8 : Evolution des températures moyennes (a) et des précipitations moyennes (b) selon des projections multi-modèles de 2081-2100 par rapport à la période 1986-2005</i>	39
<i>Figure I-9 : Exemple de structure d'hydrocarbures aromatiques polycycliques, des composés aromatiques polycycliques oxygénés et des composés aromatiques polycycliques azoté</i>	42
<i>Figure I-10 : Schématisation de l'évolution du statut des CAP au cours du temps après contaminations d'un sol</i>	45
<i>Figure I-11 : Schéma conceptuel d'évolution de la mobilité des CAP dans un sol naturel et dans un Technosol industriel d'ancienne activité de transformation du charbon</i>	49
<i>Figure I-12 : Classement 2008 des filières et techniques de traitement et de gestion des sols pollués par tonnages décroissants (en tonnes) (ADEME, 2010)</i>	51
<i>Figure I-13 : Evolution des teneurs en HAP totales (en mg kg⁻¹) au cours d'une expérimentation d'atténuation naturelle de quatre terres provenant de sites industriels contaminés (cokeries et usines à gaz) (Ouvrard et al., 2013) (AN : période d'atténuation naturelle d'environ 100 mois)</i>	53
<i>Figure I-14 : Schéma conceptuel de la modélisation du statut de polluants organiques de Technosols sous influences climatiques contrastées</i>	57
<i>Figure I-15 : Schéma global du déroulement de la Thèse et problématiques abordées dans chaque chapitre</i>	59
<i>Figure II-1 : Diagramme de répartition de l'origine et du site de prélèvement de l'ensemble des terres utilisées</i>	61
<i>Figure II-2 : Vues globales du dispositif expérimental du LSE située sur le plateau de Brabois (Vandœuvre-lès-Nancy, 54) : bacs lysimétriques (a), bacs lysimétriques végétalisés contenant la terre Ck3 (b)</i>	63
<i>Figure II-3 : Photographie et schéma du profil de sol dont sont issues les terres de remblais Rs et Rp</i>	65
<i>Figure II-4 : Classes texturales des 11 terres suivant le classement du guide de la FAO</i>	68
<i>Figure II-5 : Teneur en eau à la capacité au champ des terres industrielles et d'une terre naturelle</i>	68
<i>Figure II-6 : Schématisation de la procédure d'extraction des polluants organiques des terres par ASE et obtention de l'extrait organique en vue des mesures de la masse des MOE et des teneurs en CAP totaux</i>	73
<i>Figure II-7 : Principe de l'analyse en Chromatographie en Phase gazeuse couplée à un Spectromètre de Masse</i>	74
<i>Figure III-1 : Schéma conceptuel de la modélisation du statut de polluants organiques de Technosols sous influences climatiques contrastées : quantifier et caractériser le pédoclimat à partir du climat atmosphérique</i>	81
<i>Figure III-2 : Photographies de la surface des dispositifs lysimétriques et de la station météorologique</i>	84
<i>Figure III-3 : Répartition des climats à l'échelle de la France et emplacement des trois ensembles climatiques tempérés (semi-continentale (Nancy - Cfb1), océanique (Nantes - Cfb2) et méditerranéenne (Marseille - Csa)</i>	85
<i>Figure III-4 : Classification mondiale des climats selon Köppen-Geiger (Peel et al., 2007) et emplacement géographique des 6 ensembles climatiques</i>	86

<i>Figure III-5 : Valeurs mensuelles issues de moyennes décennales de températures et de précipitations des 6 stations météorologiques</i>	87
<i>Figure III-6 : Moyennes décennales des températures et des précipitations mensuelles des 6 stations météorologiques simulées selon les anomalies du modèle HadCM3 pour 2080-2099 du scénario A2</i>	91
<i>Figure III-7 : Variations journalières des températures moyennes (°C) des précipitations (mm) mesurées par la station météorologique de Homécourt</i>	97
<i>Figure III-8 : Valeurs in situ (lignes noires) et simulées (lignes grises) de la teneur en eau du sol (a) et de la température du sol (b) dans le lysimètre contenant la terre Ck1 (L-Ck1) pour une période de 529 jours</i>	98
<i>Figure III-9 : Valeurs in situ (lignes noires) et simulées (lignes grises) de la teneur en eau du sol (a) de la température du sol (b) dans le lysimètre contenant la terre Ck2 (L-Ck2) pour une période de 529 jours</i>	98
<i>Figure III-10 : Comparaison des teneurs en eau (a-c) et des températures (b-d) mesurées in situ et modélisées dans les lysimètres contenant les terres Ck1 (L-Ck1) et Ck2 (L-Ck2)</i>	99
<i>Figure III-11 : Résultats de simulation : (a) teneurs en eau à 1 cm de profondeur, (b) température à 1 cm de profondeur, (c) teneur en eau à 50 cm de profondeur et (d) température à 50 cm de profondeur</i>	101
<i>Figure III-12 : Résultats de simulation (a) des teneurs en eau et (b) des températures à 1 ; 5 ; 20 et 50 cm de profondeur dans la terre Ck1 sous climat continental (Dfb - Helsinki)</i>	102
<i>Figure III-13 : Variations modélisées des teneurs en eau (en bleu) et des températures journalières (en vert), à 100 mm de profondeur pour la terre Ck2, sous l'influence des 6 ensembles climatiques en 2012</i>	104
<i>Figure III-14 : Variations modélisées des teneurs en eau (en bleu) et des températures journalières (en vert), à 100 mm de profondeur pour la terre Ck2, pour la période 2080-2099</i>	105
<i>Figure III-15 : Prédiction des cycles gel/dégel et humectation/dessiccation dans la terre Ck1 (a-c) et Ck2 (b-d) sous 6 conditions climatiques sur une période de 10 ans</i>	106
<i>Figure III-16 : Prédiction des cycles gel/dégel et humectation/dessiccation dans le sol Ck1 et dans le sol Ck2 sous 6 conditions climatique</i>	110
<i>Figure IV-1 : Schéma conceptuel: déterminer une mesure de disponibilité de terres contaminées</i>	115
<i>Figure IV-2 : Evolution des teneurs des 16 HAP des terres des bacs</i>	116
<i>Figure IV-3 : Photographie des parcelles expérimentales après installation, d'après (Biache, 2010)</i>	117
<i>Figure IV-4 : Evolution des concentrations totales des 16 HAP (en $\mu\text{g g}^{-1}$) selon les différents traitements</i>	117
<i>Figure IV-5 : Schématisation de l'évolution du statut des CAP au cours du temps dans un sol naturel et dans Technosol industriel</i>	120
<i>Figure IV-6 : Procédure d'augmentation de la disponibilité (DA) des CAP des terres contaminées</i>	121
<i>Figure IV-7 : Ratio entre la matière organique extractible (MOE) au solvant et la MOE totale</i>	123
<i>Figure IV-8 : Distribution des teneurs des 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques ainsi du pérylène ($\mu\text{g g}^{-1}$) dans les extraits issus de la terre de cokerie brute (CNM) (a) et de la terre d'usine à gaz brute (UGR) (b) après extractions à l'éthanol, au butanol, à l'acétone et au dichlorométhane à chaud (ASE).</i>	125
<i>Figure IV-9 : Distribution des teneurs des 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques et en pérylène ($\mu\text{g g}^{-1}$) dans les extraits issus de la terre de cokerie « disponibilité augmentée » CNM-DA (a) et de la terre d'usine à gaz « disponibilité augmentée » UGR-DA (b)</i>	126
<i>Figure IV-10 : Répartition des teneurs en 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques disponibles et en pérylène ($\mu\text{g g}^{-1}$) de la terre de cokerie de Neuves-Maisons (CNM) (a) et de la terre d'usine à gaz de Rennes (UGR) (b) selon les modalités brutes et avec disponibilité augmentée (DA) avec ou sans oxydation (Ox-Tamb et Tamb)</i>	127
<i>Figure V-1 : Schéma conceptuel : effet de modalités de forçages climatiques unitaires sur le statut des CAP</i>	131
<i>Figure V-2 : Plan général de la démarche expérimentale menée et des analyses réalisées</i>	133
<i>Figure V-3 : Dispositif de mesure granulodensimétrique des échantillons de sol</i>	135
<i>Figure V-4 : Analyse en composantes principales caractéristiques de la matière organiques des 11 terres</i>	137

<i>Figure V-5 : Taux de variation de la somme des 17 HAP après application (a) des cycles gel/dégel, (b) des cycles humectation/dessiccation, (c) du chauffage sur sol sec et (d) du chauffage sur sol humide</i>	143
<i>Figure V-6 : Ratio entre les teneurs des 11 CAP oxygénés et des 17 HAP « disponibles » (obtenus après extraction au dichlorométhane à température ambiante)</i>	144
<i>Figure V-7 : Taux de variation des HAP disponibles et du COD après vieillissement</i>	145
<i>Figure V-8 : Analyse en Composante Principales entre les taux d'évolution d'une sélection de paramètres et de composés organiques</i>	146
<i>Figure V-9 : Répartition des 4 classes granulodensimétriques des 11 terres brutes</i>	149
<i>Figure V-10 : Analyse en Composante Principales des taux de variations des quatre fractions granulodensimétriques, des teneurs en COD et en HAP « disponibles »</i>	151
<i>Figure V-11 : Analyse en composantes principales (ACP) de l'ensemble des caractéristiques des 11 terres et de l'évolution du COD après vieillissement ($\Delta\text{COD} = (\text{COD}_{\text{vieilli}} - \text{COD}_{\text{initial}}) / \text{COD}_{\text{initial}}$)</i>	153
<i>Figure VI-1 : Schéma conceptuel : effet de modalités de forçages climatiques combinées sur le statut des CAP et la fertilité des terres industrielles</i>	159
<i>Figure VI-2 : Alternances des modalités climatiques unitaires au cours de la période 2003-2009 pour les climats tempéré (a) et aride (b) et de la période 2005-2011 pour le climat tropical (c)</i>	161
<i>Figure VI-3 : Alternances de modalités climatiques pour la séquence de vieillissement tempéré (Nancy - Cfb)</i>	164
<i>Figure VI-4 : Alternances de modalités climatiques la séquence de vieillissement tropicale (Darwin - Aw)</i>	164
<i>Figure VI-5 : Etat de surface des terres après vieillissement tempéré (Nancy - Cfb) (séquence tempéré – Nancy) : terre Ck4 (a) et terre Ck2 (b)</i>	166
<i>Figure VI-6 : Etat de surface des terres après vieillissement tropical (Aw - séquence tropical – Darwin)</i>	167
<i>Figure VI-7 : Évolution de la matière organique extractible au dichlorométhane à température ambiante avant et après vieillissement par les séquences de climat de types tempéré et tropical</i>	169
<i>Figure VI-8 : Évolution des teneurs des 17 HAP disponibles (en $\mu\text{g g}^{-1}$) des terres avant et après application des séquences de types tempéré (Nancy – Cfb) et tropical (Darwin - Aw)</i>	171
<i>Figure VII-1 : Schéma conceptuel de la modélisation du statut de polluants organiques de Technosols sous influences climatiques contrastées : effet de modalités de forçages combinées sur la toxicité des terres</i>	177
<i>Figure VII-2 : Vue générale du dispositif expérimental de culture de maïs sur terres industrielles brutes, vieilles par forçage climatique et terre témoin agricole</i>	180
<i>Figure VII-3 : Schéma en plan du phytotron et du plan d'expérience de culture de maïs en mésocosmes</i>	181
<i>Figure VII-4 : Plants de maïs après 26 jours de culture sur la terre Ck4 brute ou vieillie</i>	183
<i>Figure VII-5 : Etat des plantes de maïs après 26 jours de culture sur la terre UG1 brute ou vieillie</i>	183
<i>Figure VII-6 : Evolution de la hauteur totale des plantes mesurée au cours de la culture des quatre terres : Ck2 (a), Ck4 (b), UG1 (c) et Rp (d) et selon les modalités de vieillissement : non vieillie (brut), tempéré (Cfb) et tropicale (Aw), les valeurs obtenues sur la terre témoin sont indiquées sur chaque graphique (T-chènevières)</i>	185
<i>Figure VII-7 : Productions de biomasses racinaires sèches du maïs après application des modalités climatiques de type tempéré (Nancy – Cfb) et tropical (Darwin – Aw) sur les terres Ck2, Ck4, UG1 et Rp (différences significatives indiquées pour une p value < 0,1 ; tirets : valeurs sur terre témoin)</i>	186
<i>Figure VII-8 : Variation des surfaces foliaires totales après 26 jours de culture de maïs sur les terres brutes non vieilles, les terres vieilles de type tempéré et tropical et avec DA des polluants organiques</i>	187
<i>Figure VII-9 : Variation des longueurs racinaires totales (A) de la surface racinaire (B) des plantes de maïs sur les terres brutes non vieilles, les terres vieilles de type tempéré tropical et avec DA des polluants organiques</i>	188
<i>Figure VII-10 : Evolution des teneurs de la somme des 17 HAP « disponibles » des terres non vieilles (brut) et après application des séquences de vieillissement de type tempéré et tropical</i>	197
<i>Figure VIII-1 : Schéma conceptuel : prédire l'évolution du statut des CAP sous climats contrastés</i>	201

<i>Figure VIII-2 : Définition des modèles linéaires d'évolution des teneurs en CAP</i>	202
<i>Figure VIII-3 : Détermination des modèles d'évolution des teneurs en HAP disponibles après application des vieillissements effectués en laboratoire</i>	203
<i>Figure VIII-4 : Evolution de la somme des teneurs des 17 HAP « disponibles » au cours de la période 2003-2012 sous influence climatique aride (Denver - BSk) : terre Ck2 (a) et UG1 (b) et sous influence tempérée chaude et sèche (Marseille – UG1) : terre Ck2 (c) et UG1 (d)</i>	204
<i>Figure VIII-5 : Evolution du pourcentage de HAP disponibles (somme des 17 HAP) en fonction de la profondeur dans le sol et selon les périodes climatiques 2003-2012 et 2083-2092 sous conditions climatiques tempérées douces (Nancy - Cfb1) (a et b), tempérées douces (Nantes –Cfb2) (c et d) et tempérées chaudes et sèches (Marseille – Csa) (e et f)</i>	205
<i>Figure VIII-6 : Evolution du pourcentage de HAP disponibles (somme des 17 HAP) en fonction de la profondeur dans le sol et selon les périodes climatiques 2003-2012 et 2083-2092 sous conditions climatiques tropicales (Darwin – Aw) (a et b), arides froides (Denver – BSk) (c et d) et continentales douces (Helsinki –Dfb) (e et f)</i>	206
<i>Figure VIII-7 : Variation de la teneur initiale moyenne et erreurs standards des 17HAP en surface et en profondeur sous le climat aride et froid (Denver) et dans la terre Ck2</i>	207
<i>Figure VIII-8 : Localisation des remblais industriels (Rs et Rp) au sein du profil de sol de la friche industrielle de l'Union</i>	209
<i>Figure VIII-9 : Photographies de la mise en place des colonnes de suivi de l'atténuation naturelle : (a) implantation des cylindre dans le sol encaissant, (b) dépôt des couches de sable filtrant, (c) tassement à la main du filtre et (d) état global au temps initial</i>	212
<i>Figure VIII-10 : Vue schématique en plan du dispositif en colonnes in situ</i>	213
<i>Figure VIII-11 : Photographies de la surface des colonnes de sol à t+1 an, sols plantés : Rp (a), Ck2 (b) et Ck2-bio (c), sols non plantés : Rp (d), Ck2 (e) et Ck2-bio (f)</i>	214
<i>Figure VIII-12 : Biomasses aériennes sèches (en g) du ray-grass à l'issue d'un an de culture sur les colonnes</i>	215
<i>Figure VIII-13 : Évolution du carbone organique dissous ($\mu\text{g g}^{-1}$) dans les quatre modalités appliquées aux colonnes selon le couvert végétal et la profondeur d'échantillonnage</i>	216
<i>Figure VIII-14 : Evolution des teneurs en eau et des températures du sol simulées à 1 et 100 mm de profondeur de la terre Ck2</i>	218
<i>Figure VIII-15 : Évolution de la somme des teneurs des 17 HAP en fonction de la profondeur et des conditions météorologiques de la station du GISFI pour la terre Ck2</i>	219
<i>Figure IX-1 : Schéma conceptuel de la modélisation du statut de polluants organiques de Technosols sous influences climatiques contrastées : discussions et recommandations</i>	223
<i>Figure XI-1 : Photographie aérienne du site de la friche industrielle de l'Union (Tourcoing, Nord) et localisation des anciennes industries et du site d'échantillonnage</i>	255
<i>Figure XI-2 : Photographie aérienne du site d'échantillonnage et localisation de la fosse pédologique F13 (dont sont issues les terres Rs et Rp et des quatre autres fosses pédologiques (Coussy et al., 2013)</i>	255
<i>Figure XI-3 : Photographie de la phase de creusage des différentes fosses du site de l'Union : excavation à la mini pelle (a), fosse F12 (b), fosse F11 (c) et fosse F22 (d) (photographie : Dagois)</i>	256
<i>Figure XI-4 : Photographies du profil du Technosol de l'Union, zoom sur la section 10 à 100 cm (a), profil de sol complet (b), et mur du profil de sol avec transition avec le substratum (c) (photographie : Dagois)</i>	256
<i>Figure XI-5 : Plan schématique du dispositif et emplacement des différents bacs contenant les différentes modalités de terres contaminées en atténuation naturelle</i>	257
<i>Figure XI-6 : Photographies du dispositif des bacs lysimétriques contenant les terres de cokeries d'Homécourt (a) et de Thionville (b) et les terres d'usine à gaz (c) et photographies de la surface du bac n°1 contenant la terre d'Homécourt (d)</i>	258

<i>Figure XI-7 : Variation de la fluorescence de trois scans successifs à longueur d'onde d'excitation : 250; 253 et 256 nm en fonction de la longueur d'onde d'émission</i>	259
<i>Figure XI-8 : Spectre de fluorescence d'un extrait aqueux d'une terre de cokerie et localisation des indicateurs du statut de la matière organique (localisation des indices de fluorescence (IF), biologique (IB) et d'humification (IH), du transect T et de l'indice T2</i>	261
<i>Figure XI-9 : Moyennes des anomalies de température en °C (sur 12 mois) et des précipitations en mm (sur 12 mois) proposés par trois modèles de changements climatiques pour les six conditions climatiques (IPCC Core Writing Team, 2015)</i>	263
<i>Figure XI-10 : Energies Effectives de Transfert de Masse (EEMT - en $\text{Kj m}^{-2} 10\text{ans}^{-1}$) calculées à partir des relevés climatiques actuels des six climats mondiaux</i>	263
<i>Figure XI-11 : Evolution entre les températures journalières simulées à 10 et 500 mm dans la terre Ck2 en 2012 et sous climat tempéré (Nancy – Cfb1) en fonction des températures journalières (°C)</i>	264
<i>Figure XI-12 : Plan du dispositif et description des modalités de semis des terres contaminées, issu de Biache, (2010)</i>	273
<i>Figure XI-13 : Teneurs en matière organique extractible (MOE : mg g^{-1}) en fonction des teneurs en HAP dosés ($\mu\text{g g}^{-1}$)</i>	274
<i>Figure XI-14 : Variation des teneurs des 17HAP contenus de les extraits organiques issus des extraction au dichlorométhane (à température ambiante) sur terre oxydé (DCM-Ox-Tamb) ou non oxydé (DCM-Tamb), cas des terres Ck1 (a), Ck2-bio (b), Ck4 (c) et UG1 (d), les tirets représentent les teneurs totales des 17HAP de chaque terre obtenues par ASE (HAP-ASE)</i>	276
<i>Figure XI-15 : Analyse en composantes principales des teneurs de carbone organique dissous et de matière organique extractible (MOE) et des teneurs des 16HAP après extraction au dichlorométhane avec ou sans oxydation préalable du sol (Tamb et Ox-Tamb)</i>	276
<i>Figure XI-16 : Variation du pourcentage d'aromaticité en fonction de l'indice de fluorescence des terres après vieillissement</i>	281
<i>Figure XI-17 : Matrices de fluorescence 3D des extraits à la solution saline de la terre Ck4 à l'état initial (a), après gel/dégel (b) et chauffage sur sol humide (c)</i>	282
<i>Figure XI-18 : Matrices de fluorescence et localisation des pics d'humification décrit dans la littérature et du pic de présence des composés réfractaires des sols initiaux Ck2 (a), Ck2-TD (b), Ck1 (c) et Ck1-TD (d)</i>	283
<i>Figure XI-19 : Valeur des longueurs d'onde d'émission de fluorescence</i>	284
<i>Figure XI-20 : Analyse en composantes principales regroupant les valeurs des indices issus des méthodes de spectrophotométrie (UV et 3D) et des teneurs en MOE et HAP disponibles ou totaux</i>	285
<i>Figure XI-21 : Schéma de préparation de la solution de coloration</i>	287
<i>Figure XI-22 : Evolution des biomasses aériennes (a) et racinaires (b) fraîches des plantes</i>	292
<i>Figure XI-23 : Évolution des concentrations en chlorophylle contenues dans une feuille</i>	292
<i>Figure XI-24 : Évolution des concentrations en flavonoïdes contenues dans une feuille</i>	293
<i>Figure XI-25 : Évolution des concentrations en anthocyanes contenues dans une feuille</i>	293
<i>Figure XI-26 : Courbes de régression entre différents paramètres physiologiques et des propriétés des terres</i>	294
<i>Figure XI-27 : Evolution des teneurs élémentaires et des paramètres morphologiques des plantes en fonction des terres et de l'évolution des teneurs en HAP disponibles</i>	295
<i>Figure XI-28 : Schématisation de la détermination de l'effet significatif des facteurs sols et traitements (e.g. séquence climatique) au cours d'une ANOVA deux facteurs selon trois cas</i>	296
<i>Figure XI-29 : Evolution de la biomasse fraîche des parties aériennes du ray-grass cultivé sur les colonnes</i>	305

Liste des Tableaux

Tableau I-1 : Evolution de propriétés du sol selon le temps de pédogenèse (Arnold, 1990; Cornu et al., 2008)....	33
Tableau I-2 : Description des régimes d'humidité des sols par l'USDA (Soil Survey Staff, 1999).....	37
Tableau I-3 : Description des régimes de températures des sols par l'USDA (Soil Survey Staff, 1999)	37
Tableau I-4 : Propriétés chimiques des 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques de l'US EPA (1999).....	43
Tableau I-5 : Propriétés chimiques des 11 composés aromatiques polycycliques oxygénés et des 5 composés aromatiques polycycliques azotés	44
Tableau II-1 : Paramètres pédologiques et agronomiques mesurés dans les terres, unités et normes	67
Tableau II-2 : Propriétés organiques des terres (COT : carbone organique total ; N _{tot} : azote total) et données de références des terres naturelles issues de la BDAT (Gis Sol, 2011)	69
Tableau II-3 : Propriétés agronomiques des terres industrielles et données de référence des terres naturelles issues de la BDAT (Gis Sol, 2011).....	70
Tableau II-4 : Teneurs en éléments majeurs des terres (en g 100g ⁻¹ de terre sèche pour le Ca, K, Mg, Na et en µg g ⁻¹ de terre sèche pour Mn).....	71
Tableau II-5 : Teneurs totales en éléments métalliques et en soufre des terres et de la valeur médiane du réseau de mesure de qualité des sols (Villanneau et al., 2008).....	72
Tableau II-6 : Teneur totales en CAP (µg g ⁻¹ , HAP, CAP oxygénés et CAP azotés) dans les 11 terres.....	77
Tableau III-1 : Propriétés des terres et propriétés hydriques prédites pour l'équation de van Genuchten-Mualem (α and n : paramètres empiriques ; Ks : conductivité hydrique).....	82
Tableau III-2 : Caractéristiques atmosphériques des 6 sites climatiques basées sur une moyenne décennale	88
Tableau III-3 : Moyennes des anomalies mensuelles des températures et des précipitations de chaque climat selon le modèle HAdCM3 au cours du XXI ^{ème} siècle et selon le scénario A2.....	90
Tableau III-4 : Classifications actuelles et futures des sites météorologiques.....	92
Tableau III-5 : Régime des températures modélisé sous les différentes conditions climatiques.....	108
Tableau III-6 : Régime des températures modélisé du sol selon les anomalies climatiques de la période 2090	112
Tableau III-7 : Evolution de la fréquence de cycles gel/dégel (GD), humectation/dessiccation (HD) et du nombre jours à haute température dans le sol Ck2 selon les données climatiques observées à partir des anomalies climatiques de 2020, 2050 et 2090	113
Tableau IV-1 : Descriptif des terres utilisées (COT : carbone organique total (%); MOE : matière organique extractible (mg g ⁻¹); 16 HAP : somme des teneurs des 16 HAP).....	120
Tableau IV-2 : Teneurs en matières organiques extractibles (mg g ⁻¹) et en 16 HAP totaux (µg g ⁻¹) des extraits organiques des deux terres brutes et avec disponibilité augmentée	122
Tableau IV-3 : Evolution des teneurs en carbone organique dissous des terres CNM et UGR avant et après application de la disponibilité augmentée et pourcentage relatif au carbone organique total	124
Tableau V-1 : Propriétés des 11 terres et utilisées dans cette étude	136
Tableau V-2 : Ratios entre les teneurs en CAP dites « disponibles » (CAP-Tamb) et les teneurs en CAP totales (CAP-ASE) exprimés en pourcentages	138
Tableau V-3 : Teneurs « disponibles » en HAP, CAP oxygénés et CAP azotés à l'état initial non vieilli (en µg.g ⁻¹).....	139
Tableau V-4 : Evolution du carbone organique dissous (COD) en µg.g ⁻¹ de sol à l'état initial et après vieillissement (GD : cycles gel/dégel ; HD : cycles humectation/dessiccation ; CSH : chauffage sur sol humide ; CSS : chauffage sur sols sec).....	140
Tableau V-5 : Evolution du carbone organique dissous (COD) en µg g ⁻¹ de sol après vieillissement	141
Tableau V-6 : Teneurs en matière organique extractible isolé au dichlorométhane à température ambiante (MOE-Tamb) avant et après application des 4 modalités de vieillissement climatique	142

Tableau V-7 : Evolution de l'absorbance à $\lambda=254\text{nm}$, du SUVA et du pourcentage d'aromaticité des 11 terres.	148
Tableau V-8 : Pourcentage de variation de proportion de chaque fraction granulodensimétrique après application des modalités gel/dégel (G/D) et humectation/dessiccation (HD).....	150
Tableau VI-1 : Fréquence des cycles gel/dégel, humectation/dessiccation et nombres de journées sèches à température supérieure à 28, et 30°C et nombre de journées sèches humides à température supérieure à 28°C définis par les pédoclimats des 6 climats mondiaux contrastés (résultats à 10 et 50 mm de profondeur).....	161
Tableau VI-2 : Teneurs en carbone organique dissous ($\mu\text{g g}^{-1}$) des terres traitées par les séquences de vieillissement de type tempéré (Cfb) et tropical (Aw)	167
Tableau VI-3 : Variation des propriétés agronomiques (P_{Olsen} , pH, carbone et azote totaux) après application des modalités de type tempéré (Nancy – Cfb) et tropical (Darwin - Aw) (les valeurs en gras indiquent des variations significatives avec l'état non vieilli)	168
Tableau VI-4 : Evolution de la somme des teneurs de 17 HAP « disponibles » (en $\mu\text{g g}^{-1}$) des quatre terres avant et après vieillissement par les séquences de types tempéré (Nancy- Cfb) et tropical (Darwin – Aw).....	170
Tableau VI-5 : Variation de l'absorbance mesurée à la longueur d'onde 254nm (UV254), de l'absorbance UV spécifique (SUVA) et du pourcentage d'aromaticité selon la modalité de vieillissement appliquée : tempéré (Nancy - Cfb), tropical (Darwin – Aw).....	172
Tableau VI-6 : Taux de variation du COD (%) après application des modalités climatiques unitaires (GD : gel/dégel, HD : humectation/dessiccation, CSS : chauffage sur sol sec, chauffage sur sol humide) (Chapitre IV) comparées aux séquences de vieillissement climatiques tempéré (Nancy – Cfb) et tropicale (Darwin – Aw) (Chapitre V).....	173
Tableau VI-7 : Taux de variation des 17HAP disponibles (%) après application des modalités climatiques unitaires (GD : gel/dégel, HD : humectation/dessiccation, CSS : chauffage sur sol sec, chauffage sur sol humide) (Chapitre IV) comparées aux séquences de vieillissement climatiques de type tempéré (Nancy – Cfb) et tropicale (Darwin – Aw) (Chapitre V).....	173
Tableau VI-8 : Prévalence des processus d'évolution de la matière organique dissoute et des teneurs disponibles en HAP selon les modalités climatiques appliquées aux terres (Aug. : augmentation ; Dim. : diminution) (en vert : facteur d'évolution présent au sein de la modalité de vieillissement).....	174
Tableau VII-1: Synthèse des propriétés agronomiques et géochimiques des 4 terres	179
Tableau VII-2 : Chloroses apparaissant à la surface des feuilles des plants de maïs à l'issue de la culture.....	184
Tableau VII-3 : Concentrations molaires en éléments nutritifs ($\mu\text{mol g de biomasse sèche}^{-1}$) dans le système racinaire des plants de maïs cultivés sur les terres brutes Ck2, Ck4, UG1 et Rp évoluant selon les modalités non vieilles, tempérée (Nancy – Cfb), tropicale (Darwin- Aw) et traitées par disponibilité augmentée (DA).....	190
Tableau VII-4 : Concentrations molaires en éléments nutritifs ($\mu\text{mol g de biomasse sèche}^{-1}$) dans le système foliaire des plants de maïs cultivés sur les terres brutes Ck2, Ck4, UG1 et Rp évoluant selon les modalités non vieilles, tempérée (Nancy – Cfb), tropicale (Darwin- Aw) et traitées par disponibilité augmentée (DA).....	191
Tableau VII-5 : Extrait de la matrice de corrélation présentant les coefficients de corrélation de Pearson entre les teneurs des 17 HAP disponibles et les paramètres morphologiques et physiologiques des plants de maïs	193
Tableau VII-6 : Test par ANOVA- 2 facteurs de la significativité de l'effet des facteurs sol, climat ou de l'interaction des facteurs sol/climat sur les paramètres morphologiques des plantes.....	194
Tableau VII-7 : Test par ANOVA- 2 facteurs de la significativité de l'effet des facteurs sol, climat ou de l'interaction des facteurs sol/climat sur les teneurs élémentaires des parties racinaires	195
Tableau VII-8 : Test par ANOVA- 2 facteurs de la significativité de l'effet des facteurs sol, climat ou de l'interaction des facteurs sol/climat sur les teneurs élémentaires des parties foliaires	195
Tableau VII-9 : Teneurs en carbone organique dissous ($\mu\text{g g de sol sec}^{-1}$) des terres non vieilles, ou vieilles suite aux modalités de type tempéré (Nancy – Cfb) et tropical (Darwin – Aw) et application ou non de la culture de maïs en phytotron pendant 26 jours	196

Tableau VIII-1 : Teneurs en hydrocarbures aromatiques polycycliques des extraits organiques obtenus par ASE (Accelerated Solvent Extraction) et par DCM (dichlorométhane) à froid.....	210
Tableau VIII-2 : Teneurs en HAP et CAP oxygénés « disponibles » ($\mu\text{g g}^{-1}$) des terres dans les colonnes en fonction des différentes modalités	217
Tableau VIII-3 : Comparaison des teneurs des 17HAP disponibles mesurées dans les terres après un an d'évolution naturelle et prédites à l'aide des relevés climatiques de la station météorologique	219
Tableau XI-1 : Valeurs d'anomalies des températures et des précipitations mensuelles moyennées sur la période simulée de 2080 à 2099	262
Tableau XI-2 : Evolution de la fréquence de cycles gel/dégel (GD), humectation/dessiccation (HD) et du nombre jours à haute température dans le sol Ck1 selon les données climatiques observées à partir des anomalies climatiques actuelles et prédites en 2020, 2050 et 2090	264
Tableau XI-3 : Teneurs totales des 16 HAP ($\mu\text{g g}^{-1}$) de la terre de cokerie d'Homécourt des bacs lysimétriques A13 à A24 (prélèvement : juillet 2013).....	266
Tableau XI-4 : Teneurs totales des 16 HAP ($\mu\text{g g}^{-1}$) de la terre de cokerie d'Homécourt des bacs lysimétriques A13 à A24 (prélèvement : juillet 2013).....	267
Tableau XI-5 : Teneurs totales des 16 HAP ($\mu\text{g g}^{-1}$) de la terre de cokerie de Thionville des bacs lysimétriques D1 à D12 (prélèvement : juillet 2013).....	268
Tableau XI-6 : Teneurs totales des 16 HAP ($\mu\text{g g}^{-1}$) de la terre d'usine à gaz des bacs lysimétriques E1 à E12 ...	269
Tableau XI-7 : Teneurs totales des 16 HAP ($\mu\text{g g}^{-1}$) de la terre d'usine à gaz des bacs lysimétriques E13 à E24	270
Tableau XI-8 : Teneur en CAP des extraits organiques issus de la terre CNM	271
Tableau XI-9 : Teneur en CAP des extraits organiques issus de la terre UGR.....	272
Tableau XI-10 : Caractéristiques chimiques des solvants et composés organiques	273
Tableau XI-11 : Matrice de corrélation entre les teneurs en carbone organique dissous, les teneurs des 17 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et de la matière organique extractible	277
Tableau XI-12 : Évolution relative des matières organiques extractibles ($\Delta\text{MOE-Tamb}$) des 11 terres après vieillissement en comparaison avec l'état initial (GD : gel/dégel, HD : humectation/dessiccation, CSS : chauffage sur sol sec, CSH : chauffage sur sol humide)	277
Tableau XI-13 : Teneurs en CAP ($\mu\text{g g}^{-1}$) des terres Ck1, Ck2 et Ck3 après vieillissement	278
Tableau XI-14 : Teneurs en CAP ($\mu\text{g g}^{-1}$) des terres Ck4, Ck2-bio et Rp après vieillissement	279
Tableau XI-15 : Teneurs en CAP ($\mu\text{g g}^{-1}$) des terres UG1 et UG2 après vieillissement	280
Tableau XI-16 : Matrice de corrélation de Pearson entre les taux de variation des teneur en COD, en HAP « disponibles » et des proportions des quatre fractions granulodensimétriques	281
Tableau XI-17 : Valeurs des indices de fluorescence (IF), biologique (IB) et d'humification (IH).....	283
Tableau XI-18 : Solutions mères étalons et concentrations en phosphore	288
Tableau XI-19 : Evolution de la capacité d'échange cationique (CEC - en $\text{meq } 100\text{g}^{-1}$)	290
Tableau XI-20 : Propriétés physico-chimiques de la terre témoin agricole (origine : Chènevrières, Meurthe-et-Moselle) ((Saison, 2001)	291
Tableau XI-21 : Teneurs en CAP (composés aromatiques polycycliques) (HAP : hydrocarbures aromatiques polycyclique, CAP-oxygénés et CAP-azotés en $\mu\text{g g}^{-1}$ de terre sèche) de la terre Ck2 après application de la procédure d'augmentation artificielle de disponibilité des polluants organiques	291
Tableau XI-22 : Teneurs « disponibles » en CAP mesurées dans la terre Ck2.....	297
Tableau XI-23 : Teneurs « disponibles » en CAP (HAP, CAP oxygénés, CAP azotés) mesurées dans la terre Ck4.	298
Tableau XI-24 : Teneurs « disponibles » en CAP (HAP, CAP oxygénés, CAP azotés) mesurées dans la terre UG1299	
Tableau XI-25 : Teneurs « disponibles » en CAP (HAP, CAP oxygénés, CAP azotés) mesurées dans la terre Rp ..	300

<i>Tableau XI-26 : Pourcentages d'évolution de la fraction en 17HAP disponibles sous climat tropical (Darwin - Aw, Australie) et selon la profondeur et la période de temps considérée.....</i>	<i>302</i>
<i>Tableau XI-27 : Pourcentages d'évolution de la fraction en 17HAP disponibles sous climat aride froid (Denver - BSk, États-Unis) et selon la profondeur et la période de temps considérée</i>	<i>302</i>
<i>Tableau XI-28 : Pourcentages d'évolution de la fraction en 17HAP disponibles sous climat tempéré doux (Nancy – Cfb1, France) et selon la profondeur et la période de temps considérée</i>	<i>303</i>
<i>Tableau XI-29 : Pourcentages d'évolution de la fraction en 17HAP disponibles sous climat tempéré doux (Nantes – Cfb2, France) et selon la profondeur et la période de temps considérée</i>	<i>303</i>
<i>Tableau XI-30 : Pourcentages d'évolution de la fraction en 17HAP disponibles sous climat tempéré chaud et sec (Marseille - Csa, France) et selon la profondeur et la période de temps considérée</i>	<i>304</i>
<i>Tableau XI-31 : Pourcentages d'évolution de la fraction en 17HAP disponibles sous climat continental doux (Helsinki - Dfb, France) et selon la profondeur et la période de temps considérée</i>	<i>304</i>
<i>Tableau XI-32 : Teneurs en matières organiques extractibles (en mg g⁻¹) des terres des colonnes obtenues par extraction douce au dichlorométhane à froid (20°C).....</i>	<i>305</i>
<i>Tableau XI-33 : Valeurs de l'indice de fluorescence (IF), biologique (IB) et d'humification (IH), de l'indice T3 et de la position du maximum de fluorescence sur la transect (nm) obtenus à partir des spectres de fluorescence 3D des extraits CaCl₂ après un an d'évolution</i>	<i>306</i>
<i>Tableau XI-34 : Valeur de pH des terres des colonnes après un an d'évolution.....</i>	<i>306</i>

Liste des abréviations

CAP : composés aromatique polycyclique

HAP : hydrocarbure aromatique polycyclique

17 – HAP : somme des teneurs de 17 HAP

ASE (issu de l'anglais : Accelerated Solvent Extraction) : méthode d'extraction de la matière organique des sols par utilisation de solvants chauffés sous pression

HAP-ASE ou CAP-ASE : HAP ou CAP extraits par ASE

HAP-Tamb ou CAP-Tamb : HAP ou CAP extraits de manière douce au dichlorométhane à température ambiante

HAP-Ox-Tamb ou CAP-Ox-Tamb : HAP ou CAP extraits de manière douce au dichlorométhane à température ambiante et après oxydation du sol

COD : carbone organique dissous

MOE : matière organique extractible

MEE : matrice d'émission-excitation (spectre 3D de fluorescence des composés organiques d'un échantillon aqueux)

SUVA : Absorbance UV Spécifique

COT : carbone organique total

GD : cycles gel/dégel

HD : cycles humectation/dessiccation

CSS : chauffage sur sol sec

CSH : chauffage sur sol humide

Liste de classes climatiques définies par Köppen-Geiger (Peel et al., 2007)

Aw : tropical avec précipitations modérées et présence d'une saison sèche (type Darwin, Australie)

BSk : aride et froid (type Denver, États-Unis)

Cfb1 : tempéré et doux, sans saisons sèches (type Nancy, France)

Cfb2 : similaire à Cfb1 (type Nantes, France)

Csa : tempéré et chaud, avec saison sèche (type Marseille, France)

Dfb : continental et doux, sans saison sèche (type Helsinki, France)

DCM : dichlorométhane

PTFE : polytétrafluoroéthylène (téflon)

ACP : analyse en composante principale

Cor. : coefficient de corrélation de Pearson

ANOVA : analyse de variance

Glossaire

Disponibilité : affinité d'un composé organique à être physiquement et chimiquement accessibles par un organisme vivant (plante ; micro-organisme – biodisponibilité) ou un agent chimique (chemodisponibilité) en vue de sa dégradation

Lyophilisation : procédé de séchage d'un échantillon humide par sublimation

Mobilité (fraction mobile) : fraction des polluants organiques réactive et capable de se déplacer dans le sol via la solution du sol

Polluant organique : molécule carbonée dont les fortes teneurs et disponibilité entraînent potentiellement une modification du fonctionnement d'un milieu

Réhabilitation : action de rendre une fonction à un espace (sous-entendu : les friches industrielles) considéré alors comme perdu ou non rentable

Requalification : modification de l'état juridique d'un site (entrevue par une amélioration de sa qualité environnementale)

Sol : milieu évoluant au cours du temps différencié constitué d'horizons organiques et/ou minéraux

Technosol : classe de sol de la WRB défini par contenant plus de 20% d'artefacts d'origine anthropique dans les 100 premiers cm du profil

Terre : échantillon homogène issu d'un horizon d'un profil de sol

Terre brute : échantillon de terre (utilisé comme référence) et qui n'a ni été vieilli au moyen de procédés de vieillissement artificiel ni évolué au sein d'un dispositif expérimental

Toxicité : effet néfaste occasionnée par la présence inhabituelle d'un composé dans le sol

Vieillissement : procédé visant à accélérer la fréquence d'apparition de processus pédogénétiques d'échantillons de terres

Introduction générale

Le déclin industriel initié à la fin des années 60 en France a entraîné l'apparition de plus de 6000 sites en l'état de friche. Les déchets et remblais générés par l'arrêt des activités peuvent se mêler aux substrats originels pour former de nouveaux substrats dont l'évolution peut s'assimiler à celle de sols naturels. Ces « nouveaux sols », caractérisés par de fortes teneurs en artefacts anthropiques, sont communément appelés **Technosols**. Ces **Technosols** présentent des caractéristiques physico-chimiques différentes de celles des sols naturels et peuvent, dans le cas de friches ayant abrité des industries de transformation du charbon, contenir de grandes quantités de polluants organiques persistants (POP) tels que les composés aromatiques polycycliques (CAP). En général, ces composés se dégradent difficilement, sont peu mobiles et peuvent générer une toxicité vis-à-vis des organismes (*e.g.* plantes, faune du sol). Les méthodes de remédiation des sols recouvrent un ensemble de procédés physico-chimiques et biologiques pour réduire leur toxicité. Ces méthodes difficiles à mettre en œuvre, n'empêchent souvent pas la présence de polluants résiduels dans le sol. Dans ce contexte et dans l'attente d'une remédiation des sites contaminés, les sols vont parfois rester en place et suivre une évolution naturelle. Celle-ci va être dépendante de nombreux **facteurs environnementaux** et avoir comme conséquence une modification du statut des contaminants au cours du temps. Le mode de gestion de ces sites fait alors appel au concept **d'atténuation naturelle classiquement décrit dans la littérature**.

Le **climat** est le facteur principal de formation des sols et agit potentiellement sur l'évolution du statut des contaminants. Ainsi, les agents climatiques atmosphériques se répercutent dans le pédoclimat (climat du sol) et peuvent modifier les transferts hydriques et thermiques au sein du profil. Ces fluctuations horaires, journalières, mensuelles ou annuelles des teneurs en eau et des températures des sols contribuent à la pédogenèse en agissant sur les processus pédogénétiques (*e.g.* agrégation, transfert, évolution de la matière organique dont les contaminants organiques). De plus, sur des périodes s'étalant de la dizaine d'années au siècle, il est indispensable de prendre en compte les scénarii de changement climatique et leurs implications en termes de modifications des pédoclimats, du fonctionnement et de l'évolution des sols.

La **modélisation numérique** permet de représenter les phénomènes et processus opérant dans l'environnement et notamment dans les sols. Cette approche peut s'appliquer à la prédiction du comportement des contaminants des sols en incluant des paramètres climatiques. La modélisation s'appuie en général sur un grand nombre d'expérimentations en conditions contrôlées de laboratoire permettant de déterminer des cinétiques de processus comme par exemple celle de la dégradation d'un CAP dans un sol. Il en résulte une meilleure connaissance de l'évolution des contaminations et des applications en termes d'aide à la décision pour la gestion des sites et sols pollués.

La Thèse vise à donner des éléments de réponse à la question de **l'évolution naturelle** de **Technosols** contaminés sous influence **climatique** et en particulier en ce qui concerne l'évolution du statut des polluants organiques persistants. L'objectif est de proposer des outils permettant de mesurer l'effet du climat atmosphérique et du changement climatique annoncé sur l'atténuation naturelle des polluants organiques. Il s'agira alors aussi de rediscuter ce concept d'atténuation naturelle. Selon l'évolution

constatée de la toxicité des polluants, cette approche orientera le choix entre atténuation naturelle et procédés de traitement. La Thèse vise alors, à partir des connaissances et principales limitations des études liées à la pédogenèse des Technosols et au devenir des contaminations en polluants organiques, à construire un modèle couplant des simulations numériques de pédoclimats actuels et futurs avec des expérimentations de vieillissement de terres contaminées en laboratoire.

Chapitre I : Pédogenèse des Technosols industriels et implication dans l'évolution du statut des polluants organiques

1 Introduction

Les sites de friches industrielles, leur contamination potentielle et les enjeux associés de requalification représentent des problématiques d'envergure mondiale. La gestion des sites et sols dégradés s'impose notamment dans des contextes de déclin industriels observés dans les pays développés. La revalorisation des sols de ces terrains urbains et industriels en friche est également un enjeu majeur dans le sens où cela contribue à la limitation d'un étalement urbain en croissance constante. Néanmoins, les sols de friches industrielles présentent pour la plupart d'entre eux de **fortes teneurs en polluants métalliques et/ou organiques**. Parmi ces derniers, des composés aromatiques polycycliques (CAP) sont fréquemment rencontrés dans les sites ayant abrités des activités industrielles liées aux procédés de transformation du charbon et de production de l'acier (*e.g.* cokeries, usines à gaz, sites sidérurgiques). En absence de traitements de remédiation, une pédogenèse peut se mettre en place et entraîner des modifications significatives des caractéristiques physico-chimiques et du statut des polluants de au cours du temps et sous l'influence de facteurs environnementaux. Cette dynamique d'évolution a été bien décrite dans le cadre des sols naturels. Néanmoins, dans les sols marqués par la présence de matériaux technogéniques industriels, appelés Technosols, les effets de ces facteurs environnementaux sur leur fonctionnement et leur évolution demeurent mal connus.

L'état de l'art présenté ici a été réalisé afin de souligner les **problématiques environnementales liées à l'évolution des Technosols industriels** et aux **enjeux que les sites industriels représentent dans des contextes d'aménagement urbain associé à la reconquête des friches**. Cette synthèse met particulièrement en avant les points communs et les différences entre des Technosols et des sols naturels lorsqu'ils sont soumis à des agents climatiques et biologiques d'évolution. En effet, depuis la fin des années 1990, un intérêt grandissant pour les surfaces très anthropisées est apparu, et de nombreuses études ont tenté de mieux comprendre l'évolution des Technosols. Toutefois, de nombreux aspects concernant l'évolution de ces milieux en fonction de facteurs climatiques restent à éclaircir, principalement du fait de la grande variabilité des caractéristiques de cette catégorie de sol.

Cette synthèse bibliographique présente, dans un premier temps les problématiques liées à l'étalement urbain, des friches industrielles et l'apparition de Technosols. Puis, les différents facteurs impactant l'évolution des sols de manière générale, puis les Technosols. Ensuite, cette synthèse s'intéresse au cas particuliers des CAP et les problématiques qu'ils posent lorsqu'ils sont présents dans les sols. Le point suivant de cette synthèse repose sur l'étude de la pédogenèse par vieillissement artificiel en laboratoire. Les conclusions sont tirées en dernière partie et posent les grandes questions scientifiques et la démarche suivie au cours de la Thèse.

2 Activités industrielles et anthropisation des sols

2.1 Rappel : qu'est-ce qu'un sol ?

Depuis près de 150 ans, de nombreuses définitions du sol ont été proposées (Duchaufour, 1983; Jenny, 1941) et s'orientent vers une définition globale et générale synthétisée par :

« Un sol est un milieu naturel, composé de matière organique et de matière minérale structurées issu de l'altération d'un substrat géologique par des agents climatiques, hydrologiques, organiques (actions combinées des plantes, de la faune du sol et des micro-organismes) et topographiques et évoluant en horizons au cours du temps. Un sol peut être ou avoir été modifié par l'Homme. »

Les sols sont des milieux essentiels par les fonctions de support de biomasse végétale (pour valorisation alimentaire ou non), de stockage de carbone, de filtre à polluants et de support de construction. Par tous ces aspects, le sol est une ressource indispensable à l'Homme et aux développements des sociétés.

2.2 Des territoires urbains perdus et à reconquérir

L'étalement urbain et la croissance démographique depuis plusieurs décennies, entraînent une forte augmentation des surfaces dédiées aux zones urbaines auxquelles s'ajoutent les zones industrielles, militaires ou commerciales (Morel and Heinrich, 2008). Dans ces milieux particuliers, l'impact de l'activité humaine sur les sols est fréquent (Nehls et al., 2013). L'étalement urbain induit aujourd'hui en France une progression de la superficie urbaine de 19% tous les 10 ans (Clanché and Rascol, 2010) (Figure I-1). Cette expansion urbaine est particulièrement marquée sur les zones littorales méditerranéennes et atlantiques, ainsi que dans les zones alpines (Clanché and Rascol, 2010). En 2010, près de 21,8% du territoire français étaient urbains. **Cet étalement représente une problématique actuelle forte dans les contextes de perte en ressource de sols naturels et en demande alimentaire croissante en lien avec l'augmentation démographique** (Agreste, 2015; McBratney and Field, 2015).

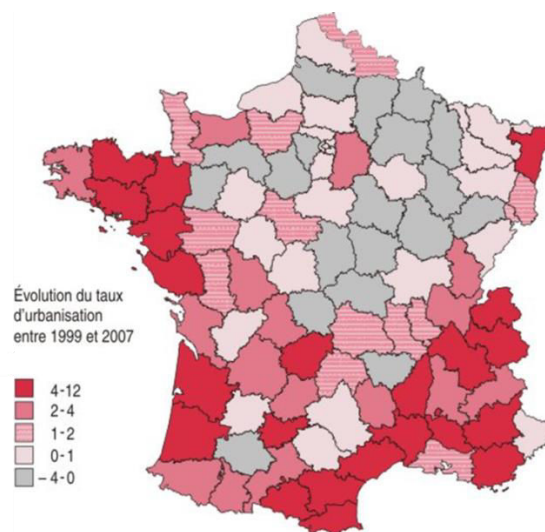


Figure I-1 : Variation du taux d'urbanisation (ratio population dans les agglomérations/population totale du département) de la France entre 1999 et 2007 (Clanché and Rascol, 2010)

2.3 Friches et Technosols industriels

Parmi les zones particulièrement impactées par l'activité humaine se trouvent les friches industrielles (Figure I-2a). Il s'agit de zones souvent apparues à la suite d'un arrêt d'activités industrielles sans réhabilitation systématique du site.

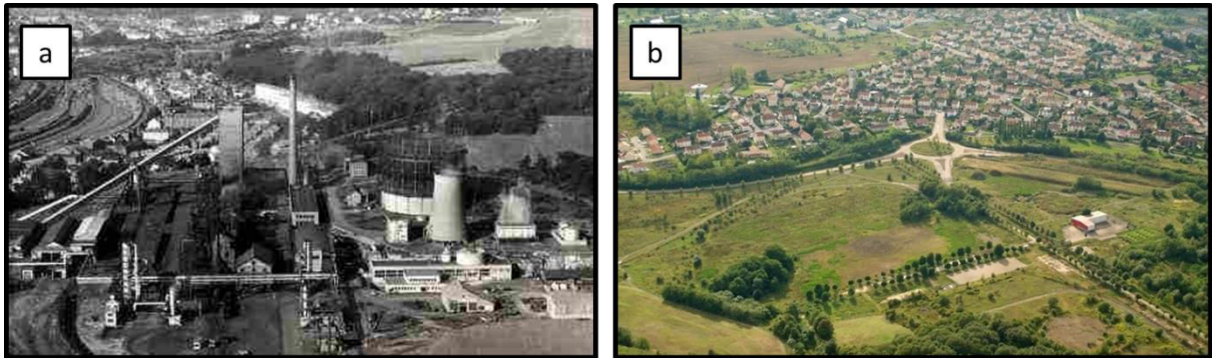


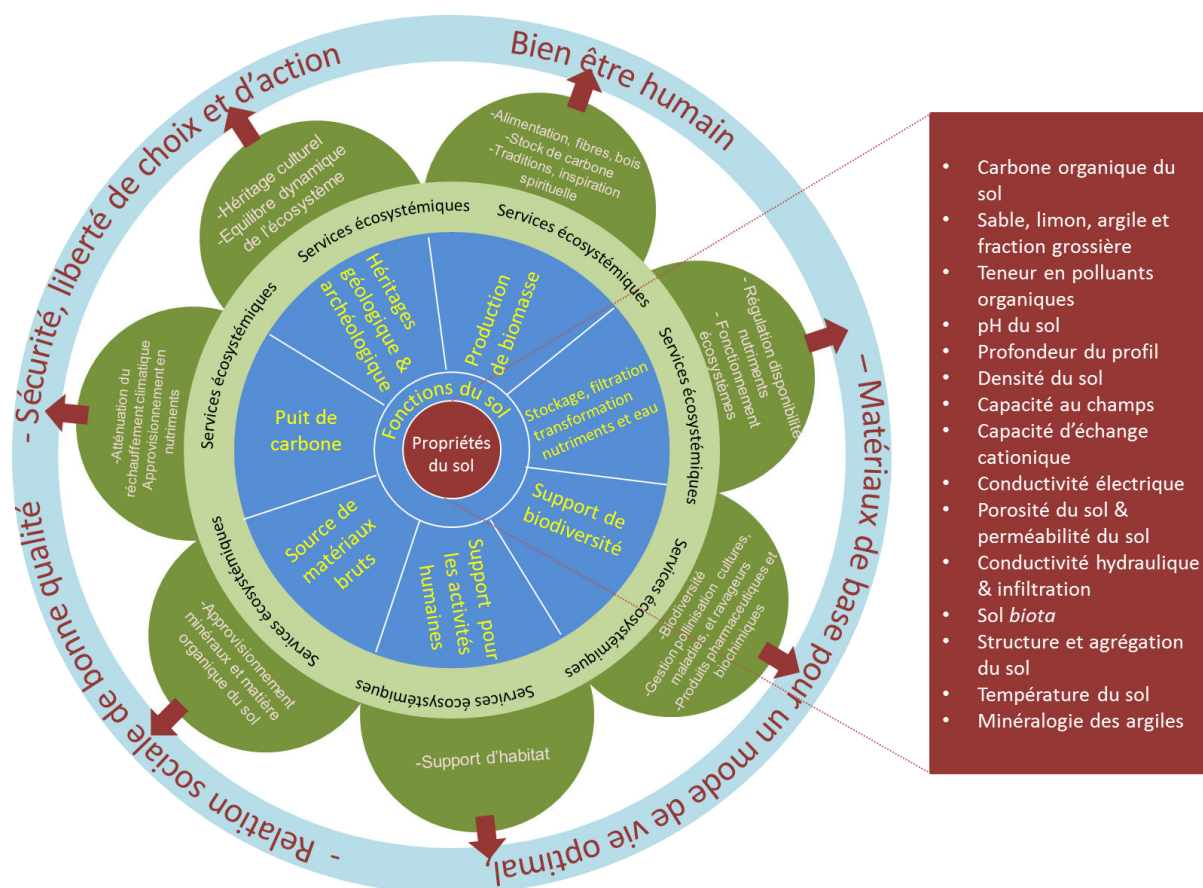
Figure I-2 : Friches industrielles du site industriel de la cokerie d'Homécourt : état de la cokerie dans les années 50 (a) (source : Association des Pays de l'Orne) et état actuel de la friche en 2005 (b) (photographie : CAPEMM 2009)

Dans ces contextes, des remblais et des déchets d'anciennes activités industrielles peuvent être délaissés sur site, puis mélangés progressivement au sol original et/ou directement déposés jusqu'à plusieurs mètres d'épaisseur sur le sol initial. Ils sont ainsi susceptibles de former des substrats de base à l'origine de la formation de nouveaux sols. Cette organisation particulière va conduire à **l'apparition de conditions physico-chimiques et d'évolutions pédogénétiques uniques et contrastées par rapport aux sols naturels ou agricoles** (Morel et al., 2005). Ces sols sont principalement classés dans la catégorie des **Technosols** (IUSS Working Group, 2014), définis comme « des sols constitués par plus de 20% d'artéfacts techniques dans les 100 premiers centimètres du profil ».

2.4 Enjeux liés à la gestion des Technosols

La combinaison (i) de l'augmentation de la démographie et (ii) de l'urbanisation croissante entraînant une dégradation et/ou une perte de surface de sols implique une altération majeure du potentiel de production alimentaire des sols et de la qualité environnementale (Lal, 2000). Dans ces contextes, de nombreux entrepreneurs se sont tournés vers les friches industrielles, surfaces longtemps considérées comme perdues, afin de retrouver des fonctionnalités de sols naturels (Ademe, 2014).

La revalorisation de ces sites a pour objectif principale de redonner aux sols la possibilité **d'assurer différents services écosystémiques** (à savoir des services et des biens fournis par les sols et utiles à l'Homme tels que la production de biomasses végétales et le stockage de carbone) (Adhikari and Hartemink, 2016; Blum, 2005; Lavelle et al., 2006) (Figure I-3).



- Carbone organique du sol
- Sable, limon, argile et fraction grossière
- Teneur en polluants organiques
- pH du sol
- Profondeur du profil
- Densité du sol
- Capacité au champs
- Capacité d'échange cationique
- Conductivité électrique
- Porosité du sol & perméabilité du sol
- Conductivité hydraulique & infiltration
- Sol *biota*
- Structure et agrégation du sol
- Température du sol
- Minéralogie des argiles

Figure I-3 : Schématisation du lien propriétés du sol/fonctions du sol et services écosystémiques (adapté de Adhikari and Hartemink, 2016)

Ces considérations impliquent un mode de gestion adapté de ces différents sites incluant notamment des étapes de remédiation dans le cas d'une pollution avérée (Beesley et al., 2011; Henner et al., 1997; Wick et al., 2011) ou bien l'application de procédés du génie pédologique comme la construction de sol (Séré et al., 2010). En effet, ces terres présentent des propriétés agronomiques souvent inadaptées à la réalisation de fonctions permettant le rendu de services écosystémiques (pH élevé, forte teneur en sables, faible teneur en phosphore disponible). De plus, ces terres sont souvent laissées à l'abandon et sont caractérisées par de fortes teneurs en polluants résiduels présentant un risque de dissémination dans l'environnement (vers la biomasse végétale et animale et vers l'aquifère) et pouvant entraîner des risques pour la santé humaine (Fismes et al., 2004; Ineris, 2012). Les caractéristiques atypiques des Technosols de friches industrielles et le manque de connaissances sur leur évolution rendent les approches de revalorisation des sites plus complexes.

2.5 Les cycles d'apparition des friches industrielles

En France, l'apparition de surfaces de friches est principalement liée au déclin industriel des années 60. La base de données BASOL (base de données sur les sites et sols pollués) recense 6 287 sites en l'état de friche, dont environ 367 dans en Région Lorraine (BASOL, 2015). De plus, les friches industrielles et les pollutions des sols apparaissent principalement dans les pays émergents où l'activité industrielle est grandissante (Mari and Wheeler, 1998) et où la croissance démographique est forte (De Kimpe and Morel,

2000; Mezzano and Huelmo, 2011). Ce schéma est classiquement observé dans de nombreux pays développés dont l'industrialisation a débuté à la fin du XIX^{ème} siècle (Europe, Japon, Etats-Unis) (Cai et al., 2008). En revanche, dans d'autres régions du monde, cette industrialisation a été initiée beaucoup plus récemment (milieu des années 70 comme le Brésil et la Chine) (Cai et al., 2008). Ainsi, en se basant sur l'histoire des pays développés, il est fort probable que dans ces pays émergents, d'importantes surfaces de friches industrielles apparaissent dans le siècle à venir. **La revalorisation foncière et écosystémique des friches industrielles est donc un problème actuel dans les pays industrialisés mais sera également une problématique majeure dans le futur à plus ou moins long terme dans ces pays émergents.**

Dans cette optique, l'évolution des Technosols industriels est conditionnée (i) par des propriétés pédologiques uniques et (ii) des conditions d'évolutions environnementales spécifiques à chaque site industriel (effets de facteurs de formation des sols) (Jenny, 1941; Morel et al., 2005).

3 Evolution des sols et Technosols industriels

3.1 Facteurs de formation des sols

La pédogenèse regroupe l'ensemble des processus physiques, chimiques et biologiques participant, en interactions, à la formation des sols. **Les sols sont des milieux en constante évolution et dont le fonctionnement est essentiellement contrôlé par 5 facteurs** (Jenny, 1941) :

- le climat
- le matériau parental (généralement le substrat géologique naturel)
- la topographie
- les organismes vivants
- le temps

La nature et l'importance relative des différents facteurs dépendent principalement de l'échelle spatiale considérée. En revanche, dans les zones proches d'activités humaines, l'impact anthropique est lui-même considéré comme un **6^{ème} facteur de formation des sols** (Macaire et al., 2006). Dans le but de mieux comprendre et hiérarchiser l'effet de ces facteurs sur la formation des sols naturels, et permettre leur transposition aux Technosols industriels, il est nécessaire tout d'abord de comprendre leur influence à différentes échelles.

3.1.1 Echelle mondiale

A l'échelle mondiale, le climat est le facteur déterminant (Duchaufour, 1983), comme le montre la comparaison des cartes de répartition des grandes classes climatiques avec celles des sols (Figure I-4). Par exemple, la localisation des Gelisols (classification de l'USDA, (Soil Survey Staff, 1999) est surtout liée au climat continental Dfc (Russie, Canada). Les régions tropicales et équatoriales (climats Af, Am et Aw) plus humides et chaudes sont le lieu de l'apparition d'Oxisols et de Vertisols. Les Aridisols et d'Entisols (Sahara, Moyen-Orient) se forment en zones arides chaudes ou froides (climats BWh, BWk, BSh, BSk). De plus, un gradient de types de sols et de types de climats est observé de l'équateur aux pôles et celui-ci est particulièrement marqué en Eurasie avec la transition Aridisols/Mollisols/Alfisols/Gelisols suivant un gradient de climats : BSk (aride) /Dfa (continental chaud) /Dfb (continental doux) /Dfc (continental froid).

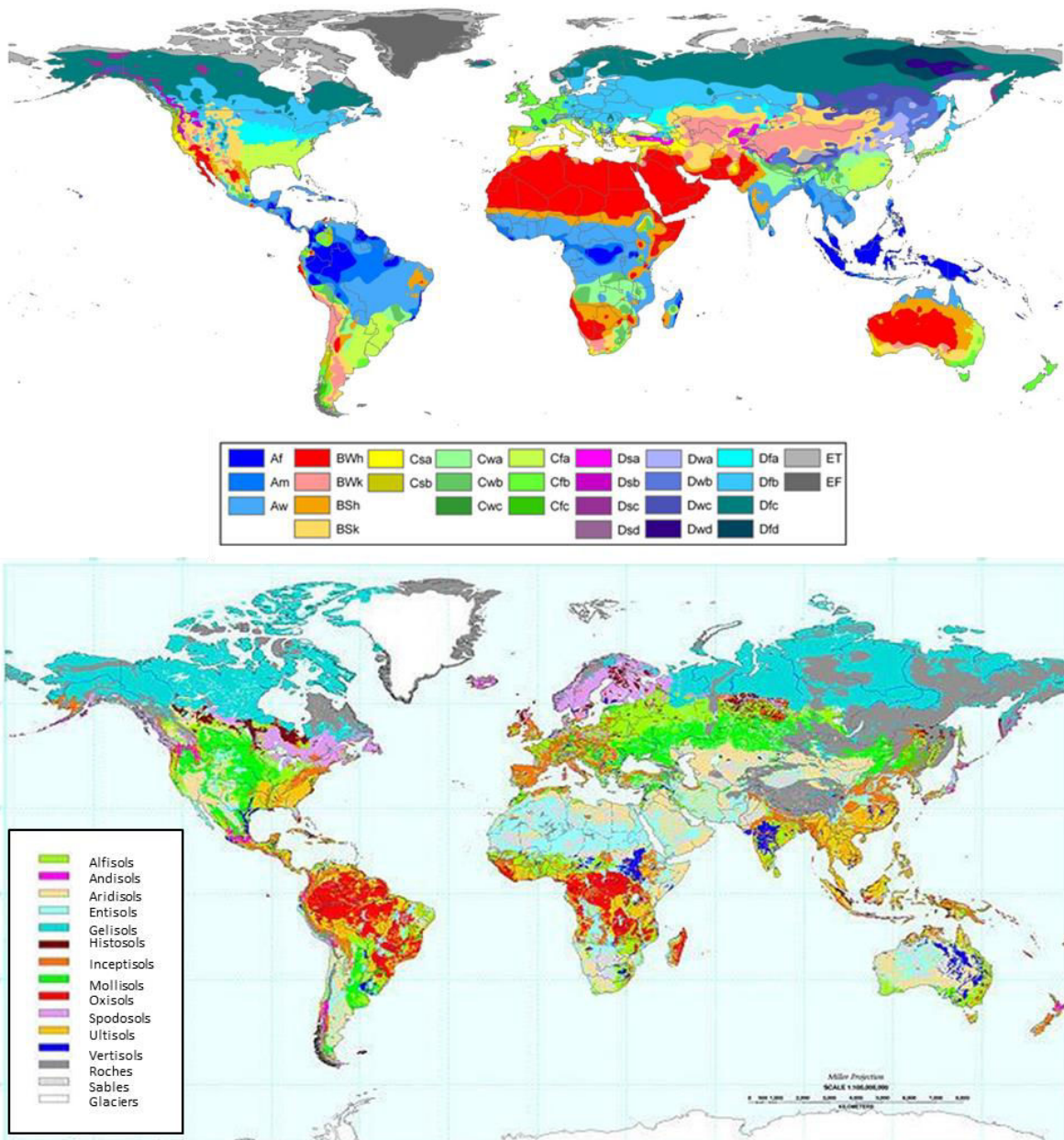


Figure I-4 : Répartition des classes de climats (classification de Köppen-Geiger (Peel et al., 2007)) et des types de sols de la classification de l'USDA (Soil Survey Staff, 1999)

Les principales caractéristiques du climat se retranscrivent dans les sols par des variations de conditions hydriques et de températures. Par exemple, les régimes de précipitations et les périodes sèches vont modifier l'écoulement gravitaire de l'eau au sein du profil de sol. Ceci aura un effet sur les processus de lixiviation, d'altération des phases minérales, d'humification des constituants organiques et d'horizonation. L'intensité de ces processus sera particulièrement dépendant des conditions climatiques. Par exemple, les régions humides sont très généralement caractérisées par la présence de sols ferrugineux, au sein desquels les processus d'altération des phases minérales primaires et de néoformation de minéraux secondaires sont d'une intensité très forte en comparaison à des sols de régions tempérées. Les températures induisent également des effets majeurs sur le fonctionnement et l'évolution des sols car elles influencent les intensités d'altération des phases minérales et de

néoformation de phases minérales secondaires, l'humification et la solubilisation de composés organo-minéraux. Ces effets sont d'autant plus marqués que les précipitations sont fortes.

3.1.2 Echelle régionale

3.1.2.1 Substrat géologique et topographie

A l'échelle régionale, le climat influence de façon moins intense la répartition spatiale des sols. La nature des sols est alors essentiellement contrôlée par le type de substrat, et dans une moindre mesure par la topographie. A partir de la comparaison des cartes géologiques et pédologiques de la France, il est possible d'établir des liens nets entre la répartition des grandes unités géologiques et des types de sols (Figure I-5).

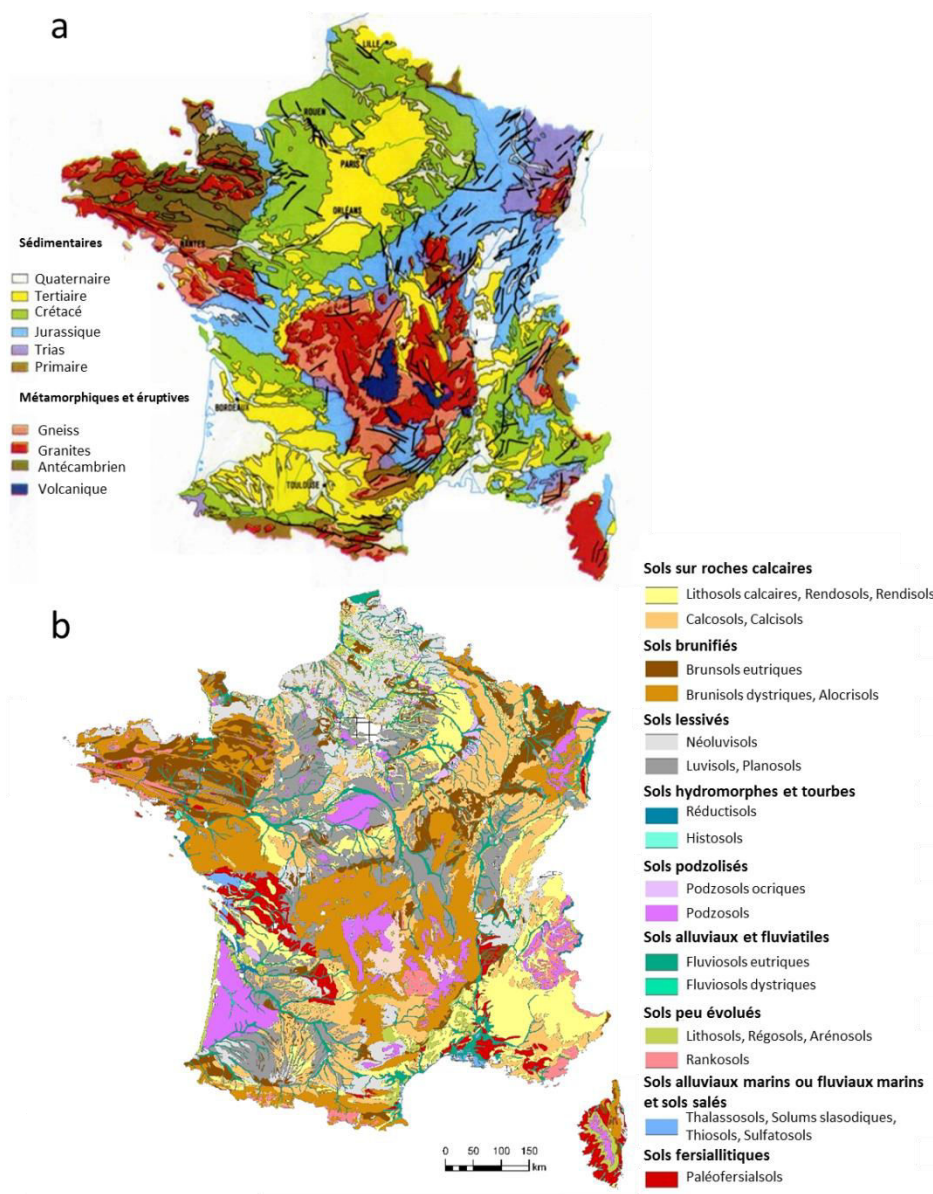


Figure I-5 : Cartes géologiques (a) (Zammit et al., 2011) et pédologique (b) (Inra, 1998) de la France

A titre d'exemple, des sols calcaires sont majoritairement présents dans le Bassin Parisien en lien avec la nature du substrat (calcaires, craies). Les sols bruns sont localisés dans les Massifs cristallins Armoricaux et Central. Des Luvisols et Planosols apparaissent principalement sur des substrats sédimentaires de vallées fluviales (ex : vallée de la Loire, vallée de la Garonne).

3.1.2.2 Effet des organismes vivants : cas des végétaux

Les organismes vivants sont des acteurs primordiaux de la pédogénèse. Ce facteur biologique est fortement représenté par la composante végétale. Lors de leur dégradation, elles sont ensuite une source essentielle de la matière organique totale et dissoute du sol via la formation de composés humifères (acides fulviques et humiques et humine). La croissance des plantes et les mouvements racinaires au sein des sols permettent aussi une bonne aération du sol et participent à l'agrégation des particules du sol (Amézketa, 1999). Les prélèvements hydriques et les phénomènes d'évaporation permettent de réguler la teneur en eau du sol. De plus, les plantes sont capables d'excréter des composés organiques au niveau de leurs racines. On parle d'exsudats racinaires (Walker, 2003). Ces derniers peuvent avoir un effet stimulateur sur l'activité microbiologique rhizosphérique (Bourceret et al., 2015), avoir une action de sorption ou à l'inverse de désorption de composés minéraux (altération) (Zhu et al., 2009) et organiques du sol (Corgié et al., 2003; Gao et al., 2010; Kandeler and Murer, 1993; Lee et al., 2008; Ma et al., 2010; Zhu et al., 2009).

3.1.2.3 Effet du temps

Les propriétés des sols peuvent évoluer significativement selon les échelles de temps considérées (Arnold, 1990; Varallyay, 1990). Les processus évoluant sur de courtes périodes de temps (1-100 ans) peuvent être liés au compartiment biologique (population des micro-organismes, distribution des racines, évolution de la litière) et physique (structure, compaction, teneur en eau) (Tableau I-1). Les minéraux les moins résistants à l'altération (gypses, carbonates) peuvent être cependant altérés sur ces périodes engendrant une évolution de la spéciation d'éléments comme le Fe ou l'Al ainsi que des processus de mobilisation ou de transfert (Cornu et al., 2008). Sur de plus longues périodes de temps (> à 100 ou 1000 ans), des processus d'altération des phases minérales plus résistantes, de modification de texture, de formation de phases carbonées réfractaires et de formation d'horizons peuvent être observés (Cornu et al., 2009).

Tableau I-1 : Evolution de propriétés du sol selon le temps de pédogénèse (Arnold, 1990; Cornu et al., 2008; Varallyay, 1990)

Période de temps	Exemple des propriétés impactées
1-10 ans	distribution des racines, brunification, salinisation, pavage, présence d'un permafrost
10-100 ans	structure de l'humus, teneur en carbonates, en gypses, teneur en matières organiques, horizons, mobilisation du Fe et de l'Al
100-1000 ans	minéraux primaires, couleur, horizons, texture

3.2 Cas des Technosols issus d'industries de transformation du charbon

3.2.1 Propriétés des sols anthropisés

3.2.1.1 Propriétés pédologiques

Après arrêt d'activités industrielles lourdes, les Technosols sont constitués en majorité par des matériaux résiduels hérités des procédés industriels et/ou des résidus d'anciens bâtiments ayant abrités ces industries. Dans ce contexte, les Technosols sont qualifiés de « Technosols industriels » (à savoir issus de remblais et de déchets industriels). Dans sites d'anciennes cokeries ou usines à gaz, il est fréquent d'observer de fortes quantités de charbon, de suies, de scories, de goudron de houille, de briques et de bétons dans les sols. De plus, ces sols sont caractérisés par une prédominance d'éléments grossiers comme des galets et des graviers (> 20 mm et > 2 mm respectivement) et de fortes teneurs en carbonates liées aux débris d'anciens bâtiments (Greinert, 2015; Morel et al., 2005). La fraction fine (inférieure à 2 mm) est quant à elle, souvent dominée par la fraction sableuse (20 à 2000 µm) (Biache et al., 2011; Monsérié et al., 2009; Pernot et al., 2013, 2013; Smith et al., 2006). La chimie de ces sols est caractérisée par une forte teneur en bases entraînant des valeurs de pH au-delà de 7 ou 8 (Morel et al., 2005). Les procédés industriels de pyrolyse du charbon entraînent une modification profonde de la fraction organique et peut conduire à de fortes teneurs en polluants organiques persistants dans l'environnement (Haeseler et al., 1999).

3.2.1.2 Matière organique anthropique et pollutions

Les cokeries sont dédiées à la production de coke, combustible à haut pouvoir calorifique utilisé dans les procédés sidérurgiques. Les usines à gaz quant à elles, produisent du gaz à partir de houille. Ces deux procédés sont relativement proches l'un de l'autre (Ineris, 2005) puisqu'ils sont basés sur la pyrolyse de charbon (ou houille) conduisant à la formation d'une phase solide carbonée (coke), d'une phase gazeuse mais également d'une phase liquide (goudron de houille). La phase liquide est générée par le charbon pour des températures de 350-420°C, et est le plus souvent redirigée vers des cuves de décantation. Suite à l'absence de réhabilitation d'un site, ces bassins de décantation peuvent être laissés à l'abandon, et leur contenu peut se mêler aux sols environnants. La fraction organique de ces sols industriels se caractérise ainsi par une phase organique solide (MOS) et une phase liquide/visqueuse extractible par des solvants organiques comme le dichlorométhane ou le chloroforme. **Dans le contexte de la transformation du charbon et de la houille, cette matière organique extractible (MOE) est généralement dominée par des composés aromatiques polycycliques (CAP).** Dans ces sols, les fortes teneurs en MOS (coke et charbon principalement) et en MOE (goudron de houille) sont très supérieures à celles rencontrées habituellement dans les sols naturels. De plus, ces types d'activités engendrent généralement de fortes teneurs en polluants inorganiques parmi lesquels se trouvent des éléments en traces métalliques (*e.g.* Cd, Zn, Pb), des métalloïdes (*e.g.* As, Hg) et des éléments majeurs (*e.g.* N, P, K) (Uzarowicz, 2011).

3.2.2 Pédogenèse des Technosols industriels

A l'instar des autres types de sols (IUSS Working Group, 2014), les Technosols sont des milieux en constante évolution sous l'influence des cinq facteurs de formation définis par (Jenny, 1941) (Cf. §3.1). Néanmoins, dans leur cas des Technosols, le matériau parental correspond principalement aux matériaux anthropogéniques apportés par l'Homme (Figure I-6a). Ces matériaux peuvent avoir été accumulés sur plusieurs mètres et ceci sur de très courtes périodes de temps (< 100 ans), entraînant un recouvrement du sol naturel originel du site (Figure I-6a). La Figure I-6b montre un exemple de Technosol industriel composé de remblais recouvrant un sol naturel limoneux et dont la jointure est observée à 2 m de profondeur. Dans une telle configuration, l'effet du substrat géologique sous-jacent (matériaux parents naturels non anthropogéniques) sur la pédogenèse des horizons de surface se retrouve donc très limité.

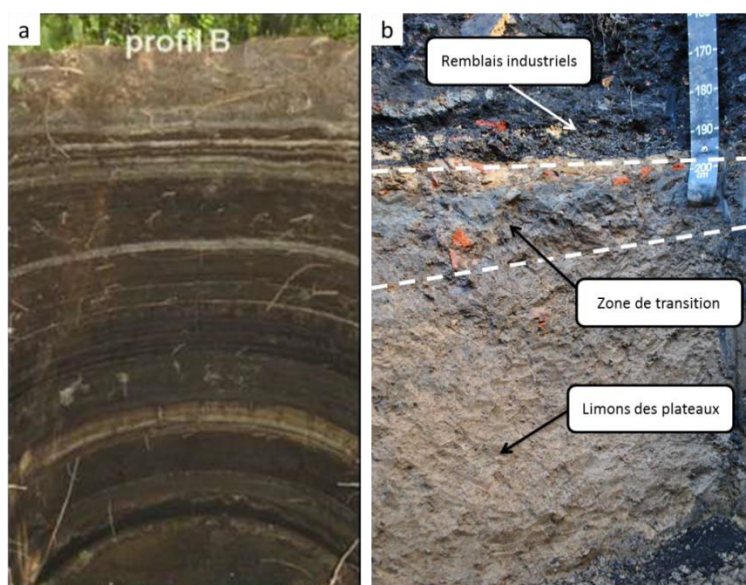


Figure I-6 : Exemple de Technosols industriels développés à partir d'empilements de boues de décantation : ancien bassin de décantation de Pompey (Meurthe-et-Moselle, France) (Huot, 2013) (a), friche industrielle de l'Union (Nord, France) (b)

Les Technosols peuvent être issus d'un empilement successif de remblais industriels ou de procédés de construction de sols par mélanges raisonnés de matériaux (H. Huot et al., 2013; Séré et al., 2010). De ce fait, ces accumulations de matériaux en « couches » peuvent conduire à une horzontation artificielle du Technosol (Figure I-6a et b) (Leguédois et al., 2016). Cette particularité peut avoir des conséquences sur la pédogenèse et entraîner des processus de transformations uniques (Hermine Huot et al., 2013).

Les Technosols industriels possèdent ainsi des propriétés physico-chimiques et biologiques extrêmement contrastées au moment de leur mise en place (Huot et al., 2014; Jangorzo et al., 2013; Monsérié et al., 2009). Dans le cas de Technosols industriels issus de l'industrie du charbon, le matériau parental est ainsi caractérisé par une forte teneur en matière organique d'origine anthropique (*e.g.* charbon, coke) et en polluants organiques (*e.g.* composés aromatiques) (Pernot, 2013). L'effet du substrat géologique « naturel » au sein des 5 facteurs de formation du sol défini au §3.1 est donc minime voire sans impact si le substrat géologique est suffisamment enfoui en profondeur (Figure I-6c). Dans ces contextes, ce sont

les matériaux anthropogéniques qui vont jouer le rôle de matériau parental support aux processus pédogénétiques. L'absence de l'effet du substrat géologique « naturel », et potentiellement l'absence de processus pédogénétiques liés à la topographie (sites industriels positionnés sur des terrains nivelés - Leguédois et al., 2016), le climat va devenir alors un des facteurs principaux de contrôle des processus de pédogenèse (Figure I-7). Le facteur biologique (agents plantes, faune et micro-organismes) pourra également contrôler l'évolution de ces sols, avec toutefois un effet limitant majeur lié à la présence de contaminants pouvant présenter de fortes toxicités (par exemple le goudron de houille est connu pour ses effets fongicides et bactéricides) (Bispo et al., 1999; Maliszewska-Kordybach and Smreczak, 2003).

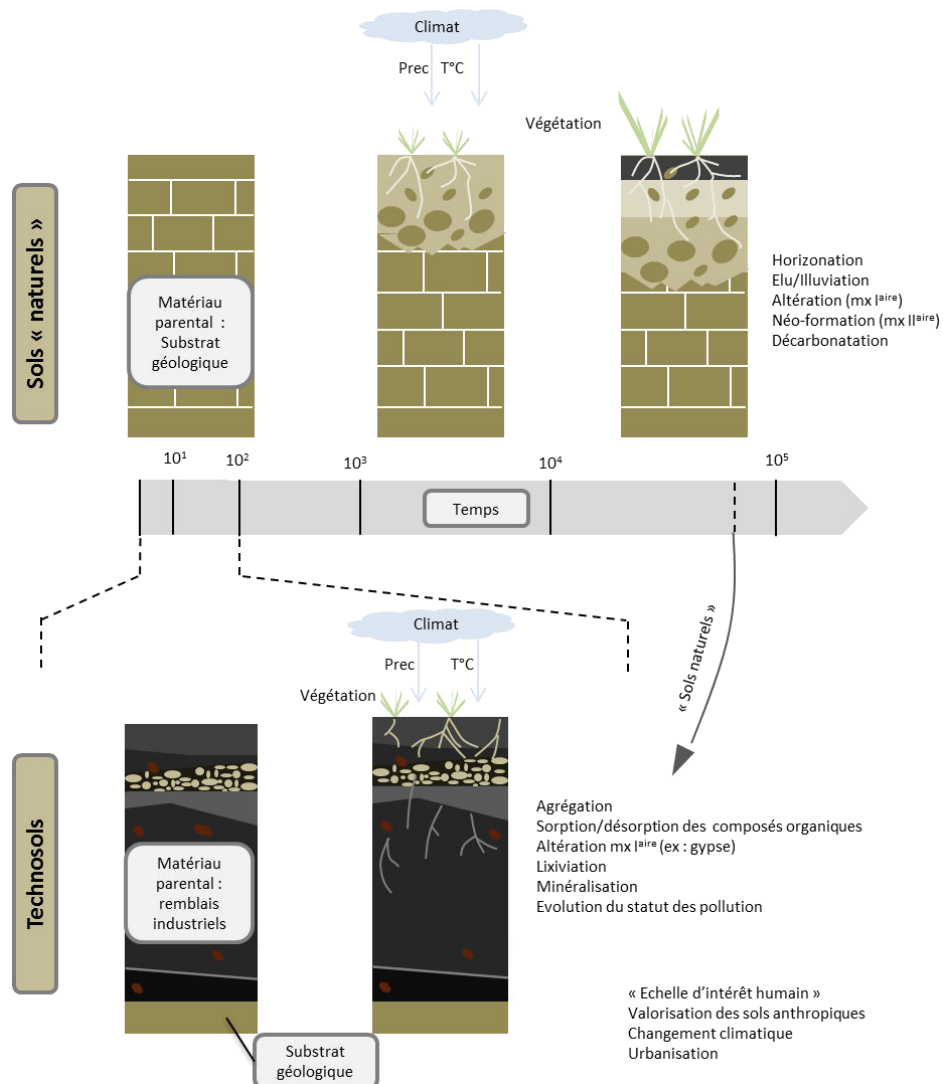


Figure I-7 : Schéma global de l'évolution pédogénétique observée de contextes de sols « naturels » et de Technosols

La particularité des modes de formation des Technosols et leurs propriétés différentes de celles des sols naturels entraînent de ce fait des évolutions pédogénétiques propres (Leguédois et al., 2016). Les matériaux constitutifs des Technosols (souvent jeunes) subissent des transformations rapides pouvant être observées à des échelles de quelques mois/années (Figure I-7) (Séré, 2007). Ceci s'explique par un déséquilibre chimique et physique des matériaux industriels avec le nouvel environnement dans lesquels ils sont placés. Ce type de processus peut également être observé dans les sols naturels (e.g. formation

d'un horizon d'éluviation en 70 ans, Burt and Alexander, 1996). La particularité des Technosols réside, quant à elle, dans l'apparition de processus propres à différentes pédogenèses (Hermine Huot et al., 2013). Une grande partie des propriétés des sols, assurant les services écosystémiques, peuvent alors évoluer durant ces échelles de temps, sous l'influence de facteurs de formation des sols, notamment le climat (Arnold, 1990).

3.3 Évolution du pédoclimat sur le long terme

3.3.1 Climat atmosphérique et pédoclimat

Selon l'échelle de temps considérée, l'effet du climat sur les sols se traduit de différentes manières. Sur des échelles de temps du millénaire et à l'échelle mondiale, la répartition des sols peut être conditionnée par les précipitations annuelles et les moyennes de températures atmosphériques (Rasmussen et al., 2005; Rasmussen and Tabor, 2007; Soil Survey Staff, 1999). En revanche, lorsqu'il est nécessaire d'étudier l'effet de fluctuations climatiques journalières, les régimes thermiques et hydriques peuvent être mis en lien avec les propriétés du sol (Lehrsch et al., 1991). Par exemple, l'indice d'aridité indique le nombre de jours consécutifs pendant lesquels un sol est sec pendant un an (Costantini et al., 2013) et souligne l'impact de la sécheresse que certains sols peuvent subir. Les fluctuations des températures et des teneurs en eau des sols, engendrés par le climat atmosphérique, participent à la caractérisation du pédoclimat (climat des sols). Ces pédoclimats ont été déterminés dans des classifications taxonomiques des sols (Soil Survey Staff, 1999). Par exemple, les régimes d'humidité du sol peuvent être classés depuis des états où le sol est quasi-saturé en eau (Aquic) à quasi-sec (Aridic). Les régimes d'humidité se déclinent ensuite en Aridic/Udic/Ustic/Xeri/Aquic (Tableau I-2). Les régimes de températures des sols sont définis sur les mêmes échelles de temps que les régimes d'humidité. Ces fluctuations sont différentes selon la profondeur considérée dans le profil de sol et la localisation à l'échelle mondiale. Les classes suivantes ont été définies : Cryic/Frigid/Mesic/Thermic/Hyperthermic avec un gradient croissant de valeurs de températures annuelles moyennes (Tableau I-3).

Tableau I-2 : Description des régimes d'humidité des sols par l'USDA (Soil Survey Staff, 1999)

Régime d'humidité	Descriptif sur l'année
Aridic/torric	Sec pendant plus de 90 j. consécutifs
Ustic	Humidité intermédiaire, non abondante mais suffisante pour une croissance de plante
Udic	Pas sec pendant plus de 90 j. consécutifs
Xeric	Régime « méditerranéen », hivers humides et été secs
Aquic	Sol quasiment constamment saturé en eau

Tableau I-3 : Description des régimes de températures des sols par l'USDA (Soil Survey Staff, 1999)

Régime de température	Descriptif sur l'année
Cryic	Température moyenne annuelle < 8°C (sans permafrosts)
Frigid	<i>Cryic</i> mais avec saison chaude l'été
Mesic	Température moyenne annuelle comprise entre 8 et 15°C
Thermic	Température moyenne annuelle comprise entre 15 et 22°C
Hyperthermic	Température moyenne annuelle > 22 °C

Les variations intra-annuelles peuvent néanmoins être masquées par les valeurs globales annuelles, et il est bien connu que les fluctuations journalières ou pluri-journalières peuvent avoir des effets majeurs sur l'évolution de certaines propriétés des sols. Certains événements climatiques ponctuels (*e.g.* forte pluie après une longue période de sécheresse – *first flush*) ont des effets majeurs sur la structure des sols et les transferts particuliers et colloïdaux (Totsche et al., 2007). A des échelles de temps courtes (journalier, mensuel, saisonnier), la caractérisation des pédoclimats tel que décrit précédemment (Tableau I-2 ; Tableau I-3) ne suffit donc pas à prendre en compte ces fluctuations à petite échelle de temps.

Certaines méthodes ont été proposées pour prédire le pédoclimat à partir du climat atmosphérique. Par exemple, la température moyenne du sol à 50 cm de profondeur peut être prédite en ajoutant 1 °C aux températures moyennes annuelles atmosphériques (Soil Survey Staff, 1999). Néanmoins ces prévisions sont peu précises, totalement arbitraires et ne prennent pas en compte les fluctuations intra-saisonnières ou journalières. **Il est donc essentiel de développer des outils précis de prédiction du pédoclimat.** La transcription de fluctuations climatiques atmosphériques journalières (variations des précipitations, des températures et de l'évaporation) en fluctuations climatiques dans les sols (variations des teneurs en eau et des températures tout au long du profil de sol) doit ainsi être envisagée.

3.3.2 Événements climatiques localisés

A petite échelle de temps (*e.g.* journalière), des fluctuations de température et d'humidité des sols peuvent entraîner des évolutions de leurs propriétés. **Ces variations se traduisent par des successions de « modalités climatiques »** conduisant à des successions de cycles (humectation/dessiccation, gel/dégel) ou d'alternances de périodes particulières (température élevée et humide, température élevée et sec). Leurs conséquences sur différents processus de formation et d'évolution des sols (*e.g.* agrégation, cycles de C et de N, mobilité des polluants, (bio)dégradation) a largement été étudié dans la littérature (DeLuca et al., 1992; Eriksson et al., 2001; Lehrs and Jolley, 1992; Li et al., 2015). Leurs effets seront détaillés dans la suite de cette synthèse.

Ces « modalités climatiques » apparaissent naturellement dans les sols et sont fonctions du climat atmosphérique. Néanmoins, les définitions actuelles du pédoclimat et par conséquent des régimes hydriques et thermiques tels que définis précédemment ne permettent pas de mettre en évidence ces fluctuations à court terme, bien que celles-ci soient potentiellement nombreuses sur une année (Hershfield, 1974). **De plus, aucune méthode cohérente n'a été définie pour justifier les nombres de cycles climatiques appliqué de façon expérimentale dans le cadre de travaux de recherche visant à simuler des successions climatiques réelles dans les sols** (White et al., 1998; Zhao et al., 2013b). Le nombre ou la durée des modalités climatiques appliquées au cours des études réalisées jusqu'à présent, sont presque exclusivement arbitraires.

Dans le cas des Technosols, cette relation entre climat atmosphérique et pédoclimat est beaucoup moins évidente, car ces sols sont « jeunes » et localisés principalement dans des milieux urbains ou péri-urbains. Ces matériaux « jeunes » et récemment mis en place vont avoir subi et/ou vont subir des effets climatiques de courtes durées (que nous définirons de l'échelle annuelle à l'échelle du siècle) par rapport à des sols naturels (100 à 100 000 ans) (Arnold, 1990). Sur ces échelles de temps relativement courtes,

l'évolution des Technosols peut s'avérer extrêmement rapide (Séré et al., 2010; Varallyay, 1990), avec un contrôle majeur du climat, car celui-ci se transcrit différemment dans les sols selon les variations des températures et des précipitations. De plus, ces influences annuelles et décennales seraient susceptibles d'être fortement perturbées par les changements climatiques annoncés pour le XXI^{ème} siècle.

3.3.3 Changements climatiques au XXI^{ème} siècle et effets sur la pédogenèse

Depuis le début des années 90, de nombreux modèles de changements climatiques ont été développés afin de prédire les grandes variations climatiques entre 2000 et 2200 (IPCC Core Writing Team, 2015, 2007). Ces prévisions s'opèrent selon des modèles idéalisés, de complexités intermédiaires, pouvant prendre en compte des modèles de circulation généraux (General Circulation Models : GCMs) et des modèles du système terrestre (Earth Systems Models : ESMs) qui simulent le cycle du carbone. De plus, ces modèles se basent sur différents scénarios d'émissions de gaz à effet de serre au cours du prochain siècle (Figure I-8).

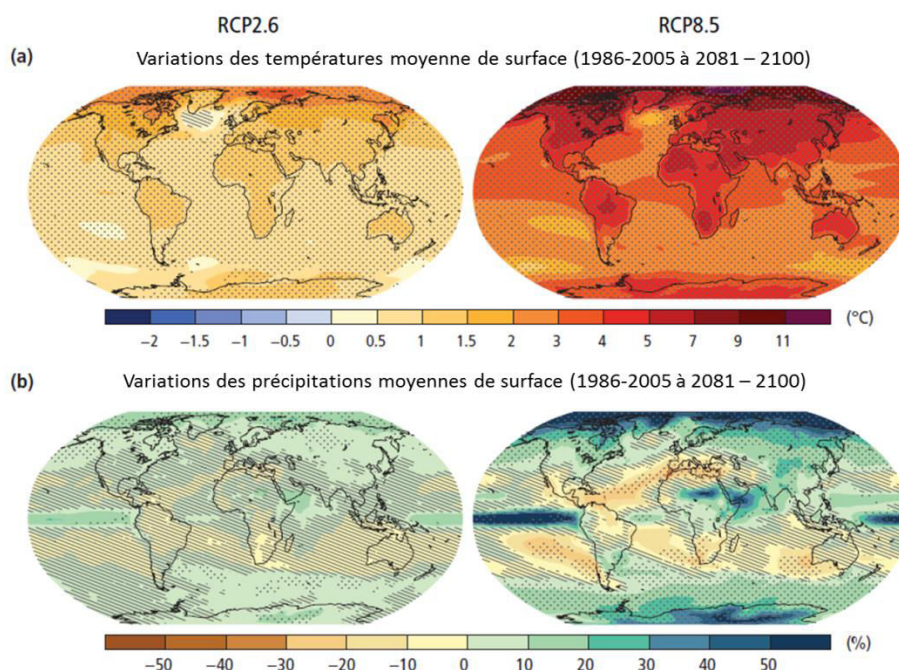


Figure I-8 : Evolution des températures moyennes (a) et des précipitations moyennes (b) selon des projections multi-modèles de 2081-2100 par rapport à la période 1986-2005 sous les scénarios climatiques RCP2.6 (augmentation modérée des gaz à effet de serre jusqu'en 2100) et RCP8.5 (augmentation importante des gaz à effet de serre jusqu'en 2100) (IPCC Core Writing Team, 2015)

De manière globale, ces modèles prévoient une augmentation des températures (Figure I-8a) et ainsi, l'apparition de canicules plus intenses. Ces augmentations seraient potentiellement plus élevées dans les climats polaires ou boréaux (Varallyay, 1990). L'effet sur les précipitations peut être extrêmement variable d'un modèle à l'autre avec un lien étroit avec des anomalies de températures (+11 °C au niveau des cercles polaires). Des distributions inégales des anomalies de précipitations sont envisagées (Figure I-8b) avec des variations de -20 à +50 % selon la localisation. Néanmoins, les événements pluvieux gagneront en intensités et seront plus inégalement répartis sur l'année. Ces variations climatiques sont

susceptibles de modifier les pédoclimats et par conséquent les évolutions de transfert hydrique et thermique dans les sols et *a fortiori* dans les Technosols (Scharpenseel et al., 1990).

Le changement climatique annoncé d'ici à la fin du siècle modifierait potentiellement les régimes thermiques et hydriques des sols. Sur ces échelles de temps, l'intensité des processus de formation des sols peuvent être fortement impactés et ainsi modifier rapidement les propriétés des sols mondiaux. A l'échelle décennale et centennale, ces modifications peuvent affecter le pH, la saturation en bases, la fertilité du sol, l'activité biologique et l'apparition d'horizons organo-minéraux ou d'horizon riches en sels (Salic). De plus, de nombreux processus modifiant la morphologie du sol, tels que les processus d'oxydo-réduction, d'illuviation, d'accumulation de gypse, de lessivage des argiles, de décarbonatation, peuvent apparaître (Arnold, 1990; Cornu et al., 2012; Séré et al., 2010; Uzarowicz, 2011). Enfin, la répartition des grands types de sols (particulièrement dans les zones boréales et polaires) pourrait être fortement modifiée (Goryachkin and Targulian, 1990).

Dans le cas des Technosols, le manque de connaissances et de recul du fait notamment du déficit d'études basées sur des chronoséquences (car Technosols sont « jeunes »), fait qu'il est difficile de pouvoir estimer leur évolution à l'échelle du siècle (Cheng et al., 2008; Mezzano and Huelmo, 2011; Uzarowicz, 2011). Néanmoins, leur évolution peut souvent s'apparenter à celle des sols naturels et combiner les processus observés dans différents types de pédogenèse (Hermine Huot et al., 2013; Huot, 2013). Ainsi, en considérant : (i) les processus pédogénétiques des sols (naturels ou non) (ii) les propriétés spécifiques des Technosols (essentiellement caractérisés par des matériaux jeunes) qui peuvent évoluer rapidement et (iii) les profondes modifications des régimes hydriques et thermiques engendrés par le changement climatique annoncé, le climat pourrait avoir un impact majeur sur l'état, le fonctionnement et l'évolution des Technosols industriels dans le futur.

4 Les Composés Aromatiques Polycycliques (CAP)

4.1 Origines et propriétés

4.1.1 Origines et suivis des pollutions

Les procédés liés à la transformation du charbon (cokerie, usines à gaz) pour la production de coke, entraîne également la formation de goudron de houille, sous-produit de cette pyrolyse. **Le goudron de houille est une source majeure de polluants organiques** (Luthy et al., 1994) tels que les **Composés Aromatiques Polycycliques (CAP)**. Ces derniers concernent environ 8% des sites pollués en France (BASOL, 2015) et 10% en Europe (Panagos et al., 2013). Ils font partie, au même titre que certains polluants inorganiques tels que le plomb, le cadmium ou le nickel d'un l'ensemble de polluants prioritaires pour leur toxicité, leur persistance dans l'environnement et leur risque de bioaccumulation (World Health Organization, 2000). Les sites concernés par ces contaminants doivent ainsi faire l'objet de traitements particuliers en vue de leur réhabilitation.

4.1.2 Sélection des CAP d'intérêt

Parmi la grande diversité de composés organiques hérités du goudron de houille, la majorité est rapidement éliminée par évaporation et biodégradation (Chen et al., 2010) et ne persiste pas dans le sol. Afin de caractériser la fraction persistante dans l'environnement, l'US EPA (1999) a choisi de restreindre les analyses à **16 HAP prioritaires** dans le diagnostic des pollutions des sols. Ces composés sont les hydrocarbures aromatiques polycliques les plus majoritairement retrouvés dans les sols pollués et balayent une large gamme de poids moléculaires (Wanting Ling et al., 2010). Une partie de ces 16 HAP est reconnue comme cancérigène et toxique pour l'Homme (Wick et al., 2011).

Au même titre que les 16 HAP définis par l'US EPA, (1999), les **composés aromatiques polycycliques polaires** commencent à être quantifiés dans le diagnostic des sites et sols pollués (Lundstedt et al., 2014). Ces composés sont en effet retrouvés dans les sols pollués issus de l'industrie de transformation du charbon tout comme les HAP mais peuvent aussi être issus de la dégradation des HAP (Cerniglia, 1992). De plus, ces composés polaires sont plus mobiles et solubles dans l'eau et pourraient représenter des risques de contamination des chaînes alimentaires.

4.1.3 Structures et propriétés des CAP prioritaires

Les CAP sont composés d'au moins 2 cycles benzéniques et regroupent des composés apolaires tels que les HAP (composés uniquement d'hydrogène et de carbone) (Figure I-9) et des composés polaires caractérisés principalement par la présence d'oxygène, d'azote et/ou de soufre.

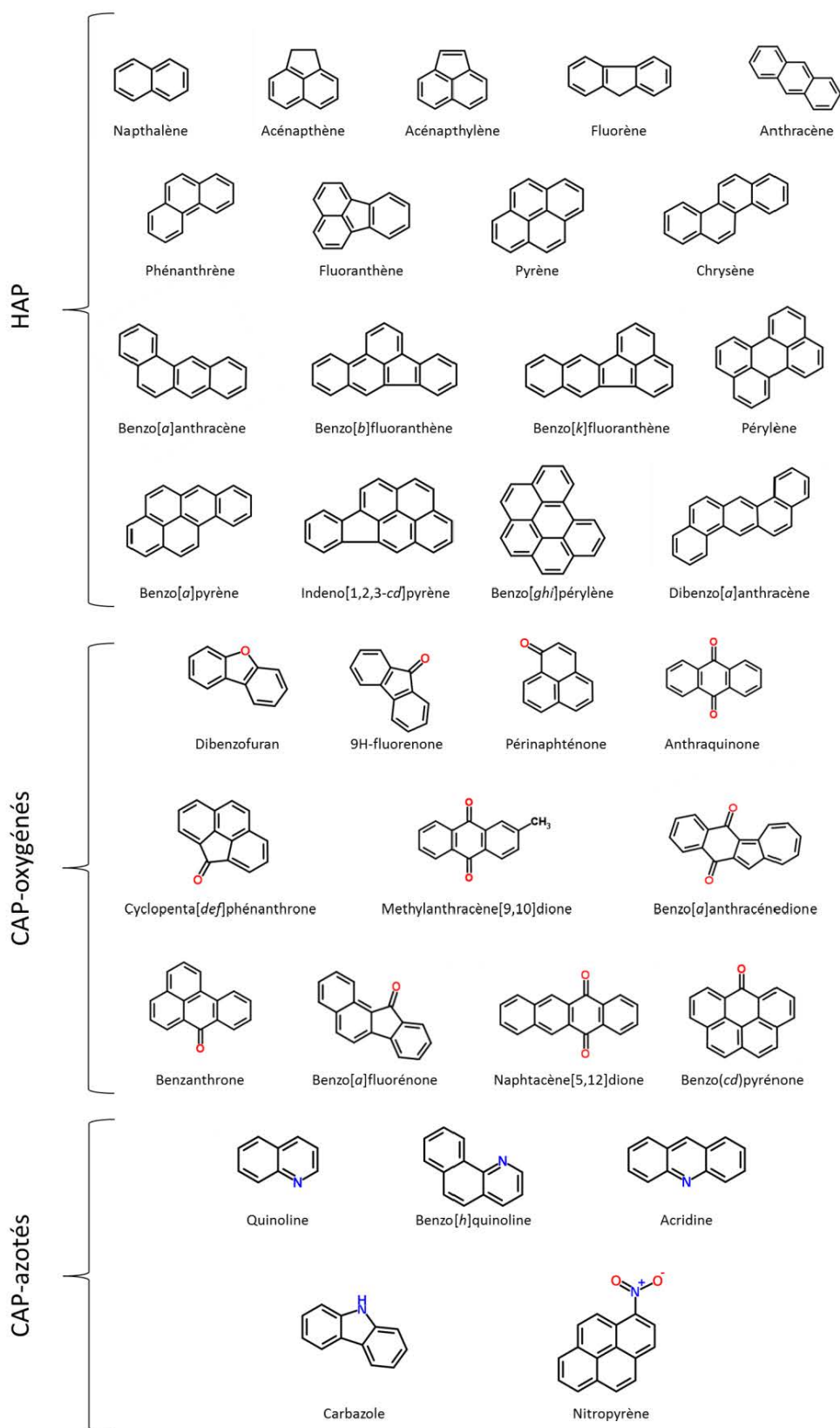


Figure I-9 : Exemple de structure d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (cas des 16 HAP désignés par l'US EPA (US EPA, 1999) et du pérylène), des composés aromatiques polycycliques oxygénés (CAP-Oxygénés) et des composés aromatiques polycycliques azotés (CAP-azotés)

De manière globale, ils sont caractérisés par une **forte hydrophobicité** et une **faible solubilité**. Ces caractéristiques s'accroissent avec la taille et la masse de la molécule (Tableau I-4). La mobilité des HAP a également été mise en évidence avec la valeur coefficient de partage octanol/eau (Kow, Ma et al., 2012), les composés plus légers présentant une plus forte mobilité dans les sols. Néanmoins, les CAP oxygénés et azotés présentent des valeurs de solubilité plus élevées que les 16 HAP (Tableau I-5). De même, le Kow présente des valeurs plus faibles pour les composés polaires.

Tableau I-4 : Propriétés chimiques des 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques de l'US EPA (US EPA, 1999)

Nom	Nombre de cycles benzéniques	Masse moléculaire (g mol ⁻¹)	Solubilité (mg L ⁻¹)	Pression de vapeur (Pa)	Log Kow
HAP					
Naphtalène	2	128	31	1,0x10 ²	3,37
Acenaphtylène	3	152	16	9,0x10 ⁻¹	4,00
Acenaphtène	3	154	3,8	3,0x10 ⁻¹	3,92
Fluorène	3	166	1,9	9,0x10 ⁻²	4,18
Phénanthrène	3	178	1,1	2,0x10 ⁻²	4,57
Anthracène	3	178	0,045	1,0x10 ⁻³	4,54
Pyrène	4	202	0,13	6,0x10 ⁻⁴	5,18
Fluoranthène	4	202	0,26	1,2x10 ⁻³	5,22
Benzo[a]anthracène	4	228	0,011	2,8x10 ⁻⁵	5,91
Chrysène	4	228	0,006	5,7x10 ⁻⁷	5,91
Benzo[b]fluoranthène	5	252	0,0015	/	5,80
Benzo[k]fluoranthène	5	252	0,0008	5,2x10 ⁻⁸	6,00
Benzo[a]pyrène	5	252	0,0038	7,0x10 ⁻⁷	5,91
Dibenzo[a,b]anthracène	5	278	0,0006	3,7x10 ⁻¹⁰	6,75
Indeno[1,2,3-cd]pyrène	6	276	0,00019	/	6,50
Benzo[ghi]pérylène	6	276	0,00026	1,4x10 ⁻⁸	6,50

Les CAP sont des polluants organiques persistants, **peu dégradables** par des agents biotiques ou abiotiques et **peu mobiles** dans l'eau et dans les plantes. L'évolution de ces contaminations (e.g. nature, concentration, toxicité) au cours du temps et le long d'un profil de sol va être contrôlée par leur **disponibilité** dans l'environnement.

Tableau I-5 : Propriétés chimiques des 11 composés aromatiques polycycliques oxygénés et des 5 composés aromatiques polycycliques azotés

Nom	Nombre de cycles benzéniques	Masse moléculaire (g mol ⁻¹)	Solubilité (mg L ⁻¹)	Pression de vapeur (Pa)	Log Kow
CAP oxygénés					
Dibenzofuran	3	168	3,1	2,13x10 ⁻⁴	4,12
9H-fluorénone	3	180	25,3	6,77x10 ⁻⁷	3,58
Périnaphténone	3	180	/	/	/
Anthraquinone	3	208	1,35	2,35x10 ⁻⁸	3,39
Cyclopenta[def]phénanthrone	4	204	/	/	/
Methylantracène[9,10]dione	4	204	/	/	/
Benzo[a]anthracénédione	4	258	/	/	/
Benzanthrone	4	230	0,24	6,61x10 ⁻⁸	4,81
Benzo[a]fluorénone	4	230	/	/	/
Naphtacène[5,12]dione	4	258	/	/	/
Benzo[cd]pyrénone	5	254	/	/	/
CAP azotés					
Quinoline	2	237	6110	1,67x10 ⁻⁶	2,03
Benzo[h]quinoline	3	339	5,08	6,72x10 ⁻⁸	3,49
Acridine	3	345	38,4	3,97x10 ⁻⁷	3,40
Carbazole	3	354	1,8	8,65x10 ⁻⁸	3,72
Nitropyrene	4	/	/	/	/

4.1.4 Mobilité des CAP dans la solution du sol

A l'issue de leur transfert le long du profil de sol ou même latéralement, les CAP peuvent atteindre la zone saturée et être entraînés avec les mouvements de nappe d'eau ou atteindre les eaux superficielles par ruissellement (Wick *et al.*, 2011). Les CAP peuvent ainsi être mobilisés de plusieurs façon : en **solution**, sous forme **colloïdale** ou **particulaire** (Saison *et al.*, 2004; Totsche *et al.*, 2007). Compte tenu du caractère hydrophobe des CAP (et notamment des HAP), la forme colloïdale contribue de manière plus forte à la mobilisation et au transfert des CAP (Laha *et al.*, 2009; Saison *et al.*, 2004). Toutefois, les CAP peuvent également se solubiliser dans la solution du sol (Hanser *et al.*, 2014). Les teneurs en CAP solubilisées sont fonction des propriétés du sol (Chung and Alexander, 2002) et des conditions environnementales (comme le climat) (Wick *et al.*, 2011). Par exemple, de fortes concentrations en composés organiques dissouts (incluant les CAP) peuvent être liées à des événements climatiques ponctuels tels que les orages succédant à une sécheresse prolongée du sol (connue sous le terme *first-flush*) (Totsche *et al.*, 2007). Le suivi de ces teneurs solubilisées ou migrant sous forme colloïdale *via* la solution du sol est primordiale car celles-ci peuvent agir comme vecteur de transfert des CAP vers différents organismes vivants tels que les plantes (Briggs *et al.*, 1983).

4.2 Disponibilité des CAP

4.2.1 Notion de disponibilité

La disponibilité est une notion permettant de distinguer la fraction mobile et potentiellement dégradable de la charge totale en polluants organiques d'un sol. Il s'agit d'une notion majeure dans la gestion des risques qui permet d'évaluer la toxicité potentielle d'un sol envers tel ou tel organisme vivant (ex : micro-organismes, plantes, Homme) (Alexander, 2000, 1995; Kelsey and Alexander, 1997). **La disponibilité d'une molécule désigne si elle est accessible à un agent dégradant (comme un oxydant chimique - chemodisponibilité) ou à un organisme vivant (biodisponibilité) en vue de sa consommation ou dégradation** (Harmsen, 2007).

4.2.2 Notion de vieillissement

Les teneurs en polluants organiques disponibles sont constamment en évolution dans les sols et ce en fonction des propriétés physico-chimiques du sol et du composé cible (Duan et al., 2015). **De plus, il a été observé qu'une augmentation du temps de contact entre des CAP modèles (e.g. phénanthrène) et une matrice de sol entraîne une diminution de sa disponibilité** (Allard et al., 2000; Ma et al., 2012; Nam and Alexander, 2001; Ncibi et al., 2007). Ce phénomène a été décrit sous le terme de **vieillesissement** (ou **aging**) (Alexander, 2000) (Figure I-10). Il s'explique par l'évolution de la contamination fraîche (fraction 100% disponible) avec une part éliminée par volatilisation et/ou (bio) dégradation et une part se sorbant sur les particules minérales et/ou organique du sol. Au cours du temps, une diffusion progressive des CAP se fait au sein de sites difficilement accessibles (fraction faiblement disponible) aidée par un enrichissement progressif en composés présentant une faible dégradabilité induisant une forte persistance au cours du temps et la formation de résidus organique non disponibles voire la transformation en composés condensés et réfractaires (Biache, 2010).

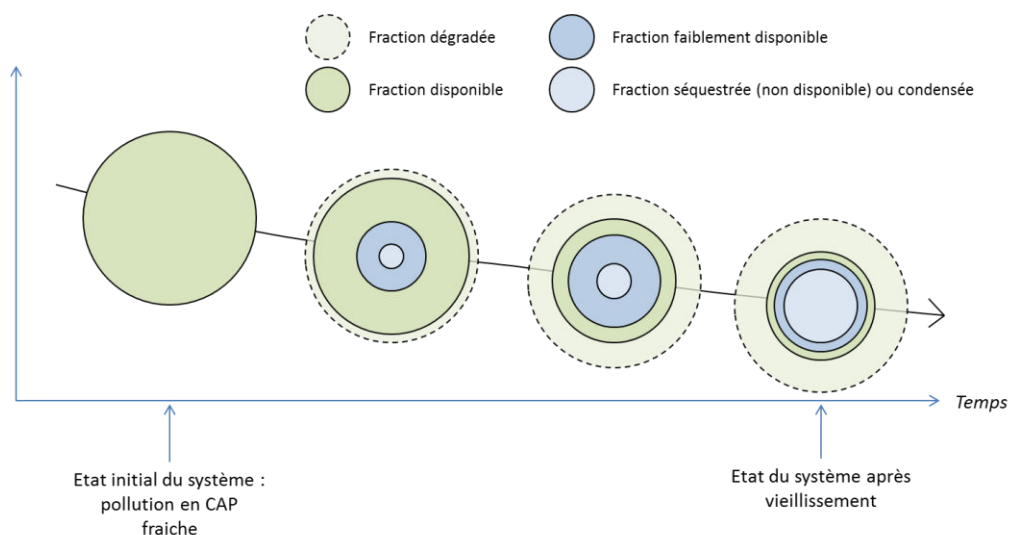


Figure I-10 : Schématisation de l'évolution du statut des CAP au cours du temps après contaminations d'un sol

4.2.3 Spécificité des cas d'études (sol artificiellement contaminé/sol historiquement contaminé)

Le vieillissement d'un sol et de la pollution associée se doivent d'être pris en compte dans toute étude portant sur l'évolution de la disponibilité et de la dégradabilité des CAP (Huesemann et al., 2004). Ce type d'étude se base généralement sur une contamination artificielle de sols naturels (Allard et al., 2000). Dans ces conditions, l'ajout de CAP dans le sol est équivalent à une **contamination « fraîche » et implique que les tous les polluants sont disponibles et par conséquent vont être rapidement dégradés** (Semple et al., 2003) (Figure I-10). Par exemple, (Dupuy et al., 2015) ont observé une dégradation quasi-complète de phénanthrène fraîchement injecté dans du sable (jusqu'à 750 mg.kg^{-1}) après culture de maïs pendant 28 jours. Dans le cas des Technosols industriels caractérisés par la présence de goudron de houille (Barnier, 2009; Pernot et al., 2013), les contaminations en CAP ont généralement évolué au cours de plusieurs années voire décennies et voient ainsi leur **disponibilité fortement réduite à la suite du vieillissement** (Ouvrard et al., 2011). Les conditions initiales de terres artificiellement polluées en laboratoire sont donc fortement éloignées des conditions réelles des Technosols industriels contaminées aux HAP (voisins du dernier cas de la Figure I-10). Ainsi, les études de la mobilité des CAP dans les Technosols industriels prélevés *in situ* ont l'avantage d'être plus réalistes que celles menées dans des sols artificiellement contaminés. Néanmoins, l'état « avancé » ou vieilli de la pollution semble compliquer la caractérisation de la réactivité des CAP. C'est probablement pourquoi l'étude du statut de polluants organiques de sols historiquement vieillis a fait l'objet de très peu de travaux (Biache et al., 2015, 2011; Čvančarová et al., 2013; Huot et al., 2014). De ce fait, les Technosols de friches industriels restent des milieux encore méconnus et l'évolution des contaminations des CAP sur le long terme semble difficile à mettre en corrélation avec les connaissances acquises sur les sols naturels artificiellement contaminés.

4.2.4 Biodisponibilité, chemodisponibilité et disponibilité générale

La quantification de la fraction disponible d'un polluant ne peut guère se faire sans considérer la cible pour lequel ce polluant est disponible. Ainsi, les études visant à quantifier les fractions (bio)disponibles peuvent être réalisées via des **tests de prélèvement par des organismes vivants cibles** (*e.g.* micro-organismes (Liste and Alexander, 2002; Mahmoudi et al., 2013), vers de terre (Kelsey et al., 1996)). Toutefois, ces méthodes de mesure peuvent s'avérer longues et contraignantes à mettre en place expérimentalement et s'avérer non adaptées (Huesemann et al., 2004).

Dans le cadre des études de risques en lien avec les sols contaminés par les polluants organiques, de nombreuses méthodes de mesure de disponibilité simplifiées sont proposées (Harmsen, 2007). Ces approches utilisent le plus généralement (i) des **extractions douces à l'eau ou à l'aide de solvants organiques** (simulant la solubilisation de composés facilement mobilisables) (Kelsey et al., 1996; Khan et al., 2012) et (ii) des **extractions sur phase solide** (*e.g.* résine Tenax[®], cyclodextrine) (Barnier et al., 2014; Papadopoulos et al., 2007) ou via des **surfactants** (Cuypers et al., 2002) ou (iii) des **oxydants chimiques** (ex : peroxyde d'hydrogène, persulfate) (Cuypers et al., 2000; Usman et al., 2012a).

De manière générale, il existe un grand nombre de protocoles de mesure ne révélant pas les mêmes teneurs en CAP disponibles. **Ces méthodes permettent d'évaluer une fraction en CAP « extractibles », assimilée comme la fraction disponible** (Jonker and Koelmans, 2002; Khan et al., 2012; Lei et al., 2006;

Song et al., 2011). Elles peuvent ensuite être validées, ou non, par des bioessais complémentaires (Kelsey et al., 1996). Par exemple, les teneurs en phénanthrène extraites au butanol sont similaires aux teneurs dégradées par les micro-organismes sur une période d'incubation (Kelsey et al., 1996). Mais ce type d'étude **repose à nouveau sur l'utilisation de sols naturels artificiellement contaminés** et doit donc être évalué dans le cadre de travaux portant sur des **Technosols réels**.

4.3 Toxicité des CAP

4.3.1 Plantes

Les plantes évoluant sur des sols contaminés peuvent être exposées aux CAP par contact direct avec les particules de sols ou bien via les solution de sols (Dupuy, 2014). Lors de la croissance des racines, le contact avec les CAP peut induire des effets négatifs sur la plante. Ainsi, en fonction de leur concentration dans les sols, les CAP peuvent avoir des effets marqués sur la germination, la morphologie et sur la physiologie des plantes (Kummerová et al., 2013). De manière générale, plus les teneurs en CAP sont élevées, plus les effets négatifs s'expriment.

Par comparaison avec un sol non pollué, la **germination** de différentes espèces végétales (ex : *Trifolium pratense*, *Lolium perenne*, *Trifolium repens*) peut être retardée de quelques jours lorsque une contamination au CAP est présente (Smith et al., 2006), et de façon plus marquée lorsque la pollution est fraîche et donc disponible (Henner et al., 1999). La **vitesse de croissance** des végétaux peut également être ralentie comme le montre des travaux portant sur une terre de cokerie qui révèlent une croissance légèrement inférieure à celle d'un sol témoin naturel non contaminé (Henner et al., 1999).

D'autres travaux utilisant un mélange de HAP ou de goudron de houille montrent même une inhibition de la croissance (Smith et al., 2006). Enfin, la **morphologie** et la **physiologie** de plantes (ex : *Zea mays*) peut être très profondément modifiée au contact d'un sol pollué artificiellement au phénanthrène (Dupuy et al., 2015). Ces effets peuvent se traduire par une diminution de la taille de la plante, de l'épaisseur des feuilles ou de l'intensité de respiration et de la photosynthèse. Des diminutions des teneurs en nutriments (K, Ca) dans les feuilles et les racines sont également observées.

Un net contraste est cependant mis en évidence entre les conditions de culture : sols artificiellement contaminés par un HAP modèle et terres industrielles réelles (usines à gaz, cokeries) historiquement contaminées. Généralement, les effets négatifs sur les plantes sont nets et observables dès l'application de faibles doses dans le premier cas. Bien que le second cas s'approche plus de conditions représentatives du terrain, les effets semblent plus difficiles à quantifier.

4.3.2 Faune et micro-organismes

Selon leurs teneurs dans les sols, les HAP peuvent devenir toxiques envers les différents ensembles faunistiques (méga-faune, méso-faune et micro-faune - Čvančarová et al., 2013). De nombreux travaux ont montrés l'effet nocif de l'augmentation des teneurs en HAP totaux et disponibles sur le fonctionnement des vers de terre et notamment leur activité enzymatique, leur système nerveux et leur taille (Banni et al., 2009; Duan et al., 2015; Jones et al., 2008). De même, des terres naturelles artificiellement contaminées

par 4 HAP (fluorène, anthracène, pyrène, chrysène) entraînent une diminution des activités déshydrogénase et acide phosphatase des bactéries mais toutefois une augmentation en parallèle de la biomasse bactérienne des sols (Maliszewska-Kordybach and Smreczak, 2003).

4.3.3 Homme

Le transfert des CAP et l'impact sur l'Homme peut se faire par (i) consommation des produits issus des biomasses (chaîne alimentaire) ayant été au contact ou produites sur des terres contaminées ou (ii) ingestion ou inhalation directe des terres (Ineris, 2012). Ces problématiques touchent particulièrement les enfants, mais peuvent affecter les adultes par exemple lors d'activité de jardinage. La fraction biodisponible est ici définie comme la fraction de polluants organiques pouvant atteindre le sang. Bien que ces risques soient correctement définis dans le cas des polluants métalliques, peu de données permettent d'estimer correctement les effets liés aux polluants organiques (Ineris, 2012).

4.4 Paramètres pédologiques de contrôle de la disponibilité des CAP

En plus du facteur temps, les propriétés mêmes des CAP (hydrophobicité, faible solubilité), ainsi que les propriétés physico-chimiques des sols vont fortement influencer la mobilité et de la disponibilité des CAP (Chung and Alexander, 2002).

4.4.1 Matière organique

La plupart des études reliant les propriétés pédologiques et la rétention des polluants organiques mettent en évidence le rôle prépondérant de la matière organique naturelle (Chung and Alexander, 2002; Nam et al., 1998). Dans des sols naturels ou agricoles, la teneur en carbone organique (ou en matière organique) est en effet directement corrélée aux teneurs en polluants organiques non disponibles. Cette matière organique naturelle peut être définie par un mélange de biomasse fraîche déposée sous forme de litière en cours de dégradation ou non, et des acides humiques, fulviques ou de l'humine (Pan et al., 2007). Les CAP et autres composés organiques peuvent ainsi s'adsorber sur la matière organique en lien avec leur caractère lipophile (Capriel et al., 1995) ou diffuser au sein de ses micropores, entraînant la diminution de leur disponibilité (Xing and Pignatello, 1997) (Figure I-11).

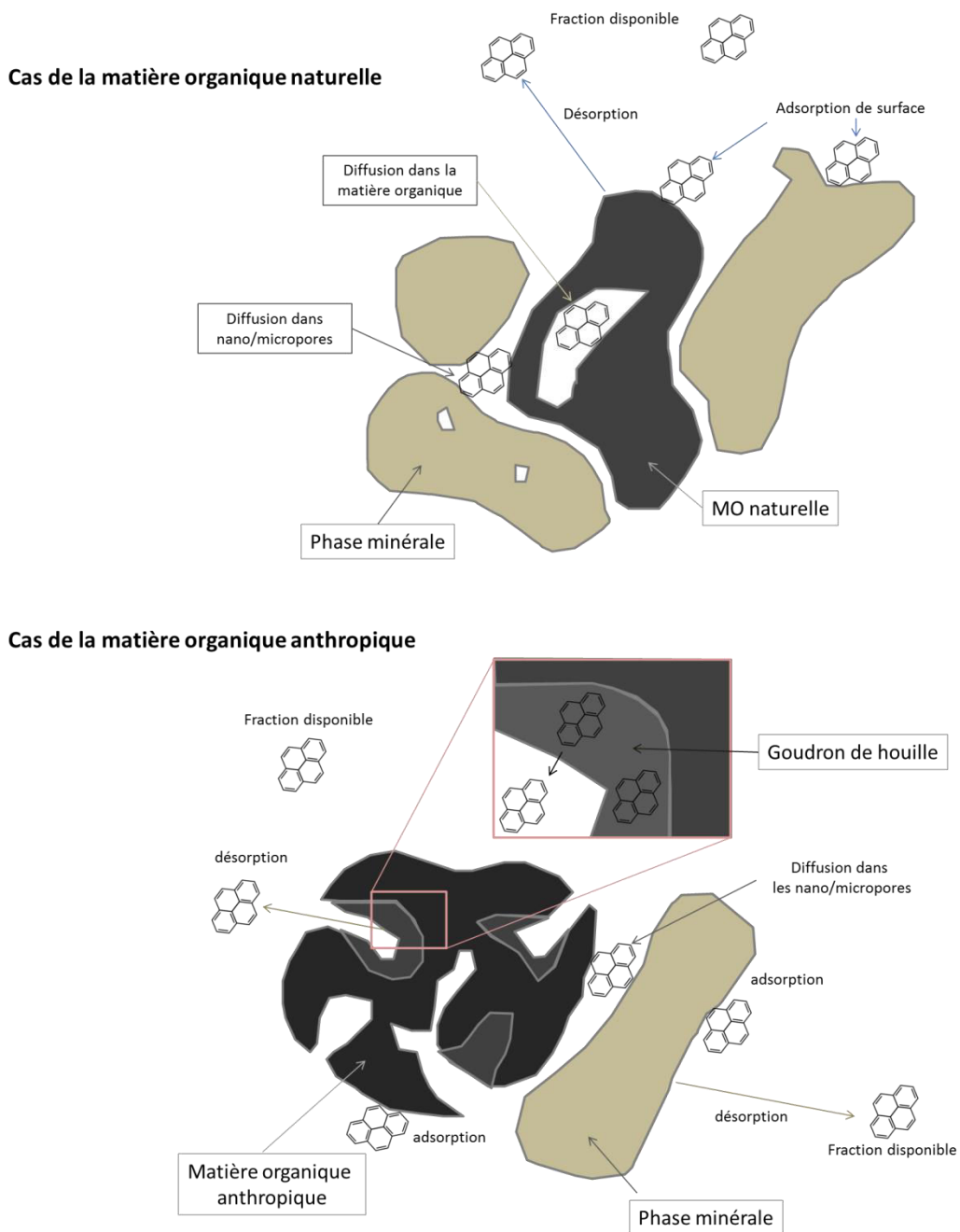


Figure I-11 : Schéma conceptuel d'évolution de la mobilité des CAP dans un sol naturel et dans un Technosol industriel d'ancienne activité de transformation du charbon

Dans les Technosols issus d'activités de transformation du charbon, la matière organique est caractérisée par un cortège de sous-produits tels que le charbon, le coke et le goudron de houille (Biache, 2010). En revanche, ces sols sont caractérisés par une quasi-absence de matière organique naturelle (Biache et al., 2015; Pernot, 2013). Cette matière organique d'origine anthropique joue à la fois le rôle de phase de sorption pour les polluants organiques, mais également de source de polluants organiques (cas du goudron de houille) (Luthy et al., 1994). L'impact du goudron de houille sur le statut des CAP reste donc ambiguë (source et puit) (Figure I-11).

4.4.2 Texture du sol

La texture des sols est connue pour avoir un effet sur la disponibilité des polluants organiques. Une texture plus limoneuse ou argileuse tend à diminuer leur disponibilité. Ceci s'explique une plus grande proportion de micropores et nanopores susceptibles de séquestrer les molécules (Chung and Alexander, 2002; Ma et al., 2012; Pignatello and Xing, 1996; Vogel et al., 2015) et de surfaces d'échanges élevées permettant la sorption des CAP (Chung and Alexander, 2002). Ces phénomènes favorisent la diminution de la disponibilité des CAP au cours du vieillissement des sols. La présence de surfaces hydrophobes au sein de ces pores accentue la rétention des polluants organiques (Nam and Alexander, 1998). Dans les sols fortement anthropisés, les limons sont principalement d'origine anthropique (ex : résidus de pyrolyse). Ces fractions fines sont alors constituées de minéraux argileux, d'oxydes de fer (sous forme de billes) et de quartz (Monsérié et al., 2009; Pernot et al., 2013) et renferment la plus grande proportion de matière organique extractible au solvant (contenant des CAP).

4.4.3 Agrégation des particules de sol

Une proportion élevée en agrégats grossiers et stables à l'eau tend à diminuer le pourcentage de polluants organiques minéralisés après vieillissement par rapport à un matériau non structuré (Nam et al., 2003). Ceci, s'explique par l'apparition de tortuosités et d'un partage des molécules au sein des fractions organo-minérales des agrégats. Ces agrégats sont préférentiellement générés lorsque le sol présente des teneurs élevées en argiles, en limons et en matière organique naturelle (Wagner et al., 2007). Comme vu plus haut, la composition particulière des Technosols fait que l'origine et la nature de ces composants peut varier, ainsi que les modalités d'agrégation. La présence de scories, d'hydrocarbures, de billes d'oxydes de fer et de carbonates faciliterait la création d'agrégats stables à l'eau (Monsérié et al., 2009).

4.5 Gestion des sites contaminés par les CAP

4.5.1 Procédés de traitements

4.5.1.1 Remédiation des sites et sols pollués

La revalorisation des nombreuses surfaces délaissées suite au déclin des activités industrielles devient un enjeu majeur des décennies à venir dans les pays industrialisés. En réponse au nombre élevé de sites dont les sols sont contaminés, une large gamme de procédés de traitement de remédiation visant à diminuer les teneurs totales en polluants a été développée au cours des 40 dernières années. (Gan et al., 2009; Wick et al., 2011).

Différents procédés physico-chimiques ont ainsi été développés : (i) la **thermo-désorption** qui vise à exposer le sol à des températures supérieures à 900 °C afin de détruire les polluants organiques par craquage thermique (Biache et al., 2008; Oppelt, 1986) et (ii) **l'oxydation chimique** qui vise à dégrader des polluants organiques par ajout d'oxydants chimiques (e.g. peroxyde d'hydrogène, persulfate, permanganate de potassium) souvent assistée par l'ajout d'activateurs (tels que le fer II en solution ou sous forme solide comme la magnétite) (Cuypers et al., 2000; Usman et al., 2012b).

Des procédés biologiques sont également utilisés : (i) la **biorémédiation** (ou biopile), vise à entraîner une biostimulation ou bioaugmentation afin d'accélérer la biodégradation des composés organiques (Mrozik et al., 2003) et (ii) la **phytodégradation** (ou rhizodégradation) est l'une des méthodes de phytoremédiation (utilisation de plantes dans un but de remédiation des sols pollués) permettant de stimuler la dégradation ou la stabilisation des polluants organiques par les micro-organismes de la rhizosphère (Ouvrard et al., 2014). Les exsudats racinaires permettant alors de stimuler le développement microbologique par *priming-effect*.

Ces méthodes sont utilisées en fonction des contraintes imposées par le site à dépolluer et selon les stades de développement de chaque méthode de dépollution. Bien qu'elles soient toutes utilisées, leur fréquence d'utilisation reste très inégale (Figure I-12).

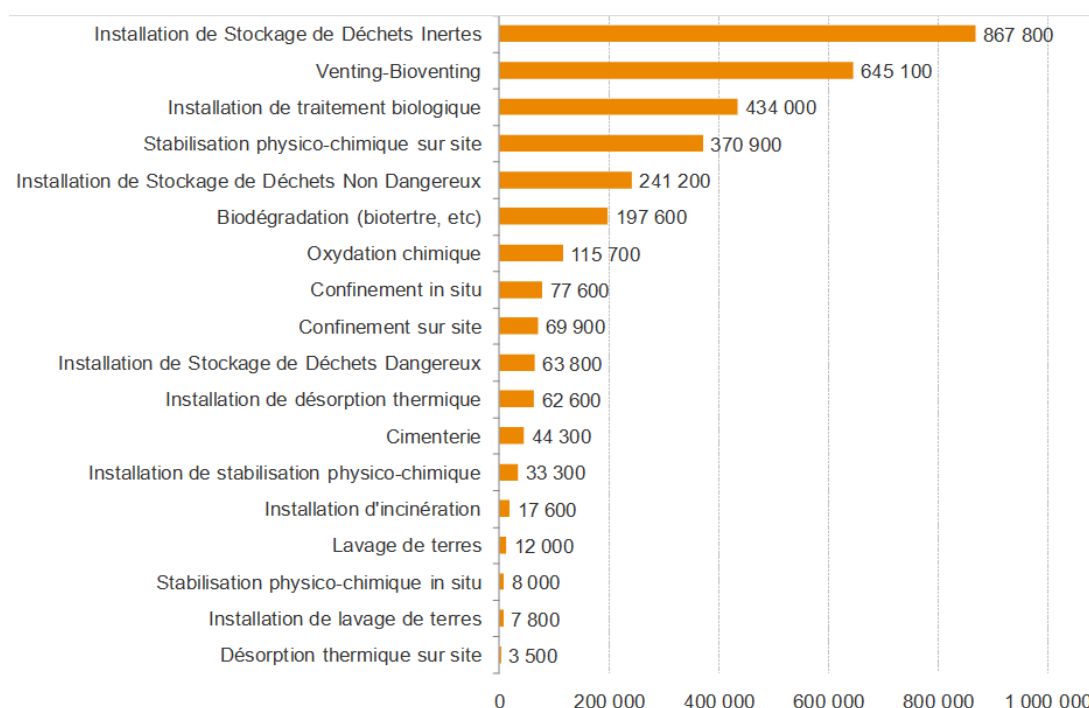


Figure I-12 : Classement 2008 des filières et techniques de traitement et de gestion des sols pollués par tonnages décroissants (en tonnes) (ADEME, 2010)

4.5.1.2 Réutilisation des remblais faiblement pollués

Des procédés de construction de sols issus du génie pédologique ont également vu le jour aux cours des dernières décennies (Séré et al., 2010). Ils permettent de réutiliser d'anciens déchets industriels et sous-produits afin de construire artificiellement des sols en vue de rétablir des fonctions essentielles (telle que de la production de biomasse) (Rokia et al., 2014). Ces sols construits ont comme vocation d'être réemployés comme supports de végétation, supports de loisir (parcs, jardins) ou supports de construction. Dans ces contextes, les matériaux réutilisés sont faiblement pollués ou déjà remédiés, afin d'éviter tout risque de transfert de polluants à la chaîne alimentaire. Les principaux risques sont la volatilisation des composés organiques, le transfert à la plante et/ou le transfert direct par ingestion des terres polluées. De nombreux guides encadrent cette réutilisation et permettent de limiter ces risques au

maximum (Blanc et al., 2012). Néanmoins, l'évolution physico-chimique et biologique naturelle sur le long terme de ces matériaux n'est pas prise en compte dans ce type de guide et il est connu que ces sols évoluent au cours du temps sous l'influence de différents facteurs environnementaux. La disponibilité des polluants organiques peut ainsi varier au cours de cette évolution et nécessiter une adaptation voire de compromettre la réutilisation de ces terres en vue de constructions de sols.

De manière générale, les méthodes de remédiation sont nombreuses mais requièrent une maîtrise de la gestion du site à dépolluer. Elles peuvent également être très coûteuses, longues ou peu respectueuses des propriétés initiales des sols rendant leur intérêt limité. De manière globale, la gestion et la dépollution des sites pollués sont fortement conditionnées par la surface à traiter. Une dernière voie de gestion des polluants organiques dans des contextes d'abandons d'anciens sites industriels est alors **l'atténuation naturelle** (US EPA, 1999).

4.5.2 Atténuation naturelle

L'atténuation naturelle regroupe l'ensemble des processus physico-chimiques et biologiques, qui, en absence de l'intervention humaine, participe à la réduction de la masse, la toxicité, le volume, la mobilité ou la concentration d'un polluant (US EPA, 1999). Dans le cadre des CAP, elle regroupe l'ensemble des processus naturels gouvernant la dissipation des polluants dans les sols, à savoir leurs stabilisation, volatilisation, biodégradation, oxydation et lixiviation (Mulligan and Yong, 2004). Elle peut concerner aussi bien des sites orphelins n'ayant subi aucun traitement de remédiation que des sites dont les sols présentent des pollutions résiduelles après traitement. Cette pratique est définie en tant que méthode de remédiation si le site à remédier est surveillé au cours du temps (Wick et al., 2011). De nombreux facteurs et agents environnementaux peuvent cependant contrôler les évolutions du statut des polluants des sols pour différentes échelles de temps. Une meilleure connaissance des modalités d'évolution des sols contaminés, rendrait possible une prédiction des évolutions futures de leurs caractéristiques physico-chimiques et une anticipation des risques de dissémination des polluants. Evaluer l'efficacité de « l'atténuation naturelle » est donc un enjeu primordial dans le raisonnement de plans de gestion de sites et sols pollués et dans la décision de mettre ou non en œuvre des procédés de traitement. Plusieurs approches ont ainsi été proposées afin d'appréhender cette problématique :

- un **suivi de la cinétique de dégradation** des polluants organiques au cours du temps (Ouvrard et al., 2013 - Figure I-13). Cette méthode repose sur une mesure régulière des teneurs totales en polluants organiques dans un matériau pollué. Néanmoins, dans le cas de polluants organiques persistants et à cause notamment de l'hétérogénéité du milieu et de la très faible dégradabilité des molécules, ces évolutions sont quasiment indétectables par analyse, même sur de longues périodes de suivi (ex : 15 ans).

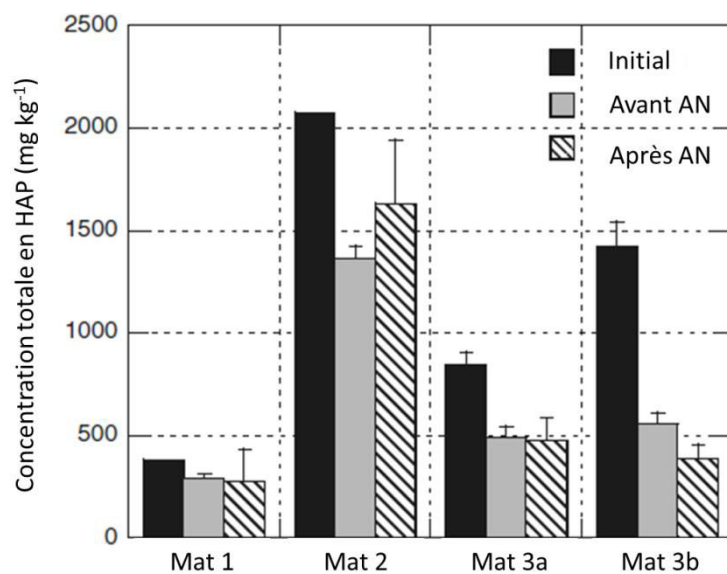


Figure I-13 : Evolution des teneurs en HAP totales (en mg kg⁻¹) au cours d'une expérimentation d'atténuation naturelle de quatre terres provenant de sites industriels contaminés (cokeries et usines à gaz) (Ouvrard et al., 2013) (AN : période d'atténuation naturelle d'environ 100 mois)

- l'utilisation de **modèles mécanistiques** d'évolution des contaminations et prenant en compte les équations d'équilibre de sorption/désorption, d'estimation de l'évolution de la disponibilité des polluants organiques et des cinétique de dissipation de cette fraction disponible (Geng et al., 2015).

Ces modèles impliquent de connaître les interactions existantes entre les différents compartiments des sols (*e.g.* phase minérale, phase organique, polluants). Si ces interactions sont relativement bien connues dans les sols naturels (contenant une phase organique d'origine naturelle), elles le sont moins dans les Technosols. Ces verrous pourraient être levés par l'utilisation de procédés de **vieillessement des sols**, permettant d'accélérer les processus d'évolutions en conditions contrôlées (Zhao et al., 2013b). Ainsi, il serait possible de simuler l'effet de la pédogenèse à long terme sur les processus gouvernant la variation de disponibilité des CAP et l'atténuation naturelle.

5 Simuler la pédogenèse des Technosols

5.1 Vieillessement accéléré par forçage climatique

La partie 4.2.2 a montré que les travaux portant sur le vieillissement ou « *aging* » révélait une diminution de la disponibilité des CAP au cours du temps (Hatzinger and Alexander, 1995; W. Ling et al., 2010; Ma et al., 2012; Ncibi et al., 2007). En plus de ce facteur temps, le facteur climatique peut être également appliqué lors du vieillissement des sols et des contaminants. Le forçage climatique s'opère par une succession d'événements climatiques, récurrents dans les sols au cours du temps, et induisant des effets majeurs sur les propriétés des sols. **Ces événements peuvent être simulés en appliquant des modalités climatiques mimant l'effet des fluctuations de températures et d'humidité dans les sols au cours du temps, ceci avec des fréquences et/ou des intensités plus importantes que dans les conditions réelles** (Lundquist et al., 1999). Différents travaux ont notamment montrés leurs effets sur l'évolution de

nombreux paramètres physico-chimiques du sol (Yu et al., 2011) et sur la disponibilité des polluants organiques (Kottler et al., 2001). Ces modalités correspondent à des cycles gel/dégel (Zhao et al., 2013a), des cycles humectation/dessiccation (White et al., 1998) et à des périodes de hautes températures (Biache et al., 2011).

5.2 Cycles gel/dégel

Les cycles gel/dégel sont définis techniquement par des variations répétées de température du sol au-dessus et en dessous de 0°C avec des durées variables. La compréhension de l'effet de ces phénomènes a initialement été motivée par des problématiques agricoles. Ces études permettaient de quantifier l'effet de ces modalités sur les processus physiques (Lehrsch, 1998; Lehrsch et al., 1991) et biochimiques du sol (DeLuca et al., 1992). Ainsi les cycles gel/dégel peuvent (1) modifier la stabilité des agrégats (selon les teneurs en eau, la texture du sol et le nombre de cycles appliqués), (2) augmenter le taux de minéralisation de l'azote comparé à un sol ne subissant pas les effets du gel, (3) augmenter les teneurs en COD, NH_4^+ , NO_3^- , en phosphore dissous (Yu et al., 2011) et (4) affecter les populations microbiologiques du sol (Koponen et al., 2006). De manière générale, les effets identifiés peuvent fortement varier et conduire à des résultats contraires selon les conditions expérimentales et les matériaux initiaux utilisés (Utomo and Dexter, 1982).

Les études des conséquences des cycles gel/dégel sur l'extractabilité des polluants organiques n'ont débuté qu'à partir des années 2000. De nombreux auteurs se sont ainsi intéressés aux effets de cycles gel/dégel sur l'extractabilité des contaminants organiques et leur taux de minéralisation, afin de comprendre l'évolution de sols pollués dans les régions les plus froides du globe (Børresen et al., 2007; Eriksson et al., 2001; Eschenbach et al., 1998; Stenrød et al., 2008; Zhao et al., 2009). Hormis quelques travaux utilisant des terres anciennement polluées par des hydrocarbures (Børresen et al., 2007), la plupart des travaux utilisent des terres naturelles artificiellement contaminées (Zhao et al., 2009). De manière générale, l'application de cycles gel/dégel semble diminuer la fraction (bio)disponible et le taux de minéralisation des polluants organiques au cours du temps. Ce fait est attribué à une augmentation de la stabilité des agrégats néoformés et une diffusion progressive des molécules au sein des micropores et de la matière organique du sol.

5.3 Cycles humectation/dessiccation

Les cycles humectation/dessiccation sont des événements climatiques apparaissant fréquemment dans les régions tempérées dès le début du printemps et jusqu'à la fin de l'automne. Ils peuvent également apparaître tout au long du profil de sol et avoir un fort impact sur les propriétés physico-chimiques et biologiques des sols (Bodner et al., 2013). Ils sont appliqués en laboratoire par l'humectation d'échantillons de sol jusqu'à atteindre une teneur en eau soit arbitraire (Chow et al., 2006) soit définie en fonction des valeurs de pF (ex : capacité au champ ou point de flétrissement) (White et al., 1998). Ces modalités peuvent avoir des effets majeurs sur : (1) la structure du sol et la stabilité des agrégats (Baudin et al., 2009; Singer et al., 1992; Utomo and Dexter, 1982), (2) la transformation et la lixiviation d'azote inorganique et de carbone organique (Fierer and Schimel, 2002; Hentschel et al., 2007; Lundquist et al., 1999), (3) les structures et l'activité microbiologique (Pesaro et al., 2004) et (4) modifier la disponibilité

des polluants métalliques (Li et al., 2015). A l'instar de l'influence des cycles gel/dégel, l'effet des cycles humectation/dessiccation dépend également du nombre et de la durée des cycles appliqués (Fierer and Schimel, 2002) et des teneurs en eau impliquées (Li et al., 2015).

L'effet sur l'extractabilité des composés et polluants organiques a également fait l'objet de plusieurs travaux (Kottler et al., 2001; Lennartz and Louchart, 2007; Shelton et al., 1995; White et al., 1998, 1997). Ils montrent que l'application de cycles humectation/dessiccation réduit la taille des pores intraparticulaires et provoque une séquestration des composés organiques, ceux-ci devenant de moins en moins disponibles au fur et à mesure des cycles.

5.4 Hautes températures

Selon la profondeur et le climat, les valeurs de température peuvent, être très variables et favoriser, dans ce cas une accélération des processus de transformation biogéochimiques (Biache et al., 2011; Duchaufour, 1983). Des températures fixées au-delà de seuils prédéfinis arbitrairement (ex : 25°C) a permis de mieux comprendre les cinétiques de croissance microbologique (Antizar-Ladislao et al., 2008) et de biodégradation des composés organiques (Antizar-Ladislao et al., 2006; Dibble and Bartha, 1979). L'application de ces hautes températures stimulent également les processus de transformations abiotiques des composés organiques comme l'oxydation (Biache et al., 2011; Cheng et al., 2008; Hanser, 2015). Enfin les processus de cinétique de sorption et de désorption et la diffusion intra particulaire sont accélérés avec l'augmentation des températures (Biache et al., 2015; Cornelissen et al., 1997a, 1997b; Pignatello and Xing, 1996).

Pour l'ensemble des modalités gel/dégel, humectation/dessiccation et hautes températures, les études établissent rarement des liens avec des dispositifs in situ et des relevés terrains. Il est alors souvent difficile d'estimer l'impact réel des périodes de hautes températures sur les contaminants et les sols. De plus, de nombreuses concernent principalement des sols naturels dans lesquels sont ajoutés des composés organiques modèles et donc très éloignés des Technosols contaminées issues d'industries de transformation du charbon.

6 Conclusions

La réhabilitation des friches industrielles est de nos jours un enjeu majeur avec l'objectif de faire retrouver à ces surfaces les fonctions essentielles afin de pouvoir réassurer un ensemble de services écosystémiques (e.g. d'approvisionnement, de régulation). Néanmoins, les Technosols ont des fonctionnements encore méconnus. Ils peuvent être caractérisés par de fortes teneurs en polluants organiques, tels que les CAP, et sont souvent délaissés pendant plusieurs décennies. Sur le long terme, l'évolution de ces sols et les contaminants associés sont suspectées d'être fortement contrôlées par le climat. Le contrôle du climat actuel voire futur (changement climatique) sur les processus d'atténuation naturelle et notamment les successions de modalités (cycles gels/dégels, humectation/dessiccation et périodes de température élevée) doit être mieux compris afin de mieux prédire les effets de la pédogénèse des anthrosols et le devenir des contaminants associés.

Les méthodes de prédiction de l'évolution du statut des polluants organiques et des CAP sont souvent imprécises et ne prennent pas en compte l'évolution pédogénétique des sols. Par des approches de vieillissements artificiels en laboratoire, de nombreuses études ont montrés l'effet de modalités climatiques de vieillissement (e.g. gel/dégel) sur la disponibilité des CAP. Ce type d'approche semble alors très prometteuse particulièrement lorsque l'on souhaite observer des marqueurs de pédogénèse de sols particuliers et leur effet sur les contaminations organiques. Malheureusement, ces approches se limitent souvent à une application en laboratoire rarement couplée à des études de terrain. Au vue de la littérature, elles ne sont jamais mises en relation avec des modèles de prédiction sur le long terme.

Le questionnement général de la Thèse se définit de la façon suivante :

Comment le climat atmosphérique, facteur majeur d'évolution des sols, contrôle-t-il le devenir de contaminations organiques historiques, caractérisées par de fortes teneurs en CAP faiblement disponibles, au sein de Technosols industriels et dans le contexte d'atténuation naturelle ?

A partir de cette relation, de quelle manière les différents climats mondiaux et leurs évolutions prévues au cours du siècle, impacteront ils l'évolution de la toxicité et du risque de transfert de ces polluants à la chaîne alimentaire ?

Selon les évolutions observées, quelles sont les recommandations de gestions de sites en friches pollués dans les contextes de climats mondiaux contrastés et de changement climatique ?

7 Démarche scientifique

La démarche de la Thèse vise alors à développer un modèle de prédiction de l'évolution du statut des CAP en fonction de différents climats actuels et scénarii d'évolution climatique. Ce modèle se constitue de simulation de pédoclimat dans les sols et de résultats d'expérimentations de vieillissement en laboratoires. Les résultats obtenus permettent alors de discuter de la faisabilité du processus d'atténuation naturelle en gestion des sites et sols pollués sous contextes climatiques changeants.

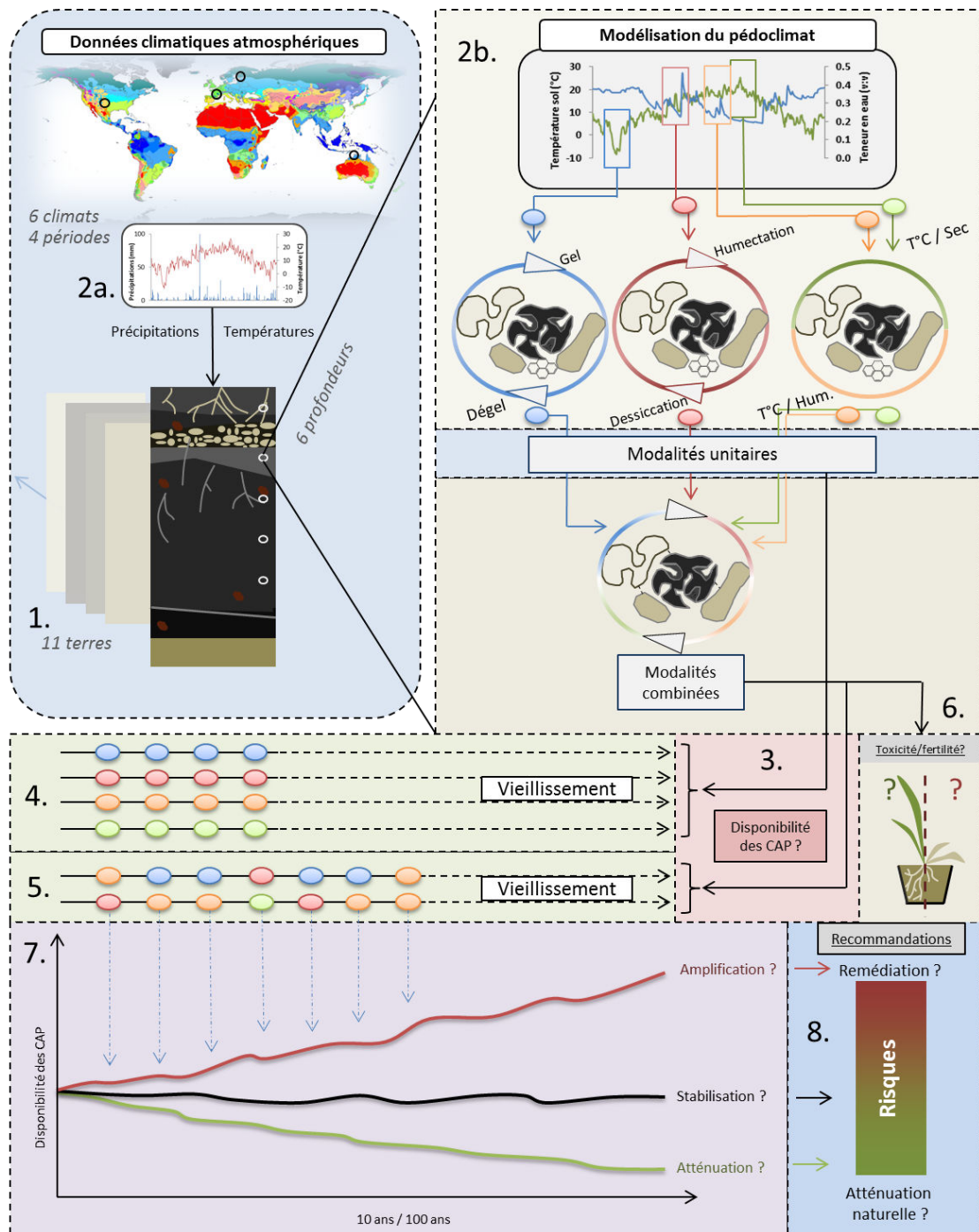


Figure I-14 : Schéma conceptuel de la modélisation du statut de polluants organiques de Technosols sous influences climatiques contrastées

Des Technosols industriels vieilliss : la synthèse des résultats de la littérature qui visent à comprendre la réactivité des CAP dans les sols sous l'effet de fluctuations climatiques se focalisent largement sur l'utilisation de systèmes simplifiés incluant des sols naturels dans lesquels sont injectés un ou plusieurs polluants modèles. De par (i) la composition particulière des Technosols industriels (*e.g.* matière organique d'origine anthropique), (ii) la très large gamme de polluants organiques qu'ils peuvent contenir (y compris les CAP) et (iii) le statut vieilli de ces pollutions, il est clair que l'utilisation de systèmes simplifiés est loin d'être représentatifs des conditions réelles des Technosols industriels. Dans ce travail, des terres issues de sites ayant abrité des industries de transformation du charbon (cokerie, usine à gaz) et contaminés en CAP seront utilisées (**1.** - Figure I-14). Le **Chapitre II** présente l'ensemble de ces terres ainsi que leur caractérisation. Ces échantillons sont ensuite utilisés tout au long des différents travaux de la Thèse.

Le climat atmosphérique et le pédoclimat : par l'application d'événements climatiques apparaissant dans les sols (*e.g.* gel/dégel, humectation/dessiccation) il est possible de mieux comprendre l'effet du climat sur le statut des CAP au cours du temps. Toutefois, aucune méthode pertinente n'existe à l'heure actuelle pour déterminer la fréquence réelle de ces événements au cours du temps dans les sols. Ainsi une première question majeure se pose : **comment traduire le climat atmosphérique et sa forte variabilité en pédoclimat, facteur contrôlant la formation des Technosols et le décomposer en événements ou modalités de forçage climatique ?** Les différentes conditions climatiques, les scénarios de changements climatiques, la nature du sol et la profondeur dans le profil de sol sont autant de paramètres qui vont influencer ce forçage climatique. Pour être à même de réaliser la transposition du climat atmosphérique en pédoclimat (**2a.** - Figure I-14), une étape de **modélisation des modalités de forçages climatiques** de vieillissement dans les sols est nécessaire (Figure I-15). L'objectif du **Chapitre III** est de réaliser cette approche de modélisation et de quantification de la fréquence des modalités de forçage climatique selon différents paramètres environnementaux (type de sol, profondeur dans le profil, types de climats et prise en compte d'anomalies climatiques) afin de mieux évaluer l'influence de ces paramètres sur l'évolution des Technosols (**2b.** - Figure I-14). La combinaison de résultats issus de dispositifs lysimétriques *in situ* et d'une station météorologique permettra de valider ce modèle.

Le pédoclimat et la mobilité des contaminants organiques : dans le cadre de la requalification des sites industriels pollués, la pédogenèse est reconnue pour avoir un effet majeur sur l'évolution du statut des polluants organiques et par conséquent de leur toxicité. **Se pose alors la question de l'effet du facteur climatique sur la disponibilité des polluants organiques présents dans les Technosols industriels.** Pour répondre à la question de l'effet du pédoclimat sur l'évolution des Technosols, une expérimentation de vieillissement artificiel de sols industriels est effectuée en laboratoire. Comme ces contaminations présentent des disponibilités très réduites, le **Chapitre IV** présente une étude visant à déterminer le choix de la méthode de détermination de la disponibilité des CAP (**3.** - Figure I-14). Dans le **Chapitre V**, le vieillissement des terres industrielles historiquement contaminées aux CAP s'opèrera à l'aide de modalités climatiques unitaires (cycles gel/dégel, cycles humectation/dessiccation, périodes de haute température), représentatives d'événements pédoclimatiques définis en Chapitre III (Figure I-14). Dans le **Chapitre VI**, les effets des séquences réelles de ces événements climatiques (alternances des modalités unitaires) sur le statut des CAP seront mesurés au sein des mêmes terres (**4.** - Figure I-14).

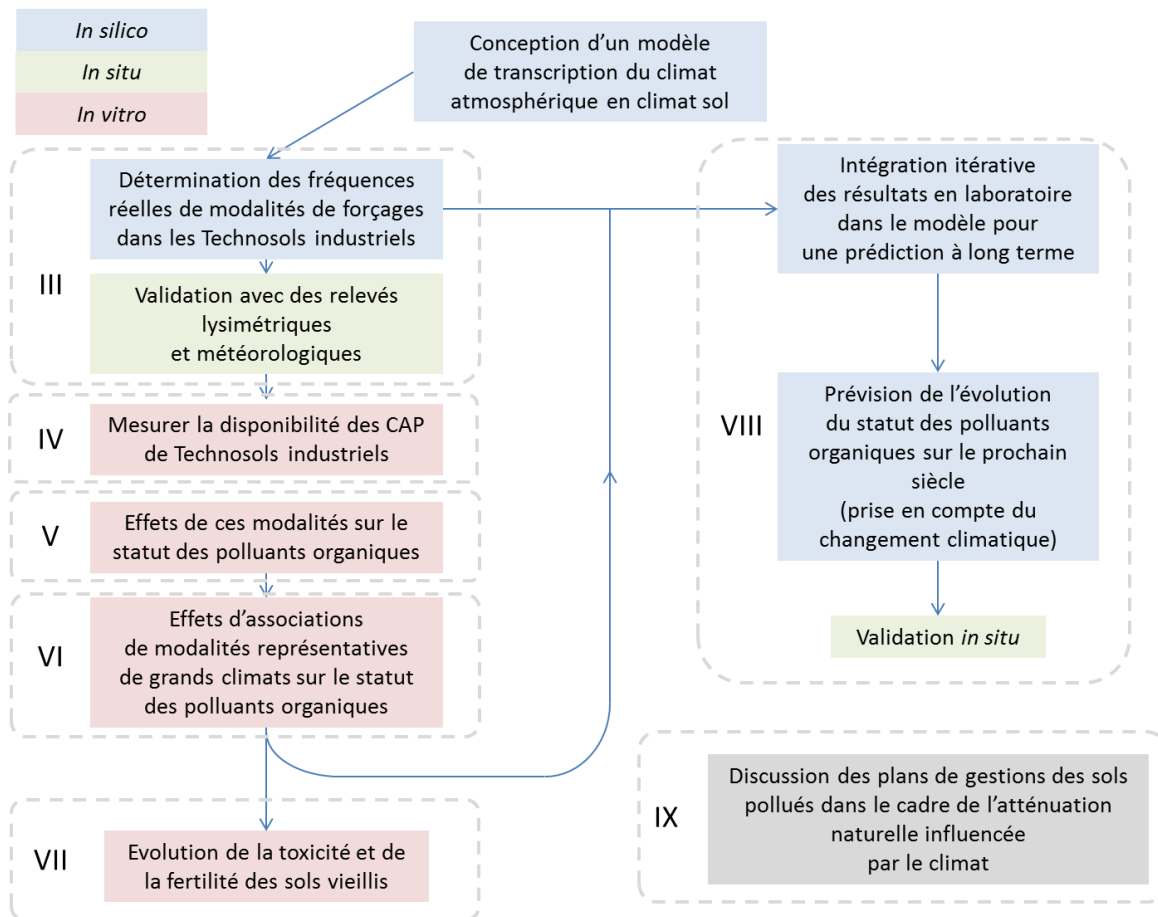


Figure I-15 : Schéma global du déroulement de la Thèse et problématiques abordées dans chaque chapitre (indiqués en chiffres romains)

Le pédoclimat et la toxicité des polluants organiques : La toxicité des CAP sur les organismes vivants, et notamment sur les végétaux a été observée dans de nombreux travaux. Cependant peu d'entre eux s'intéressent à l'effet du vieillissement sur la disponibilité des CAP et la conséquence sur la toxicité. Le **Chapitre VII** vise alors à comprendre les interactions existantes entre le climat et les évolutions de la toxicité et la fertilité de Technosols industriels (6. - Figure I-14). Pour ceci, les terres vieillis (en **Chapitre VI**) feront l'objet d'un test de phytotoxicité afin de discuter de leur réutilisation potentielle en tant que support de végétation lorsque celles-ci évoluent de manière naturelle sur de longues périodes de temps (environ 10 ans).

Effet des pédoclimats sur l'évolution du statut des pollutions organiques : résultats des Chapitre précédent peuvent s'intégrer dans les problématiques de gestions des sols et des Technosols à l'échelle mondiale (temporelles et spatiales). La création de modèles d'évolutions des sols et des contaminations organiques permettraient de définir au mieux des plans de gestion et de réhabilitation des friches industrielles polluées. De plus, dans des scénarii de changements climatiques prévus sur le XXI^{ème} siècle, ces résultats permettraient d'alerter sur les conséquences de ce phénomène sur l'**accélération** ou le **ralentissement** du processus **atténuation naturelle**.

Le **Chapitre VIII** propose un couplage de la simulation des pédoclimats sous conditions climatiques contrastées (**Chapitre III**) et de l'impact des modalités de forçage climatique sur le statut des CAP (**Chapitre V**) pour prédire l'évolutions des contaminations. Ces résultats permettront de comprendre en quoi le changement climatique peut impacter le statut des CAP et modifier leur atténuation naturelle (7. - Figure I-14). A l'aide de la description d'un profil de sol en place depuis environ 100 ans et d'une expérimentation en colonnes installée in situ pendant un an, il sera possible de comparer ces prévisions à des données acquises sur le terrain.

Dans le **Chapitre IX**, une discussion sur la faisabilité de réutilisation des terres industrielles exposera les éventuelles contraintes de l'utilisation de l'atténuation naturelle comme moyen de remédiation des sites pollués, notamment dans des contextes climatiques changeant (8. - Figure I-14). Des recommandations techniques de remédiation seront ainsi proposées quant à la gestion de ces sites dégradés et au vue de leur évolution potentielle.

Des annexes de l'ensemble des travaux sont réunies en **Chapitre XI**.

Chapitre II : Échantillonnage de Technosols industriels

1 Les terres

Afin de comprendre au mieux les relations entre les différents facteurs de formation des sols (notamment les effets du climat et des plantes) et les propriétés physico-chimiques des terres industrielles excavées, un large panel de sols a été sélectionné dans le cadre de la Thèse. De plus, dans un but de représentativité des terres vis-à-vis de systèmes réels pollués historiquement, le choix s'est porté sur des terres provenant d'anciens sites industriels ayant ou non fait l'objet de traitements et évoluant en conditions d'atténuation naturelle depuis plusieurs décennies.

Ainsi, **11 terres contaminées provenant d'anciens sites industriels** du Nord et de l'Est de la France, ont été échantillonnées entre avril et juin 2013 (Figure II-1). Ces terres ont fait l'objet d'analyses physico-chimiques exhaustives afin de disposer d'une large gamme de propriétés pédologiques et géochimiques. Ces mesures correspondront aux états de référence des terres au moment de l'échantillonnage.

Comme ces échantillons de sol ont fait l'objet d'une homogénéisation, ils seront qualifiés de « terre » au lieu de « sol » dans la suite de ce manuscrit.

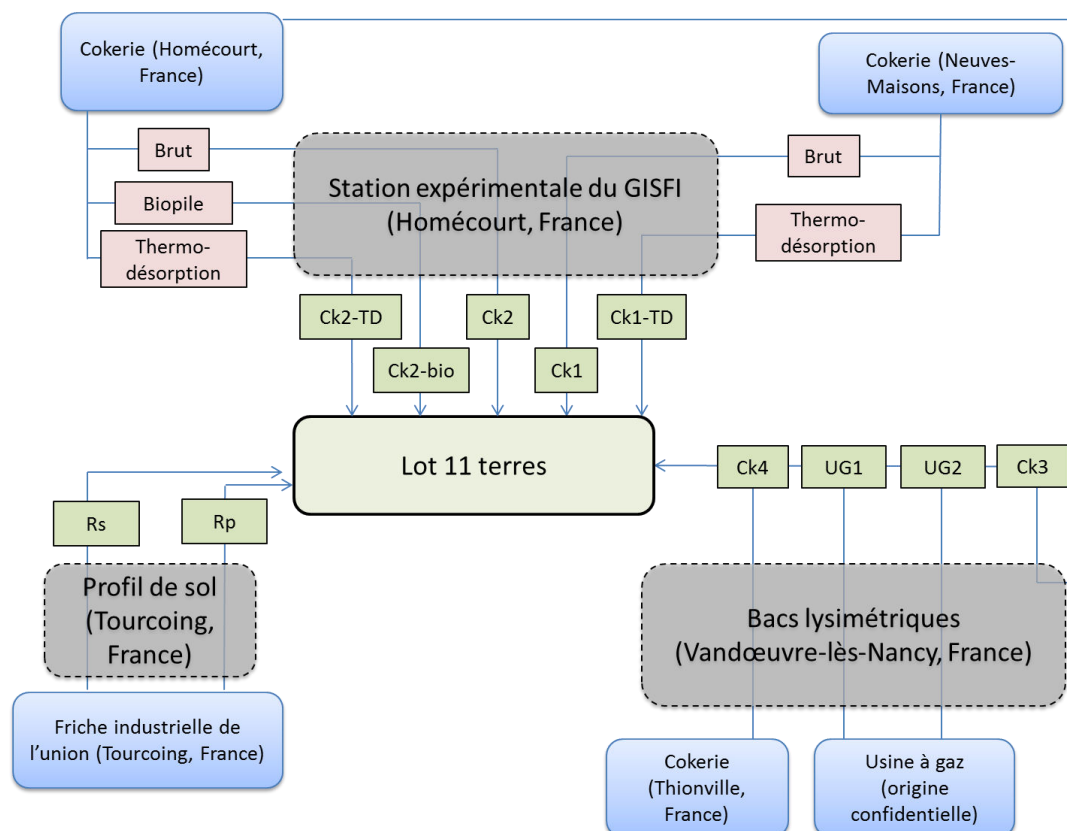


Figure II-1 : Diagramme de répartition de l'origine et du site de prélèvement de l'ensemble des terres utilisées dans la Thèse (*origine des terres (bleu), site de stockage/prélèvement (gris), traitement effectué sur ces terres (rouge), échantillons de terre (vert)*)

2 Echantillonnage et origine

2.1 Terres issues de la station expérimentale du GISFI

Cinq terres issues **d'anciennes cokeries** ont été prélevées et tamisées entre Avril et Mai 2013 à la station expérimentale du GISFI (Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Fiches Industrielles) localisée en Meurthe-et-Moselle, France (Figure II-1). L'échantillonnage a été effectué à la pelle, puis les terres ont été introduites dans sur un tamis de 2mm motorisé. Les lots de terres fines récupérés ont été homogénéisés puis séchés à l'air sous sorbonne pendant 72h. Ensuite, les terres ont été stockées en chambre froide à 4°C.

2.1.1 Cokerie de Neuves-Maisons (non traitée – Ck1)

Cette terre provient des remblais des hauts fourneaux de l'ancienne cokerie de Neuves-Maisons (54, Meurthe-et-Moselle). La cokerie a cessé son activité dans les années 60 et un lot de plusieurs tonnes de terre a été entreposé depuis 2003 à la station expérimentale du GISFI. Un lot de terre a été échantillonné dans un lot entreposé sous bâche. Cette terre sert de référence pour de nombreux travaux de recherche du GISFI (Biache et al., 2011, 2008; Cébron et al., 2008; Hanser et al., 2014; Ouvrard et al., 2011; Pernot, 2013; Pernot et al., 2014). La fraction brute de cette terre est composée de fragments organo-minéraux brunâtres difficiles à identifier à l'œil nu. De nombreux fragments de taille pluricentimétrique, noir et friables à la main correspondant à du goudron de houille. Des travaux précédents utilisant une datation du ^{14}C ont montré que la matière organique est composée à 95% de composés organiques fossiles (Biache et al., 2015) et contient donc très peu de matière organique naturelle. Au cours de l'ensemble de ce travail, cette terre est nommée *Ck1*.

2.1.2 Cokerie d'Homécourt (non traitée – Ck2)

Cette terre provient de la friche industrielle d'Homécourt sur laquelle deux cokeries se sont installées successivement (Biache, 2010). Cette terre est, tout comme Ck1, composée de nombreux fragments pluricentimétriques semblables à des galets ainsi que des fragments de goudron de houille. Des datations au ^{14}C de la matière organique ont également montré que son origine est principalement fossile (moins de 5% de carbone d'origine naturelle – *données non présentées*). Après tamisage, la texture de cet échantillon est d'aspect très sableux (nombreux grains millimétriques visibles à l'œil nu) et les agrégats formés sont rapidement friables à la main. Ces grains sont à la fois des résidus de pyrolyse (scories) ainsi que des grains de calcaires. Ceci est particulièrement mis en évidence par les fortes teneurs en carbonates retrouvées dans cette terre. Cette terre est nommée *Ck2*.

2.1.3 Terre de cokerie de Neuves-Maisons thermodésorbée (Ck1-TD)

Cette terre correspond à la terre de cokerie de Neuves-Maisons préalablement traitée par thermo-désorption. En revanche, celle-ci ne correspond pas *sensu stricto* à l'échantillon Ck1 transformé par thermo-désorption. Elle a été entreposée en tas (et couverte par une bâche) après traitement. Elle présente également une densité similaire aux autres terres de cokerie, avec une teinte plus sombre. De

plus, elle ne présente pas de contribution visible en matière organique naturelle. Cette terre est nommée *Ck1-TD* (le préfixe Ck1 est cependant conservé en référence au site d'origine de la terre).

2.1.4 Terre de cokerie d'Homécourt thermodésorbée (Ck2-TD)

Cette terre correspond à la terre de cokerie d'Homécourt traitée par thermo-désorption (Ademe, 2003; Biache et al., 2008). La terre a été prélevée sur le site de la station expérimentale du GISFI. Tout comme les terres Ck1 et Ck1-TD, cette terre ne correspond pas directement à l'échantillon Ck2 traité par thermo-désorption. Après traitement, le matériau a été laissé sur site et une végétation spontanée s'est développée en surface. Cette terre présente une densité similaire à la terre brute (Ck2) mais présente une teinte plus sombre, probablement à cause du traitement par thermo-désorption. Des fragments de racines mortes et un système vivant actuel sont présents lors de l'échantillonnage. Cette terre est nommée *Ck2-TD*.

2.1.5 Terre de cokerie bioremédiée (Ck2-bio)

Cette terre correspond à de la terre issue de la cokerie d'Homécourt traitée par biopile. Ce traitement a été effectué en octobre 2001 (Ademe, 2003) pendant environ 18 mois sur le site de l'ancienne cokerie d'Homécourt. Elle a un aspect et une densité très proches de la terre d'origine. Elle est nommée *Ck2-bio*.

2.2 Terres issues de dispositifs de bacs lysimétriques

Quatre terres ont été prélevées dans des bacs lysimétriques (Figure II-2a) mis en place dans le courant des années 90 par le Laboratoire Sols et Environnement et qui ont fait l'objet d'un suivi régulier des propriétés pédologiques et des teneurs en HAP. Lors de leur installation, plusieurs modalités de cultures ont été appliquées aux différents bacs : certaines terres ont été amendées, cultivées ou non, et on fait l'objet d'un travail du sol ou non. Au total, 60 bacs individuels ont été installés (Figure II-2b). Une partie des modalités mises en place correspond à une atténuation naturelle non assistée, les terres n'ayant ni été fertilisées ou amendées, ni semées.



Figure II-2 : Vues globales du dispositif expérimental du LSE située sur le plateau de Brabois (Vandœuvre-lès-Nancy, 54) : bacs lysimétriques (a), bacs lysimétriques végétalisés contenant la terre Ck3 (b)

Dans un premier temps, l'ensemble des bacs a été échantillonné afin de constituer des lots d'environ 50 à 100 g de terre dans le but d'effectuer une mesure des teneurs totales en CAP (une description de dispositif, et notamment de son suivi est disponible en **Chapitre IV - §1.1**). Ensuite, les bacs contenant les modalités « terres nues » (voir Figure XI-5 en **Annexes**) ont été échantillonnés dans de plus grandes quantités afin d'obtenir des lots d'environ 5 à 6 kg pour chacune des quatre terres. A l'aide d'une gouge fine en acier (environ 2cm de large), 9 carottes ont été prélevées après avoir retiré l'horizon de litière de surface des terres. Ces échantillons ont ensuite été homogénéisés dans des sacs de prélèvement.

2.2.1 Cokerie d'Homécourt (Ck3)

Cette terre provient de la même cokerie que la terre Ck2 (Homécourt) et a été prélevée au sein de bacs lysimétriques. Contrairement à la terre Ck2, celle-ci montre des traces plus importantes en matière organique naturelle (racines et débris végétaux). La teinte de cette terre est plus sombre que la terre Ck2. Cette terre est nommée *Ck3*.

2.2.2 Cokerie de Thionville (Ck4)

Cette terre provient de l'ancienne cokerie de Thionville (Moselle) et a été échantillonnée au sein des bacs lysimétriques. Elle est de teinte orangée brun. Au toucher, la texture est clairement plus limoneuse que l'ensemble des autres terres. Quelques débris de végétaux et de la matière humifère peuvent être observés au sein de cette terre. Cette terre est nommée *Ck4*.

2.2.3 Usine à gaz (UG1)

La première terre d'usine à gaz sélectionnée, dont l'origine est confidentielle, contient une fraction grossière caractérisée par une forte proportion en galets et concrétions indurées. La fraction fine est caractérisée par des scories de texture sableuse, des minéraux (quartz, feldspath) et des débris de végétaux. Ces agrégats sableux sont facilement disloqués à la main. La teinte de cette terre est brun clair. Cette terre est nommée *UG1*.

2.2.4 Usine à gaz (UG2)

La seconde terre d'usine à gaz a également une origine confidentielle, et provient du même site que la terre UG1. Néanmoins, elle est morphologiquement très distincte de la première et a subi un chaulage lors de sa mise en place dans les bacs lysimétriques. La fraction grossière est très peu présente et cette terre ne présente pas de concrétions. Sa teinte tend plutôt vers le brun sombre. La fraction fine est également constituée de scories sableuses, de minéraux et de débris végétaux. Cette terre est nommée *UG2*.

2.3 Terres issues d'une ancienne gare de fret (remblais industriels)

Les terres de remblais industriels mises en œuvre dans la Thèse proviennent de la friche industrielle de l'Union située entre les communes de Tourcoing, Roubaix et Wattrelos dans le département du Nord (59). Cette friche s'étend sur plus de 80 hectares et regroupait plusieurs industries telles que des usines à gaz, des usines chimiques et une gare de fret (voir Figure XI-1 en **Annexes**). Les terres ont été échantillonnées

dans une parcelle située au nord de la friche et à proximité de l'ancienne gare de fret. L'objectif de cette phase d'échantillonnage a été de déterminer une séquence d'évolution entre deux matériaux originellement identiques et présentant des évolutions pédogénétiques contrastées pendant 100 ans. Ainsi une fosse pédologique de 2 m de profondeur a été creusée en mars 2013 (voir Figure XI-2 à Figure XI-4 en **Annexes**). Les différents horizons du profil de sol (Figure II-3) sont :

- 0 - 35 cm : remblai sombre grisâtre sableux
- 35 - 50 cm : remblai constitué de galets pluricentimétriques bruns-jaunâtres
- 50 - 70 cm : remblai grisâtre de composition hétérogène (fragments de remblais industriels, briques, ciments)
- 70 - 175 cm : remblai industriel gris sombre/noir, constitués de débris de briques et de fragments de ciments
- 175 cm : présence d'une dalle de béton horizontale en travers du profil
- 175 - 200 cm : remblais d'un noir profond mais similaire en texture au remblai industriel sus-jacent (70 - 175cm)
- 200 cm et plus : limons bruns présentant quelques débris de briques dans les premiers centimètres, traces d'anciennes racines.

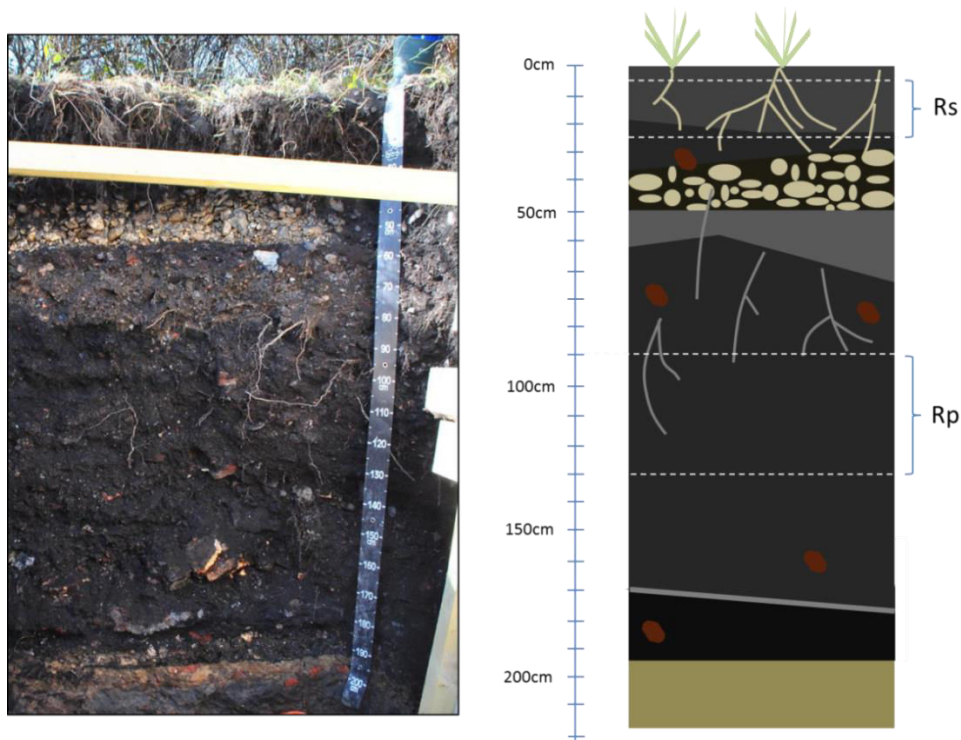


Figure II-3 : Photographie et schéma du profil de sol dont sont issues les terres de remblais Rs et Rp

L'échantillonnage a été effectué à la pelle sur un horizon de surface (entre 5 et 25 cm) et un horizon de profondeur (entre 90 et 130 cm). Les terres ont ensuite été passées dans un crible de terrain (de 2 cm), puis tamisées à 2 mm au matis motorisé. Elles ont ensuite été séchées à l'air sous sorbonne pendant 72h. Ainsi, l'échantillon proche de la surface (Rs) a subi *a priori* de plus fortes évolutions liés au climat et à l'action des plantes. Au contraire, l'échantillon de profondeur (Rp) a été globalement préservé dans son état originel avec une influence modérée du climat et de la végétation.

2.3.1 Remblais industriel de surface (Rs)

La terre provenant de l'horizon supérieur (5-25 cm) présente une texture sablo-limoneuse au toucher, et est caractérisée par une couleur grise sombre. Elle présente une forte densité racinaire et de la matière organique naturelle dégradée. Elle a la masse volumique la plus faible de l'ensemble des terres étudiées. Cette terre est nommée *Rs*.

2.3.2 Remblais industriel de profondeur (Rp)

Ce remblai de profondeur (90-130 cm) a un aspect similaire à celui du remblai de surface. Sa couleur est gris foncé à noir soutenu et sa texture est sableuse au toucher. Sa densité est légèrement plus forte que celle du remblai de surface et se rapproche de celles des autres terres de cokerie. Cette terre ne présente aucune trace de matière organique naturelle actuelle et de rares racines mortes sont visibles à l'œil nu. Cette terre est nommée *Rp*.

3 Caractérisation physico-chimique des 11 terres

Les lots de terres industrielles ont fait l'objet d'une série d'analyses visant à mesurer leurs propriétés pédologiques (propriétés liées au fonctionnement du sol), agronomiques (propriétés liées à la fertilité des terres) et géochimiques (propriétés principalement liées aux contaminations par les polluants organiques) (Tableau II-1).

Tableau II-1 : Paramètres pédologiques et agronomiques mesurés dans les terres, unités et normes

Nomenclature	Propriété mesurée	Unité	Norme
sables/limons/argiles	Texture (5 fractions granulométriques) sans décarbonatation	% (g/g)	NF X 31-107
COT	Carbone organique total par combustion sèche (1000°C) après décarbonatation	mg g ⁻¹	NF ISO 10694
N _{tot}	azote total	mg g ⁻¹	NF ISO 13878
pH	pH du sol	-	NF ISO 10390
Black Carbon	Teneur en black carbon	mg g ⁻¹	Norme INRA ¹
CaCO ₃	Carbonates de calcium	mg g ⁻¹	NF ISO 10693
P _{Olsen}	Phosphore assimilable	mg g ⁻¹	NF ISO 11263
CEC	Capacité d'échange cationique	cmol kg ⁻¹	NF X 31-130
Ca, K, Mg, Mn, Na, Fe, Al	Éléments majeurs par attaque acide (HF)	mg g ⁻¹ ou g 100g ⁻¹	NF X 31-147
Cu, Zn, Pb, S	Éléments en traces par attaque acide (HF)	mg g ⁻¹	NF X 31-147

¹ teneurs obtenues par décarbonatation, élimination de la phase non-pyrogénique au four (375°C) et quantification de la phase résiduelle au CHN (Caria et al., 2011)

3.1 Propriétés physiques

3.1.1 Texture des terres

La texture (5 classes granulométrique : argiles, limons fins et grossiers et sables fins et grossiers) a été mesurée sans décarbonatation (NF X 31-107). La classification granulométrique des terres est effectuée à l'aide du guide de la FAO pour la description des sols (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2006). Pour 8 terres, la texture est caractérisée par une forte teneur en sables (supérieure à 68%) et une faible teneur en argiles (< 13 %). Ces terres sont sablo-limoneuses (Figure II-4) et regroupent les terres de cokerie (hormis Ck4). La terre Ck2-bio est à la frontière entre les classes limoneuses et sablo-limoneuses. Pour Ck4 et UG1, des teneurs plus élevées en limons sont observées (supérieure à 45% de la fraction inférieure à 2mm). Ainsi elles présentent des textures limoneuses et sablo-argilo-limoneuse. La terre Rp est caractérisée par une forte fraction sableuse et est classée en tant que terre sableuse. L'ensemble des terres sont ainsi réparties sur cinq classes granulométriques du guide la FAO (Figure II-4).

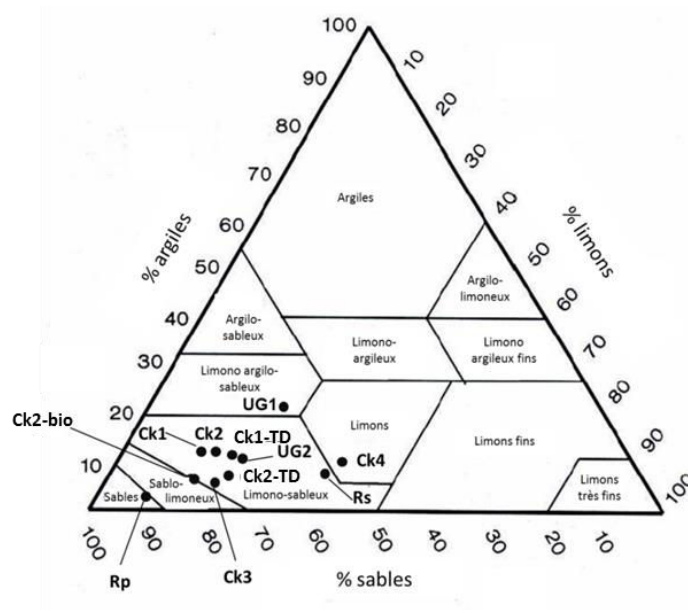


Figure II-4 : Classes texturales des 11 terres (Ck : cokeries ; TD : terres thermodésorbées ; Ck2-bio : cokerie bioremédiée ; UG : usines à gaz ; Rs : remblais de surface ; Rp : remblais de profondeur) suivant le classement du guide de la FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2006)

3.1.2 Propriétés hydriques

Les teneurs en eau à capacité au champ des terres sont mesurées à l'aide d'une presse à membrane réglée à 0,1 bar (valeur de pF = 2,5). Les teneurs en eau à la capacité au champ sont variables et semblent fortement corrélées aux teneurs en sable et limons des terres (Figure II-5). Ainsi, les teneurs en eau à capacité au champ sont plus faibles pour les terres Ck2, Ck1-TD, et Rp (toutes caractérisées par de fortes teneurs en sables). En revanche les terres Ck4 et Rs présentent de plus fortes teneurs en limons induisant une capacité au champ plus élevée. Une référence témoin de terre sableuse naturelle montre une teneur en eau plus faible que l'ensemble des terres présentée.

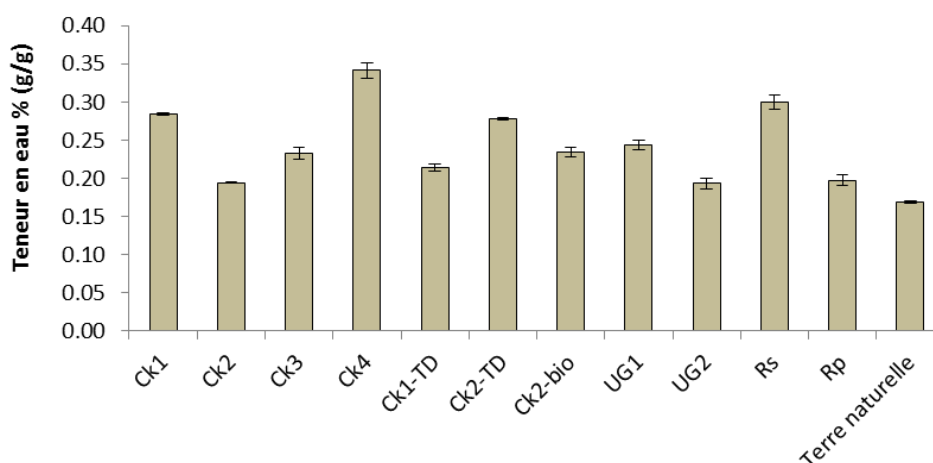


Figure II-5 : Teneur en eau à la capacité au champ des terres industrielles et d'une terre naturelle de référence (Ck : cokeries ; TD : terres thermodésorbées ; bio : terre bioremédiée ; UG : usines à gaz ; Rs : remblais de surface ; Rp : remblais de profondeur)

3.2 Propriétés chimiques

3.2.1 Carbone et azote

Les teneurs en **carbone organique total (COT)** mesurées dans les 11 échantillons de terres présentent des valeurs relativement élevées en comparaison à des terres naturelles (Gis Sol, 2011) (Tableau II-2). Les valeurs les plus faibles sont observées pour les terres UG2, Ck1 ainsi que les terres traitées par thermo-désorption. Le COT peut également atteindre des valeurs extrêmement élevées : supérieures à 200 mg g⁻¹ pour les échantillons Ck3, Rs et Rp. Pour les autres terres, il dépasse nettement les teneurs de références mesurées dans la plupart des terres naturelles avec des valeurs s'échelonnant de 50 à 130 mg g⁻¹.

Tableau II-2 : Propriétés organiques des terres (COT : carbone organique total ; N_{tot} : azote total) et données de références des terres naturelles issues de la BDAT (Gis Sol, 2011)

Terres	COT (mg g ⁻¹)	N _{tot} (mg g ⁻¹)	C/N	Black carbon (mg g ⁻¹)
<i>Ck1</i>	64,5	2,47	26,1	17,9
<i>Ck2</i>	116,0	1,96	59,4	23,5
<i>Ck3</i>	244,0	3,89	62,8	86,1
<i>Ck4</i>	129,0	2,63	48,9	84,6
<i>Ck1-TD</i>	71,7	0,95	75,5	29,7
<i>Ck2-TD</i>	77,6	1,68	46,2	45,3
<i>Ck2-bio</i>	135,0	2,29	59,0	39,0
<i>UG1</i>	82,2	2,09	39,3	40,9
<i>UG2</i>	54,7	1,39	39,4	31,3
<i>Rs</i>	220,0	4,92	44,6	62,0
<i>Rp</i>	259,0	3,87	66,9	61,0
<i>Ref. BDAT</i>	10-40	0,8-2,9	-	0-8

La teneur en **N_{tot}** varie fortement d'une terre à l'autre tout en restant dans les moyennes des sols français (sols forestiers et agricoles - entre 1 et 3 mg g⁻¹) (Gis Sol, 2011). Ces variations seraient liées à la composition intrinsèque des terres mais également à leur mode de gestion. Par exemple, la thermo-désorption diminue les concentrations en azote total alors qu'une augmentation est observée après traitement par biopile (même si le procédé est confidentiel, il y a probablement eu un apport d'azote lors du traitement afin d'optimiser le fonctionnement des microorganismes). Concernant les remblais industriels, la teneur en azote est plus élevée dans le matériau de surface que le matériau de profondeur. Pour les deux terres d'usines à gaz, les concentrations en COT, d'azote et black carbon sont plus élevées pour la terre UG1. Les valeurs de **C/N** augmentent fortement et sont nettement supérieures à celles de terres naturelles (entre 5 et 30). Ces valeurs indiqueraient que la matière organique des terres serait mature et lente à dégrader et peuvent s'expliquer par de fortes teneurs en COT entraînant une augmentation du rapport C/N. Les teneurs en **black carbon** sont également particulièrement élevées comparées à un échantillon naturel. Les terres Ck3, Ck4, Rs et Rp montrent les plus fortes teneurs (60 à 80 mg g⁻¹). Les autres terres présentent des valeurs variant de 15 à 45 mg g⁻¹.

3.2.2 Propriétés agronomiques

Le **pH de l'ensemble des terres est alcalin (> 7)** avec des valeurs comprises entre la neutralité (7,4 et 7,6 pour Ck1 et Rs respectivement) et des valeurs élevées (9,6 pour la terre Ck2 et 10,4 pour la terre UG2 qui montre l'application du chaulage pour la dernière) (Tableau II-3). Les teneurs en **carbonates de calcium** sont également très variables. Elles s'étendent de valeurs proches de terres naturelles (comme pour Ck3 et Ck4 avec 98 et 55 mg g⁻¹) jusqu'à des valeurs extrêmement élevées (340, 312 et 208 mg g⁻¹ pour Ck2, Ck2-TD et UG1 respectivement). Ces fortes valeurs peuvent être dues à de fortes proportions de débris de bétons ou de briques dans les terres (Greinert, 2015), bien que l'apport de carbonate depuis le substratum calcaire soit probable (Bajocien pour les terres Ck2 et Ck2-TD).

Tableau II-3 : Propriétés agronomiques des terres industrielles et données de référence des terres naturelles issues de la BDAT (Gis Sol, 2011)

Terres	pH	CaCO ₃ (mg g ⁻¹)	P _{Olsen} (mg g ⁻¹)	CEC (cmol ⁺ kg ⁻¹)
<i>Ck1</i>	7,4	16	0,078	10,90
<i>Ck2</i>	9,6	340	0,057	8,02
<i>Ck3</i>	8,9	98	0,050	9,84
<i>Ck4</i>	8,1	55	0,062	18,70
<i>Ck1-TD</i>	8,0	42	0,065	4,53
<i>Ck2-TD</i>	8,8	312	0,126	13,70
<i>Ck2-bio</i>	8,8	199	0,083	10,10
<i>UG1</i>	8,2	208	0,036	17,30
<i>UG2</i>	10,4	187	0,045	12,60
<i>Rs</i>	7,6	31	0,070	18,00
<i>Rp</i>	8,3	32	0,015	9,27
<i>Ref. BDAT</i>	5-8	0-180	0,013-0,130	5-26

La **capacité d'échange cationique** (CEC) et le **phosphore disponible** (P_{Olsen}) sont des indicateurs de fertilité indiquant la capacité du sol à stocker des cations échangeables et à fournir du phosphore aux plantes. La CEC a été mesurée par ajout de chlorure de cobaltihexamine (NF ISO 23470). Elle varie de 4,53 à 18,70 cmol kg⁻¹ (cas de Ck1-TD et Ck4 respectivement - Tableau II-3). Ces valeurs semblent être en lien avec les modalités d'évolution et de traitement des terres. Par exemple la thermo désorption semble fortement diminuer la fertilité de la terre Ck1-TD comparé à Ck1. Par ailleurs, la présence d'un couvert végétal (Ck4, UG1, Ck2-TD) ou la pédogenèse (Rs) semblent induire une augmentation de la concentration en P_{Olsen} et de la CEC. Les fortes valeurs de P_{Olsen} et de CEC alliées à des valeurs de pH proches de 7-8 participeraient à une meilleure fertilité des terres. Parmi les terres étudiées : Ck4, Ck2-TD, Ck2-bio et Rs seraient potentiellement les plus fertiles en vue d'être support de végétation et de production de la biomasse. En revanche, les terres Ck2, Ck3, Ck1-TD ou Rp présentent des fertilités plus faibles.

3.2.3 Teneurs en éléments majeurs

Les différents traitements de dépollution appliqués aux terres de cokeries ne semblent pas affecter la teneur en **Ca, K, Mg, Mn et Na** : ainsi les teneurs observées dans les terres Ck1-TD et Ck2-bio sont semblables aux teneurs observées respectivement dans les terres Ck1 et Ck2 (Tableau II-4). La terre Ck2-TD montre cependant un des teneurs plus élevées en **Mg et Mn** (respectivement jusqu'à 1,78 g 100g⁻¹ et 6220 µg g⁻¹). Les teneurs en Mn sont d'ailleurs particulièrement contrastées parmi les 11 terres (de 320 µg g⁻¹ pour UG2 à plus de 6000 mg kg⁻¹ pour Ck1 et Ck1-TD). Les terres Rs et Rp, présentent des teneurs très semblables, compatibles avec une origine commune.

Tableau II-4 : Teneurs en éléments majeurs des terres (en g 100g⁻¹ de terre sèche pour le Ca, K, Mg, Na et en µg g⁻¹ de terre sèche pour Mn)

Terres	Ca (g 100g ⁻¹)	K (g 100g ⁻¹)	Mg (g 100g ⁻¹)	Mn (µg g ⁻¹)	Na (g 100g ⁻¹)
<i>Ck1</i>	9,5	1,04	0,70	6590	0,338
<i>Ck2</i>	19,4	0,45	0,87	3540	0,116
<i>Ck3</i>	9,8	0,48	0,73	2360	0,129
<i>Ck4</i>	5,7	1,28	0,68	2340	0,333
<i>Ck1-TD</i>	10,4	1,02	0,83	6910	0,313
<i>Ck2-TD</i>	17,8	0,49	1,78	6220	0,094
<i>Ck2-bio</i>	12,9	0,55	0,71	3320	0,120
<i>UG1</i>	9,4	0,93	0,45	364	0,156
<i>UG2</i>	8,8	0,93	0,29	310	0,158
<i>Rs</i>	2,8	1,15	0,44	810	0,311
<i>Rp</i>	2,8	1,05	0,45	1160	0,236

3.2.4 Teneurs en éléments en traces

Les teneurs en métaux des 11 terres reflètent des contaminations majeures (Tableau II-5). Les teneurs en **Cu, Zn et Pb** atteignent des valeurs maximales respectives de 164, 5080 et 4750 µg g⁻¹. Ce sont les terres Ck1, Ck4, Ck1-TD et les terres de remblais Rs et Rp qui présentent les teneurs les plus prononcées en Cu, Zn et Pb. L'horizon de profondeur (Rp) des remblais présente des teneurs en polluants plus élevées que l'horizon de surface (Rs), indiquant soit une dissipation des polluants dans l'horizon de surface, soit une étape d'enrichissement du matériau originel de Rp avant ou après son dépôt. Pour les autres terres, les teneurs sont toutefois élevées en comparaison de teneurs habituellement mesurées dans des terres naturelles non polluées (Cu : ~20 µg g⁻¹, Pb : < 30 µg g⁻¹) (Gis Sol, 2011). Les teneurs en Fe marquent également la nature des différents types d'industries, leurs valeurs étant élevées dans les terres de cokeries traitées et non traitées. Ces résultats montrent que ces terres, choisies pour leur contamination organique, sont également caractérisées par de fortes teneurs en polluants métalliques, soulignant leur multi-pollution.

Tableau II-5 : Teneurs totales en éléments métalliques et en soufre des terres et de la valeur médiane du réseau de mesure de qualité des sols (Villanneau et al., 2008)

Terres	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Al ($\text{g } 100\text{g}^{-1}$)	Fe ($\text{g } 100\text{g}^{-1}$)	S ($\mu\text{g g}^{-1}$)
<i>Ck1</i>	114	2490	672	3,61	17,40	37700
<i>Ck2</i>	43	416	154	3,25	6,93	2840
<i>Ck3</i>	57	317	147	3,15	9,74	2720
<i>Ck4</i>	132	1890	1070	5,31	8,74	1180
<i>Ck1-TD</i>	121	2690	734	3,83	17,80	22700
<i>Ck2-TD</i>	72	386	181	3,22	9,93	1930
<i>Ck2-bio</i>	43	702	276	3,46	13,90	1950
<i>UG1</i>	31	128	116	3,05	1,96	814
<i>UG2</i>	50	221	189	2,49	1,77	980
<i>Rs</i>	164	1030	649	4,15	5,23	2200
<i>Rp</i>	159	5080	4750	4,19	5,61	2630
<i>Médiane RMSQ</i>	13	59	28	-	-	-

3.3 Analyses géochimiques totales

3.3.1 Echantillonnage et prétraitement

Les différentes terres sont échantillonnées *in situ* à l'aide de pelles et de tarières en acier et conditionnées dans des sacs en plastique. Après séchage sous sorbonne pendant 72h et à température ambiante, les terres sont tamisées à 2mm et stockées en chambre froide à 2°C. Avant toute analyse du statut des polluants organiques, celles-ci sont entièrement séchées par lyophilisation à environ 0,160 mbar (procédé de séchage d'échantillons par sublimation). Le procédé de lyophilisation est choisi principalement pour éviter toute dégradation et limiter les pertes par évaporation des composés organiques pouvant intervenir lors d'un séchage à l'étuve par exemple (Beriro et al., 2014), tout en assurant un séchage complet de l'échantillon de terres. Les lots de terre lyophilisés sont ensuite stockés à -24°C dans des flacons en verre.

3.3.2 Détermination des teneurs totales en Composés aromatiques polycycliques (CAP)

3.3.2.1 Procédure d'extraction des matières organiques extractibles

La fraction organique extractible au solvant de la matière organique des différents échantillons de terres est isolée par extraction au solvant sous pression et à chaud. Ce procédé est mis en œuvre à l'aide d'une ASE 350 (*Accelerated Solvent Extraction*), de la marque Dionex®. L'extraction se fait au sein de cellules dans lesquelles sont insérées les terres à extraire.

Des cellules en acier inoxydable sont remplies de la manière suivante (**Figure II-6) (1)** : un filtre en fibre de verre de 27 mm, un filtre en fibre de verre de 21 mm, 1 g de cuivre activé (permettant de piéger le soufre moléculaire au cours de l'extraction et pouvant perturber les analyses chromatographiques suivantes), 1 g de Na₂SO₄ (permettant de retenir l'éventuelle eau résiduelle) et 1 g d'échantillon de terre sèche et broyée

à 500 µm. Le tout est recouvert d'un dernier filtre de 21 mm en fibre de verre et la cellule est fermée à l'extrémité supérieure. La méthode d'extraction se fait avec un mélange acétone/dichlorométhane (50/50 v/v) à une température de 100 °C, à 100 bar et pendant 5 min **(2)**. Les cellules sont tout d'abord rincées une fois (en l'absence de terre dans la cellule) pour rincer toute pollution résiduelle. Puis l'extraction est réalisée deux fois sur chaque cellule après ajout de l'échantillon de terre afin de garantir l'extraction totale de matière organique extractible (MOE). Les extraits organiques sont ensuite légèrement reconcentrés sous flux d'azote **(3)** à l'aide d'un Caliper Lifesciences Turbovap® LV puis réunis dans un volume final de 20 ml de dichlorométhane **(4)**.

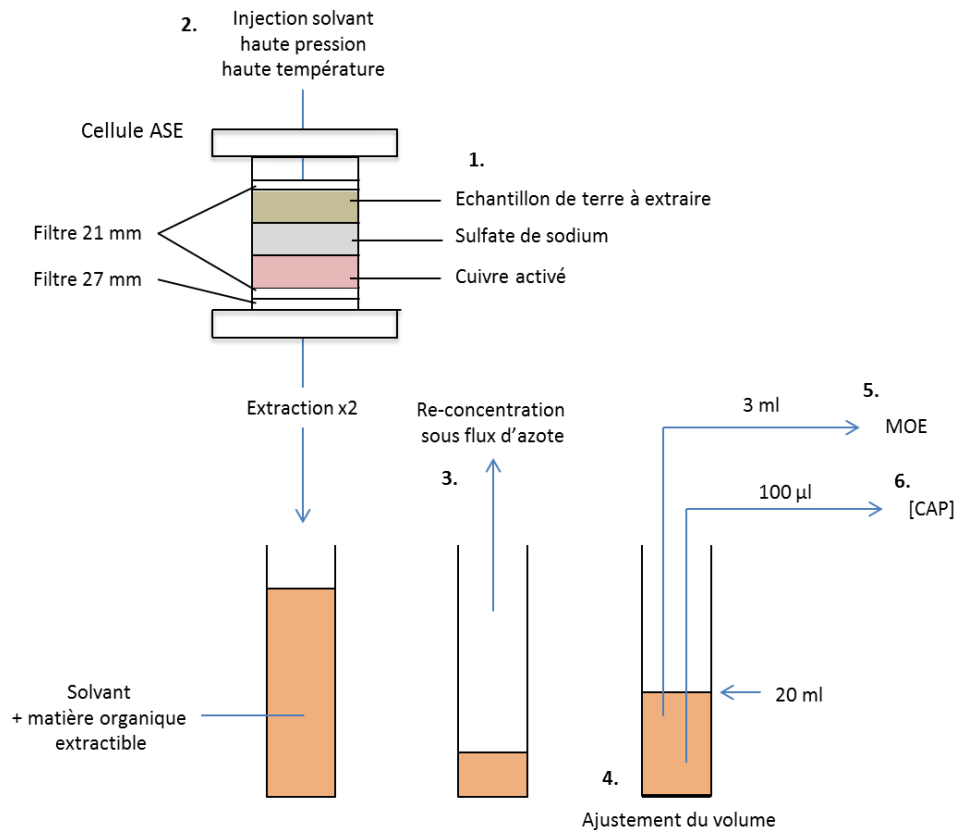


Figure II-6 : Schématisation de la procédure d'extraction des polluants organiques des terres par ASE et obtention de l'extrait organique en vue des mesures de la masse des MOE et des teneurs en CAP totaux

La solution est ensuite transférée dans un flacon de 22 ml en verre et muni de bouchons en PTFE (polytétrafluoroéthylène). **Les mesures de concentrations en matières organiques extractibles (MOE-ASE) (5) et en CAP-ASE totales (6) sont effectuées à partir de cette solution.**

Les nomenclatures « MOE et CAP » sont ici munies du suffixe « ASE » car provenant spécifiquement de la méthode d'extraction par ASE. Cependant, dans la suite de ce travail, les teneurs en MOE et en CAP peuvent également provenir d'autres méthodes d'extraction dites « douces » et des suffixes adéquats seront ajoutés. Ces méthodes seront décrites dans la suite de ce travail.

3.3.2.2 Masses des matières organique extractible (MOE-ASE)

La **masse de matière organique extractible (MOE-ASE)** est obtenue directement à partir des solutions de dichlorométhane contenant les extraits organiques issus des extractions par ASE (Biache et al., 2008). Une aliquote de 3 ml est prélevée et déposée dans un flacon en verre de 4 ml pré-pesé à l'aide d'une balance de précision. Le flacon est ensuite déposé sous hôte aspirante pendant 24h afin de faire évaporer le dichlorométhane. Une fois le solvant évaporé, le flacon est pesé afin d'obtenir la masse de matière organique extractible. Cette masse est reportée à la masse de terre extraite et la MOE-ASE est mesurée en mg de matière organique extractible par g de terre sèche. Durant toute l'opération, les flacons sont manipulés à l'aide de pinces ou de gants pour éviter de modifier la masse du flacon par contact avec la peau.

3.3.2.3 Quantification des CAP-ASE par Chromatographie en phase Gazeuse couplée à un Spectromètre de Masse (GC-MS)

➤ Principe de l'analyse

La chromatographie en phase gazeuse permet la séparation de composés organiques contenus dans un solvant organique (Figure II-7). La solution à doser (Tableau II-6 – 4.) est introduite dans l'injecteur et est conduite par une phase gazeuse en hélium dans la colonne capillaire de chromatographie placée dans le four de chromatographie. Les composés sont transférés tout le long de la colonne en fonction des températures du four programmable et de leur interaction avec la phase stationnaire de la colonne. La vitesse de déplacement des composés varie selon leur taille et leur polarité.

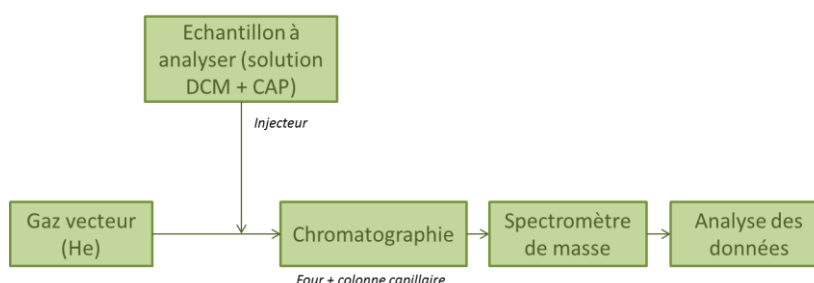


Figure II-7 : Principe de l'analyse en Chromatographie en Phase gazeuse couplée à un Spectromètre de Masse

A la sortie de la colonne, les molécules sont conduites vers un spectromètre de masse via une ligne de transfert chauffée à 320 °C. Elles traversent ensuite une chambre d'ionisation où elles sont soumises à un faisceau d'électron de 70 eV. Ce faisceau va permettre une ionisation et/ou une fragmentation accompagnée d'une ionisation des fragments. Ces ions passent ensuite à travers l'analyseur du spectromètre de masse. Cet analyseur est un quadripôle formé de quatre barreaux sous tension. Les ions transitent parallèlement aux barreaux et vont être soumis à des oscillations perpendiculaires à leur trajet. Ces oscillations vont entraîner les fragments ioniques vers les barreaux du quadripôle selon leur m/z . Chaque fragment ionique est caractérisé par une oscillation stable qui va lui permettre de passer au

travers des barreaux et d'être ensuite détecté par le multiplicateur d'électron. L'ensemble des fragments d'une molécule peut ainsi être détecté puis réunis au sein d'un fragmentogramme.

➤ *Quantification des composés organiques*

Lorsqu'une molécule sort de la colonne, elle produit une réponse (mesurable par une aire sur un chromatogramme) proportionnelle à sa concentration dans la solution analysée. Une solution contenant plusieurs standards internes, à savoir des molécules deutérées quasiment similaires aux molécules à doser, est mélangé à l'échantillon avec injection dans des concentrations connues. Ainsi, la concentration de ces molécules deutérées est connue et leur aire au sein du spectre, déterminée à la sortie de la colonne, est comparée à celles des molécules à doser. Une formule permet ainsi de déterminer la concentration des molécules à doser en fonction de celle des molécules du standard interne :

$$\frac{Aire_M}{Aire_{SI}} = a * \frac{[M]}{[SI]} + b$$

Équation II-1 : Mesure de la concentration des molécules de la solution d'extrait en fonction des standards internes

Où Aire_M et Aire_{SI} sont les aires de la molécule à doser et du standard interne, [M] et [SI] sont les concentrations de la molécule à doser et du standard interne et a et b sont des constantes.

Grâce à une calibration de l'appareil effectué à l'aide de molécules à différentes concentrations (0,3, 0,6, 1,2, 3, 6 et 9,6 µg ml⁻¹), la concentration [M] est également connue et pour déterminer la concentration des molécules à doser dans l'extraits organiques.

➤ *Caractéristiques du dispositif*

La teneur totale en CAP est obtenue à partir des extraits organiques (partie 3.3.2.1) et mesurée à l'aide d'une chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GCMS QP2010 Ultra Shimadzu). La GC est équipée d'une colonne DB 5-MS (60 * 0,25 mm ; ID * 0,1 µm). La température du four est programmée de 70 °C (pendant 2min) jusqu'à 130 °C à 15°C min⁻¹, puis de 130 à 315 °C (maintenu pendant 4min) à 4°C min⁻¹. Le gaz vecteur est de l'hélium à 1,4 ml min⁻¹ en flux constant. La quantification est effectuée à partir de standards internes (naphtalène-D8, acénaphthène-D10, phénanthrène-D10, pyrène-D10, chrysène-D12 et pérylène-D12, Internal Standard Mix 26 (Dr. Ehrenstorfer)) pour les 16-HAP de l'US EPA (US EPA, 1999), le pérylène (PAH-Mix 64- Dr. Ehrenstorfer) et les 11 CAP oxygénés et les 5 CAP azotés (Dr. Ehrenstorfer) à six concentrations (0,3 - 0,6 - 1,2 - 3 - 6 et 9,6 µg ml⁻¹). Une mesure de contrôle est effectuée tous les 12 échantillons sur une solution de 3,0 µg ml⁻¹. Les concentrations de 11 CAP oxygénés et 5 CAP azotés sont également obtenues. Les teneurs de chaque CAP sont exprimés en µg g de terre sèche⁻¹.

3.3.3 Teneurs totales des Composés Aromatiques Polycycliques (CAP)

Les teneurs totales en CAP sont particulièrement élevées pour les terres de cokerie Ck1, Ck2, et Ck4 (Tableau II-6). Les teneurs des 17-HAP sont supérieures à $1300 \mu\text{g g}^{-1}$ celles des CAP-oxygénés supérieures à $90 \mu\text{g g}^{-1}$. Ensuite, les terres Ck2-bio, UG1 et UG2 montrent des teneurs totales des 17-HAP comprises entre 500 et $800 \mu\text{g g}^{-1}$. Leurs teneurs en CAP-oxygéné est nettement plus faible que celles des terres de cokerie avec des valeurs comprises entre 15 et $75 \mu\text{g g}^{-1}$. Les teneurs de 17 HAP les plus faibles sont observées pour les terres Ck3, Ck1-TD, Ck2-TD, Rs et Rp avec des valeurs comprises entre 48 et $250 \mu\text{g g}^{-1}$. Les teneurs en CAP azotés sont très faibles pour l'ensemble des terres (inférieure à $20 \mu\text{g g}^{-1}$). Dans l'ensemble, une partie des composés (tel que le nitropyrene) ne sont pas détectés.

Tableau II-6 : Teneur totales en CAP ($\mu\text{g g}^{-1}$, HAP, CAP oxygénés et CAP azotés) dans les 11 terres

Composés	Ck1	Ck2	Ck3	Ck4	Ck1-TD	Ck2-TD	Ck2-bio	UG1	UG2	Rs	Rp
Naphtalène	39,8	37,2	6,4	18,3	3,3	2,5	25,1	4,6	9,4	0,8	1,3
Acenaphtylène	35,9	95,5	0,7	71,2	1,3	1,0	33,3	27,3	32,8	0,0	3,5
Acenaphtène	33,2	16,9	0,0	11,2	0,0	0,0	12,6	0,8	0,0	0,0	1,5
Fluorène	17,0	24,3	0,0	21,6	0,0	0,0	11,0	2,0	0,0	0,0	1,4
Phénanthrène	85,9	144,7	18,4	128,5	13,7	7,1	43,9	19,4	7,5	8,0	3,2
Anthracène	39,3	173,8	4,3	65,3	3,5	2,1	30,7	14,1	18,8	1,4	3,3
Fluoranthène	155,5	429,3	36,8	325,4	20,7	9,6	121,8	86,7	39,9	10,6	2,9
Pyrène	125,5	331,7	21,1	261,2	12,6	6,8	99,3	83,5	48,5	8,3	4,8
Benzo[a]anthracène	97,7	261,7	25,6	193,9	0,0	0,0	68,3	52,8	29,6	0,0	3,6
Chrysène	101,4	208,8	16,5	145,7	11,0	4,7	53,3	41,5	30,5	6,3	3,6
Benzo[b]fluoranthène	108,6	234,5	17,4	169,0	14,8	5,5	58,7	52,5	45,0	7,0	3,9
Benzo[k]fluoranthène	56,3	114,9	10,2	96,2	7,0	2,4	34,1	27,6	20,0	3,6	2,0
Benzo[a]pyrène	120,1	221,8	26,8	180,2	5,8	3,2	59,4	64,6	66,1	5,3	3,0
Pérylène	44,5	61,1	0,0	49,2	0,0	0,0	17,8	18,7	17,5	0,0	2,4
Indeno[1,2,3-c,d]pyrène	137,3	153,0	22,6	151,0	10,0	3,6	59,5	69,7	66,0	0,0	3,6
Dibenzo(ah)anthracène	42,9	44,8	3,1	46,5	0,0	0,0	18,1	15,0	14,2	0,0	0,9
Benzo[ghi]perylène	120,3	124,5	16,7	131,3	8,4	3,1	48,6	65,2	65,7	0,0	3,5
Σ 17HAP	1360,9	2677,6	226,7	2065,6	112,1	51,6	795,4	645,9	511,2	51,1	48,1
Dibenzofuran	17,7	34,4	0,0	13,2	2,3	2,3	20,0	0,0	0,0	0,0	3,0
9H-fluorénone	16,1	33,1	0,0	10,9	0,0	2,9	18,1	0,0	0,0	0,0	2,8
Périnaphténone	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Anthraquinone	7,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,6
Cyclopenta(def)phénanthrone	12,6	35,2	0,0	20,5	5,6	0,0	10,8	8,6	4,0	0,0	0,0
Methylanthracène-9,10-dione	0,0	7,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Benzo(a)fluorénone	12,0	58,4	3,8	33,3	6,1	2,9	16,1	13,2	4,3	6,3	2,7
Benzanthrone	8,5	52,7	0,0	19,5	0,0	0,0	10,5	7,3	0,0	0,0	0,0
Benzoanthracénédione	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Naphtacène-5,12-dione	0,0	16,5	0,0	10,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Benzo(cd)pyrénone	16,0	29,1	0,0	19,2	0,0	0,0	0,0	0,0	7,4	0,0	0,0
Σ 11CAP-O	90,0	266,9	3,7	127,1	14,0	8,1	75,4	29,1	15,7	6,3	10,1
Quinoline	0,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Benzo(h)quinoline	5,40	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,2
Acridine	0,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Carbazole	7,29	15,8	0,0	10,6	1,1	0,7	4,5	2,8	0,0	1,0	1,0
Nitropyrene	0,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Σ 5CAP-N	12,7	15,8	0,0	10,7	1,1	0,7	4,5	2,8	0,0	1,0	2,2

3.3.4 Spectrophotométrie UV

3.3.4.1 Principe

La matière organique du sol ainsi que les polluants organiques aromatiques sont capables d'absorber la lumière dans le domaine de l'UV-visible grâce à leurs propriétés *chromophore*. Ces propriétés sont dues principalement à la présence de liaison multiples et de doublets non liants. La présence de composés aromatiques au sein d'un échantillon aqueux entraîne de fortes absorbances dans la longueur d'onde de 254 nm (Weishaar et al., 2003). Un indice d'Absorbance UV Spécifique a été déterminé afin de mettre en évidence la présence de composés aromatiques au sein d'un échantillon. Celui-ci est calculé en divisant la valeur de l'absorbance à $\lambda = 254$ nm sur la concentration en COD de l'échantillon (Traina et al., 1990). Cet indicateur est également corrélé au pourcentage d'aromaticité de l'échantillon aqueux.

3.3.4.2 Protocole

La matière organique dissoute (MOD) dans les eaux issues des extractions douces (cf. § 4.3.2), a été caractérisée par spectrophotométrie UV afin de déterminer le degré d'aromaticité des composés organiques de la solution et de suivre leur évolution lors des expériences de vieillissement (Weishaar et al., 2003). Une aliquote de 3 ml des échantillons d'extraits avec la solution eau + CaCl₂ après filtration à l'aide d'un filtre en nylon de 0,45 μ m, est déposé dans une cuve en quartz de 1,0 cm de large. La mesure d'absorbance est effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre de la marque Thermo Scientific®, Heλios γ. Celui-ci est équipé d'une lampe en tungstène et d'une lampe en deutérium et effectue une série de mesure d'absorbance de 200 à 800 nm.

3.3.4.3 Calculs de SUVA et d'aromaticité

L'absorbance UV spécifique (SUVA) est une méthode de quantification du degré d'aromaticité du COD (Weishaar et al., 2003) et permet ensuite de déterminer le pourcentage en structures aromatiques de la solution aqueuse. Le SUVA se calcule de la manière suivante:

$$\text{SUVA} = \text{COD (mg L}^{-1}\text{)} / A_{\text{UV } 254} * 100$$

Où COD est la teneur en carbone organique dissous de la solution (en mg.L⁻¹) et A_{UV 254} est l'absorbance à longueur d'onde = 254 nm. La détermination du pourcentage d'aromaticité (Weishaar et al., 2003) de la matière organique dissoute se calcule ensuite par :

$$\% \text{ aromaticité} = 6,5 * \text{SUVA} + 3,6$$

4 Analyses statistiques des données

4.1 Taux de variation

Les expérimentations menées au cours de ce travail se basent principalement sur des comparaisons d'états évolués des terres (obtenus après vieillissement) avec des états bruts. Ainsi, la plupart des observations mettront en jeu un taux d'évolution (pouvant s'apparenter à un pourcentage d'évolution), obtenu de la manière suivante :

$$\Delta e = \frac{(e_{evo} - e_{brut})}{e_{brut}}$$

Où Δe correspond au taux de variation (pouvant être transcrit en %), e_{evo} est l'état d'une propriété donnée après évolution d'un échantillon de terre et e_{brut} est l'état de la propriété au temps initial non évolué. Cet indicateur peut être positif ou négatif. Dans la suite des travaux, il sera utilisé pour constater les évolutions de disponibilité des polluants organiques (mesures de COD, MOE, HAP disponibles).

4.2 Comparaisons de moyennes

Dans le cas où des comparaisons simples deux à deux sont à effectuer : par exemple la significativité entre l'évolution d'une propriété d'un échantillon vieilli et non vieilli, un test de significativité non-paramétrique de Kruskal-Wallis est utilisé (Kruskal and Wallis, 1952). Les tests sont considérés significatifs si la p value est inférieure à 0,05 et non significatifs si celle-ci est supérieure à 0,1. Ainsi, dans le cas où la p value varie entre 0,05 et 0,1, celle-ci sera indiquée et la significativité sera discutée en fonction du test en question. Ces tests sont effectués sur le logiciel de traitement statistique RStudio.

4.3 Analyses en composantes principales

Les analyses en composantes principales (ACP) sont effectuées à l'aide de RStudio et du package FactorMineR (R Core Team, 2013). Les tests sont définis comme significatifs si la p value est inférieure à 0,05.

Chapitre III : Concept de modélisation du climat et de ses effets sur le fonctionnement et l'évolution des sols

1 Principe général

Pour caractériser l'effet du climat sur un sol, le **pédoclimat** permet de décrire les régimes hydriques et thermiques des sols. Ce terme ne fait cependant référence qu'à des caractérisations annuelles (e.g. un sol Cryic est caractérisé par une température moyenne annuelle inférieure à 8°C, Soil Survey Staff, 1999). L'application de modalités de forçage climatique (gel/dégel, humectation/dessiccation et hautes températures) a longtemps permis de comprendre l'effet du pédoclimat sur les transformations et les évolutions des sols. Cependant la définition de pédoclimat n'étant classiquement reliée qu'à des données annuelles, il est difficile de connaître la fréquence exacte des différentes modalités climatiques au cours de l'année et de pouvoir prédire l'évolution des propriétés des sols.

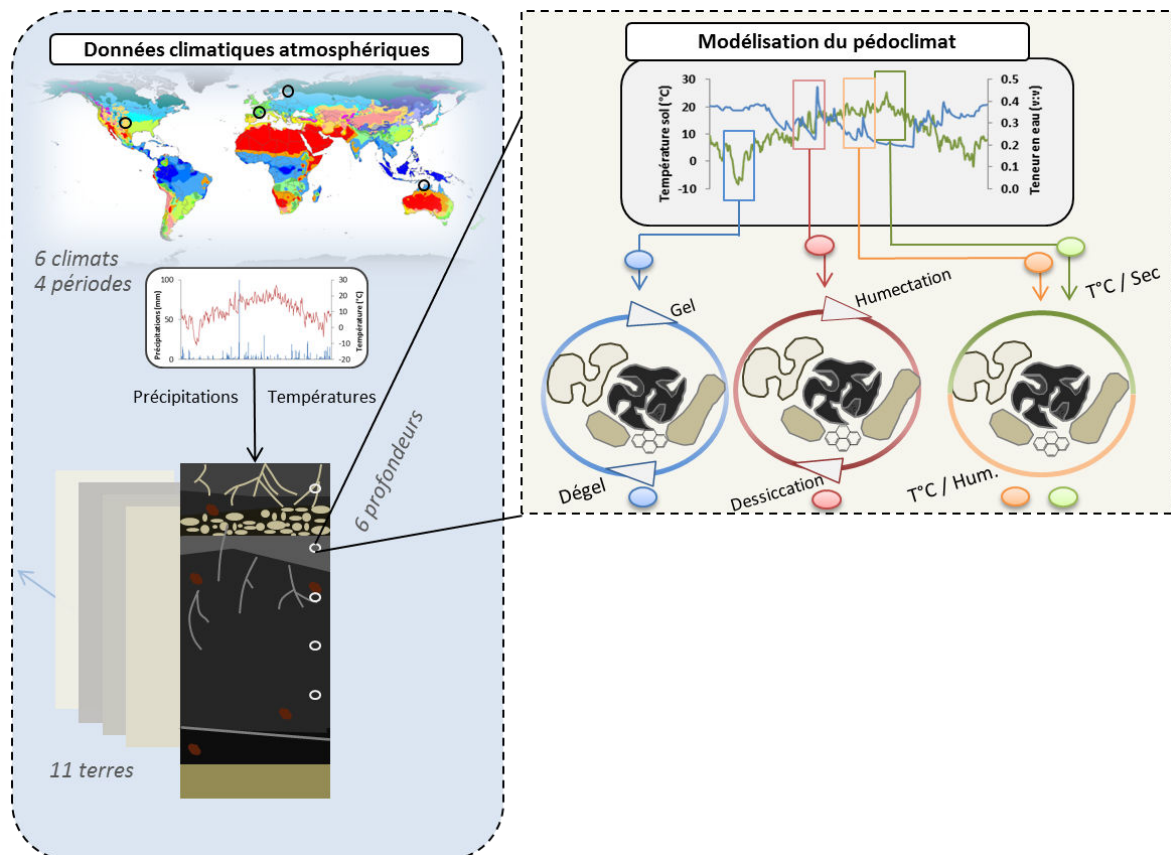


Figure III-1 : Schéma conceptuel de la modélisation du statut de polluants organiques de Technosols sous influences climatiques contrastées : quantifier et caractériser le pédoclimat à partir du climat atmosphérique

Pour répondre à cette problématique, **une approche de modélisation des teneurs en eau et des températures du sol en fonction de différents jeux de données climatiques atmosphériques** a été utilisée pour permettre la transcription du climat atmosphérique en pédoclimat (à l'aide du logiciel Hydrus-1D, (Šimůnek et al., 2009). Ces variables sont ensuite **converties en modalités climatiques** pour permettre de mieux caractériser le pédoclimat à différentes échelles de temps (échelle journalière notamment). Les différentes propriétés hydrauliques des sols industriels et la profondeur du profil sont incluses dans ces analyses. La transcription du climat atmosphérique en pédoclimat, permet également de prévoir l'effet climatique sur l'évolution des propriétés du sol suite à des forçages (prenant par exemple en compte les changements climatiques futurs). Concernant les Technosols industriels contaminés, il est envisageable de déduire les influences de ces variations de conditions environnementales sur l'évolution du statut de polluants organiques (Fierer and Schimel, 2002; Li et al., 2015; Zhao et al., 2013b, 2009).

2 Méthodologie du modèle et description des données sources

2.1 Données d'entrées

2.1.1 Propriétés hydriques des sols

Les teneurs en eau et les températures des sols simulées sont fonction de plusieurs propriétés hydrauliques des sols. Ces propriétés ont été déterminées pour plusieurs terres Ck1, Ck2, UG1 et Ck4. Les sols Ck1 et Ck2 ont fait l'objet d'une analyse plus poussée des propriétés décrites ci-dessous (Tableau III-1).

Tableau III-1 : Propriétés des terres (d : densité apparente ; θ : teneur en eau du sol) et propriétés hydriques prédites pour l'équation de van Genuchten-Mualem (α and n : paramètres empiriques ; Ks : conductivité hydrique), les valeurs en gras représentent les données mesurées en laboratoire (non estimées par le logiciel Rosetta)

Paramètres	Ck1	Ck2	Ck4	UG1
<i>Propriétés des terres</i>				
Sables (%)	73	72	51	55
Limons (%)	14	15	38	24
Argiles (%)	13	13	11	21
Matière organique (%)	11,2	20,1	22,3	14,2
d	1,23	0,98	1,05	1,12
θ (0.33 bar) (v/v)	0,43	0,24	0,34	0,24
θ (15 bar) (v/v)	0,11	0,06	Na	Na
θ_s (v/v)	0,54	0,61	0,46	0,49
<i>Paramètres prédits par Rosetta (Schaap et al., 2001)</i>				
θ_r (v/v)	0,06	0,02	0,05	0,07
α	0,00013	0,00234	0,0092	0,0154
n	2,0583	1,2958	1,5253	1,4473
Ks (mm/jour)	182,3	3328,3	1256,7	754,4

Les propriétés hydrauliques de la terre désignent l'ensemble des paramètres qui influencent le stockage, la disponibilité et le transfert de l'eau dans le profil de sol. Les propriétés telles que la texture, la teneur et la nature de la matière organique, la porosité, la minéralogie et la compaction influencent ces transferts hydriques au sein du sol. Dans l'équation de van Genuchten, (1980), les paramètres hydriques nécessaires à la simulation de la teneur en eau θ peuvent être définis (i) en laboratoire ou (ii) par l'utilisation du logiciel dédié Rosetta (Schaap et al., 2001). Ce logiciel permet de prédire, par des fonctions de pédotransfert, les valeurs θ_s , θ_r , α , K_s et n de l'équation à partir des valeurs de texture, de densité et des teneurs en eau à capacité au champ et au point de flétrissement.

La texture a été obtenue par la méthode normalisée NF X 31-107 (obtention des 5 classes granulométriques sans décarbonatation du sol – Chapitre II - §3.1.1). Les teneurs en eau à capacité au champ et au point de flétrissement ont été obtenues à l'aide d'une presse à membrane à pressions respectives de 0,33 bar (pour toutes les terres) et 15 bar (uniquement les terres Ck1 et Ck2) (soient $pF = 2,519$ et $pF = 4,176$). La masse volumique apparente a été mesurée par pesée d'un volume de 250 ml de sol sec et tamisé à 2 mm. La teneur en eau à saturation a également été estimée à partir des densités réelles et apparentes mesurées à l'aide d'un Ultrapyc 1200e Automatic Density Analyzer (Quantochrome Instrument) par le calcul suivant :

$$porosité = \frac{densité_{réelle} - densité_{apparente}}{densité_{réelle}}$$

en considérant la porosité comme le volume totale des pores du sol pouvant contenir de l'eau, celle-ci permet de définir la teneur en eau à saturation (θ_s) du sol.

2.1.1 Dispositifs lysimétriques et météorologiques

Afin d'effectuer une validation du modèle de prédiction du pédoclimat à partir de données climatiques atmosphériques, des données météorologiques journalières ont été reliées à des données de suivis des teneurs en eau et des températures de deux lysimètres (de la station expérimentale du GISFI) contenant des terres industrielles issues de cokerie et en l'absence de couvert végétal (Figure III-2a et b). Les teneurs en eau et la température des terres Ck1 et Ck2 sont simulées à 500 mm à partir des données climatiques journalières fournies par la station météorologiques du site et sont comparées aux données *in situ* mesurées par les sondes température et TDR à 500 mm de profondeur dans les lysimètres contenant les terres Ck1 et Ck2 (respectivement L-Ck1 et L-Ck2). Les données issues de la station météorologique ont été collectées à partir 18 septembre 2013 et jusqu'au 28 février 2015 (soit sur une période de 529 jours). La station fournit les relevés horaires d'humidité de l'air (%), de températures maximale, minimale et moyenne de l'air (°C), le niveau de précipitation (mm), la radiance nette ($MJ\ m^{-2}$) et la vitesse du vent (en $m\ s^{-1}$). Le jeu de donnée ainsi produit correspond à un tableau de 529 lignes (enregistrements journaliers) et 7 colonnes (données climatiques).

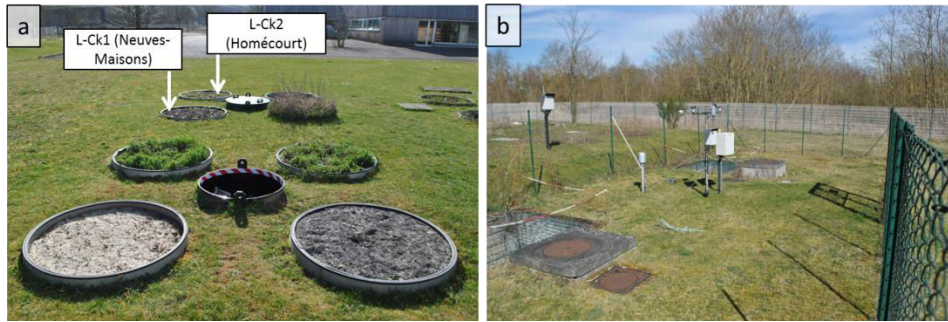


Figure III-2 : Photographies de la surface des dispositifs lysimétriques (a) et de la station météorologique (b) situées sur la station expérimentale du GISFI (Homécourt)

Les teneurs en eau et les températures du sol simulées à 500 mm de profondeur tout au long de cette période sont confrontées aux données réelles mesurées à la même profondeur au sein des deux colonnes lysimétriques L-Ck1 et L-Ck2. La validation de ce modèle est assurée par la mesure de l'erreur quadratique moyenne (RMSD) entre les valeurs simulées et mesurées *in situ*.

2.1.2 Données climatiques actuelles

2.1.2.1 Sélection de conditions climatiques contrastées

Les données climatiques proviennent de stations météorologiques nationales et internationales sélectionnées pour être contrastées suivant 2 classifications climatiques distinctes. Trois premières stations ont été choisies selon la classification des climats à l'échelle de la France métropolitaine : climats **semi-continentale (Nancy)**, **océanique (Nantes)** et **méditerranéen (Marseille)** (Joly et al., 2010 - Figure III-3).

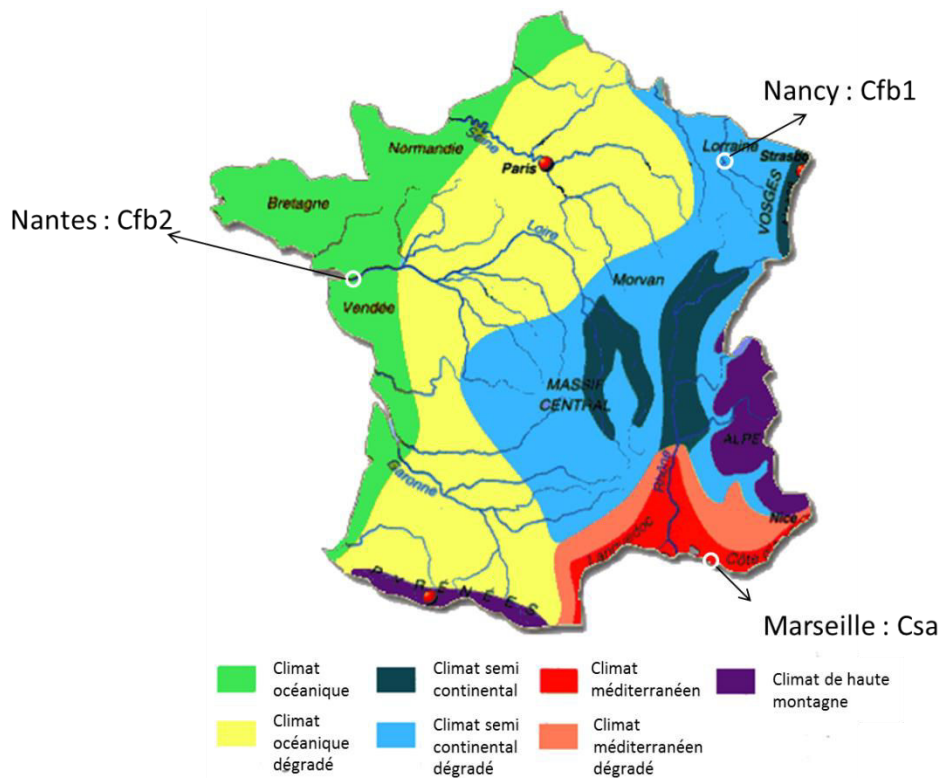


Figure III-3 : Répartition des climats à l'échelle de la France (Joly et al., 2010), et emplacement des trois ensembles climatiques tempérés (semi-continental (Nancy - Cfb1), océanique (Nantes - Cfb2) et méditerranéen (Marseille - Csa))

Selon la classification mondiale des climats établie par Köppen-Geiger (Peel et al., 2007), ces trois zones font partie de la classe de climats tempérés (groupe C). Trois autres climats mondiaux ont été choisis pour représenter les autres classes de cette classification : un climat tropical, aride et continental (Figure III-4). Les stations météorologiques sélectionnées correspondent à **Darwin (savane tropicale), Denver (steppe aride) et Helsinki (continental boréal)**. Selon la classification de Köppen-Geiger, ces stations appartiennent respectivement aux classes Aw, BSk et Dfb (la première lettre indiquant la classe majeure définie précédemment, et les secondes lettres des sous-ensembles de cette classe). Le cinquième groupe correspond à des climats polaires et n'a pas été pris en compte dans la démarche, principalement car il regroupe des régions reculées et inhabitées avec peu de données climatiques disponibles. Pour chacune des stations météorologiques, dix ans de relevés horaires ont été utilisés (2003 à 2012, hormis le climat Aw dont les relevés sont issus de la période 2005 à 2014). Ces relevés ont été moyennés à la journée et correspondent aux températures minimales et maximales (°C), les précipitations (mm), l'humidité moyenne (%), la durée d'ensoleillement (h) pour les climats tempérés, l'indice de couverture nuageuse pour les autres et la vitesse du vent (en km.h⁻¹). La radiance nette n'étant pas disponible, l'évaporation est estimée à partir des données journalières d'ensoleillement et d'indice de couverture nuageuse. Pour chacune des six stations, un jeu de données de 3653 lignes (3652 pour le climat Aw) et 7 colonnes est obtenu.

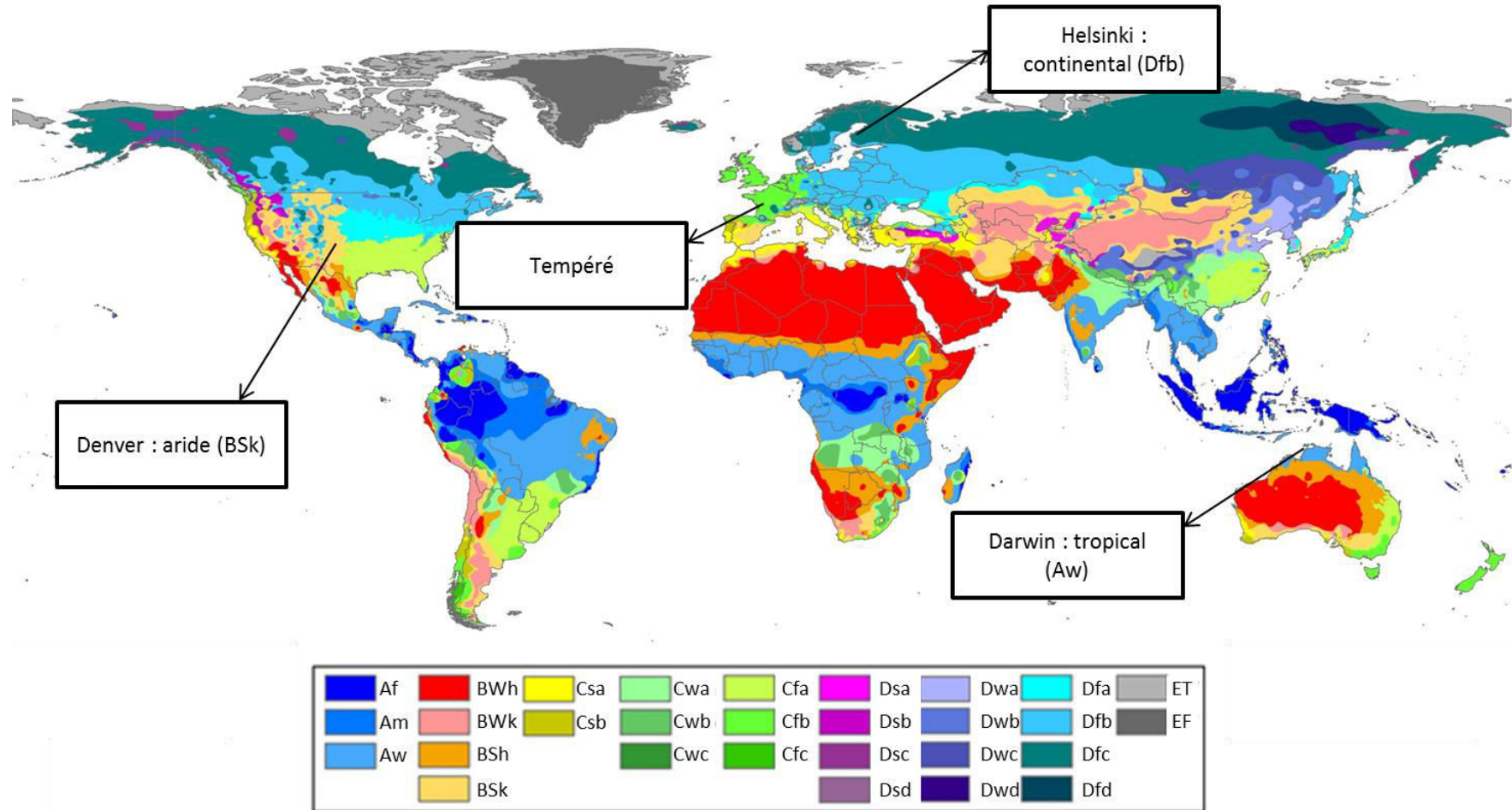


Figure III-4 : Classification mondiale des climats selon Köppen-Geiger (Peel et al., 2007) et emplacement géographique des 6 ensembles climatiques (climat aride (Denver) BSk, continental (Helsinki) Dfb, tempéré (Nancy, Nantes et Marseille) Cfb1, Cfb2 et Csa et tropical (Darwin) Aw) retenus dans la thèse.

2.1.2.2 Description des régimes climatiques actuels

Le **climat tropical** (Darwin - Aw) montre les plus fortes précipitations mensuelles (moyennes décennales) entre décembre et mars (> 200 mm /mois) (Figure III-5). Les températures font également partie des plus élevées parmi les 6 climats sélectionnés avec des températures journalières atteignant en moyenne plus de 25 °C. Ce climat est caractérisé par une saison très humide d'octobre à avril, alternée d'une saison très sèche de mai à septembre.

Le **climat aride** (Denver - BSk), est caractérisé par une saison plutôt sèche entre septembre et mars (< 20 mm de précipitations/mois), puis par une saison plus humide d'avril à août (> 50 mm/mois). De manière générale, ce climat est plutôt sec avec des précipitations totales annuelles égales à 369,6 mm (Tableau III-2). Les températures moyennes mensuelles peuvent atteindre des valeurs extrêmement faibles (3,81 °C).

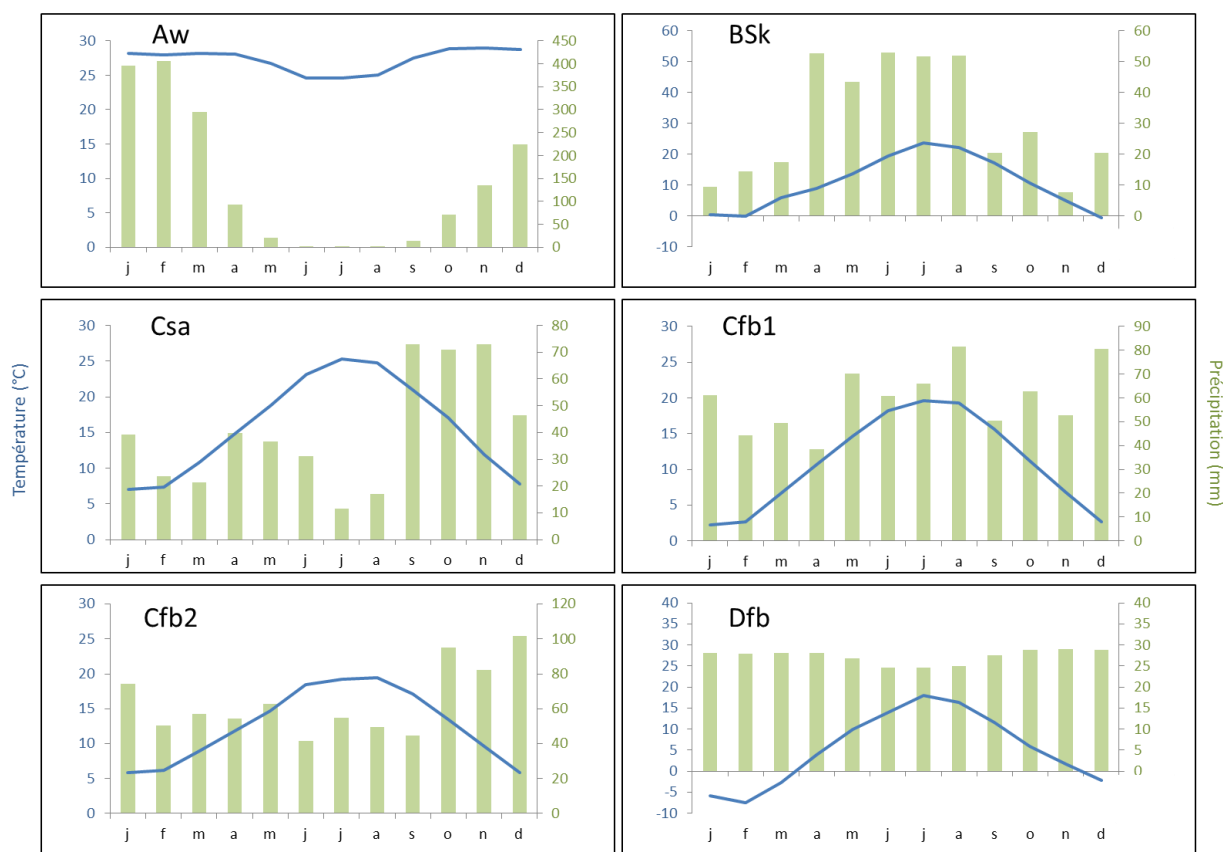


Figure III-5 : Valeurs mensuelles issues de moyennes décennales de températures et de précipitations des 6 stations météorologiques (climat aride (Denver) BSk, continental (Helsinki) Dfb, tempéré (Nancy, Nantes et Marseille) Cfb1, Cfb2 et Csa et tropical (Darwin) Aw).

Le **climat tempéré chaud et sec** (Marseille - Csa) est caractérisé par une saison plus sèche entre janvier et août (< 40 mm/mois) puis par une saison humide dès septembre (> 70 mm/mois). Ce climat est le plus chaud des trois climats tempérés sélectionnés. Pour les **climats tempérés doux** (Nancy - Cfb1 et Nantes - Cfb2), les régimes des températures et des précipitations sont similaires : les températures moyennes

mensuelles s'échelonnent entre 6 et 17 °C et les niveaux de précipitations ne présentent pas des saisons sèches au cours de l'année.

Enfin, le **climat continental** (Helsinki - Dfb) montre les plus faibles températures mensuelles avec des valeurs négatives pour les mois de décembre, janvier et février. Les précipitations sont également réparties sur l'ensemble des mois de l'année (entre 25 et 30 mm/mois). Le nombre de journées de gel (jours où la température minimale descend en dessous de 0°C) est le plus élevé pour les climats continental et aride avec plus de 100 journées concernées (123,4 et 134,5 pour BSk et Dfb respectivement). Les trois climats tempérés montrent des valeurs intermédiaires entre 20 et 70 journées de gel par an. Le climat Aw ne présente aucun jour de gel.

Tableau III-2 : Caractéristiques atmosphériques des 6 sites climatiques basées sur une moyenne décennale MADT : température moyenne annuelle ; max ADT : moyenne décennale de la température maximale journalière annuelle ; min ADT : moyenne décennale de la température minimale journalière annuelle ; MAP : précipitation moyenne annuelle

Propriétés	Tropical (Aw)	Aride (BSk)	Tempéré sec et chaud (Csa)	Tempéré doux (Cfb1)	Tempéré doux (Cfb2)	Continental (Dfb)
MADT (°C)	27,28	10,59	15,87	10,90	12,59	5,34
Max ADT (°C)	31,98	17,68	20,71	15,50	17,05	9,34
Min ADT (°C)	22,75	3,81	11,02	6,30	8,12	1,72
MAP (mm)	1654,4	369,6	483,3	718,8	768,5	689,2
Jours de gel par an	0	123,4	26,6	68,3	34,6	134,5
Latitude	-12N	39N	43N	48N	47N	60N
Longitude	130E	104W	5E	6E	1W	24E

2.1.3 Données climatiques futures

2.1.3.1 Données sources

Les **données climatiques actuelles ont été transformées** sur la base de simulations de changements climatiques prévus **pour les périodes 2010-2039, 2046-2065 et 2080-2099**. Celles-ci sont issues du modèle HadCM3 développé par Gordon et al., (2000) disponibles par l'IPCC (Crown, 2005; IPCC Core Writing Team, 2015) et selon le scénario A2 (augmentation continue de la population avec un modèle économique lent et fragmenté par région). Parmi la plupart des modèles de changements climatiques, il s'agit d'un des scénarios climatiques montrant le plus d'augmentation de températures et de variations de précipitations (voir Figure XI-9 en **Annexes**). De plus, celui-ci a été correctement corrélé à des relevés climatiques ancestraux (Johns et al., 2003).

Les données se présentent sous la forme **d'anomalies de températures mensuelles et d'anomalies des flux de précipitations mensuelles** (Tableau III-3) sur les périodes 2010-2029, 2040-2059 et 2080-2099 et au sein de fichiers NetCDF (*network common data form*). Ces fichiers peuvent se simplifier en rasters (cartes où chaque espace/pixel correspond à une valeur décrivant les caractéristiques de l'espace). Ces derniers sont constitués de 96 colonnes correspondant aux longitudes (de 0 à 356,25° et par pas de 3,75°) et 73 lignes correspondant aux latitudes (de -90 à +90° et par pas de 2,5°). Ils regroupent les anomalies mensuelles sur 12 matrices (chacune indiquant une anomalie mensuelle moyenne).

Ces **anomalies** ont été incrémentées dans les relevés journaliers utilisés en §2.1.1 afin d'obtenir des relevés journaliers simulés selon les anomalies futures. Ainsi, dix ans de relevés climatiques futurs sont obtenus (soit 3 653 jours) en prenant en compte ces anomalies. L'ajout des anomalies de températures et des précipitations est pondéré en fonction des valeurs actuelles car les variations climatiques modélisées sont principalement ressenties par l'accentuation de périodes chaudes et de périodes sèches et humides (IPCC Core Writing Team, 2015). L'intégration de ces anomalies de températures s'effectue de la façon suivante :

$$T_{ij}^{ano} = \frac{T_i}{moy(T_j)} * ano_j + T_i$$

où T est la température (en Kelvin) du jour i pour le mois j , T^{ano} est la température recalculée selon l'anomalie climatique observée, ano_j est l'anomalie de température simulée pour le mois j . L'intégration des précipitations se fait de la façon suivante :

$$P_{ij}^{ano} = \frac{P_i}{moy(P_j)} * ano_j + P_i$$

où P est la précipitation (en mm) du jour i pour le mois j , P^{ano} est la température recalculée selon l'anomalie climatique observée, ano_j est l'anomalie des flux de précipitation simulée pour le mois j .

2.1.3.2 Evolutions des paramètres températures et précipitations

Les données météorologiques recalculées présentent une augmentation systématique des températures de 2020 à 2090 et ce, pour l'ensemble des conditions climatiques (Tableau III-3). A l'inverse, les variations de précipitations sont plus hétérogènes et dépendantes de la période considérée. Par exemple, pour le climat aride (BSk), on observe des anomalies positives de précipitations pour les périodes 2020 et 2090 mais des anomalies négatives en 2050.

Tableau III-3 : Moyennes des anomalies mensuelles des températures et des précipitations de chaque climat selon le modèle HAdCM3 au cours du XXI^{ème} siècle et selon le scénario A2

Climat	2020		2050		2090	
	T (°C)	P (mm)	T (°C)	P (mm)	T (°C)	P (mm)
Aw (tropical)	0,62	-0,33	1,75	0,05	2,93	-0,62
BSk (aride)	1,11	0,04	3,00	-0,03	5,45	0,07
Csa (tempéré)	0,50	-0,02	1,65	0,06	3,18	-0,42
Cfb1 (tempéré)	0,79	-0,05	2,09	-0,14	4,47	-0,15
Cfb2 (tempéré)	0,67	-0,11	1,95	-0,05	4,58	-0,40
Dfb (continental)	1,24	-0,01	3,33	0,04	5,87	0,19

En 2090, les augmentations de températures sont plus marquées au cours des mois de juillet et d'août pour l'ensemble des climats (voir Tableau XI-1 en **Annexes**). De plus, certaines régions sont plus fortement impactées par les changements climatiques, comme celles concernées par les climats tempéré (Nancy - Cfb1, Nantes – Cfb2) et continental (Helsinki – Dfb) où des anomalies pouvant atteindre jusqu'à +8°C pourraient être observées. Les climats tempérés (Nancy - Cfb1, Nantes - Cfb2 et Marseille - Csa) et continental (Helsinki – Dfb) présentent également des diminutions de précipitations qui seraient observées principalement durant la période estivale (Tableau XI-1).

2.1.3.3 Evolutions climatiques

A partir des températures et des précipitations récemment simulées, les 6 stations météorologiques présentent de nouveaux régimes climatiques (cf. exemple pour la période 2080 – 2099 - Figure III-6). Pour l'ensemble des conditions climatiques, les températures observées augmentent au cours de l'année. Sous la condition **climatique tropicale** (Darwin – Aw), ces températures atteignent environ 30°C toute l'année. De nettes augmentations sont observées sous le **climat aride** (Denver – BSk) où les températures moyennes sont toujours positives en hiver et peuvent atteindre 30°C en été. De plus, des saisons sèches apparaissent pour les **climats tempérés** Cfb1, Cfb2 (Nancy et Nantes) et **continental** Dfb (Helsinki).

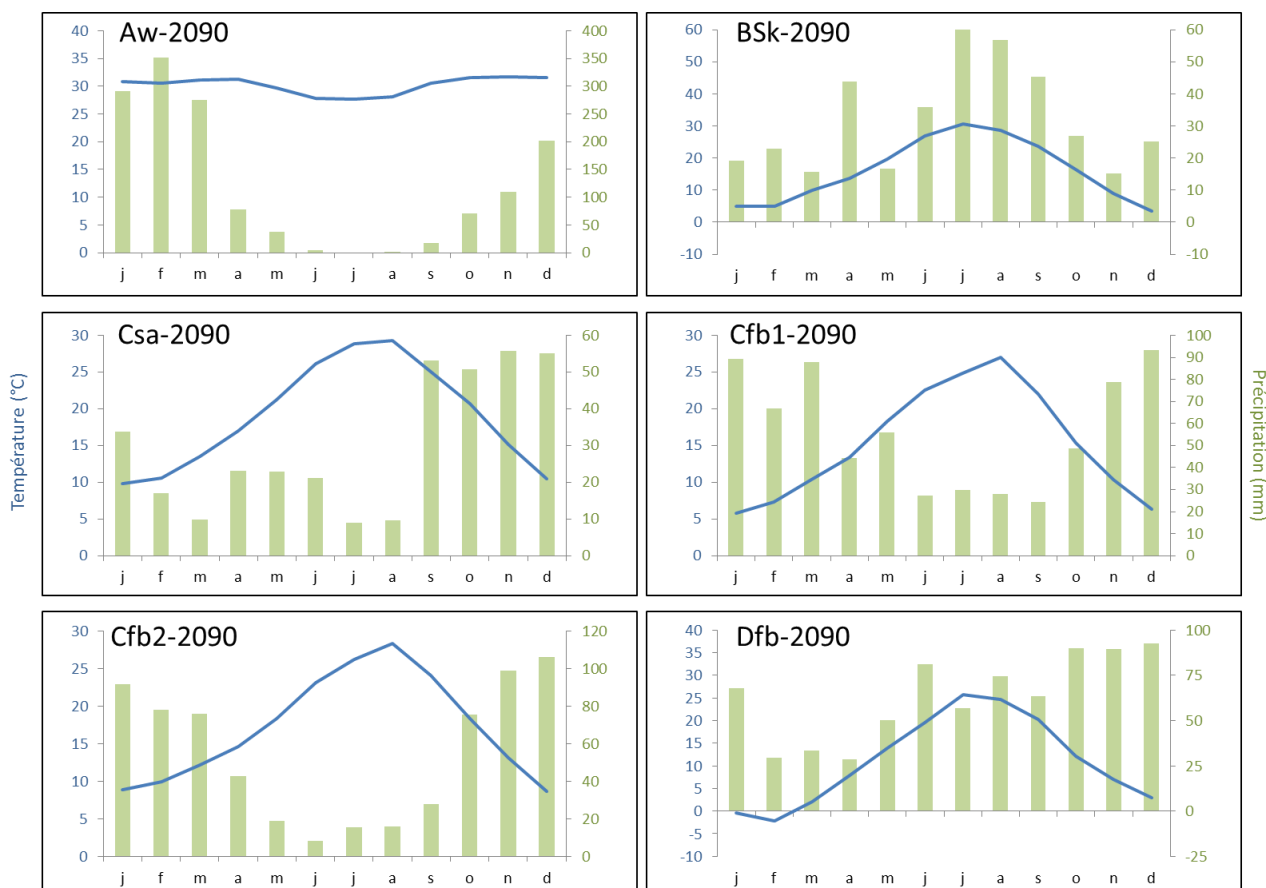


Figure III-6 : Moyennes décennales des températures et des précipitations mensuelles des 6 stations météorologiques simulées selon les anomalies prédites par le modèle HadCM3 pour 2080-2099 selon le scénario A2 (climat aride (Denver - BSk, continental (Helsinki) Dfb, tempéré (Nancy, Nantes et Marseille) Cfb1, Cfb2 et Csa et tropical (Darwin) Aw)

A l'aide de ces relevés prenant en compte les anomalies climatiques, les projections des 6 conditions climatiques ont à nouveau fait l'objet d'une classification selon Köppen-Geiger. Pour 4 des 6 climats, des changements de nature de classe climatique sont observés. Ceci est dû en particulier à l'apparition de périodes de sécheresse en été (pour les stations de Nantes, Nancy et Helsinki) alors qu'elles étaient absentes en début de siècle (Figure III-5 et Figure III-6). Le climat aride (Denver – BSk) passe quant à lui d'un climat de steppe à un climat désertique froid (BWk), ceci étant observable par des irrégularités des régimes des précipitations entre avril et septembre Figure III-6). Pour le climat tropical Aw (Darwin),

hormis une hausse des températures, aucun changement de type de climat n'est observé. L'effet de scénarios climatiques sur la répartition des climats a déjà été effectué à l'aide d'un scénario similaire au scénario A2. Ainsi, le scénario A1F1 : correspondant à un fort rejet de gaz à effet de serre sur le siècle prochain (Rubel and Kottek, 2010) entraîne de nets effet des répartitions des climats mondiaux. Une partie de ces prédictions s'approche des prédictions effectuées par le scénario A2 (Tableau III-4).

Tableau III-4 : Classifications actuelles et futures des sites météorologiques selon la classification de Köppen-Geiger

Localisation	Climat actuel (2007)	Climat futur prédit dans ces travaux (HadCM3 (2100) scénario A2)	Climat prédit selon Rubel and Kottek, (2010) scénario A1F1
Tropical - Darwin	Aw	Aw	Aw
Aride - Denver	BSk	BWk	BSk
Tempéré - Marseille	Csa	Csa	Csa
Tempéré - Nancy	Cfb	Csa	Csa
Tempéré - Nantes	Cfb	Csa	Csa
Continental - Helsinki	Dfb	Dfa	Cfb

2.2 Quantification des variables de pédoclimat

2.2.1 Généralités

Le logiciel Hydrus-1D (Šimůnek et al., 2009) est une plateforme combinant plusieurs modèles qui permet de simuler un flux hydrique et thermique ainsi que le transport unidimensionnel de solutés dans un milieu poreux à saturation variable. Ceci s'effectue par une succession de calculs de réactions de décroissance de premier ordre. Hydrus-1D résout l'équation de Richards (1931) pour simuler l'écoulement de l'eau dans un système insaturé et une équation d'advection-dispersion pour la variation de chaleur et du transport de solutés.

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} + 1 \right) \right]$$

Equation III-1 : formule de Richards, (1931)

où θ est la teneur en eau du sol, K la conductivité hydrique, φ la pression hydrostatique et z l'altitude selon un axe vertical.

2.2.2 Modélisation de la teneur en eau

Le teneur en eau est définie dans l'équation de (van Genuchten, 1980) :

$$\theta(h) = \begin{cases} \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{[1 + |\alpha h|^n]^m} & h < 0 \\ \theta_s & h \geq 0 \end{cases}$$

Equation III-2 : calcul de la teneur den eau

où θ_s et θ_r représentent les teneurs en eau du sol résiduelle et à saturation (en % v/v), h est la pression hydrostatique (en mm) et α , m et n des paramètres hydriques empiriques. L'équation mesure la teneur en eau à un temps donné et selon la pression hydrostatique dans le profil. Si la pression hydrostatique est négative, la teneur en eau est calculée selon cette valeur de pression et les paramètres hydriques du sol. Si elle est nulle ou positive (indiquant que l'apport d'eau est excessif par rapport à la capacité d'évacuation de l'eau du profil), la teneur en eau équivaut à la teneur en eau à saturation.

2.2.3 Modélisation des températures

Les températures du sol aux différentes profondeurs ont été obtenues à partir de l'équation de convection-dispersion unidimensionnelle de transfert de chaleur (Sophocleous, 1979):

$$C_p(\theta) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\lambda(\theta) \frac{\partial T}{\partial x} \right] - C_w q \frac{\partial T}{\partial x}$$

Equation III-3 : calcul de la température du sol

où T est la température (°C), $C_p(\theta)$ and C_w sont les capacités volumétriques calorifiques (mL-1.T-2.K-1) et $\lambda(\theta)$ est la conductivité thermique latente obtenue selon l'équation de Chung and Horton, 1987 :

$$\lambda_0(\theta) = b_1 + b_2\theta + b_3\theta^{0.5}$$

Equation III-4 : détermination de la conductivité thermique

où b_1 , b_2 and b_3 sont des paramètres de régression (en $\text{kg mm}^{-1}\text{j}^{-3}$) définis selon la nature du matériau et λ est la conductivité thermique ($\text{W m}^{-1}\text{°C}$) et θ la teneur en eau du sol.

2.2.4 Procédure itérative de calcul

Afin de modéliser l'évolution des teneurs en eau du sol et des températures au cours du temps, le système « profil de sol » est tout d'abord discrétisé en profondeur selon un nombre prédéfini de nœuds. Dans le cas d'étude, 100 nœuds ont été définis représentant ainsi des pas de profondeur de 10 mm chacun. Les valeurs de teneur en eau et de température sont prédites sur chacun de ces nœuds à chaque pas de temps. Le logiciel Hydrus-1D résout simultanément les équations de prédiction de teneurs en eau et de température nœud par nœud en profondeur et selon les conditions aux limites appliquées en surface et en profondeur :

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T)$$

Equation III-5 : équation de transfert de flux thermique

où C est la capacité calorifique volumétrique du sol ($\text{J m}^{-3}\text{°C}$), T la température du sol (°C), λ la conductivité thermique (définie dans l'Equation III-4. Par cette équation non linéaire, la température est directement mise en lien avec la conductivité thermique définie plus haut. La pression hydrostatique, permettant de simuler la teneur en eau, est définie par :

$$F \frac{\partial h}{\partial t} = \nabla \cdot (K \nabla h) - \frac{\partial K}{\partial z}$$

Equation III-6 : équation de transfert de flux hydrique

où F est la capacité hydrique spécifique, h est la pression hydrostatique (mm), K la conductivité hydrique (en mm jour^{-1}) et z la profondeur dans le profil de sol. Ici la pression hydrostatique est prédite à chaque pas de temps selon les valeurs de conductivité hydrique. La teneur en eau (en % v/v) est ensuite définie à partir de l'équation de van Genuchten, (1980), à partir de la pression hydrostatique h . Les conditions aux limites en surface étant les données météorologiques journalières, ce sont ces valeurs qui vont modifier les valeurs de pression hydrostatique (précipitation – évaporation) et de température au premier nœud. L'itération se fait ensuite nœud par nœud en profondeur et pour chaque pas de temps. :

$$C_i^{n+1/2} \frac{T_i^{n+1} - T_i^n}{\Delta t} = \frac{\lambda_{i+1}^{n+1/2}(T_{i+1}^n - T_i^n) - \lambda_{i-1}^{n+1/2}(T_i^n - T_{i-1}^n)}{\Delta z}$$

$$F_i^{n+1/2} \frac{h_i^{n+1} - h_i^n}{\Delta t} = \frac{K_{i+1}^{n+1/2}(h_{i+1}^n - h_i^n) - K_{i-1}^{n+1/2}(h_i^n - h_{i-1}^n)}{\Delta z} - \frac{K_{i+1}^{n+1/2} - K_{i-1}^{n+1/2}}{2\Delta z}$$

Equation III-7 : calculs itératifs de détermination de la température et de la pression hydrostatique

2.2.5 Points d'observations

Comme indiqué précédemment, la prédiction des teneurs en eau et des températures du sol se fait à chacun des 100 nœuds. Néanmoins, l'étude des données simulées ne peut se faire raisonnablement à chacun de ces nœuds (ce qui équivaldrait à 3 valeurs x 100 points de profondeur). Ainsi, le logiciel permet de prédéfinir des points d'observations (entre 1 et 10) placés sur le profil de sol. Ils peuvent ainsi être disposés à des profondeurs spécifiques permettant des comparaisons avec des données *in situ* ou encore selon un gradient de profondeur pour observer l'évolution des teneurs en température tout au long du profil.

2.2.6 Transformation du jeu de données final

A l'issue de la simulation des températures et des teneurs eau à différentes profondeurs dans le sol, un jeu de données de plus de 3653 lignes est obtenu car plusieurs valeurs peuvent être modélisées par jour. Afin de simplifier ce jeu de données, une moyenne journalière des teneurs en eau et des températures du sol est calculée. Le jeu de données final obtenu est ainsi de 3653 jours (et 3652 jours pour le climat tropical).

2.3 Prédiction des modalités climatiques de vieillissement dans les sols

Une prédiction des modalités climatiques de vieillissement a été déduite à partir des jeux de données journalières obtenus par les simulations de teneurs en eau et de températures du sol. Les données ainsi acquises ont permis de fixer les différentes modalités de forçage climatique sur les terres étudiées. La fréquence d'apparition des cycles gel/dégel, humectation/dessiccation et les régimes de températures ont ainsi été prédits pour chacun des ensembles climatiques.

2.3.1 Cycles gel/dégel

Un cycle gel/dégel correspond au passage cyclique d'un état dégelé (température du système au-dessus de 0°C) à un état gelé (température du système inférieure à 0°C). Dans nos conditions, un cycle gel/dégel est défini par une diminution de température en dessous de 0°C, puis un passage au-dessus. A partir des données modélisées, ceci implique un cycle d'une durée minimale de trois jours, car nous disposons d'une valeur de température du sol modélisée par jour.

2.3.2 Cycles humectation/dessiccation

Les cycles humectation/dessiccation sont plus difficiles à définir car les propriétés intrinsèques du sol contrôlent fortement les teneurs en eau. Ainsi, pour une même teneur en eau, un sol peut s'approcher de l'état de saturation, tandis qu'un autre peut s'approcher d'un état extrêmement sec (Chow et al., 2006; Lundquist et al., 1999). Pour respecter ces aspects, les seuils humides et secs sont définis en fonction de la teneur en eau à saturation du sol. Un cycle humectation/dessiccation est défini par une chute de la teneur en eau en-dessous d'un seuil « sec » succédée par une ré-augmentation au-dessus d'un seuil « humide ». Le seuil sec correspond à 35 % de la teneur en eau à saturation ; le seuil humide correspond à 54 % de la teneur en eau à saturation.

2.3.3 Régimes de températures des sols

L'observation des variations de températures des sols est obtenue à l'aide des valeurs minimales, maximales, médianes et des 1^{er} et 3^{ème} quartiles des températures à différentes profondeurs. Ensuite, afin de traduire l'effet des hautes températures, un décompte des journées chaudes où la température du sol est supérieure à 28°C est effectué. Cette température représente généralement des conditions idéales de développement des micro-organismes, de biodégradation et d'oxydation des hydrocarbures (Bárcenas-Moreno et al., 2009; Cébron et al., 2013; Dibble and Bartha, 1979). Une différenciation des journées chaudes humides ou sèches est également effectuée.

3 Résultats et discussion

3.1 Dispositif local : validation du modèle

3.1.1 Données climatiques issues de la station météorologique de Homécourt

Les données horaires de la station météorologique de Homécourt (cf. §2.1.1) ont été obtenues sur une période de 1,5 ans (529 jours) de l'automne 2013 au printemps 2015 (Figure III-7). Les températures moyennes atmosphériques varient de -4 à 25 °C et les précipitations totales atteignent 1312,9 mm (environ 870 mm par an). D'importants événements orageux ont été observés entre Juillet et Octobre 2014 et ont entraîné des diminutions de la température de l'air.

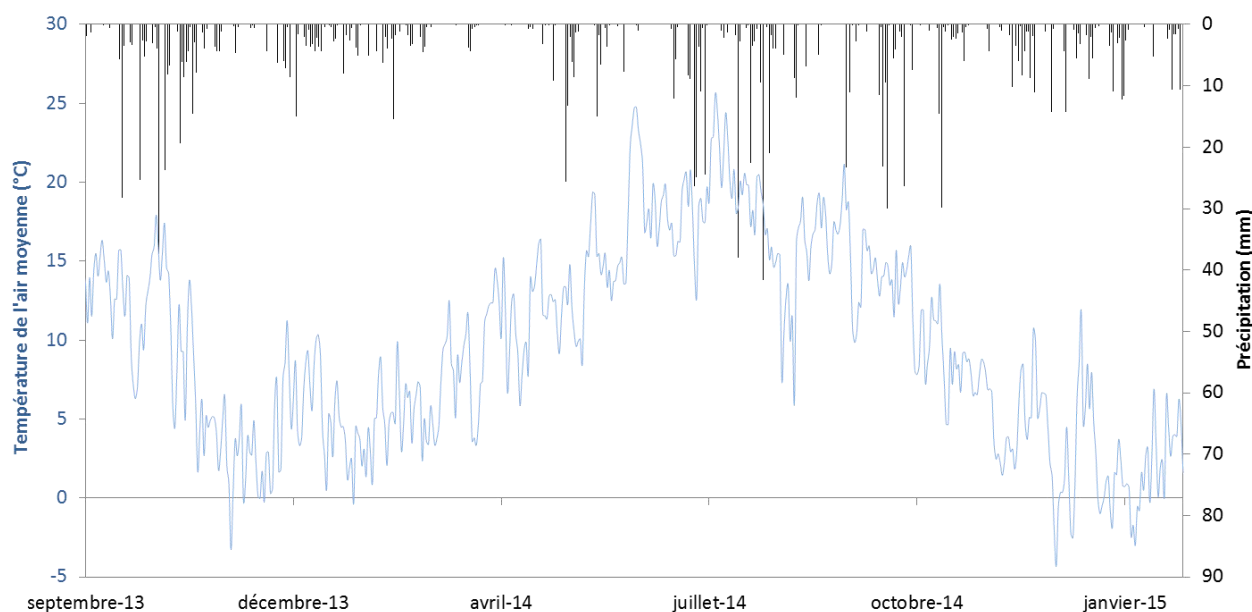


Figure III-7 : Variations journalières des températures moyennes (°C) des précipitations (mm) mesurées par la station météorologique de Homécourt

La teneur en eau du sol mesurée à 500 mm de profondeur montre des variations de 0,29 à 0,37 % (v/v) dans le lysimètre contenant la terre Ck1 (L-Ck1) et de 0,27 à 0,31 % dans le lysimètre contenant la terre Ck2 (L-Ck2) (Figure III-8). A cette profondeur, de rapides variations journalières sont observables, indiquées par les brusques hausses de teneurs en eau en lien avec les événements pluvieux. Les températures mesurées varient entre 3,1 et 23,7 °C dans le lysimètre L-Ck1 et entre 2,9 et 23,4 °C dans le lysimètre L-Ck2 (Figure III-9) avec une nette augmentation au cours de la période estivale (effet saisonnier). Ces grandes fluctuations de température pourraient notamment être expliquées par l'absence d'un couvert végétal (Soil Survey Staff, 1999). Les deux lysimètres montrent des tendances d'évolutions similaires en teneurs en eau et en températures. L'effet saisonnier est en revanche moins marqué pour les variations de teneurs en eau.

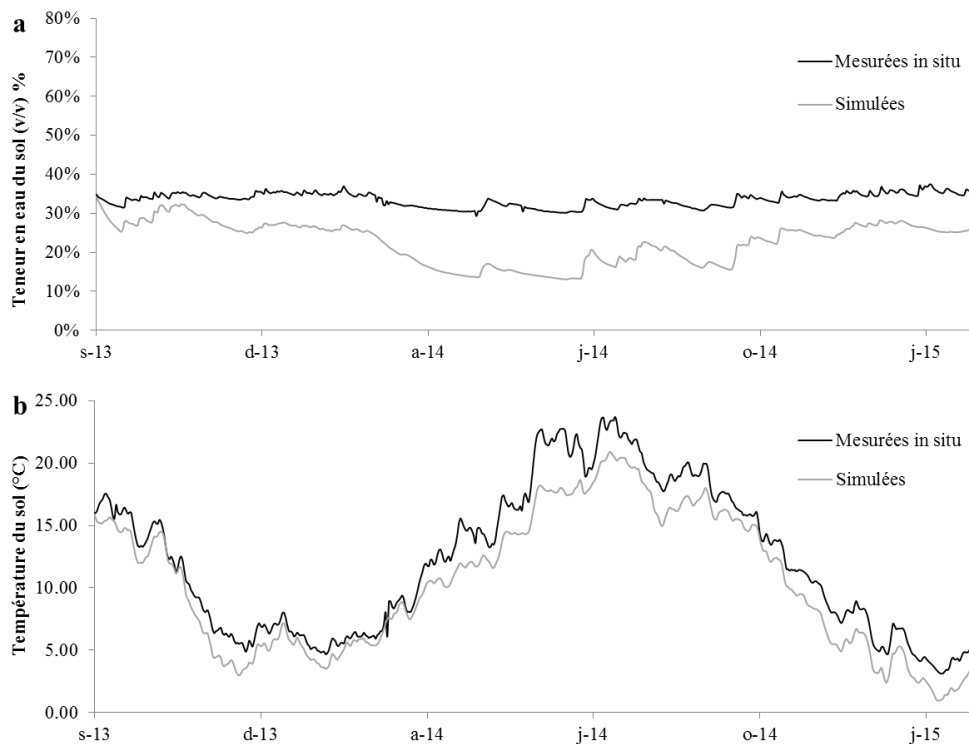


Figure III-8 : Valeurs *in situ* (lignes noires) et simulées (lignes grises) de la teneur en eau du sol (a) et de la température du sol (b) à 500mm de profondeur dans le lysimètre contenant la terre Ck1 (L-Ck1) pour une période de 529 jours

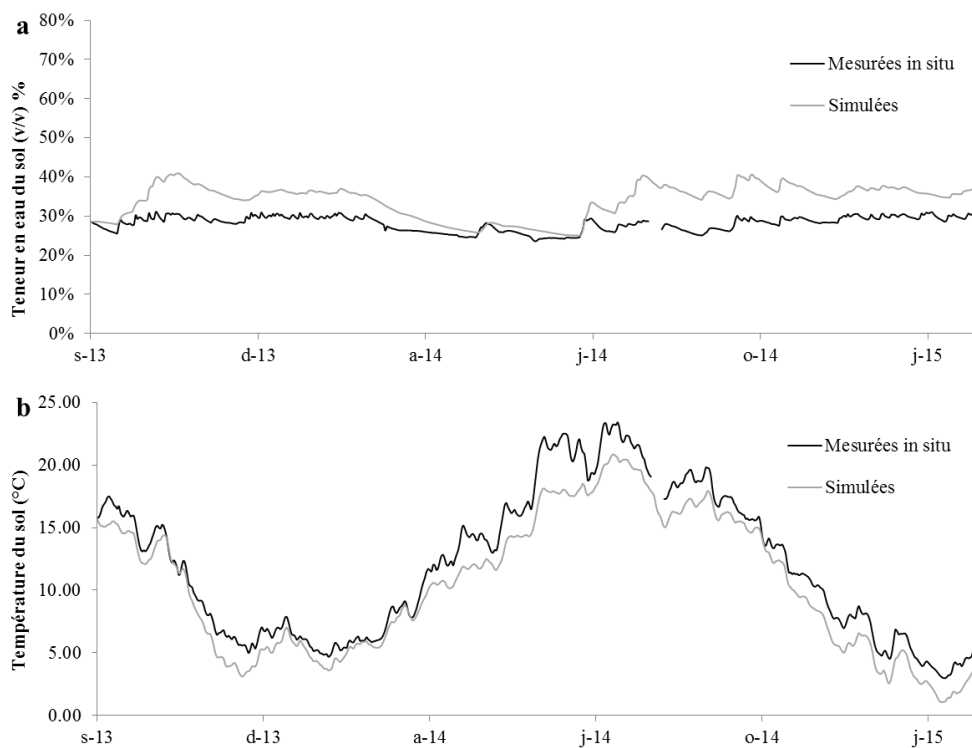


Figure III-9 : Valeurs *in situ* (lignes noires) et simulées (lignes grises) de la teneur en eau du sol (a) de la température du sol (b) à 500mm de profondeur dans le lysimètre contenant la terre Ck2 (L-Ck2) pour une période de 529 jours

3.1.2 Valeurs simulées

Dans le **lysimètre L-Ck1**, les teneurs en eau sont sous-estimées par le modèle de van Genuchten par comparaison avec les données mesurées *in situ* (Figure III-8a). Ces teneurs en eau montrent également des fluctuations journalières plus marquées que celles des données *in situ* et varient de 0,13 à 0,34%. L'effet saisonnier est également plus fort avec une chute plus marquée des teneurs en eau simulées en période printemps-été (par exemple d'avril à août 2014). Les variations journalières sont cependant respectées avec des augmentations et diminutions cohérentes entre les valeurs mesurées *in situ* et simulées. Pour les estimations des températures, les différences entre les deux séries de données dépassent rarement 2°C, hormis pour le mois de Juin où cette différence atteint 5°C (Figure III-8b).

Dans le **lysimètre L-Ck2**, les teneurs en eau simulées sont légèrement surestimées par rapport aux valeurs mesurées *in situ*. Elles varient de 0,25 à 0,41 % et les variations journalières sont également conservées, de la même manière que dans le lysimètre L-Ck1. Les régimes de températures sont aussi légèrement inférieurs aux valeurs *in situ* avec un écart d'environ 1 à 2 °C. Les tendances journalières sont cohérentes entre les deux séries de données.

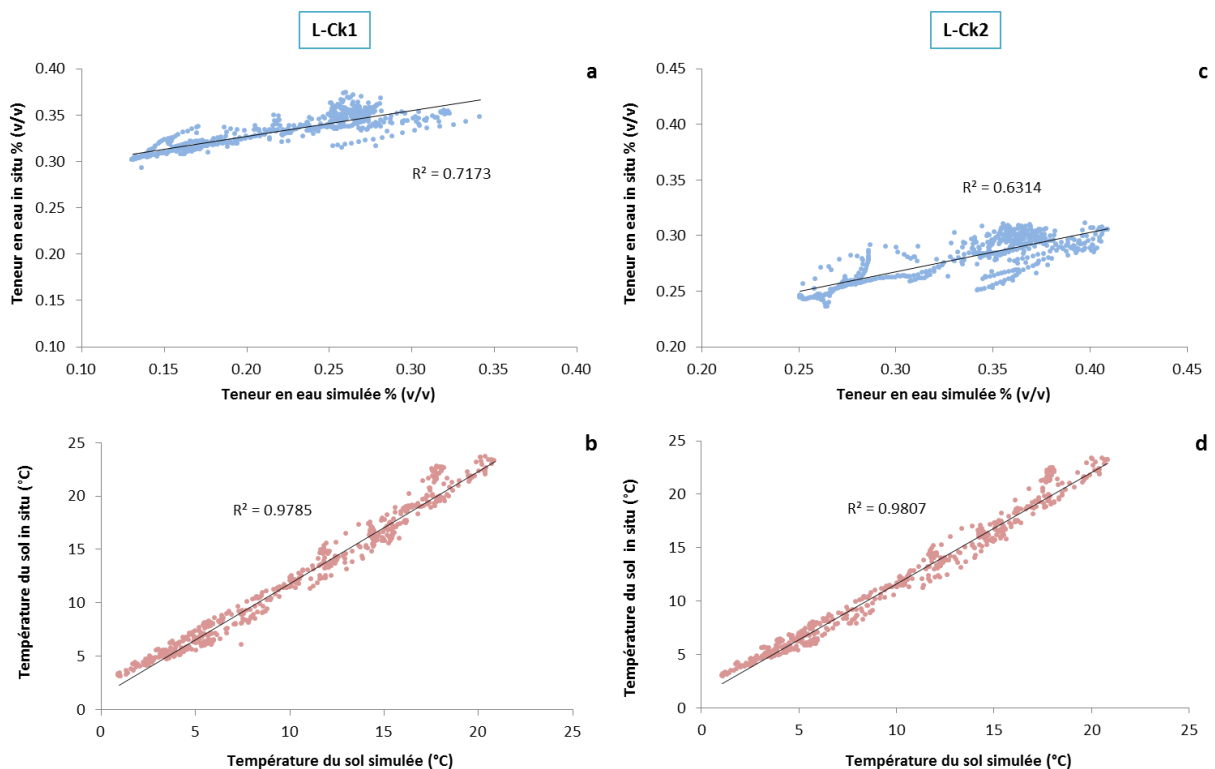


Figure III-10 : Comparaison des teneurs en eau (a-c) et des températures (b-d) mesurées *in situ* et modélisées dans les lysimètres contenant les terres Ck1 (L-Ck1) et Ck2 (L-Ck2)

Les **valeurs de RMSD** (erreur quadratique moyenne) entre les données *in situ* et les données simulées des teneurs en eau sont de 0,004 % (v/v) dans le lysimètre L-Ck1 et 0,003 % (v/v) dans le lysimètre L-Ck2. Le R² entre ces séries de données est respectivement de 0,72 et 0,63 dans les lysimètres L-Ck1 et L-Ck2 (Figure III-10a et c). Concernant les températures, les valeurs RMSD sont respectivement de 0,09 °C et 0,08 °C dans les lysimètres L-Ck1 et L-Ck2. Les valeurs de R² entre les données simulées et *in situ* sont de 0,98

pour les deux lysimètres (Figure III-10b et d). Les résultats montrent ainsi que dans le cas de la terre Ck1, la simulation de la teneur en eau est sous-estimée d'un facteur 1/3. Pour la terre Ck2, l'effet inverse est constaté, la teneur en eau est ici surestimée d'un facteur 1/3. Ainsi, il semblerait que les teneurs en eau modélisées encadrent les valeurs réelles du lysimètre. Néanmoins, les tendances d'évolutions (à savoir les augmentations et diminutions journalières) sont conservées dans les données simulées indiquant que le modèle de van Genuchten (1980) est assez sensible pour mettre en évidence ces évolutions. De plus, cette équation est particulièrement adaptée à des terres présentant des propriétés hydrophobes (van Dam et al., 1990) Pour les deux terres, les valeurs de R^2 et de RMSD soulignent une corrélation significative est établie entre les régimes de variations des teneurs en eau et les relevés *in situ*.

Plusieurs explications peuvent être proposées pour expliquer l'écart entre les valeurs simulées et mesurées *in situ*. Les lysimètres ayant été installés en 2005, les matériaux originaux, s'apparentant à des sédiments meubles ont pu être le siège de stades précoces de la pédogenèse (ex : tassement, structuration, cimentation, évolution de la texture), modifiant ainsi les dynamiques de transfert de l'eau tout au long du profil. Dans le cas de la terre Ck1, le tamisage puis le séchage à l'air engendre la création de boulettes pluricentimétriques indurées, soulignant une forte influence de l'humectation sur la structure de cette terre. Une autre hypothèse serait que les propriétés intrinsèques des terres, influencées par l'origine technogénique des matériaux constitutifs induiraient le décalage observé entre les données simulées et mesurées *in situ*. L'origine pyrogénétique des matériaux de ces terres (goudron de houille, scories, charbon, coke) est connue pour modifier les teneurs en eau à la capacité de rétention du sol (Kinney et al., 2012; van Dam et al., 1990). D'après les données de la littérature, peu de modèles se sont penchés sur l'effet de produits résiduels de pyrolyse dans la zone insaturée (Wipfler and Van Der Zee, 2001), il est donc difficile d'évaluer l'effet des matières organiques anthropogéniques sur les variations de teneur en eau du sol.

3.2 Simulation des températures et des teneurs en eau : cas des 6 climats mondiaux

Les teneurs en eau et les températures journalières des sols à différentes profondeurs sont simulées au cours de la décennie 2003-2012 (et 2005-2014 pour le climat tropical). Ces évolutions sont fortement dépendantes des conditions environnementales et des propriétés des terres utilisés.

3.2.1 Effet des propriétés hydrauliques et de la profondeur du sol

3.2.1.1 Exemple du climat tropical (Darwin – Aw)

L'effet des propriétés des sols est mis en évidence par l'utilisation de deux terres contrastées en termes de propriétés hydrauliques (Ck1 et Ck2). En prenant l'exemple d'un **climat tropical** (Darwin – Aw, caractérisé par des saisons humides et sèches), l'effet des propriétés hydrauliques est visible sur les variations de teneurs en eau (Figure III-11a et b). A 10 mm de profondeur, les cinétiques d'humectation et de dessiccation sont fortement marquées par la présence de pics d'augmentation des teneurs en eau (Figure III-11a). Les périodes de sécheresses (typiques d'un climat tropical de savane) apparaissent entre les mois de mai et d'octobre, avec des teneurs en eau atteignant quasiment la teneur en eau à la capacité de rétention du sol. En profondeur (500 mm), ces fluctuations sont largement atténuées voire disparaissent (Figure III-11b). Cependant, à cette profondeur, les teneurs en eau peuvent tout de même augmenter d'un jour à l'autre lors d'évènements pluvieux intenses tout en mettant plusieurs semaines à atteindre la capacité de rétention en eau du sol. Les évolutions semblent plutôt marquer de grandes variations saisonnières (Figure III-11d).

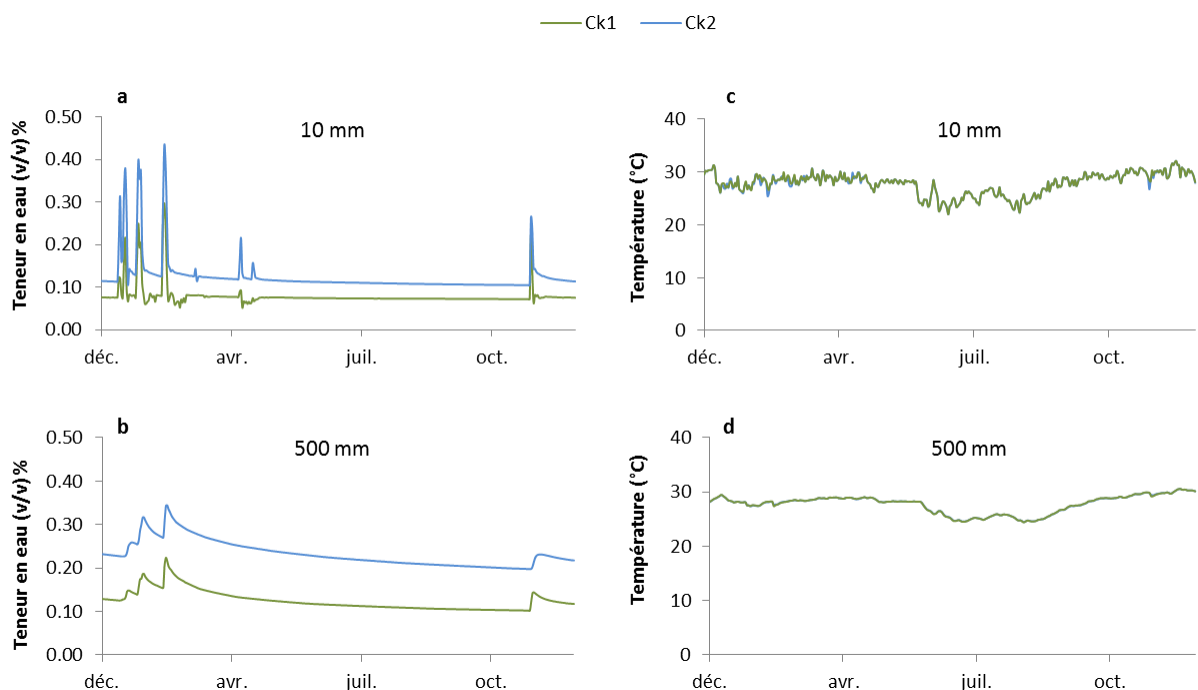


Figure III-11 : Résultats de simulation : (a) teneurs en eau à 1 cm de profondeur, (b) température à 1 cm de profondeur, (c) teneur en eau à 50 cm de profondeur et (d) température à 50 cm de profondeur dans les deux terres de cokeries Ck1 et Ck2, sous climat tropical (Darwin - Aw) durant l'année 2014

En revanche, pour les variations de températures, très peu de différences sont mises en évidence entre les deux terres (superposition des courbes de températures simulées (Figure III-11c et d)). Les **températures** en surface reflètent des événements journaliers et saisonniers (diminution des valeurs simulées entre mai et octobre - Figure III-11c) qui s'atténuent fortement en profondeur au même titre que les variations des teneurs en eau.

3.2.1.2 Exemple du climat continental (Dfb – Helsinki)

Sous **climat continental** (Helsinki – Dfb, caractérisé par des périodes de gel prolongées et de faibles températures), les teneurs en eau restent stables de décembre à février (à n'importe quelle profondeur), ceci étant dû aux températures négatives entraînant le gel de l'eau du sol. Les diminutions de teneurs en eau, liées à de brèves périodes sèches sont plus prononcées en surface qu'en profondeur. Ceci est observable à partir de la fin du mois d'avril : les teneurs en eau en surface atteignent très rapidement des valeurs proches des valeurs de rétention alors que ces diminutions sont plus progressives en profondeur (ex : à 50 cm). Les pics d'augmentation des teneurs en eau sont également plus rares en profondeur qu'en surface, ceci étant dû aux vitesses d'humectation et de séchages, plus rapides en surface. Des observations similaires peuvent être effectuées dès septembre avec des teneurs en eau montrant des pics journaliers. Pour les températures, les données de surface montrent des variations journalières plus intenses que les variations de profondeur. Ces relations entre les points de surface et de profondeur sont observées sous l'ensemble des climats mondiaux et pour les quatre terres (Ck1, Ck2, Ck4, UG1 – les résultats sont seulement présentés pour les terres Ck1 et Ck2).

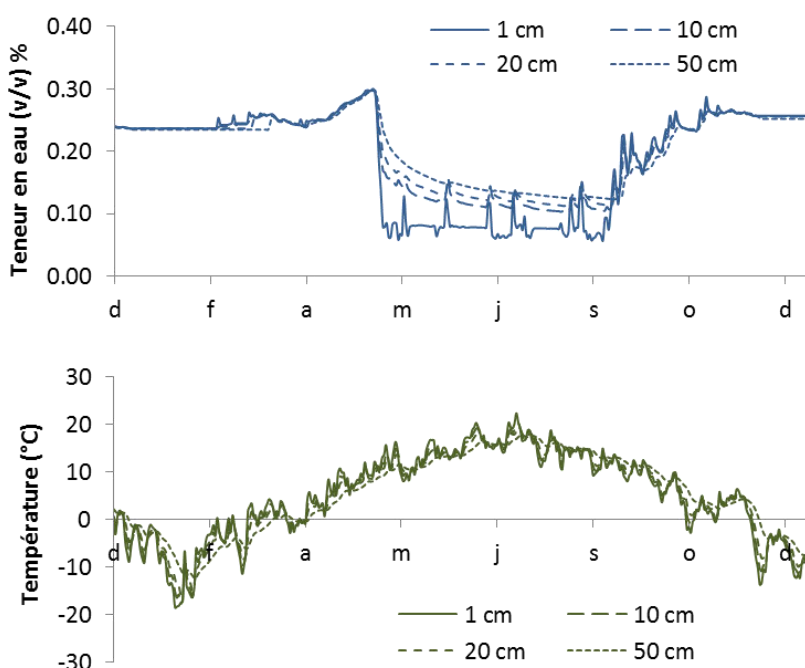


Figure III-12 : Résultats de simulation (a) des teneurs en eau et (b) des températures à 1 ; 5 ; 20 et 50 cm de profondeur dans la terre Ck1 sous climat continental (Dfb - Helsinki) en 2012

Les propriétés physiques et hydriques des terres prises en compte dans la démarche ont été d'une part mesurées au laboratoire (texture, densité, teneurs en eau à capacité au champ, point de flétrissement et saturation) et d'autre part prédites selon le logiciel Rosetta (teneur en eau au point de rétention, conductivité hydrique).

La différence $\vartheta_s - \vartheta_r$ joue un rôle majeur dans la simulation de la teneur en eau. Ainsi, l'effet des propriétés hydriques sur l'évolution des teneurs en eau sera contrôlé principalement par ces deux paramètres. La valeur de la conductivité hydrique du sol va quant à elle traduire la perméabilité du sol. Le sol Ck1 est caractérisé par une plus faible valeur de ϑ_s , ceci explique pourquoi la teneur en eau simulée est plus faible que celle de la terre Ck2. En profondeur, les profils de teneur en eau montrent un comportement parallèle entre les deux sols. En revanche, en surface ce parallélisme est moins évident. Par exemple, en début d'année 2012, la terre Ck1 montre des oscillations journalières non observées avec la terre Ck2. Ceci pourrait être expliqué par la conductivité hydrique élevée de la terre Ck2 (> 3000 mm/jour) entraînant une évacuation rapide de l'eau dans le profil de sol. Dans le sol Ck1, l'écoulement plus lent de l'eau pourrait permettre l'apparition de ces faibles oscillations journalières. Les températures simulées varient peu d'un sol à l'autre. L'effet de la teneur en eau, employée dans l'équation de (Chung and Horton, 1987) n'est donc que très peu marqué sur les températures, quelle que soit la profondeur considérée. Ces résultats suggèrent que les températures atmosphériques contrôleraient en grande partie les variations de températures du sol.

Qu'il s'agisse des températures ou des teneurs en eau simulées, les oscillations journalières observées en surface disparaissent et laissent place à des évolutions plus « lissées » en profondeur. Concernant les variations des teneurs en eau, ceci peut s'expliquer par des diminutions de l'effet de l'évaporation. Pour les températures, l'interface avec l'atmosphère en surface permet l'entrée de flux de chaleur variables selon les températures journalières et selon les variations entre le jour et la nuit. Ces effets sont fortement atténués en profondeur où les interactions avec l'atmosphère sont limitées.

3.2.2 Effet des conditions climatiques actuelles

Les différents ensembles climatiques influencent de manière très variable les variations de teneur en eau et des températures du sol (Figure III-13). Un effet saisonnier est observé avec la chute des températures en hiver. Les variations journalières des températures peuvent être relativement marquées, en particulier sous le climat aride (Denver – BSk). Les variations de teneurs en eau attestent également d'un effet saisonnier avec la présence de périodes plus humides (ex : décembre à mai pour le climat tropical de savane). Les périodes de sécheresses sont également fortement marquées pour les climats tropical (Darwin – Aw) et aride (Denver – BSk) avec une stabilité de la teneur en eau du sol. Pour les climats tempérés, l'apparition d'événements pluvieux au cours de l'année entraîne des augmentations de teneurs en eau subites. Pour le climat continental (Helsinki – Dfb), une période plus sèche est observée entre mai et septembre. Les augmentations de teneurs en eau dues à des événements pluvieux sont cependant très peu marquées et influencent peu les valeurs de teneur en eau.

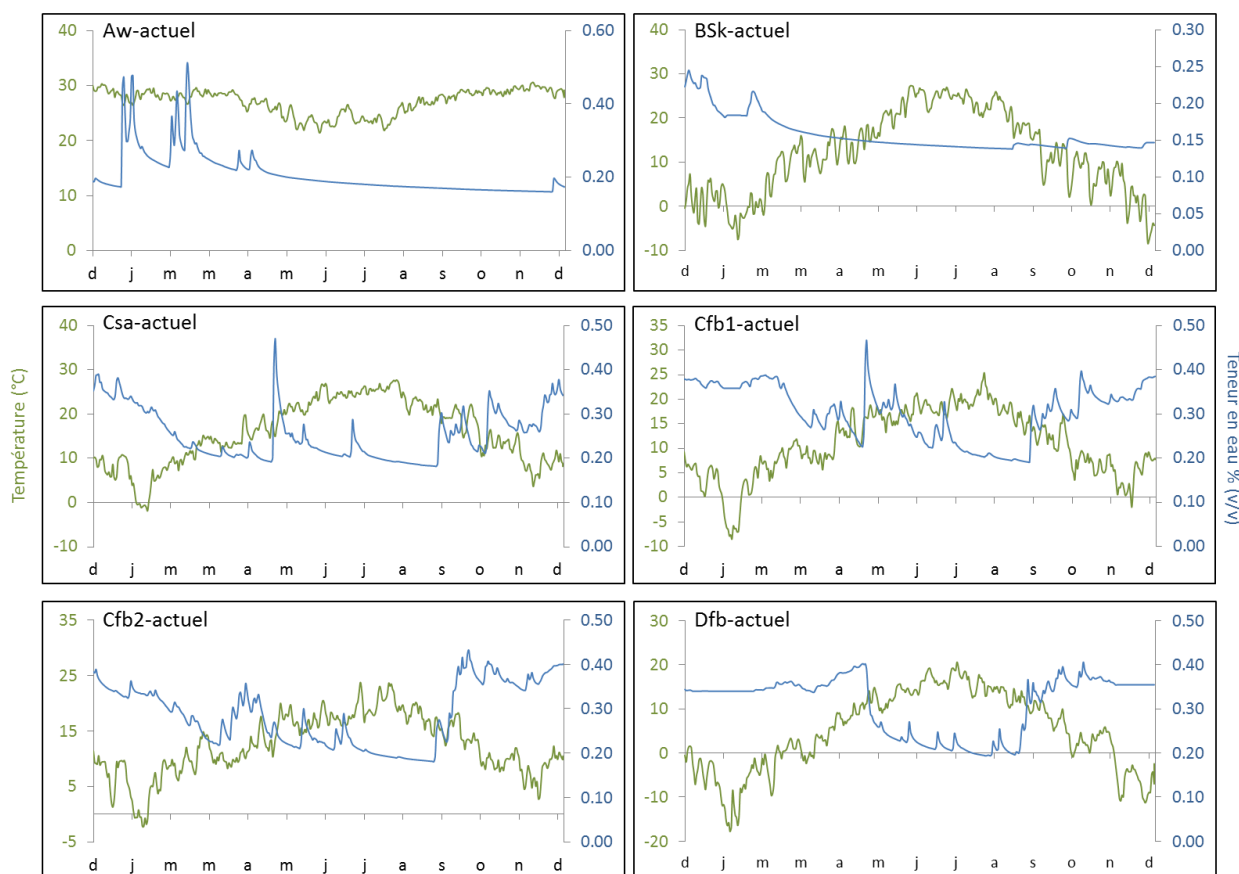


Figure III-13 : Variations modélisées des teneurs en eau (en bleu) et des températures journalières (en vert), à 100 mm de profondeur pour la terre Ck2, sous l'influence des 6 ensembles climatiques en 2012

Les six conditions climatiques étudiées induisent des variations climatiques diverses pour une même profondeur considérée. Sous climats tropical et aride, les saisons sèches entraînent l'apparition de période de sécheresse du sol avec une teneur en eau qui se rapproche au fur et à mesure de la teneur en eau de rétention. Sous climat tempéré, des périodes d'abatement des teneurs en eau sont observées entre avril et septembre, soulignant la présence de périodes sèches (en dépit de l'absence de « vraies » périodes sèches pour les climats tempérés (Nancy - Cfb1 et Nantes - Cfb2). Cet effet est particulièrement marqué pour le climat continental (Helsinki – Dfb), les teneurs en eau passant de conditions quasiment saturées à des oscillations journalières dès le mois de mai. Les températures simulées sous les différents climats sont fortement dépendantes des températures atmosphériques (voir Figure XI-11 en **Annexes**).

3.2.3 Effet des climats futurs

Les données simulées pour des climats futurs prédits pour la période 2082-2093¹ montrent de fortes différences des régimes des températures et des teneurs en eau des sols en comparaison aux valeurs actuelles (Figure III-14). Les teneurs en eau sont caractérisées par des régimes permanents lors des nouvelles périodes de sécheresses où le sol peut être sec sur de plus longues périodes. Ce phénomène est particulièrement observable sous climats tempéré (Marseille – Csa₂₀₉₀) et continental (Helsinki – Dfb₂₀₉₀).

¹ La nomenclature des projections climatiques pour cette période se fait par ajout de l'indice 2090 (ex : Aw₂₀₉₀)

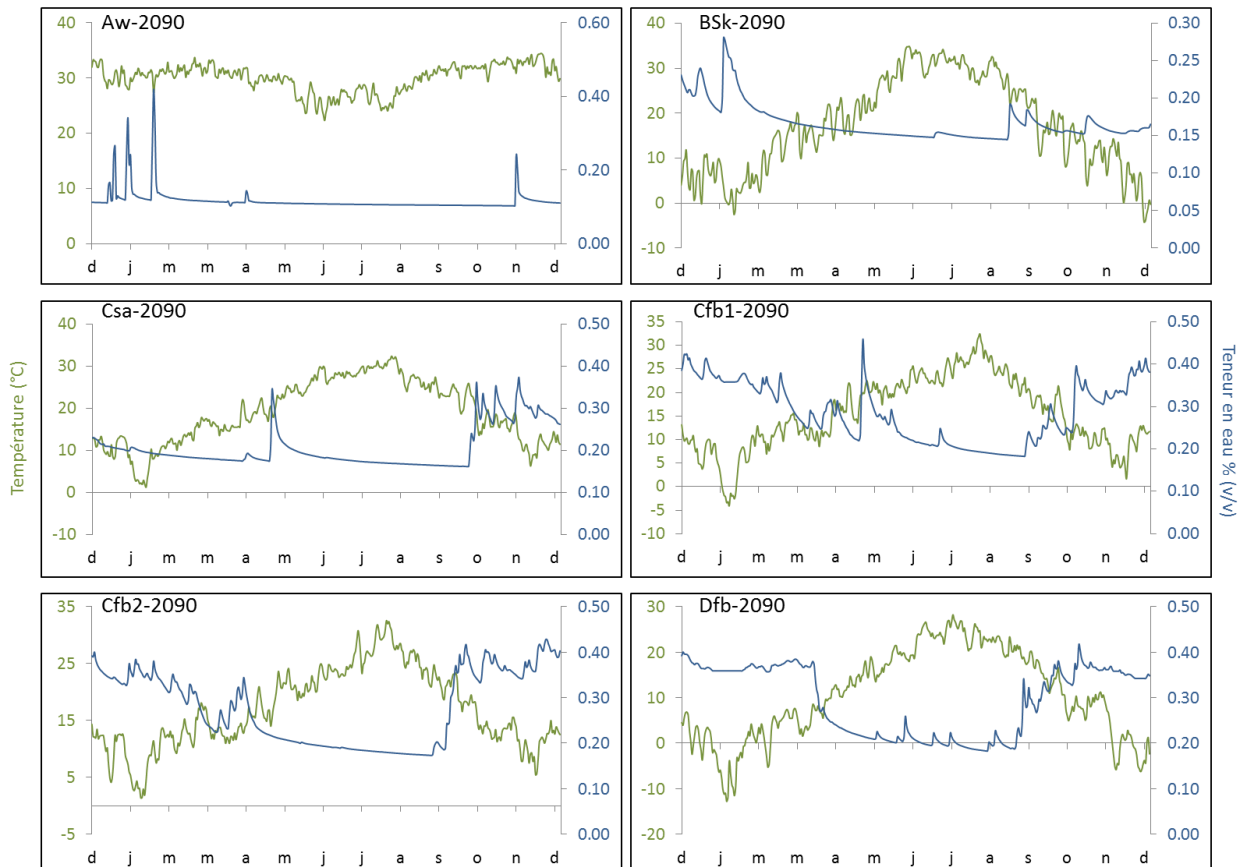


Figure III-14 : Variations modélisées des teneurs en eau (en bleu) et des températures journalières (en vert), à 100 mm de profondeur pour la terre Ck2, sous l’influence des 6 ensembles climatiques à partir des données climatiques 2012 modifiées selon les anomalies prédites pour la période 2080-2099

Des pics de teneurs en eau apparaissent vers la fin de l’année pour le climat aride (Denver - BSk₂₀₉₀), en période hivernale pour le continental (Helsinki - Dfb₂₀₉₀) ou disparaissent dès le début et le milieu d’année pour le climat tempéré (Marseille - Csa₂₀₉₀, Nantes - Cfb2₂₀₉₀). Les températures sont marquées par une augmentation de 1 à 5 °C par jour et ceci pour l’ensemble des climats.

L’augmentation systématique des températures et l’accentuation des périodes sèches estivales (notamment pour les climats de l’hémisphère Nord) induit ainsi de fortes modifications au sein des variations des teneurs en eau et des températures simulées dans les sols. Les augmentations de températures sont directement retranscrits par des augmentations des températures des sols, et ce quel que soit la profondeur (Figure XI-11 en **Annexes**). Les variations de teneurs en eau montrent principalement des évolutions au niveau d’évènements journaliers et pourraient induire ainsi des différences de pédogenèse sur le cours terme (journalier/annuel).

3.3 Prédiction des cycles climatiques

3.3.1 Régimes actuels

3.3.1.1 Cycles gel/dégel

La prédiction de fréquence des cycles gel/dégel permet de montrer qu'ils sont fortement dépendants de (i) la profondeur au sein du profil de sol et (ii) du type de climat (Figure III-15).

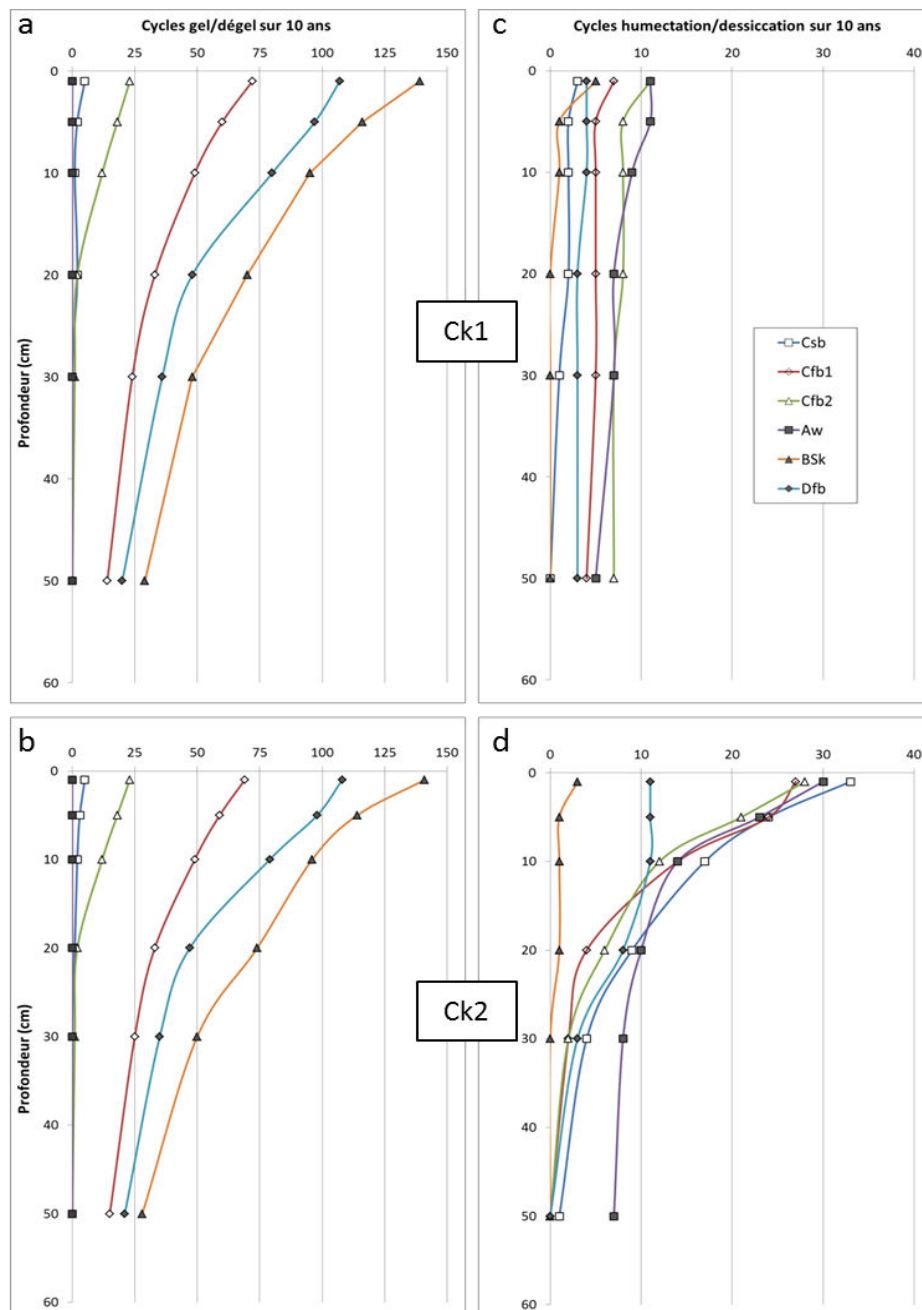


Figure III-15 : Prédiction de la fréquence des cycles gel/dégel et humectation/dessiccation dans la terre Ck1 (a-c) et Ck2 (b-d) sous 6 conditions climatiques (Aw : tropical (Darwin) ; BSk : aride (Denver) ; Csa : tempéré sec (Marseille) ; Cfb1 : tempéré 1 (Nancy) ; Cfb2 : tempéré 2 (Nantes) ; Dfb : froid) sur une période de 10 ans

La fréquence des cycles gel/dégel diminue ainsi tout au long du profil (Figure III-15). **Les climats aride (Denver – BSk) et continental (Helsinki – Dfb) induisent les plus hautes fréquences de cycles**, avec respectivement 139 et 107 cycles gel/dégel à 1 cm et 29 et 21 cycles à 50 cm de profondeur dans la terre Ck1. Les climats tempérés (Nancy – Cfb1 et Nantes – Cfb2) induisent pour leurs parts 72 et 23 cycles en surface. Aucun cycle n'est observé à partir de 20 cm de profondeur pour le climat tempéré (Nantes – Cfb2). Les climats tempéré (Marseille – Csa) et tropical (Darwin – Aw) ne présentent quasiment pas de cycles gel/dégel le long du profil de sol. Au sein du sol Ck2, la fréquence des cycles varie très légèrement et les observations sont similaires à celle réalisées sur la terre Ck1.

Les cycles gel/dégel sont connus comme pouvant avoir un effet significatif sur les transformations physico-chimiques du sol (Kværnø and Øygarden, 2006; Yergeau and Kowalchuk, 2008; Zhao et al., 2013a). Comme défini à partir des simulations de températures et de précipitations ces modalités sont principalement observées en surface puis une décroissance est observée en profondeur. La fréquence de ces cycles est liée aux climats froids tels que les climats continentaux (Helsinki – Dfb) ou aride (Denver – BSk) présentant des saisons de très basses températures. Comme l'effet de ces cycles est connu pour modifier la structure des sols (Wang et al., 2012), ils pourraient induire des effets sur l'évolution de l'agrégation, la porosité et la texture du sol. Ces effets pourraient alors entraîner des variations de transfert hydrique tout au long du profil. Néanmoins, ces évolutions ne sont pas prises en compte dans les modèles d'évolution des sols. Comme ces paramètres physiques contrôlent en partie le transfert thermique dans le sol (Hillel, 1982), ils pourraient avoir un effet sur le nombre de cycles gel/dégel observés au cours du temps.

3.3.1.2 Cycles humectation/dessiccation

La prédiction des cycles humectation/dessiccation montre un effet des propriétés hydrauliques des sols plus marqué que dans le cas de la fréquence des cycles gel/dégel. Dans la terre Ck1, peu de différences sont observées (i) en surface (10 mm) et de profondeur (500 mm) et (ii) entre les différents climats (Figure III-15). Le nombre de cycles observés varie entre 0 et 10 selon le climat et décroît très légèrement en profondeur. Les plus **grand nombre de cycles est comptabilisé pour les climats tropical (Darwin – Aw) et tempéré (Nantes - Cfb2)** (environ 10 sur les 10 premiers centimètres), puis pour les climats tempérés (Nancy - Cfb1 et Marseille – Csa) (environ 5 cycles quelle que soit la profondeur). Le **plus faible nombre de cycles est observé pour les climats aride (Denver – BSk) et continental (Helsinki – Dfb)** (aucun après 30 cm de profondeur). Dans la terre Ck2, la fréquence des cycles est supérieure dès la surface : pour les climats tropical (Darwin – Aw) et tempéré, plus de 30 cycles humectation/dessiccation se succèdent à 10 mm de profondeur. Une nette décroissance du nombre de cycles est observée jusqu'à 200 mm et seul le climat tropical (Darwin – Aw) présente l'apparition de cycles H/D à 500 mm de profondeur.

Les cycles humectation/dessiccation impactent fortement de nombreux paramètres chimiques et structuraux des sols (Borken et al., 2003; Chow et al., 2006; Deneff et al., 2001). Celles-ci peuvent avoir une incidence sur les paramètres hydrauliques contrôlant le transfert de l'eau et le nombre de cycles HD observés sur le long terme.

La modélisation de la fréquence de ces cycles climatiques dans des conditions climatiques actuelles, a montré que la nature du climat, la profondeur, mais également la nature du sol avaient un effet majeur sur l'apparition de cycles humectation/dessiccation au cours du temps. Généralement, les climats tempérés (Marseille - Csa, Nancy - Cfb1 et Nantes - Cfb2) et le climat tropical (Darwin – Aw) présentent le plus de cycles HD dans les sols plus perméables (sol Ck2). Les terres plus perméables (Ck2), présentent un plus grand nombre de cycles que les sols moins perméables. Ceci est en lien direct avec les fortes valeurs de Ks (perméabilité) du sol et donc la capacité à transférer l'eau vers le bas du profil (infiltration) entraînant des fluctuations plus importantes des teneurs en eau.

3.3.1.3 Régimes des températures

Les régimes de températures montrent peu de différences entre les deux sols (à l'instar de la prédiction des cycles gel/dégel) (Tableau III-5). Pour chaque climat, l'intervalle entre les 1^{ers} et 3^{ème} quartiles ainsi que la médiane montrent peu de différence pour les deux sols à une même profondeur. En revanche, les écarts entre les températures minimales et les températures maximales diminuent systématiquement avec la profondeur.

Tableau III-5 : Prédiction du régime des températures modélisé sous les différentes conditions climatiques

Climat	Terre	Profondeur (mm)	Minimum	1er quartile	Médiane	3ème quartile	Maximum	Jours > 28°C
Aw	Ck1	10	18,56	26,20	27,77	28,79	32,33	1582
		500	20,11	26,21	27,90	28,59	30,53	1739
	Ck2	10	18,58	26,24	27,80	28,83	32,32	1605
		500	20,12	26,20	27,87	28,56	30,55	1695
BSk	Ck1	10	-19,58	3,58	10,55	18,82	30,73	16
		500	-6,82	3,42	9,98	18,57	25,42	0
	Ck2	10	-19,55	3,61	10,64	18,86	30,71	16
		500	-6,87	3,27	9,95	18,63	25,61	0
Csb	Ck1	10	-3,11	10,04	15,82	21,90	30,41	60
		500	1,49	9,75	15,79	22,01	28,51	19
	Ck2	10	-2,80	10,07	15,94	21,97	30,36	63
		500	1,50	9,68	15,78	21,98	28,57	27
Cfb1	Ck1	10	-10,09	5,35	11,16	16,77	28,92	4
		500	-4,20	5,33	11,88	16,81	25,10	0
	Ck2	10	-10,10	5,35	11,16	16,75	28,92	4
		500	-4,15	5,31	10,92	16,85	25,21	0
Cfb2	Ck1	10	-3,30	8,50	12,75	17,21	31,30	4
		500	0,89	8,25	12,48	17,21	24,41	0
	Ck2	10	-3,30	8,55	12,77	17,24	31,15	4
		500	0,87	8,25	12,48	17,25	24,46	0
Dfb	Ck1	10	-23,95	-0,73	5,68	13,27	26,35	0
		500	-15,02	-0,76	5,41	13,08	21,54	0
	Ck2	10	-24,27	-0,74	5,62	13,34	26,33	0
		500	-15,25	-0,84	5,41	13,07	21,64	0

Ces écarts peuvent atteindre 10°C (ex : température minimum sous le climat aride, Denver - BSk). Les plus hautes températures sont observées sous le climat tropical (Darwin – Aw) avec des valeurs s'étalant de 22 à 33°C. Les régimes les plus bas sont observés sous le climat continental (Helsinki – Dfb), pour lequel les températures s'étendent de -15 à 26°C. Les trois climats tempérés ne se distinguent que par les écarts entre les valeurs minimales et les valeurs médianes de températures, les valeurs maximales restant plutôt voisines. Une légère diminution des températures maximales est observée du climat tropical (Darwin – Aw) jusqu'au climat continental (Helsinki – Dfb) à faible profondeur dans le profil de sol.

Les **journées chaudes (température supérieure à 28°C)** sont clairement prépondérantes sous le climat tropical (Darwin – Aw, supérieur à 1 500 jours sur la période de 10 ans). Pour les autres climats, la fréquence diminue très fortement : inférieure à 60 pour le climat tempéré (Marseille – Csa), inférieure à 20 pour le climat aride (Denver – BSk, uniquement en surface) et quasiment nulle pour les climats tempérés (Nancy - Cfb1, Nantes - Cfb2) et continental (Helsinki - Dfb).

Les périodes de hautes températures ont un effet particulièrement marqué sur les transformations physico-chimiques dans les sols (Antizar-Ladislao et al., 2007; Chow et al., 2006; Yergeau and Kowalchuk, 2008). Les variations de températures dans les sols sont représentées en indiquant les valeurs minimales, maximales ainsi que les 1^{ers}, 2nd et 3^{ème} quartiles. Ces indicateurs permettent de visualiser au mieux la répartition des températures et l'apparition de périodes particulièrement chaudes au cours du temps. Les résultats indiquent que les propriétés physico-chimiques initiales des sols ne semblent pas modifier ces régimes de températures. Ainsi, la nature du climat en premier lieu, et la profondeur en second lieu sont les paramètres qui vont majoritairement contrôler la répartition des températures et le nombre de journées à haute température. La température de 28°C a été définie comme seuil limite de journée à haute température. Ce seuil permet de visualiser de manière efficace l'apparition de périodes susceptibles de provoquer de forts impacts bio-physico-chimiques dans les sols. Sur le court terme, ces journées peuvent activer des processus rapides, tels que la désorption de composés organiques, la solubilisation de composés minéraux ou la respiration du sol. Sur le long terme (1 – 10 ans), des processus de transformations physico-chimiques peuvent néanmoins apparaître, en particulier sur des phases minérales et organiques rapidement altérables (Hinsinger et al., 1992).

3.3.2 Régimes climatiques futurs

3.3.2.1 Cycles gel/dégel

De la même manière que sous régime climatique actuel, les transpositions futures jouent un rôle primordial dans la prédiction des cycles gel/dégel tout au long du profil de sol (Figure III-16). Néanmoins, aucune différence n'est observée entre les deux sols Ck1 et Ck2.

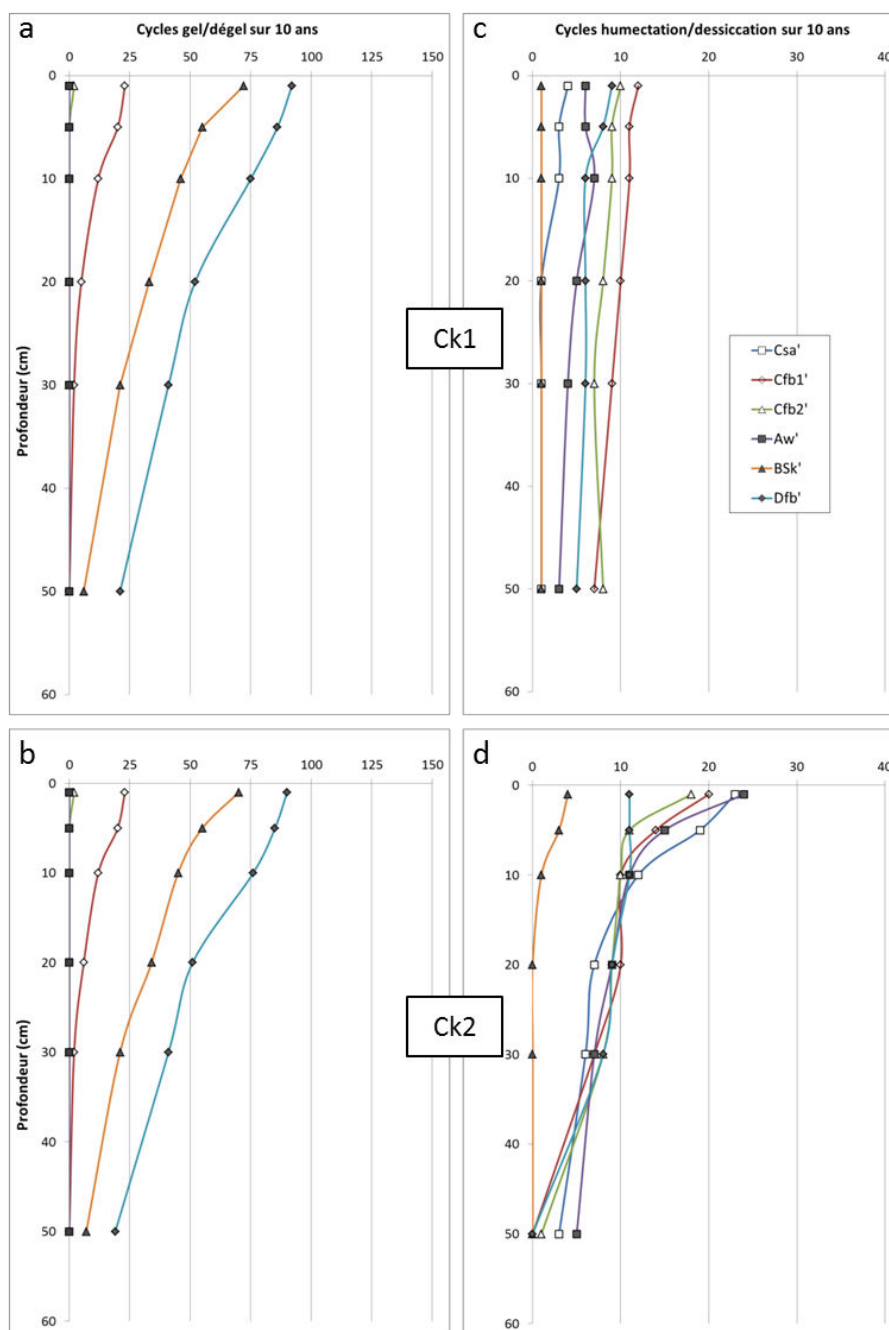


Figure III-16 : Prédiction des cycles gel/dégel et humectation/dessiccation dans le sol Ck1 (a-c) et dans le sol Ck2 (b-d) sous 6 conditions climatiques (Aw' : tropical savane ; BSk' : aride de steppe ; Csa' : tempéré sec ; Cfb1' : tempéré 1 ; Cfb2' : tempéré 2 ; Dfb' : froid) sur une période de 10 ans avec prise en compte des anomalies de températures et de précipitations

En comparaison aux prédictions effectuées sous climat actuel, une diminution globale de la fréquence des cycles gel/dégel est systématiquement observée sous l'ensemble des climats, à chaque profondeur et à chaque décennie (Tableau III-7). Ainsi, sous les climats tempérés (Marseille - Csa₂₀₉₀, et Nantes - Cfb₂₀₉₀), quasiment aucun cycle gel/dégel n'est observé. Ensuite, bien que des cycles G/D soient toujours quantifiés, de fortes diminutions de leur nombre sont observées en surface pour les climats tempéré (Nancy - Cfb₁₂₀₉₀), de 72 à 23), continental (Helsinki - Dfb₂₀₉₀, 107 à 92) et aride (Denver - BSk₂₀₉₀, de 139 à 92) en surface et tout au long du profil. Une disparition de ces modalités semble à envisager sous les climats tempérés dès 2090. Sous le climat aride (Denver - BSk₂₀₉₀), la fréquence de ces cycles est divisée par 2 en surface. La fréquence des cycles GD est légèrement impactée sous climat continental (Helsinki - Dfb₂₀₉₀).

3.3.2.2 Cycles humectation/dessiccation

La prédiction des cycles humectation/dessiccation montre des évolutions variables selon le climat considéré. Sous les climats continental (Helsinki – Dfb₂₀₉₀) et tempéré (Nancy - Cfb₁₂₀₉₀), une nette augmentation des cycles HD est prédite dans le sol Ck1 alors que l'effet est inverse pour les climats tempéré (Marseille – Csa₂₀₉₀) et tropical (Darwin-Aw₂₀₉₀). A 500 mm de profondeur, les observations faites sous climat actuel sont semblables à celles envisagées sous climat futur. Dans le sol Ck2, une forte diminution de la fréquence des cycles H/D devrait survenir par rapport au climat actuel (Figure III-16). Au cours des différentes périodes de temps climatiques (2020 – 2050 et 2090), l'évolution des cycles HD ne semble pas suivre de tendances nettes. De très faibles évolutions des cycles HS sont observées, et ce, en dépit des variations des précipitations prévues (Tableau III-3).

3.3.2.3 Régime des températures

Les régimes de températures dans les sols semblent profondément impactés par les prévisions climatiques jusqu'en 2090 (Tableau III-6 - Tableau III-7). De la même façon que pour la prédiction des cycles gel/dégel, la nature des sols ne semble pas modifier les régimes de températures. La prédiction des journées chaudes (journées où la température du sol est supérieure à 28°C) révèle une nette augmentation de leur nombre au cours du siècle. Sous le climat tropical (Darwin – Aw), le nombre de journées chaudes qui montrait des valeurs supérieures à 1500 pour le climat actuel (Tableau III-5), augmente considérablement dès 2020 (2090 pour le Ck2 à 50 mm de profondeur) jusqu'à 3135 dans les mêmes conditions pour la période 2080-2099. La dynamique des régimes de températures est généralisable pour les deux sols étudiés (Ck1 et Ck2). Le nombre de journées dépasse 100 par an pour le climat tempéré (Csa - Marseille) dès 2020, puis pour le climat aride (Denver – BSk) dès 2050 et enfin pour l'ensemble des climats tempérés (Nancy - Cfb₁₂₀₉₀, Nantes - Cfb₂₀₉₀) et continental (Denver – Dfb₂₀₉₀). Pour l'ensemble des climats (hormis le climat tropical (Darwin – Aw₂₀₉₀)), l'observation de périodes chaudes en profondeur souligne l'apparition d'évènements chauds particulièrement intenses en surface. Ces évènements atmosphériques chauds et intenses sont alors suffisamment durables pour permettre aux températures d'augmenter significativement en profondeur.

Tableau III-6 : Régime des températures modélisé du sol selon les anomalies climatiques de la période 2080-2099

Conditions climatiques	Terre	Profondeur (mm)	Minimum	1er quartile	Médiane	3ème quartile	Maximum	Jours > 28°C
Aw - tropical	Ck1	10	21,57	29,33	30,62	31,59	35,08	3118
		500	20,78	29,32	30,72	31,39	33,40	3109
	Ck2	10	21,59	29,31	30,65	31,60	35,07	3121
		500	20,69	29,26	30,68	31,39	33,39	3135
BSk – aride	Ck1	10	-14,63	7,88	15,49	25,37	37,22	614
		500	-2,14	7,62	14,87	25,06	32,21	507
	Ck2	10	-14,56	7,86	15,50	25,36	37,21	614
		500	-2,40	7,48	14,82	25,08	32,32	520
Csa – tempéré	Ck1	10	2,09	14,44	20,88	28,60	37,54	537
		500	6,54	14,05	20,74	28,65	35,15	493
	Ck2	10	2,02	14,47	20,91	28,60	37,52	541
		500	6,39	14,00	20,71	28,63	35,19	496
Cfb1 – tempéré	Ck1	10	-5,05	9,76	16,15	23,20	35,57	173
		500	0,72	9,61	15,90	23,56	31,82	54
	Ck2	10	-5,15	9,75	16,18	23,34	35,53	178
		500	0,81	9,59	15,92	23,58	31,91	61
Cfb2 – tempéré	Ck1	10	-0,02	11,75	16,51	23,36	40,38	270
		500	4,30	11,48	16,20	23,15	32,48	155
	Ck2	10	1,34	12,92	17,86	23,79	37,80	267
		500	5,71	12,57	17,59	24,03	31,27	157
Dfb – continental	Ck1	10	-19,71	3,43	10,57	19,79	34,46	96
		500	-10,07	3,27	10,23	19,57	28,40	26
	Ck2	10	-20,03	3,51	10,55	19,85	33,44	97
		500	-10,13	3,21	10,17	19,56	28,51	28

3.3.3 Bilan évolutif au cours du siècle

Les prédictions climatiques effectuées à l'aide de Hydrus-1D ont montré de nettes évolutions des modalités climatiques. Les régimes de températures ainsi que le nombre de cycles gel/dégel seront particulièrement impactés par ces changements climatiques (cas du sol CK2 - Tableau III-7). Ces observations sont également observables pour le sol Ck1 (voir Tableau XI-2 en **Annexes**).

Tableau III-7 : Evolution de la fréquence de cycles gel/dégel (GD), humectation/dessiccation (HD) et du nombre jours à haute température dans le sol Ck2 selon les données climatiques observées à partir des anomalies climatiques de 2020, 2050 et 2090

Climats	Modalité	Actuel		2020		2050		2090	
		10mm	500mm	10mm	500mm	10mm	500mm	10mm	500mm
Aw	G/D	0	0	0	0	0	0	0	0
	H/D	30	7	26	6	34	7	24	5
	T°C>28	1605	1695	2090	2157	2772	2777	3109	3135
BSk	G/D	136	28	124	32	101	17	71	7
	H/D	2	0	1	0	1	0	3	0
	T°C>28	16	0	58	0	248	118	615	521
Csa	G/D	5	0	4	0	4	0	0	0
	H/D	33	1	30	3	29	3	34	3
	T°C>28	62	27	182	64	576	522	1008	994
Cfb1	G/D	69	15	61	13	35	2	17	0
	H/D	27	0	28	0	27	0	29	0
	T°C>28	5	0	13	0	59	15	262	103
Cfb2	G/D	23	0	20	0	13	0	0	0
	H/D	28	0	30	0	25	0	29	0
	T°C>28	4	0	13	0	59	5	217	69
Dfb	G/D	107	21	117	18	110	17	98	20
	H/D	11	0	12	0	11	0	11	0
	T°C>28	0	0	0	0	7	0	54	5

Afin de comprendre l'effet des changements climatiques de grande ampleur prévus au cours du XXIème siècle sur le forçage climatique des sols, des données d'anomalies climatiques ont été introduites au sein de modèles de prédiction. Les résultats proposés par le modèle HadCM3 (Johns et al., 2003) selon le scénario A2 (IPCC Core Writing Team, 2015) ont ainsi été pris en compte. Ces anomalies ont été ajoutées aux données actuelles (issue des périodes 2003-2012 et 2005-2014 pour le climat Aw). Le scénario A2 a été choisi afin de comprendre les évolutions des forçages climatiques lorsque le scénario de changement climatique est fortement perturbé et présente des variations de températures et de précipitations très marquées. Ces prévisions climatiques ont ainsi un effet remarquable sur les régimes de températures, entraînant une diminution de la fréquence de cycles gel/dégel et une augmentation du nombre de journées à haute température. La fréquence de cycles humectation/dessiccation ne semble quant à elle peu perturbée par ces changements.

4 Conclusions

La démarche de modélisation proposée a permis de développer une quantification de l'impact du facteur climat atmosphérique sur les sols, par une transcription en un pédoclimat. Ce dernier est défini par des variations de températures et de teneurs en eau au cours du temps permettant de définir la fréquence et le nombre de modalités de forçage climatique : gel/dégel, humectation/dessiccation et périodes à hautes températures selon le type de sol, la profondeur et les conditions climatiques. **Ces résultats permettent pour la première fois de quantifier la fréquence de chacune de ces modalités de forçage climatique pour une période donnée.** Cette quantification aurait été notamment nécessaire dans le cadre de nombreux travaux précédents (Lundquist et al., 1999; White et al., 1998; Zhao et al., 2009). Elle peut s'appliquer à tous types de sols (naturels ou anthropiques) et dans le cadre de nombreuses problématiques (*e.g.* évolution de processus d'agrégation au cours de l'année, altération des phases minérales, potentiel de biodégradation des composés organiques). De plus, cette prédiction pourrait être réalisée à partir de la seule base des données climatiques atmosphériques appliquées à un sol pollué dont les propriétés sont connues. **Ainsi, cette méthode prédictive s'affranchirait de données devant être acquises *in situ*** (Lundquist et al., 1999) et s'appliquerait de manière générique pour des climats et des sols contrastés à l'échelle mondiale. La prise en compte de variations engendrées par les changements globaux entraîne des modifications significatives du nombre et de la répartition des modalités de forçages climatiques. Le réchauffement climatique entraîne directement une hausse drastique des températures du sol impliquant un nombre croissant de journées où la température du sol dépasse 28°C. **En conclusion, ce forçage par les températures modifierait profondément les processus pédogénétique à l'échelle du siècle** et potentiellement des processus d'oxydation abiotique (Biache et al., 2011; Faure et al., 2003), de désorption (Cornelissen et al., 1997a) et de biodégradation de polluants organiques (Cébron et al., 2013).

Dès lors, il est possible de coupler ces résultats avec des expérimentations de vieillissement en laboratoire, appliquant ce type de modalité de forçage climatique.

Chapitre IV : Contaminations des Technosols industriels par des polluants organiques : teneurs totales *versus* teneurs disponibles

1 Présentation générale

Les résultats présentés en **Chapitre III**, démontrent qu'en résultante de diverses conditions climatiques atmosphériques, des pédoclimats contrastés peuvent apparaître. Ils induisent des fonctionnements et des évolutions contrastées de sols selon leur localisation géographique et au cours de périodes de temps à l'échelle décennale. Sur ces durées, il est possible de mesurer des évolutions significatives des teneurs totales ou disponibles en polluants organiques dans les sols (**3.** - Figure IV-1).

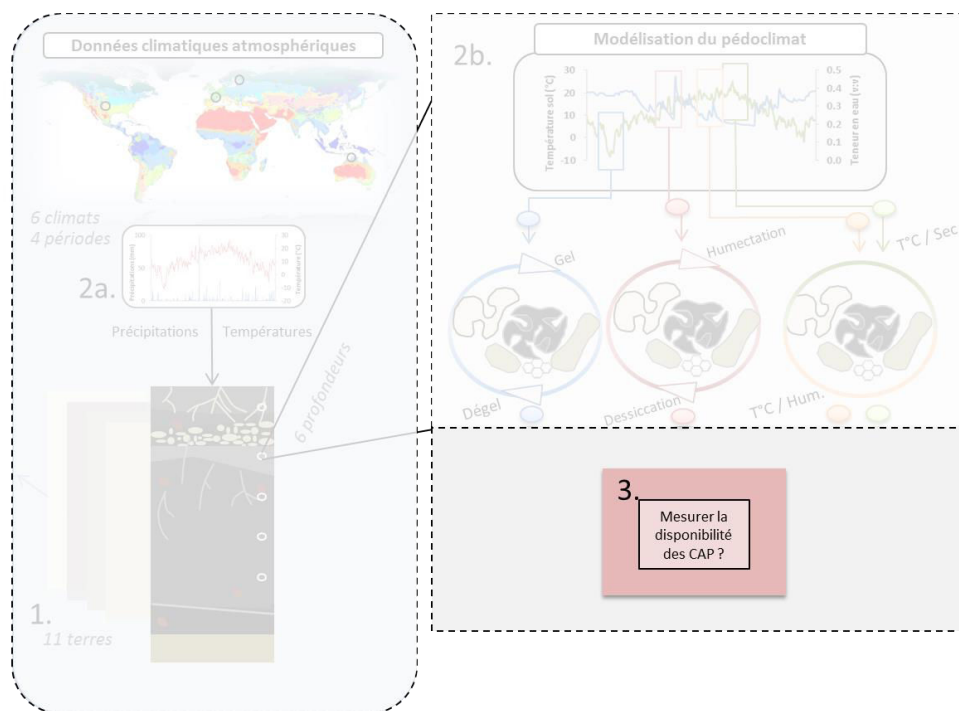


Figure IV-1 : Schéma conceptuel de la modélisation du statut de polluants organiques de Technosols sous influences climatiques contrastées : déterminer une mesure de disponibilité des CAP issus de terres historiquement contaminées

Ceci peut notamment être mis en évidence à l'aide de dispositifs de suivi *in situ* de terres contaminées laissées en atténuation naturelle pendant plusieurs années. Dans le cadre du GISFI, plusieurs de ces dispositifs expérimentaux ont été développés au cours de ces 20 dernières années ; en particulier par le Laboratoire Sols et Environnement et le Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux afin d'établir ce type de suivis (Ouvrard et al., 2013, 2011). Un premier dispositif de terrain consiste en une série de bacs lysimétriques contenant différentes terres contaminées qui sont le siège de différents traitements ou types de couvert végétal. Le second consiste en une série de parcelle lysimétriques mis en place à la station expérimentale du GISFI (Homécourt, Meurthe-et-Moselle) contenant également une terre contaminée de cokerie sous différents couverts végétaux. Les teneurs totales des HAP ont été mesurées au cours du temps, permettant ainsi d'observer la cinétique d'atténuation des contaminations.

1.1 Bacs lysimétriques (LSE)

1.1.1 Principe du dispositif

Un dispositif de bacs lysimétriques (voir **Annexes**) a été mis en place au cours des années 90 par le LSE. Quatre terres contaminées issues de différents sites industriels (*e.g.* cokeries, usines à gaz) ont été installées selon différentes modalités de couvert végétal ou de traitement des terres (voir descriptif des terres en Chapitre II - §2.2). Depuis, un suivi régulier des teneurs totales des 16 HAP a été effectué (Figure IV-2). Au cours de la Thèse, une mesure des teneurs totales des 16 HAP de l'ensemble des bacs a été effectuée en Juillet 2013. La méthode de mesure est cependant différente de celle présentée en Chapitre II car elle utilise une HPLC (*high pressure liquid chromatography*, voir protocole en **Annexes**).

1.1.2 Résultats

Les teneurs totales des 16 HAP décroissent rapidement au début de l'expérimentation de vieillissement (Figure IV-2) pour les quatre terres et pour toutes les modalités de couvert végétal ou de traitement. Suite à cette période, les teneurs totales restent généralement stables au cours du temps. La présence de couvert végétal, ainsi que le traitement (amendement - Figure IV-2a) n'induisent pas de différences significatives avec les modalités non plantées.

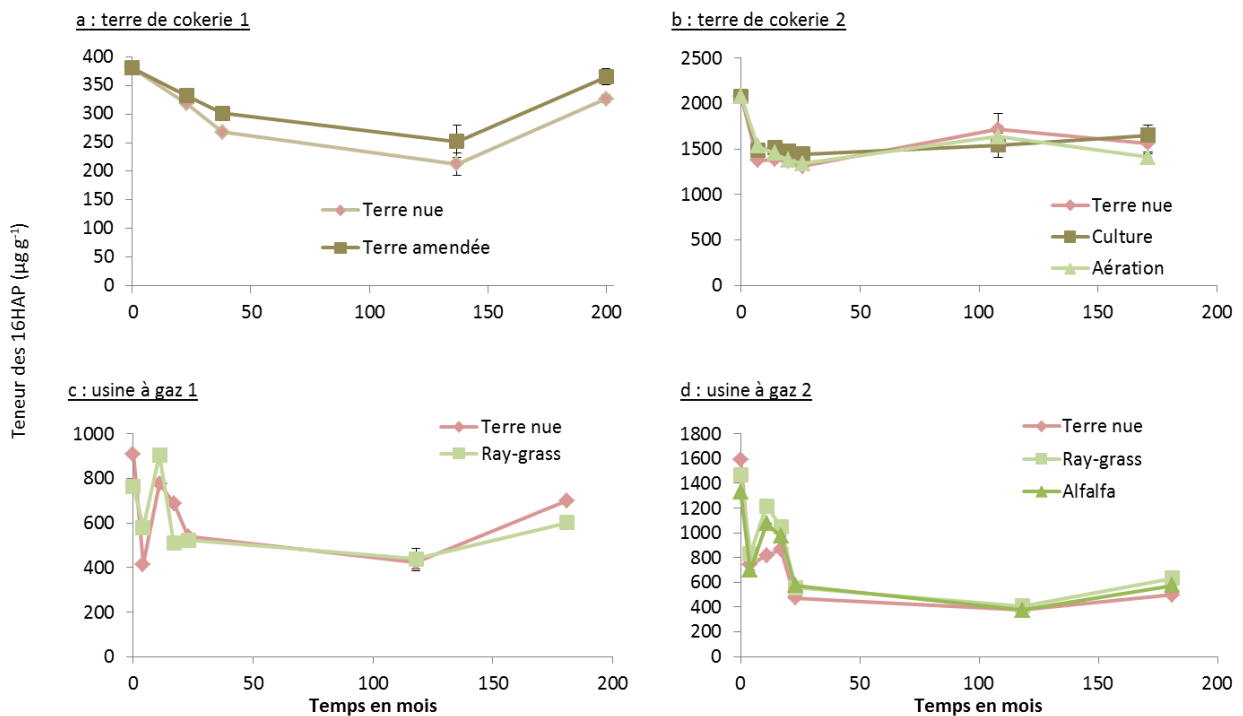


Figure IV-2 : Evolution des teneurs des 16 HAP des terres des bacs contenant : la terre de cokerie 1 (a), la terre de cokerie 2 (b), la terre d'usine à gaz 1 (c) et la terre d'usine à gaz 2 (d)

1.2 Parcelles lysimétriques (GISFI)

1.2.1 Principe du dispositif

Afin de comprendre l'effet de l'implantation d'un couvert végétal sur le devenir de contaminations organo-métalliques de sols de cokerie (Neuves-Maisons, Meurthe-et-Moselle) traités ou non, des parcelles de terres excavées contaminées ont été mises en place en 2005. Ces parcelles ont une surface de 6 m² pour une profondeur de 500 mm. Plusieurs modalités de couvert végétal ont été mises en place et les teneurs totales des 16 HAP ont été suivies au cours du temps (Biache, 2010)..



Figure IV-3 : Photographie des parcelles expérimentales après installation, d'après Biache, (2010)

1.2.2 Résultats

Sur l'ensemble des parcelles, les teneurs en HAP totales diminuent sensiblement entre le temps de mise en place des terres (T0) et le temps final (T7). En revanche, bien que de plus importantes variations semblent avoir lieu sous le couvert de *Noccea caerulescens* et la modalité végétation spontanée, certaines modalités (sol nu, sol planté avec *Medicago sativa*) ne présentent quasiment aucune évolution des teneurs totales en HAP. Enfin, les teneurs peuvent augmenter d'un temps à l'autre (ex : T4 à T5 pour la modalité MS) soulignant l'hétérogénéité du dispositif.

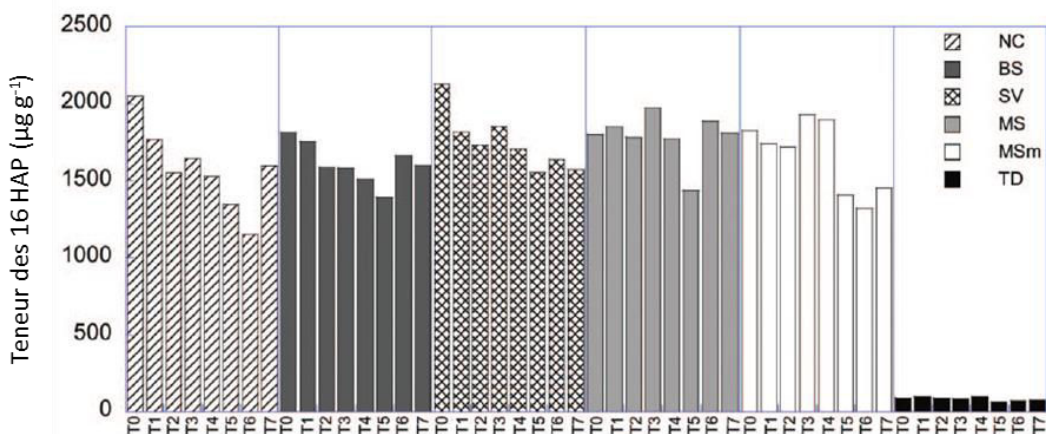


Figure IV-4 : Evolution des concentrations totales des 16 HAP (en $\mu\text{g g}^{-1}$) selon les différents traitements au cours du temps (NC : *Noccea caerulescens*, BC : sol nu, SV : végétation spontanée, MS : *Medicago sativa*, MSm : MS avec inoculation de mycorhizes, TD : terre BC thermo-désorbée - d'après (Ouvrard et al., 2011)

1.3 Discussion et conclusions sur le suivi des teneurs totales en polluants organiques

La stabilité des teneurs totales observée au cours du temps sur les deux dispositifs placés en conditions climatiques réelles souligne le caractère persistant des HAP dans les sols (W. Ling et al., 2010). Sur ces périodes de temps relativement courtes (environ 10 ans), les teneurs totales ne varient quasiment pas et les HAP semblent être réfractaires à l'ensemble des processus d'atténuation naturelle (comme la biodégradation, l'oxydation, la lixiviation ou la volatilisation). La relation existante entre l'évolution de ces concentrations totales des CAP et le climat (en tant que facteur d'évolution des sols) est difficile à mettre en évidence. De plus, très peu de travaux ont tenté de mettre en relation ces deux paramètres (Cheng et al., 2008).

De ce fait, il semble difficile de (i) pouvoir **prédire les évolutions au-delà de la période de la décennie** et (ii) **d'estimer la contribution du facteur climatique à ces évolutions**. De plus, les évolutions observées entre l'état initial et l'état final, bien qu'elles mettent en évidence de légères diminutions des teneurs des HAP, ne permettent pas de prédire les risques induits (écotoxicité) des terres au cours du temps. Des tests complémentaires ont en effet montré, de manière contradictoire, une absence de toxicité des terres pour la mésofaune (Bonnard et al., 2010) alors que la biomasse totale des plantes cultivées sur ces terres décroît au cours du temps, suggérant ici une forte toxicité ajoutée à une faible fertilité du sol (Ouvrard et al., 2011). Ces résultats montrent alors clairement que la **teneur totale des HAP ne permet pas d'évaluer la capacité des terres à être le support d'une biomasse végétale ou leur toxicité éventuelle envers la flore et la faune**.

Dans le Chapitre I, il a été montré que l'effet du climat sur la disponibilité des polluants organiques est largement renseigné dans la littérature. Cette disponibilité peut alors évoluer selon des modèles cinétiques et en conséquence de conditions de température et d'humidité données. La teneur « **disponible** » d'une molécule s'avère être bien plus **représentative de la réactivité** dans des conditions environnementales données que sa teneur totale qui reste souvent stable au cours du temps. Ainsi, il est essentiel de disposer de méthodes de mesure permettant de mettre en évidence la réactivité des CAP lorsqu'ils sont soumis à différentes conditions climatiques faisant évoluer leur statut au cours du temps. Les méthodes de mesure de disponibilité des HAP sont toutefois nombreuses (Harmsen, 2007) et doivent donc faire l'objet d'une validation préalable en laboratoire.

2 Méthode de mesure de la disponibilité des polluants organiques

2.1 Principe

La disponibilité des HAP peut se mesurer à l'aide de plusieurs méthodes (*e.g.* extractions douces par solvants, extraction sur résine solide, bio-essais) (Harmsen, 2007). **L'extraction douce par solvant est une méthode rapide à mettre en œuvre et semble compatible avec nos choix expérimentaux incluant une large variété de sols.** La sélection d'un ou de solvants organiques sensibles aux variations de disponibilité est donc indispensable. Deux terres fortement contaminées et dont les disponibilités des HAP sont connues pour être très contrastées (Biache et al., 2014) ont été soumises à différents protocoles de mesure de disponibilité afin de sélectionner la méthode la plus adaptée sur la base de critères de rapidité de mise en œuvre et de sensibilité.

Plusieurs méthodes seront alors testées : (i) une **mesure directe** du taux de HAP disponibles en évaluant 4 solvants organiques : l'éthanol, le butanol, l'acétone et le dichlorométhane (à température ambiante) comme suggéré par (Kelsey et al., 1996) ; (ii) une **mesure indirecte** du taux de HAP disponibles par le biais de la mesure de la teneur en CAP avant et après oxydation au peroxyde d'hydrogène comme proposé par (Usman et al., 2012a). Enfin, (iii) une **extraction par une solution saline** (eau + CaCl₂) sera également testée afin d'évaluer l'évolution de la teneur en carbone organique dissous (COD) suivant l'évolution de la disponibilité des contaminants organiques. Le COD est alors considéré comme un indicateur indirect de la disponibilité des HAP.

Une fois ces premiers tests réalisés sur deux terres présentant des disponibilités en HAP contrastées, nous avons souhaité **modifier artificiellement ces disponibilités** en les augmentant. L'objectif est de pouvoir comparer des terres de compositions organique et minérale identiques, mais présentant des disponibilités en HAP contrastées pour tester la sensibilité des différentes méthodes d'extraction sélectionnées.

2.2 Matériels et méthodes

2.2.1 Les terres

Les deux terres utilisées pour ce développement de méthode sont issues (i) de la cokerie de Neuves-Maisons² (CNM - caractérisée par une faible disponibilité des polluants organiques) et (ii) de l'usine à gaz de Rennes (UGR - caractérisée par une forte disponibilité des polluants organiques) – (Biache et al., 2015; Hanser et al., 2014; Ouvrard et al., 2011). Les terres CNM et UGR ont des **teneurs en 16 HAP totales similaires** (Tableau IV-1), en revanche la teneur en carbone organique total est deux fois plus élevée dans la terre CNM. Le taux d'extrait organique total de chacune des terres a été isolé par plusieurs extractions successives au Soxhlet (Hanser, 2015) et sont très voisines.

² Ce lot est différent de celui de la terre Ck1 (bien que provenant de la même cokerie) présentée en Chapitre II

Tableau IV-1 : Descriptif des terres utilisées (COT : carbone organique total (%); MOE : matière organique extractible (mg g⁻¹); 16 HAP : somme des teneurs des 16 HAP)

Terre	Acronyme	COT (%)	16HAP (µg g ⁻¹)	MOE totale (mg g ⁻¹)
Cokerie Neuves-Maisons	CNM	6,5	1 100	14,4
Usine à Gaz Rennes	UGR	3,3	1 200	16,1

2.2.2 Procédure de modification de disponibilité des polluants organiques

Afin d'estimer la sensibilité des méthodes de mesure de disponibilité des HAP, une procédure de modification de la disponibilité des HAP a été mise en œuvre. Elle consiste à extraire la totalité de la pollution organique (incluant les HAP) du sol par extraction au chloroforme, puis à les réintroduire dans la matrice d'origine tout en évaporant le solvant (Cébron et al., 2013). Ceci permet de rompre les liens entre la matrice minérale et/ou organique du sol et favorise ainsi une augmentation de la disponibilité, comme dans le cas d'une contamination fraîche (suppression de l'effet « aging ») (Figure IV-5). Dans la suite de la Thèse, cette procédure sera définie par « **disponibilité augmentée** » (**DA**) et les modifications qu'elle induit sur la disponibilité des HAP seront suivies. L'ensemble des protocoles de mesure de disponibilité sont appliqués sur les points **1.** et **2.** présentés dans la Figure IV-5.

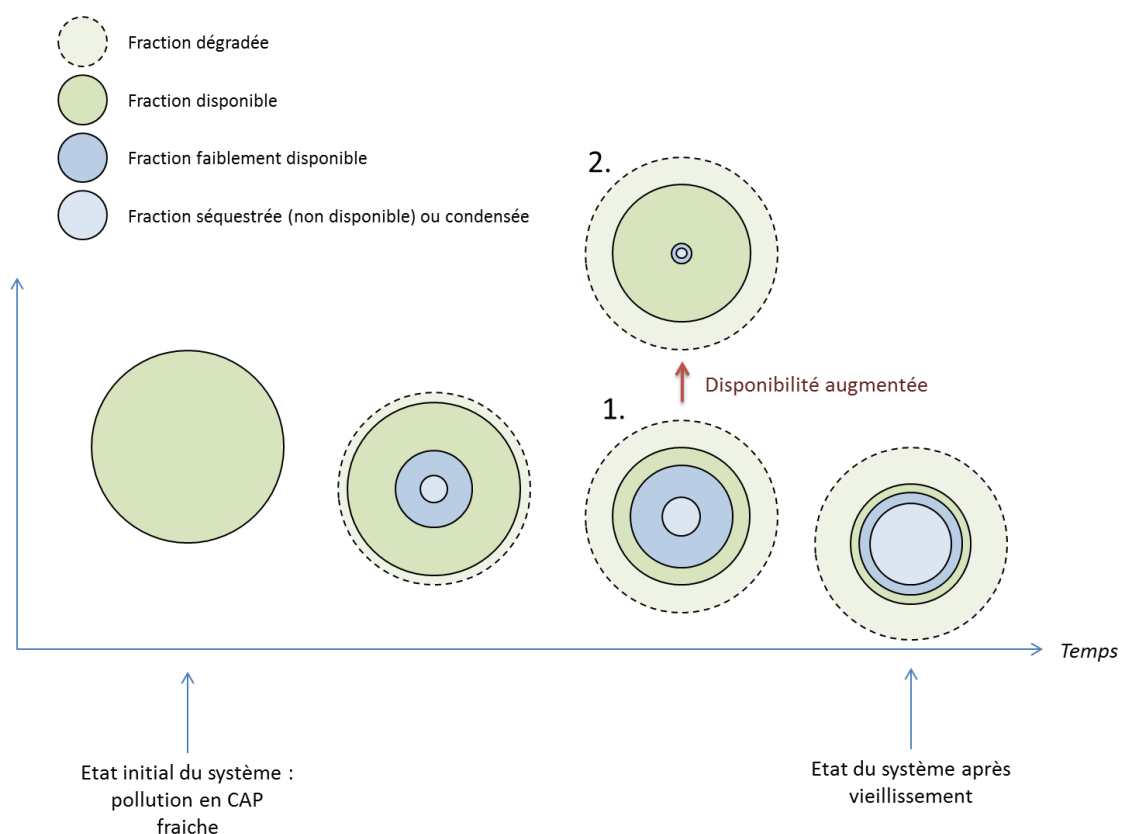


Figure IV-5 : Schématisation de l'évolution du statut des CAP au cours du temps dans un sol naturel et dans Technosol industriel – version modifiée de la Figure I-12 incluant le concept de modification artificielle de la disponibilité des CAP

La DA est obtenue en plaçant 20 g de terre contaminée préalablement lyophilisée, broyée et tamisée à 500 µm (pour s'assurer de la bonne homogénéité de l'échantillon) dans un ballon en verre de 250 mL (Figure IV-6). Deux cents millilitres de chloroforme (CHCl₃) sont introduits et le mélange est mis sous agitation magnétique et sous chauffage à reflux (60 °C) pendant 1 h. Le mélange est ensuite placé sous flux d'azote pour faire évaporer le solvant. La terre séchée est alors récupérée pour pouvoir mener les extractions telles que décrites dans les deux paragraphes précédents.

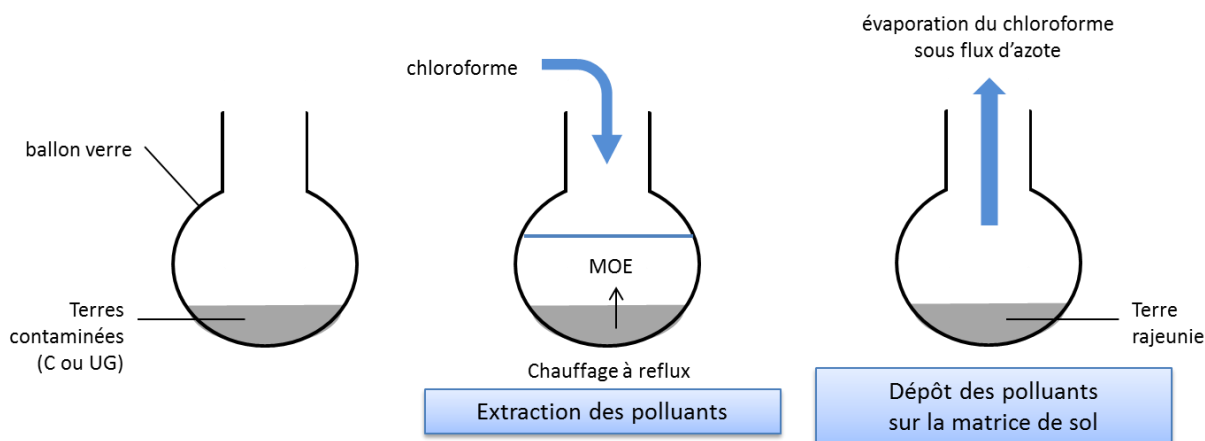


Figure IV-6 : Procédure d'augmentation de la disponibilité (DA) des CAP des terres contaminées

2.2.3 Méthodes de mesure de disponibilité

2.2.3.1 Extraction douce au solvant

Pour déterminer l'extractibilité des HAP, 5 g de terre lyophilisée, broyée et tamisée à 500 µm sont disposés dans un flacon en verre de 40 mL. Ensuite, 25 ml de solvant sont injectés et le mélange est mis sous agitation rotative pendant 24h et à 5 rpm. Les solvants choisis sont l'éthanol, le butanol, l'acétone (VWR®) comme proposé par Kelsey et al. (1996) et le dichlorométhane (CarloErba Reagents®) (description des propriétés des solvants en **Annexes** : Tableau XI-10). La masse de matière organique extraite (MOE) est ensuite mesurée (voir protocole en Chapitre II). Cet extrait est un premier indicateur de la disponibilité des composés organiques (incluant les HAP). Trois réplicats sont effectués pour chaque modalité. Dans le cas du dichlorométhane, le suffixe « -Tamb » sera ajouté pour différencier avec l'extraction à l'ASE (qui emploie elle aussi du dichlorométhane).

2.2.3.2 Mesure du carbone organique dissous

Cette méthode a été choisie dans le but d'obtenir des réponses sensibles et rapides entre les différentes phases d'évolution des terres au cours du vieillissement. Elle permet également d'effectuer des mesures sur un très large nombre d'échantillons. De plus, l'eau est le vecteur naturel des composés organiques dans l'environnement, ainsi elle représente un milieu représentatif naturel de mobilité des polluants organiques. Pour ceci, un échantillon de 5g de terre est déposé dans un flacon de 40mL. Ensuite, 25 ml de solution de 1 mM de CaCl₂ y est versé puis le tube est fermé à l'aide d'un bouchon à vis muni d'une membrane en PTFE. Le dispositif est ensuite placé en agitation à retournement à 2,5 rpm pendant 24h. A

l'issue de cette agitation, les flacons sont laissés à décanter pendant 2h. Dix millilitres de surnageant sont ensuite prélevés et filtrés à l'aide d'une seringue en verre équipée d'un filtre en nylon de 0,45 μm et déposés dans un flacon en verre de 22mL. Le COD de cet extrait est ensuite analysé à l'aide d'un appareil Shimadzu TOC-C_{VSN} Total Organic Carbon Analyser. Il mesure tout d'abord le carbone dissous d'un échantillon par oxydation (mise en solution du carbone organique) et acidification (mise en solution du carbone inorganique). Ensuite, une seconde mesure du carbone inorganique est effectuée. La différence entre le carbone total et le carbone inorganique définit le COD. La concentration en COD est exprimée en mg.L^{-1} puis convertie en $\mu\text{g g de sol sec}^{-1}$.

2.2.3.3 Oxydation

L'oxydation au peroxyde d'hydrogène s'opère en insérant 5 g de terre lyophilisée, broyé et tamisée à 500 μm dans des flacons en verre de 40 ml. Puis, 7 ml d'eau distillée sont ajoutés dans chaque flacon et le mélange est mis sous agitation magnétique afin de mettre en suspension le solide. Dix millilitres d' H_2O_2 à 30% sont progressivement injectés dans chaque flacon, le mélange est agité pendant 12h. Après oxydation, l'eau est éliminée par lyophilisation, et 25 ml de dichlorométhane sont injectés dans le flacon. Le mélange est mis en agitation rotative pendant 24 h. Le reste de la procédure de mesure de la teneur en extrait organique est identique à celle décrite dans le paragraphe 2.2.3.1.

2.3 Résultats

2.3.1 Evolution des teneurs en matières organiques extractibles (MOE)

Le Tableau IV-2 révèle que les taux d'extraits organiques obtenus par les différentes méthodes d'extraction au solvant s'échelonnent entre 6 et 14 mg g^{-1} de terre sèche.

Tableau IV-2 : Teneurs en matières organiques extractibles (mg g^{-1}) et en 16 HAP totaux ($\mu\text{g g}^{-1}$) des extraits organiques des deux terres brutes (CNM : cokerie et UGR : usine à gaz) et avec disponibilité augmentée (CNM_{DA} et UGR_{DA})

	Valeur	CNM	CNM _{DA}	UGR	UGR _{DA}
Ethanol	MOE	6,82 ± 0,08	9,00 ± 0,01	11,23 ± 0,34	11,57 ± 0,14
	ΣHAP	774,8	1100,3	1070,5	1273,9
Butanol	MOE	6,76 ± 0,20	7,04 ± 0,03	10,87 ± 0,73	10,50 ± 0,43
	ΣHAP	689,1	759,7	865,4	902,1
Acétone	MOE	9,73 ± 0,12	13,93 ± 0,02	13,47 ± 0,14	12,94 ± 0,04
	ΣHAP	987,2	1349,1	932,1	1267,8
DCM (Tamb)	MOE	12,64 ± 0,61	10,31 ± 0,18	12,36 ± 0,43	7,77 ± 0,01
	ΣHAP	902,1	1304,4	1325,0	1435,5
Oxydation + DCM (Tamb)	MOE	10,22 ± 0,08	6,23 ± 0,04	5,72 ± 0,03	4,64 ± 1,74
	ΣHAP	818,4	694,6	198,5	194,7

Les extraits organiques issus de la terre d'usine à gaz sont systématiquement supérieurs à ceux de la cokerie (hormis pour l'extraction à l'acétone), confirmant son caractère plus disponible. De manière

générale, les variations de MOE et de teneurs en 16-HAP montrent une corrélation significative (Figure XI-13 en **Annexes**).

2.3.2 Ratio : teneurs extractibles sur teneurs totales

Les valeurs du rapport « taux d'extrait organique (Tableau IV-2) obtenus pour les différents solvant utilisés (butanol, acétone et dichlorométhane-Tamb) » sur « taux d'extrait organique total des deux terres brutes (Tableau IV-1) dosé par extraction au DCM à chaud (ASE) » confirment (Figure IV-7) le caractère disponible des HAP de la terre d'UGR. En effet, plus ce rapport est élevé, plus le taux de matière organique extrait par le solvant est proche du taux de matière organique total extractible. Ces rapports sont plus contrastés dans le cas d'une extraction au butanol et à l'éthanol qu'à l'acétone et au DCM à température ambiante.

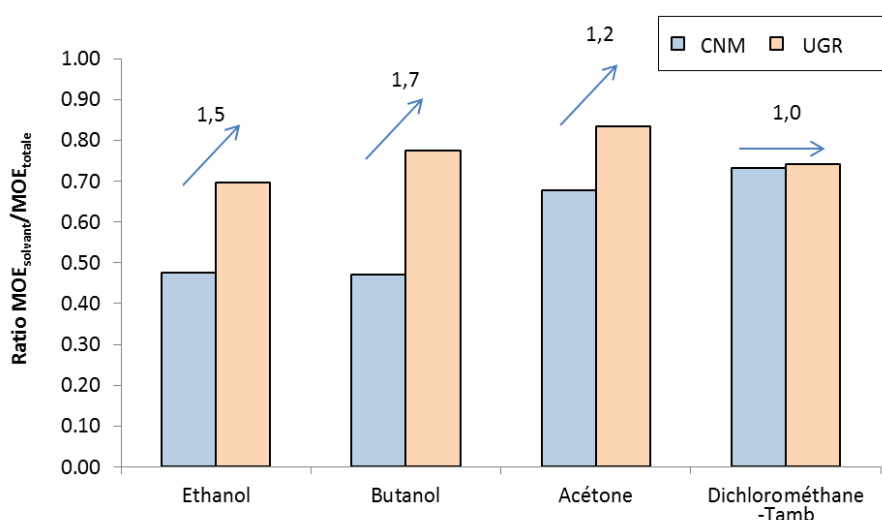


Figure IV-7 : Ratio entre la matière organique extractible (MOE) au solvant et la MOE totale (obtenue par extraction à l'ASE) des terres brutes

Pour chaque solvant, le rapport entre les taux normalisés (UGR / CNM) est indiqué au sommet de chaque colonne. Ces rapports permettent de souligner la sensibilité du solvant utilisé, par exemple : l'éthanol extrait 1,5 fois plus de matière organique de la terre d'Usine à Gaz que de la terre de Cokerie. Le butanol extrait 1,7 fois plus de matière organique pour la terre d'Usine à Gaz dont la pollution est plus disponible (Biache et al., 2015).

2.3.3 Effet de la disponibilité augmentée sur la MOE et les 16-HAP

Après augmentation de la disponibilité des terres, des effets contrastés sont observés selon la méthode d'extraction utilisée (Tableau IV-2). Par exemple, une nette augmentation des MOE et des HAP disponibles est observée après DA pour les deux terres lors de l'extraction à l'éthanol (+42% et +19% pour les terres CNM et UGR respectivement) et à l'acétone (environ +35% pour les deux terres). Le taux de CAP extraits au dichlorométhane augmente fortement après application de la procédure de DA. En revanche peu d'effets sont observés après extraction au butanol.

2.3.4 Méthode de mesure indirecte : oxydation des terres

Avant oxydation, la terre UGR présente une teneur en 16 HAP totaux de $1325 \mu\text{g g}^{-1}$. Cette teneur diminue jusqu'à $195 \mu\text{g g}^{-1}$ lorsque le sol brut est oxydé et à $194 \mu\text{g g}^{-1}$ lorsque la disponibilité est augmentée (DA) puis oxydé. Pour la terre de cokerie, la teneur initiale extraite au dichlorométhane à température ambiante est de $902 \mu\text{g g}^{-1}$ et cette teneur diminue jusqu'à $818 \mu\text{g g}^{-1}$ lorsque cette terre est oxydée puis extraite au dichlorométhane. Lorsque cette subit une DA, cette teneur diminue plus fortement pour atteindre $694 \mu\text{g g}^{-1}$.

2.3.5 Extraction à l'eau saline

Les résultats issus de l'extraction à l'eau + CaCl_2 reflètent une nouvelle fois la plus forte disponibilité des produits organiques de la terre d'usine à gaz (UGR) par rapport à la terre de cokerie (CNM). Dans la terre d'usine à gaz, la teneur en COD est 1,5 fois supérieure à celle de la terre de cokerie pour une teneur en extrait organique similaire (Tableau IV-3) et une teneur en carbone organique totale deux fois plus faible. Ainsi, la normalisation de la concentration en COD à la teneur en COT du sol indique que l'extraction « eau + CaCl_2 » extrait 0,37 % du carbone organique de la terre de cokerie et 1,07 % du carbone organiques de la terre d'usine à gaz.

Tableau IV-3 : Evolution des teneurs en carbon organique dissous des terres CNM et UGR avant et après application de la disponibilité augmentée et pourcentage relatif au carbone organique total

Terre	DOC (mg g^{-1})	Normalisation (COD/COT total) (%)
CNM	0,111	0,21
CNM _{DA}	0,410	0,68
UGR	0,165	0,55
UGR _{DA}	0,158	0,53

2.3.6 Distribution des HAP

2.3.6.1 Extraction douce au solvant sur terres brutes

La distribution moléculaire des 16 HAP montre des similarités entre les différentes extractions effectuées aux solvants organiques sur les terres brutes. Pour chaque composé, les variations de teneurs semblent similaires quel que soit le solvant utilisé (Figure IV-8). Dans la terre CNM, on observe une répartition similaire pour l'ensemble des HAP quel que soit leur poids moléculaire (Figure IV-8a). Pour la terre d'usine à gaz, de la même façon que pour la terre CNM, les répartitions et les ratios entre chaque composé extrait au solvant sont similaires (Figure IV-8b).

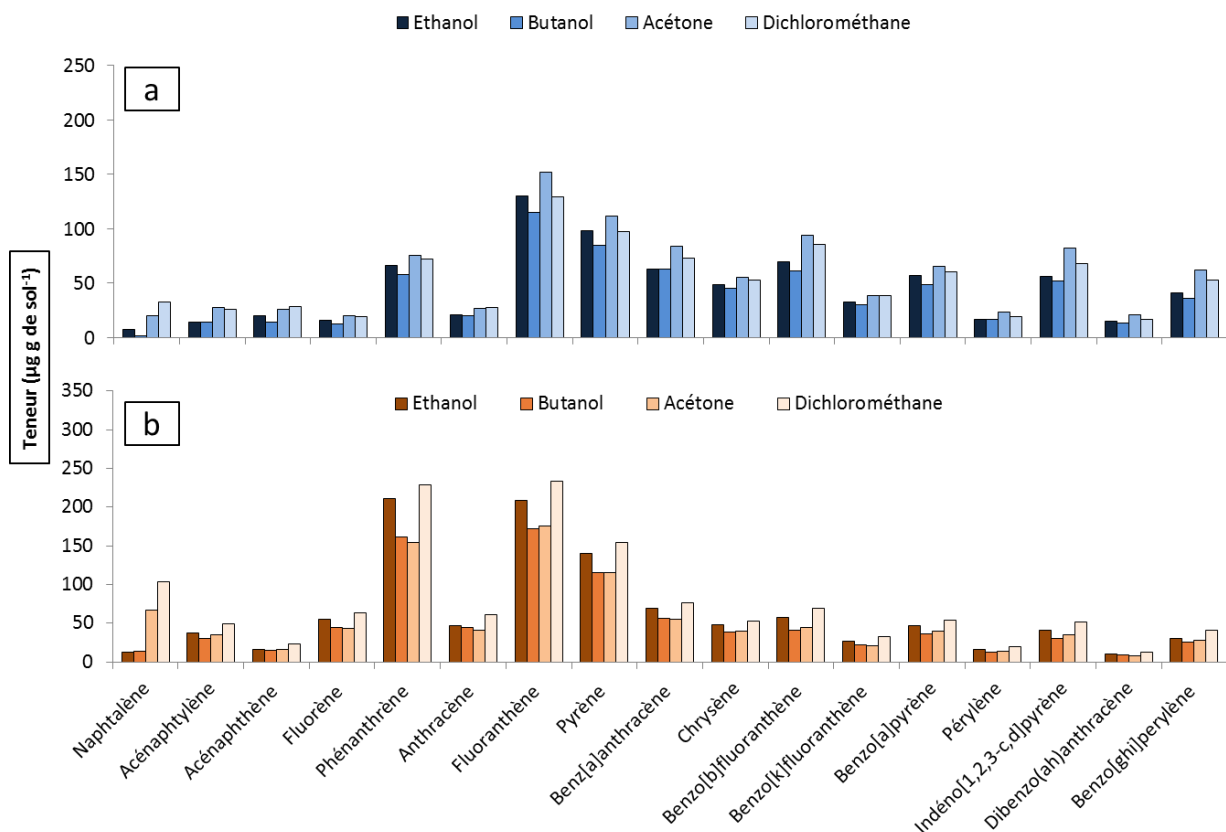


Figure IV-8 : Distribution des teneurs des 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques ainsi du pérylène ($\mu\text{g g}^{-1}$) dans les extraits issus de la terre de cokerie brute (CNM) (a) et de la terre d'usine à gaz brute (UGR) (b) après extractions à l'éthanol, au butanol, à l'acétone et au dichlorométhane

2.3.6.2 Extraction douce au solvant sur les terres après disponibilité augmentée

Ces observations ne sont cependant plus constatées après modification de la disponibilité (DA) des deux terres (Figure IV-9). Pour la **terre CNM_{DA}**, une augmentation de la teneur en composés légers de 3 cycles (et dans une moindre mesure les HAP de 4 cycles benzéniques) est observée dans la fraction isolée par extraction à l'éthanol et à l'acétone et par rapport à la teneur totale (Figure IV-9a). En revanche, pour les HAP plus lourds (avec un nombre de cycles benzéniques supérieur ou égal à 4), les teneurs semblent proches de celles mesurées dans la terre CNM (Figure IV-8a).

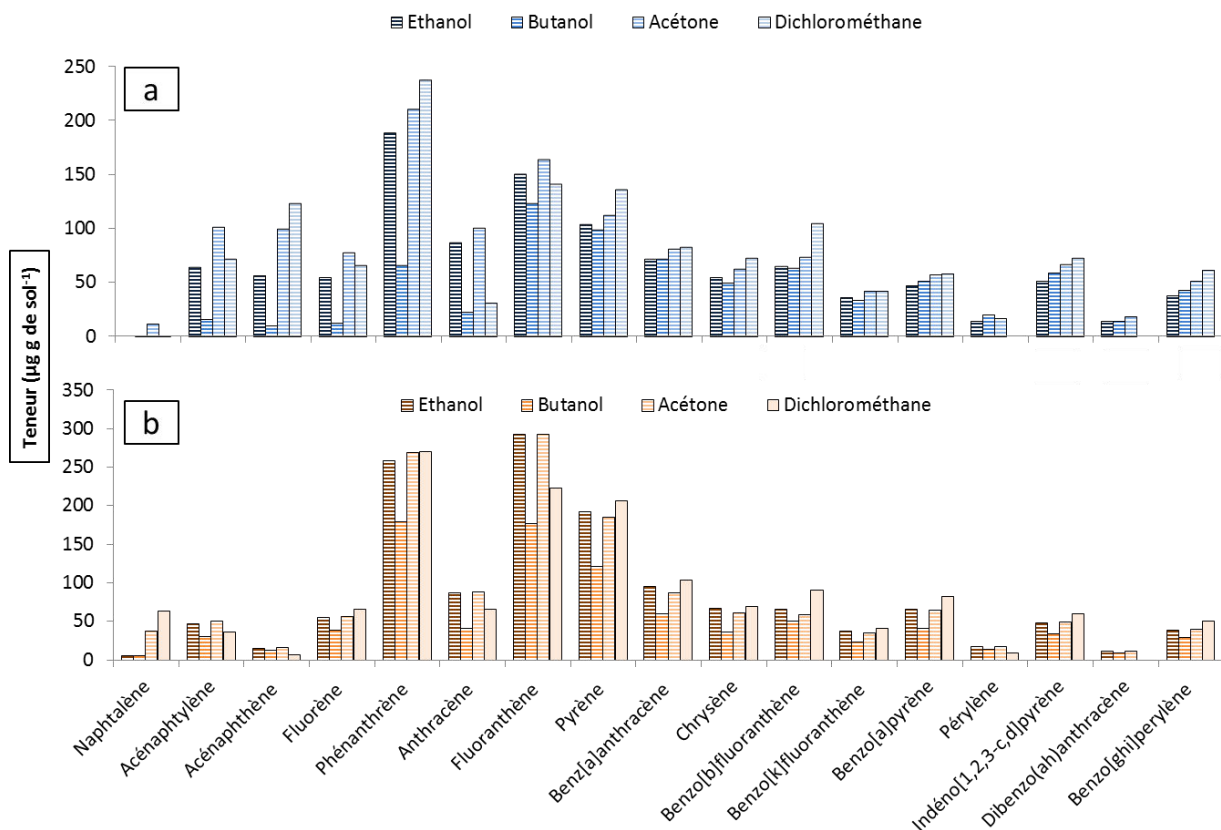


Figure IV-9 : Distribution des teneurs des 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques et en pérylène ($\mu\text{g g}^{-1}$) dans les extraits issus de la terre de cokerie « disponibilité augmentée » CNM-DA (a) et de la terre d'usine à gaz « disponibilité augmentée » UGR-DA (b) après extraction à l'éthanol, au butanol, à l'acétone et au dichlorométhane

Au sein de la **terre UGR_{DA}**, les mêmes augmentations sont observées pour les HAP de 3 cycles benzéniques (Figure IV-9b). De plus, les teneurs en HAP de 4 cycles benzéniques (particulièrement le fluoranthène et le pyrène) augmentent nettement après extraction à l'éthanol et à l'acétone. Peu de différences sont observées pour les teneurs HAP de haut poids moléculaire comparée à la terre brute. De la même façon que pour la terre CNM_{DA}, les concentrations de ces composés lourds observées dans l'extrait au butanol ne varient pas par rapport à la terre CNM. Les HAP de faible poids moléculaire sont donc plus sensibles à l'application de la procédure de rajeunissement et lorsqu'ils sont extraits à l'éthanol ou à l'acétone.

2.3.6.3 Cas des terres oxydées (brutes et avec DA)

Après oxydation de la terre de cokerie, un abattement sensiblement plus fort des composés à faible et moyen poids moléculaires (du naphthalène au benzo[a]anthracène) est observé entre la terre brute et la terre avec DA. Cet abattement est d'environ 20%, pour ces composés légers. Pour les composés les plus lourds, il est d'environ 10%. Pour la terre d'usine à gaz, les teneurs totales des 17 HAP ne présentent que très peu de différences entre les états bruts et DA (Tableau IV-2). La répartition des teneurs de chacun des 17 HAP montre également peu de différences entre les deux traitements (Figure IV-10b). De plus, l'oxydation ne semble pas privilégier de composé quel que soit son poids moléculaire car ces abattements sont observables pour l'ensemble des 17 HAP.

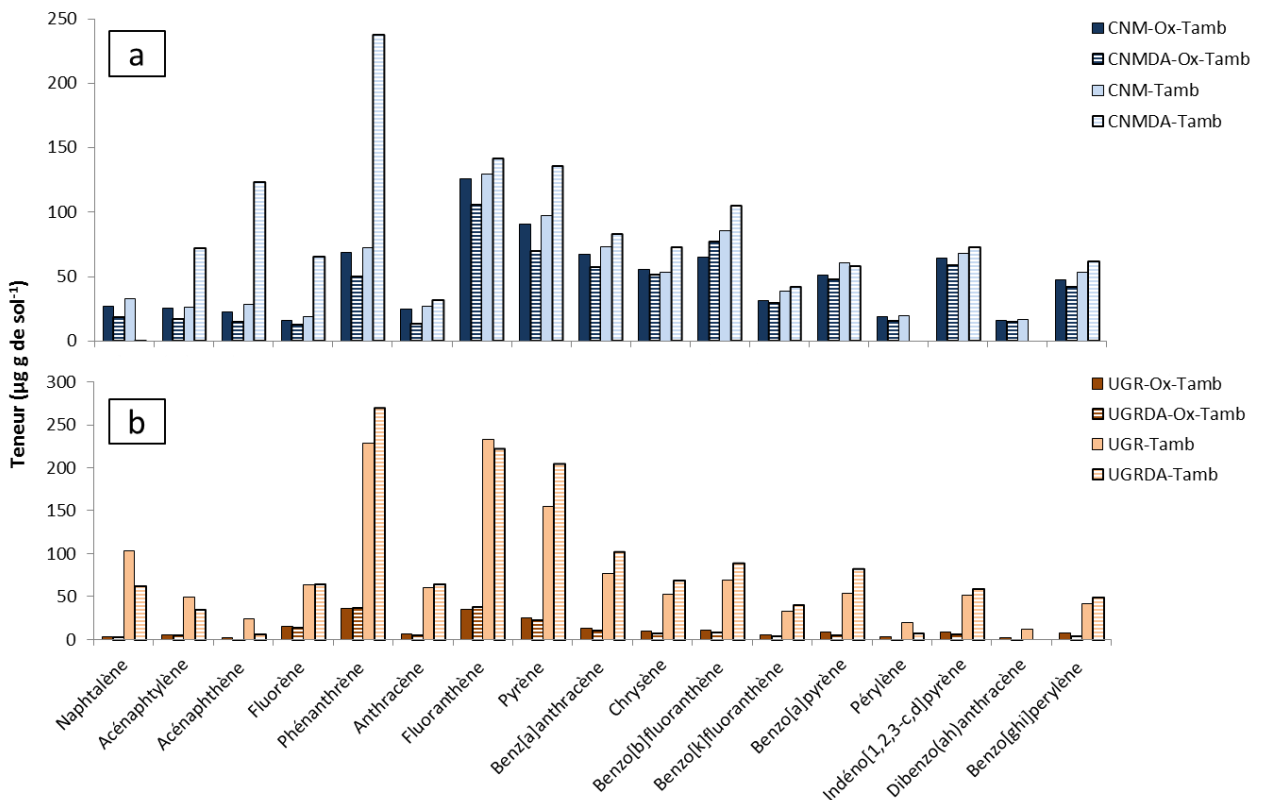


Figure IV-10 : Répartition des teneurs en 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques disponibles et en pérylène ($\mu\text{g g}^{-1}$) de la terre de cokerie de Neuves-Maisons (CNM) (a) et de la terre d'usine à gaz de Rennes (UGR) (b) selon les modalités brutes et avec disponibilité augmentée (DA), et avec ou sans oxydation (Ox-Tamb et Tamb)

2.4 Discussion

Les différentes méthodes de mesure de la disponibilité des polluants organiques employées dans ce travail de sélection sont fréquemment utilisées et/ou proposées dans la littérature pour mesurer la disponibilité des CAP. Les teneurs en phénanthrène extraites au butanol et à l'éthanol dans un sol fraîchement contaminé sont ainsi des marqueurs des teneurs prélevées par des vers de terre et des bactéries en contact avec ce sol (Kelsey et al., 1996). Les méthodes d'oxydation font également partie des méthodes proposées pour évaluer la disponibilité des HAP (Cuypers et al., 2001, 2000) dans des sols contaminés.

Même si les deux terres utilisées dans le cadre de ce travail présentent des concentrations totales en HAP semblables, elles ne présentent pas des disponibilités en HAP comparables. La terre de cokerie de Neuves-Maisons est connue pour avoir des teneurs en HAP disponibles très faibles (Ouvrard et al., 2011) comparée à la terre d'usine à gaz de Rennes (Biache et al., 2015). Sur les terres brutes, cette différence est clairement observée par l'ensemble des méthodes de mesure (hormis pour l'extraction à l'acétone). Ces méthodes sont donc **sensibles à l'état initial de la disponibilité des 16 HAP** de ces deux terres sans pour autant entraînant privilégier l'extraction d'un des HAP vis-à-vis d'un autre.

L'application de la procédure de **modification de disponibilité induit effectivement une augmentation de la disponibilité des HAP**, particulièrement sur la terre CNM. Ceci a été mis en évidence par (i) une augmentation des teneurs en HAP mesurées dans les extraits à l'éthanol, à l'acétone, et au dichlorométhane, (ii) une augmentation du COD et (iii) une diminution des HAP contenus dans l'extrait organique après oxydation des terres.

La procédure de DA **simule l'effet d'une pollution fraîche et produit donc un effet contraire à celui du vieillissement (*aging*)**. Les molécules de faibles poids moléculaires sont clairement plus impactées par cette procédure. Ces molécules sont en effet plus mobiles au sein des microporosités des particules de sol. Les molécules plus lourdes, sont plus réfractaires et d'avantages résistantes à l'extraction lors de la procédure de DA. L'augmentation de la disponibilité des 16 HAP peut s'expliquer par une redistribution des composés plus légers à la surface des particules du sol survenant après évaporation du chloroforme contenant les molécules extraites. Ceci a été mis en évidence par plusieurs travaux utilisant ces mêmes terres (Cébron et al., 2013; Usman et al., 2012a, 2012b). L'abattement des teneurs en HAP observé ici après oxydation de la terre de cokerie suggère les mêmes résultats, une grande partie des HAP devenant ainsi « **chemodisponibles** » particulièrement pour la terre de cokerie.

3 Conclusions

Les protocoles d'extraction des polluants organiques testés montrent une sensibilité idéale entre les variations de disponibilité des HAP de **terres historique vieilles** et des **terres dont la disponibilité des HAP a été artificiellement modifiée pour simuler une pollution « fraîche »**. Les différentes méthodes de mesure de disponibilité des HAP, largement proposées dans la littérature, sont alors suffisamment sensibles pour souligner les variations de disponibilité de HAP de terres industrielles.

Parmi ces méthodes, la **mesure de COD semble être une option simple, sensible, rapide à mettre en œuvre et ne nécessite pas de manipulation de solvants organiques**. Dans l'ensemble de ce travail, le **carbone organique dissous (COD)** sera utilisé comme indicateur indirect (i) de **réactivité de la matière organique anthropique** et (ii) **d'évolution de la disponibilité des polluants organiques tels que les CAP**.

Néanmoins, une méthode de quantification de la variation des CAP disponibles semble toutefois nécessaire. Le choix se porte alors sur une extraction au **dichlorométhane à température ambiante**. Dans ce cas, bien que la manipulation de solvant soit inévitable, l'extrait organique des terres contenu dans le dichlorométhane peut néanmoins être directement quantifié en GC-MS (ce qui n'est pas possible avec d'autres solvants qui doivent être préalablement évaporés, pouvant induire des pertes de composés organiques à doser par volatilisation). La MOE et les teneurs en CAP sont mesurées de la même façon que décrit en §3.3.2.3.

Cette mesure déduite de l'extraction au DCM à température ambiante n'a pas la prétention de déterminer une mesure « vraie » de disponibilité (comme des mesures sur résine Tenax ou par incubation). Elle permet cependant, dans le cadre des expériences de vieillissement, de pouvoir identifier et quantifier de façon relative une variation de la disponibilité des polluants organiques.

La disponibilité des CAP est donc un paramètre dynamique au cours du temps dont les variations peuvent être mesurées via par extractions douces au solvant ou à l'eau. La conséquence d'un forçage climatique appliqué en laboratoire (et calqué sur les simulations présentées en Chapitre III) sur la disponibilité permettra ainsi de mieux estimer le devenir à long terme des contaminations sous influence climatique.

Chapitre V : Effet des opérations climatiques unitaires sur l'état de sols - facteur climatique - agents eau et température

1 Principe général

Lorsqu'elle est influencée par des fluctuations climatiques journalières, la disponibilité des polluants organiques peut évoluer au cours du temps dans le sol (Børresen et al., 2007; Utomo and Dexter, 1982; Wang et al., 2012). En revanche, tel que décrit dans le **Chapitre I**, les milieux utilisés pour ces études correspondent le plus généralement à des sols (le plus souvent naturels ou agricoles) artificiellement enrichis par un ou plusieurs polluants organiques modèles et ne sont absolument pas représentatifs des sols rencontrés dans les friches industrielles.

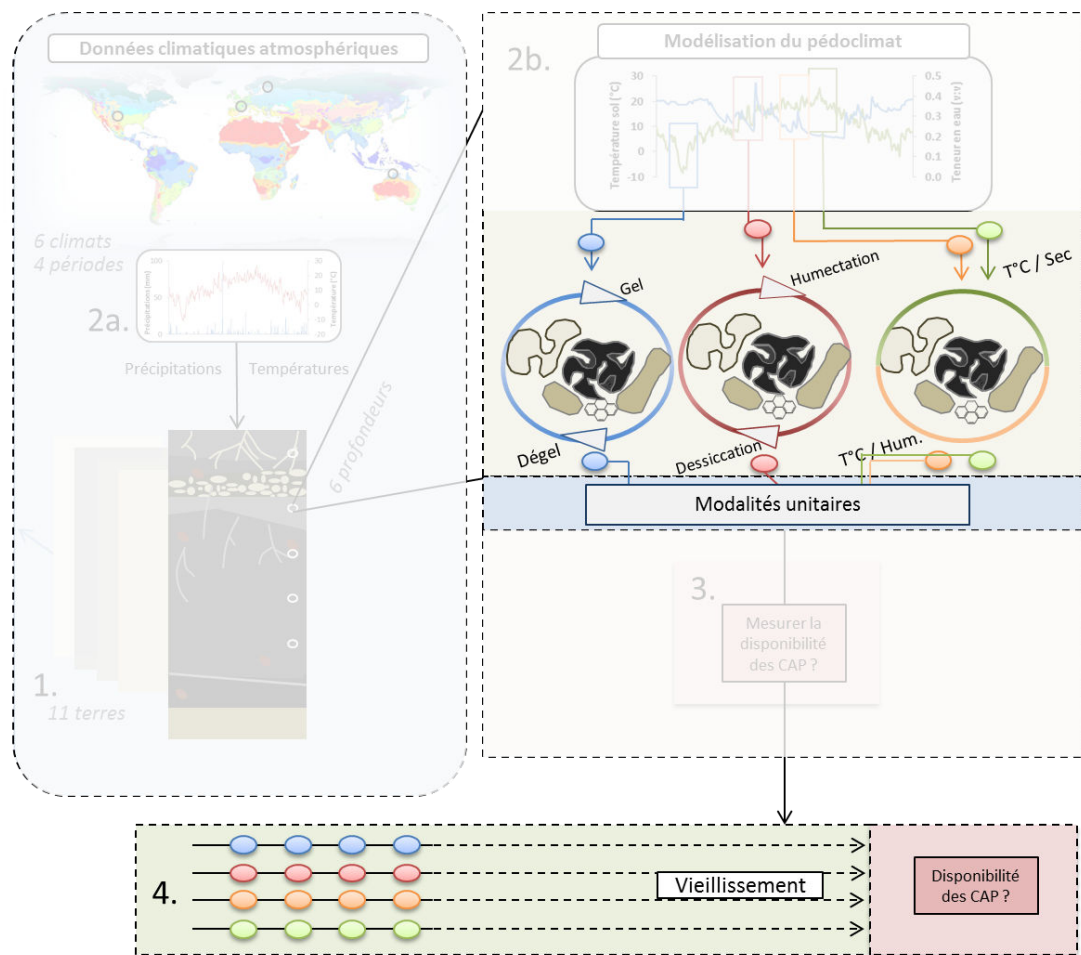


Figure V-1 : Schéma conceptuel de la modélisation du statut de polluants organiques de Technosols sous influences climatiques contrastées : effet de modalités de forçages climatiques unitaires sur le statut des CAP

Il a aussi été vu que les études impliquant des modalités climatiques dans le but de faire vieillir des sols contaminés justifient très rarement les choix sélectionnés (e.g. nombre de cycle, intensité) sans s'appuyer sur des alternances réelles mesurées sur le terrain ou déduites par modélisation (Fierer and Schimel,

2002; Koponen et al., 2006; Li et al., 2015; Zhao et al., 2013a). Dans le **Chapitre III**, nous avons développé un outil numérique afin de prédire de façon cohérente la fréquence des modalités pédoclimatiques dans un profil de sol simplifié. Grâce à cela, il est possible de déterminer le nombre de cycles gel/dégel, d'humectation/dessiccation et nombre de journées à température élevée en fonction du type de climat, de la profondeur du sol et des propriétés hydrauliques du sol et sur une période de temps précise. Ces prévisions sont utilisées dans ce Chapitre afin de réaliser des expérimentations de vieillissement en s'approchant au plus près d'un pédoclimat hérité d'un climat tempéré (Nancy) (4. - Figure V-1). Ce travail vise donc à répondre aux questions suivantes :

Quelle est l'influence de différentes modalités climatiques unitaires sur le statut des polluants organiques et des CAP de Technosols industriels ?

Quelles propriétés de ces sols, et quels processus contrôlent la disponibilité de ces polluants dans ces conditions ?

Le suivi de paramètres physico-chimiques des 11 terres (**mesure du COD**, extraction des sols au **dichlorométhane à froid et dosage des CAP** - voir **Chapitre IV**) et des solutions aqueuses par **spectroscopie** (analyses UV) après ces expérimentations vise à évaluer les modifications induites sur le statut de la matière organique et des CAP. La mesure de **l'agrégation**, également réalisée a pour objectif de déterminer l'effet des modifications éventuelles de la structure du sol liées au vieillissement sur la mobilité des polluants organiques.

2 Matériels et méthodes

2.1 Echantillons de terres

Afin de mieux comprendre l'effet des différentes modalités climatiques appliquées aux Technosols sur le statut des polluants organiques, les 11 terres du lot initial présenté en **Chapitre II-1** ont été utilisées. Ces sols proviennent de différentes friches ayant abrité des industries de transformation du charbon. La combinaison des résultats obtenus aura pour but d'identifier les grandes tendances d'évolution et de conduire à une généralisation des réponses de ces différents sols provenant de sites industriels d'origine variée.

2.2 Dispositif de vieillissement

Compte tenu du large éventail d'échantillons utilisé et du nombre important de modalités climatiques appliquées, le vieillissement est réalisé sur un dispositif simplifié. Pour ceci, 5g de sol sec et tamisé à 2mm est inséré dans des flacons en verre de 40mL. Ce dispositif subit ensuite les quatre modalités de vieillissement suivantes :

1. **Cycles gel/dégel (GD)** : la teneur en eau des sols est tout d'abord ajustée à la capacité au champ (CC) avec de l'eau distillée. Les flacons sont ensuite fermés de façon hermétique avec un bouchon à vis, puis placés au congélateur à -24 °C pendant 12h avant d'être placés à température ambiante (22°C) pendant 12h. Ce cycle est répété 40 fois.

2. **Cycles humectation/dessiccation (HD)** : les sols sont humectés avec de l'eau distillée jusqu'à la CC et sont ensuite laissés sécher à l'air sous sorbonne jusqu'à ce que la teneur en eau atteigne avoisine environ 10% de la CC. Une fois cette teneur obtenue, les sols sont à nouveau humecté avec de l'eau distillée jusqu'à la CC. Cette succession est réalisée 30 fois.
3. **Chauffage sur sol humide (CSH)** : les sols sont humectés avec de l'eau distillée jusqu'à la CC. Ensuite les flacons sont fermés hermétiquement à l'aide d'un bouchon à vis et placés dans une étuve à 28°C pendant 40 jours. Les flacons sont ouverts tous les 8 jours pendant 2h et à température ambiante pour s'assurer de l'oxygénation du milieu.
4. **Chauffage sur sol sec (CSS)** : le protocole appliqué est similaire à celui du CSH, hormis que les sols ne sont pas humectés en début de vieillissement et laissés secs.

Pour les modalités GD et CSH, la teneur en eau est vérifiée par différence de masse : (i) à chaque cycle, où (ii) lorsque les flacons sont ouverts. De l'eau distillée est rajoutée si nécessaire pour atteindre la CC. Pour chacune des modalités, les flacons sont placés dans l'obscurité durant toute la durée du vieillissement pour éviter d'éventuels phénomènes de photodégradation. Chacune des modalités est effectuée en triplica. Deux modalités additionnelles sont mises en place afin d'inhiber les processus d'oxydation biotique ou abiotique des composés organiques et identifier uniquement les éventuels effets de la température. Ces modalités **5 - (Chauffage sur sol humide Argon - CSHA)** et **6 - (Chauffage sur sol sec Argon - CSSA)** correspondent initialement aux modalités 3 et 4. Toutefois, avant fermeture des flacons, ceux-ci sont disposés dans une boîte à gant dont l'atmosphère est saturée en argon. Les flacons sont refermés puis disposés dans une étuve à 28°C pendant 40 jours. Contrairement à la modalité 3, la teneur en eau de la modalité 5 n'est pas ajustée au cours du temps puisque les flacons sont fermés hermétiques et qu'il n'y a, par conséquent, pas de perte d'eau. L'ensemble de ces 6 modalités (ainsi que la modalité initiale « non vieillie » pour référence) a fait l'objet d'un ensemble d'analyses (Chapitre II) visant à caractériser le statut de la matière organique et des disponibilités des CAP (Figure V-2).

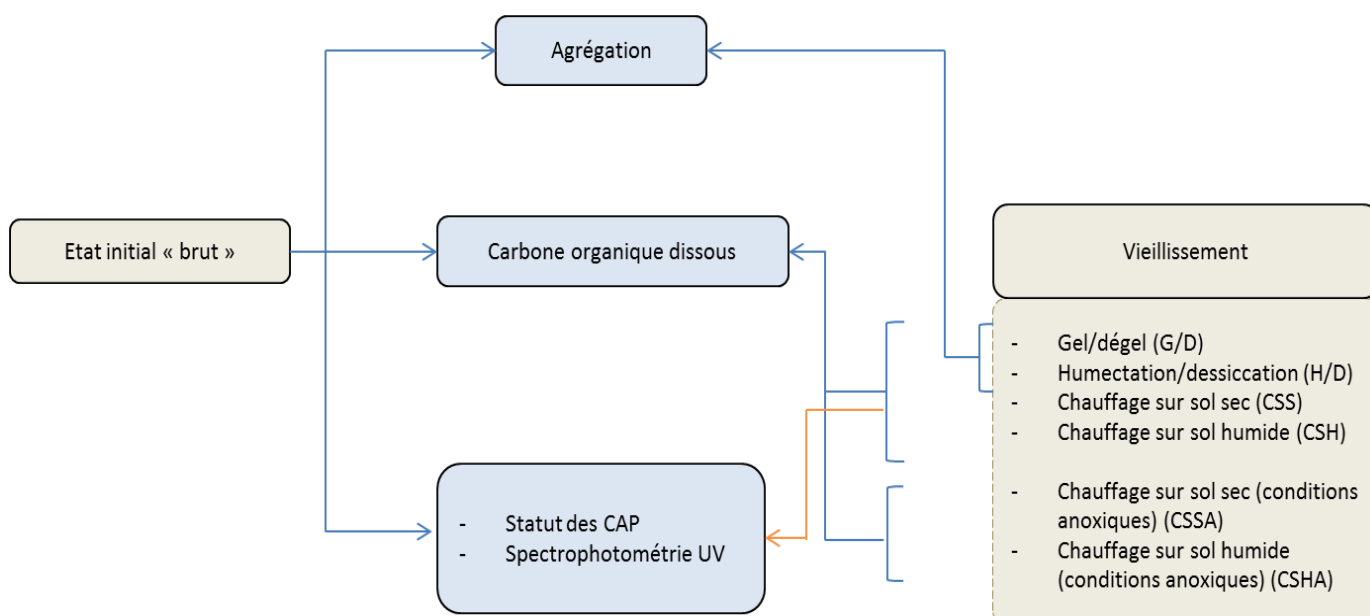


Figure V-2 : Plan général de la démarche expérimentale menée et des analyses réalisées

2.3 Statut de la matière organique

2.3.1 Mesure du carbone organique dissous

Pour mesurer la teneur en COD avant et après vieillissement, une solution de 1,0 mM de CaCl_2 (solution saline) est utilisée pour extraire la matière organique hydrosoluble des 5 g de sol sec (ratio liquide/solide (mL/g) = 5). Aux temps initiaux et finaux des modalités HD (fin du cycle après dessiccation), CSS et CSSA, le sol est considéré comme totalement sec. Un volume de 25 mL de solution saline est injecté pour effectuer l'extraction. Pour les modalités GD, CSH et CSHA, les sols sont laissés séchés pour que la teneur en eau atteigne environ 0,20%. Ensuite, un volume de 24 mL d'une solution saline à concentration 1,04 mM est injecté afin d'atteindre une solution finale de 25 mL à 1,0 mM de CaCl_2 . La mesure du carbone dissous est ensuite opérée de la même façon que présentée dans le Chapitre précédent (voir partie 2.2.3 du Chapitre IV). Les valeurs de COD sont exprimées en μg par g de sol. Des contrôles analytiques ont été réalisés à l'aide d'une solution standard de 50 mg L^{-1} DPC SCIENCE AccuSPEC TOC toutes les 20 analyses pour s'affranchir d'une éventuelle dérive de mesure de l'appareil. Les mesures de COD ont été réalisées sur les 6 modalités décrites au paragraphe 3.2.1 et sur les terres initiales.

2.3.2 Spectrophotométrie UV

Cette méthode permet de déterminer la présence de composés aromatiques dans des extraits aqueux de sol. Grâce à la valeur d'absorbance mesurée à la longueur d'onde de 254 nm et du carbone organique dissous de l'échantillon, il est possible de calculer l'indice d'aromaticité de l'échantillon et son pourcentage de composés aromatique. Une partie de l'extrait de solutions salines utilisées dans les mesures de COD est préservé. Les spectres d'absorbance UV sont mesurés tels que décrit dans le Chapitre II. La spectrophotométrie UV est appliquée sur les modalités GD, CSS et CSH.

2.3.3 Statut des polluants organiques

Afin de mettre en évidence la fraction extractible (et donc disponible) des CAP, une extraction des terres au dichlorométhane à température ambiante (T_{amb}) est utilisée. Après mesure du COD, la fraction surnageant de la solution de CaCl_2 est éliminée par lyophilisation. Une aliquote de 1,5 g de terre ainsi lyophilisée et tamisée à 2 mm est déposée dans un flacon de 40mL en verre et l'extraction au dichlorométhane est opérée tel que décrit en Chapitre IV. La mesure de la MOE- T_{amb} et des CAP- T_{amb} ³ contenus dans ces extraits est identique à celle présentée précédemment (Chapitre II parties 3.3.2.2 et 3.3.2.3) (Figure V-2). Les teneurs des CAP (17 HAP, 11 CAP-O et 5 CAP-N) ont été obtenues et sont exprimés en $\mu\text{g g}^{-1}$ de terre sèche.

³ Pour rappel, les MOE et teneurs en CAP obtenues après extraction à l'ASE ont la nomenclature MOE-ASE et CAP-ASE

2.4 Fractionnement granulodensimétrique

Afin d'étudier l'évolution de la structure du sol, un fractionnement granulodensimétrique a été réalisé. Pour ceci un dispositif expérimental spécifique, équivalent à celui décrit en partie 2.2, a été réalisé incluant une modalité non vieillie (terre brute), une modalité GD et une modalité HD. A l'issue de ces vieillissements, la teneur en eau des sols est ajustée à la capacité au champ, puis les échantillons sont tamisés au travers d'un ensemble de tamis afin d'effectuer un tri granulodensimétrique humide (Figure V-3). Cette méthode correspond à une version légèrement modifiée de la méthode décrite par Kemper and Rosenau, (1986). Lors de l'arrosage des terres, celles-ci se fractionnent et voyagent au travers de tamis de 1000, 200 et 50 μm . Un dernier récipient permet de collecter la fraction inférieure à 50 μm . Le tamisage humide s'effectue délicatement l'aide d'une pissette pendant 1'30s. A l'issue de l'arrosage le premier tamis est retiré puis arrosé par en dessous pour récupérer les fractions passantes mais retenues à la surface du tamis. La même procédure est employée pour les deux tamis suivants. Des coupelles en aluminium pré-pesées (masse d'environ 1 g) reçoivent chacune des fractions (> 1000 μm ; 1000-200 μm ; 200-50 μm et < 50 μm). Les coupelles sont ensuite placées à l'étuve à 105 °C pendant 6 h, puis repesées afin d'obtenir la masse de chacune des fractions.

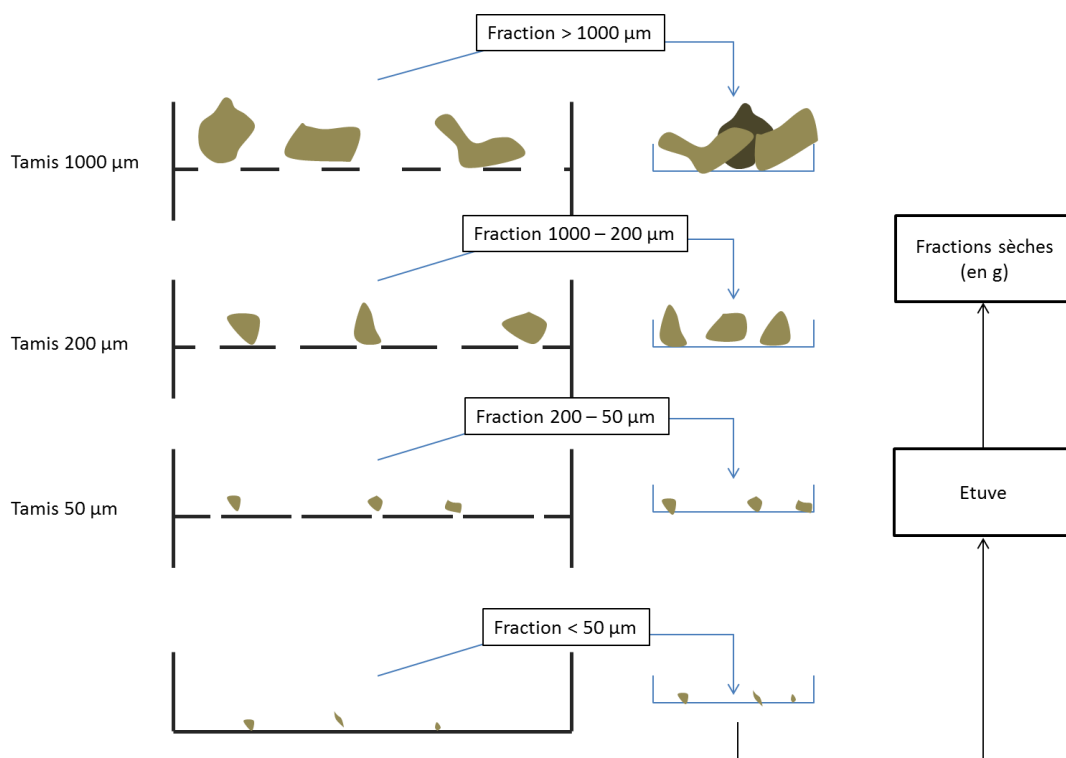


Figure V-3 : Dispositif de mesure granulodensimétrique des échantillons de sol

2.5 Tests statistiques

La comparaison des valeurs de COD a été effectuée à l'aide d'un test non paramétrique (Kruskal and Wallis, 1952). Les analyses en composantes principales ont été effectuées à l'aide du package FactorMineR utilisable dans le logiciel R (R Core Team, 2013). Les tests ont été considérés comme significatifs pour une p value inférieure à 0,05.

3 Evolution de la réactivité de la matière organique des Technosols industriels et liens avec le statut des CAP – résultats et discussion

3.1 Rappel : caractéristiques des 11 terres

Après tamisage, la fraction grossière (> 2mm) des différents sols est principalement composée de matériaux technogéniques tels que des fragments de goudron de houille, de charbon, de scories et des résidus d'anciens bâtiments (graviers, briques et/ou ciments). Pour rappel, les résultats obtenus à partir des analyses effectuées sur la fraction passante montrent des **propriétés physico-chimiques contrastées** d'une terre à l'autre (Tableau V-1). Les propriétés sont décrites en détail dans le Chapitre II.

Tableau V-1 : Propriétés des 11 terres et utilisées dans cette étude

Terre	Texture (%)			pH	C/N	CaCO ₃ (g kg ⁻¹)	Couvert végétal	COT (mg g ⁻¹)	PAH-ASE (mg kg ⁻¹)	MOE- ASE (mg g ⁻¹)
	Argile	Limon	Sable							
Ck1	13	14	73	7,4	26,2	37,7	0	75,4	1 361,9	12,2
Ck2	13	15	72	9,6	69,7	370,0	0	100,1	2 805,0	24,5
Ck3	6	19	75	8,9	71,6	140,7	1	67,9	155,4	2,1
Ck4	11	38	51	8,1	29,1	64,0	1	62,3	1 143,9	8,7
Ck1-TD	12	20	68	8,0	69,4	53,7	0	61,7	38,5	1,7
Ck2-TD	7	20	73	8,8	53,2	270,0	1	85,6	63,02	2,0
Ck2-bio	7	15	78	8,8	63,8	201,0	0	95,2	579,2	10,7
UG1	21	24	55	8,2	31,4	248,2	1	43,8	738,5	2,32
UG2	11	21	68	10,4	44,3	200,9	1	51,4	511,2	3,11
Rs	8	39	53	7,6	43,4	31,6	1	150,0	12,6	2,1
Rp	2	9	89	8,3	60,4	31,8	0	200,0	48,1	3,7

3.2 Statut de la matière organique des terres non vieilles

3.2.1 COD à l'état initial

Parmi les différentes terres, une importante variation de COD est observée (Tableau V-4), révélant les caractéristiques contrastées des terres. Les plus faibles valeurs correspondent aux terres Ck1-TD et Rp (inférieur à 30 µg g⁻¹). Les valeurs les plus élevées correspondent aux terres Ck1 et Ck2 (supérieur à 120 µg g⁻¹). Les valeurs de COD des autres terres varient de 60 à 100 µg g⁻¹. De faibles valeurs d'erreurs standards pour les 3 répliques sont observées, indiquant que le dispositif est correctement adapté à la forte hétérogénéité des 11 terres.

3.2.2 Relation entre le COD à l'état initial et la matière organique du sol

Une analyse en composante principale (ACP) a été effectuée en utilisant les principales mesures ciblant la matière organique des 11 terres (Figure V-4). Les teneurs initiales en COT, en COD, en MOE-ASE, en HAP-ASE totaux ainsi que le pH ont été incluses dans le traitement statistique. Les valeurs de COD initial, sont expliquées par le premier axe de l'ACP. Les valeurs en COT sont expliquées par le second axe. Le pH est expliqué par le second axe mais inversement corrélé aux COT. Cependant, le coefficient de corrélation de Pearson est très faible entre ces deux caractéristiques (0,21 et $p > 0,05$), donc cette anti-corrélation n'est

pas significative. Les trois premières caractéristiques (COD, MOE-ASE et HAP-ASE) partagent une corrélation significative ($p < 0,05$). Le coefficient de corrélation de Pearson entre les HAP-ASE et la MOE est de 0,94. Pour le COD, il est de 0,69 ($p < 0,05$) avec les HAP-ASE totaux et de 0,58 avec la MOE-ASE (mais pour une p value de 0,07 seulement). Ceci souligne une corrélation significative entre le COD (obtenu par extraction à l'eau) et la MOE-ASE et les HAP-ASE (obtenus après extraction au dichlorométhane). En revanche, le COT et le pH ne partagent aucune corrélation avec les 3 autres propriétés.

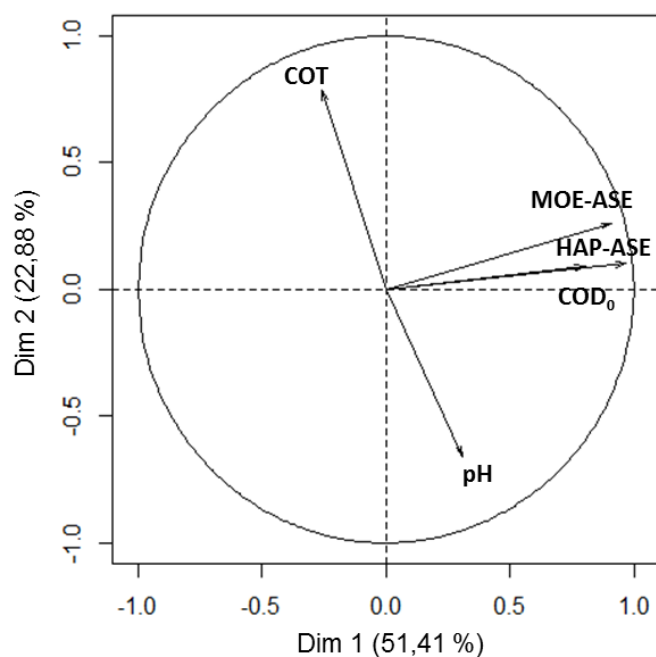


Figure V-4 : Analyse en composantes principales des principales caractéristiques de la matière organiques des 11 terres (COT : carbone organique total ; MOE : matière organique extractible au à l'ASE; HAP-ASE : concentrations totales des 17 hydrocarbures aromatiques polycycliques obtenus à l'ASE; COD₀ : teneur initiale en carbone organique dissous)

3.2.3 Réactivité de la matière organique hydrosoluble (mesure du COD) : quelle signification ?

Le COD est utilisé comme indicateur de la réactivité de la matière organique avant et après vieillissement. Grâce à une étude par ACP (Figure V-4), une forte corrélation a été établie entre le COD des terres non vieilles et les teneurs totales en HAP (Σ 17 HAP-ASE) et la matière organique extractible isolée par extraction à l'ASE (MOE-ASE). Dans les sols issus d'anciens sites de transformation du charbon, la majorité de la contamination organique provient du goudron de houille, entièrement soluble dans les solvants organiques comme le dichlorométhane ou le chloroforme. Comme le COD initial est corrélé avec la MOE-ASE, ceci reflète une **contribution majeure de la matière organique d'origine anthropogénique et des polluants organiques au COD** (notamment les HAP). Ainsi à la différence des terre naturelles (où le COD reflète un large cortège de molécules organiques complexes (Derenne and Nguyen Tu, 2014) et potentiellement dégradables par les micro-organismes - Lundquist et al., 1999), il reflète ici le **caractère anthropogénique de la matière organique** et est **constitué majoritairement de composés solubles d'origines technogéniques** (Ahel, 1991; Hanser et al., 2014; Khadka et al., 2015). En présence de plantes

(Tableau V-1), il est possible qu'une partie du carbone organique naturel s'incorpore au sol par la contribution de la biomasse fraîche et/ou la décomposition de la litière et des racines. Dans ces conditions, le COD reflète un mélange entre le large cortège de composés organiques d'origine technogénique et d'origine naturel (Pernot et al., 2014). Le manque de corrélation entre le COT et le COD (Figure V-4) semble également indiquer la présence d'une grande proportion de composés organiques réfractaires. Les teneurs en COT sont d'ailleurs positivement corrélées aux teneurs en black carbon mesurés dans ces sols ($p < 0,05$), preuve de la présence de composés organiques fortement récalcitrants tels que du charbon, du coke et du black carbon observés dans tous ces sols.

3.2.4 Teneurs en CAP extraits au dichlorométhane – CAP « disponibles »

Les teneurs en CAP « disponibles » mesurées à partir des extraits organiques au dichlorométhane à température ambiante (CAP-Tamb), s'échelonne entre de valeurs très faibles (ex : terre Rp) et très élevées (Ck2). Un fort lien semble ainsi établi entre les teneurs « disponibles » et les teneurs totales mesurées après extraction à l'ASE (Tableau V-3), les teneurs « disponibles » en HAP s'échelonnant entre 72,7 et 2805,0 $\mu\text{g g}^{-1}$. La comparaison des teneurs en extrait isolé par le DCM à température ambiante (MOE-Tamb) et à l'ASE (MOE-ASE), révèle des diminutions des teneurs totales ainsi que des teneurs individuelles des HAP, CAP-O et CAP-N (Tableau V-2). Seul le benzo[a]fluorénone montre une augmentation des teneurs disponibles en comparaison des teneurs extraites à l'ASE. Les teneurs « disponibles » en 17HAP représentent ainsi entre 80 et 150 % de la fraction totale, impliquant probablement une certaine hétérogénéité des échantillons.

Tableau V-2 : Ratios entre les teneurs en CAP dites « disponibles » (CAP-Tamb) et les teneurs en CAP totales (CAP-ASE) exprimés en pourcentages

Composés	Ck1	Ck2	Ck3	Ck4	Ck1-TD	Ck2-TD	Ck2-bio	UG1	UG2	Rs	Rp
Phénanthrène	81	96	114	127	31	105	71	92	167	102	277
Benzo[a]anthracène	81	97	95	83	na	na	27	93	122	na	82
Benzo[a]pyrène	72	104	75	77	0	0	92	97	87	0	90
17 HAP	77	105	118	86	23	98	71	91	102	65	96
Benzo[a]fluorénone	185	100	144	84	0	0	140	99	312	0	69
Carbazole	87	100	na	108	0	0	100	95	na	122	41

Tableau V-3 : Teneurs « disponibles » en CAP (HAP, CAP oxygénés et CAP azotés) à l'état initial non vieilli (en µg.g⁻¹)

Composé	Ck1	Ck2	Ck3	Ck4	Ck1-TD	Ck2-TD	Ck2-bio	UG1	UG2	Rs	Rp
Naphtalène	34,1	45,8	5,7	15,7	0,0	1,4	26,5	4,3	11,0	0,0	1,5
Acenaphtylène	24,9	79,2	11,0	38,8	0,0	1,6	19,4	18,7	32,5	0,0	0,3
Acenaphtène	28,2	21,0	3,7	8,2	0,0	0,1	8,5	0,6	0,9	0,0	0,2
Fluorène	17,7	29,8	4,6	28,8	0,0	0,5	6,5	1,8	1,4	0,0	0,4
Phénanthrène	69,3	139,4	21,0	162,6	4,3	7,5	31,0	17,8	12,5	8,2	8,9
Anthracène	34,4	143,0	12,0	79,8	0,9	3,6	23,5	10,8	18,0	1,0	1,0
Fluoranthène	137,2	400,8	33,5	306,8	7,0	9,6	101,4	80,4	43,4	8,4	7,3
Pyrène	108,8	325,5	30,5	248,2	4,3	8,2	83,1	79,3	56,4	6,4	5,4
Benz[a]anthracène	79,6	254,8	24,3	160,5	0,0	4,4	18,2	48,9	36,0	0,0	3,0
Chrysène	66,2	250,9	19,2	131,2	3,8	6,0	48,1	41,2	30,8	4,2	2,5
Benzo[b]fluoranthène	92,8	287,5	15,7	134,1	5,8	4,8	33,6	60,4	47,9	4,9	5,1
Benzo[k]fluoranthène	45,4	132,0	13,5	71,8	0,0	3,2	31,0	26,1	25,5	0,0	1,5
Benzo[a]pyrène	86,1	230,1	20,1	138,7	0,0	0,0	54,5	62,6	57,4	0,0	2,7
Pérylène	37,0	88,2	9,5	37,0	0,0	0,0	21,6	17,9	16,9	0,0	0,6
Indeno[1,2,3-c,d]pyrène	88,1	193,2	20,3	104,7	0,0	0,0	9,9	53,5	58,7	0,0	2,9
Dibenzo(ah)anthracène	22,9	35,7	7,7	32,1	0,0	0,0	7,0	11,3	14,9	0,0	0,9
Benzo[ghi]perylène	75,0	148,2	15,9	84,8	0,0	0,0	38,0	50,1	56,4	0,0	2,1
Σ 17HAP	1047,8	2805,0	268,3	1783,8	26,1	50,6	561,6	585,6	520,6	33,0	46,2
Dibenzofuran	16	34,4	6,1	15,8	0,0	1,6	10,1	0,6	1,3	0,0	0,66
9H-fluorénone	11,4	33,1	5,6	7,8	0,0	3,2	8,7	1,3	1,3	0,0	0,44
Périnaphténone	13,3	0,0	0,2	7,4	0,0	0,0	14,1	5,4	0,0	0,0	0,64
Anthraquinone	6,9	0,0	3,9	8,5	0,0	0,0	6,2	4,9	0,0	0,0	1,08
Cyclopenta(def)phénanthrone	22,4	35,2	2,6	14,3	6,6	0,0	22,0	8,5	9,7	0,0	0,00
Methylanthracène-9.10-dione	8,1	7,6	0,0	6,6	0,0	0,0	8,6	7,5	0,0	0,0	0,00
Benzo(a)fluorénone	22,2	58,4	5,4	27,9	0,0	0,0	22,5	13,0	13,3	0,0	1,85
Benzanthrone	10,8	52,7	4,9	9,1	0,0	0,0	11,0	7,1	0,0	0,0	0,00
Benzoanthracénédione	14,2	0,0	0,0	6,6	0,0	0,0	14,9	7,7	0,0	0,0	0,00
Naphtacène-5.12-dione	15,6	16,5	1,8	8,8	0,0	0,0	16,1	10,7	0,0	0,0	0,00
Benzo(cd)pyrénone	42,8	29,1	0,0	15,9	0,0	0,0	44,9	20,4	0,0	0,0	0,00
Σ 11CAP-O	183,7	266,9	30,5	128,6	6,6	4,9	179,1	87,0	25,6	0,0	4,67
Quinoline	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,00	0,00
Benzo(h)quinoline	6,2	0,0	0,0	15,5	0,0	0,0	4,7	2,7	0,0	0,00	0,00
Acridine	6,8	0,0	0,4	3,1	0,0	0,0	5,7	4,0	0,0	0,00	0,68
Carbazole	6,3	15,8	1,2	11,5	0,0	0,0	4,5	2,6	2,1	1,27	0,39
Nitropyrene	13,0	0,0	0,0	31,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00
Σ 5CAP-N	32,3	15,8	1,6	61,6	0,0	0,0	15,1	12,8	2,1	1,27	1,07

3.3 Statut de la matière organique après vieillissement

3.3.1 Variation du COD après vieillissement

Les six modalités de vieillissement appliquées entraînent chacune une nette évolution sur le COD.

Cycles gel/dégel (GD) : une diminution significative du COD est observée pour 7 des 11 terres après application des cycles GD, variant de 10 à 43 % du COD initial (Tableau V-4). Les quatre autres terres (Ck1-TD, Ck2-bio, UG2 et Rp) ne permettent pas d'observer de variations significatives.

Cycles humectation/dessiccation (HD) : les valeurs de COD après 30 cycles HD varie de manière contrastée selon la nature des terres (Tableau V-4). Une augmentation significative du COD est mesurée pour 4 des 11 terres (Ck2, Ck2-bio, UG1 et UG2) en variant de 17 à 39%. En revanche, une diminution significative est observée pour 3 des 11 terres (Ck3, Ck4 et Ck2-TD), variant de 16 à 35 %. Aucune différences significatives ne sont mises en évidence pour les terres Ck1, Ck1-TD, Rs et Rp.

Chauffage sur sol humide (CSH) : une nette diminution du COD est observée pour presque toutes les terres vieilles (Tableau V-4). Pour celles-ci la diminution varie de 18 à 67 %. Pour trois terres (Ck1, Ck1-TD, et Rp) aucune différence significative n'est observée après vieillissement.

Chauffage sur sol sec (CSS) : une nette augmentation du COD est observée après vieillissement CSS. Celle-ci est significative pour 8 des 11 terres et induit une variation de 26 à 69 % du COD initial. Seulement trois terres ne montrent aucune évolution significative (Ck1, Ck1-TD et Rp).

Tableau V-4 : Evolution du carbone organique dissous (COD) en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de sol à l'état initial et après vieillissement (GD : cycles gel/dégel ; HD : cycles humectation/dessiccation ; CSH : chauffage sur sol humide ; CSS : chauffage sur sols sec) ; ΔCOD : pourcentage de variation du COD par rapport à l'état initial (les valeurs en gras correspondent à des évolutions significatives des moyennes (3 réplicas) pour une p value < 0,05)

Terres	Ref	GD		HD		CSH		CSS	
	COD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	COD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	ΔCOD (%)	COD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	ΔCOD (%)	COD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	ΔCOD (%)	COD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	ΔCOD (%)
Ck1	145,3 ± 5,5	118,0 ± 1,4	-18,8	149,6 ± 1,2	2,9	138,2 ± 5,8	-4,9	164,4 ± 3,2	13,2
Ck2	121,2 ± 3,8	109,1 ± 1,0	-10,0	142,2 ± 1,9	17,3	77,9 ± 2,0	-35,8	154,4 ± 5,2	27,3
Ck3	65,8 ± 3,9	41,3 ± 2,9	-37,3	48,3 ± 0,2	-26,6	21,6 ± 0,5	-67,1	97,3 ± 1,4	47,8
Ck4	93,1 ± 3,3	52,9 ± 0,3	-43,2	60,8 ± 1,5	-34,8	40,8 ± 1,5	-56,2	157,7 ± 2,0	69,3
Ck1-TD	13,7 ± 1,5	26,8 ± 11,8	95,6	15,7 ± 0,2	14,7	10,7 ± 0,7	-21,9	17,2 ± 0,6	25,8
Ck2-TD	61,6 ± 0,9	47,7 ± 0,8	-22,6	51,8 ± 1,3	-15,9	30,9 ± 0,1	-49,8	79,3 ± 1,0	28,8
Ck2-bio	69,7 ± 1,8	67,9 ± 0,6	-2,6	96,5 ± 0,7	38,5	56,9 ± 1,3	-18,4	90,4 ± 2,7	29,7
UG1	87,9 ± 0,7	73,8 ± 1,1	-16,1	106,8 ± 4,1	21,4	52,9 ± 4,4	-39,9	111,1 ± 1,0	26,4
UG2	96,1 ± 1,3	95,1 ± 3,0	-1,1	127,6 ± 1,0	32,8	68,3 ± 3,5	-29,0	135,0 ± 1,7	40,4
Rs	96,3 ± 10,3	71,5 ± 1,3	-25,7	114,7 ± 2,5	19,1	47,1 ± 1,6	-51,1	128,5 ± 1,1	33,5
Rp	30,4 ± 4,0	20,5 ± 0,7	-32,5	29,9 ± 0,4	-1,7	15,2 ± 0,7	-49,9	23,3 ± 0,3	-23,4

Chauffage sur sol humide (milieu anoxique) (CSHA) : une diminution semblable à celle observée après CSH, mais de moindre intensité, est observée significativement sur 9 des 11 terres (Tableau V-5). En revanche, une nette diminution du COD est observée pour la terre Rp, contrairement à la modalité CSH.

Chauffage sur sol sec (milieu anoxique) (CSSA) : une augmentation significative du COD est observée pour 8 des 11 terres. Elle est cependant de moindre intensité que l'évolution observée après la modalité CSS.

Il est intéressant de noter que les valeurs de COD des terres Ck1, Ck1-TD et Rp sont généralement constantes ou ne montrent pas d'évolutions significatives comparé à l'état non vieilli.

Tableau V-5 : Evolution du carbone organique dissous (COD) en $\mu\text{g g}^{-1}$ de sol après vieillissement (CSHA : chauffage sur sol humide en condition anoxique; CSSA : chauffage sur sol sec en conditions anoxiques). ΔCOD : pourcentage de variation du COD par rapport à l'état initial (les valeurs en gras correspondent à des évolutions significatives des moyennes (3 réplicas) pour une p value < 0,0

Terre	CSHA		CSSA	
	COD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	ΔCOD (%)	COD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	ΔCOD (%)
Ck1	135,3 ± 3,3	-6,9	164,2 ± 2,2	13,0
Ck2	88,2 ± 1,7	-27,3	128,3 ± 1,3	5,8
Ck3	28,4 ± 1,5	-56,9	77,5 ± 2,9	17,7
Ck4	63,1 ± 8,1	-32,2	158,5 ± 10,2	70,1
Ck1-TD	15,7 ± 15,7	14,4	17,0 ± 1,2	23,9
Ck2-TD	39,5 ± 3,1	-35,9	79,5 ± 2,6	29,1
Ck2-bio	58,3 ± 0,6	-16,3	82,3 ± 2,1	18,0
UG1	67,8 ± 5,6	-22,9	107,1 ± 3,6	21,8
UG2	113,3 ± 3,6	17,8	126,2 ± 1,2	31,2
Rs	56,0 ± 3,6	-41,9	121,4 ± 4,1	26,1
Rp	11,06 ± 1,2	-63,3	16,8 ± 1,3	-44,7

3.3.2 Evolution du statut de la matière organique et de la disponibilité des CAP

3.3.2.1 Variations du statut des pollutions organiques après vieillissement

- *Matière organique extractible par extraction au dichlorométhane à température ambiante (MOE-Tamb) après vieillissement*

Les valeurs de matière organiques extractibles (MOE-Tamb) montrent de nettes évolutions avant et après application des modalités climatiques pour toutes les terres (Tableau V-6).

Cycles gel/dégel (GD) : après application des cycles GD, une augmentation quasi systématique de la MOE-Tamb est observée. Celle-ci varie de -3 à 110 % (voir Tableau XI-12 en **Annexes**). Ces augmentations semblent plus marquées pour les terres présentant initialement une MOE-Tamb plus faible (ex : Ck2-TD, Ck1-TD, Rs, Rp). En moyenne, cette modalité induit une augmentation de la MOE-Tamb de 46%.

Cycles humectation/dessiccation (HD) : après vieillissement par cycles HD, des observations similaires peuvent être faites. Les augmentations de MOE-Tamb sont particulièrement prononcées pour les terres à faible MOE-ASE initiale. Ici, l'augmentation de la MOE-Tamb varie de -3 à 294%. En moyenne, cette modalité induit une augmentation de la MOE-Tamb de 100%.

Tableau V-6 : Teneurs en matière organique extractible isolé au dichlorométhane à température ambiante (MOE-Tamb) avant et après application des 4 modalités de vieillissement climatique (Ref : non vieilli ; na : non quantifiable, GD : gel/dégel, HD : humectation/dessiccation, CSS : chauffage sur sol sec, CSH : chauffage sur sol humide)) (erreur standard présentée pour un nombre de réplicas = 3)

Terres	ASE	Tamb				
		Ref	GD	HD	CSS	CSH
Ck1	12,21 ± 0,76	7,72 ± 0,10	7,47 ± 0,01	7,48	11,82	9,70
Ck2	24,49 ± 0,08	17,92 ± 2,75	18,43	17,49	20,71	22,46
Ck3	2,08 ± 0,11	2,12 ± 0,08	3,37	4,38	5,34 ± 0,04	4,75
Ck4	8,69 ± 0,22	7,54 ± 0,90	7,09 ± 0,25	8,00 ± 0,01	9,01 ± 0,01	5,54 ± 0,62
Ck1-TD	1,74 ± 0,17	0,51 ± 0,01	0,94	2,01	1,87	na
Ck2-TD	1,95 ± 0,17	0,49 ± 0,06	1,03	1,73	1,83	na
Ck2-bio	10,73 ± 0,32	4,28 ± 0,01	7,24	7,13 ± 0,06	8,08	2,27
UG1	2,32 ± 0,95	3,91 ± 0,18	5,07	5,80	5,85	na
UG2	3,11 ± 1,30	5,86 ± 0,02	6,86	6,98	8,84	4,40
Rs	2,14 ± 0,21	1,00 ± 0,67	1,77	2,90	3,03	0,70
Rp	3,67 ± 0,09	1,07 ± 0,00	1,81	2,52	2,66	na

Chauffage sur sol sec (CSS) : alors que les cycles GD et HD semble influencer faiblement les MOE-Tamb des terres les plus polluées (Ck1, Ck2, Ck4 et UG2), l'application de la modalité CSS tend à fortement augmenter les MOE-Tamb de ces terres. De plus, cette modalité induit également une augmentation de la MOE-Tamb pour les autres terres. En moyenne, une augmentation de 120% est observée.

Chauffage sur sol humide (CSH) : la modalité CSH semble être la seule entraînant une diminution de la MOE-Tamb (hormis les sols Ck1, Ck2 et Ck3). Pour les terres Ck2-TD, Ck1-TD, UG1 et Rp, la MOE-Tamb est visuellement présente (légère coloration de l'extrait organique et dépôt solide dans le flacon après évaporation du dichlorométhane) mais n'est pas quantifiable par pesée (diminution de 100 %).

➤ *CAP extraits au dichlorométhane – CAP « disponibles » après vieillissement*

Après vieillissement, les quatre modalités (gel/dégel, humectation/dessiccation, chauffage sur sol sec, chauffage sur sol humide), induisent toutes un effet sur l'évolution de la « disponibilité » des CAP (Figure V-5).

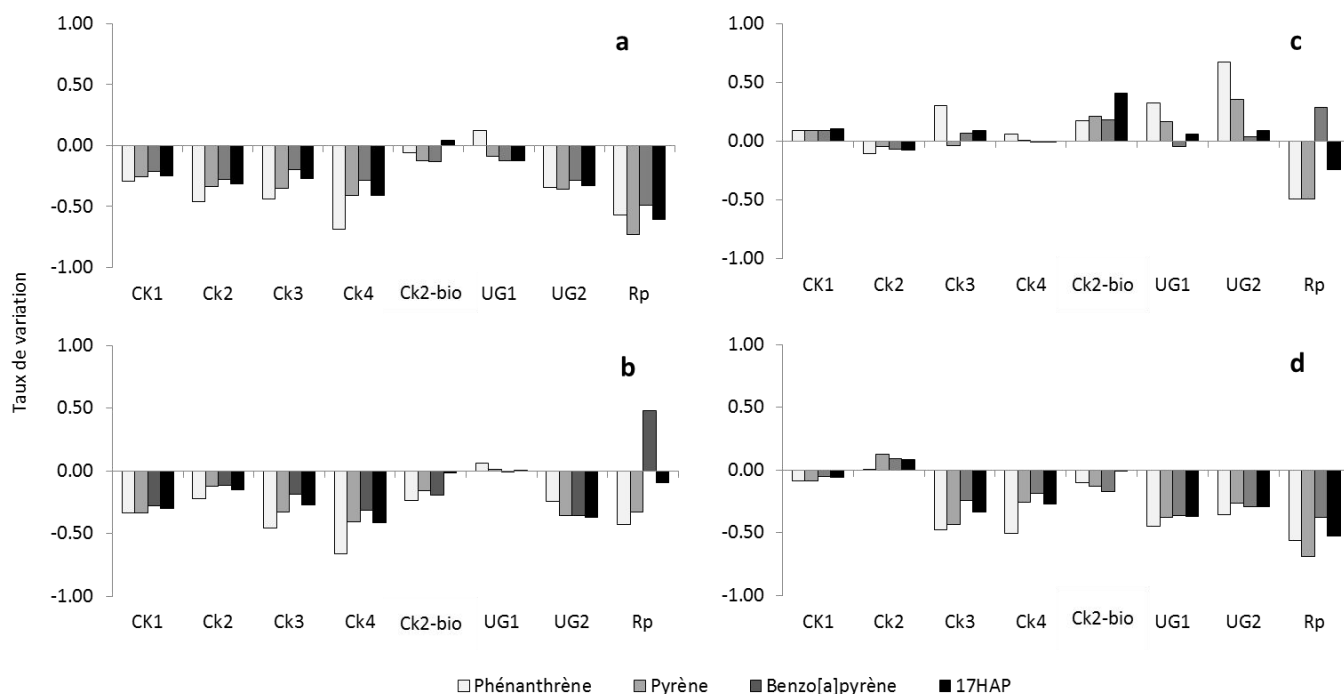


Figure V-5 : Taux de variation de la concentration en phénanthrène, en pyrène, en benzo[a]pyrène et de la somme des 17 HAP après application (a) des cycles gel/dégel, (b) des cycles humectation/dessiccation, (c) du chauffage sur sol sec et (d) du chauffage sur sol humide par rapport au terres initiales

Les **cycles GD** et les **cycles HD** entraînent une diminution des teneurs de la somme des 17 HAP « disponibles », du phénanthrène, du pyrène et du benzo[a]pyrène pour 6 des 8 terres. Les évolutions des teneurs des 17 HAP-Tamb (disponibles) semblent corrélées avec les évolutions de disponibilité de HAP à quatre cycles (e.g. pyrène). Le phénanthrène quant à lui, varie sans suivre de manière précise les variations de la somme des 17 HAP-Tamb. Pour les terres UG1 et Ck2-bio, les deux traitements (GD et HD) ne semblent pas modifier de façon importante la « disponibilité » des HAP. Après application de la **modalité CSS**, des réponses plus contrastées sont observées : une augmentation des teneurs « disponibles » en HAP pour 5 des 8 terres (Ck1, Ck3, Ck2-bio, UG1 et UG2) et une diminution pour les 3 autres terres. Ici, les composés de faible poids moléculaire (phénanthrène) montrent des taux de variation plus importants que la somme des 17 HAP-Tamb (ex : terres Ck3, Ck4, UG1 et UG2). La **modalité CSH** entraîne une diminution de la somme de 17 HAP-Tamb et de quasiment l'ensemble des HAP individuels. Les taux de variation de composés de faible poids moléculaire suivent les taux de variation des composés plus lourds et de la somme des 17 HAP-Tamb.

De légères diminutions du ratio observés entre les teneurs disponibles en HAP (somme des 17 HAP) et des composés oxygénés (somme des 11 CAP) pour la terre Ck2-bio et après application des cycles GD et des deux modalités de chauffage (ratio initial de 0,32 à 0,25, 0,24 et 0,26 respectivement pour les modalités GD, CSS et CSH) (Figure V-6). Pour les terres Ck1, UG1, Rp et Ck4, une augmentation de ratio est observée pour l'ensemble ou plusieurs des modalités climatiques. Cependant, aucune des modalités ne semble induire de plus forte variation que les autres, à l'exception de la modalité CSH pour le sol UG1. Pour les terres Ck2 et Ck3, ces ratios restent stables (ex : après application de la modalité CSH) ou n'augmentent que très légèrement (modalité CSS pour la terre Ck3).

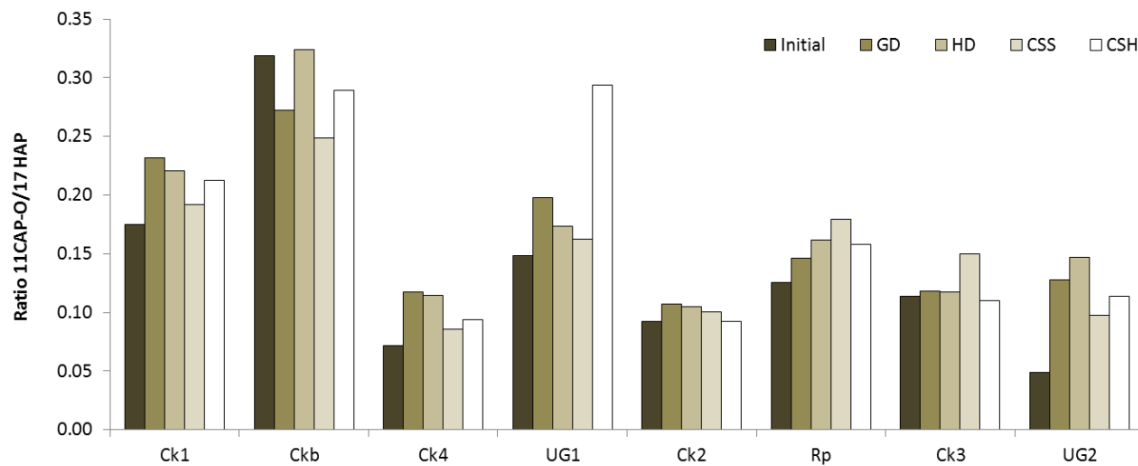


Figure V-6 : Ratio entre les teneurs des 11 CAP oxygénés et des 17 HAP « disponibles » (obtenus après extraction au dichlorométhane à température ambiante) parmi 8 des 11 terres et après application des 4 modalités climatiques de vieillissement (GD : gel/dégel, HD : humectation/dessiccation, CSS : chauffage sur sol sec, CSH : chauffage sur sol humide)

➤ *Evolutions combinées des compartiments : COD – MOE-Tamb –CAP-Tamb*

Les taux d'évolutions (calcul indiqué dans le Chapitre II et en partie 4.1) des valeurs de COD et de « disponibilité » des HAP montrent des valeurs réparties respectivement entre -0,66 à 0,47 (pour le COD) et -0,60 à 0,40 (pour les teneurs en 17 HAP) (Figure V-7). La valeur de R^2 estimée à partir du modèle linéaire entre ces deux évolutions est de 0,32 et le coefficient de Pearson calculé entre ces des variables est de 0,61 (p value < 0,05).

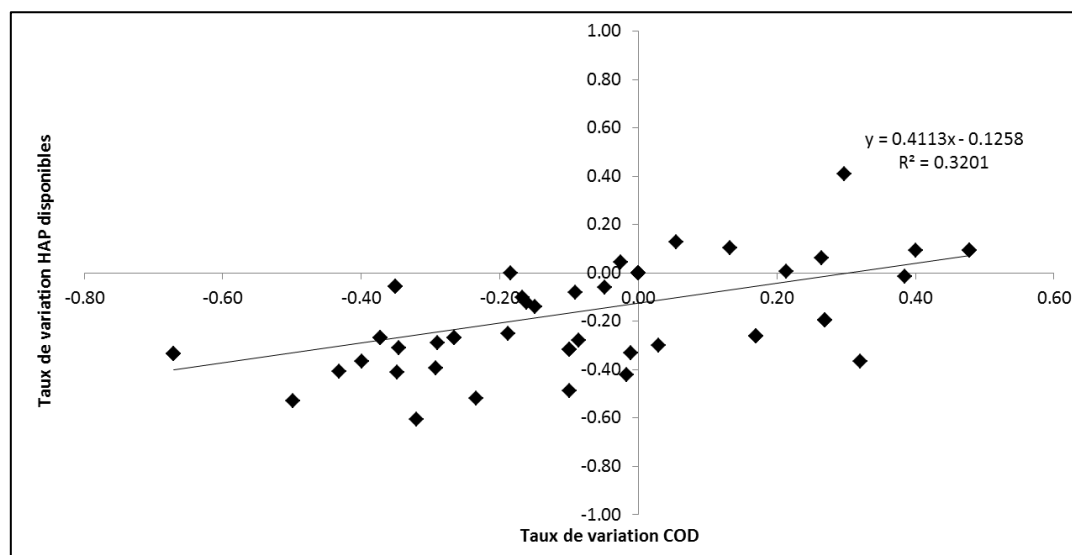


Figure V-7 : Taux de variation des HAP disponibles et du COD après application des 4 modalités de vieillissement

La corrélation entre le COD et les teneurs totales des 17 HAP-Tamb est plus forte qu'avec les teneurs totales des 11 CAP-O-Tamb et des 5 CAP-N-Tamb (coefficient de Pearson respectifs de 0,37 et de 0,48). Selon le type de CAP, les relations avec le COD sont variables (Figure V-8). Ainsi, une meilleure corrélation est établie entre les variations du COD et les variations de teneurs en chrysène, phénanthrène, fluoranthène et dibenzofuran. Respectivement, les coefficients de corrélation de Pearson sont de 0,59, 0,68, 0,60 et 0,69. Toutes ces corrélations sont statistiquement significatives à $\alpha < 0,05$. Cette corrélation s'atténue pour les composés de plus haut poids moléculaire. Par exemple, entre les variations de COD et de teneurs en benzo[a]anthracène (4 cycles benzéniques), dibenzo[a]anthracène et indéno[1,2,3-*cd*]pyrène (5 cycles benzéniques), les coefficients de corrélation sont respectivement de 0,38, 0,37 (p value < 0,05) et 0,28 (p value > 0,05). L'effet du nombre de cycles benzéniques sur la relation avec le COD (à savoir que les HAP de 3 et 4 cycles sont mieux corrélés que les HAP à 5 et 6 cycles benzéniques) est quasiment généralisable à tous les HAP. Pour les CAP oxygénés ou azotés, ces relations sont moins vérifiées et se font plutôt au cas par cas selon la nature des composés.

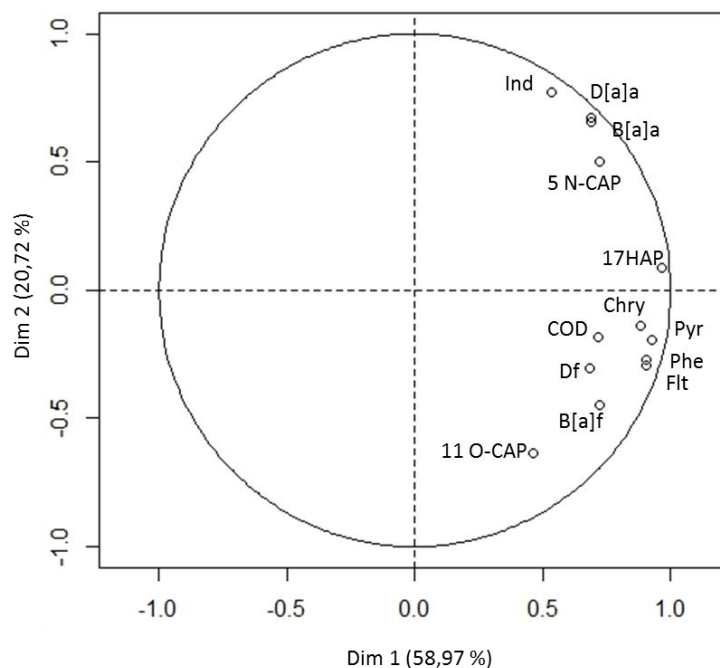


Figure V-8 : Analyse en Composante Principales entre les taux d'évolution (de l'ensemble des modalités de vieillissement) et d'une sélection de paramètres et de composés organiques (Phe : phénanthrène, Flt : fluoranthène, Pyr : pyrène, Chry : chrysène, B[a]f : benzo[a]fluoranthène, Df : dibenzofuran, Ind : indéno[1,2,3-*cd*]pyrène, D[a]a : dibenzo[a]anthracène, B[a]a : benzo[a]anthracène, 17HAP : somme des 17 HAP, 11 O-CAP : somme des 11 CAP oxygénés, 5 N-CAP : somme des 5 CAP azotés, COD : carbone organique dissous.

➤ *Evolution des teneurs en CAP disponibles*

Les résultats suggèrent que les variations de teneur en MOE-Tamb sont fortement corrélées aux variations de teneurs en CAP « disponibles » (CAP-Tamb) et aux variations de COD, suivant les différentes modalités climatiques appliquées. La MOE-Tamb semble être ainsi un premier indicateur de la variation de « disponibilité » des polluants organiques pour les sols étudiés. Dans la littérature, la MOE obtenue par extraction au solvant sur des terres industrielles polluées est connue pour contenir également de nombreux composés organiques tels que des asphaltènes et des résines (en plus des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques) (Biache, 2008). L'extractibilité de chacune de ces fractions peut alors évoluer en concomitance suite au vieillissement. Les CAP-Tamb deviennent ainsi plus ou moins extractibles au même titre que l'ensemble des fractions organiques de la MOE-Tamb.

Les variations des teneurs en HAP « disponibles » et celles du COD des sols après vieillissement sont également significativement corrélées. Néanmoins, ces deux paramètres sont différents par leur méthode de mesure et fortement contrastés par l'échelle de concentration qu'ils couvrent. La concentration en COD est mesurée à partir d'une extraction douce à l'aide d'une solution de CaCl₂ (à 1mM) et couvre des concentrations de 20 à 170 µg g de terre⁻¹. Les HAP sont obtenus à partir d'une extraction effectuée au dichlorométhane permettant d'extraire de 1 à 22 mg de matière organique par g⁻¹ de sol (soit 10 à 1000 fois plus). Les variations de teneurs en COD sembleraient ainsi

imperceptibles lorsque sont considérés les échelles de teneurs en MOE-Tamb et en CAP-Tamb mesurées après extraction au DCM. Néanmoins, les résultats suggèrent que les taux d'évolutions sont conservés indiquant que les variations de teneurs en COD peuvent être utilisées comme indicateur d'évolution de la disponibilité en CAP-Tamb dans nos contextes d'études (batch, vieillissement de sol).

Enfin, chaque modalité climatique semble entraîner des tendances différentes entre les variations de COD, de MOE-Tamb et des CAP-Tamb. Par exemple, les cycles gel/dégel et humectation/dessiccation induisent systématiquement des diminutions des teneurs disponibles en HAP. Pour les cycles gel/dégel, ceci est également observable pour le COD, alors que pour les cycles HD (humectation/dessiccation) deux tendances d'évolutions sont observées. Pour la modalité CSS (chauffage sur sol sec), le COD augmente systématiquement alors que les teneurs en HAP augmentent uniquement pour 5 des 8 sols. Enfin, pour la modalité CSH, les teneurs en COD diminuaient systématiquement et ceci peut être observable pour les teneurs en HAP disponibles. En considérant ceci, il apparaît ainsi que **3 des 4 modalités (GD, HD et CSH) confirment les corrélations entre les teneurs en COD et en HAP disponibles**. Pour la modalité CSS, les augmentations de COD ne garantissent pas forcément des augmentations de disponibilité des HAP (Figure V-7). Il s'agit néanmoins, de la seule modalité climatique induisant majoritairement une augmentation des teneurs en CAP-Tamb.

3.4 SUVA et pourcentage d'aromaticité

Les COD issus des sols initiaux montrent des valeurs de SUVA (§3.3.4 du Chapitre II) entre 1,04 et 3,63 (Tableau V-7). Le pourcentage d'aromaticité déduit du SUVA (normalisation à la teneur en COD) de l'extrait au CaCl_2 varie 10,38 à 27,19%. L'application de cycles gel/dégel n'induit que très peu d'effet sur cette valeur, hormis pour la terre Ck4 où cette valeur augmente. Ce pourcentage d'aromaticité diminue fortement pour la terre Ck1-TD, mais ceci peut être dû aux forts écarts types des teneurs en COD. La modalité CSS semble induire une diminution de ce pourcentage, en particulier pour les terres Ck2, Ck3, Ck2-TD et Ck2-bio. Enfin, la modalité CSH induit également des variations contrastées. Le SUVA et le pourcentage d'aromaticité restent quasiment constants pour les terres Ck1, Ck2, Ck2-TD et Rp. Pour cette même modalité (CSH), ils augmentent légèrement à fortement pour les terres Ck3, Ck4, Ck2-bio, UG1, UG2 et Rs. Une nette diminution est observée pour la terre Ck1-TD. Les indicateurs définis par spectrophotométrie UV (SUVA et pourcentage d'aromaticité) sont aussi inversement corrélés à la présence du couvert végétal (Cor. = -0,55 - mais pour une $p > 0,1$) (Figure XI-20 en **Annexes**). **D'autre part, le SUVA est significativement corrélé à la valeur de MOE-ASE** (Cor. = 0,62 - $p < 0,05$). Cet indicateur est alors marqueurs de deux compartiments de la matière organique présents dans les terres utilisées : à savoir la matière organique d'origine naturelle issue des végétaux et la matière organique extractible au solvant (marqueur de pollution).

Tableau V-7 : Evolution de l'absorbance à $\lambda=254\text{nm}$, du SUVA et du pourcentage d'aromaticité des 11 terres après application des modalités de vieillissement gel/dégel (GD), chauffage sur sol sec (CSS) et chauffage sur sol humide (CSH)

Sol	Vieillessement	UV 254	SUVA	% aromaticité
Ck1	Initial	0.57	1.97	16.42
	GD	0.56	2.37	19.01
	CSS	0.62	1.90	15.93
	CSH	0.52	1.89	15.89
Ck2	Initial	0.88	3.63	27.19
	GD	0.64	2.93	22.65
	CSS	0.65	2.10	17.22
	CSH	0.55	3.54	26.59
Ck3	Initial	0.17	2.03	16.77
	GD	0.16	1.93	16.13
	CSS	0.23	1.18	11.28
	CSH	0.10	2.35	18.89
Ck4	Initial	0.20	1.07	10.55
	GD	0.19	1.81	15.34
	CSS	0.37	1.17	11.21
	CSH	0.14	1.73	14.84
Ck2-TD	Initial	0.21	1.71	14.72
	GD	0.11	1.20	11.40
	CSS	0.17	1.09	10.66
	CSH	0.12	2.00	16.59
Ck1-TD	Initial	0.07	2.57	20.28
	GD	0.06	1.13	10.95
	CSS	0.08	2.26	18.30
	CSH	0.05	2.14	17.51
Ck2-bio	Initial	0.45	3.33	25.25
	GD	0.30	2.19	17.83
	CSS	0.36	1.97	16.41
	CSH	0.31	2.70	21.18
UG1	Initial	0.23	1.31	12.09
	GD	0.25	1.72	14.81
	CSS	0.28	1.27	11.87
	CSH	0.27	2.54	20.13
UG2	Initial	0.44	2.30	18.54
	GD	0.52	2.71	21.23
	CSS	0.51	1.90	15.94
	CSH	0.41	2.98	22.98
Rs	Initial	0.33	1.74	14.90
	GD	0.25	1.76	15.02
	CSS	0.36	1.40	12.68
	CSH	0.23	2.45	19.55
Rp	Initial	0.06	1.04	10.38
	GD	0.06	1.35	12.40
	CSS	0.05	0.97	9.88
	CSH	0.04	1.34	12.30

3.5 Agrégation

3.5.1 Etat des fractions granulodensimétriques à l'état non vieilli

Une analyse structurale (fractionnement granulodensimétrique) des 11 terres a été effectuée avant et après application des cycles gel/dégel et humectation/dessiccation. Les masses mesurées des agrégats correspondant aux 4 fractions granulodensimétriques ($>1000\ \mu\text{m}$; $1000-200\ \mu\text{m}$, $200-50\ \mu\text{m}$ et $<50\ \mu\text{m}$) varie de 0,1 g à 4,3 g (sur un échantillon de 5 g de sol).

A l'état non vieilli, la répartition de ces fractions semble très variable selon la terre considérée (Figure V-9). Les terres Ck2, Ck4 et Ck1-TD présentent des fractions $>1000\ \mu\text{m}$ supérieure à 40%. La seconde fraction granulodensimétrique ($1000-200\ \mu\text{m}$) est la plus abondante parmi l'ensemble terres et représente environ plus de 40% des fractions granulodensimétriques. Pour les terres Ck2-TD, Ck2-bio, UG1, UG2 et Rp, cette fraction représente plus de 60% des fractions granulodensimétriques. La fraction comprise entre 200 et $50\ \mu\text{m}$ représente moins de 10% (pour les terres Ck2, Rp et Ck2-TD) jusqu'à plus de 20% (terres Ck3, UG2 et Rs). La fraction inférieure à $50\ \mu\text{m}$ est la moins abondante de l'ensemble des fractions granulodensimétriques. Celle-ci varie de moins de 1% (terre Ck2) à environ 6% (terres Ck3 et Ck4).

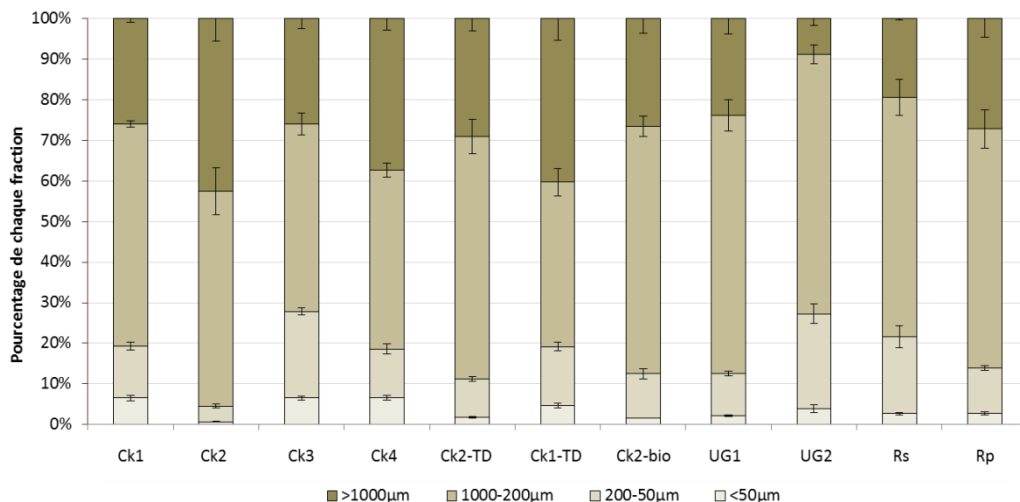


Figure V-9 : Répartition des 4 classes granulodensimétriques des 11 terres brutes. Les erreurs standards sont indiquées au sommet de chaque colonne de la fraction correspondante

3.5.2 Etat des fractions granulodensimétriques après vieillissement

Après tamisage humide des sols « vieillis », les pourcentages de la fraction $>1000\ \mu\text{m}$ « très » grossiers (fraction granulodensimétrique supérieure à $1000\ \mu\text{m}$) peuvent fortement augmenter (Tableau V-8). Pour les sols Ck3, Ck4, Ck2-TD, UG1, UG2 et Rs la **fraction $>1000\ \mu\text{m}$** augmente d'environ 100%, et jusqu'à près de 500% pour la terre UG2 (variation de la masse de la fraction de 0,4 g à 2,6 g). La **fraction $1000-200\ \mu\text{m}$** diminue quasiment pour l'ensemble des terres après application des cycles gel/dégel ou humectation/dessiccation. Cette fraction varie globalement de -20 à -50% en masse. La **fraction $200-50\ \mu\text{m}$** augmente pour les terres Ck1, Ck2, Ck2-bio, et Rp après

application des deux modalités gel/dégel et humectation/dessiccation. Cette augmentation est faiblement marquée pour la modalité GD sur les terres Ck1, Ck2-bio et pour la modalité HD sur les sols Ck2-bio et Rp. En revanche, cette augmentation est extrêmement marquée pour le sol Ck2 et quelle que soit la modalité de vieillissement appliquée. Pour les autres terres, cette fraction diminue de -10 à environ -60% après vieillissement. Enfin, la **fraction <50 µm** semble particulièrement marquée par les deux modalités GD et HD. La masse de cette fraction augmente ainsi pour quasiment l'ensemble des terres (hormis Ck3 et UG1 et UG2 après GD). Ces augmentations peuvent atteindre 200% jusqu'à 1200% de la masse initiale pour les sols Ck2-bio et Ck2.

L'évolution de la taille des fractions peut se faire de manière conjointe, par exemple les fractions correspondant aux agrégats de taille supérieure à 1000 µm montrent une anti-corrélation avec les agrégats de taille comprise entre 1000 et 200 µm et avec la fraction comprise entre 200-50 µm (voir **Annexes**). De manière générale, les cycles GD et HD semblent induire des effets similaires quel que soit le type de terre. L'évolution semble ainsi liée à la **nature intrinsèque des terres** plutôt qu'au **type de vieillissement**.

Tableau V-8 : Pourcentage de variation de proportion de chaque fraction granulodensimétrique après application des modalités gel/dégel (G/D) et humectation/dessiccation (HD) ($\Delta 1000 \mu\text{m}$, $\Delta 1000-200\mu\text{m}$, $\Delta 200-50 \mu\text{m}$ et $\Delta 50\mu\text{m}$ correspondent aux pourcentages de variation de ces classes après vieillissement)

Modalité	$\Delta 1000 \mu\text{m}$ (%)	$\Delta 1000-200 \mu\text{m}$ (%)	$\Delta 200-50 \mu\text{m}$ (%)	$\Delta 50 \mu\text{m}$ (%)
Ck1-GD	-30,1	-22,4	94,3	96,9
Ck1-HD	-6,6	0,3	5,8	6,1
Ck2-GD	-13,1	-34,6	272,8	1241,8
Ck2-HD	-29,9	8,2	190,4	652,2
Ck3-GD	82,1	-28,9	-33,3	-46,1
Ck3-HD	51,2	-17,9	-20,4	-43,2
Ck4-GD	93,7	-67,2	-63,1	-44,4
Ck4-HD	27,3	-27,6	7,91	-8,6
Ck2-TD-GD	96,7	-45,7	-35,5	49,5
Ck2-TD-HD	85,5	-41,8	-20,7	39,9
Ck2-TD-GD	7,1	-8,8	-28,2	25,3
Ck2-TD-HD	-8,5	-0,9	-10,1	17,7
Ck2-bio-GD	10,8	-19,4	53,0	274,9
Ck2-bio-HD	-2,5	-23,5	86,2	291,4
UG1-GD	125,1	-45,3	-19,2	-27,2
UG1-HD	97,9	-40,9	-6,8	122,0
UG2-GD	430,0	-61,8	2,8	-52,3
UG2-HD	508,2	-49,4	-56,6	13,5
Rs-GD	133,8	-44,6	-19,8	119,8
Rs-HD	131,1	-43,3	-29,3	135,3
Rp-GD	81,7	-54,5	4,7	126,7
Rp-HD	88,3	-45,8	35,1	51,3

3.5.3 Effets de l'agrégation sur le statut des polluants organiques et des CAP disponibles

L'évolution des masses des quatre fractions granulodensimétriques ont été comparées aux évolutions des teneurs en COD et en HAP « disponibles » après application des cycles gel/dégel et humectation/dessiccation. Des corrélations significatives sont observées entre l'évolution du COD et des HAP « disponibles » et l'évolution des fractions granulodensimétriques. **Les évolutions des teneurs en HAP sont inversement corrélées à l'évolution de la fraction supérieure à 1000µm et positivement corrélée aux fractions correspondant aux trois autres fractions.** Ces corrélations sont significatives pour les modalités gel/dégel (hormis avec la fraction inférieure à 50µm) et humectation/dessiccation (**Annexes**). La variation de COD est positivement corrélée à la variation de masse de la fraction granulométrique comprise entre 1000 et 200 µm. **Une analyse en composantes principale révèle que les teneurs en limons et la présence d'un couvert végétal semblent induire une augmentation de la fraction des agrégats > 1000µm** (Figure V-10). Les coefficients de corrélation sont respectivement de 0,19 (p value > 0,05) et de 0,55 (p value < 0,05) entre la variation de fraction des agrégats supérieurs à 1000µm et les teneurs en limons et la présence d'un couvert végétal.

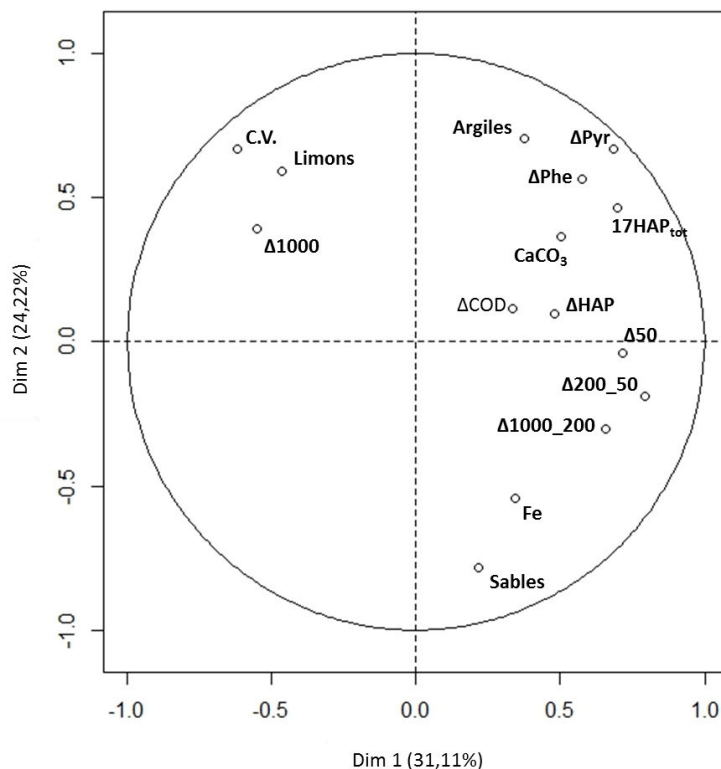


Figure V-10 : Analyse en Composante Principale des taux de variations des quatre fractions granulodensimétriques, des teneurs en COD et en HAP « disponibles » et d'une sélection de caractéristiques des sols en lien avec leur structure (% de sables, % de limons, teneur en CaCO₃, teneur en Fer (obtenu par minéralisation à l'acide fluorhydrique))

Une anti corrélation significative est également observée entre la présence d'un couvert végétal et la masse des fractions comprises entre 1000 et 200µm et entre 200 et 50 µm. Les teneurs en argiles ne

semblent pas avoir d'effets sur les variations des fractions granulodensimétriques. Les teneurs en carbonates sont corrélées à l'augmentation des fractions 200-50 et <50 μm (coefficient de corrélation : 0,54 et 0,45) (p value < 0,05). Les teneurs en Fer ($\text{g } 100\text{g}^{-1}$) sont inversement corrélées aux variations des fractions $\Delta 1000$ (Cor. = -0,65) et corrélées aux fractions $\Delta 1000-200$ (Cor. = 0,68). Les variations des teneurs en pyrène et phénanthrène disponibles semblent montrer moins de corrélation avec les fractions granulodensimétriques que l'ensemble du cortège des 17 HAP. Les teneurs en COT des sols ne montrent aucune corrélation avec les variations de taille des agrégats (données non présentées).

Une contribution majeure des limons et de la présence d'un couvert végétal semble ainsi participer à l'apparition d'agrégats supérieurs à 1000 μm plus stables. Ces nouveaux agrégats entraînent quant à eux une diminution des teneurs en 17 HAP disponibles.

4 Discussion sur les effets des modalités climatiques sur la réactivité de la matière organique et la disponibilité des CAP

Dans cette étude, l'effet du vieillissement sur les sols a été observé par mesure de différents paramètres permettant de caractériser l'évolution des MOD et des CAP disponibles. Un premier bilan peut déjà être établi :

- Le COD à l'état non vieilli du sol est significativement corrélé aux teneurs des 17-HAP-ASE
- Le COD diminue pour quatre des six modalités de vieillissement (à savoir les cycles gel/dégel, humectation/dessiccation, chauffage sur sol humide en conditions oxiques ou anoxygènes)
- Le COD augmente pour les modalités impliquant un chauffage sur sol sec (oxiques ou anoxygènes)
- Les variations des CAP-Tamb et de MOE-Tamb (teneurs disponibles) sont positivement corrélées aux variations de COD après vieillissement
- L'aromaticité augmente conjointement avec la MOE-Tamb
- La formation d'agrégats supérieurs à 1000 μm entraîne une diminution de disponibilité des CAP

4.1.1 Propriétés des terres contrôlant le COD après vieillissement

L'intégralité des données obtenues pour les sols a permis d'établir des corrélations entre les évolutions de valeurs de COD avant et après vieillissement. Une ACP a été effectuée à partir des propriétés physico-chimiques à l'état initial des terres et les pourcentages de variation du COD (ΔCOD) après vieillissement (Figure V-11). Les axes 1 et 2 expliquent respectivement 34,83 et 23,38 % de la variabilité totale du jeu de données. Les ΔCOD après GD et CSH sont positivement corrélés avec la fraction sableuse et expliqués par le premier axe. Ils montrent aussi une corrélation inverse avec les fractions limoneuses et la présence du couvert végétal (C.V.).

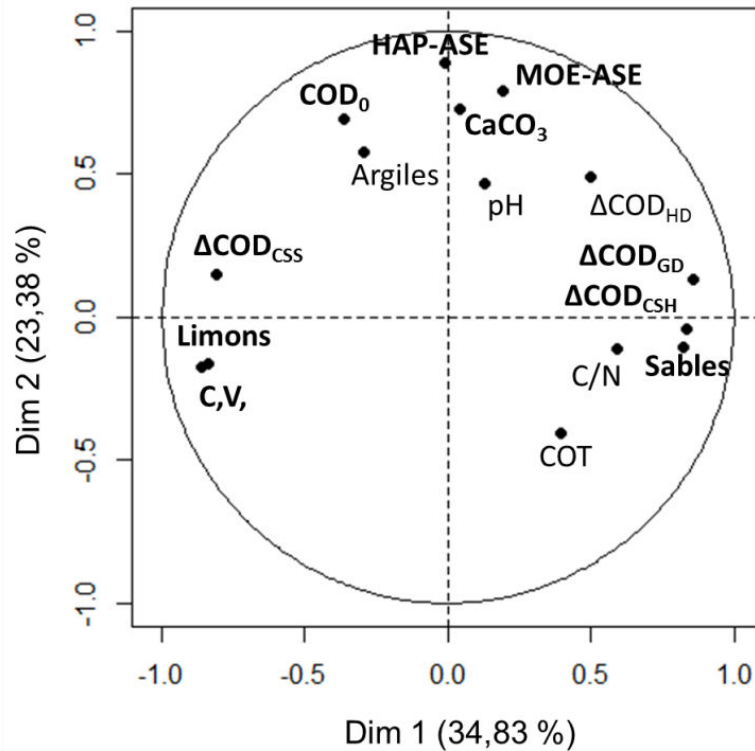


Figure V-11 : Analyse en composantes principales (ACP) de l'ensemble des caractéristiques des 11 terres et de l'évolution du carbone organique dissous après vieillissement ($\Delta\text{COD} = (\text{COD}_{\text{vieilli}} - \text{COD}_{\text{initial}}) / \text{COD}_{\text{initial}}$) ; GD : cycles gel/dégel ; HD : cycles humectation/dessiccation ; HAP : hydrocarbures aromatiques polycycliques initiaux ; COT = carbone organique total ; C.V. : couvert végétal ; Les valeurs en gras correspondent à des corrélations significatives entre le paramètre et l'axe de l'ACP

Pour le ΔCOD après GD, les coefficients de corrélation de Pearson sont respectivement -0,61, -0,62 et 0,51 avec les limons, le couvert végétal et les sables. Pour le ΔCOD après CSH, les coefficients sont respectivement -0,61, -0,82 et 0,50 avec les limons, le couvert végétal et les sables. Pour ces deux variations de COD, ces coefficients ne sont significatifs qu'avec les fractions limoneuses et le couvert végétal ($p < 0,05$). Pour le ΔCOD après CSS, les coefficients de Pearson sont respectivement de 0,65, 0,74 et -0,54 avec le couvert végétal, la fraction limoneuse et la fraction sableuse. De la même façon que pour les précédentes variations de COD, celle-ci n'est significative qu'avec la fraction limoneuse et le couvert végétal. Le ΔCOD après HD est faiblement expliqué par le premier axe de l'ACP (qui explique le ΔCOD après GD et CSH) et le second axe (avec les teneurs en 17 HAP-ASE, la MOE-ASE et le COD initial) et ne montre aucune corrélation significative avec chacune des propriétés des terres. Il est intéressant de noter que les valeurs initiales en COD, en MOE-ASE et en 17 HAP-ASE totaux des sols (expliqués par le second axe) ne sont pas corrélées avec les valeurs de ΔCOD après vieillissement pour les différentes modalités climatiques. Les teneurs en CaCO_3 sont expliquées par le second axe mais partage une faible corrélation avec les teneurs totales en HAP ($p = 0,11$). De plus, le C/N et le pH sont expliqués par le troisième axe de l'ACP (15,30 % de variabilité du jeu de données) mais sont faiblement corrélées entre elles ($p > 0,05$). Comme révélé par la Figure V-4, le COT ne partage aucune corrélation avec les autres propriétés des terres ou les évolutions de COD.

Les effets induits par les modalités de vieillissement appliquées sur la teneur en COD (Tableau V-4) révèlent une absence de corrélation entre les différences de teneur de COD (Δ COD) et les caractéristiques de la composante organique des sols (teneur en COD initial, en MOE-ASE et en 17 HAP-ASE) suggérant que ces **caractéristiques organiques initiales des sols n'influencent pas la réactivité du COD**. En revanche, quelles que soient les modalités climatiques, à l'exception des cycles HD, les variations de teneur en COD sont fortement liées aux teneurs en **limons** et la présence ou non de **couvert végétal**. Dans ces sols industriels, les limons sont connus pour leur capacité de préservation préférentielle des constituants organiques en lien probable avec de plus grandes surfaces d'échanges (Faure et al., 2003). Ainsi, les limons sont généralement enrichis en composés organiques (ex : HAP) par rapport aux autres fractions granulodensimétriques (Pernot et al., 2013), et stimulent les processus d'agrégation. **Par ailleurs, la biodégradation de la biomasse lorsqu'il y a un couvert végétal, conduit à (i) l'introduction de matière organique plus facilement dégradable, stimulant le développement microbologique, et (ii) conduit à une meilleure structuration des terres par une amélioration de l'agrégation, mesuré dans ces travaux** (Wagner et al., 2007).

Pour deux des terres (Ck1-TD et Rp), quasiment aucunes variations significatives du COD n'ont été détectées. Leur ratio COD/COT fait partie des plus faibles parmi les 11 terres étudiés. Ainsi, cette faible réactivité vis-à-vis des **modalités de vieillissement est expliquée par la forte proportion de composés organiques récalcitrants qui ne sont pas solubilisés dans la solution du sol**. Pour les 9 autres terres, les variations de COD induisent des variations significatives dépendant de processus pédogénétiques induit par les modalités climatiques

4.1.2 Hautes températures sur sol humide

Le *chauffage sur sol humide (CSH)* révèle une diminution importante de la teneur en COD, en MOE-Tamb et en CAP-Tamb pour la plupart des terres. Les conditions chaudes et humides peuvent stimuler le développement des micro-organismes et la biodégradation des hydrocarbures (Dibble and Bartha, 1979; Eriksson et al., 2001; Mrozik et al., 2003). De ce fait, les diminutions de COD observées peuvent s'expliquer par une augmentation de l'activité biologique induisant une biodégradation des composés organiques hydrosolubles. La modalité CSHA induisant une diminution nettement plus faible que la modalité CSH met en évidence que la condition anoxique induit un processus particulier sur le statut des composés organiques. Une inhibition de l'activité des micro-organismes agissant en condition aérobie pourrait expliquer cette diminution nettement plus limitée de la teneur en COD en condition CSHA. De plus, la présence d'un couvert végétal avant prélèvement de certains sols, un apport de C et de N par la biodégradation des plantes peut stimuler la biodégradation par *priming effect* (Figure V-8). Ce *priming effect* va stimuler la biodégradation des composés organiques, et se traduire par une diminution du COD. Concernant le lien avec la fraction limoneuse, les hautes températures (28°C) pourraient stimuler les taux de diffusion et les cinétiques de désorption (Cornelissen et al., 1997a), augmentant la disponibilité des composés organiques (Biache et al., 2015). L'augmentation de l'aromaticité révèle une évolution de composition de la MOD avec un caractère plus réfractaire. Les diminutions de la teneur en CAP « disponibles » peuvent être partiellement attribuées à une biodégradation. Toutefois ces composés sont connus pour être très

récalcitrants, notamment les CAP de haut poids moléculaire. Ces derniers présentent un taux de variation similaire aux plus légers ce qui peut suggérer également des processus de diffusion ou de sorption au sein des particules de sol.

4.1.3 Hautes températures sur sol sec

Le *chauffage sur sol sec (CSS)* induit des conditions défavorables à la croissance de microorganisme et inhiberait les processus de biodégradation des composés organiques. Dans ces conditions sèches et chaudes, l'oxydation à l'air de la matière organique est le processus majeur le plus probable (Biache et al., 2011; Davidson, 1993). L'oxydation de composés hydrophobes tels que les HAP ou les hydrocarbures aliphatiques conduit à la formation et/ou la condensation de métabolites oxygénés tels que les cétones, les alcools et/ou les acides carboxyliques. **Ces nouveaux composés deviennent moins hydrophobes et plus solubles dans la solution du sol. Les produits peuvent ainsi être transférés dans la fraction dissoute de la matière organique, induisant une augmentation du COD.** Ceci est également mis en évidence notamment par une diminution du COD dans la modalité CSSA (conditions anoxique). En revanche, le ratio 11 CAP-O-Tamb / 17 HAP-Tamb n'augmente que légèrement et seulement pour une partie des terres étudiées. De plus, les autres modalités induisent également des modifications de ratio 11 CAP-O-Tamb / 17 HAP-Tamb. Les composés générés lors de la modalité CSS induisant une augmentation de COD ne correspondent donc pas ou minoritairement au 11 CAP-O dosés. Ils correspondent problèmes à d'autres structures polyaromatiques (condensation – Ghislain et al., 2012) de plus haut poids moléculaires et plus polaires (non mobilisé par le dichlorométhane). Par ailleurs, les limons sont connus pour promouvoir de plus grandes surfaces d'échange permettant de catalyser les réaction d'oxydation (Faure et al., 2003). Les limons peuvent aussi contenir de forte teneur de produits organiques, dont les taux de désorption et de diffusion peuvent être augmentés avec les températures. La combinaison de processus d'oxydation et de désorption (Biache et al., 2015) favorise le transfert de composés organiques dans la solution du sol induisant une augmentation du COD.

4.1.4 Cycles gel/dégel

Cette modalité de forçage est connue pour affecter drastiquement et/ou inhiber l'activité microbiologique du sol (Børresen et al., 2007; DeLuca et al., 1992). Ainsi, **la biodégradation ne peut pas expliquer intégralement les diminutions de COD après application des cycles GD.** De très nombreuses références font état de l'effet des cycles GD sur la stabilité des agrégats du sol (Benoît, 1973; Lehrsch, 1998). La stabilisation des agrégats, par la précipitation d'agents liants pendant le dégel, permet de réduire les surfaces d'échanges entre les particules de sol et la solution du sol, diminuant la mobilité des composés organiques (Nam et al., 2003; Zhao et al., 2013a). Ce processus est optimal dans les sols à texture fine et contenant de la matière organique (Lehrsch et al., 1991; Wagner et al., 2007). Dans une étude complémentaire, l'effet des cycles gel/dégel induit une différenciation du fractionnement des agrégats des sols. Particulièrement, une augmentation des agrégats supérieurs à 1000µm est observée pour les sols présentant un couvert végétal et une fraction plus abondante en limons (Pernot et al., 2014; Wagner et al., 2007). De plus dans ce travail, il

été montré que la **formation de macro-agrégats induirait, en partie, une diminution de la disponibilité des polluants organiques**. La répartition des MOE dans les sols industriels se faisant principalement au sein des fractions limoneuses fines (Pernot et al., 2013), celle-ci peut se retrouver piégées au sein d'agréats de plus grande taille. Une augmentation de la taille des agrégats induirait ainsi une diminution des surfaces d'échanges entre la phase solide et la phase aqueuse de la solution du sol, induisant une diminution de disponibilité des polluants organiques (Mueller et al., 2012). L'ACP (Figure V-11) souligne le lien entre la fraction limoneuse et la présence de matière organique hérité de la dégradation de végétaux avec la diminution en COD. Le manque de corrélation entre la formation d'agréats et la diminution des teneurs en COD semble cependant souligner la participation d'autres processus impliqués dans l'évolution des MOD. Les cycles GD peuvent augmenter la stabilisation des composés organiques enrobés dans les limons suite à une diminution des taux de diffusion intra-pores (Pernot et al., 2014, 2013). Ces processus de stabilisation et de préservation peuvent être assistés par le rôle de ciment joué par la matière organique fraîchement décomposée hérité des végétaux.

4.1.5 Cycles humectation/dessiccation

Les évolutions contrastées à la suite du vieillissement par humectation/dessiccation (Tableau V-4) et le manque de corrélation établie avec les autres propriétés du sol (Figure V-11) suggèrent que plusieurs processus entrent en compétition dans les évolutions de COD. En revanche, les teneurs en CAP (à la différence du COD) diminuent quasi-exclusivement après vieillissement. **Une désolidarisation du COD et des HAP est donc observé dans ce cas, et les augmentations de COD seraient liées à d'autres processus que la désorption des polluants organiques**. Comme discuté dans les cas des modalités CSH et CSS, les processus de biodégradation (diminution du COD) et l'oxydation à l'air (augmentation du COD) peuvent apparaître alternativement quand le sol varie de conditions humides à sèches (Davidson, 1993). Les cycles HD ont un impact sur la structure du sol (Amézketa, 1999) entraînant la modification de mobilisation des composés organiques (Kottler et al., 2001; White et al., 1997). Cependant, ces modifications de structure peuvent entraîner d'une part une stabilisation (Lehrsch et al., 1991) ou destruction (Singer et al., 1992) des agrégats, cela en fonction de nombreuses paramètres physico-chimiques. L'étude d'agrégation a montré une augmentation de la fraction des agrégats de taille supérieure à 1000 μm et inférieure à 50 μm . De plus, l'évolution des teneurs en 17 HAP « disponibles » est inversement corrélé à l'augmentation de la fraction supérieure, indiquant un net effet de la taille des agrégats sur la mobilité des agrégats (Joner et al., 2004; Pignatello and Xing, 1996). Les cycles HD peuvent aussi modifier la distribution de la taille des pores (Lennartz and Louchart, 2007), affectant les taux de désorption des composés organiques. Ainsi, la compétition de différents processus pourrait expliquer les évolutions contrastées du COD : (i) biodégradation alternée avec oxydation selon la teneur en eau du sol, (ii) stabilisation ou destruction d'agréats du sol, et (iii) modification de la diffusion de composés organiques au sein de microporosités.

5 Conclusions

Dans cette étude, le COD a été utilisé afin de caractériser la réactivité de la matière organique et des polluants organiques de sols industriels impactés par de fortes teneurs en matériaux organiques technogéniques. Cet indicateur s'est montré représentatif de la réactivité de la matière organique d'origine anthropogénique dans ces conditions d'études (vieillissement, dispositif en batch). Trois des quatre modalités climatiques appliquées (cycles gel/dégel, cycles humectation/dessiccation et fortes températures sur sol humide) induise le plus généralement des **diminutions de teneurs en COD, matière organique extractible** par solvant et en **CAP « disponibles »** pour les différents terres étudiés. En revanche, l'application de fortes températures sur sol sec favorise une augmentation de ces teneurs. Ces modifications sont reliées à des transformations chimiques et biologiques, des modifications de structure du sol ou des stimulations de sorption/désorption des composés organiques. La présence de limons et la présence ou absence d'un couvert végétal au moment du prélèvement semblent avoir un rôle sur la régulation de la réactivité et de la mobilité de composés organiques. **Leur utilisation pourrait ainsi s'avérer décisives dans des plans de gestion des sites contaminés.** Le large choix de terres, provenant d'anciennes cokeries ou d'usines à gaz qui a été sélectionné dans le cadre de ce travail expérimental avait pour objectif d'établir une généralisation des tendances observées à d'autres Technosols. Les tendances similaires pour un grand nombre de terres étudiées (évolutions de la teneur en COD, en MOE-Tamb et en HAP « disponibles » suggèrent que ces résultats peuvent s'étendre à l'ensemble des terres issues d'anciennes activités de transformation du charbon. **Ces résultats fournissent de premiers résultats dans la compréhension des évolutions induites par le climat (atténuation naturelle) sur les contaminations organiques issus de ce type de sol unique.** Ce travail expérimental démontre sans ambiguïté que les conséquences liées aux processus d'atténuation naturelle sont fortement dépendantes du climat. La faisabilité de l'atténuation est ainsi une fonction combinée des caractéristiques de sol (nature de la matière organique et texture, activité biologique) et de la localisation du site à remédier (climat).

Suite aux résultats du **Chapitre III**, différentes conditions météorologiques pouvaient contrôler l'apparition, l'absence (*e.g.* absence de cycles gel/dégel dans un climat tropical) et la fréquence de modalités climatiques de vieillissement à différentes profondeur dans le sol. Ces pédoclimats sont décrit précisément par l'alternance d'événements pédoclimatiques au cours du temps. Dans ce Chapitre un équivalent de 10 ans de forçage climatique tempéré a été appliqué sur les différentes terres. Or, ces modalités climatiques n'agissent pas de manière unitaire mais s'alternent et s'enchaînent dans les sols au cours du temps. Grâce aux modélisations du pédoclimat, il est possible de connaître précisément l'alternance réelle des modalités climatiques des sols sous les différentes conditions climatiques. Ainsi, ce motif pourrait être appliqué en laboratoire pour mieux comprendre l'effet combiné de ces modalités unitaires sur l'évolution pédogénétique des sols et la disponibilité des polluants organiques.

Chapitre VI : Effets de séquences climatiques sur l'état de la matière organique des Technosols

1 Principe

L'application de modalités unitaires de vieillissement climatique sur une large gamme de terres aux a montré que des variations choisies de température et d'humidité peuvent avoir un effet majeur sur la disponibilité des polluants organiques. Les forçages climatiques opérés sont représentatifs d'événements pédoclimatiques majeurs susceptibles d'apparaître de manière cyclique sur une période de plusieurs années. Néanmoins, ces modalités ne représentent que des événements climatiques ciblés dans l'année (par exemple prépondérances de cycles gel/dégel en hiver à Nancy) alors que la réalité pédoclimatique se concrétise par des alternances de ces événements unitaires plus ou moins contrastés au cours de l'année (Figure VI-1).

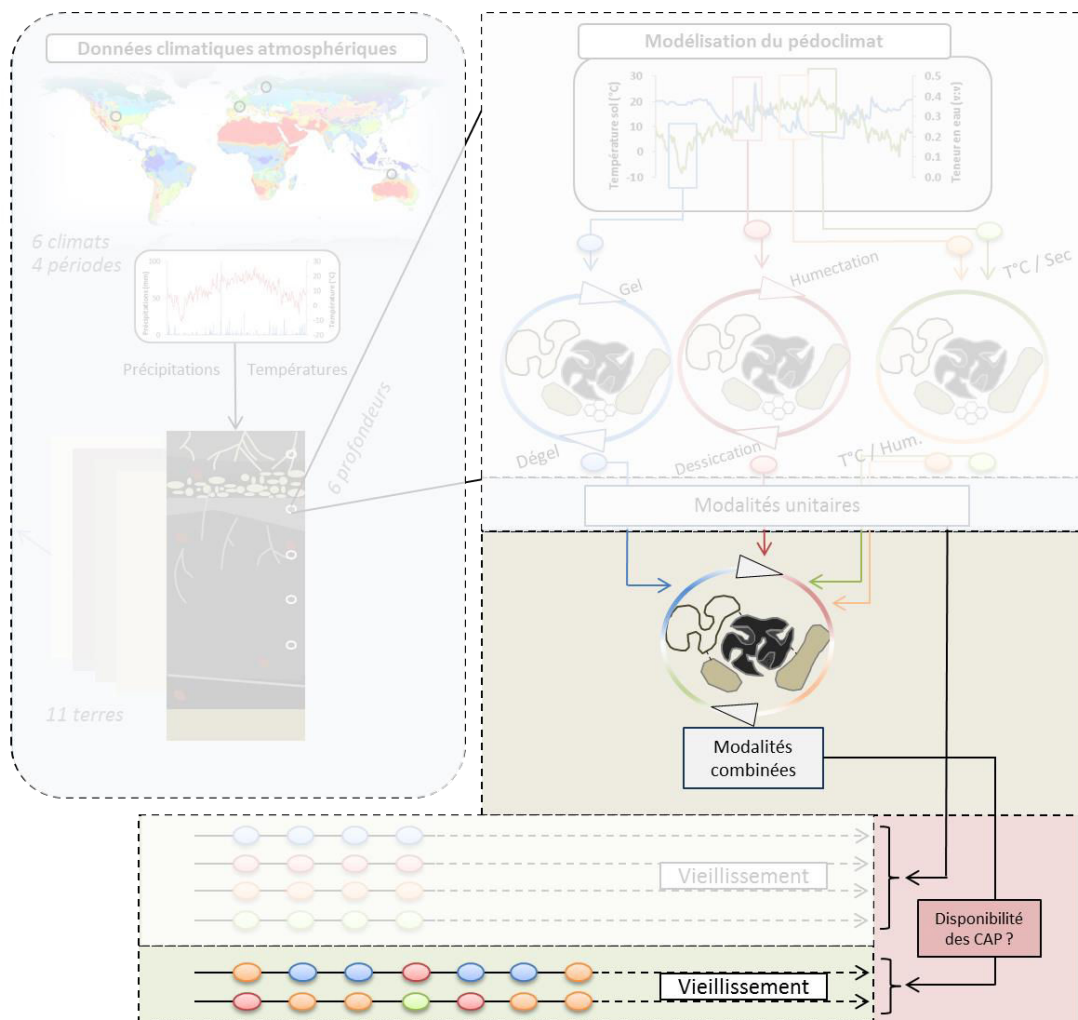


Figure VI-1 : Schéma conceptuel de la modélisation du statut de polluants organiques de Technosols sous influences climatiques contrastées : effet de modalités de forçages climatiques combinées sur le statut des CAP et la fertilité des terres industrielles

La question se pose donc de déterminer l'effet de combinaisons des modalités climatiques unitaires appliquées à des terres sur le statut de la matière organique anthropique et de plus particulièrement sur le statut des polluants organiques (CAP) ?

Pour ce faire, une expérimentation de vieillissement associant des successions de modalités climatiques unitaires représentatives de grands climats a été réalisée. Il s'agit d'observer d'éventuels effets de ces séquences climatiques sur la disponibilité des polluants organiques et sur la fertilité de plusieurs terres industrielles. Quatre terres choisies au sein du lot initial de 11 terres ont subi des vieillissements équivalents à environ **10 ans de forçage climatique de type tempéré (Nancy – Cfb1) et tropical (Darwin – Aw)**. Ce vieillissement se traduit par l'application de la succession des modalités unitaires déterminée à partir des simulations des teneurs en eau et des températures du sol à 50 mm de profondeur (voir Chapitre III). Ces deux climats ont été choisis car ils induisent des pédoclimats contrastés pouvant générer des évolutions très contrastées des terres.

2 Prédiction et calibration des alternances climatiques

2.1 Description des successions des modalités pédoclimatiques

La transcription de jeux de données climatiques atmosphériques au sein du sol se traduit par des variations journalières de températures et de teneurs en eaux qu'il est possible de décliner en modalité de forçage climatique. Néanmoins, leur effet unitaire et répété est susceptible d'être modifié par rapport à des successions ou séquences de modalité différentes. Par exemple, l'effet cumulé des 40 cycles gel/dégel sur le statut des CAP peut varier si d'autres modalités (tels que des cycles humectation/dessiccation) sont intercalées.

A partir des simulations des teneurs en eau et des températures dans les sols, il est possible de prédire la fréquence de modalités climatiques sur 10 ans quel que soit la profondeur dans le sol (Tableau VI-1). La répartition des modalités des 6 pédoclimats mondiaux montre des contrastes nets (Chapitre III) qui doivent être pris en compte lors d'un vieillissement contrôlé en laboratoire. Par exemple, dans un **pédoclimat tropical**, les résultats montrent qu'une journée sur 2 est caractérisée par des températures supérieures à 28°C. De plus, ce pédoclimat est le seul à induire significativement l'apparition de la modalité « journées chaudes et humides » (28°C et teneur en eau supérieure à 0,55%). Le nombre de jours où la température est supérieure à 30°C est cependant bien plus faible (180 jours sur 3652) et montre que la limite supérieure des températures du sol est située autour de 28 - 30°C (Tableau VI-1).

Hormis le climat aride (Denver – BSk), tous les climats semblent induire un nombre similaire de cycle HD au cours des 10 ans de simulation. Ce ne sont donc pas des événements permettant de discriminer et classer les pédoclimats. Les cycles GD quant à eux, sont particulièrement abondants pour les climats arides (Denver – BSk) et continental (Helsinki – Dfb) (plus de 100 sur 10 ans). Pour les climats tempérés doux (Nancy – Cfb1 et Nantes – Cfb2), ils restent également abondants mais dans une moindre mesure. Enfin, ils sont très peu observés sous le pédoclimat tempéré chaud/sec (Csa) et totalement absents du pédoclimat tropical (Darwin – Aw).

Tableau VI-1 : Fréquence des cycles gel/dégel, humectation/dessiccation et nombres de journées sèches à température supérieure à 28, et 30°C et nombre de journées sèches humides à température supérieure à 28°C définis par les pédoclimats des 6 climats mondiaux contrastés et sur 10 ans (résultats à 10 et 50 mm de profondeur)

Climat	Prof. (mm)	Cycles GD	Cycles HD	Jours secs > 28°C	Jours secs > 30°C	Jours humides > 28°C
Tropical (Darwin-Aw)	10	0	30	1605	180	56
	50	0	23	1622	137	204
Aride (Denver – BSk)	10	137	1	16	1	0
	50	114	1	7	0	0
Tempéré (Nancy- Cfb1)	10	69	27	5	0	0
	50	59	24	2	0	0
Tempéré (Nancy -Cfb2)	10	23	28	4	0	0
	50	18	21	4	0	0
Tempéré Marseille – Csa)	10	5	33	62	5	1
	50	3	24	47	1	0
Continental (Helsinki – Dfb)	10	107	11	0	0	0
	50	97	11	0	0	0

La succession des modalités climatiques montre une répartition hétérogène au cours de l'année (Figure VI-2). Sous un contexte climatique de type tropical (Darwin – Aw), les modalités climatiques de vieillissement sont principalement présentes entre octobre et mars. Les cycles humectation/dessiccation apparaissant à l'issue de la période de haute température. Dans le cas du climat tempéré (Nancy – Cfb1 et Nantes – Cfb2), les cycles gel/dégel apparaissent principalement en hiver et sont suivis par des cycles humectation/dessiccation entre les mois de mars et août. De rares journées chaudes sont observées au cours de l'été.

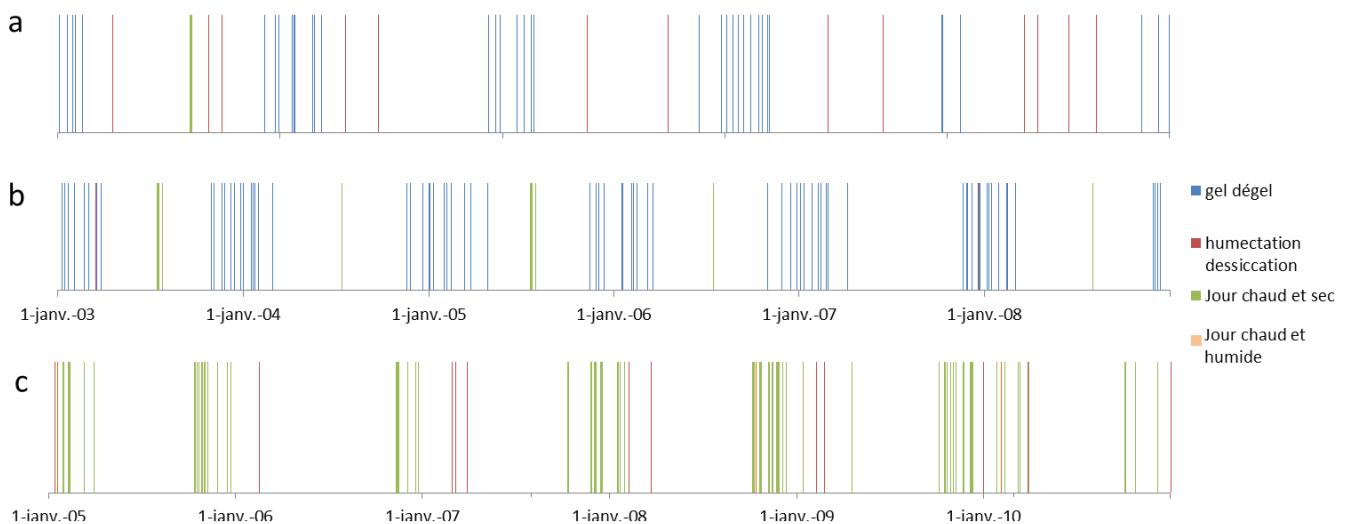


Figure VI-2 : Alternances des modalités climatiques unitaires au cours de la période 2003-2009 pour les climats tempéré (Nancy - Cfb1) (a) et aride (Denver – BSk) (b) et de la période 2005-2011 pour le climat tropical (Darwin – Aw) (c) à 50 mm de profondeur

2.2 Transcription d'un vieillissement en laboratoire

Les alternances des modalités pédoclimatiques sont par définition particulièrement dépendantes du type de climat atmosphérique. Afin de calibrer l'expérimentation de vieillissement combiné, il est souhaitable d'appliquer un équivalent de 10 ans de forçage sur 1 kg de terres polluées qui doit : (i) être cohérent avec des délais de vieillissement en laboratoire, (ii) prendre en compte les quatre modalités de vieillissement appliquées dans l'expérimentation décrite au Chapitre V et (iii) appliquer des modalités unitaires contrastées afin de comprendre leurs implications respectives lorsqu'elles sont combinées. Afin de transcrire ces successions de modalités climatiques unitaires en laboratoire, deux séquences de vieillissement sont appliquées pour **simuler des situations contrastées climatiquement et ayant potentiellement des effets différents sur le statut des CAP**. Les cycles humectation/dessiccation étant répartis de manière homogène pour l'ensemble des climats, ils sont donc appliqués dans les mêmes proportions aux deux séquences types de vieillissement.

En premier lieu, la séquence de vieillissement d'un **climat tempéré** (Nancy – Cfb) est appliquée afin de prendre en compte les cycles humectation/dessiccation, les périodes de hautes températures sur un sol sec et les cycles gel/dégel (abondant dans ce type de pédoclimat). Les périodes de hautes températures sur un sol humide, absentes de ce type de pédoclimat, ne seront pas appliquées dans ce vieillissement.

En second lieu, la séquence de vieillissement d'un **climat tropical** (Darwin – Aw) est appliquée, ceci afin de mieux comprendre les effets combinés des cycles humectation/dessiccation et des périodes de hautes températures lorsque le sol est sec ou humide. Dans le Chapitre IV, il a été démontré que les périodes de hautes températures peuvent impacter les processus de biodégradation, de désorption et d'oxydation des CAP. Les cycles gel/dégel sont ainsi absents de cette modalité de vieillissement.

3 Effet des séquences climatiques en laboratoire

3.1 Principe général de l'expérimentation

Les deux séquences climatiques présentées précédemment sont appliquées sur quatre terres issues du lot des 11 terres d'origine industrielles. Les effets du vieillissement sur le statut de la matière organique et sur la disponibilité des CAP sont mesurés suivant les méthodes similaires à celles présentées précédemment (Chapitre IV). De plus, plusieurs paramètres qualifiant la fertilité du sol tels que le $P_{O_{15en}}$ et le pH sont quantifiés avant et après vieillissement des terres.

3.2 Description du dispositif

3.2.1 Choix des quatre terres

Parmi le lot de 11 terres, le choix s'est porté sur quatre terres selon un gradient de concentration en HAP totaux, en partant avec *l'a priori* que les teneurs en polluants disponibles contrôlent la toxicité de la terre. De plus, ces terres sont connues pour présenter une forte réactivité vis-à-vis du vieillissement par modalités unitaires (Chapitre IV). Ainsi, les terres Ck2 ($2\ 600\ \mu\text{g g}^{-1}$ - HAP totaux), Ck4 ($2\ 000\ \mu\text{g g}^{-1}$), UG1 ($738\ \mu\text{g g}^{-1}$) et Rp ($48\ \mu\text{g g}^{-1}$) ont été sélectionnées.

3.2.2 Dispositif de vieillissement

Le dispositif utilisé pour effectuer le vieillissement est constitué de boîtes de Petri en verre de 18 cm de diamètre et de 2 cm de haut (ceci afin de maximiser les surfaces d'échange entre les terres et l'atmosphère). Une maille souple en nylon de 0,1 mm est préalablement déposée sur le fond et les parois de la boîte. Ensuite, 500 g de terre lyophilisée et tamisée à 2 mm y sont déposés. Deux colonnes en PVC d'environ 2 cm de large et vides sont installées sur chacune des deux moitiés de la boîte et relient le fond de la boîte à la surface de la terre. Elles permettent d'humecter la terre sans arroser directement la surface. La terre est ensuite légèrement tassée à partir de la surface.

3.2.3 Application des séquences de vieillissement

Les terres sont tout d'abord humectées jusqu'à atteindre la capacité au champ (CAC). L'une des deux séquences de vieillissement est ensuite appliquée : (1) tempéré (Nancy- Cfb1) ou (2) tropical (Darwin, Aw).

Pour la modalité tempéré (Nancy - Cfb), la séquence climatique se définit par : quatre cycles gel/dégel de 12h chacun (6h à $-24\ ^\circ\text{C}$ et 6h à $22\ ^\circ\text{C}$), boîtes de Petri fermées (Figure VI-3). Puis les boîtes sont mises sous sorbonne pendant 48h pour faire sécher les terres jusqu'à ce que leur teneur en eau atteigne environ 10 %. Les terres sont ré-humectées et placées, ouvertes, dans une étuve à $28\ ^\circ\text{C}$ pour les faire sécher pendant 24h. Elles subissent ensuite à nouveau un cycle humectation/dessiccation (humectation puis séchage pendant 48h sous sorbonne), puis sont ré-humectées à la CAC et sont placées à $-24\ ^\circ\text{C}$ pour redémarrer la séquence. Cette séquence est ainsi répétée 10 fois. A l'issue de la séquence de vieillissement : 40 cycles gel/dégel, 20 cycles humectation/dessiccation et 10 journées chaudes sur sol sec sont appliquées.

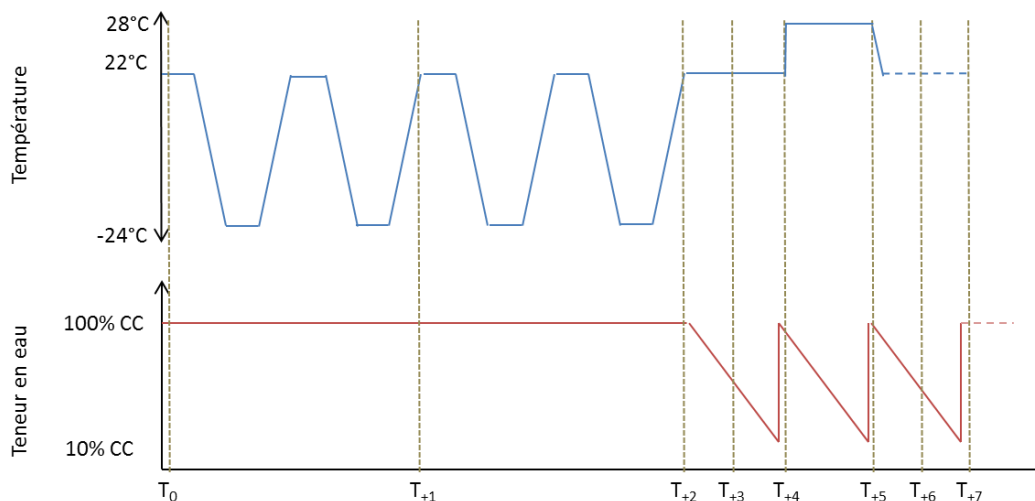


Figure VI-3 : Alternances de modalités climatiques pour la séquence de vieillissement tempéré (Nancy - Cfb), les lignes en tirets représentent des cycles de 24h

Pour la modalité tropicale (Darwin – Aw), les terres sont, durant l'ensemble du vieillissement, déposées dans une étuve à 28 °C (Figure VI-4). Les terres sont tout d'abord humectées à la capacité au champ, puis les boîtes sont fermées pendant 24h. Elles sont ensuite ouvertes avant d'être ré-humectées après 72h. Ce motif est répété deux fois pour effectuer la séquence qui est répétée 10 fois. Au final, 20 cycles humectation/dessiccation, 40 journées chaudes sur sol sec et 20 journées chaudes sur sol humide sont appliqués.

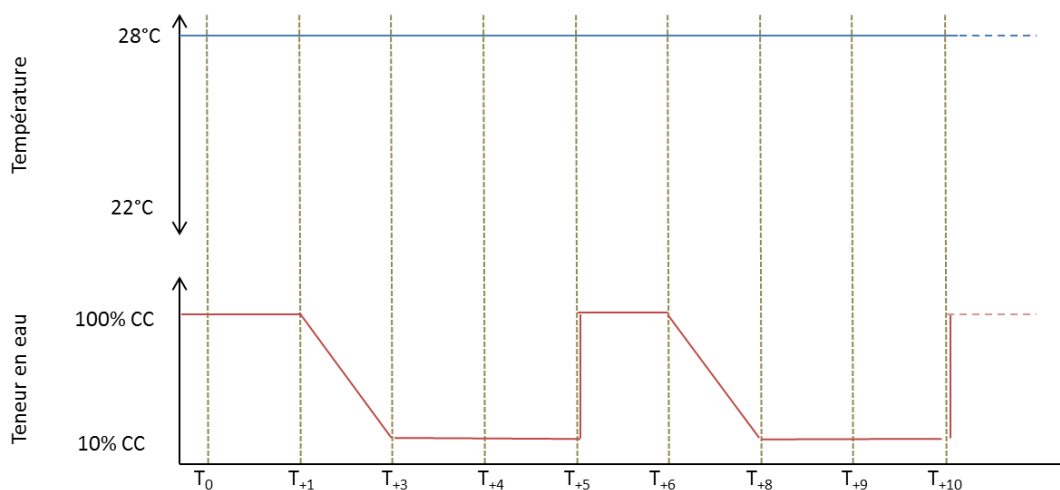


Figure VI-4 : Alternances de modalités climatiques la séquence de vieillissement tropicale (Darwin - Aw), les limites en tirets représentent des cycles de 24h

3.2.4 Caractérisation du statut de la matière organiques et des CAP disponibles

A l'issue de la période de vieillissement, les terres sont séchées sous une sorbonne pendant 48h afin de compléter le dernier cycle humectation/dessiccation. La terre est retirée des boîtes de Pétri avec précaution afin de préserver la structure des terres. Un échantillon d'environ 50 g est conservé au

congélateur dans un pilulier en verre en vue des analyses organiques (COD, CAP-Tamb, MOE-Tamb). La quantité de terre restante est conservée à 4 °C.

3.2.4.1 *Mesure du carbone organique dissous*

Les teneurs en COD des terres sont mesurées à partir d'une aliquote de sol de 5 g. Le protocole de mesure du COD est identique à celui défini dans le Chapitre V.

3.2.4.2 *Spectrométrie UV*

La mesure de l'Absorbance UV Spécifique (SUVA) et du pourcentage d'aromaticité sont effectuées à partir des extraits organiques obtenus dans le protocole de mesure du COD. Tout comme le COD, le protocole est identique à celui défini dans le Chapitre II.

3.2.4.3 *Teneurs en CAP « disponibles »*

Un aliquote de 1,5 g de terre est déposée dans un flacon de 40 ml en verre. Les teneurs en CAP « disponibles » sont obtenus par une extraction au DCM à température ambiante (CAP – Tamb, tel que décrit dans le chapitre V). A partir de ces extraits, la MOE-Tamb est également mesurée.

3.2.5 **Mesures des propriétés agronomiques des terres**

Plusieurs paramètres agronomiques sont mesurés afin de déterminer leur évolution sous l'influence des séquences climatiques.

Les pH des terres avant et après vieillissement ont été mesurés en suivant la **norme ISO 10390**. Brièvement, 5 mL de sol sec sont déposés dans un flacon en plastique de 40 mL. Ensuite, 25 mL d'eau distillée y sont ajoutés, puis les flacons sont fermés et le dispositif est mis en agitation à retournement pendant exactement 1h à 15 tpm. Puis, après 1h de décantation, le pH du surnageant est mesuré à l'aide d'un pH-mètre.

La **teneur en P_{Olsen}** (teneur en phosphore disponible) est un indicateur de fertilité des terres. Il a été mesuré en suivant la **norme ISO 11263** (voir Figure XI-21 en **Annexes**). Brièvement, le phosphore disponible (P_{Olsen}) est extrait d'une masse de 2,5 g de sol sec combiné à 0,5 g de charbon actif à l'aide d'une solution de NaHCO₃ tamponnée à un pH de 8,5. Après filtration, cet extrait est coloré à l'aide d'une solution de coloration constituée d'acide sulfurique, d'un réactif sulfomolybdique, d'acide ascorbique et de thiosulfate de sodium. L'absorbance de la solution est ensuite mesurée à l'aide d'un spectromètre à une longueur d'onde de 825nm. Les résultats sont exprimés en cmol kg⁻¹ de sol sec.

Les teneurs en **carbone** et en **azote totaux** des terres ont été obtenues à l'aide d'un analyseur élémentaire CHNS vario MICRO CUBE Elementar. Une masse de 5 mg de sol sec et broyé à 250 µm est déposé dans une capsule en aluminium. Cette capsule est refermée puis injecté dans un four afin de mesurer le carbone et l'azote total de l'échantillon. Ces teneurs sont exprimées en mg g⁻¹ de sol sec.

3.3 Résultats

3.3.1 Observations macroscopiques des terres

Avant vieillissement, les terres placées dans les boîtes de Petri ont un aspect homogène et une structure particulaire. Concernant la modalité tempérée (Nancy – Cfb), un retrait marqué de la terre est observé le long des bordures de la boîte de Petri (Figure VI-5a et b). De plus, un début de cimentation apparaît à la surface. Pour la modalité tropicale (Darwin – Aw), aucun retrait n'est observé. Néanmoins, des fissures apparaissent à la surface de l'échantillon (Figure VI-6a et b). Pour la terre Ck2, des traces d'oxydation sont observables avec l'apparition d'une couleur rouille des particules (Figure VI-6c).



Figure VI-5 : Etat de surface des terres après vieillissement tempéré (Nancy - Cfb) (séquence tempéré – Nancy) : terre Ck4 (a) et terre Ck2 (b)



Figure VI-6 : Etat de surface des terres après vieillissement tropical (Aw - séquence tropical – Darwin) : zoom sur les fissures de surface (A) et (b) et sur la teinte rouille des particules (c)

3.3.2 Evolution du COD après vieillissement

Après vieillissement, la teneur en COD augmente de manière significative pour la modalité tropicale (Darwin – Aw) par rapport à la terre non vieillie (Tableau VI-2) (sauf dans le cas de la terre Rp où l'on peut observer une diminution de la teneur en COD). Pour la séquence de type tempéré (Nancy – Cfb), le COD n'augmente significativement que pour la terre UG1 (UG1-Cfb).

Tableau VI-2 : Teneurs en carbone organique dissous ($\mu\text{g g}^{-1}$) des terres traitées par les séquences de vieillissement de type tempéré (Cfb) et tropical (Aw), %var : pourcentage de variation par rapport à l'état non vieilli du sol (différentes lettres indiquent des différences significatives à $\alpha < 0,05$)

Terres	Brut (selon Chap. V)	Cfb		Aw	
		DOC	% var	DOC	% var
Ck2	121,2 ± 3,8 _b	138,2 ± 27,4 _{ab}	14,0	151,4 ± 7,7 _a	25,0
Ck4	93,1 ± 3,3 _b	98,9 ± 3,7 _b	6,2	126,1 ± 6,8 _a	35,1
UG1	87,9 ± 0,7 _c	112,2 ± 0,9 _b	27,6	120,6 ± 6 _a	37,1
Rp	30,4 ± 4,0 _{ab}	48,1 ± 6,3 _a	58,2	29,3 ± 3,3 _b	-1,8

3.3.3 Indicateurs agronomiques

Les teneurs en P_{Olsen} montrent peu de variations entre l'état initial et les états vieillis des terres (Tableau VI-2). De plus, peu de différences sont observées entre les quatre terres non vieillis. Néanmoins, la terre Rp présente les teneurs les plus faibles ($30 \text{ cmol}^+ \text{ kg}^{-1}$ par rapport à environ $35 \text{ cmol}^+ \text{ kg}^{-1}$ pour les autres terres). Pour les terres Ck4 et UG1, une légère augmentation de la concentration en P_{Olsen} est observée après l'application des modalités Aw, cette différence n'étant significative que pour la modalité UG1-Aw. Pour la modalité Ck4-Cfb, une diminution significative de la concentration en P_{Olsen} est observée après vieillissement.

Tableau VI-3 : Variation des propriétés agronomiques (P_{Olsen} , pH, carbone et azote totaux) après application des modalités de type tempéré (Nancy – Cfb) et tropical (Darwin - Aw) (les valeurs en gras indiquent des variations significatives avec l'état non vieilli)

Terre	Modalité	P_{Olsen} ($\text{cmol}^+ \text{ kg}^{-1}$)	pH	C_{tot} (%)	N_{tot} (%)
Ck2	Non vieilli	$38,7 \pm 8,7$	$8,34 \pm 0,03$	17,97	0,26
	Cfb	$33,9 \pm 2,8$	8,43	15,97	0,24
	Aw	$33,8 \pm 2,0$	$8,25 \pm 0,10$	15,42	0,22
Ck4	Non vieilli	$34,7 \pm 1,5$	$8,03 \pm 0,04$	7,22	0,25
	Cfb	$32,6 \pm 1,4$	8,06	7,54	0,23
	Aw	$36,3 \pm 1,7$	8,19	7,40	0,24
UG1	Non vieilli	$32,9 \pm 4,0$	$8,19 \pm 0,02$	10,26	0,33
	Cfb	$35,1 \pm 1,8$	$8,17 \pm 0,01$	9,06	0,24
	Aw	$40,3 \pm 0,6$	$8,10 \pm 0,05$	18,65	0,22
Rp	Non vieilli	$30,4 \pm 4,0$	$8,64 \pm 0,04$	28,12	0,47
	Cfb	$29,3 \pm 3,0$	8,27	25,63	0,41
	Aw	$33,9 \pm 21,9$	8,43	22,41	0,44

Le pH semble peu impacté par les modalités de vieillissement même si chacune des deux modalités produit un effet limité selon la terre considérée. Par exemple, la modalité Cfb entraîne une augmentation du pH de la terre Ck2 (8,34 à 8,43) et une diminution pour les terres Rp (8,64 à 8,27). La modalité Aw induit une augmentation du pH de la terre Ck4 (8,03 à 8,19) et une diminution du pH de la terre Rp (8,64 à 8,43) (Tableau VI-3).

Les teneurs en N_{tot} et C_{tot} totaux mesurées par analyseur élémentaire CHNS, montrent globalement de très légères diminutions des concentrations en ces éléments entre l'état non vieilli et vieillis par Cfb et Aw pour les terres Ck2, Ck4 et Rp. La diminution de la concentration en N_{tot} est la plus marquée pour la terre UG1 (évolution de 0,33 à moins de 0,25 % d'azote total). Une augmentation de la concentration en C_{tot} est mesurée pour la terre UG1 après vieillissement par la modalité Aw (augmentation de 10 à 18%). Ces variations ne sont cependant pas statistiquement significatives.

3.3.4 Evolution des teneurs en matières organiques extractibles et en CAP disponibles

Les teneurs en **matière organique extractible** des terres montrent peu de différences entre les états bruts et vieillis, notamment pour les terres Ck2 et Ck4. Une augmentation significative de la MOE-Tamb est observable après vieillissement de la terre UG1 (Cfb et Aw) et de Rp (uniquement après Aw) (Figure VI-7).

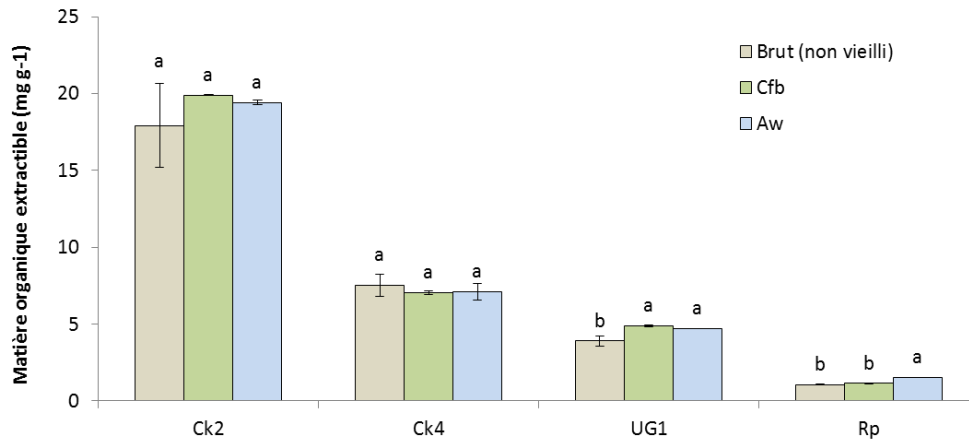


Figure VI-7 : Évolution de la matière organique extractible au dichlorométhane à température ambiante (MOE-Tamb) des terres avant et après vieillissement par les séquences de climat de types tempéré (Nancy – Cfb) et tropical (Darwin – Aw)

Les teneurs en CAP-Tamb correspondantes montrent une diminution globale de la somme des 17 HAP-Tamb après vieillissement (Tableau VI-4). Cette diminution semble plus intense après un vieillissement de type Aw. La disponibilité des HAP diminue d'environ 10 à 50% (pour la terre Ck4). La modalité Rp-Cfb est la seule induisant une augmentation de la disponibilité des HAP.

Tableau VI-4 : Evolution de la somme des teneurs de 17 HAP « disponibles » (en $\mu\text{g g}^{-1}$) des quatre terres avant et après vieillissement par les séquences de types tempéré (Nancy- Cfb) et tropical (Darwin – Aw)

Terres	Brut		Cfb		Aw	
	17HAP ($\mu\text{g g}^{-1}$)	17HAP ($\mu\text{g g}^{-1}$)	ΔHAP	17HAP ($\mu\text{g g}^{-1}$)	ΔHAP	
Ck2	2805,0	2578,2	-8,1	2518,7	-10,2	
Ck4	2065,6	1250,5	-39,5	1061,7	-48,6	
UG1	738,5	635,9	-13,9	532,1	-27,9	
Rp	48,1	54,2	12,6	33,1	-31,3	

Les taux d'évolution du COD mesurés semblent ici contraires aux taux d'évolution des teneurs en HAP « disponibles » (HAP-Tamb). La répartition des 17 HAP-Tamb met en évidence des réponses différentes selon leur poids moléculaire (Figure VI-8). De manière générale, les diminutions de disponibilité observées pour les molécules à haut poids moléculaires (supérieurs à 4 cycles) suivent les mêmes tendances que les teneurs totales. En revanche, les évolutions des composés à faibles poids moléculaires (cycles < 4) ne semblent pas suivre systématiquement les évolutions du cortège total de HAP. Par exemple, la disponibilité du fluoranthène et du phénanthrène augmente pour les modalités Ck2-Aw, UG1-Aw et Rp-Aw, là où les teneurs des 17 HAP-Tamb diminuent. Dans la terre Rp, l'acénaphène, l'acénaphylène et le fluorène ne sont plus quantifiables après vieillissement. Les ratios entre la somme des 11 CAP-O-Tamb et des 17 HAP-Tamb ne montrent que très peu d'évolutions à l'issue des deux protocoles de vieillissements. Ce ratio est respectivement de 0,1 ; 0,05 et 0,04 pour les terres Ck2, Ck4 et UG1 et n'augmente que de manière très peu sensible pour la terre UG1 après vieillissement (Cfb : 0,049 et Aw : 0,047). Pour la terre Rp, le ratio montre une valeur extrêmement élevée à l'état brut (0,84). Il diminue vers une valeur d'environ 0,2 après application des modalités climatiques Cfb et Aw. Une diminution plus intense de la concentration en naphthalène est observée après vieillissement, ceci n'étant pas observable pour les autres HAP.

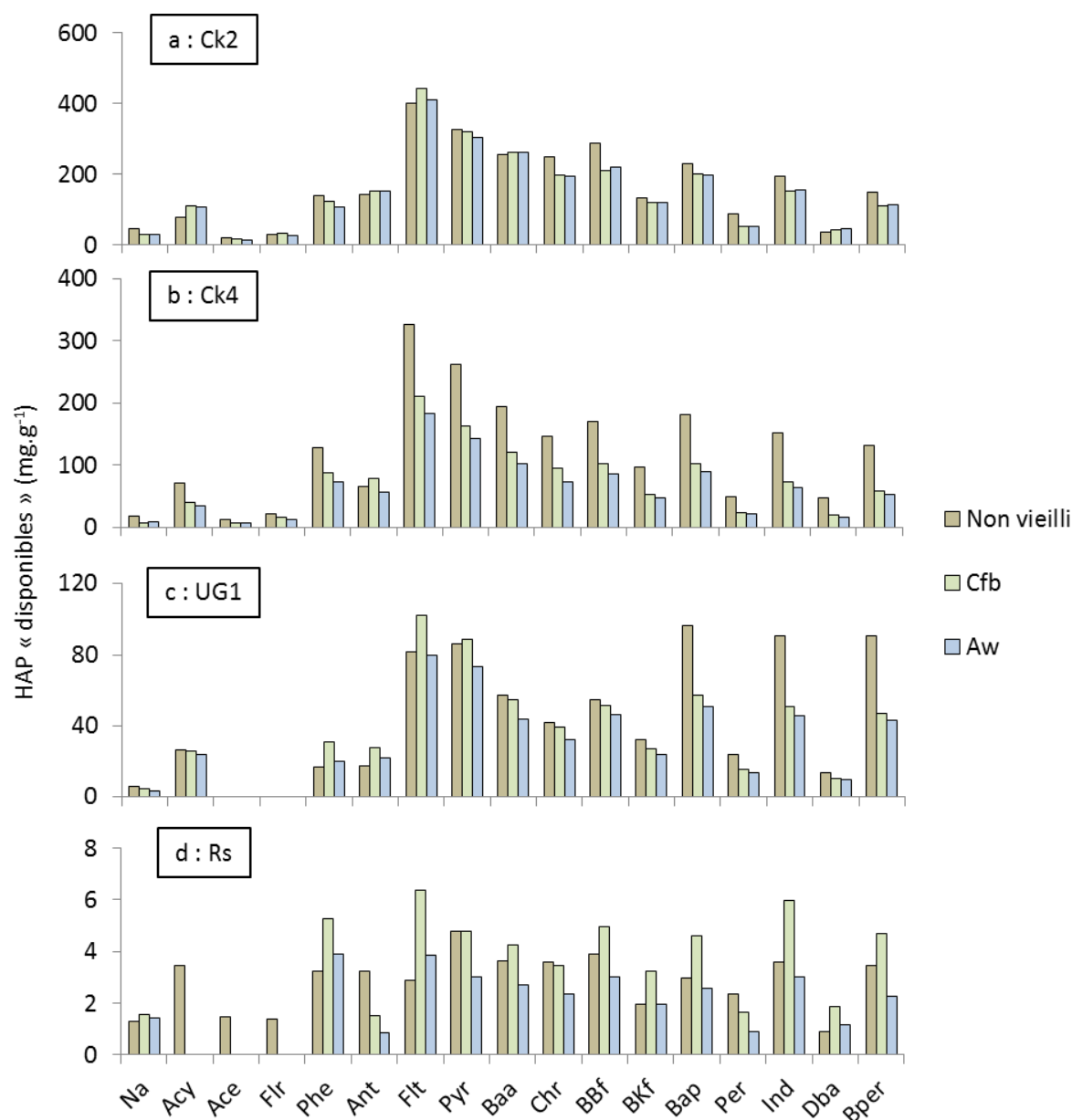


Figure VI-8 : Évolution des teneurs des 17 HAP disponibles (en $\mu\text{g g}^{-1}$) des terres avant et après application des séquences de types tempéré (Nancy - Cfb) et tropical (Darwin - Aw) (Na : naphthalène, Acy : acénaphthylène, Ace : acénaphthène, Flr : fluorène, Phe : phénanthrène, Ant : anthracène, Flt : fluoranthène, Pyr : pyrène, Baa : benzo[a]anthracène, Chr : chrysène, Bbf : benzo[b]fluoranthène, Bkf : benzo[k]fluoranthène, Bap : benzo[a]pyrène, Per : pérylène, Ind : indéno[1,2,3 - cd], Dbal : dibenzo[a]anthracène, Bper : benzo[ghi]pérylène)

3.3.5 Variation de l'absorbance UV spécifique (SUVA)

L'absorbance UV spécifique (SUVA) a été utilisée dans le Chapitre V et permet de caractériser l'aromaticité d'une solution ou d'un extrait aqueux de sol (voir Chapitre II). De fortes augmentations du SUVA et du pourcentage d'aromaticité sont observées pour l'ensemble des terres après vieillissement (Tableau I-5). Ces deux valeurs sont environ deux fois plus faibles que lorsqu'elles sont mesurées sur terre non vieillie.

Tableau VI-5 : Variation de l'absorbance mesurée à la longueur d'onde 254nm (UV254), de l'absorbance UV spécifique (SUVA) et du pourcentage d'aromaticité selon la modalité de vieillissement appliquée : tempéré (Nancy - Cfb), tropical (Darwin – Aw)

Modalité	UV 254	SUVA	% aromaticité
<i>Valeurs pour les terres brutes avant vieillissement (rappel Chap. V)</i>			
Ck2	0,88	3,63	27,19
Ck4	0,20	1,07	10,55
UG1	0,23	1,31	12,09
Rp	0,06	1,04	10,38
Ck2 Cfb	1,61	5.81	41.34
Ck2 Aw	1,39	4.58	33.39
Ck4 Cfb	0,62	3.15	24.10
Ck4 Aw	0,81	3.23	24.57
UG1 Cfb	0,81	3.59	26.92
UG1 Aw	0,86	3.57	26.80
Rp Cfb	0,15	1.56	13.74
Rp Aw	0,10	1.59	13.95

3.4 Discussions

3.4.1 Comparaison des effets des modalités appliquées individuellement ou incluses au sein de séquences climatiques

Dans cette expérimentation, des modalités climatiques de vieillissement ont été appliquées afin de correspondre à des séquences réelles observées dans les sols sous climats tempéré (type Nancy) et tropical (type Darwin). L'effet des deux séquences de vieillissement sur la variation de **disponibilité des polluants organiques**, du **statut de la MOD** et de plusieurs **indicateurs de la fertilité** du sol a ensuite été mesuré. L'effet des modalités unitaires de vieillissement sur l'ensemble de ces paramètres a déjà largement été étudié (E.K. Bünemann et al., 2013; Rajaram and Erbach, 1999; Yergeau and Kowalchuk, 2008; Zhao et al., 2013b). En revanche, leurs effets combinés sur des sols naturels ou des Technosols sont très peu documentés voire inexistant dans la littérature (Totsche et al., 2007; Wehrer and Totsche, 2009) et les interactions entre les modalités de vieillissement et leurs effets sur les propriétés des sols restent incertaines.

Les variations du COD observées suite à l'application de modalités climatiques unitaires ou combinées ne permettent pas de définir de prévalence des modalités unitaires au sein des modalités combinées. Par exemple, la séquence de type tempéré (Nancy – Cfb) Cfb ne semble pas modifier significativement les teneurs en COD (Tableau VI-6). Les cycles GD et HD et CSS qui composent la modalité Cfb induisent des évolutions contrastées du COD. Les taux d'évolution observés entre la séquence Cfb et la modalité HD semblent cependant entraîner des augmentations similaires du COD pour la terre UG1. De même, la modalité Aw est composée de l'alternance de modalités HD, CSS et CSH et, celles-ci ont également des effets contrastés sur le COD. Les teneurs en HAP ont, par ailleurs, tendance à diminuer après vieillissements unitaires ou combinés (Tableau VI-7).

Tableau VI-6 : Taux de variation du COD (%) après application des modalités climatiques unitaires (GD : gel/dégel, HD : humectation/dessiccation, CSS : chauffage sur sol sec, chauffage sur sol humide) (Chapitre IV) comparées aux séquences de vieillissement climatiques tempéré (Nancy – Cfb) et tropicale (Darwin – Aw) (Chapitre V)

Sol	GD	HD	CSS	CSH	Cfb	Aw
Ck2	-10,0	17,3	27,3	-35,8	14,0	25,0
Ck4	-43,2	-34,8	69,3	-56,2	6,2	35,1
UG1	-16,1	21,4	26,4	-39,9	27,6	37,1
Rp	-32,5	-1,7	-23,4	-49,9	58,2	-1,8

La modalité GD et la séquence de type tempéré (Nancy - Cfb) entraînent une diminution équivalente en 17 HAP-Tamb des terres Ck4 et UG1. Pour la modalité de type tropical (Darwin – Aw), les taux de variations des 17 HAP-Tamb calculés pour les terres Ck2 et Ck4 sont corrélés à ceux obtenus pour la modalité HD. Par contre, pour la terre UG1, ces teneurs s'approchent de celles observées après chauffage sur sol humide. Enfin, pour la terre Rp, l'ensemble des modalités unitaires provoquent des diminutions significatives des teneurs en HAP disponibles.

Tableau VI-7 : Taux de variation des 17HAP disponibles (%) après application des modalités climatiques unitaires (GD : gel/dégel, HD : humectation/dessiccation, CSS : chauffage sur sol sec, chauffage sur sol humide) (Chapitre IV) comparées aux séquences de vieillissement climatiques de type tempéré (Nancy – Cfb) et tropicale (Darwin – Aw) (Chapitre V)

Sol	GD	HD	CSS	CSH	Cfb	Aw
Ck2	-21.8	-15.3	-7.7	8.0	-8,1	-10,2
Ck4	-40.8	-41.3	-1.3	-26.7	-39,5	-48,6
UG1	-12.3	0.5	6.3	-36.7	-13,9	-27,9
Rp	-60.7	-42.2	-52.0	-52.9	12,6	-31,3

De manière générale, aucune des quatre modalités climatiques unitaires (présentées en Chapitre V) semble contrôler le devenir des CAP lorsqu'elles sont séquencées. De ce fait, des interactions particulières pourraient intervenir lorsque ces modalités unitaires se succèdent au sein de séquences climatiques.

3.4.2 Effets de la succession de modalités climatiques unitaires sur le statut des CAP

Les deux modalités climatiques appliquées (Cfb et Aw) diffèrent essentiellement par la présence de cycles gel/dégel dans le premier cas et de périodes de hautes températures humides dans le second cas. La présence de périodes humectation/dessiccation et de périodes chaudes et sèches sont communes aux deux modalités. Par ailleurs, le nombre de cycles humectation/dessiccation est identique pour les deux modalités de vieillissement. Des effets variables sont observés sur le statut de la matière organique, la teneur en CAP disponibles et aussi sur la structure du sol.

Après application de la modalité Cfb, la structure des 4 terres est profondément marquée par des phénomènes de rétraction. Ainsi, il apparaît que les cycles gel/dégel jouent un rôle majeur sur la structure du sol, par rapport aux cycles HD. L'effet des cycles GD sur la structure et la stabilité des agrégats a souvent été mis en évidence dans la littérature (Lehrsch et 1991). De plus, ces structures ne retrouvent pas leur état original pendant et à l'issue du vieillissement. De ce fait, quelles que soient les modalités unitaires avec lesquelles ils interagissent, les cycles GD modifient profondément la structure des terres.

Tableau VI-8 : Prévalence des processus d'évolution de la matière organique dissoute et des teneurs disponibles en HAP selon les modalités climatiques appliquées aux terres (Aug. : augmentation ; Dim. : diminution) (en vert : facteur d'évolution présent au sein de la modalité de vieillissement)

Facteur	Processus	Effet sur COD	Effet sur HAP	Climat Cfb	Climat Aw
Haute température	Désorption	Aug.	Aug.		
Haute température	Diffusion	Aug.	Aug.		
Haute température – sol sec	Oxydation	Aug.	Dim.		
Sol sec	Destruction de micro-organismes	Aug.	Na		
Sol sec	Oxydation de matières organiques	Aug.	Dim.		
Haute température – sol humide	Biodégradation	Dim.	Dim.		
Gel/dégel	Désorption/sorption	Dim.	Dim.		
Gel/dégel	Agrégation	Dim.	Dim.		
Gel/dégel	Diffusion	Dim.	Dim.		
Humectation (first flush)	Désorption	Aug.	Aug.		
Humectation/dessiccation	Sorption/désorption	Aug./Dim.	Aug./Dim.		
Humectation/dessiccation	Agrégation	Dim.	Dim.		

L'effet des cycles HD sur l'agrégation a également été démontré au Chapitre V, confirmant des données de la littérature (Singer et al 1992). Néanmoins ces cycles n'entraînent pas de retrait des terres. Il semblerait alors que la variation de structure généralisée des terres ne se traduise pas systématiquement par un retrait (agrégats plus compacts), mais par la formation d'agrégats plus stables à l'eau. Ce processus entraîne alors une diminution de l'accessibilité des polluants organiques dans la solution du sol. Ceci est confirmé par la diminution des teneurs en HAP disponibles.

Pour la **séquence tempérée (Nancy – Cfb)**, cette modification de la structure du sol entraîne ainsi une diminution des surface d'échange et donc une diminution de la disponibilité des CAP (Tableau VI-8). En revanche, le COD ne varie pas (voire augmente) suite à cette séquence de vieillissement. De plus, il est caractérisé par une plus forte aromaticité et donc une variation de sa composition. Les périodes de haute température sur sol sec entraînant une augmentation de l'aromaticité de la MOD (voir Chapitre V), pourraient également l'impacter à la suite de la séquence tempérée. Les évolutions du COD sont ainsi expliquées par une dégradation des composés les plus labiles (non aromatiques) (Kalbitz et al., 2003) au profit d'un enrichissement en composés aromatiques probablement macromoléculaire (mais les CAP dosés par GC-MS).

Après la **séquence climatique tropicale (Darwin – Aw)**, le processus d'agrégation entraîne également une diminution des CAP disponibles. Ici, le COD augmente significativement et est également marquée par une augmentation de son aromaticité. Les périodes chaudes et sèches suivies par une humectation des terres en seraient la cause et se traduiraient ainsi par des événements successifs de *first-flush* (Aslam et al., 2015; Totsche et al., 2007 - Tableau VI-8). L'augmentation de l'aromaticité de la MOD pourrait être expliquée par une dégradation des composés facilement dégradables de la MOD assisté par une désorption importante de molécules aromatiques macromoléculaires lors de périodes chaudes.

Cette désolidarisation du COD et des teneurs en CAP « disponibles » mesurés implique que le COD n'est plus un bon marqueur de disponibilité des CAP lorsque plusieurs modalités pédoclimatiques sont combinées entre elles. En revanche, il reste un marqueur essentiel de mise en évidence de processus de pédogenèse engendrée par les séquences de vieillissement climatiques.

3.4.3 Évolution des propriétés agronomiques

Les autres propriétés agronomiques des terres (P_{Olsen} , pH et C/N) semblent en revanche, peu impactées par les protocoles de vieillissements. Dans la littérature, l'application de modalités climatiques de façon unitaire n'a que peu d'effets sur ces paramètres. Par exemple, les cycles HD induisent en particulier une augmentation des teneurs en phosphore disponible (E. K. Bünemann et al., 2013), liée notamment à la destruction d'agrégats et à l'activité microbiologique. Dans le cas étudié, aucune désagrégation n'est observée, ce qui pourrait expliquer la stabilisation des teneurs en P_{Olsen} au cours du temps. En effet, des travaux portant sur le statut du P_{Olsen} dans des Technosols construits ont montré peu d'effets des modalités HD au cours du temps (Rokia, 2014).

4 Conclusions

L'application d'alternances réalistes de séquences pédoclimatiques sur différentes terres a montré un effet de nette augmentation des COD et des diminutions des teneurs en CAP disponibles. Les résultats obtenus suggèrent cependant que la mise en œuvre de modalités unitaires ne permet pas de décrire correctement leurs effets à long terme. Les conséquences des pédoclimats sur le statut de polluants organiques notamment, **se doit de prendre en compte l'intégralité des événements climatiques qui le composent.**

Ceci va ainsi à l'encontre de nombreuses études qui ne prennent en compte qu'une modalité climatique dont la fréquence appliquée est totalement arbitraire. Ces études proposent alors des schémas d'évolutions des teneurs en polluants organiques disponibles qui ne sont alors pas représentatives de pédoclimats réels. De plus, l'étude présentée dans ce Chapitre ne s'est pas limitée à la seule quantification de l'évolution de polluants organiques (17 CAP), mais s'est étendu à un ensemble de propriétés pédologiques variées (e.g. stabilité des agrégats, mobilisation du C et du N).

Les séquences climatiques appliquées dans ce chapitre représentent l'effet de dix ans de vieillissement et entraînent une diminution de la disponibilité des CAP. Ceci se traduirait alors probablement par une limitation de l'impact des CAP et de leur toxicité sur l'environnement (plantes, microorganismes, faune du sol, Homme), **en accord avec le concept d'atténuation naturelle.**

En théorie, la diminution de la disponibilité des polluants organiques se traduit par une diminution de leur **toxicité**. Cependant, très peu d'études font état de cette corrélation, particulièrement dans le cas de pollutions vieilles dans des Technosols industriels. Il est alors essentiel de valider l'effet de séquences climatiques sur la disponibilité des polluants par exemple par l'étude de la phytotoxicité des terres.

Chapitre VII : Conséquences de séquences climatiques sur les interactions sol - plantes

1 Evolution naturelle des Technosols industriels : quels effets sur la toxicité ?

Les sols présentant un passif industriel forment un substrat parfois hostile à la production végétale, cependant la présence d'un couvert végétal est essentielle, notamment pour limiter les transferts de polluants vers les nappes phréatiques, ou encore pour limiter l'érosion des sols. Des biotest peuvent être mis en place sur des substrats contaminés afin de comprendre les stress subi par les végétaux depuis leur germination jusqu'à la fin de la croissance (Dupuy et al., 2015; Henner et al., 1999; Smith et al., 2006). Ces stress peuvent être induits par une trop forte disponibilité des polluants organiques (Alexander, 2000) et/ou une faible fertilité du sol .

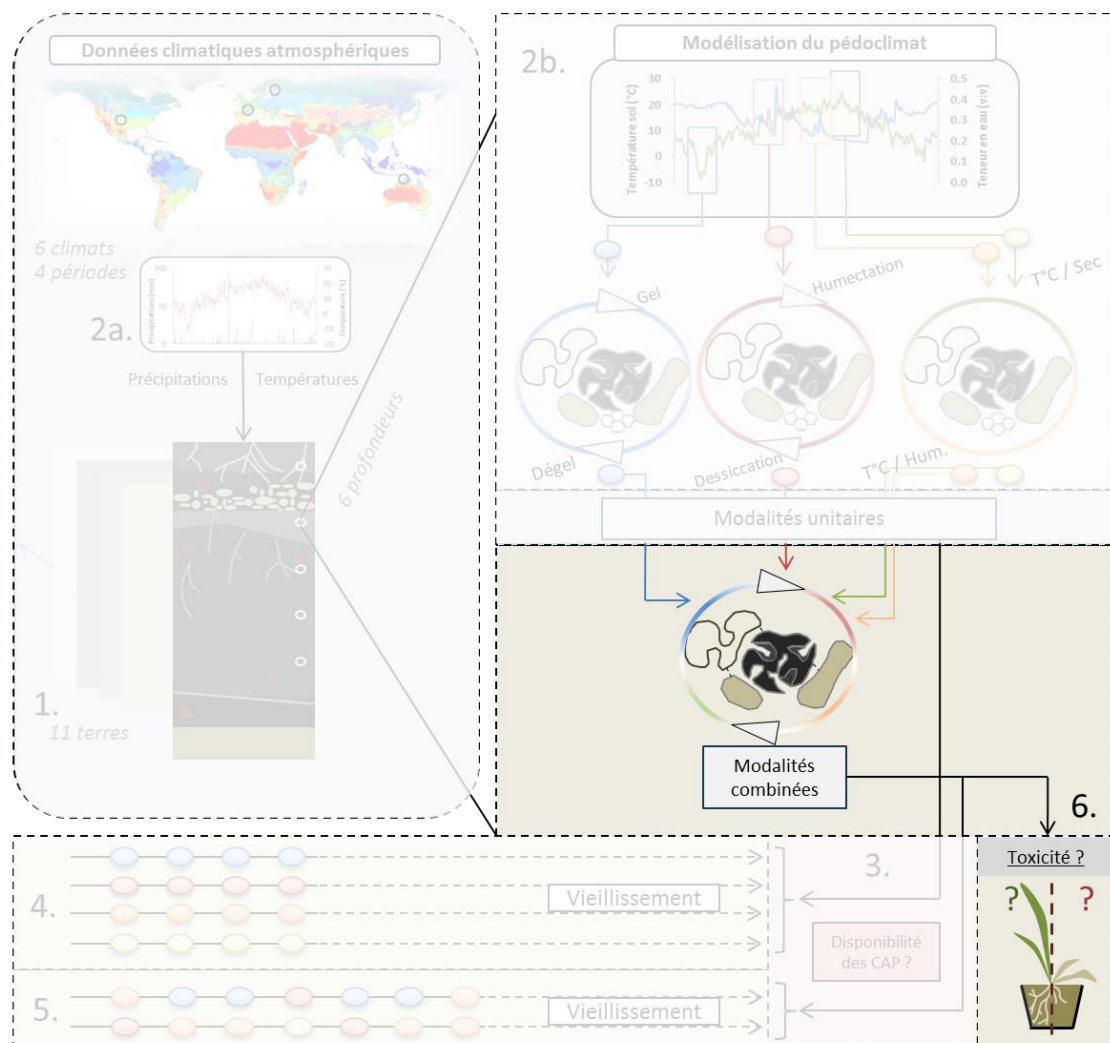


Figure VII-1 : Schéma conceptuel de la modélisation du statut de polluants organiques de Technosols sous influences climatiques contrastées : effet de modalités de forçages climatiques combinées sur la toxicité des terres industrielles

Des expériences évaluant la réponse de plantes à la toxicité ont d'ores et déjà été réalisées sur des Technosols formés à partir de terres héritées d'anciennes cokeries ou usines à gaz (Henner et al., 1999). Il en ressort que l'effet des polluants organiques est principalement mesuré sur la vitesse de croissance et la morphologie des plantes, plutôt que sur la germination des graines (Dupuy et al., 2015; Kelsey and Alexander, 1997; Smith et al., 2006).

Dans ces contextes, très peu d'études concernent des sols anciennement pollués et marqués par la présence de goudron de houille (Henner et al., 1999). De plus, les évolutions de disponibilité et de toxicité des polluants organiques dans des contextes de vieillissement forcé de sols n'ont jamais été étudiées. Ainsi, ce chapitre s'applique à répondre aux questionnements suivants :

Les Technosols industriels présentant une pollution organo-métallique multiple, présentent-ils une toxicité vis-à-vis du développement morphologique (e.g. taille, architecture racinaire) et physiologiques (e.g. teneurs en nutriments des feuilles et des racines) d'une plante modèle : le maïs ?

Si oui, (i) la variation de la disponibilité des polluants organiques engendrée par un vieillissement simulant de grands ensembles climatiques contrastés ou (ii) une augmentation artificielle de la disponibilité des polluants organiques (dans le cas de contaminations anciennes) ont –elles des effets sur l'état de la plante ?

Si non, la fertilité des Technosols peut-elle expliquer ces évolutions ?

Afin de répondre à ces questions, une culture de maïs (*Zea mays* L.) a été menée sur des terres vieilles par les modalités climatiques combinées présentées dans le Chapitre V. Plusieurs traits morphologiques (e.g. dimension des parties aériennes, architecture racinaire, surface foliaire) et physiologiques (teneurs en nutriments des parties aériennes et racinaires) des plantes ont été mesurés au cours et à l'issue de la culture. Ces valeurs ont permis d'évaluer les conséquences des variations de la disponibilité des CAP dues aux vieillissements des terres sur la nutrition et la croissance des plantes. Les résultats obtenus pourraient alors venir valider l'effet de la disponibilité sur la toxicité et alermer sur les risques liés aux fluctuations de statut des CAP sur le long terme (6. - Figure VII-1).

2 Matériels et méthodes

2.1 Sélection des terres – rappel des propriétés physico-chimiques

Les terres Ck2, Ck4, UG1 et Rp brutes et vieilles après application des modalités climatiques de type tempéré (Nancy - Cfb) et tropical (Darwin - Aw) mises en place et décrites dans le Chapitre VI ont été utilisées. Pour rappel, les concentrations totales en 17 HAP-ASE de ces terres suivent un gradient de 70 à 2 600 $\mu\text{g mg}^{-1}$. **De plus, ces terres sont marquées par de fortes teneurs en Zn et Pb, plus particulièrement Ck4 et Rp** (Tableau VII-1).

Tableau VII-1: Synthèse des propriétés agronomiques et géochimiques des 4 terres (MOE – ASE : matière organique extractible à l'ASE, 17HAP – ASE : teneurs des 17HAP totaux de l'échantillon, COT : Carbone Organique Total, CEC : capacité d'échange cationique)

Terres	MOE (mg g ⁻¹)	17HAP (µg g ⁻¹)	COT (mg g ⁻¹)	CEC (cmol kg ⁻¹)	C/N	P _{Olsen} (mg g ⁻¹)	pH	Texture	Zn (µg g ⁻¹)	Pb (µg g ⁻¹)
Ck2	24,5	2650	116,0	8,0	59,4	0,057	9,6	LS	416	154
Ck4	8,7	2000	129,0	18,7	48,2	0,062	8,1	L	1890	1070
UG1	2,3	645	82,2	17,3	39,3	0,036	8,2	LAS	128	116
Rp	3,7	48	259,0	9,3	66,9	0,015	8,3	S	5080	4750

2.2 Procédure de modification artificielle de la disponibilité des CAP

Afin d'examiner les conséquences de la disponibilité des CAP sur le développement de plantes, une modalité de « disponibilité augmentée » (DA – présentée en Chapitre IV) est ajoutée. Cette modalité correspond à une augmentation artificielle de la disponibilité des CAP effectuée en laboratoire. Elle simule l'effet d'une pollution fraîche dans les sols (Biache et al., 2015). Cette opération est effectuée sur la terre Ck2.

Pour ce faire, 500 g de terre sèche et tamisée à 2 mm ont été répartis dans deux flacons en verre de 2 L. Ensuite, ces flacons ont été saturés en argon dans une boîte à gants avant fermeture à l'aide de bouchons étanches afin d'éliminer l'oxygène pouvant induire des processus d'oxydation. Ces dispositifs ont ensuite été déposés à l'étuve à 100 °C pendant 5 jours puis ouverts une fois refroidis avant prélèvement des terres. Ces 500 g de terre ont été ensuite mélangés par quartage avec un second échantillon de 500 g de terre brute (disponibilité non augmentée). La teneur des 17 HAP, des 11 CAP-oxygénés et des 5 CAP-azotés « disponibles » mesurés par extraction au DCM à température ambiante sont de 2935, 290 et 12 µg g⁻¹ (voir Tableau XI-21 en **Annexes**). Ces teneurs sont environ 11% plus élevées que celles de la terre Ck2 initiale. La teneur en MOE-Tamb est de 21,50 ± 0,62 mg g⁻¹ de terre sèche. A titre comparatif, les MOE-Tamb et MOE-ASE de la terre Ck2 initial sont de 17 et 24 mg g⁻¹ de terre sèche (données présentées en Chapitre II et Chapitre V).

2.3 Culture

2.3.1 Prétraitement des graines

Pour éliminer les microorganismes endophytes des graines de maïs (*Zea mays L.*), celles-ci sont stérilisées avec du détergent TFD9 (*Didecyldimethylammonium chlorid, tetrapotassium Ethylenediamine- tetra-acetate, C11-15 secondary alcohol ethoxyles, n-(3- aminopropyl)-n-dodecylpropane-1,3-diamine, potassiumhydroxide – Franklab, France*) (concentration = v/v 20 %) pendant 15 minutes et rincées trois fois avec de l'eau distillée. Elles sont ensuite trempées dans du peroxyde d'hydrogène (v/v 10%) avant d'être rincées 3 fois avec de l'eau distillée. Les graines sont ensuite pré-incubées sur du coton cardé humecté et placées dans l'obscurité à température ambiante pendant 48h afin de permettre la germination.

2.3.2 Dispositif de culture

Deux cents grammes de terre sèche et tamisée à 2 mm (voir Chapitre VI) sont disposés dans des pots de 6,5*6,5*8 cm (L*I*h). Ces dispositifs permettent la culture de maïs du semis à la récolte de la plante, ainsi que des prélèvements de terre rhizosphérique pour analyse. **Pour chaque modalité 5 pots sont réalisés : quatre d'entre eux sont cultivés et un est laissé nu afin d'avoir un témoin sans plante.** Le dispositif est ensuite placé en phytotron durant 26 jours (60 à 70% d'humidité, alternance jour/nuit 16/8h avec le jour une intensité lumineuse de 200 μmol de photon $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$).

Trois graines de maïs sont semées dans quatre des 5 pots avant pesée des dispositifs. La teneur en eau du sol est ensuite initialement ajustée à la capacité au champ par pesée. L'arrosage se fait à la base du pot, dans une coupelle en plastique, afin d'humidifier la terre par capillarité. Après les deux premiers jours de culture, les deux plus petites plantules sont éliminées.

Durant la culture, la **teneur en eau des terres est contrôlée quotidiennement**. Si elle est inférieure à 80% de la CAC, elle est alors réajustée à 80% CC. Une modalité témoin est constituée de terre agricole non polluée (Chènevères, Meurthe et Moselle – voir [Annexes](#)) disposée dans 4 pots plantés.

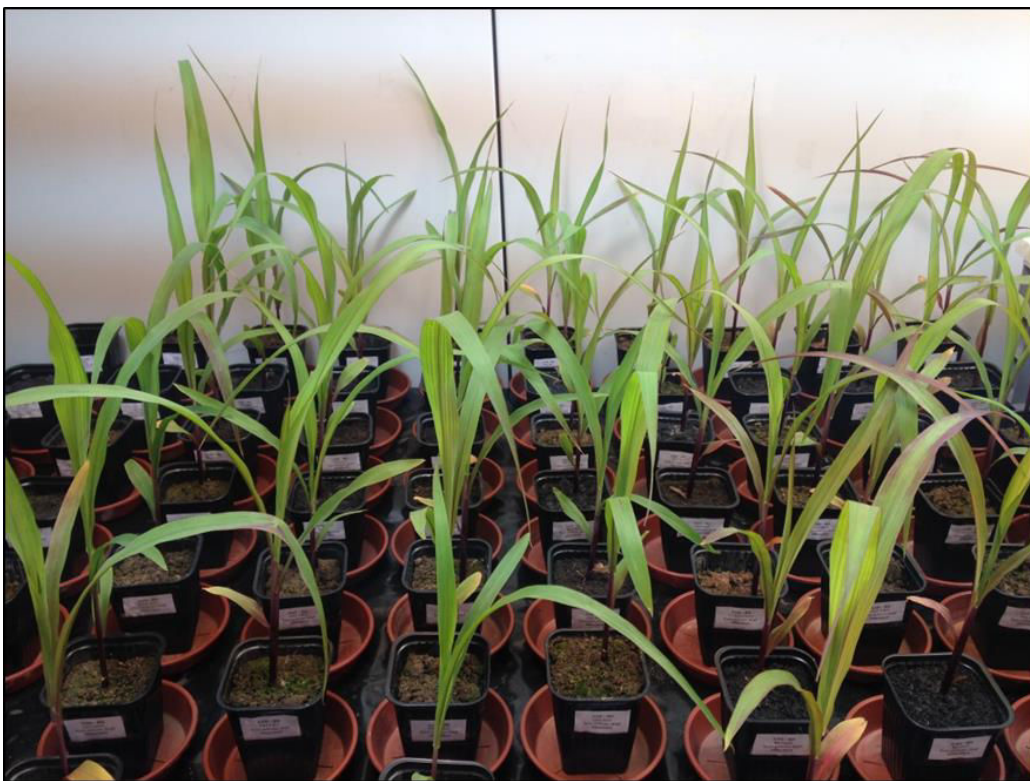


Figure VII-2 : Vue générale du dispositif expérimental de culture de maïs sur terres industrielles brutes, vieilles par forçage climatique et terre témoin agricole

Le dispositif complet regroupe 70 pots (Figure VII-2) dont la répartition dans le phytotron est en lignes regroupant chacune les 5 répliqués d'une même modalité répartis aléatoirement (Figure VII-3). La culture est conduite pendant 26 jours, avant récolte des plantes et prélèvement des terres.

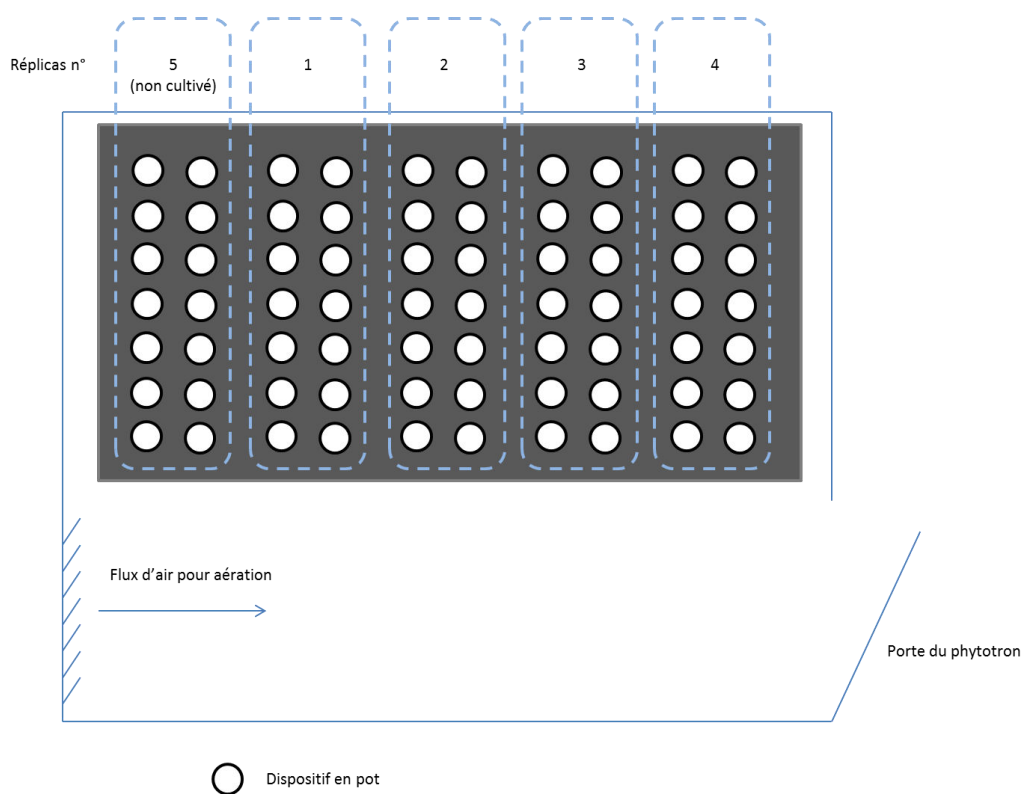


Figure VII-3 : Schéma en plan du phytotron et du plan d'expérience de culture de maïs en mésocosmes

2.3.3 Mesures et observations morphologiques sur les plantes

La croissance du maïs est observée quotidiennement au cours de la culture du semis à la récolte. La taille de chaque plante est ainsi mesurée depuis le pied de la tige jusqu'à l'extrémité de la feuille la plus âgée (et la plus grande). Le nombre de feuilles et les éventuels symptômes de stress (*e.g.* jaunissement, marquages pourpres) sont également observés et notés

Après 25 jours de culture : les teneurs en chlorophylle et flavonoïdes sont mesurées au milieu d'une feuille de chaque plante grâce à un chlorofluoromètre (Dualox Scientific +TM Force A). Pour ne pas biaiser la mesure un soin particulier a été apporté au choix des feuilles étudiées, ces dernières présentent toutes la même orientation vis à vis de la lumière, et sont toutes du même âge (évalué en fonction du nombre de nœuds sur la tige).

2.4 Caractérisation des tissus végétaux après récolte

2.4.1 Evolutions de la morphologie des plantes

A la fin de la culture, la terre rhizosphérique est retirée délicatement de chaque pot puis tamisée avec précaution afin de récupérer les racines. Celles-ci sont ensuite nettoyées à l'eau distillée afin de retirer toutes particules de terre résiduelles. Les parties aériennes et racinaires des plantes sont séparées, légèrement séchées à l'aide de papier absorbant, puis pesées. La longueur et la surface totale des racines sont mesurées à l'aide d'un scanner EPSON expression 10000XL et du logiciel

WinRHIZO™ (Arsenault et al., 1995). Les tiges sont séparées des feuilles dont la surface est mesurée à l'aide d'un planimètre (LI-3000, Li-Cor Inc., Lincoln, Nebraska, USA). Les biomasses sèches sont ensuite pesées après séchage 3 jours dans une étuve à 40°C et broyées à 500 µm à l'aide d'un vibrobroyeur Retsch™ MM 400 et de billes en oxyde de zirconium.

2.4.2 Mesures des teneurs élémentaires

Les biomasses aériennes et racinaires de la plante sont minéralisées avant dosage des teneurs en éléments. Une masse de 0,5 g de biomasse sèche est déposée dans un tube en plastique de 50 ml avant ajout d'un volume de 2,5 ml d'acide nitrique (67 %) et de 5 ml de peroxyde d'hydrogène (30 %). Cette solution est laissée à agir pendant 16h à température ambiante. Les tubes sont ensuite chauffés à 65 °C pendant 1h, puis à 90 °C pendant 2h à l'aide d'une plaque DigiPREP MS, SCP SCIENCE. Les tubes sont ensuite laissés à refroidir à température ambiante, puis les solutions sont filtrées et le volume est ajusté à 50 ml à l'aide d'eau ultrapure. Les teneurs en éléments majeurs (Na, K, Mg, Mn, P) et méso- et oligo-éléments (Fe, Al, Zn et S) sont déterminées par spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES, Thermo Scientific, USA). Les teneurs en éléments minéraux sont exprimées en cmol kg⁻¹ de biomasse sèche.

Le Fe, K, Mg, Na, Zn, Cu, Mn, S et P sont considérés en tant que méso- et oligo-éléments essentiels à la croissance de la plante tandis que l'Al est considéré uniquement en tant que polluant métallique (Waldron et al., 2009).

2.5 Evaluation du statut de la matière organique et des polluants organiques des terres après culture

Lors de la récolte, la totalité des 200 g de terres sont prélevés dans chaque pot, puis divisé en deux parts : 30 g sont stockés à -24 °C alors que le reste est maintenu à 2 °C. Afin de supprimer toute l'eau résiduelle, l'échantillon précédemment stocké à 20 °C est lyophilisé. La disponibilité des CAP (CAP-Tamb), le COD ainsi que la MOE (MOE-Tamb) sont mesurées à partir de cet échantillon tel que décrit dans le Chapitre IV.

3 Résultats

3.1 Effets du vieillissement sur la croissance et la nutrition minérale du maïs

3.1.1 Suivi de culture

Après semis des 3 graines plantules par pot, le **taux de germination est systématiquement de 100 %** pour l'ensemble des modalités de culture. Après 26 jours de croissance, toutes les plantes ont survécu sans montrer de symptômes nets de carence ou de toxicité (Figure VII-4 ; Figure VII-5). Dans l'ensemble, sur les sols bruts, des différences de taille des plantes sont mesurées. **Aucunes traces de nécrose** n'apparaissent sur l'ensemble des parties aériennes des plantes du dispositif.

La **taille des plantes** (sur sol brut) décroît de la terre UG1 (40 cm), aux terres Ck2 (35 cm), témoin agricole (35 cm), Rp (30 cm) et enfin Ck4 (26 cm). Après vieillissement, une augmentation de la taille des plantes est observée pour les terres Rp et Ck4, aucune différence significative de taille n'est mesurée pour la terre Ck2 et une diminution de la taille des plantes est observée pour les deux modalités de vieillissement de la terre UG1, (Figure VII-6). Les cinétiques de croissance du maïs ne semblent pour leurs parts pas impactées par l'état vieilli ou non des terres.

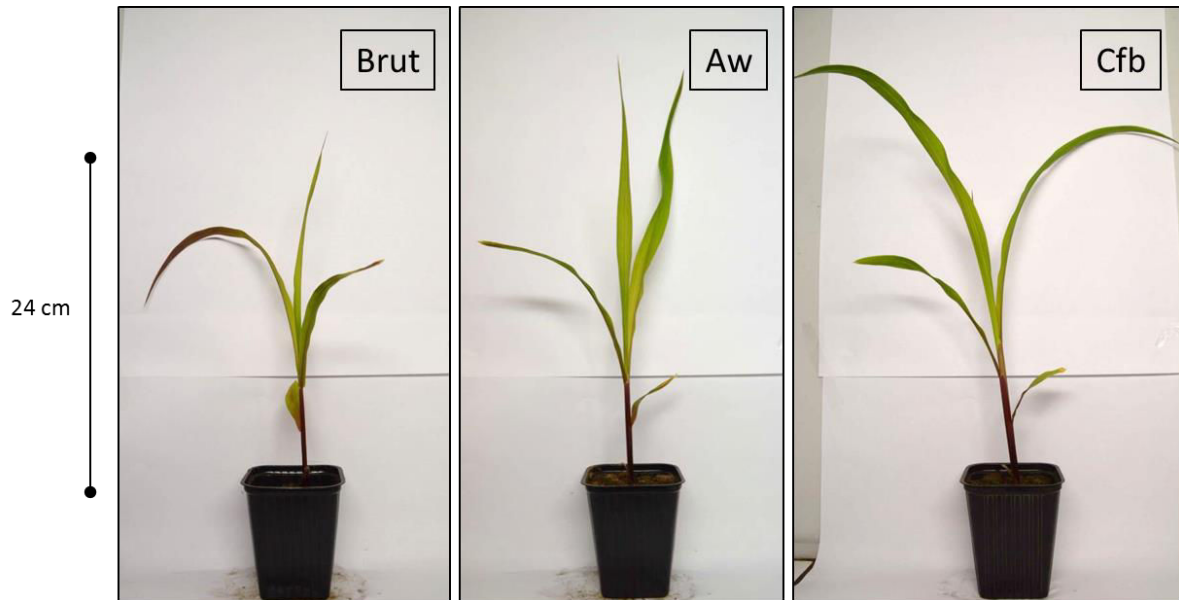


Figure VII-4 : Plantes de maïs après 26 jours de culture sur la terre Ck4 brute ou vieillie par les modalités climatiques tropicale (Darwin – Aw) et tempérée (Nancy – Cfb)

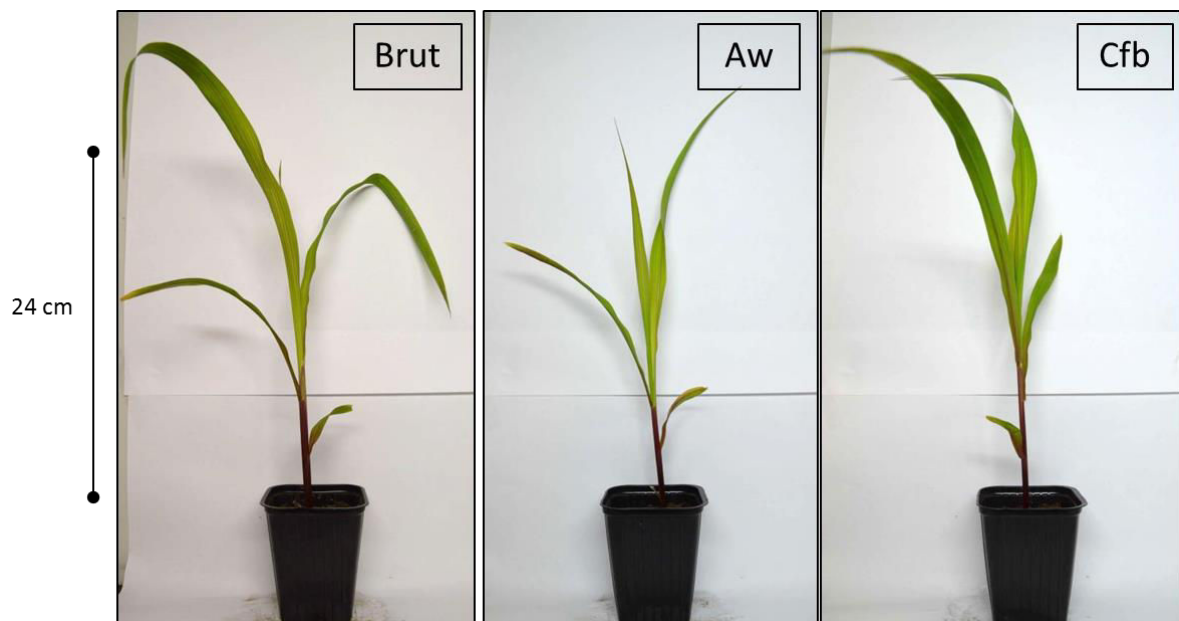


Figure VII-5 : Etat des plantes de maïs après 26 jours de culture sur la terre UG1 brute ou vieillie par les modalités climatiques Aw et Cfb

Des marques de jaunissement des feuilles ont été observées pour toutes les modalités, y compris le témoin. La présence de chloroses sur les feuilles a été observée selon l'**apparition de tâches jaunes** à la base des plus grandes feuilles ou sur l'extrémité des plus petites feuilles. Les notes attribuées par plante ont été moyennées par modalité (Tableau VII-2). Une proportion plus élevée de chloroses est mise en évidence sur les plantes de la modalité Rp-brut, en comparaison à la modalité témoin.

La présence de **marques rouges de chlorose** varie quant à elle en fonction des modalités de vieillissement. Une diminution de ces surfaces est observée après vieillissement des terres Ck2, Ck4 et Rp. En contrepartie, une augmentation de ces surfaces est observée après augmentation de la disponibilité (DA) de la terre Ck2 et après vieillissement de la terre UG1 (modalité tropicale-Aw). La terre témoin présente quant à elle une quantité plus accrue de tâches rougeâtres (similaire à celles observées pour les terres Ck2 et Rp brutes).

Tableau VII-2 : Chloroses apparaissant à la surface des feuilles des plants de maïs à l'issue de la culture (* : tâches subtiles ; ** : tâches visibles sur moins de 50% des feuilles ; * : tâches visibles sur plus de 50% des feuilles ; vieillissement de type tempéré : Cfb ; vieillissement de type tropical : Aw ; DA : disponibilité augmentée)**

Terre	Modalité	Chlorose	
		Jaunissement	Rougisement
Ck2	Brut	*	**
	Cfb	*	*
	Aw	*	
	DA	*	**
Ck4	Brut	*	*
	Cfb	*	
	Aw	*	
UG1	Brut	*	
	Cfb	*	
	Aw	*	*
Rp	Brut	**	**
	Cfb	*	*
	Aw	*	*
Témoin	Brut	*	**

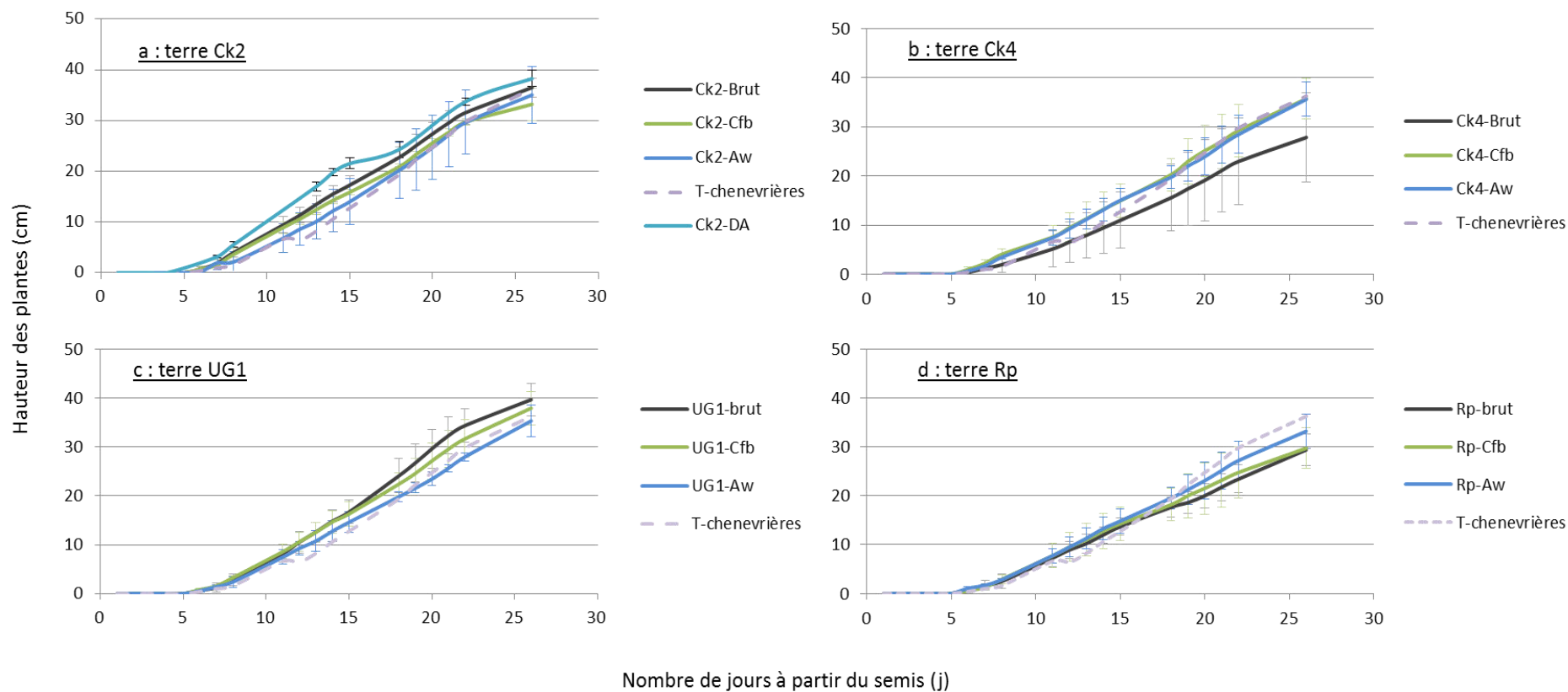


Figure VII-6 : Evolution de la hauteur totale des plantes mesurée au cours de la culture des quatre terres : Ck2 (a), Ck4 (b), UG1 (c) et Rp (d) et selon les modalités de vieillissement : non vieillie (brut), tempéré (Cfb) et tropicale (Aw), les valeurs obtenues sur la terre témoin sont indiquées sur chaque graphique (T-chênevières)

3.1.2 Productions de biomasses sèches

Les **biomasses aériennes et racinaires sèches** des plantes cultivées sur des terres brutes sont significativement plus élevée sur les terres Ck2 et UG1 que sur les terres Ck4 et Rp (ces deux dernières étant même plus faibles que les biomasses produites sur la terre témoin) (Figure VII-7a et b). Après vieillissement, les biomasses aériennes et racinaires sèche montrent des tendances d'évolution similaires. Pour la terre Ck2, ces vieillissements n'impactent pas significativement les biomasses des plantes. En revanche, pour les terres Ck4 et Rp, une augmentation de la quantité de biomasse (significative pour la biomasse racinaire de la terre Ck4) est mesurée. Un effet inverse se produit avec la terre UG1, pour laquelle les biomasses aériennes diminuent significativement après vieillissement par la modalité climatique Aw. La modalité de DA entraîne une diminution significative de la biomasse aérienne.

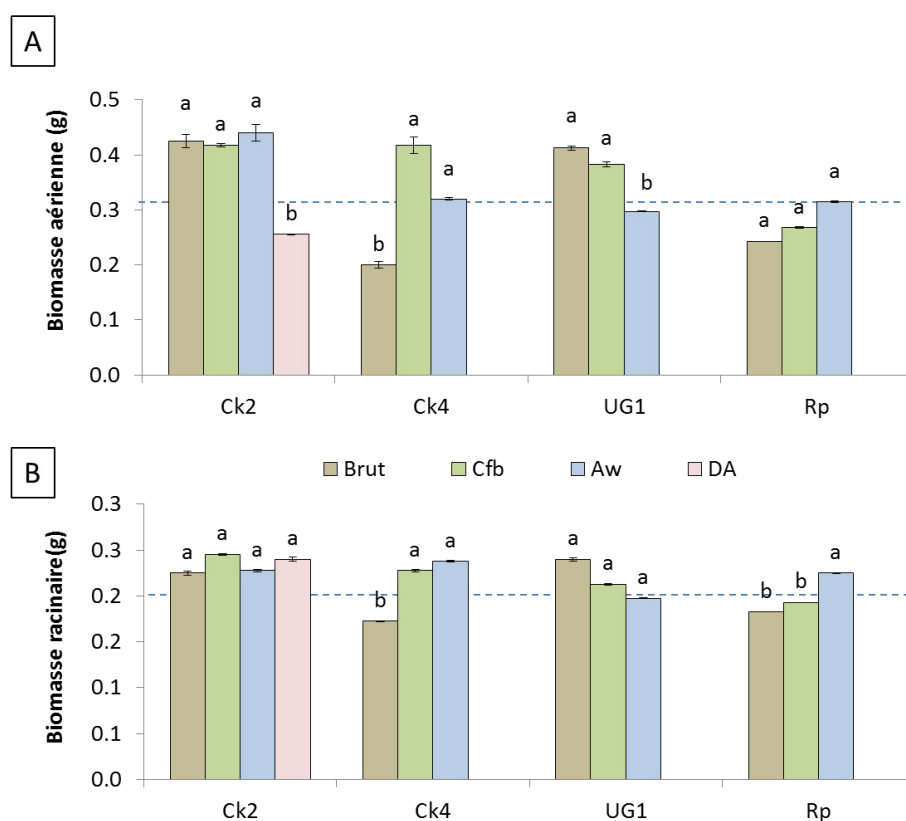


Figure VII-7 : Productions de biomasses racinaires sèches du maïs après application des modalités climatiques de type tempéré (Nancy – Cfb) et tropical (Darwin – Aw) sur les terres Ck2, Ck4, UG1 et Rp (différences significatives indiquées pour une p value < 0,1 ; tirets : valeurs sur terre témoin)

3.1.3 Morphologie des parties aériennes des plantes

Après 26 jours de culture, 5 feuilles se sont développées sur l'ensemble des plants à l'exception de la modalité Rp (vieilli ou non) où les plantes présentent entre 4 et 5 feuilles. En revanche, sur cette terre, aucune différence significative n'est observée entre les trois modalités (Brut, Cfb, Aw).

Une forte corrélation est observable entre les mesures de **surfaces foliaires** et celles des **biomasses aériennes sèches** (Figure VII-8). D'autre part, les plantes développées sur les terres brutes Ck2 et UG1 produisent des surfaces foliaires plus élevées que celles se développant sur les terres Ck4 et Rp et témoin. Par ailleurs, les plantes des terres brutes Ck4 et Rp présentent des surfaces foliaires inférieures à la valeur témoin. Pour la terre Ck2, les surfaces foliaires augmentent significativement (120 cm²) après augmentation de la disponibilité des polluants organiques. Elles augmentent également après vieillissement de la terre Ck4 et de la terre Rp (pour les modalités Cfb et Aw). L'effet inverse est observé pour la terre UG1, avec des surfaces foliaires qui diminuent significativement de la modalité brute à Aw. La modalité de DA, induit une augmentation significative de la surface foliaire par rapport à la terre Ck2 vieillie ou non vieillie. L'analyse des paramètres photosynthétiques a permis de mettre en évidence qu'il n'y a pas de différences significatives entre les teneurs en chlorophylle, en flavonoïdes et en anthocyanes dans les feuilles des modalités étudiées (voir **Annexes**).

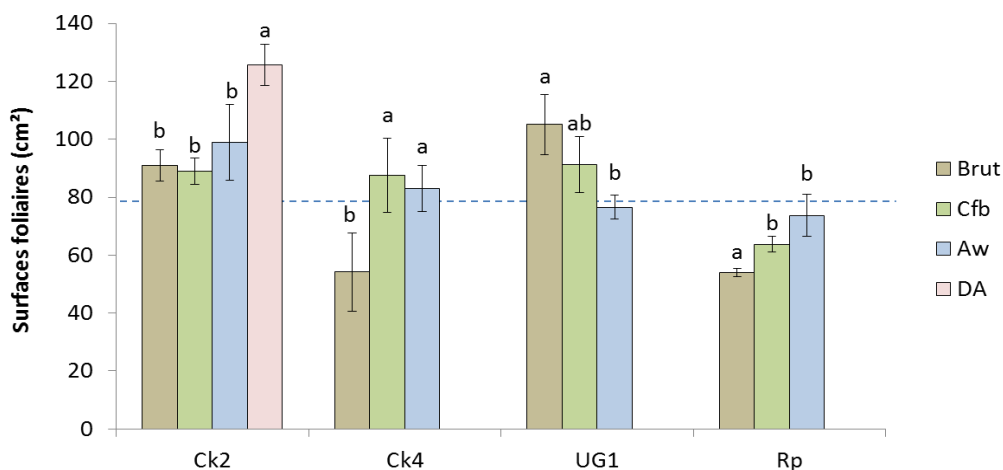


Figure VII-8 : Variation des surfaces foliaires totales après 26 jours de culture de maïs sur les terres brutes non vieilles, les terres vieilles de type tempéré (Nancy - Cfb) et tropical (Darwin - Aw) et avec disponibilité augmentée des polluants organiques (DA), les tirets correspondent à la valeur sur terre témoin, les lettres différentes correspondent à des différences significatives à $\alpha < 0,05$

3.1.4 Evolution de l'architecture racinaire

L'architecture racinaire est décrite par la **longueur totale des racines (en cm)** et la **surface racinaire (en cm²)**. Les motifs de ces deux paramètres sont similaires pour la plupart des terres et modalités de vieillissement (Figure VII-9a et b). Le vieillissement des terres Ck2 et UG1 n'entraîne pas de modifications des longueurs et des surfaces racinaires. Par contre, la procédure de disponibilité augmentée des polluants organiques provoque une diminution des longueurs racinaires. Pour la terre Ck4, les modalités vieilles induisent une augmentation des longueurs et surfaces racinaires. Enfin, pour la terre Rp, une diminution de la longueur des racines apparaît suite au vieillissement tempéré (Cfb) et une augmentation suite au vieillissement tropical (Aw)

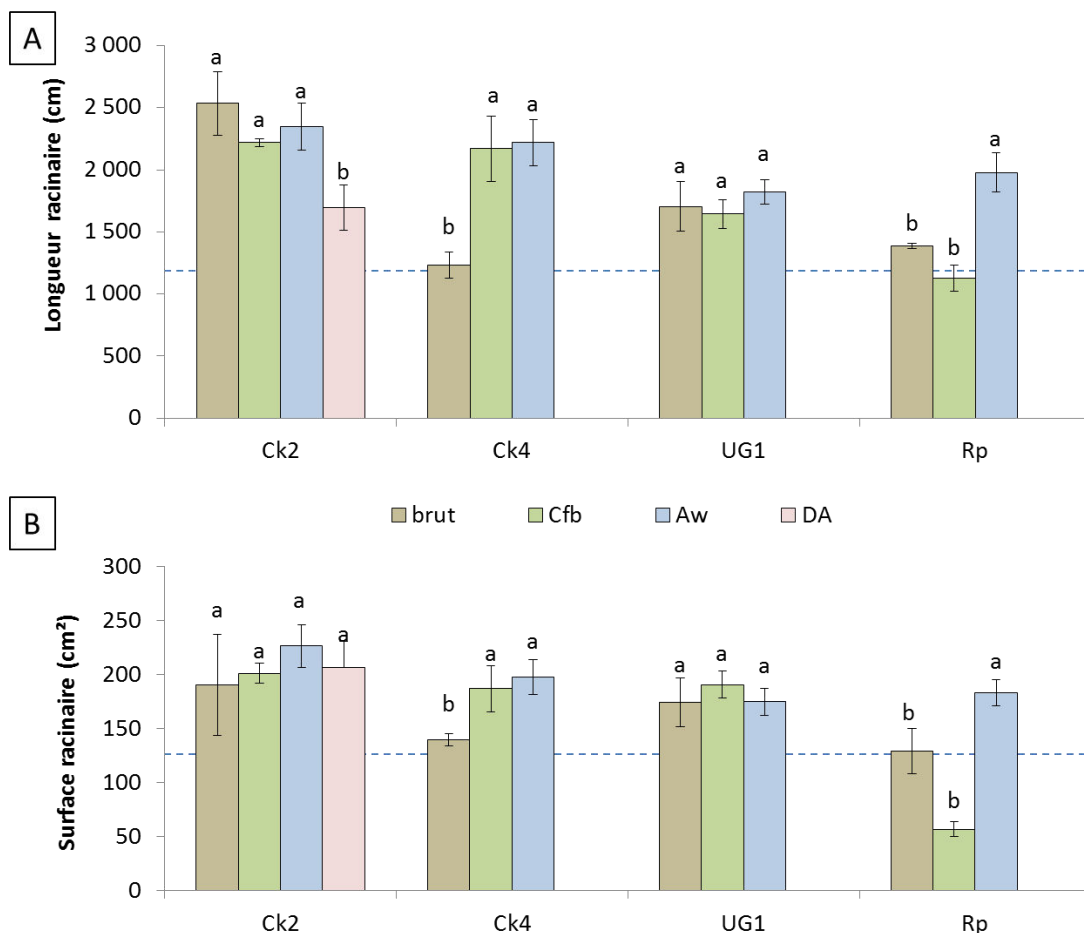


Figure VII-9 : Variation des longueurs racinaires totales (A) de la surface racinaire (B) des plantes après 26 jours de culture de maïs sur les terres brutes non vieilles, les terres vieilles de type tempéré (Nancy - Cfb) et tropical (Darwin - Aw) et avec disponibilité augmentée des polluants organiques (DA), les tirets correspondent à la valeur sur terre témoin, les lettres différentes correspondent à des différences significatives à $\alpha < 0,05$

3.1.5 Evolution des teneurs élémentaires dans les parties racinaires et foliaires

L'analyse des teneurs en nutriments des biomasses aériennes et racinaires des plants de maïs cultivés sur terres industrielles montre des évolutions contrastées par rapport aux plantes cultivées sur terre témoin (Tableau VII-3).

Dans les parties racinaires des plantes cultivées sur la terre témoin, les concentrations en Al et P sont plus élevées que dans l'ensemble des plantes cultivées sur les terres contaminées non vieilles. Inversement, ces plantes montrent des teneurs en Ca et en Mg plus faibles. Pour les autres éléments minéraux contenus dans les racines, les concentrations pour la modalité témoin ne sont pas significativement différentes des concentrations mesurées pour les modalités des terres contaminées non vieilles. Parmi les plantes cultivées se développant sur les terres **contaminées non vieilles** (brutes), des variations significatives des teneurs en éléments minéraux dans les racines sont mesurées. Pour la terre Ck2, les teneurs en Mg, Mn, K et S dans la biomasse sont plus élevées que dans les trois autres terres. Pour la terre Rp, les teneurs en Na ($70 \mu\text{mol g}^{-1}$ par rapport à maximum

45 $\mu\text{mol g}^{-1}$) sont globalement plus élevées que dans les autres terres. Les teneurs en Al, Fe, P et en Ca dans les biomasses sont plus élevées pour les terres UG1 et Ck4. **Après vieillissement** par application des modalités tropicale (Darwin – Aw) et tempérée (Nancy – Cfb), les teneurs de l'ensemble des éléments dans les racines varient de manière significative. La modalité **tempéré** (Nancy – Cfb) sur les terres Ck2, Ck4 et UG1 induit une augmentation significative des teneurs en Al et en Ca et une diminution des teneurs en S. La modalité tropicale (Darwin – **Aw**) induit une augmentation des teneurs en Ca (terres Ck2 et Ck4), Mn (terres Ck2, Ck4 et Rp), Mg (terres Ck4 et Rp). En contrepartie, elle provoque une diminution des teneurs en soufre (terres Ck2 et Ck4) et du Fe (terre UG1). La modalité Ck2-**DA** (disponibilité augmentée) provoque une nette augmentation des teneurs en Al, Fe et en Na et une diminution des teneurs en K et en Ca dans les tissus végétaux.

Tableau VII-3 : Concentrations molaires en éléments nutritifs ($\mu\text{mol g}$ de biomasse sèche⁻¹) dans le **système racinaire des plants de maïs cultivés sur les terres brutes Ck2, Ck4, UG1 et Rp évoluant selon les modalités non vieillie, tempérée (Nancy – Cfb), tropicale (Darwin- Aw) et traitées par disponibilité augmentée (DA)**

Terre	Mod.	Al	Fe	Ca	K	Mg	Mn	Na	P	S
Ck2	Brut	16,5b ±0,6	17,7b ±0,5	281,8b ±9,7	606,0a ±33,0	435,9a ±13,5	3,9c ±0,2	24,9b ±2,1	59,1ab ±1,9	206,3a ±5,1
	Cfb	25,9a ±1,6	30,1a ±1,4	480,3a ±16,7	588,0a ±13,6	389,3a ±9,0	3,9bc ±0,2	24,4b ±2,3	58,0b ±3,5	150,3c ±2,9
	Aw	18,7b ±2,8	20,8b ±2,7	386,8a ±48,1	599,8a ±37,2	403,5a ±38,1	5,6ab ±0,4	28,1b ±2,0	63,0b ±2,4	177,3bc ±4,1
	DA	36,8a ±5,9	34,5a ±7,4	343,5a ±17,0	374,4b ±36,1	307,6b ±17,9	6,5a ±0,8	44,2a ±2,8	67,4a ±1,9	191,5ab ±12,2
Ck4	Brut	53,0a ±5,0	54,0a ±5,4	317,2b ±19,7	554,5a ±33,9	133,8b ±4,8	2,1a ±0,1	44,5a ±6,2	90,9a ±3,1	122,8a ±2,7
	Cfb	81,0a ±15,0	82,4a ±18,9	423,1a ±38,8	453,2ab ±27,7	182,1a ±8,6	3,2a ±0,5	38,6a ±3,9	63,4a ±4,0	90,6b ±2,7
	Aw	56,5a ±3,3	62,1a ±3,0	417,4a ±28,0	387,0b ±30,3	181,2a ±10,7	2,4a ±0,1	45,0a ±4,6	67,0a ±3,5	94,1b ±6,0
UG1	Brut	64,6a ±5,7	35,7a ±3,8	442,3a ±64,1	473,2a ±50,5	150,0b ±20,7	1,4b ±0,2	31,9a ±5,2	63,5a ±7,9	88,9a ±10,4
	Cfb	80,9a ±11,4	46,6b ±8,7	499,0a ±51,4	382,4a ±64,4	149,7b ±19,8	1,7ab ±0,3	29,6a ±2,6	53,3a ±4,6	68,2b ±6,3
	Aw	67,8a ±6,9	37,4b ±3,8	523,7a ±21,2	474,4a ±22,4	206,0a ±7,9	2,1a ±0,1	32,4a ±5,4	64,5a ±0,9	81,7ab ±4,2
Rp	Brut	22,0b ±0,5	27,5b ±1,1	350,8a ±7,5	477,6a ±35,4	175,2b ±6,0	1,3b ±0,0	69,6a ±3,0	55,7a ±1,1	112,3a ±4,2
	Cfb	17,4c ±1,1	22,3c ±1,8	338,0a ±11,7	385,7a ±21,2	124,8c ±8,7	1,3b ±0,1	53,8b ±3,2	52,1a ±1,5	89,4b ±2,6
	Aw	27,8a ±1,7	36,5a ±1,8	372,7a ±22,2	498,9a ±32,1	203,4a ±11,2	2,0a ±0,2	63,3ab ±5,9	56,9a ±2,5	109,1a ±2,9
Témoin	Brut	72,9 ±4,0	39,0 ±1,8	224,5 ±6,9	442,8 ±41,7	109,1 ±8,9	3,9 ±0,4	56,2 ±7,5	108,4 ±7,5	90,2 ±9,6

Tableau VII-4 : Concentrations molaires en éléments nutritifs ($\mu\text{mol g}$ de biomasse sèche⁻¹) dans le **système foliaire des plants de maïs cultivés sur les terres brutes Ck2, Ck4, UG1 et Rp évoluant selon les modalités non vieillie, tempérée (Nancy – Cfb), tropicale (Darwin- Aw) et traitées par disponibilité augmentée (DA)**

Terre	Mod	Al	Fe	Ca	K	Mg	Mn	Na	P	S
Ck2	Brut	0,4b ±0,01	1,5b ±0,1	252,8c ±11,9	1067,8a ±31,6	206,1c ±7,3	2,4b ±0,2	3,0b ±0,2	66,5a ±3,7	90,7b ±10,6
	Cfb	0,4b ±0,1	1,7b ±0,1	305,1b ±16,1	1040,7a ±43,7	250,0ab ±7,6	2,5b ±0,2	2,2c ±0,2	57,9ab ±6,4	81,5b ±5,8
	Aw	0,6a ±0,1	1,9ab ±0,1	291,9bc ±20,8	1152,3a ±74,5	242,9b ±6,8	2,6ab ±0,2	2,7b ±0,1	73,7a ±6,6	92,6b ±2,0
	DA	0,7a ±0,04	2,6a ±0,4	372,3a ±17,1	825,0b ±49,8	292,2a ±14,3	2,9a ±0,0	4,8a ±0,9	49,1b ±2,2	136,5a ±8,4
Ck4	Brut	0,6b ±0,1	1,7b ±0,01	322,9b ±1,1	1048,0a ±29,1	114,2c ±1,7	1,2c ±0,1	2,1b ±0,1	111,5a ±2,1	62,0a ±2,1
	Cfb	0,4c ±0,01	1,6b ±0,1	387,0ab ±28,1	919,9b ±35,7	150,3b ±5,5	2,1b ±0,1	2,2b ±0,1	79,9b ±10,8	61,6a ±2,6
	Aw	0,9a ±0,04	2,1a ±0,1	426,1a ±9,3	901,9b ±42,3	176,5a ±7,9	1,8a ±0,1	2,9a ±0,3	95,6b ±3,3	59,4a ±1,5
UG1	Brut	0,5b ±0,1	1,5a ±0,02	330,0b ±3,4	876,6a ±62,2	133,4b ±1,9	1,7b ±1,9	2,8a ±0,2	66,9b ±4,6	60,0a ±1,8
	Cfb	0,9ab ±0,2	2,0b ±0,2	436,3a ±16,8	925,5a ±52,7	167,3ab ±3,4	2,4a ±0,1	2,9a ±0,2	77,4b ±14,2	70,4a ±1,6
	Aw	1,5a ±0,6	2,4b ±0,3	439,3a ±22,9	1015,4a ±50,3	165,5a ±18,1	2,2a ±0,2	3,4a ±0,5	89,2a ±6,1	69,0b ±11,5
Rp	Brut	0,6a ±0,04	1,9a ±0,3	402,0b ±11,0	942,5a ±38,7	136,4ab ±4,3	2,0b ±0,1	2,7a ±0,2	115,7a ±5,8	67,6a ±5,6
	Cfb	0,5a ±0,04	1,7a ±0,1	379,0b ±24,2	944,4a ±69,8	130,4b ±6,6	2,5ab ±0,2	2,8a ±0,4	104,1a ±1,9	65,5a ±3,6
	Aw	0,5a ±0,1	1,8a ±0,1	474,5a ±20,5	1036,9a ±67,2	154,4a ±6,4	3,0a ±0,2	3,4a ±0,7	95,6a ±8,0	74,5a ±2,8
T	Brut	0,6 ±0,04	2,7 ±0,3	314,2 ±14,0	837,3 ±51,6	120,0 ±3,5	2,6 ±0,1	2,7 ±0,3	163,8 ±10,8	67,1 ±7,6

Les parties foliaires des plantes cultivées sur le sol témoin montrent une diminution des teneurs en K et en Mg par rapports aux terres industrielles non vieilles. Dans le contexte des quatre terres **contaminées non vieilles** (brutes), les feuilles des plantes cultivées sur la terre Ck2 montrent des teneurs plus faibles en Al, Ca et en P. A l'inverse, elles montrent des teneurs nettement plus élevées en Mg et en S. Des carences en P sont également observées dans les plantes cultivées sur la terre UG1 et de fortes teneurs en Ca sont mesurées pour celles cultivées sur la terre Rp. La **séquence tempérée (Cfb)** augmente les teneurs en Al, Mn et en Mg dans les feuilles. Contrairement aux parties racinaires, cette modalité n'a pas d'effets sur les teneurs en S. De plus, elle provoque l'augmentation des teneurs en Fe (terre Ck4), en P (terre UG1) et Na (terre Ck4). En revanche elle entraîne la diminution des teneurs en K et P (terre Ck4) et en Fe et S (terre UG1). Les évolutions observées après vieillissement par la **modalité Aw** sont semblables à celles observées après application de la **DA** sur la terre Ck2. Ces deux modalités ont comme point commun l'application prolongée de hautes températures sur les terres (28 et 100°C pour Ck2-Aw et Ck2-DA respectivement).

3.2 Analyse statistique

3.2.1 Analyse uni-variée du statut de la matière organique des terres et de la croissance des plantes

Plusieurs paramètres de caractérisation des terres ou des plantes ont pu être mis statistiquement en relation grâce à l'établissement d'une matrice des corrélations et à l'aide d'une analyse en composantes principales (ACP). De manière générale, sur l'ensemble du jeu de données, les variations morphologiques et des compositions élémentaires racinaires et aériennes des plantes montrent, selon les paramètres, des **corrélations avec les teneurs en HAP disponibles et le COD** (voir Figure XI-26 en **Annexes**). Les teneurs en HAP disponibles et le COD des terres sont corrélés avec quelques paramètres de morphologie et physiologie des plantes (*e.g.* comme la teneur en S prélevée par les racines).

Les autres paramètres du jeu de données, pris dans son ensemble, ne permettent pas de souligner les conséquences des variations de disponibilité des HAP sur les différents traits des plantes. En revanche, lorsque le jeu de données est séparé selon le facteur sol, plusieurs corrélations peuvent être observées entre les variations de teneurs en HAP disponibles et les paramètres physiologiques et nutritifs des plantes.

Dans le cas de la **terre Ck2**, une corrélation inverse est mise en évidence entre les teneurs en HAP disponibles et les teneurs en K dans les feuilles des plantes de maïs (Tableau VII-5). Inversement, une corrélation positive est observée avec les teneurs en S dans les feuilles (Tableau VII-5). De plus, pour cette terre, les variations des teneurs en HAP montrent des coefficients de corrélation de Pearson de 0,78 avec la hauteur des plantes, -0,66 avec les teneurs en K dans les racines et 0,72 avec les teneurs en Na des feuilles. Pour la **terre Ck4**, les teneurs en HAP disponibles sont inversement corrélées avec la longueur des racines et, contrairement à la terre Ck2, positivement corrélées avec l'accumulation de K dans les racines (Tableau VII-5). La surface totale des racines est également inversement

corrélée avec l'évolution des teneurs en HAP (Cor. : -0,67). L'accumulation de K dans les racines, se traduit à l'inverse par une diminution de leurs teneurs en Mg et en Ca (Cor. : -0,80 et -0,60). Les corrélations observées au niveau des racines existent également dans les feuilles (e.g. une augmentation de la teneur en K dans les racines est également observée dans les feuilles). La **terre UG1** semble montrer le moins de corrélations entre les variations de HAP disponibles et les paramètres physiologiques et nutritifs des plantes. Une corrélation positive est observée entre les teneurs en HAP disponibles et la surface foliaire des plantes (Tableau VII-5) et une corrélation inverse avec l'accumulation de K dans les parties racinaires (contrairement à ce qui a été montré pour la terre Ck4). Enfin, pour la **terre Rp**, les teneurs en HAP disponibles sont inversement corrélées avec de nombreux paramètres physiologiques et nutritifs des plantes, notamment la longueur des racines et leurs teneurs en Mg. D'autres paramètres comme les teneurs en Ca et Mg des feuilles, en Mn, Fe et Al des racines et la masse sèche des parties aériennes sont également inversement corrélées aux variations de teneurs en HAP (Cor. > 0,65).

La **synthèse des analyses uni-variées des quatre terres** montre que les teneurs en K et Mg racinaires sont inversement corrélées aux teneurs des 17 HAP disponibles (Tableau VII-5). La longueur et la surface racinaires et la teneur en Mn racinaire sont également inversement corrélées pour deux terres sur quatre. Pour les parties foliaires, les teneurs en HAP disponibles sont inversement corrélées aux teneurs en Ca, Mg, K et Mn. Enfin, elles sont également positivement corrélées au ratio hauteur de plante / longueur des racines.

Tableau VII-5 : Extrait de la matrice de corrélation présentant les coefficients de corrélation de Pearson entre les teneurs des 17 HAP disponibles et les paramètres morphologiques et physiologiques des plants de maïs (M : masse ; Surf : surface ; L : longueur ; rac : racines ; fol : foliaire ; Hauteur : hauteur du plant de maïs) et la teneur en COD des terres (les cases en rouge et en vert indiquent des corrélations inférieures à -0,55 et supérieures à 0,55)

Terre	Hauteur	M_fol	Surf_fol	M_rac	COD	L_rac	Surf_rac	Al_rac	Fe_rac	Ca_rac	K_rac	Mg_rac	Mn_rac	Na_rac	P_rac	S_rac
Ck2	0.781	-0.474	0.560	-0.235	-0.006	-0.405	-0.081	0.321	0.202	-0.406	-0.657	-0.519	0.306	0.608	-0.612	0.556
Ck4	-0.440	-0.366	-0.416	-0.514	-0.742	-0.748	-0.669	-0.231	-0.265	-0.637	0.765	-0.801	-0.319	0.076	0.104	0.843
UG1	0.475	0.517	0.577	0.430	-0.956	-0.045	-0.012	-0.127	-0.118	-0.366	-0.214	-0.665	-0.628	-0.148	-0.337	-0.138
Rp	-0.627	-0.465	-0.491	-0.567	0.795	-0.878	-0.857	-0.883	-0.903	-0.498	-0.580	-0.845	-0.770	-0.341	-0.473	-0.575

Terre	Al_fol	Fe_fol	Ca_fol	K_fol	Mg_fol	Mn_fol	Na_fol	P_fol	S_fol	Hauteur /L_rac
Ck2	0.564	0.522	0.380	-0.690	0.226	0.317	0.729	-0.476	0.739	0.682
Ck4	-0.283	-0.460	-0.777	0.698	-0.890	-0.737	-0.525	0.524	0.226	0.828
UG1	-0.523	-0.641	-0.727	-0.530	-0.492	-0.489	-0.388	-0.474	-0.255	0.236
Rp	-0.237	0.000	-0.773	-0.374	-0.716	-0.568	-0.300	0.401	-0.509	0.765

3.2.2 Effets des facteurs sol ou climat sur la croissance des plantes

A l'aide de l'ensemble du jeu de données (regroupant les sols contaminés et les modalités brutes ou vieilles uniquement), une ANOVA à deux facteurs a été réalisée afin de comprendre l'effet des

facteurs « sol » et « climat » sur les variations des paramètres physiologiques et/ou sur les teneurs en éléments minéraux des plantes.

Brièvement, cette **ANOVA** distingue trois cas de figures (voir Figure XI-28 en **Annexes**):

- L'effet du facteur **sol** : si une propriété mesurée varie d'une terre à l'autre sans être impactée par l'effet des différentes séquences climatiques de vieillissement (facteur climat)
- L'effet du facteur **climat** : si une propriété mesurée varie en fonction des séquences climatiques appliquées sans varier d'une terre à l'autre
- L'effet combiné **sol-climat** : si une propriété varie d'un sol à l'autre et d'une séquence climatique de vieillissement à l'autre

Les différentes terres et les modalités de vieillissement ont un effet significatif ($p < 0,001$) sur les teneurs en COD et en HAP disponibles. Les différentes terres ont un effet sur les paramètres physiologiques des plantes, notamment sur la masse sèche des feuilles, des racines, la superficie des feuilles et la longueur et l'aire des racines (Tableau VII-6). De plus, un effet significatif de l'interaction sol-climat est observé sur les paramètres physiologiques liés aux racines (masse sèche, longueur et aire).

Tableau VII-6 : Test par ANOVA- 2 facteurs de la significativité de l'effet des facteurs sol, climat ou de l'interaction des facteurs sol/climat sur les paramètres morphologiques des plantes (significatif pour des p values < 0,001 : * ; 0,01 : ** ; 0,05 : * , 0,1 : °) (M : masse ; S : surface ; L : longueur)**

Facteur	M_tiges	M_feuilles	A_feuilles	M_racines	L_racine	A_racine
Sol		*	**	**	***	***
Climat						
Sol/Climat				°	*	°

Le facteur « sol » contrôle significativement les teneurs en Al, Fe, Mg, Mn, Na et S mesurées dans les parties racinaires (Tableau VII-7). Le facteur climat joue également un rôle significatif dans l'évolution des teneurs en K, Mg, Mn et S des parties racinaires. La combinaison des deux facteurs (nature du sol et modalité de vieillissement climatique) influence les teneurs en Al, K, Mg, Mn et S des racines. Les teneurs en Ca et en P ne sont pas fonction de la nature des terres, ni de l'application de forçages climatiques.

Tableau VII-7 : Test par ANOVA- 2 facteurs de la significativité de l'effet des facteurs sol, climat ou de l'interaction des facteurs sol/climat sur les teneurs élémentaires des parties racinaires (significatif pour des p values < 0,001 : * ; 0,01 : ** ; 0,05 : * , 0,1 : °)**

Facteur	Al	Fe	Ca	K	Mg	Mn	Na	P	S
Sol	***	**			***	***	***		***
Climat				*	*	*			*
Sol/Climat	**			*	*	*			*

La nature des terres influence significativement l'ensemble des teneurs élémentaires des feuilles, hormis le Fe. Les teneurs en Al, Fe, Ca, Mg et Mn sont quant à elles significativement influencées par le type de vieillissement. Enfin, les teneurs en Ca et en Mn, sont significativement influencées à la fois par la nature du sol et le type de vieillissement.

Tableau VII-8 : Test par ANOVA- 2 facteurs de la significativité de l'effet des facteurs sol, climat ou de l'interaction des facteurs sol/climat sur les teneurs élémentaires des parties foliaires (significatif pour des p values < 0,001 : * ; 0,01 : ** ; 0,05 : * ; 0,1 : °)**

Facteur	Al	Fe	Ca	K	Mg	Mn	Na	P	S
Sol	**		***	**	***	***	*	***	***
Climat	*	°	***		***	***			
Sol/Climat			°			°			

3.3 Effets de la culture de maïs sur le statut de la matière organiques et des CAP des terres

3.3.1 Evolution du COD

Après mise en culture, les teneurs en COD montrent une nette augmentation dans la terre Ck4, par rapport au témoin non planté ou au témoin brut pré-culture (Tableau VII-9). Pour la terre Ck2, la présence de plantes n'induit pas d'augmentation du COD. En revanche, les modalités non plantées montrent de nettes augmentations du COD par rapport à l'état précédent la culture. Des observations similaires sont faites pour la terre UG1 lorsque celle-ci n'est pas vieillie ou qu'elle subit un vieillissement par la modalité Aw. Enfin pour la terre Rp, le COD ne varie pas à l'issue de la culture de maïs en phytotron.

Tableau VII-9 : Teneurs en carbone organique dissous ($\mu\text{g g de sol sec}^{-1}$) des terres non vieillies, ou vieillies suite aux modalités de type tempéré (Nancy – Cfb) et tropical (Darwin – Aw) et application ou non de la culture de maïs en phytotron pendant 26 jours (des lettres différentes correspondent à des différences significatives à $\alpha < 0,05$ pour chaque terre et au sein de chaque modalité de culture)

Terre	Modalité	Brut avant culture	Planté	Non planté
Ck2	Non vieilli	121,2b \pm 3,8	133,6ab \pm 4,3	140,0a \pm 1,3
	Cfb	138,3ab \pm 27,3	103,2b \pm 14,2	152,3a \pm 14,2
	Aw	151,4b \pm 7,7	160,3b \pm 18,7	229,3a \pm 11,4
Ck4	Non vieilli	93,1b \pm 3,3	189,4a \pm 16,9	369,6a \pm 142,4
	Cfb	98,9b \pm 3,7	224,4a \pm 47,7	99,6b \pm 7,4
	Aw	126,1a \pm 6,8	116,5a \pm 4,6	115,4a \pm 6,1
UG1	Non vieilli	87,9b \pm 0,7	87,0b \pm 5,5	124,0a \pm 1,5
	Cfb	112,2a \pm 0,9	98,2a \pm 8,6	103,4a \pm 6,8
	Aw	120,6b \pm 0,7	122,0ab \pm 9,8	167,9a \pm 14,6
Rp	Non vieilli	30,4a \pm 4,0	31,7a \pm 1,3	30,4a \pm 0,3
	Cfb	48,1a \pm 6,3	52,3a \pm 10,1	38,8a \pm 1,0
	Aw	29,9b \pm 3,3	55,7a \pm 6,7	41,3a \pm 2,9

3.3.2 Evolution des teneurs en CAP disponibles – (CAP-Tamb)

Sur terres non vieillies, la somme des 17 HAP disponibles augmente après culture. En revanche sur terres vieillies (séquences tempérée et tropicale) cette disponibilité diminue ou ne varie pas selon la

nature de la terre (Figure VII-10). Ces effets sont particulièrement observés pour les terres Ck2, Ck4 et UG1. Les variations de disponibilité s'opèrent principalement au niveau des composés possédant 3 ou 4 cycles benzéniques. Au-delà, les teneurs des composés à 5 ou 6 cycles benzéniques ne varient pas (voir **Annexes**).

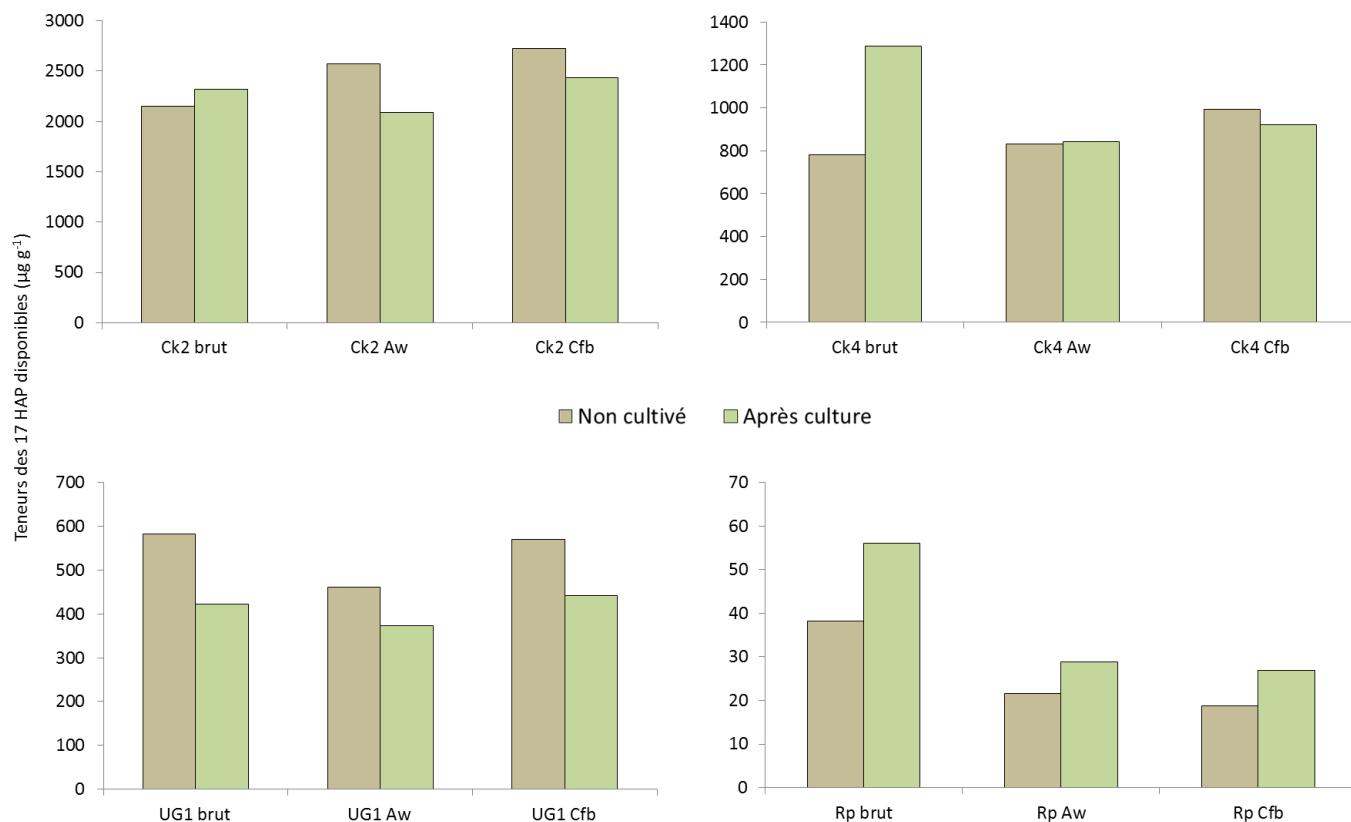


Figure VII-10 : Evolution des teneurs de la somme des 17 HAP « disponibles » des terres non vieilles (brut) et après application des séquences de vieillissement de type tempéré (Nancy – Cfb) et tropical (Darwin – Aw) après récolte de maïs et au sein de la modalité non plantée

4 Discussion

4.1 Impact de sols industriels vieillissants sur la morphologie et la physiologie du maïs

Les conséquences d'un forçage climatique sur la fertilité du sol et la toxicité vis à vis de la croissance végétale ont été étudiées en conditions contrôlées sur une culture de maïs durant 26 jours. Par le passé, ce même dispositif a été utilisé pour comprendre l'impact des polluants organiques sur la physiologie et l'alimentation des plantes (dont le maïs) (Dupuy et al., 2015; Henner et al., 1999; Kummerová et al., 2013). En revanche, les études basées sur des systèmes comportant des sols industriels, caractérisés par des pollutions multiples et des propriétés physico-chimiques dépendantes d'activité anthropiques, sont rares (Henner et al., 1999). Il a été observé à partir de systèmes simplifiés (*e.g.* sol naturel artificiellement contaminé ou culture en hydroponie), que des teneurs élevées en HAP (principalement le phénanthrène ou le fluoranthène) avaient des effets

inhibiteurs sur la croissance. Kummerová et al., (2013) ont observé un épaissement des racines accompagné d'une diminution de la biomasse racinaire et aérienne du maïs en présence de fluoranthène, (Li et al., 2008). La présence des HAP a également un effet délétère sur certains paramètres physiologiques dont les capacités photosynthétiques. En effet, la teneur en chlorophylles et en photosynthétats peut être diminuée dans ces conditions (Ahammed et al., 2012; Dupuy, 2014). Cependant à l'inverse de ce qui a pu être observé préalablement, les plantes cultivées sur l'ensemble des terres issues de friches industrielles et présentant des teneurs en HAP bien plus élevées que celles mentionnées dans la littérature (supérieure à $500 \mu\text{g g}^{-1}$) ont toutes montré des biomasses et des paramètres physiologiques peu altérés par rapport aux plantes cultivées sur terre témoin agricole. **L'utilisation de terres agricoles artificiellement contaminées n'est donc pas représentative de conditions phytotoxiques de terres contaminées issues de friches industrielles.** De plus, les sols historiquement pollués et vieillis pourraient disposer de propriétés agronomiques (*e.g.* fortes teneurs en phosphore assimilable) pouvant stimuler la croissance des plantes (Rokia et al., 2014).

Cependant il semble également nécessaire de prendre en compte le **paramètre « espèce végétale »**. Il a en effet été montré que certaines plantes pouvaient être plus tolérantes aux HAP que d'autres. Wiczorek et al., (2015) ont par exemple montré que l'application de fluoranthène et d'anthracène sur des feuilles de céleri n'altérait ni les paramètres de croissance ni ceux de la photosynthèse du fait de la forte tolérance de la plante à ce type de polluant. Le maïs a par ailleurs été utilisé dans de précédents travaux montrant qu'il était particulièrement sensible aux contaminations en HAP. De plus, cette plante est généralement produite en vue d'une consommation alimentaire. Une attention particulière doit donc être apportée aux éventuels transferts de polluants dans les parties aériennes comestibles.

Un autre paramètre est à prendre en compte dans les observations des paramètres morphologiques et physiologiques des plantes : **la disponibilité des CAP, très faible dans ces terres industrielles.** Cela peut expliquer le fait que la croissance du maïs n'ait pas été inhibée (Henner et al., 1999). De ce fait, comme observé sur les hauteurs des plantes et le nombre de feuilles, il est difficile de déterminer des indicateurs clairs de stress de croissance des plantes. Par la suite, il a été démontré que les variations de teneurs en HAP disponibles sont corrélées (positivement ou négativement) à une partie des propriétés physiologiques (*e.g.* architecture racinaire) et à la nutrition minérale de la plante (*e.g.* diminution du K des racines ou des feuilles). Comme démontré par l'ANOVA, **les évolutions de la physiologie et de la nutrition minérale sont gouvernées principalement par la nature des terres testées.** Les **vieillissements interviennent en second lieu** sur l'évolution de certains paramètres des plantes. Ainsi, pour la plupart des terres non vieilles, les plantes cultivées montrent des stress plus importants que sur terres témoins ou sur terres vieilles. Pour les terres Ck2 et Rp, l'apparition de chloroses sur sol non vieilli peut être liée à un stress nutritif et oxydatif accru qui se dissipe après vieillissement. Dans la littérature, il a été montré que les HAP empruntaient des transporteurs de types H^+ -ATPase dans les racines (Yin et al., 2014). Or ces transporteurs peuvent également conduire certains éléments nutritifs (*e.g.* K, P). De ce fait, l'apparition de chloroses (pour les modalités de terres Ck2 et Rp non vieilles) pourrait s'expliquer par un stress nutritif causé par une compétition

aux niveaux des transporteurs de P. Suite au vieillissement des terres et la diminution des teneurs des HAP disponibles, les plants de maïs montrent des augmentations des teneurs en K, Ca et Mg dans les racines ou les feuilles et un allongement du système racinaire au profit du système foliaire. **Ainsi, l'augmentation de la disponibilité des polluants organiques diminuerait la teneur en éléments nutritifs essentiels des plants de maïs et s'accompagnerait d'une perturbation du fonctionnement racinaire.**

Hormis un enrichissement en Ca et Mn dans les feuilles, les plantes cultivées sur la terre UG1 vieillie ne montrent pas de différences avec celles cultivées sur terre non vieillie vis-à-vis de l'état brut initial. Ceci peut s'expliquer par : (i) une fertilité et une toxicité initiales compatibles avec la croissance du maïs, (ii) un effet du vieillissement n'induisant que très peu de variations de l'aptitude des terres à être le support de biomasse végétale. De manière générale, il est ainsi possible que les polluants engendrent une diminution du prélèvement de l'eau par les racinaires. Kummerová et al., (2013) ont déjà mis en évidence ce phénomène en présence de fluoranthène apporté à différentes doses dans le sol. Cette réduction de longueur et de surface racinaires peut ainsi entraîner une diminution du prélèvement de K, Ca ou Mg par les racines. Ceci explique ainsi le lien observé entre les variations de disponibilité des HAP, les croissances racinaires et le prélèvement des nutriments.

Le statut des éléments majeurs et mineurs des terres, engendré par les variations de pH notamment (voir Chapitre VI), est également susceptible d'évoluer au cours du temps. Ce statut, au même titre que le pH des terres, a fait l'objet de mesures en laboratoire (dont le nombre de réplicats ne permet pas d'analyses statistiques). La diminution du pH peut entraîner l'augmentation de la disponibilité des polluants métalliques (Rees et al., 2014). Ces polluants peuvent alors impacter la morphologie et la physiologie des plantes (Foy et al., 1978).

4.2 Impact de la culture de maïs sur le statut de la matière organique

A la fin de la culture, la disponibilité des HAP s'accroît dans les terres non vieilles par rapport aux terres vieilles. Ces dernières voient alors la disponibilité des HAP se stabiliser ou diminuer. L'effet d'un couvert végétal sur ce type de polluants se traduit souvent par une désorption assistée par les exsudats racinaires (Lefevre et al., 2013; Zhu et al., 2009) et donc une augmentation de leur disponibilité. **Les acides contenus dans les exsudats participeraient alors à une dissolution des ponts métalliques liant la MOD (matière organique dissoute - contenant une partie des HAP) et la fraction solide du sol, entraînant l'augmentation de disponibilité des HAP (Gao et al., 2010).** L'augmentation de disponibilité des HAP sur les terres non vieilles à la suite de la culture met en évidence cet effet. En revanche, celui-ci est absent dans les sols vieillis, car les composés seraient peu à peu séquestrés au sein de la matière organique et de la microporosité du sol. Après vieillissement en laboratoire, les HAP des terres voient leur disponibilité diminuer, ceci par une augmentation de processus de sorption et de structuration du sol (Chapitre VI). **Les HAP rendus moins disponibles par le vieillissement, ne sont donc pas remobilisés par l'excrétion d'exsudats racinaires.** Les variations de COD semblent quant à elles attester, soit de l'apport de matière organique fraîche dans le sol

(pour la terre Ck4), soit d'une augmentation de la disponibilité du COD avec l'absence de couvert végétal.

5 Conclusions

La toxicité des HAP des sols est très généralement définie à partir de la fraction disponible de ces composés dans le sol. A la suite d'expérimentations mettant en évidence des variations de disponibilité des HAP sous influences climatiques variées (Chapitre V et Chapitre VI), la question de la conséquence sur la toxicité du sol s'est alors posée. Contrairement aux travaux présentés en Chapitre V et VI qui apportent des résultats très peu renseignés dans la littérature, les tests de toxicité sur terres issues de friches industrielles sont plus décrits dans la littérature et indiquent globalement des effets plus limités des HAP en raison de leur faible disponibilité.

Lors d'un forçage climatique contrôlé et équivalent à 10 ans sous des climats de types tempéré ou tropical, la disponibilité des CAP diminue et entraîne une diminution de la toxicité des terres (enrichissement en nutriments (K, Mg, Ca) des parties racinaires et aériennes des plantes). **De ce fait, les climats actuels engendrent une diminution de la toxicité des terres industrielles** caractérisées par des contaminations multiples. Ces effets sont visibles à l'échelle d'une décennie. De plus, la rhizosphère à la diminution de la disponibilité des CAP au cours du temps.

Dans un contexte de gestion des friches industrielles, il serait alors **envisageable de réutiliser des terres industrielles excavées (et parfois non traitées)** en vue d'une utilisation dans des procédés de construction de sols. Ces Technosols construits pourraient par exemple être valorisés en tant que supports de biomasse à usage non alimentaire.

A partir de ces résultats, il est clair que le climat actuel peut induire, sur des périodes de 10 ans, une amélioration de la qualité des terres contaminées en vue d'une production de biomasse. Néanmoins il a été vu que le pédoclimat peut nettement varier au cours du siècle et modifier l'évolution de la disponibilité des CAP, et parfois l'augmenter. Ces évolutions doivent donc être mieux comprises afin d'évaluer au mieux les risques liées aux effets des variations des pédoclimats sur le statut des CAP.

Chapitre VIII : Prédiction *in silico* de l'évolution du statut des polluants organiques sur le long terme et validation avec des dispositifs *in situ*

1 Etude prévisionnel du statut des polluants organiques

1.1 Principe

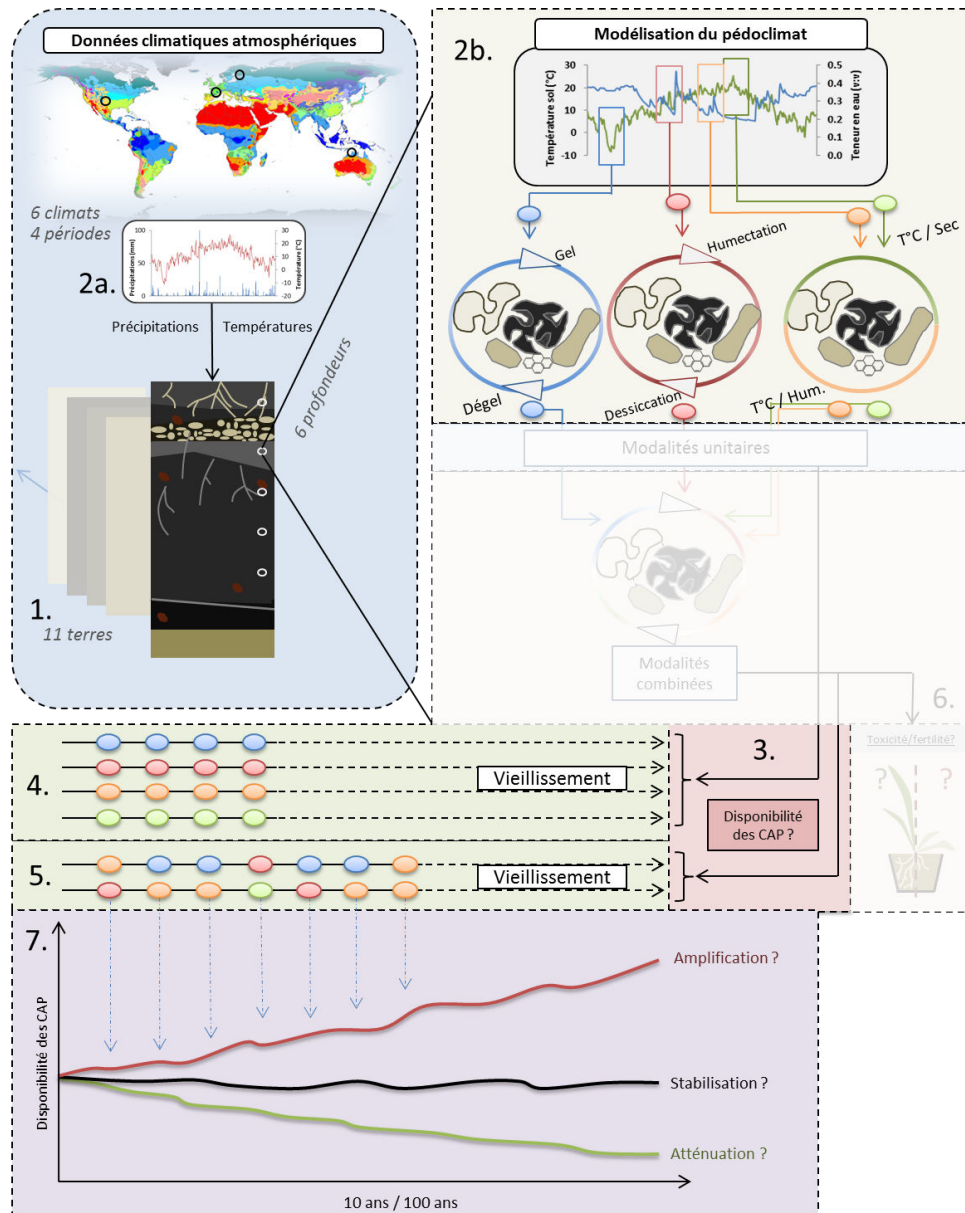


Figure VIII-1 : Schéma conceptuel de la modélisation du statut de polluants organiques de Technosols sous influences climatiques contrastées : prédire l'évolution du statut des CAP sous climats contrastés

Dans le Chapitre V, l'application de modalités climatiques de vieillissement à des Technosols a montré des effets contrastés sur l'évolution du statut de polluants organiques comme les CAP. Ces modalités climatiques se succèdent au cours du temps dans un profil de sol placé sous différents contextes climatiques (Chapitre III). A partir de ces deux résultats, il serait possible de prévoir l'évolution du statut des contaminations organiques pour différentes localisations géographiques sur la planète et à différents temps. Pour quantifier ces évolutions futures, ce chapitre propose alors un couplage des résultats obtenus dans les Chapitre III et Chapitre V. Il s'agit de définir des modèles et d'estimer les grandes tendances d'évolution de la disponibilité (et de la toxicité) des CAP sous différentes influences climatiques. Les résultats obtenus *in silico* seront confrontés à ceux acquis sur un profil d'un Technosol d'une friche industrielle et à partir d'un dispositif expérimental de suivi d'une terre sous conditions climatiques réelles pendant un an.

1.2 Méthode

Les résultats obtenus dans le Chapitre V concernent l'effet d'un nombre donné d'événements climatiques sur la disponibilité des CAP et peuvent être transcrits dans un modèle de prévision du niveau de contamination sur le long terme. Pour ce faire : des modèles simplifiés de régression linéaire (de la forme $ax + b$) sont définis selon le nombre de cycles ou jours de vieillissement et la « disponibilité » des CAP (Figure VIII-2a et b).

Par exemple, pour la modalité gel/dégel, ce modèle est défini par :

$$CAP_{disp} = a * (\text{nombre cycles gel/dégel}) + CAP_{disp_initial}$$

Où CAP_{disp} est la teneur en CAP disponibles et $CAP_{disp_initial}$ est la teneur en CAP disponible à l'état brut (non vieilli) de la terre. En suivant ce modèle linéaire (Figure VIII-2a), il est possible de définir la teneur en CAP disponibles pour différents nombres de cycles gel/dégel. Ainsi, il est possible de définir l'effet unitaire d'un cycle gel/dégel :

$$CAP_{disp_1GD} = a + CAP_{disp_initial}$$

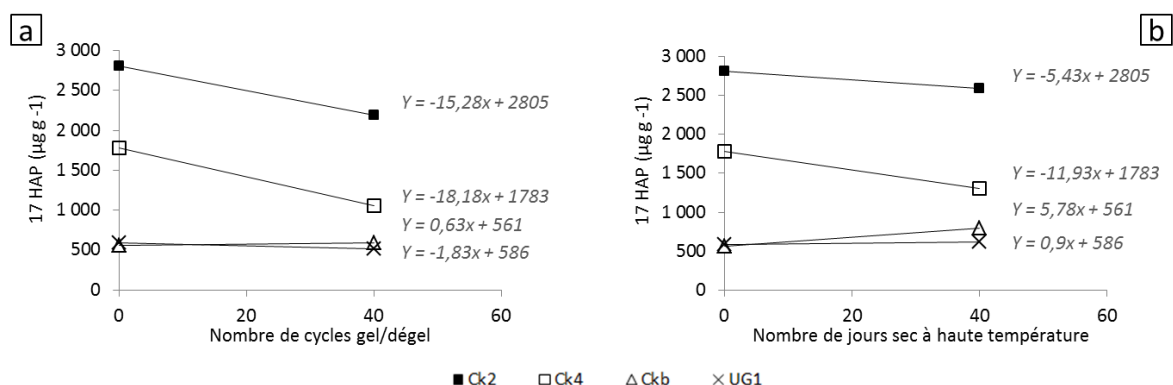


Figure VIII-2 : Définition des modèles linéaires d'évolution des teneurs en CAP en fonction du nombre de cycles gel/dégel (a) et du nombre de jours chauds sur terre sèche (b) appliqués en laboratoire (obtenus à partir du Chapitre V)

Cet effet unitaire est ensuite converti en pourcentage d'évolution par rapport à la disponibilité initiale :

$$\% \Delta CAP_{disp} = (CAP_{disp_1GD} - CAP_{disp_initial}) / CAP_{disp_initial}$$

Ces pourcentages sont alors moyennés pour l'ensemble des terres (Figure VIII-3a). Chaque modalité unitaire (e.g. 1 cycle gel/dégel) entraîne un pourcentage d'évolution des teneurs disponibles en polluants (Figure VIII-2a). L'effet individuel de ces modalités peut alors être appliqué autant de fois qu'elles apparaissent au cours du temps dans le sol, selon les conditions climatiques et la profondeur (Figure VIII-3b). Les résultats obtenus se présentent sous la forme de l'évolution d'un stock initial de CAP disponibles (équivalent à 100%) soumis à différents pédoclimats (e.g. 10 ans sous les 6 conditions climatiques).

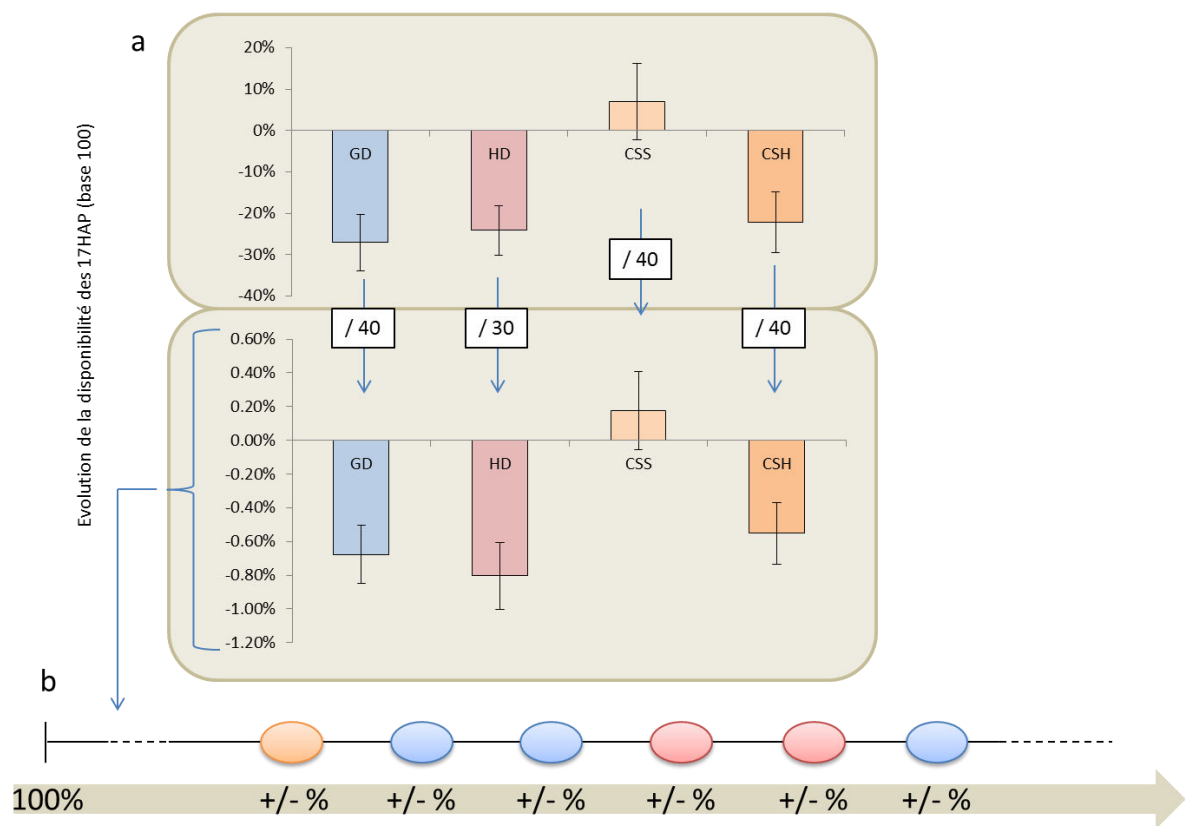


Figure VIII-3 : Détermination des modèles d'évolution des teneurs en HAP disponibles après application des vieillissements effectués en laboratoire

1.3 Résultats

1.3.1 Evolutions sous conditions climatiques actuelles

De manière générale, le **climat actuel et la profondeur contrôlent d'avantage les variations de disponibilité des HAP que la nature du sol** (Figure VIII-4). Sous climat aride froid (Denver – Dfb), le climat actuel entraîne une diminution de ces teneurs de CAP disponibles pour atteindre quasiment 0% de la fraction initialement disponible en surface et environ 80 % à 500mm de profondeur (Figure VIII-4a) pour la terre Ck2. Ces observations sont similaires pour la terre UG1 (Figure VIII-4b). Cette diminution est également observée sous le climat tempéré de Marseille, bien qu'elle soit moins intense. Ainsi, sous ce climat, les teneurs en CAP disponibles de la terre Ck2 atteignent 70% des teneurs initiales en surface et ne varient quasiment pas à 500 mm de profondeur (Figure VIII-4c). Pour la terre UG1 : ces observations restent globalement les mêmes, avec cependant une baisse des teneurs des HAP disponibles plus marquée en surface (60%) (Figure VIII-4d). De manière générale, et ce quelles que soient les propriétés hydrauliques des sols et le climat considéré, les évolutions de la surface (10 mm) vers la profondeur (500 mm) du profil se font de manière progressive. Que les teneurs en HAP disponibles augmentent ou diminuent, ces phénomènes sont plus intenses en surface qu'en profondeur (voir Tableau XI-26 à Tableau XI-31 en **Annexes**). Parmi les quatre terres utilisées, peu de variations sont observées, bien qu'il semble que la terre Ck4 induise les plus nettes évolutions par rapport à l'état initial. La terre Ck1 semble produire l'effet contraire (voir **Annexes**).

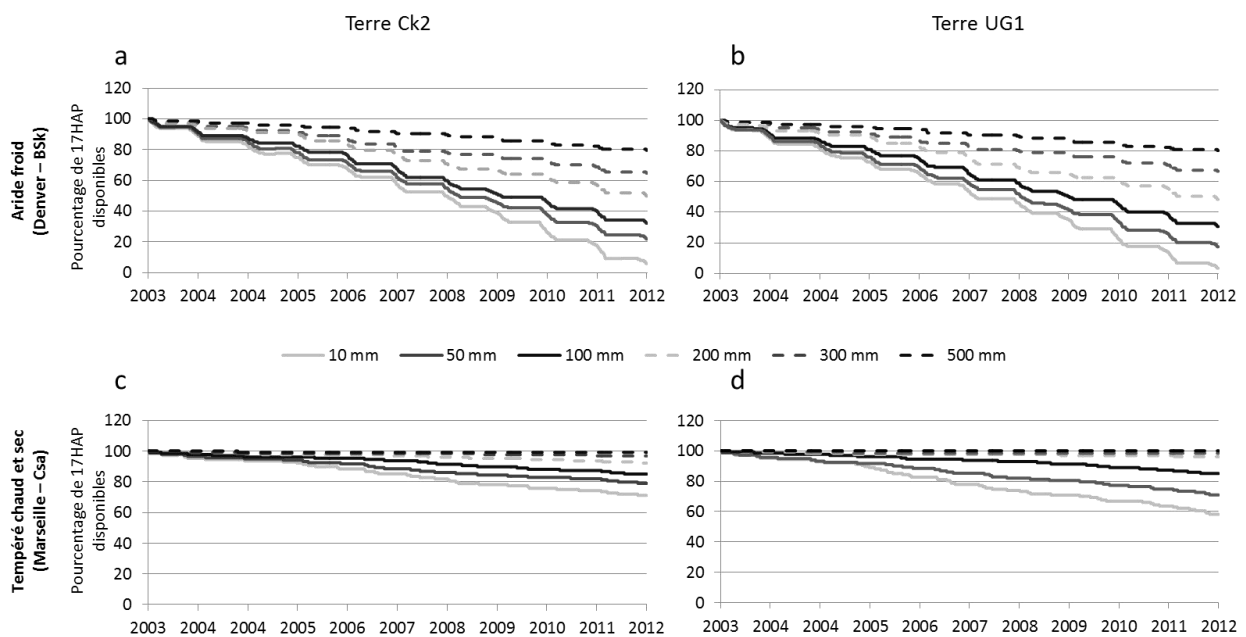


Figure VIII-4 : Evolution de la somme des teneurs des 17 HAP « disponibles » au cours de la période 2003-2012 en fonction de la profondeur dans le profil de sol et sous influence climatique aride (Denver - BSk) : terre Ck2 (a) et UG1 (b) et sous influence tempérée chaude et sèche (Marseille – UG1) : terre Ck2 (c) et UG1 (d)

1.3.2 Effets des conditions climatiques futures

Du début à la fin du siècle, les modifications des régimes climatiques prévues pour les 6 climats entraînent de profondes évolutions des teneurs en HAP disponibles des terres et ce, quelle que soit la profondeur (Figure VIII-5 et Figure VIII-6). Les deux climats **tempérés et doux (Nancy et Nantes)** entraînent des évolutions similaires (Figure VIII-5 a et c) avec une diminution des 17-HAP disponibles en surface plus intense qu'en profondeur. Pour la période 2083-2092, ces diminutions ne sont plus observées. Au lieu de cela, les teneurs en HAP disponibles stagnent en surface ou en profondeur (autour de 100% des teneurs initialement disponibles) (Figure VIII-5b et Figure VIII-5d).

Au contraire, sous le climat **tempéré chaud et sec de Marseille**, les teneurs en 17-HAP disponibles augmentent de 2083 à 2092 quelle que soit la profondeur. L'effet est plus important en surface qu'en profondeur (+ 200% contre + 125%) (Figure VIII-5f).

Sous ces climats français, les tendances observées pour l'évolution des teneurs en CAP disponibles au cours du XXI^{ème} siècle sont progressives au fur et à mesure des quatre décennies (voir Tableau XI-28, Tableau XI-29 et Tableau XI-30 en **Annexes**).

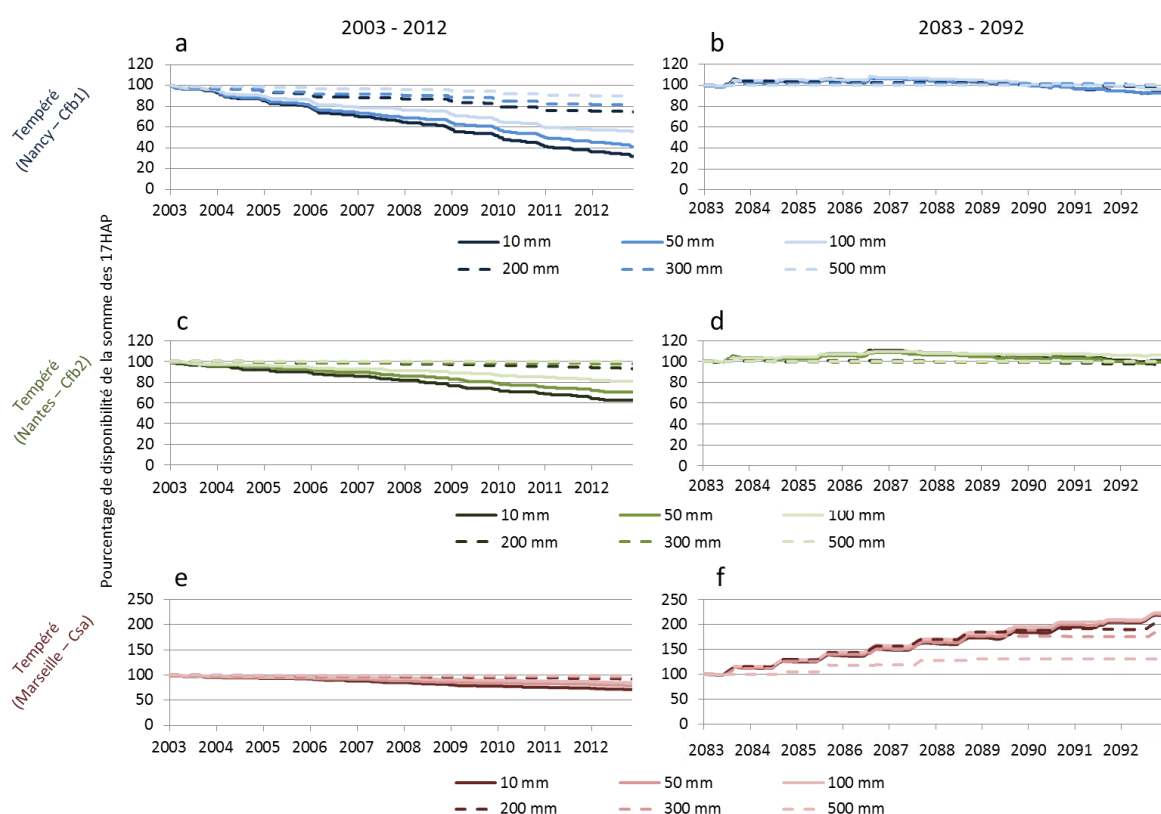


Figure VIII-5 : Evolution du pourcentage de HAP disponibles (somme des 17 HAP) en fonction de la profondeur dans le sol et selon les périodes climatiques 2003-2012 et 2083-2092 sous conditions climatiques tempérées douces (Nancy - Cfb1) (a et b), tempérées douces (Nantes - Cfb2) (c et d) et tempérées chaudes et sèches (Marseille - Csa) (e et f)

Sous le **climat tropical (Darwin – Aw)**, les teneurs en HAP disponibles augmentent drastiquement lors de la période actuelle (+200% à 10 mm de profondeur) (Figure VIII-6a). A la fin du siècle, ces évolutions atteignent jusqu'à +500% à 10 mm de profondeur et + 300% à 500 mm profondeur (Figure VIII-6b).

Les teneurs en HAP disponibles sous le **climat aride (Denver – BSk)** varient de manière nettement plus contrastée du début à la fin du siècle que sous n'importe quel autre climat. Sous climat actuel, ces teneurs chutent plus fortement que sous climat tempéré (jusqu'à presque 0% des teneurs initiales à 10mm de profondeur) Figure VIII-6c). En revanche, pour la période 2083-2092, ces teneurs augmentent drastiquement pour atteindre +130% et +110% à 10 et 500 mm de profondeur respectivement (Figure VIII-6d).

Enfin, pour le climat **continental doux (Helsinki)**, les conditions climatiques actuelles et du début de siècle (2023-2032) entraînent une franche diminution de la disponibilité des HAP, en lien avec les nombreux cycles gel/dégel (Figure VIII-6e). Ces évolutions semblent rester similaires pour la période 2083-2092 (Figure VIII-6f). Pour cette période, l'évolution des teneurs disponibles est plus marquée en surface (de -20 à -40 % entre le début et la fin du siècle).

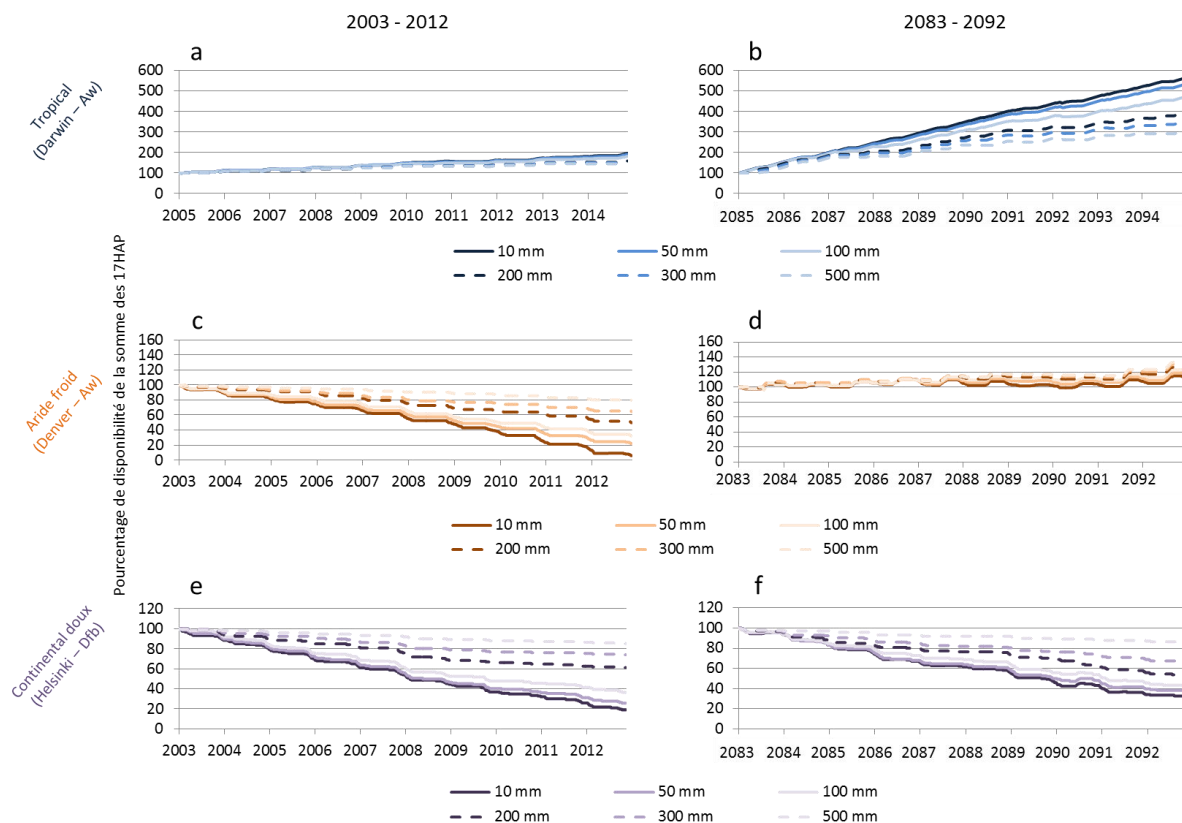


Figure VIII-6 : Evolution du pourcentage de HAP disponibles (somme des 17 HAP) en fonction de la profondeur dans le sol et selon les périodes climatiques 2003-2012 et 2083-2092 sous conditions climatiques tropicales (Darwin – Aw) (a et b), arides froides (Denver – BSk) (c et d) et continentales douces (Helsinki –Dfb) (e et f)

1.3.3 Quantification des erreurs de mesures

Une étude des erreurs de mesures est également proposée lors de la prévision de la disponibilité des HAP (Figure VIII-7). Les teneurs maximales et minimales ont été déterminées à partir des erreurs standards des évolutions des teneurs disponibles des 17 HAP. Les évolutions montrent que les erreurs de prévision sont plus élevées en surface qu'en profondeur. De plus, au vue du nombre de modalités contrastées en jeu dans les horizons de surface, ces erreurs augmentent au fur et à mesure du temps. A l'issue des 10 ans de forçage, l'erreur associée au modèle est d'environ $\pm 15\%$ en surface et $\pm 3\%$ en profondeur.

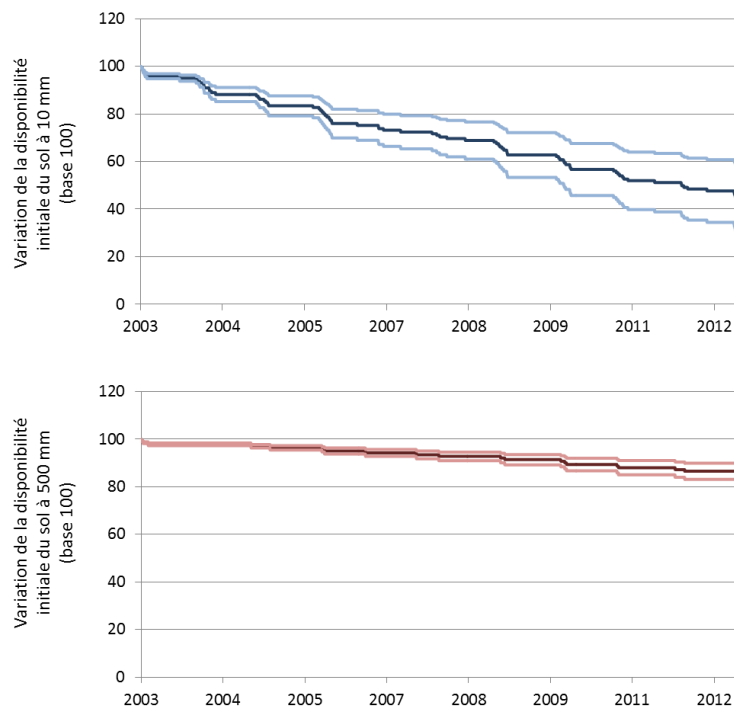


Figure VIII-7 : Variation de la teneur initiale moyenne et erreurs standards des 17HAP en surface et en profondeur sous le climat aride et froid (Denver) et dans la terre Ck2

1.4 Discussion

Le couplage de données expérimentales et modélisées permet de prévoir les tendances d'évolution des pollutions organiques des sols sur le long terme (10 à 100 ans). Les résultats montrent un contrôle majeur de la disponibilité des CAP suivant (i) la localisation, (ii) le scénario climatique et (iii) la profondeur du sol.

Remarques sur les limites de l'approche

1/ Dans cette démarche, l'effet des alternances des modalités climatiques au cours du temps n'a pas été pris en compte puisque les valeurs utilisées sont issues des expériences unitaires de forçage climatique. Or, le Chapitre VII a révélé que la succession de cycles humectation/dessiccation ou gel/dégel au cours du temps pouvait induire un effet « protecteur » sur les HAP et limiter leur

réactivité. De ce fait, l'effet de périodes chaudes sur sol sec (induisant une augmentation la disponibilité des HAP) est limité par l'introduction de cycles humectation/dessiccation et/ou gel/dégel en amont (Lehrsch et al., 1991; Nam et al., 2003). Toutefois, dans le présent chapitre, ces événements chauds et secs sont considérés individuellement des cycles gel/dégel ou humectation/dessiccation ce qui induit probablement une surestimation des effets sur la disponibilité des HAP.

2/ L'effet de la biodégradation des molécules organiques n'est que très peu pris en compte dans ces prédictions. Il a été vu dans le Chapitre IV, que l'évolution des teneurs en polluants organiques suite au chauffage sur sol humide (par mesure du COD), pouvait être reliée en partie à des effets induits par de la biodégradation (Eriksson et al., 2001). Il est néanmoins difficile de pouvoir établir un vieillissement contrôlé sur les processus de biodégradation. Ces processus ont très probablement un effet majeur sur les composés organiques disponibles (Cheng et al., 2008) et il serait nécessaire de les prendre en compte pour affiner les prévisions à long terme.

3/ L'effet cinétique des évolutions des teneurs en HAP et des propriétés des sols (*e.g.* agrégation) n'est pas pris en compte afin de simplifier le calcul à long terme. Pourtant, ces effets ont été révélés à la suite de cycles gel/dégel (Børresen et al., 2007), humectation/dessiccation (Rokia, 2014) et de hautes températures (Cornelissen et al., 1997b). Le modèle proposé est issu de régressions linéaires et pourrait alors gagner en précision en prenant en compte ces dynamiques d'évolution.

2 Validation des modèles

2.1 Comparaison inter-profil – Résultats et Discussions

2.1.1 Propriétés physico-chimiques

Lors de l'échantillonnage des terres de remblais Rs et Rp, le postulat était qu'un même matériau avait subi une évolution plus poussée car placé en surface (influence des facteurs plante et climat) et qu'une version moins évoluée de ce matériau était localisée en profondeur du profil (peu de contact avec les plantes et peu de fluctuations climatiques) (Figure VIII-8). Dans le Chapitre II, nous avons montré que ces matériaux étaient similaires et avaient, de par leur composition, probablement la même origine. Par soucis de simplification, nous pouvons admettre que l'horizon moins évolué localisé en profondeur pourrait s'assimiler au matériau originel, tandis que l'horizon de surface serait sa version évoluée (ou vieillie). L'ensemble du profil semble avoir été déposé sur une période de temps très réduite et serait en place depuis 100 ans.



Horizon de remblais de surface
(5 – 25 cm)

Horizon de remblais de profondeur
(90 – 130 cm)

Figure VIII-8 : Localisation des remblais industriels (Rs et Rp) au sein du profil de sol de la friche industrielle de l'Union

2.1.2 Géochimie organique

En dépit des teneurs très voisines en éléments majeurs (Al, Fe, Ca, K, Mg, Mn, S et Cu) et des teneurs très élevées en COT, quelques différences tendent à indiquer qu'une pédogenèse plus poussée a eu lieu effectivement en surface du profil. Toutefois, les teneurs en COT sont nettement plus faibles en surface qu'en profondeur (-25 %). A l'inverse, le COD est plus élevé en surface ($96 \mu\text{g g}^{-1}$) qu'en profondeur ($30 \mu\text{g g}^{-1}$). Ceci peut s'expliquer par la nature réfractaire de la matière organique (type charbon). En profondeur, cette matière organique serait restée quasiment intacte ; en surface, celle-ci aurait été à la fois dégradée (diminution du COT, formation de métabolites plus solubles et augmentation du COD) ou remplacée progressivement par de la matière organique fraîche alimentant le COD. Les teneurs en HAP totales et la MOE sont également plus faibles en surface (Tableau VIII-1). La disponibilité des 17 HAP est de 65 % en surface et de 96 % en profondeur. Cet écart peut être dû à une dégradation des polluants organiques disponibles par biodégradation ou oxydation, fortement influencée par les plantes et les fluctuations climatiques en surface.

Tableau VIII-1 : Teneurs en hydrocarbures aromatiques polycycliques des extraits organiques obtenus par ASE (Accelerated Solvent Extraction) et par DCM (dichlorométhane) à froid

HAP	Remblais de surface – Rs		Remblais de profondeur – Rp	
	Extrait ASE	Extrait DCM	Extrait ASE	Extrait DCM
Naphtalène	0,8	0,0	1,3	1,5
Acénaphthylène	0,0	0,0	3,5	0,3
Acénaphthène	0,0	0,0	1,5	0,2
Fluorène	0,0	0,0	1,4	0,4
Phénanthrène	8,0	8,2	3,2	8,9
Anthracène	1,4	1,0	3,3	1,0
Fluoranthène	10,6	8,4	2,9	7,3
Pyrène	8,3	6,4	4,9	5,4
Benz[a]anthracène	0,0	0,0	3,6	3,0
Chrysène	6,3	4,2	3,6	2,5
Benzo[b]fluoranthène	7,0	4,9	3,9	5,1
Benzo[k]fluoranthène	3,6	0,0	1,9	1,5
Benzo[a]pyrène	5,3	0,0	3,0	2,7
Pérylène	0,0	0,0	2,4	0,6
Indeno[1,2,3-c,d]pyrène	0,0	0,0	3,6	2,9
Dibenzo(ah)anthracène	0,0	0,0	0,9	0,9
Benzo[ghi]perylène	0,0	0,0	3,5	2,1
Σ 17HAP	51,1	33,0	48,1	46,2
Extrait DCM/Extrait ASE	0,65		0,96	

2.1.3 Propriétés physico-chimiques

En surface, la CEC est deux fois plus élevée qu'en profondeur, le P_{Olsen} cinq fois plus élevé, le C/N diminue jusqu'à 44,1 et le pH diminue de 8,3 à 7,6. Ces informations semblent souligner l'influence des plantes lié aux fluctuations climatiques par l'apport de matière organique au niveau de la litière (augmentation du N_{tot} et diminution du C/N), sa dégradation et l'humification du profil (augmentation de la CEC et du P_{Olsen} et diminution du pH) (Walker, 2003) et un développement microbiologique plus intense dans cette zone (Grayston et al., 1998). Ces processus sont marqueurs d'une pédogenèse active et **souligneraient la capacité des terres industrielles faiblement contaminées à évoluer de la même manière que des sols plus naturels.**

2.1.4 Simulation de vieillissement

A l'issue d'un vieillissement des sols sur un siècle sous climat tempéré et doux (Nancy ou Nantes), le modèle de prévision de l'évolution des HAP indique des teneurs en CAP disponibles en surface atteignant 0% de l'état initial et inchangées en profondeur (100 %). Ceci s'explique par l'absence de variations climatiques significatives à partir de 90 cm de profondeur, n'induisant aucune modification du statut des CAP. La disponibilité des 17-HAP (Tableau VIII-1) mesurée sur les terres de remblais prélevées in situ, est plus faible dans l'horizon de surface que dans l'horizon de profondeur. Ces tendances semblent donc en accord avec les résultats du modèle.

De plus, l'apparition de fluctuations climatiques dans le sol peut avoir des conséquences sur de nombreuses propriétés des sols pouvant affecter l'altération des minéraux et des matières organiques (Schmitt et al., 2008; Yu et al., 2011). De ce fait, il est probable que les minéraux et les matières organiques anthropogéniques de l'horizon de profondeur (goudron de houille, charbon) aient été protégés de ces effets climatiques. L'importance de la fraction sableuse en profondeur serait également un indicateur de faible altération de cet horizon au cours du temps (Roberts et al., 1988). Une plus forte teneur en COT en profondeur, pourrait en outre expliquer la préservation de composés organiques réfractaires (Rumpel et al., 2002).

Les teneurs en HAP extraites à l'ASE et au DCM à température ambiante sont quasiment similaires pour la terre Rp, bien que la répartition des différents composés soit très hétérogène (*e.g.* Fluoranthène et Phénanthrène). En revanche, en surface, les teneurs extraites au DCM à température ambiante sont beaucoup plus faibles que les teneurs totales extraites à l'ASE. Ceci pourrait valider l'effet climatique sur la disponibilité des HAP sans négliger l'effet des plantes par le biais de l'action de la rhizosphère sur la dégradation de la phase disponible des polluants organiques (He et al., 2005), l'apport de matière organique fraîche (Pernot et al., 2014), et sur l'évolution des propriétés hydriques du sol (Aravena et al., 2011).

2.2 Suivi colonnes

2.2.1 Matériel et méthode

2.2.1.1 Principe

Afin de valider les résultats obtenus lors de l'expérimentation de vieillissement des terres contaminées en conditions climatiques contrôlées, des colonnes lysimétriques ont été installées à proximité de la station météorologique de la station expérimentale du GISFI à Homécourt. Le suivi de l'évolution de la disponibilité des contaminants et des propriétés physico-chimiques des terres doivent permettre de déterminer les schémas d'évolution des contaminations des sols en conditions climatiques naturelles et sous l'influence rhizosphérique. Il est alors possible de mesurer l'évolution de la disponibilité des HAP au cours du temps. La confrontation entre ces résultats modélisés et les mesures obtenues au sein des colonnes permettra de tester la validité du modèle.

2.2.1.2 Dispositif et installation

Les colonnes ont été implantées le 20 mars 2014 à la station expérimentale du GISFI à Homécourt (Meurthe-et-Moselle, 54) à proximité d'une station météorologique. Celle-ci effectue un suivi horaire de nombreux paramètres climatiques tels que les précipitations, les températures, la pression atmosphérique, la température et l'humidité du sol. Pour chacune des modalités (terre nue et terre semée) : 6 répliqués (colonnes) sont installés. Ces colonnes sont enterrées dans le sol et affleurent en surface. Elles sont constituées d'un cylindre en PVC de 10 cm de diamètre (Figure VIII-9a) et de 20 cm de profondeur implanté directement dans le sol et dans lesquelles sont déposées les différentes

terres contaminées. Un filtre d'une hauteur d'environ 10 cm est installé à la base de ce cylindre (Figure VIII-9b) et est constitué de 3 couches de sable dont la granulométrie augmente en profondeur (3 - 5mm ; 0,5 - 1,2 mm et 0,1 - 0,5 mm). Les terres contaminées occupent les 10 cm restant depuis le toit du filtre jusqu'à la surface (Figure VIII-9c). A la base de la colonne, une maille souple est installée afin de stopper les transferts de particules solides vers le sol naturel.

2.2.1.3 Choix des terres et de l'espèce végétale

Les terres mises en œuvre sont **Rp**, échantillonnée en profondeur et donc faiblement impacté par des processus de pédogenèse (voir partie 2.1) ; **Ck2** issue de la cokerie d'Homécourt et la terre **Ck2-bio**, issue de la même cokerie mais ayant fait l'objet d'une remédiation par biopile. Pour chaque terre sélectionnée, les **modalités avec ou sans plantes** sont testées afin d'identifier les effets d'un couvert végétal sur les teneurs en polluants disponibles. L'espèce sélectionnée est ***Lolium perenne* L. (ray-grass)**, en raison de son système racinaire dense et de son taux d'exsudation racinaire élevé (Lynch and Whipps, 1991). C'est aussi une plante privilégiée dans la pratique de phytoremédiation, étant connue pour faciliter la désorption et la dégradation de composés organiques au sein de sa rhizosphère (He et al., 2005; Rezek et al., 2008). Pour la modalité, 15 graines de ray-grass sont disposées de manière homogène sur la surface du sol, puis celui-ci est tassé à la main afin d'enfouir légèrement les graines. Les 36 colonnes (Figure VIII-9) sont réparties suivant les types de modalités (Figure VIII-10).



Figure VIII-9 : Photographies de la mise en place des colonnes de suivi de l'atténuation naturelle : (a) implantation des cylindres dans le sol encaissant, (b) dépôt des couches de sable filtrant, (c) tassement à la main du filtre et (d) état global au temps initial

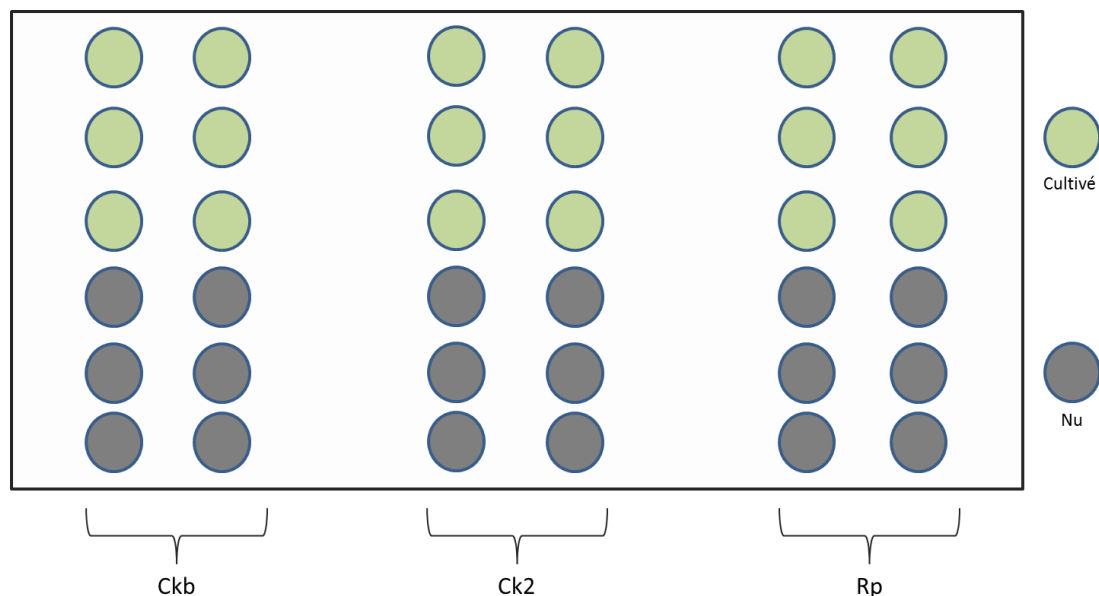


Figure VIII-10 : Vue schématique en plan du dispositif en colonnes *in situ*

2.2.1.4 Prélèvement

L'échantillonnage des terres et la récolte des plantes ont été effectués le 25 mars 2015, soit 370 jours après leur mise en place. Le Ray-Grass a été récolté en coupant les tiges avec un sécateur au niveau des nœuds racinaires affleurant à la surface du sol. La biomasse est placée dans des sacs d'échantillonnage en plastique. Les plantes sont ensuite nettoyées à l'eau distillée en laboratoire. Le prélèvement des terres au sein des colonnes est effectué en deux emplacements : un échantillonnage de surface (entre 0 et 0,5 cm de profondeur) et un échantillonnage en profondeur (entre 8 et 9 cm) à l'aide d'une gouge en acier. Les échantillons de terre sont placés dans des piluliers en verre puis placés au congélateur pendant 24h pour être ensuite lyophilisés pendant 24h.

2.2.1.5 Mesures

La biomasse végétale fraîche est pesée. Les plantes sont ensuite mises à l'étuve à 40°C pendant 48h pour séchage, avant d'être pesées. Le COD et le pH des échantillons de sol sont mesurés. Les réplicats 2, 4 et 6 sont sélectionnés afin de mesurer la MOE-Tamb à l'aide d'une extraction au DCM à température ambiante. Les teneurs en CAP « disponibles » sont mesurées par GC-MS.

2.2.2 Résultats et discussions

2.2.2.1 Etat du système à $t + 1$ an

A l'issue de l'année d'évolution en contexte naturel, toutes les colonnes ayant reçu un semis de *ray grass* présentent un couvert végétal (Figure VIII-11a, b et c). Pour les modalités non plantées, aucune plante n'a poussé à la surface des colonnes contenant les terres Rp et Ck2. Pour la terre Ck2-bio une

couche de mousse s'est développée en surface (Figure VIII-11f), celle-ci a été retirée lors du prélèvement des échantillons de terre.

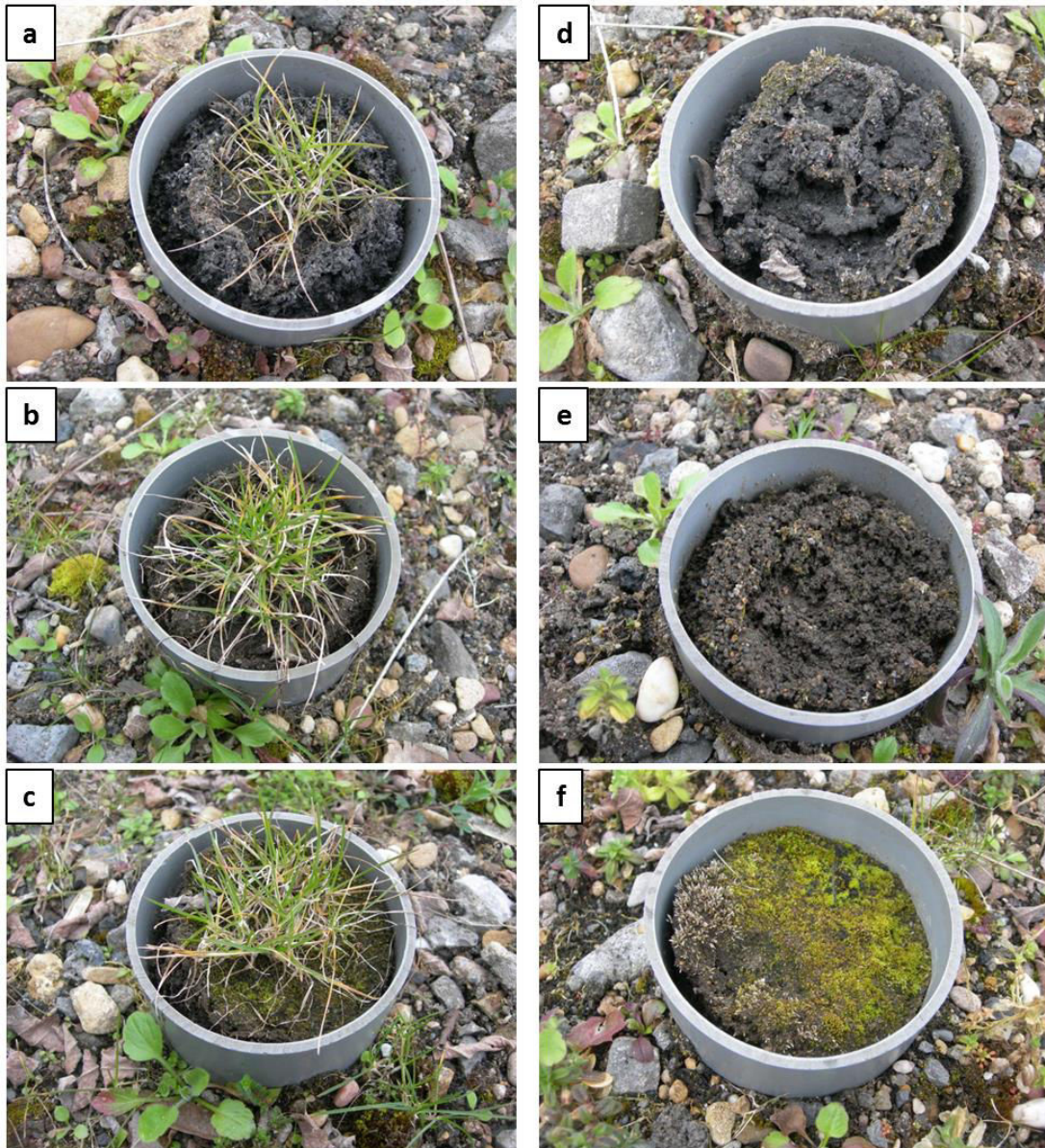


Figure VIII-11 : Photographies de la surface des colonnes de sol à t+1 an, sols plantés : Rp (a), Ck2 (b) et Ck2-bio (c), sols non plantés : Rp (d), Ck2 (e) et Ck2-bio (f)

Pour l'ensemble des modalités mises en place, la surface présente des modifications de structure marquées, se traduisant par une compaction et un retrait du sol (Figure VIII-11d) et peuvent être dus à l'action de cycles gel/dégel et/ou humectation/dessiccation. Les biomasses prélevées sur les trois modalités plantées montrent clairement un effet de la nature du sol sur la croissance des plantes. Une biomasse significativement plus élevée est observée sur la terre Ck2-bio (environ 1,75g) en comparaison à celles des terres Ck2 (environ 0,40g) et Rp (0,25g). Ces deux dernières biomasses sont d'ailleurs significativement différentes l'une de l'autre.

Les propriétés agronomiques étant très voisines entre les terres Ck2-bio et Ck2, il semble que les différences observées soient en lien avec la teneur totale ou disponible en CAP. En effet, la terre Ck2-bio montrent des valeurs de 17 HAP totaux ($795 \mu\text{g g}^{-1}$) et surtout disponibles ($562 \mu\text{g g}^{-1}$) plus faibles que la terre Ck2 suggérant une toxicité liée à la contamination plus forte pour Ck2 (teneur totale et 17 HAP-Tamb équivalentes à $2800 \mu\text{g g}^{-1}$). Les biomasses récoltées indiquent le faible niveau de fertilité de la terre Rp (faibles teneur en P_{Olsen}) ou ses fortes teneurs en polluants métalliques.

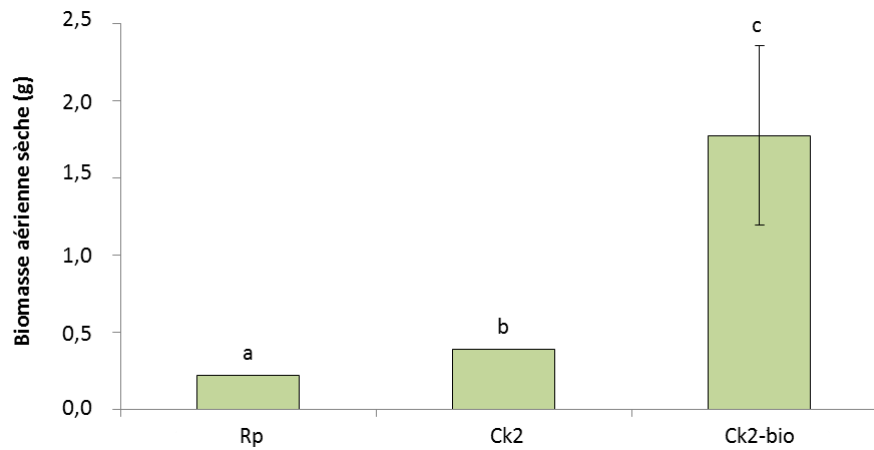


Figure VIII-12 : Biomasses aériennes sèches (en g) du ray-grass à l'issue d'un an de culture sur les colonnes

2.2.2.2 Évolution du COD

Les teneurs en COD sont particulièrement variables selon les modalités de couvert végétal et de profondeur d'échantillonnage. En présence de ray-grass, le COD augmente drastiquement en profondeur par rapport aux valeurs brutes (Figure VIII-13). Par contre, il reste stable en surface dans les terres Rp et Ck2. Pour la terre Ck2-bio, les valeurs de COD sont particulièrement élevées en surface (jusqu'à $350 \mu\text{g g}^{-1}$) et dépasse la valeur mesurée en profondeur (environ $175 \mu\text{g g}^{-1}$).

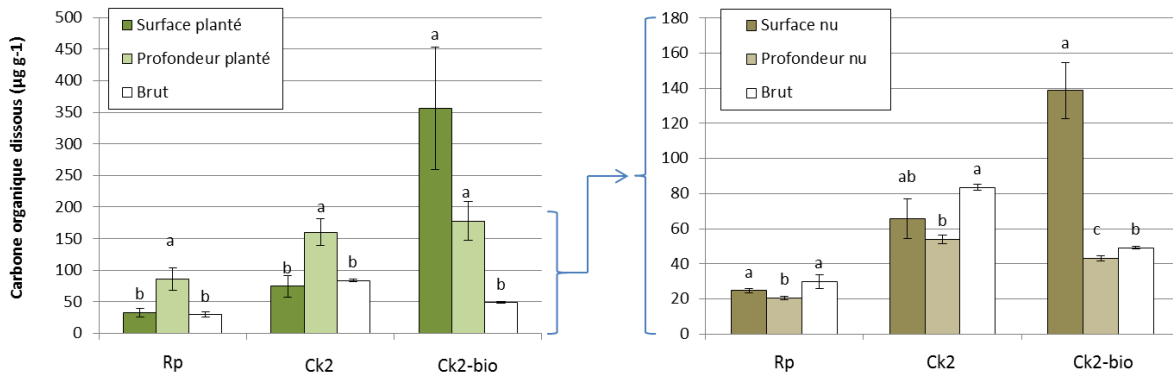


Figure VIII-13 : Évolution du carbone organique dissous ($\mu\text{g g}^{-1}$) dans les quatre modalités appliquées aux colonnes selon le couvert végétal et la profondeur d'échantillonnage

Lorsque les trois terres sont laissées à nu, le COD diminue significativement en profondeur (10 cm) par rapport à la surface (1 mm). Le COD en surface ne varie pas par rapport à l'état brut pour les terres Rp et Ck2. En revanche, il augmente drastiquement en surface de la terre Ck2-bio.

2.2.2.3 Évolution de la disponibilité des CAP

Après échantillonnage des terres, les teneurs en HAP-Tamb et CAP-O-Tamb semblent évoluer selon la modalité appliquée (Tableau VIII-2). Pour la terre Rp, les teneurs disponibles des 17-HAP diminuent en profondeur de la modalité plantée et augmentent pour la modalité terre nue. Les teneurs des 11 CAP-O-Tamb décroissent nettement par rapport au témoin brut, mais ne semblent pas montrer de différences parmi les quatre modalités. Pour la terre Ck2, les teneurs des 17-HAP-Tamb à l'état brut sont d'environ $2800 \mu\text{g g}^{-1}$. Cette teneur reste constante pour la modalité non plantée et en profondeur. Celle-ci diminue nettement en surface pour la même modalité. Les teneurs en 11 O-CAP suivent les mêmes tendances. Les ratios 11 CAP-O-Tamb/17 HAP-Tamb sont de 0,09 en profondeur et de 0,08 en surface. Pour la modalité plantée, cette teneur diminue jusqu'à $2142,3 \mu\text{g g}^{-1}$ en profondeur et jusqu'à $1776,0 \mu\text{g g}^{-1}$ en surface. Les ratios 11 CAP-O-Tamb /17 HAP-Tamb sont de 0,09 en profondeur et de 0,11 en surface. Enfin, les évolutions des teneurs en 17 HAP-Tamb observées dans les différentes modalités de la terre Ck2-bio montrent des similitudes avec celles de la terre Ck2. Pour la modalité non plantée, les teneurs diminuent en surface (ratios 11 CAP-O-Tamb /17 HAP-Tamb de 0,08). Les teneurs observées dans la modalité plantée sont plus faibles que dans la modalité

non plantée et diminuent très sensiblement en surface. Les ratios 11 O-CAP/17-HAP sont de 0,07 et de 0,11 en profondeur et en surface respectivement.

Tableau VIII-2 : Teneurs en HAP et CAP oxygénés « disponibles » ($\mu\text{g g}^{-1}$) des terres dans les colonnes en fonction des différentes modalités

Terre	Teneurs	Brut	Planté		Non planté	
			Surface	Profondeur	Surface	Profondeur
Rp	$\Sigma 17\text{-HAP}$	46,2	49,5	39,0	34,8	45,8
	$\Sigma 11\text{ O-CAP}$	4,7	3,5	3,3	3,0	3,4
Ck2	$\Sigma 17\text{-HAP}$	2805,0	1776,0	2142,3	2152,2	2861,9
	$\Sigma 11\text{ O-CAP}$	266,9	190,1	195,3	181,2	249,1
Ck2-bio	$\Sigma 17\text{-HAP}$	561,6	517,6	536,0	584,8	631,6
	$\Sigma 11\text{ O-CAP}$	179,1	56,8	37,7	48,6	50,5

Les évolutions des teneurs en COD et des teneurs en CAP disponibles ne semblent plus montrer de corrélations telles qu'observées dans le Chapitre IV. Ceci est montré pour la surface de la terre Ck2-bio plantée. Les augmentations systématiques du COD en profondeur de la modalité plantée attestent que les teneurs en CAP disponibles n'expliquent pas à eux seuls l'évolution du système. Il est alors possible que **la rhizosphère entraîne une augmentation de carbone au cours de l'année d'évolution naturelle**. En effet, la rhizosphère peut tout d'abord induire une augmentation du COD à partir de contributions d'exsudats racinaires (Xia et al., 2013). Ceci peut également s'accompagner d'une diminution de disponibilité de HAP plus intense que dans une terre non cultivée (Xia et al., 2013) et également d'une l'activité microbienne forte. Les fortes teneurs en COD observées dans la partie superficielle de la terre Ck2-bio semblent être directement en lien avec le fort développement du couvert végétal (Birdwell and Engel, 2010). La diminution de COD des terres peut également s'accompagner d'une diminution de la disponibilité des HAP (Xia et al., 2013). Toutefois, la disponibilité des CAP diminuant en surface pour les terres Ck2 et Rp sans augmentation en parallèle de COD, il est clair qu'une autre contribution de carbone organique dissous a lieu.

Les chutes des teneurs des CAP disponibles en surface, puis dans une moindre mesure en profondeur soulignent à nouveau le rôle primordial de la profondeur dans le contrôle du statut des polluants organiques. Les régimes de température et d'humidité des sols peuvent être modifiés par la présence d'un couvert végétal (Dawson, 1993). Bien que ces régimes puissent varier sous couvert végétal, l'action combinée du climat et des plantes semble contribuer à une atténuation plus marquée de la disponibilité des CAP.

Pour les terres **non plantées**, les variations de COD ne peuvent pas être imputées à l'activité rhizosphérique. Bien que l'augmentation drastique du COD peut être liée aux cycles humectation/dessiccation comme vu dans le Chapitre IV, le couvert de mousse pourrait jouer un rôle dans l'augmentation du COD (Moore, 1998).

2.2.2.4 Prédictions des teneurs en HAP disponibles

Les relevés climatiques de la station de la station météorologique ont été extraits sur la période correspondant à la mise en place et prélèvement des terres dans les colonnes (cette période est visible sur la Figure III-7). A partir de ces relevés, la teneur en eau et la température ont été simulés à 1mm et 100mm de profondeur au cours de cette période en suivant la méthode présentée en Chapitre III. Ces évolutions montrent des fluctuations des teneurs en eau simulées plus marquées en surface qu'en profondeur (Figure VIII-14). En revanche, les températures simulées sont faiblement contrastées entre ces deux points. A partir de ces variations, la fréquence de modalités climatiques a été déterminée (cycles gel/dégel et humectation/dessiccation et apparition de journées où la température moyenne du sol dépasse 28°C), entraînant à leur tour la variation du stock initial des CAP disponibles des trois terres (voir partie 1.2 de ce Chapitre). En surface : 6 cycles GD et 6 cycles HD apparaissent au cours du temps contre 3 cycles HD et 2 cycles GD à 100 mm de profondeur. Les teneurs en 17HAP disponibles déclinent jusqu'à environ 90% à 1mm de profondeur et jusqu'à 97% à 100 mm de profondeur (Figure VIII-15).

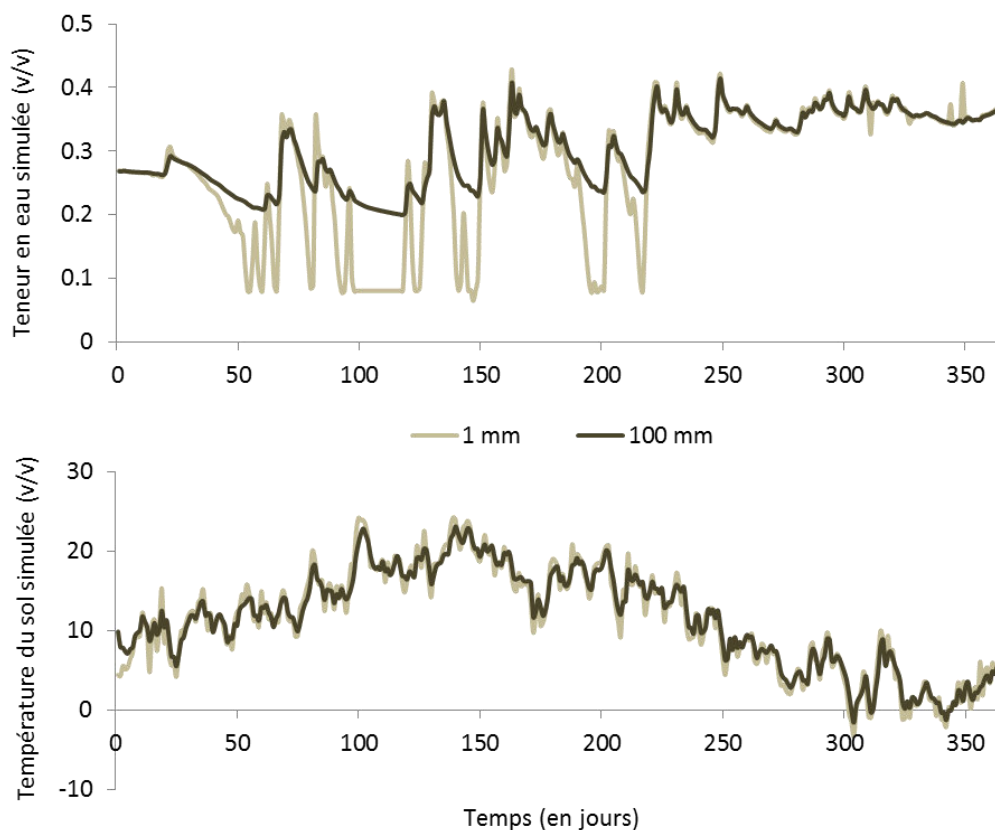


Figure VIII-14 : Evolution des teneurs en eau et des températures du sol simulées à 1 et 100 mm de profondeur de la terre Ck2

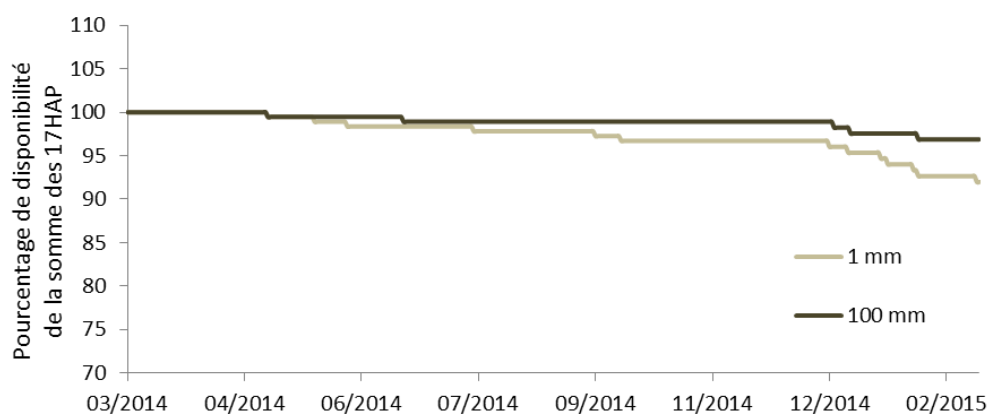


Figure VIII-15 : Évolution de la somme des teneurs des 17 HAP en fonction de la profondeur et des conditions météorologiques de la station du GISFI pour la terre Ck2

Ceci est observable pour les trois terres Ck2, Ck2-bio et Rp (Tableau VIII-3). Lorsque les teneurs réelles disponibles sont utilisées, les résultats semblent correspondre aux teneurs disponibles mesurées après un an d'évolution naturelle. Pour les trois terres, une diminution des teneurs en HAP disponibles plus importante est observée en surface qu'en profondeur.

Tableau VIII-3 : Comparaison des teneurs des 17HAP disponibles mesurées dans les terres après un an d'évolution naturelle et prédites à l'aide des relevés climatiques de la station météorologique (Surf: surface, Prof: profondeur)

Terres	17-HAP disponibles ($\mu\text{g g}^{-1}$)			
	Brut	Condition	Surface (1 mm)	Profondeur (100 mm)
Rp	46,7	simulées	43,0	45,2
		mesurées	34,8	45,8
Ck2-bio	561,6	simulées	516,5	544,0
		mesurées	584,8	631,6
Ck2	2805,0	simulées	2579,7	2717,3
		mesurées	2152,2	2861,9

2.3 Discussions sur les modèles de validation

Les dispositifs étudiés permettent d'établir des validations *in situ* des modèles de prévision de l'évolution de la disponibilité des polluants organiques. Il est néanmoins évident que ces validations restent limitées au vue des échelles de temps et d'espace conséquentes des modèles de prévision (différents climats, différentes terres, échelle du siècle). Néanmoins, l'effet du pédoclimat et de la profondeur est mis en évidence au sein de ces dispositifs. La profondeur est connue pour avoir un effet limitant sur de nombreux processus de transformation et d'évolution du carbone organique du sol et des contaminations organiques. Ces processus vont entraîner la stabilisation du carbone organique en profondeur : faibles températures (von Lützow and Kögel-Knabner, 2009), formation de complexes métaux-matière organique dans les horizons de profondeur (Eusterhues et al., 2003) et

turn-over lent limité par les faibles apports de matières organiques fraîches (Rumpel and Kögel-Knabner, 2011). La faible intensité des processus de biodégradation, d'oxydation et de désorption sont donc liés à l'absence de fluctuations climatiques et aux faibles températures rencontrées dans ces milieux profonds (Enell et al., 2004; Eriksson et al., 2003).

La disponibilité des CAP est sensiblement plus forte dans les échantillons de profondeur du profil du Technosols du site de l'Union et des colonnes de sol *in situ*. Néanmoins, il est possible que des processus de lixiviation apparaissent dans ce type de sols (Enell et al., 2004). Une partie des CAP de la surface peuvent donc migrer vers les horizons profonds. De même, les CAP initialement présents dans les horizons de profondeur peuvent être lixiviés plus en profondeur et hors du profil de sol (Enell et al., 2004). Les faibles fluctuations climatiques à cette profondeur, à savoir : terre toujours humide et température stable ne semblent pas mobiliser d'avantage de polluants (Enell et al., 2005) ou favoriser leur décomposition (Antizar-Ladislao et al., 2007). L'ensemble de ces phénomènes entraînerait alors une stabilisation de cet horizon (Rumpel, 2004) et expliquerait pourquoi les teneurs en polluants sont plus élevées qu'en surface.

L'effet du climat tempéré actuel, entraînant la diminution des teneurs en CAP disponibles a ensuite été validés par le suivi des colonnes, bien que les teneurs simulées soient, surestimées par rapport aux teneurs mesurées. La mise en place de matériaux initialement meubles se structurant très rapidement dès l'application des premiers cycles humectation/dessiccation climatiques peut expliquer cette rapide diminution de disponibilité des CAP (Lehrsch and Jolley, 1992). A nouveau, l'effet de la profondeur a été correctement estimé par le modèle.

La modalité plantée a permis quant à elle de mettre en évidence l'effet de la rhizosphère sur la diminution de la disponibilité des CAP. Ceci avait également été mis en évidence dans le Chapitre VII. Ce facteur n'a volontairement pas été inséré dans la modélisation du statut des CAP. Il semblerait cependant que la rhizosphère joue un rôle majeur dans l'évolution du statut des CAP (Ma et al., 2010) pouvant être considéré dans ces prévisions.

3 Conclusions

Le couplage entre des résultats obtenus à partir d'essais en laboratoire et par modélisation a permis de **prévoir les évolutions temporelles de contaminations de sols sous climats contrastés**. Sous des climats doux ou froids, des diminutions de disponibilité des HAP au cours du temps sont attendues, principalement sous l'effet de cycles gel/dégel et humectation/dessiccation (modification de la structure du sol et limitation de la désorption de composés organiques). Une augmentation des teneurs en HAP disponibles est prédite sous des climats plus chauds et secs (augmentation des vitesses de diffusion et des cinétiques de désorption). L'intensification de périodes chaudes et sèches et la diminution du nombre de cycles gel/dégel et humectation/dessiccation vont apparaître au cours du siècle dans le contexte de réchauffement climatique. Ces phénomènes vont participer à une augmentation de disponibilité des HAP des sols à l'échelle globale et par voie de conséquence à une augmentation de la toxicité des sols d'ici à la fin du siècle. **Ces aspects vont à l'encontre des modèles conceptuels actuels concernant le vieillissement des sols et plus généralement de l'atténuation naturelle qui envisagent globalement une diminution de la disponibilité et de la toxicité des polluants organiques au cours du temps.**

Nous proposons alors de relativiser le concept d'atténuation naturelle en introduisant les notions d'**amplification naturelle** ou d'**aggravation naturelle**. Nos résultats alertent en effet sur l'éventualité que l'atténuation naturelle ne soit pas systématique et ne constitue donc pas une solution unique de gestion des sites fortement pollués. De manière plus générale, nos acquis mettent l'accent sur l'effet du changement climatique attendu, déjà connu pour impacter de nombreux compartiments de l'environnement, pouvant ainsi aggraver le statut *a priori* stable des pollutions organiques.

Chapitre IX : Discussion générale : pollutions organiques persistantes et changements climatiques : des fonctionnements liés ?

1 Discussions résultats scientifiques

L'ensemble de la démarche de modélisation a conduit à la prédiction de l'évolution du statut des CAP de Technosols sous conditions climatiques contrastées. Elle se base sur une décomposition de fluctuations climatiques atmosphériques en fluctuations pédoclimatique entraînant des évolutions des teneurs en CAP au cours du temps.

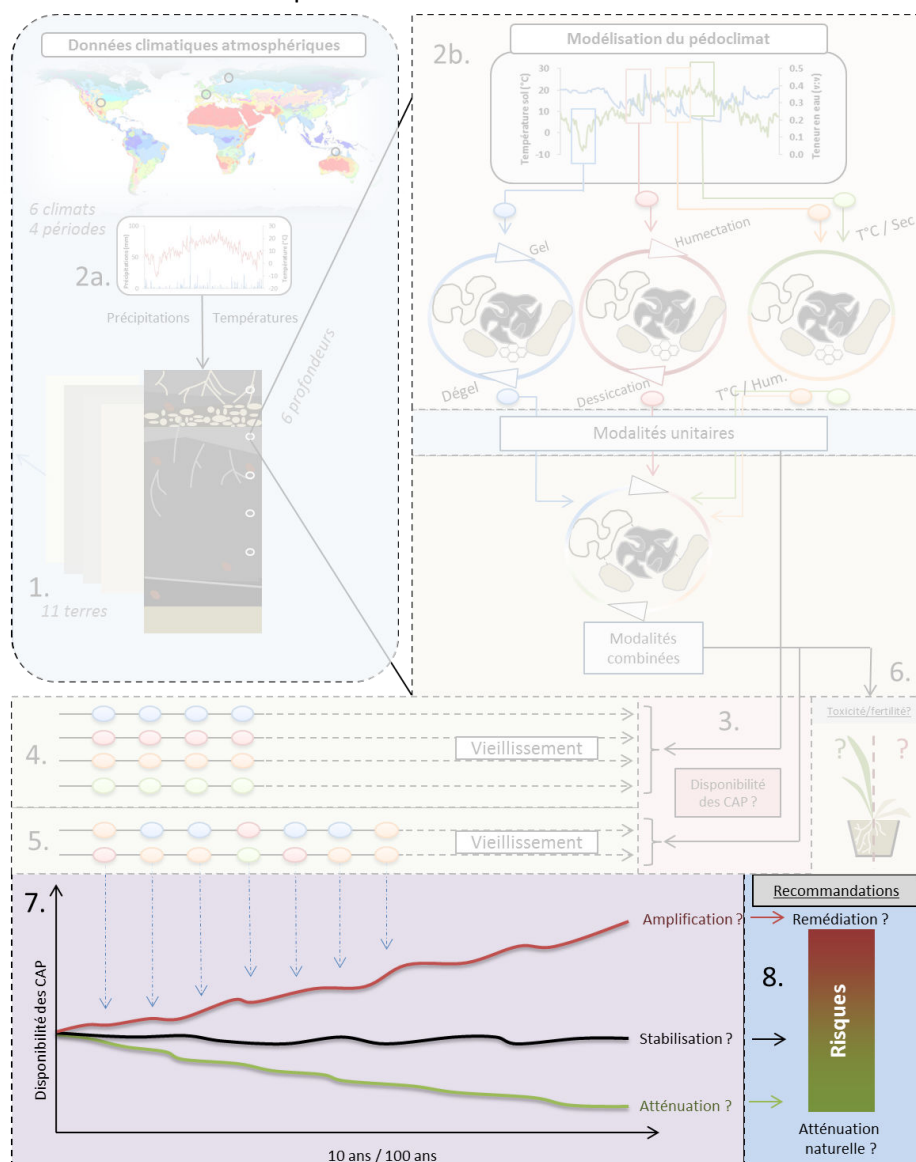


Figure IX-1 : Schéma conceptuel de la modélisation du statut de polluants organiques de Technosols sous influences climatiques contrastées : discussions et recommandations

1.1 Décliner le climat en pédoclimat

Caractériser un pédoclimat à partir de données climatiques a déjà été effectué par le passé (Soil Survey Staff, 1999) en se limitant souvent à une approche descriptive et en n'ayant été que très rarement quantifié (Bodner et al., 2013). L'approche développée dans la Thèse permet alors de définir la fréquence réelle des modalités de forçage climatique, à savoir les cycles gel/dégel ou humectation/dessiccation et les périodes de hautes températures sur sol sec ou humide classiquement retrouvées dans la littérature depuis le début des années 80 (Enell et al., 2005; Lehrsch, 1998; Utomo and Dexter, 1982). La méthodologie utilisée implique les équations de Chung et Horton, (1987) et de van Genuchten, (1980) pour simuler les évolutions des températures et des teneurs en eau du sol. Parmi l'ensemble des modèles disponibles, ces équations font partie des plus utilisées (Hiltner et al., 2008; Šimůnek et al., 2003) et ont de nombreuses fois été validées par des dispositifs expérimentaux (van Dam et al., 1990). En revanche, l'étude de sols fortement impactés par des matières organiques anthropiques dans des contextes similaires est plutôt limitée (Kinney et al., 2012). Il est alors difficile de comprendre leur implication exacte dans la rétention et le transfert de l'eau et la participation au transfert de chaleur dans le profil de sol.

Cette méthodologie de quantification du pédoclimat s'est ensuite déclinée selon différentes conditions climatiques actuelles et futures. Le modèle de prédiction (HadCM3, Johns et al., 2003) et le scénario (A2) choisis font partie des pronostics les plus pessimistes du changement climatique (IPCC Core Writing Team, 2015). L'impact de ces prédictions serait une augmentation des températures de +3°C sous climat tropical à +5°C sous climat continental. La disponibilité des CAP des sols étant fortement sensible aux températures, celles-ci participent à leur importante augmentation d'ici à la fin du siècle. Les autres scénarios de changements climatiques (hausse démographique et consommation d'énergies fossiles plus mitigées), entraînent également des augmentations de température et une modification de la répartition des précipitations, mais en plus faible intensité (IPCC Core Writing Team, 2015). L'amplification naturelle constatée en Chapitre VIII serait alors également à relativiser. De plus, ces anomalies ont été appliquées sur des relevés climatiques issus du début du siècle (2003 à 2012). Il est à noter que cette période est en parti déjà impactée par un réchauffement climatique, ce qui pourrait accentuer les températures et les écarts des précipitations prévus au cours du XXI^{ème} siècle dans les calculs.

1.2 Effets des modalités climatiques

Au cours du travail de Thèse, les modalités climatiques ont été définies à partir des fluctuations pédoclimatiques sur des périodes de 10 ans. Le modèle est défini tel que le stock initial en CAP disponibles subit une évolution dès qu'une modalité de forçage climatique apparaît dans le temps. Ceci implique que le système ne varie pas entre l'apparition des différentes modalités. Toutefois, des périodes intermédiaires, comme dans le cas où la température est inférieure à 28°C (non considéré comme une modalité climatique dans ce modèle) vont tout de même influencer l'évolution des propriétés du sol au cours du temps (Bárceñas-Moreno et al., 2009). Néanmoins, ces périodes

semblent influencer de manière plus faible l'évolution de la disponibilité des CAP, même s'il serait nécessaire de les considérer dans le but d'affiner la précision du modèle (Børresen et al., 2007). Comme démontré dans la synthèse bibliographique, les modalités de forçage pédoclimatique ont de nombreux effets sur les propriétés physiques (Rajaram and Erbach, 1999; Wang et al., 2012), chimiques (E.K. Bünemann et al., 2013; Schmitt et al., 2008) et biologiques des sols (Pesaro et al., 2004; Yergeau and Kowalchuk, 2008). Sur de longues périodes de temps, il est fort probable que certains processus complémentaires puissent impacter les prédictions des pédoclimats et l'évolution du statut des CAP (Yu et al., 2011). Ces processus (*e.g.* biodégradation, lixiviation) n'ont pas été inclus dans cette démarche et leur étude nécessiterait toutefois d'être approfondie pour limiter les incertitudes du modèle de prédiction.

Le modèle se construit suivant une succession d'effets de modalités unitaires dont les effets sur la disponibilité ont été mesurés. La somme des effets unitaires conduit alors à une évolution des teneurs en CAP disponibles au cours du temps. Ce type de démarche a été suivi de nombreuses fois dans la littérature. Par exemple, Børresen et al. (2007) ont montré que l'application successive de 4 à 16 cycles gel/dégel pouvait stimuler la biodégradation de l'hexadécane par rapport à des conditions de sol non vieilli. En revanche, nous avons montré que l'application de séquences climatiques pouvait conduire à des résultats différents de la somme des effets des modalités unitaires. Par exemple, l'apparition de cycles HD (entraînant la diminution de la disponibilité des CAP) peut alors limiter l'effet de périodes sèches et chaudes (entraînant une augmentation de la disponibilité des CAP). Le modèle tel qu'appliqué, est sciemment fondé sur une simplification en enchaînant les modalités unitaires au cours du temps. Cette démarche permet cependant d'effectuer des prédictions sur de très longues périodes de temps (échelle du siècle).

1.3 Particularité de la nature des Technosols

L'étude de l'évolution du statut des CAP dans le contexte du vieillissement s'est appuyée sur une large gamme de terres industrielles. Ces terres sont historiquement contaminées par des teneurs variables en CAP totaux et disponibles. A l'issue des expérimentations de vieillissement, les caractéristiques contrastées des terres n'ont pas engendré de modifications très différentes entre les taux d'évolution des CAP. Néanmoins, de plus fortes teneurs en limons et la présence d'un couvert végétal semblent favoriser la stabilisation des CAP. Ces résultats sont cohérents avec des résultats issus d'autres travaux focalisés sur l'effet des limons et la matière organique naturelle sur la diminution de la disponibilité des CAP (Pernot et al., 2014, 2013). En revanche, les teneurs en matière organique totale ne semblent pas avoir d'impact fort sur l'évolution du statut des CAP, la matière organique totale du sol ne jouant pas uniquement le rôle de piège pour les polluants, mais également de source (charbon, goudron de houille). Ces résultats vont à l'encontre de nombreuses études basées sur l'utilisation de sols naturels qui montrent que la concentration en carbone organique naturel entraîne une diminution des teneurs en CAP disponibles (Chung and Alexander, 2002; Maninlal and Alexander, 1991). La nature anthropique du carbone de ces sols, pouvant représenter une part importante carbone dans les sols et à l'échelle mondiale implique de mieux

connaître sa composition et son fonctionnement (Copard et al., 2007). L'utilisation de méthodes dédiées à sa caractérisation (*e.g.* fluorescence 3D, dégradation thermique) pourrait faciliter cette compréhension (Derenne and Quénéa, 2015; Murphy et al., 2008; Zsolnay et al., 1999). Ceci souligne le comportement particulier des matières organiques d'origine anthropique et l'intérêt de concentrer les études de modélisation et de vieillissement sur ce type de matériaux.

Les terres issues de Technosols n'ont pas présenté de toxicité majeure envers la croissance d'une biomasse végétale. Ces résultats sont en accord avec d'autres travaux ciblant l'évaluation de la toxicité des terres de cokeries et d'usines à gaz sur la germination et la croissance d'espèces végétales modèles (*e.g.* ray grass, maïs) (Dupuy, 2014; Dupuy et al., 2016; Henner et al., 1999). Certains paramètres morphologiques et physiologiques des plantes ont cependant pu révéler un stress lié aux propriétés des terres (*e.g.* teneurs en Ca et Mg foliaires).

Le lien entre la disponibilité et la toxicité suit en théorie, une corrélation positive. En revanche, ce lien est très peu avéré car (i) de nombreuses mesures de disponibilité sont décrites dans la littérature et (ii) la toxicité d'un composé est fonction d'un organisme cible sur lequel il aura un effet délétère. Il semblerait ainsi que très peu d'étude se soient attachées à effectuer ce lien (Huesemann et al., 2004). Les résultats obtenus dans cette Thèse ont ainsi souligné ce lien direct disponibilité/toxicité. Bien qu'il soit complexe, ce lien est donc avéré, même au sein de terres industrielles où la disponibilité des polluants est souvent considérée comme très faible. Ces travaux ont même montré que ce concept était vrai que la disponibilité des polluants augmente ou diminue (par l'utilisation de terres avec disponibilité augmentée ou vieilles).

1.4 Risques liés aux changements climatiques

Le changement climatique annoncé devrait significativement affecter l'environnement et par conséquent l'Homme. De nombreux travaux révèlent que ses effets conduiraient à la dégradation des écosystèmes terrestres et aquatiques, à l'augmentation des fréquences d'événements climatiques intenses et à une hausse du niveau des océans (Huguet et al., 2013; McMichael et al., 2006; Patz et al., 2005; Salvatelli et al., 2014). Plusieurs études ont également montré que le changement climatique pouvait accélérer la dégradation des sols (World Meteorological Organization, 2005). En revanche, les connaissances liées à ses effets sur les modifications de la dynamique des polluants dans l'environnement sont très restreintes, bien que l'augmentation de la toxicité de POP en lien avec le réchauffement climatique ait déjà été soupçonnée (Noyes et al., 2009). En effet, la pollution qui est ciblée dans ce contexte climatique est essentiellement atmosphérique et considérée comme étant contributrice au réchauffement climatique. La pollution des sols pouvant être affectée par ces bouleversements climatiques n'est en revanche pas prise en considération. Les résultats du modèle participent alors à alimenter la connaissance de l'évolution du statut et la toxicité des CAP pouvant être engendrés par le réchauffement climatique. **Ceux-ci doivent ainsi être encore plus approfondis afin d'être intégrés dans la liste des conséquences potentielles du changement climatique.**

1.5 Limites

Plusieurs limites au modèle ont été évoquées au cours de ce travail. De manière générale, il s'agit d'un ensemble de processus qui n'ont pas été considérés dans l'approche de modélisation. En premier lieu, il semble évident que des processus de **dégradation** entrent en jeu sur le long terme. Par des transformations biotiques ou abiotiques (Antizar-Ladislao et al., 2008; Simj et al., 2007), les CAP peuvent être dégradés au cours du temps. Ces transformations ne se traduisent pas nécessairement par une réduction de la toxicité du sol car les métabolites formés peuvent s'avérer être plus toxique que la molécule mère (Lundstedt et al., 2014). Ensuite, la **mobilité des CAP** n'a été que considéré à l'échelle de l'agrégat, néanmoins, les CAP peuvent se transférer le long du profil ou latéralement (par voie colloïdale principalement). De plus, le phénomène de solubilisation dans la solution du sol peut concerner les CAP oxygénés ou azotés. Ces processus n'ont donc pas été pris en compte dans le modèle de prédiction, mais pourrait fortement impacter les évolutions des teneurs totales des CAP réparties le long du profil de sol. Enfin, les **effets cinétiques** gouvernant la succession de l'application de modalités climatiques ont été observés dans de nombreux travaux (Lehrsch et al., 1991; Zhao et al., 2013a) : par exemple l'effet des cycles gel/dégel s'atténue au fur et à mesure qu'ils sont appliqués sur un échantillon de sol. Enfin, l'impact des plantes dans ces évolutions n'a été que partiellement étudiée au cours de ce travail. Les résultats ont principalement confirmés des données issues de la littérature (Corgié et al., 2003; Xia et al., 2013). Le logiciel Hydrus-1D est notamment doté de modules pouvant prendre en compte leur impact, il est donc tout à fait possible de les inclure dans des modèles de prédiction à long terme.

Ces travaux représentent ainsi des perspectives de recherche ancrées dans des problématiques actuelles de changements climatiques. Une description plus détaillée de ces perspectives est présentée plus tard dans ce manuscrit.

2 Recommandations techniques

La mise en place de plans de gestions de friches industrielles polluées est orientée par la disponibilité des polluants organiques à traiter. En effet, moins une molécule est disponible, plus elle sera difficile à dégrader. En contrepartie, son impact sur l'environnement sera réduit (*e.g.* croissance des plantes, des micro-organismes (Maliszewska-Kordybach and Smreczak, 2003), lixiviation (Totsche et al., 2007) et transfert dans la chaîne alimentaire (Fismes et al., 2004)). La stratégie de remédiation d'un site contaminé par des CAP doit donc être orientée suivant deux options : (i) agir afin de diminuer la disponibilité des polluants organiques pour limiter leur mobilisation et leur toxicité (Beesley et al., 2010) ou (ii) agir pour augmenter cette disponibilité afin de stimuler leur dégradation (Mrozik et al., 2003) via des procédés bio-physico-chimiques. L'utilisation de plantes peut jouer un rôle stratégique dans chacune de ces approches (Ouvrard et al., 2014).

L'atténuation naturelle est une méthode de remédiation à part entière (US EPA, 1999). Elle ne doit pas être considérée comme une méthode « d'inaction », mais plutôt comme un suivi contrôlé de terres contaminées évoluant sous l'influence de facteurs d'évolution naturels. Cette méthode est

d'ailleurs qualifiée d'« Atténuation Naturelle Suivie » (*Monitored Natural Attenuation*) par l'US EPA (US EPA, 1999) et est définie comme suit :

*Les "processus d'atténuation naturelle" utilisés en tant que méthode de remédiation incluent une variété de processus physico-chimiques ou biologiques qui, sous conditions favorables, agissent sans l'intervention de l'Homme pour réduire la masse, **la toxicité, la mobilité, le volume, ou la concentration des contaminants dans les sols ou dans la nappe.***

Les deux paramètres de **toxicité** et de **mobilité** des contaminants organiques ont été plus particulièrement étudiés dans cette Thèse. Les terres issues de Technosols industriels de cokeries ou d'usines à gaz présentent généralement de faibles teneurs en CAP disponibles. De plus, **les fluctuations de températures et de teneur en eau engendrées par le climat actuel sont susceptibles de fortement diminuer ces teneurs** au cours du temps. Ceci se traduit alors par des processus d'atténuation naturelle. La mise en place de méthodes de remédiation peut alors s'avérer comme inadaptée car les polluants contenus dans le sol deviennent, en dehors de toute intervention, de plus en plus stables au cours du temps.

Nos résultats révèlent aussi que la localisation géographique à l'échelle mondiale d'un matériau contaminé conditionne fortement l'évolution de la disponibilité des polluants organiques :

- les climats froids et humides stimuleraient le processus d'atténuation naturelle, même si la composition du substrat peut également modifier la réactivité des polluants (*e.g.* présence de limons) ;
- en revanche, si le matériau contaminé est situé sous climat tropical et/ou s'il subit les conséquences du changement climatique, une amplification naturelle de la disponibilité des CAP semble prévisible, induisant un risque potentiel pour l'environnement (*e.g.* plantes, faunes, chaîne alimentaire). Afin de limiter ces risques, des mesures doivent être prises pour maintenir une situation d'atténuation naturelle.

Une connaissance approfondie des paramètres impactant la disponibilité des CAP permettrait de contrer les éventuelles hausses de toxicité des sols prévisibles pour la fin du siècle. En premier lieu, une modification volontaire et raisonnée de la composition des terres pourrait permettre de contrôler l'évolution du statut des polluants. **Ainsi un apport de limons et de matière organique naturelle favoriseraient l'atténuation des CAP sur le long terme.** Le maintien d'un couvert végétal pourrait participer à l'alimentation en matière organique fraîche du profil de sol. Ensuite, la connaissance des conditions climatiques dans lesquelles se trouve la terre considérée permettrait d'anticiper les éventuelles évolutions du statut des CAP. Par exemple, sous climat tropical, les prévisions climatiques engendreraient une forte augmentation de la toxicité des terres au cours du siècle. Ces aspects sont à prendre en compte pour décider de la mise en œuvre ou non de procédés de remédiation. **La refonctionnalisation d'un écosystème permettrait enfin de favoriser progressivement la dégradation des fractions disponibles des CAP** (stimulation de l'activité des micro-organismes ou des champignons du sol par exemple).

Les procédés de construction de sols sont des voies possibles d'aide à la remédiation des terres contaminées. Par un mélange ou une structuration des terres contaminées avec des matériaux d'ajouts, il est possible d'améliorer la stabilité des polluants organiques. Un suivi régulier du site à gérer est tout de même recommandé. Le suivi de traits des végétaux, tels que le Mg et Ca foliaires, peut alors permettre d'identifier des signes de variations du changement de statut des CAP. Enfin, un suivi des teneurs disponibles des CAP, à l'aide de procédures normalisées, est indispensable afin de s'assurer de la stabilité des contaminants au cours du temps.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail était de comprendre en quoi le climat influence le devenir des polluants organiques (en prenant comme modèle les CAP) à l'échelle du siècle et dans des contextes de changement climatique. Pour répondre à cette question, ce travail s'est basé sur une construction progressive d'un modèle de prédiction de l'évolution du statut des contaminations sous influence climatique et alimenté par des équations obtenues à partir des résultats d'expérimentations de vieillissement en laboratoire. Ce modèle s'articule ainsi autour de nombreuses « dimensions » complémentaires et intègre de multiples variables pouvant impacter différemment la disponibilité des polluants organiques :

- le type de climat
- les propriétés physico-chimiques du sol (*e.g.* propriétés hydrauliques, teneurs en limons, en matière organique)
- la localisation du polluant dans la profondeur du profil de sol
- la durée d'exposition
- le changement climatique

Effet du climat et de sa transposition en pédoclimat :

De manière originale, les résultats permettent d'aboutir à une quantification fine et réaliste du pédoclimat en tant que facteur clé de la formation des sols et ceci à l'échelle journalière. **La méthode proposée permet de décliner le climat atmosphérique en pédoclimat et de quantifier de manière précise les fréquences de modalités de forçage climatique.** Ce pédoclimat permet ainsi de représenter l'apparition de modalités fondatrices de l'évolution des sols, à savoir : les cycles gel/dégel, humectation/dessiccation et les périodes hautes température sur sol sec ou sur sol humide. Cette méthode novatrice permet de justifier la fréquence des modalités climatiques appliquées dans les nombreuses études effectuées depuis le début des années 80. Chacune de ces modalités apparaît dans le sol au cours du temps en fonction de la profondeur, du type de climat et des propriétés hydrauliques du sol. Elles entraînent ensuite, chacune à leur tour, des transformations au sein des sols en impactant le statut des polluants organiques. Afin de comprendre au mieux l'effet de ces modalités de forçage climatique sur le statut des CAP, celles-ci ont été appliquées en laboratoire de manière unitaire, puis de manière combinée. **Une conclusion majeure qui en ressort est que l'effet combiné ne correspond pas fidèlement à la somme des effets unitaires. Le pédoclimat se doit ainsi d'être pris dans son ensemble pour mieux évaluer son impact dans l'évolution d'un sol.**

Nature du sol :

Ce travail a visé à répondre à des nombreuses problématiques soulevées dans la littérature abordant l'étude du climat sur la disponibilité des polluants organiques. L'une de ces contraintes est notamment la très faible disponibilité des polluants organiques présents dans les terres industrielles issues d'activités anciennes. Etudier l'effet du temps et du climat sur l'évolution de la disponibilité de CAP injectés dans des terres naturelles est techniquement simple et attrayant mais est loin d'être représentatif de conditions réelles de Technosols historiquement contaminés. L'utilisation de plusieurs terres contrastées et d'origine industrielle, s'avère indispensable et permet de s'orienter au plus près des conditions réelles des sols contaminés. **Bien que les CAP soient généralement considérés à tort comme stables dans le temps dans ce type de sols, il est possible de détecter des variations sensibles de la disponibilité via l'utilisation de méthodes de mesures choisies avec soin (COD, dichlorométhane à température ambiante). De plus, une conclusion majeure est également que le facteur climat peut augmenter la disponibilité des CAP au cours du temps.** De plus, les variations sensibles de la disponibilité ont eu comme conséquence d'entraîner des variations de la toxicité des terres. **Ce lien, rarement établi dans la littérature, a été clairement mis en évidence dans ces travaux.**

Les résultats obtenus pour une grande variété de Technosols issus des activités industrielles de la transformation du charbon ont un caractère générique. Ils confirment que la présence de limons et l'apport de matières organiques naturelles contribuent à diminuer la disponibilité des CAP au cours du temps.

Effet du changement climatique :

Le phénomène de changement climatique impactera de nombreux compartiments environnementaux, y compris les sols et leurs pédoclimats. Le modèle pédoclimatique proposé entraînera d'ici à la fin du siècle un réchauffement de +3°C sous climat tropical à +5°C sous climat continental et provoquera l'apparition de sécheresses plus intenses. **Ces modifications seront suffisantes pour faire basculer un modèle d'atténuation naturelle des CAP des terres contaminées (diminution de la disponibilité des CAP) vers un modèle proposé comme une amplification naturelle (augmentation de la disponibilité des CAP). Ce risque entraînerait une augmentation de la toxicité des terres pour l'ensemble des terres industrielles historiquement contaminées aux CAP que nous avons étudiées et réparties sur l'ensemble du globe. Ce risque accru se doit donc d'être ajouté à la liste des menaces engendrées par le changement climatique.**

Ainsi, nous recommandons d'intégrer le risque d'amplification naturelle comme voie possible d'évolution de tous milieux contaminés par des polluants considérés comme stables.

De plus, nous recommandons de considérer cette potentielle amplification du statut des polluants organique comme risque et/ou menace sur la santé des écosystèmes et de l'Homme et engendré par le changement climatique.

Un modèle intégratif aux grands potentiels :

Le modèle développé permet de prédire l'évolution de la disponibilité des CAP en conséquence de changements climatiques marqués. Il permet également de comprendre les effets des propriétés physico-chimiques, de la profondeur, du type de climat, du temps et du type de scénario climatique sur l'évolution d'un ou de plusieurs paramètres des sols. En effet, puisque ce modèle s'articule sur un couplage entre des données acquises en laboratoire (mesure de disponibilité des CAP) et des calculs numériques (quantification du pédoclimat et prédictions), il est tout à fait possible de cibler d'autres propriétés des sols mesurables en laboratoire. Ce travail s'est concentré sur la contamination des sols et plus particulièrement par les CAP pour comprendre les schémas de réutilisation des terres sur le long terme. **L'approche développée dans la Thèse peut être transposée à d'autres problématiques telles que le statut des polluants métalliques, la fertilité physique et ou chimique des sols, ou encore le stockage du carbone dans les sols.** Ces travaux complémentaires pourraient notamment appuyer les problématiques liées au changement climatique sur la dégradation des sols.

Perspectives d'études :

Le modèle développé associe de nombreux paramètres gouvernant l'évolution des CAP sur le long terme. Néanmoins, plusieurs processus d'intérêt eu égard à la dynamique des polluants n'ont volontairement pas été pris en considération. Des perspectives de travaux émergent alors en vue de réduire le niveau d'incertitude lié au modèle proposé.

Un processus majeur n'a pas été pris en compte lors de ce travail : le **transfert de CAP hors du profil de sol**. Le transfert des polluants organiques comme les CAP peut s'effectuer par voie dissoute, colloïdale ou particulaire. Le premier processus s'adresse plus particulièrement aux CAP polaires tels que les CAP oxygénés et azotés qui sont plus solubles que les HAP (Lundstedt et al., 2014) bien que les HAP les plus légers (*e.g.* naphthalène) soient également concernés. Le modèle montre que le statut des CAP évolue selon la profondeur. Ce changement de statut peut se traduire par une variation des teneurs en CAP mobilisables dans la solution du sol, tout le long du profil. L'augmentation de la disponibilité des CAP, mesurée après les périodes chaudes et sèches, peut alors accroître le taux de CAP solubilisés dans la solution du sol (Totsche et al., 2007). Ce processus serait alors à considérer lors de l'étude de l'atténuation naturelle et du risque de transfert de contaminants vers la nappe (Hanser, 2015).

Les expériences d'applications de modalités de vieillissement que nous avons réalisées permettent de simuler l'effet du climat sur le long terme. **En revanche, cette approche ne permet pas de simuler les processus de transformation des CAP (biodégradation, oxydation).** En effet, les Technosols contaminés de friches industrielles présentent une grande abondance et diversité de **communautés microbiennes** (Paissé et al., 2012; Bourceret et al., 2015; Cébron et al., 2008). Ces communautés possèdent des métabolismes cellulaires adaptés à l'utilisation et à la dégradation de CAP. Bien que ces cinétiques soient fortement dépendantes du temps (Haritash et Kaushik, 2009; Thiele-Bruhn et Brümmer, 2005), il est certain que les teneurs totales des CAP vont varier à l'échelle du siècle, même

si ces molécules sont difficiles à dégrader (Biache et al., 2013). De plus, certaines conditions climatiques vont, ou non, favoriser la biodégradation et l'oxydation des CAP, telles que les périodes de hautes températures (Cheng et al., 2008). De ce fait, les propriétés actuelles et futures du climat mondial vont également impacter les caractéristiques des communautés des micro-organismes. Les **plantes**, via la croissance racinaire, les interactions biochimiques rhizosphériques et l'évapotranspiration pourraient jouer un rôle significatif dans le modèle proposé. En effet, la plupart des sites industriels contaminés présentent un couvert végétal spontané. Dans le cadre de la prédiction de l'atténuation ou de l'augmentation naturelle de la disponibilité des CAP, il s'avère essentiel, voire indispensable, d'inclure ces multiples influences biologiques dans les modèles d'évolution.

Enfin, les résultats obtenus ne doivent pas occulter l'existence de modèles mécanistiques qui ont également volonté à mieux faire comprendre les processus gouvernant l'évolution du statut des CAP. Bien que ces modèles soient globalement en phase de conception, notamment pour le compartiment organique, leur application pourrait à l'avenir compléter les résultats de la Thèse. En contrepartie, l'utilisation de vieillissements contrôlés et basés sur des alternances climatiques « réelles » pourrait constituer une méthode avantageuse de validation de modèles existants.

Bibliographie

- Ademe, 2014. Reconversion sites et friches urbaines polluées.
- Ademe, 2003. Dépollution des sites et sols pollués : Qui fait quoi ?
- Adhikari, K., Hartemink, A.E., 2016. Linking soils to ecosystem services — A global review. *Geoderma* 262, 101–111. doi:10.1016/j.geoderma.2015.08.009
- Agreste, 2015. Utilisation du territoire L'artificialisation des terres de 2006 à 2014 : pour deux tiers sur des espaces agricoles (No. 326). Ministère de l'agriculture de l'agroalimentaire et de la forêt.
- Ahamed, G.J., Wang, M.-M., Zhou, Y.-H., Xia, X.-J., Mao, W.-H., Shi, K., Yu, J.-Q., 2012. The growth, photosynthesis and antioxidant defense responses of five vegetable crops to phenanthrene stress. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 80, 132–139. doi:10.1016/j.ecoenv.2012.02.015
- Ahel, M., 1991. Infiltration of Organic Pollutants into Groundwater: Field Studies in the Alluvial Aquifer of the Sava River. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 47, 586–593. doi:10.1007/978-94-011-3356-2_48
- Alexander, M., 2000. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4259–4265.
- Alexander, M., 1995. How toxic are toxic chemicals in soil? *Environ. Sci. Technol.* 29, 2713–2717.
- Allard, A.-S., Remberger, M., Neilson, A.H., 2000. The negative impact of aging on the loss of PAH components in a creosote-contaminated soil. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 46, 43–49.
- Amézketa, E., 1999. Soil aggregate stability: a review. *J. Sustain. Agric.* 14, 83–151. doi:10.1300/J064v14n02_08
- Antizar-Ladislao, B., Beck, A.J., Spanova, K., Lopez-Real, J., Russell, N.J., 2007. The influence of different temperature programmes on the bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a coal-tar contaminated soil by in-vessel composting. *J. Hazard. Mater.* 144, 340–347. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.10.031
- Antizar-Ladislao, B., Lopez-Real, J., Beck, A.J., 2006. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an aged coal tar contaminated soil under in-vessel composting conditions. *Environ. Pollut.* 141, 459–468. doi:10.1016/j.envpol.2005.08.066
- Antizar-Ladislao, B., Spanova, K., Beck, A.J., Russell, N.J., 2008. Microbial community structure changes during bioremediation of PAHs in an aged coal-tar contaminated soil by in-vessel composting. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 61, 357–364. doi:10.1016/j.ibiod.2007.10.002
- Aravena, J.E., Berli, M., Ghezzehei, T.A., Tyler, S.W., 2011. Effects of Root-Induced Compaction on Rhizosphere Hydraulic Properties - X-ray Microtomography Imaging and Numerical Simulations. *Environ. Sci. Technol.* 45, 425–431. doi:10.1021/es102566j
- Arnold, R.W., 1990. Chapter 3 Processes That Affect Soil Morphology, in: *Soils on a Warmer Earth*. Scharpenseel et al., pp. 31–39.

- Arsenault, J.L., Pouleur, S., Messier, C., Guay, R., 1995. WinRHIZO, a root-measuring system with a unique overlap correction method. *HortScience* 30, 906.
- Aslam, S., Iqbal, A., Deschamps, M., Recous, S., Garnier, P., Benoit, P., 2015. Effect of rainfall regimes and mulch decomposition on the dissipation and leaching of S-metolachlor and glyphosate: a soil column experiment: Effect of rainfall and mulch decomposition on S-metolachlor and glyphosate dissipation and leaching. *Pest Manag. Sci.* 71, 278–291. doi:10.1002/ps.3803
- Banni, M., Bouraoui, Z., Clerandeanu, C., Narbonne, J.F., Bousseta, H., 2009. Mixture toxicity assessment of cadmium and benzo[a]pyrene in the sea worm *Hedistodiversicolor*. *Chemosphere* 77, 902–906.
- Bárcenas-Moreno, G., Gómez-Brandón, M., Rousk, J., Bååth, E., 2009. Adaptation of soil microbial communities to temperature: comparison of fungi and bacteria in a laboratory experiment. *Glob. Change Biol.* 15, 2950–2957. doi:10.1111/j.1365-2486.2009.01882.x
- Barnier, C., 2009. Disponibilité des HAP dans les sols de friches industrielles et influence des conditions rhizosphériques.
- Barnier, C., Ouvrard, S., Robin, C., Morel, J., 2014. Desorption kinetics of PAHs from aged industrial soils for availability assessment. *Sci. Total Environ.* 470, 639–645. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.10.032
- BASOL, 2015. Ministère de l'Écologie, du Développement Durable et de l'Énergie. BASOL. URL [WWW Document]. URL <http://basol.developpement-durable.gouv.fr/tableaux/home.htm> (accessed 3.10.15).
- Baudin, A.-L., Bedell, J.-P., Delolme, C., 2009. Effect of water content in aggregation and contaminant leaching: the study of an urban Technosol 9, 653–663.
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J.L., 2010. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environ. Pollut.* 158, 2282–2287. doi:10.1016/j.envpol.2010.02.003
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J.L., Harris, E., Robinson, B., Sizmur, T., 2011. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environ. Pollut.* 159, 3269–3282. doi:10.1016/j.envpol.2011.07.023
- Benoît, G.R., 1973. Effect of freeze-thaw cycles on aggregate stability and hydraulic conductivity of three soil aggregate sizes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 37, 3–5.
- Beriro, D.J., Vane, C.H., Cave, M.R., Nathanail, C.P., 2014. Effects of drying and comminution type on the quantification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in a homogenised gasworks soil and the implications for human health risk assessment. *Chemosphere* 111, 396–404. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.03.077
- Biache, C., 2010. Evolution des composants organiques d'un sol de cokerie en contexte d'atténuation naturelle: Impact sur les associations organo-métalliques. Université de Lorraine, Vandoeuvre-Lès-Nancy.

- Biache, C., Faure, P., Mansuy-Huault, L., Cébron, A., Beguiristain, T., Leyval, C., 2013. Biodegradation of the organic matter in a coking plant soil and its main constituents. *Org. Geochem.* 56, 10–18. doi:10.1016/j.orggeochem.2012.12.002
- Biache, C., Ghislain, T., Faure, P., Mansuy-Huault, L., 2011. Low temperature oxidation of a coking plant soil organic matter and its major constituents: An experimental approach to simulate a long term evolution. *J. Hazard. Mater.* 188, 221–230. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.01.102
- Biache, C., Lorgeoux, C., Andriatsihoarana, S., Colombano, S., Faure, P., 2015. Effect of pre-heating on the chemical oxidation efficiency: Implications for the PAH availability measurement in contaminated soils. *J. Hazard. Mater.* 286, 55–63.
- Biache, C., Mansuy-Huault, L., Faure, P., Munier-Lamy, C., Leyval, C., 2008. Effects of thermal desorption on the composition of two coking plant soils: Impact on solvent extractable organic compounds and metal bioavailability. *Environ. Pollut.* 156, 671–677. doi:10.1016/j.envpol.2008.06.020
- Birdwell, J.E., Engel, A.S., 2010. Characterization of dissolved organic matter in cave and spring waters using UV–Vis absorbance and fluorescence spectroscopy. *Org. Geochem.* 41, 270–280. doi:10.1016/j.orggeochem.2009.11.002
- Bispo, A., Jourdain, M., Jauzein, M., 1999. Toxicity and genotoxicity of industrial soils polluted by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Org. Geochem.* 30, 947–952. doi:10.1016/S0146-6380(99)00078-9
- Blanc, C., Lefevre, F., Boissard, G., Scamps, M., Hazebrouk, B., 2012. Guide de réutilisation hors site des terres excavées en technique routière et dans des projets d'aménagement (No. B RGM/ RP - 60013 - FR). BRGM.
- Blum, W.E.H., 2005. Functions of Soil for Society and the Environment. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 4, 75–79. doi:10.1007/s11157-005-2236-x
- Bodner, G., Scholl, P., Kaul, H.-P., 2013. Field Quantification of Wetting-Drying cycles to predict temporal changes of soil pore size distribution. *Soil Tillage Res.* 133, 1–9.
- Bonnard, M., Devin, S., Leyval, C., Morel, J.-L., Vasseur, P., 2010. The influence of thermal desorption on genotoxicity of multipolluted soil. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 73, 955–960. doi:10.1016/j.ecoenv.2010.02.023
- Borken, W., Davidson, E.A., Savage, K., Gaudinski, J., Trumbore, S.E., 2003. Drying and wetting effects on carbon dioxide release from organic horizons. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 67, 1888–1896.
- Børresen, M.H., Barnes, D.L., Rike, A.G., 2007. Repeated freeze–thaw cycles and their effects on mineralization of hexadecane and phenanthrene in cold climate soils. *Cold Reg. Sci. Technol.* 49, 215–225. doi:10.1016/j.coldregions.2007.02.001
- Bourceret, A., Cébron, A., Tisserant, E., Poupin, P., Bauda, P., Beguiristain, T., Leyval, C., 2015. The Bacterial and Fungal Diversity of an Aged PAH- and Heavy Metal-Contaminated Soil is Affected by Plant Cover and Edaphic Parameters. *Microb. Ecol.* doi:10.1007/s00248-015-0682-8

- Briggs, G.G., Bromilow, R.H., Evans, A.A., Williams, M., 1983. Relationships between lipophilicity and the distribution of non-ionised chemicals in barley shoots following uptake by the roots. *Pestic. Sci.* 14, 492–500. doi:10.1002/ps.2780140506
- Bünemann, E.K., Keller, B., Hoop, D., Jud, K., Boivin, P., Frossard, E., 2013. Increased availability of phosphorus after drying and rewetting of a grassland soil: processes and plant use. *Plant Soil* 370, 511–526.
- Bünemann, E.K., Keller, B., Hoop, D., Jud, K., Boivin, P., Frossard, E., 2013. Increased availability of phosphorus after drying and rewetting of a grassland soil: processes and plant use. *Plant Soil* 370, 511–526. doi:10.1007/s11104-013-1651-y
- Burt, R., Alexander, E.B., 1996. Soil development on moraines of Mendenhall Glacier, southeast Alaska. 2. Chemical transformations and soil micromorphology. *Geoderma* 72, 19–36. doi:10.1016/0016-7061(96)00022-5
- Cai, Q.-Y., Mo, C.-H., Wu, Q.-T., Katsoyiannis, A., Zeng, Q.-Y., 2008. The status of soil contamination by semivolatile organic chemicals (SVOCs) in China: A review. *Sci. Total Environ.* 389, 209–224. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.08.026
- Capriel, P., Beck, T., Borchert, H., Gronholz, J., Zachmann, G., 1995. Hydrophobicity of the organic matter in arable soils. *Soil Biol. Biochem.* 27, 1453–1458.
- Caria, G., Arrouays, D., Dubromel, E., Jolivet, C., Ratié, C., Bernoux, M., Barthès, B.G., Brunet, D., Grinand, C., 2011. Black carbon estimation in French calcareous soils using chemo-thermal oxidation method: Black carbon estimation in soils. *Soil Use Manag.* no–no. doi:10.1111/j.1475-2743.2011.00349.x
- Cébron, A., Faure, P., Lorgeoux, C., Ouvrard, S., Leyval, C., 2013. Experimental increase in availability of a PAH complex organic contamination from an aged contaminated soil: Consequences on biodegradation. *Environ. Pollut.* 177, 98–105. doi:10.1016/j.envpol.2013.01.043
- Cébron, A., Norini, M.-P., Beguiristain, T., Leyval, C., 2008. Real-Time PCR quantification of PAH-ring hydroxylating dioxygenase (PAH-RHD α) genes from Gram positive and Gram negative bacteria in soil and sediment samples. *J. Microbiol. Methods* 73, 148–159. doi:10.1016/j.mimet.2008.01.009
- Cerniglia, C.E., 1992. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Biodegradation* 3, 351–368.
- Cheng, C.-H., Lehmann, J., Engelhard, M.H., 2008. Natural oxidation of black carbon in soils: Changes in molecular form and surface charge along a climosequence. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 1598–1610. doi:10.1016/j.gca.2008.01.010
- Chen, W., Tong, L., Zheng, X., Li, M., 2010. Influencing Factors of BTEX Volatilization. *IEEE*, pp. 1–5. doi:10.1109/ICBBE.2010.5516007
- Chow, A.T., Tanji, K.K., Gao, S., Dahlgren, R.A., 2006. Temperature, water content and wet–dry cycle effects on DOC production and carbon mineralization in agricultural peat soils. *Soil Biol. Biochem.* 38, 477–488. doi:10.1016/j.soilbio.2005.06.005
- Chung, N., Alexander, M., 2002. Effect of soil properties on bioavailability and extractability of phenanthrene and atrazine sequestered in soil. *Chemosphere* 48, 109–115.

- Chung, S.O., Horton, R., 1987. Soil Heat and Water Flow with a Partial Surface Mulch. *Water Resour. Res.* 23, 2175–2186.
- Clanché, F., Rascol, O., 2010. Le découpage en unités urbaines de 2010. INSEE, département de la Démographie.
- Copard, Y., Amiotte-Suchet, P., Di-Giovanni, C., 2007. Storage and release of fossil organic carbon related to weathering of sedimentary rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.* 258, 345–357. doi:10.1016/j.epsl.2007.03.048
- Corgié, S.C., Joner, E.J., Leyval, C., 2003. Rhizospheric degradation of phenanthrene is a function of proximity to roots. *Plant Soil* 257, 143–150.
- Cornelissen, G., van Noort, P.C., Parsons, J.R., Govers, H.A., 1997a. Temperature dependence of slow adsorption and desorption kinetics of organic compounds in sediments. *Environ. Sci. Technol.* 31, 454–460. doi:10.1021/es960300+
- Cornelissen, G., van Noort, P., Govers, H.A., 1997b. Desorption kinetics of chlorobenzenes, polycyclic aromatic hydrocarbons, and polychlorinated biphenyls: Sediment extraction with Tenax® and effects of contact time and solute hydrophobicity. *Environ. Toxicol. Chem.* 16, 1351–1357.
- Cornu, S., Besnault, A., Bermond, A., 2008. Soil podzolization induced by reforestation as shown by sequential and kinetic extractions of Fe and Al. *Eur. J. Soil Sci.* 59, 222–232. doi:10.1111/j.1365-2389.2007.00973.x
- Cornu, S., Montagne, D., Hubert, F., Barré, P., Caner, L., 2012. Evidence of short-term clay evolution in soils under human impact. *Comptes Rendus Geosci.* 344, 747–757. doi:10.1016/j.crte.2012.09.005
- Cornu, S., Montagne, D., Vasconcelos, P.M., 2009. Dating constituent formation in soils to determine rates of soil processes: A review. *Geoderma* 153, 293–303. doi:10.1016/j.geoderma.2009.08.006
- Costantini, E.A.C., Fantappiè, M., L'Abate, G., 2013. Climate and Pedoclimate of Italy, in: Costantini, E.A.C., Dazzi, C. (Eds.), *The Soils of Italy*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 19–37.
- Coussy, S., Bataillard, P., Blanc, C., Dagois, R., Faure, P., Schwartz, C., 2013. Projet REITERRE : Réutilisation intégrée des terres excavées. Compréhension des phénomènes de mise en solution des contaminants et préservation de la ressource en eau. Rapport intermédiaire à 12 mois (No. BRGM/RC- 62743-FR). BRGM.
- Crown, 2005. Crown copyright 2005, Data provided by the Met Office Hadley Centre.
- Cuypers, C., Clemens, R., Grotenhuis, T., Rulkens, W., 2001. Prediction of Petroleum Hydrocarbon Bioavailability in Contaminated Soils and Sediments. *Soil Sediment Contam.* 10, 459–482. doi:10.1080/20015891109374
- Cuypers, C., Grotenhuis, T., Joziassse, J., Rulkens, W., 2000. Rapid Persulfate Oxidation Predicts PAH Bioavailability in Soils and Sediments. *Env. Sci Technol* 34, 2057–2063.
- Cuypers, C., Pancras, T., Grotenhuis, T., Rulkens, W., 2002. The estimation of PAH bioavailability in contaminated sediments using hydroxypropyl- β -cyclodextrin and Triton X-100 extraction techniques. *Chemosphere* 46, 1235–1245.

- Čvančarová, M., Křesinová, Z., Cajthaml, T., 2013. Influence of the bioaccessible fraction of polycyclic aromatic hydrocarbons on the ecotoxicity of historically contaminated soils. *J. Hazard. Mater.* 254-255, 116–124. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.03.060
- Davidson, E.A., 1993. Soil Water Content and the Ratio of Nitrous Oxide to Nitric Oxide Emitted from Soil. *Biogeochem. Glob. Change* 369–386. doi:10.1007/978-1-4615-2812-8_20
- Dawson, T.E., 1993. Hydraulic lift and water use by plants: implications for water balance, performance and plant-plant interactions. *Oecologia* 95, 565–574.
- De Kimpe, C.R., Morel, J.-L., 2000. Urban Soil Management: a Growing Concern. *Soil Sci.* 165, 31–40. doi:10.1097/00010694-200001000-00005
- DeLuca, T.H., Keeney, D.R., McCarty, G.W., 1992. Effect of freeze-thaw events on mineralization of soil nitrogen. *Biol. Fertil. Soils* 14, 116–120. doi:10.1007/BF00336260
- Denef, K., Six, J., Bossuyt, H., Frey, S.D., Elliott, E.T., Merckx, R., Paustian, K., 2001. Influence of dry-wet cycles on the interrelationship between aggregate, particulate organic matter, and microbial community dynamics. *Soil Biol. Biochem.* 33, 1599–1611.
- Derenne, S., Nguyen Tu, T.T., 2014. Characterizing the molecular structure of organic matter from natural environments: An analytical challenge. *Comptes Rendus Geosci.* 346, 53–63. doi:10.1016/j.crte.2014.02.005
- Derenne, S., Quénéa, K., 2015. Analytical pyrolysis as a tool to probe soil organic matter. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 111, 108–120. doi:10.1016/j.jaap.2014.12.001
- Dibble, J.T., Bartha, R., 1979. Effect of environmental parameters on the biodegradation of oil sludge. *Appl. Environ. Microbiol.* 37, 729 – 739. doi:0099-2240/04-0729/11\$02.00/0
- Duan, L., Naidu, R., Liu, Y., Palanisami, T., Dong, Z., Mallavarapu, M., Semple, K.T., 2015. Effect of ageing on benzo[a]pyrene extractability in contrasting soils in press.
- Duan, X., Xu, L., Song, J., Jiao, J., Liu, M., Hu, F., Li, H., 2015. Effects of benzo[a]pyrene on growth, the antioxidant system, and DNA damage in earthworms (*Eisenia fetida*) in 2 different soil types under laboratory conditions. *Env. Toxicol Chem* 34, 283–290.
- Duchaufour, P., 1983. *Pédologie 1. Pédogénèse et Classification*, Masson. ed.
- Dupuy, J., 2014. *Fonctionnement des végétaux supérieurs en présence de polluants organiques et les conséquences sur la rhizodégradation*. Université de Lorraine, Nancy.
- Dupuy, J., Leglize, P., Vincent, Q., Zelko, I., Mustin, C., Ouvrard, S., Sterckeman, T., 2016. Effect and localization of phenanthrene in maize roots. *Chemosphere* 149, 130–136. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.01.102
- Dupuy, J., Ouvrard, S., Leglize, P., Sterckeman, T., 2015. Morphological and physiological responses of maize (*Zea mays*) exposed to sand contaminated by phenanthrene. *Chemosphere* 124, 110–115.
- Enell, A., Reichenberg, F., Ewald, G., Warfvinge, P., 2005. Desorption kinetics studies on PAH-contaminated soil under varying temperatures. *Chemosphere* 61, 1529–1538. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.04.092

- Enell, A., Reichenberg, F., Warfvinge, P., Ewald, G., 2004. A column method for determination of leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged contaminated soil. *Chemosphere* 54, 707–715. doi:10.1016/j.chemosphere.2003.08.026
- Eriksson, M., Ka, J.O., Mohn, W.W., 2001. Effects of low temperature and freeze-thaw cycles on hydrocarbon biodegradation in Arctic tundra soil. *Appl. Environ. Microbiol.* 67, 5107–5112. doi:10.1128/AEM.67.11.5107-5112.2001
- Eriksson, M., Sodersten, E., Yu, Z., Dalhammar, G., Mohn, W.W., 2003. Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at Low Temperature under Aerobic and Nitrate-Reducing Conditions in Enrichment Cultures from Northern Soils. *Appl. Environ. Microbiol.* 69, 275–284. doi:10.1128/AEM.69.1.275-284.2003
- Eschenbach, A., Wienberg, R., Marho, B., 1998. Fate and Stability of Nonextractable Residues of [¹⁴C]PAH in Contaminated Soils under Environmental Stress Conditions. *Env. Sci Technol* 32, 2585–2590. doi:10.1021/es9708272
- Eusterhues, K., Rumpel, C., Kleber, M., Kögel-Knabner, I., 2003. Stabilisation of soil organic matter by interactions with minerals as revealed by mineral dissolution and oxidative degradation. *Org. Geochem.* 34, 1591–1600. doi:10.1016/j.orggeochem.2003.08.007
- Faure, P., Schlepp, L., Burkle-Vitzthum, V., Elie, M., 2003. Low temperature air oxidation of n-alkanes in the presence of Na-smectite*. *Fuel* 82, 1751–1762. doi:10.1016/S0016-2361(03)00133-9
- Fierer, N., Schimel, J.P., 2002. Effects of drying–rewetting frequency on soil carbon and nitrogen transformations. *Soil Biol. Biochem.* 34, 777–787.
- Fismes, J., Schwartz, C., Perrin-Ganier, C., Morel, J.L., Charissou, A.-M., Jourdain, M.-J., 2004. Risk of contamination for edible vegetables growing on soils polluted by polycyclic aromatic hydrocarbons 24, 827–836.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2006. Guidelines for soil description. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.
- Foy, C.D., Chaney, R.L., White, M.C., 1978. The Physiology of Metal Toxicity in Plants. *Annu. Rev. Plant Physiol.* 29, 511–566. doi:10.1146/annurev.pp.29.060178.002455
- Gan, S., Lau, E.V., Ng, H.K., 2009. Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *J. Hazard. Mater.* 172, 532–549. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.07.118
- Gao, Y., Ren, L., Ling, W., Gong, S., Sun, B., Zhang, Y., 2010. Desorption of phenanthrene and pyrene in soils by root exudates. *Bioresour. Technol.* 101, 1159–1165. doi:10.1016/j.biortech.2009.09.062
- Geng, C., Haudin, C.-S., Zhang, Y., Lashermes, G., Houot, S., Garnier, P., 2015. Modeling the release of organic contaminants during compost decomposition in soil. *Chemosphere* 119, 423–431. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.06.090
- Ghislain, T., Faure, P., Michels, R., 2012. Detection and Monitoring of PAH and Oxy-PAHs by High Resolution Mass Spectrometry: Comparison of ESI, APCI and APPI Source Detection. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 23, 530–536. doi:10.1007/s13361-011-0304-8

- Gis Sol, 2011. Synthèse sur l'état des sols en France. Groupement d'intérêt scientifique sur les sols 24p.
- Gordon, C., Cooper, C., Senior, C.A., Banks, H., Gregory, J.M., Johns, T.C., Mitchell, J.F.B., Wood, R.A., 2000. The simulation of SST, sea ice extents and ocean heat transports in a version of the Hadley Centre coupled model without flux adjustments. *Clim. Dyn.* 16, 147–168.
- Goryachkin, S.V., Targulian, V.O., 1990. Climate-Induced Changes of the Boreal and Subpolar Soils, in: *Soils on a Warmer Earth*. Scharpenseel et al., pp. 191–209.
- Grayston, S.J., Wang, S., Campbell, C.D., Edwards, A.C., 1998. Seletive influence of plant species on microbial diverty in the rhizosphere. *Soil Biol. Biochem.* 30, 369–378.
- Greinert, A., 2015. The heterogeneity of urban soils in the light of their properties. *J. Soils Sediments* 15, 1725–1737. doi:10.1007/s11368-014-1054-6
- Haeseler, F., Blanchet, D., Druelle, V., Werner, P., Vandecasteele, J.-P., 1999. Analytical characterization of contaminated soils from former manufactured gas plants. *Environ. Sci. Technol.* 33, 825–830. doi:10.1021/es9805829
- Hanser, O., 2015. Etude du rôle de la matière organique fossile dans les sols de friches industrielles sur le transfert des contaminants organiques et métalliques. Université de Lorraine, Georesource/LIEC.
- Hanser, O., Biache, C., Boulangé, M., Parant, S., Lorgeoux, C., Billet, D., Michels, R., Faure, P., 2014. Evolution of dissolved organic matter during abiotic oxidation of coal tar—comparison with contaminated soils under natural attenuation. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 1431–1443. doi:10.1007/s11356-014-3465-8
- Haritash, A.K., Kaushik, C.P., 2009. Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. *J. Hazard. Mater.* 169, 1–15. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.03.137
- Harmsen, J., 2007. Measuring Bioavailability: From a Scientific Approach to Standard Methods. *J. Environ. Qual.* 36, 1420 – 1428.
- Hatzinger, P.B., Alexander, M., 1995. Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability 537–545. doi:10.1021/es00002a033
- Henner, P., Schiavon, M., Druelle, V., Lichtfouse, E., 1999. Phytotoxicity of ancient gaswork soils. Effect of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on plant germination. *Org. Geochem.* 30, 963–969.
- Henner, P., Schiavon, M., Morel, J.-L., Lichtfouse, E., 1997. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) occurrence and remediation methods. *Analisis* 25.
- Hentschel, K., Borken, W., Matzner, E., 2007. Leaching losses of inorganic N and DOC following repeated drying and wetting of a spruce forest soil. *Plant Soil* 300, 21–34.
- Hershfield, D.M., 1974. The frequency of freeze-thaw cycles. *J. Appl. Meteorol.* 13, 348–354.
- He, Y., Xu, J., Tang, C., Wu, Y., 2005. Facilitation of pentachlorophenol degradation in the rhizosphere of ryegrass (*Lolium perenne* L.). *Soil Biol. Biochem.* 37, 2017–2024. doi:10.1016/j.soilbio.2005.03.002

- Hillel, D., 1982. Introduction to Soil Physics. Academic Press, Department of Plant and Soil Sciences, University of Massachusetts.
- Hilten, R.N., Lawrence, T.M., Tollner, E.W., 2008. Modeling stormwater runoff from green roofs with HYDRUS-1D. *J. Hydrol.* 358, 288–293. doi:10.1016/j.jhydrol.2008.06.010
- Hinsinger, P., Jaillard, B., Dufey, J.E., 1992. Rapid weathering of a trioctahedral mica by the roots of ryegrass. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56, 977–982.
- Huesemann, M.H., Hausmann, T.S., Fortman, T.J., 2004. Does bioavailability limit biodegradation? A comparison of hydrocarbon biodegradation and desorption rates in aged soils. *Biodegradation* 15, 261–274.
- Huguet, A., Fosse, C., Laggoun-Défarge, F., Delarue, F., Derenne, S., 2013. Effects of a short-term experimental microclimate warming on the abundance and distribution of branched GDGTs in a French peatland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 105, 294–315. doi:10.1016/j.gca.2012.11.037
- Huguet, A., Vacher, L., Relexans, S., Saubusse, S., Froidefond, J.M., Parlanti, E., 2009. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary. *Org. Geochem.* 40, 706–719. doi:10.1016/j.orggeochem.2009.03.002
- Huot, H., 2013. Formation, fonctionnement et évolution d'un Technosol sur des boues sidérurgiques. Université de Lorraine, Nancy.
- Huot, H., Faure, P., Biache, C., Lorgeoux, C., Simonnot, M.-O., Morel, J.-L., 2014. A Technosol as archives of organic matter related to past industrial activities. *Sci. Total Environ.* 487, 389–398.
- Huot, H., Simonnot, M.-O., Marion, P., Yvon, J., Donato, P., Morel, J.-L., 2013. Characteristics and potential pedogenetic processes of a Technosol developing on iron industry deposits. *J. Soils Sediments* 13, 555–568. doi:10.1007/s11368-012-0513-1
- Huot, H., Simonnot, M.O., Watteau, F., Marion, P., Yvon, J., De Donato, P., Morel, J.L., 2013. Early transformation and transfer processes in a Technosol developing on iron industry deposits: Transformation and transfer processes in a Technosol. *Eur. J. Soil Sci.* 65, 470–484. doi:10.1111/ejss.12106
- Ineris, 2012. Quantités de terre et poussières ingérées par un enfant de moins de 6 ans et bioaccessibilité des polluants: état des connaissances et propositions.
- Ineris, 2005. Rapport d'étude : hydrocarbures aromatiques polycycliques : guide méthodologique.
- Inra, 1998. La base de données géographique des sols de France au 1/1 000 000. Service d'étude des sols et de la carte pédologique de France.
- IPCC Core Writing Team, 2015. Climate change 2014: synthesis report. Intergovernmental Panel on Climate Change, Geneva.
- IPCC Core Writing Team, 2007. Climate Change 2007 : Synthesis Report. An assessment of the intergovernmental panel on climate change (No. 4).
- IUSS Working Group, 2014. World reference base for soil resources 2014 international soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. FAO, Rome.

- Jangorzo, N.S., Watteau, F., Schwartz, C., 2013. Evolution of the pore structure of constructed Technosols during early pedogenesis quantified by image analysis. *Geoderma* 207-208, 180–192. doi:10.1016/j.geoderma.2013.05.016
- Jenny, H., 1941. *Factors of soil formation: a system of quantitative pedology*, McGraw-Hill. ed.
- Johns, T.C., Gregory, J.M., Ingram, W.J., Johnson, C.E., Jones, A., Lowe, J.A., Mitchell, J.F.B., Roberts, D.L., Sexton, D.M.H., Stevenson, D.S., others, 2003. Anthropogenic climate change for 1860 to 2100 simulated with the HadCM3 model under updated emissions scenarios. *Clim. Dyn.* 20, 583–612.
- Joly, D., Brossard, T., Cardot, H., Cavailles, J., Hilal, M., Wavresky, P., 2010. Les types de climats en France, une construction spatiale. *Cybergeo Eur. J. Geogr. En Ligne Cartographie, Imagerie, SIG*, document 501, mis en ligne le 18 juin 2010, consulté le 08 décembre 2014.
- Joner, E.J., Hirmann, D., Szolar, O.H.J., Todorovic, D., Leyval, C., Loibner, A.P., 2004. Priming effects on PAH degradation and ecotoxicity during a phytoremediation experiment. *Environ. Pollut.* 128, 429–435. doi:10.1016/j.envpol.2003.09.005
- Jones, O.A.H., Spurgeon, D.J., Svendsen, C., Griffin, J.L., 2008. A metabolomics based approach to assessing the toxicity of the polycyclic aromatic hydrocarbon pyrene to the earthworm *Lumbricus rubellus*. *Chemosphere* 71, 601–609. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.08.056
- Jonker, M.T.O., Koelmans, A.A., 2002. Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soot and Sediment: Solvent Evaluation and Implications for Sorption Mechanism. *Environ. Sci. Technol.* 36, 4107–4113. doi:10.1021/es0103290
- Kalbitz, K., Schmerwitz, J., Schwesig, D., Matzner, E., 2003. Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties. *Geoderma* 113, 273–291. doi:10.1016/S0016-7061(02)00365-8
- Kandeler, E., Murer, E., 1993. Aggregate stability and soil microbial processes in a soil with different cultivation.
- Kelsey, J.W., Alexander, M., 1997. Declining bioavailability and inappropriate estimation of risk of persistent compounds. *Environ. Toxicol. Chem.* 16, 582–585.
- Kelsey, J.W., Kottler, B.D., Alexander, M., 1996. Selective chemical extractants to predict bioavailability of soil-aged organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.* 31, 214–217.
- Kemper, W.D., Rosenau, R.C., 1986. Aggregate stability and size distribution, in: *Methods of Soil Analysis. Part 1. Physical and Mineralogical Methods*. Klute, A., pp. 425–442.
- Khadka, B., Munir, T.M., Strack, M., 2015. Effect of environmental factors on production and bioavailability of dissolved organic carbon from substrates available in a constructed and reference fens in the Athabasca oil sands development region. *Ecol. Eng.* 84, 596–606. doi:10.1016/j.ecoleng.2015.09.061
- Khan, M.I., Cheema, S.A., Shen, C., Zhang, C., Tang, X., Shi, J., Chen, X., Park, J., Chen, Y., 2012. Assessment of phenanthrene bioavailability in aged and unaged soils by mild extraction. *Environement Monit. Assess.* 184, 549–559.

- Kinney, T.J., Masiello, C.A., Dugan, B., Hockaday, W.C., Dean, M.R., Zygourakis, K., Barnes, R.T., 2012. Hydrologic properties of biochars produced at different temperatures. *Biomass Bioenergy* 41, 34–43. doi:10.1016/j.biombioe.2012.01.033
- Koponen, H.T., Jaakkola, T., Keinänen-Toivola, M.M., Kaipainen, S., Tuomainen, J., Servomaa, K., Martikainen, P.J., 2006. Microbial communities, biomass, and activities in soils as affected by freeze thaw cycles. *Soil Biol. Biochem.* 38, 1861–1871. doi:10.1016/j.soilbio.2005.12.010
- Kottler, B.D., White, J.C., Kelsey, J.W., 2001. Influence of soil moisture on the sequestration of organic compounds in soil. *Chemosphere* 42, 893–898. doi:10.1016/S0045-6535(00)00194-6
- Kruskal, W.H., Wallis, W.A., 1952. Use of Ranks in One-Criterion Variance Analysis. *J. Am. Stat. Assoc.* 47, 583–621. doi:10.1080/01621459.1952.10483441
- Kummerová, M., Zezulka, Š., Babula, P., Váňová, L., 2013. Root response in *Pisum sativum* and *Zea mays* under fluoranthene stress: Morphological and anatomical traits. *Chemosphere* 90, 665–673. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.09.047
- Kværnø, S.H., Øygarden, L., 2006. The influence of freeze–thaw cycles and soil moisture on aggregate stability of three soils in Norway. *CATENA* 67, 175–182. doi:10.1016/j.catena.2006.03.011
- Laha, S., Tansel, B., Ussawarujikulchai, A., 2009. Surfactant–soil interactions during surfactant-amended remediation of contaminated soils by hydrophobic organic compounds: A review. *J. Environ. Manage.* 90, 95–100. doi:10.1016/j.jenvman.2008.08.006
- Lal, R., 2000. Soil management in the developing countries. *Soil Sci.* 165, 57–72.
- Lavelle, P., Decaëns, T., Aubert, M., Barot, S., Blouin, M., Bureau, F., Margerie, P., Mora, P., Rossi, J.-P., 2006. Soil invertebrates and ecosystem services. *Eur. J. Soil Biol.* 42, S3–S15. doi:10.1016/j.ejsobi.2006.10.002
- Lee, S.-H., Lee, W.-S., Lee, C.-H., Kim, J.-G., 2008. Degradation of phenanthrene and pyrene in rhizosphere of grasses and legumes. *J. Hazard. Mater.* 153, 892–898. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.09.041
- Lefevre, G.H., Hozalski, R.M., Novak, P.J., 2013. Root Exudate Enhanced Contaminant Desorption: An Abiotic Contribution to the Rhizosphere Effect. *Env. Sci Technol* 47, 11545–11553.
- Leguédou, S., Séré, G., Auclerc, A., Cortet, J., Huot, H., Ouvrard, S., Watteau, F., Schwartz, C., Morel, J.L., 2016. Modelling pedogenesis of Technosols. *Geoderma* 262, 199–212. doi:10.1016/j.geoderma.2015.08.008
- Lehrsch, G.A., 1998. Freeze-thaw cycles increase near-surface aggregate stability. *Soil Sci.* 163, 63–70.
- Lehrsch, G.A., Jolley, P.M., 1992. Temporal changes in wet aggregate stability. *Trans. ASAE* 35, 493–498.
- Lehrsch, G.A., Sojka, R.E., Carter, D.L., Jolley, P.M., 1991. Freezing effects on aggregate stability affected by texture, mineralogy, and organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55, 1401–1406.
- Lei, L., Bagchi, R., Khodadoust, A.P., Suidan, M.T., Tabak, H.H., 2006. Bioavailability prediction of polycyclic aromatic hydrocarbons in field-contaminated sediment by mild extractions. *J. Environ. Eng.* 132, 384–391.

- Lennartz, B., Louchart, X., 2007. Effect of drying on the desorption of diuron and terbuthylazine from natural soils. *Environ. Pollut.* 146, 180–187. doi:10.1016/j.envpol.2006.04.040
- Li, J.H., Gao, Y., Wu, S.C., Cheung, K.C., Wang, X.R., Wong, M.H., 2008. Physiological and Biochemical Responses of Rice (*Oryza Sativa* L.) to Phenanthrene and Pyrene. *Int. J. Phytoremediation* 10, 106–118. doi:10.1080/15226510801913587
- Ling, W., Zeng, Y., Gao, Y., Dang, H., Zhu, X., 2010. Availability of polycyclic aromatic hydrocarbons in aging soils. *J. Soils Sediments* 10, 799–807. doi:10.1007/s11368-010-0187-5
- Ling, W., Zeng, Y., Gao, Y., Dang, H., Zhu, X., 2010. Availability of polycyclic aromatic hydrocarbons in aging soils. *J. Soils Sediments* 10, 799–807.
- Liste, H.-H., Alexander, M., 2002. Butanol extraction to predict bioavailability of PAHs in soil. *Chemosphere* 46, 1011–1017.
- Li, Z., Wu, L., Zhang, H., Luo, Y., Christie, P., 2015. Effects of soil drying and wetting-drying cycles on the availability of heavy metals and their relationship to dissolved organic matter. *J. Soils Sediments* 15, 1510–1519.
- Lundquist, E.J., Jackson, L.E., Scow, K.M., 1999. Wet–dry cycles affect dissolved organic carbon in two California agricultural soils. *Soil Biol. Biochem.* 31, 1031–1038. doi:10.1016/S0038-0717(99)00017-6
- Lundstedt, S., Bandowe, B.A.M., Wilcke, W., Boll, E., Christensen, J.H., Vila, J., Grifoll, M., Faure, P., Biache, C., Lorgeoux, C., Larsson, M., Frech Irgum, K., Ivarsson, P., Ricci, M., 2014. First intercomparison study on the analysis of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (oxy-PAHs) and nitrogen heterocyclic polycyclic aromatic compounds (N-PACs) in contaminated soil. *TrAC Trends Anal. Chem.* 57, 83–92. doi:10.1016/j.trac.2014.01.007
- Luthy, R.G., Dzombak, D.A., Peters, C.A., Roy, S.B., Ramaswami, A., Nakles, V., Nott, B.R., 1994. Remediating tar-contaminated soils at manufactured gas plant sites 28, 266–276.
- Lynch, J.M., Whipps, J.M., 1991. Substrate flow in the rhizosphere, in: *Substrate Flow in the Rhizosphere*. Springer.
- Ma, B., He, Y., Chen, H., Xu, J., Rengel, Z., 2010. Dissipation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the rhizosphere: Synthesis through meta-analysis. *Environ. Pollut.* 158, 855–861. doi:10.1016/j.envpol.2009.09.024
- Macaire, J.-J., Bernard, J., Di-Giovanni, C., Hinschberger, F., Limondin-Lozouet, N., Visset, L., 2006. Quantification and regulation of organic and mineral sedimentation in a late-Holocene floodplain as a result of climatic and human impacts (Taligny marsh, Parisian Basin, France). *The Holocene* 16, 647–660. doi:10.1191/0959683606hl961rp
- Mahmoudi, N., Slater, G.F., Juhasz, A.L., 2013. Assessing Limitations for PAH Biodegradation in Long-Term Contaminated Soils Using Bioaccessibility Assays. *Water. Air. Soil Pollut.* 224. doi:10.1007/s11270-012-1411-2
- Malcolm, R.M., 1990. The uniqueness of humic substances in each of soil, stream and marine environments 232, 19–30.

- Maliszewska-Kordybach, B., Smreczak, B., 2003. Changes of Soil Microbial Properties in the Course of Pah Dissipation in Soils Artificially Contaminated with These Compounds. *Polycycl. Aromat. Compd.* 23, 1–21. doi:10.1080/10406630308063
- Ma, L., Zhang, J., Han, L., Li, W., Xu, L., Hu, F., Li, H., 2012. The effects of aging time on the fraction distribution and bioavailability of PAH. *Chemosphere* 86, 1072–1078. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.11.065
- Maninlal, V.B., Alexander, M., 1991. Factors affecting the microbial degradation of phenanthrene in soil. *Appl. Environ. Microbiol.* 35, 401 – 405. doi:017575989100151Q
- Mari, M., Wheeler, D., 1998. In search of pollution havens? Dirty industries in the world economy, 1960 to 1995. *J. Environ. Dev.* 7, 215–247.
- McBratney, A., Field, D., 2015. Securing our soil. *Soil Sci. Plant Nutr.* 61, 587–591. doi:10.1080/00380768.2015.1071060
- McKnight, D.M., Boyer, E.W., Westerhoff, P.K., Doran, P.T., Kulbe, T., Andersen, D.T., 2001. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnol. Oceanogr.* 46, 38–48.
- McMichael, A.J., Woodruff, R.E., Hales, S., 2006. Climate change and human health: present and future risks. *The Lancet* 367, 859–869.
- Mezzano, A., Huelmo, S., 2011. Occurrences of technosols in Montevideo city, Uruguay. *Geologija* 53.
- Monsérié, M.-F., Watteau, F., Villemin, G., Ouvrard, S., Morel, J.-L., 2009. Technosol genesis: identification of organo-mineral associations in a young Technosol derived from coking plant waste materials. *J. Soils Sediments* 9, 537–546. doi:10.1007/s11368-009-0084-y
- Moore, T.R., 1998. Dissolved organic carbon: Sources, Sinks, and Fluxes and role in the soil carbon cycle, in: *Soil Processes and the Carbon Cycle, Advances in Soil Science*. Rattan Lal, John M. Kimble, Ronald F. Follett, Bobby A. Stewart.
- Morel, J.-L., Heinrich, A.B., 2008. SUITMA—soils in urban, industrial, traffic, mining and military areas: An interdisciplinary working group of the “International Union of Soil Science” (IUSS) dedicated to soils strongly modified by human activities. *J. Soils Sediments* 8, 206–207. doi:10.1007/s11368-008-0023-3
- Morel, J.L.M., Schwartz, C., Florentin, L., de Kimpe, C., 2005. Urban Soil. *Hillel Encycl. Soils Environ., Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences* 202–208. doi:10.1016/B0-12-348530-4/00305-2
- Mrozik, A., Piotrowska-Seget, Z., Labuzek, S., 2003. Bacterial degradation and bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Pol. J. Environ. Stud.* 12, 15–25.
- Mueller, C.W., Schlund, S., Prietzel, J., Kögel-Knabner, I., Gutsch, M., 2012. Soil Aggregate Destruction by Ultrasonication Increases Soil Organic Matter Mineralization and Mobility. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 76, 1634–1643.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N., 2004. Natural attenuation of contaminated soils. *Environ. Int.* 30, 587–601. doi:10.1016/j.envint.2003.11.001

- Murphy, K.R., Stedmon, C.A., Waite, T.D., Ruiz, G.M., 2008. Distinguishing between terrestrial and autochthonous organic matter sources in marine environments using fluorescence spectroscopy. *Mar. Chem.* 108, 40–58. doi:10.1016/j.marchem.2007.10.003
- Nam, K., Alexander, M., 2001. Relationship between biodegradation rate and percentage of a compound that becomes sequestered in soil. *Soil Biol. Biochem.* 787–792. doi:S0038-0717(00)00226-1
- Nam, K., Alexander, M., 1998. Role of nanoporosity and hydrophobicity in sequestration and bioavailability: Tests with model solids. *Environ. Sci. Technol.* 32, 71–74. doi:10.1021/es9705304
- Nam, K., Chung, N., Alexander, M., 1998. Relationship between Organic Matter Content of Soil and the Sequestration of Phenanthrene. *Environ. Sci. Technol.* 32, 3785–3788. doi:10.1021/es980428m
- Nam, K., Kim, J.Y., Oh, D.I., 2003. Effect of soil aggregation on the biodegradation of phenanthrene aged in soil. *Environ. Pollut.* 121, 147–151. doi:10.1016/S0269-7491(02)00181-1
- Ncibi, M.C., Mahjoub, B., Gourdon, R., 2007. Effects of aging on the extractability of naphthalene and phenanthrene from Mediterranean soils. *J. Hazard. Mater.* 146, 378–384. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.12.032
- Nehls, T., Rokia, S., Mekiffer, B., Schwartz, C., Wessolek, G., 2013. Contribution of bricks to urban soil properties. *J. Soils Sediments* 13, 575–584.
- Noyes, P.D., McElwee, M.K., Miller, H.D., Clark, B.W., Van Tiem, L.A., Walcott, K.C., Erwin, K.N., Levin, E.D., 2009. The toxicology of climate change: Environmental contaminants in a warming world. *Environ. Int.* 35, 971–986. doi:10.1016/j.envint.2009.02.006
- Oppelt, T., 1986. Hazardous waste destruction. *Env. Sci Technol* 20, 312–318.
- Ouvrard, S., Barnier, C., Bauda, P., Beguiristain, T., Biache, C., Bonnard, M., Caupert, C., Cébron, A., Cortet, J., Cotellet, S., Dazy, M., Faure, P., Masfaraud, J.F., Nahmani, J., Palais, F., Poupin, P., Raoult, N., Vasseur, P., Morel, J.L., Leyval, C., 2011. In situ assessment of phytotechnologies for multicontaminated soil management. *Int. J. Phytoremediation* 13.
- Ouvrard, S., Chenot, E.-D., Masfaraud, J.-F., Schwartz, C., 2013. Long-term assessment of natural attenuation : statistical approach on soil with aged PAH contamination. *Biodegradation* 24, 539–548. doi:10.1007/s10532-013-9618-5
- Ouvrard, S., Leglize, P., Morel, J.L., 2014. PAH Phytoremediation: Rhizodegradation or Rhizoattenuation? *Int. J. Phytoremediation* 16, 46–61.
- Paissé, S., Goñi-Urriza, M., Stadler, T., Budzinski, H., Duran, R., 2012. Ring-hydroxylating dioxygenase (RHD) expression in a microbial community during the early response to oil pollution. *FEMS Microbiol. Ecol.* 80, 77–86. doi:10.1111/j.1574-6941.2011.01270.x
- Panagos, P., Van Liedekerke, M., Yigini, Y., Montanarella, L., 2013. Contaminated Sites in Europe: Review of the Current Situation Based on Data Collected through a European Network. *J. Environ. Public Health* 2013, 1–11. doi:10.1155/2013/158764

- Pan, B., Xing, B., Tao, S., Liu, W., Lin, X., Xiao, Y., Dai, H., Zhang, X., Zhang, Y., Yuan, H., 2007. Effect of physical forms of soil organic matter on phenanthrene sorption. *Chemosphere* 68, 1262–1269. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.01.054
- Papadopoulos, A., Paton, G.I., Reid, B.J., Semple, K.T., 2007. Prediction of PAH biodegradation in field contaminated soils using a cyclodextrin extraction technique. *Org. Contam.* 9, 516–522.
- Patz, J.A., Campbell-Lendrum, D., Holloway, T., Foley, J.A., 2005. Impact of regional climate change on human health. *Nature* 438, 310–317. doi:10.1038/nature04188
- Peel, M.C., Finlayson, B.L., McMahon, T.A., 2007. Updated world map of the Köppen-Geiger climate classification. *Hydrol Earth Syst Sci* 11, 1633–1633.
- 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, Nancy.
- Pernot, A., Ouvrard, S., Léglize, P., Faure, P., 2013. Protective role of fine silts for PAH in a former industrial soil. *Environ. Pollut.* 179, 81–87. doi:10.1016/j.envpol.2013.03.068
- Pernot, A., Ouvrard, S., Leglize, P., Watteau, F., Derrien, D., Lorgeoux, C., Mansuy-Huault, L., Faure, P., 2014. Impact of fresh organic matter incorporation on PAH fate in a contaminated industrial soil. *Sci. Total Environ.* 497–498, 345–352. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.08.004
- Pesaro, M., Nicollier, G., Zeyer, J., Widmer, F., 2004. Impact of Soil Drying-Rewetting Stress on Microbial Communities and Activities and on Degradation of Two Crop Protection Products. *Appl. Environ. Microbiol.* 70, 2577–2587. doi:10.1128/AEM.70.5.2577-2587.2004
- Pignatello, J.J., Xing, B., 1996. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1–11.
- Rajaram, G., Erbach, D.C., 1999. Effect of wetting and drying on soil physical properties. *J. Terramechanics* 36, 39–49.
- Rasmussen, C., Southard, R.J., Horwath, W.R., 2005. Modeling energy inputs to predict pedogenic environments using regional environmental databases. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 69, 1266–1274.
- Rasmussen, C., Tabor, N.J., 2007. Applying a quantitative pedogenic energy model across a range of environmental gradients. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 71, 1719–1729.
- R Core Team, 2013. R: a Language and Environment for Statistical Computing.
- Rees, F., Simonnot, M.O., Morel, J.L., 2014. Short-term effects of biochar on soil heavy metal mobility are controlled by intra-particle diffusion and soil pH increase: Heavy metal mobility in biochar-amended soils. *Eur. J. Soil Sci.* 65, 149–161. doi:10.1111/ejss.12107
- Rezek, J., in der Wiesche, C., Mackova, M., Zadrazil, F., Macek, T., 2008. The effect of ryegrass (*Lolium perenne*) on decrease of PAH content in long term contaminated soil. *Chemosphere* 70, 1603–1608. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.08.003
- Richards, L.A., 1931. Capillary conduction of liquids through porous mediums. *J. Appl. Phys.* 1, 318–333.

- Roberts, J.A., Daniels, W.L., Burger, J.A., Bell, J.C., 1988. Early stages of mine soil genesis in a southwest Virginia spoil lithosequence. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52, 716–723.
- Rokia, S., 2014. Contribution à la modélisation du processus d'agrégation et du transfert d'éléments nutritifs dans des Technosols construits à partir de déchets. Université de Lorraine, Nancy.
- Rokia, S., Séré, G., Schwartz, C., Deeb, M., Fournier, F., Nehls, T., Damas, O., Vidal-Beaudet, L., 2014. Modelling agronomic properties of Technosols constructed with urban wastes. *Waste Manag.* in press.
- Rubel, F., Kotteck, M., 2010. Observed and projected climate shifts 1901–2100 depicted by world maps of the Köppen-Geiger climate classification. *Meteorol. Z.* 19, 135–141.
- Rumpel, C., 2004. Location and chemical composition of stabilized organic carbon in topsoil and subsoil horizons of two acid forest soils. *Soil Biol. Biochem.* 36, 177–190. doi:10.1016/j.soilbio.2003.09.005
- Rumpel, C., Kögel-Knabner, I., 2011. Deep soil organic matter—a key but poorly understood component of terrestrial C cycle. *Plant Soil* 338, 143–158. doi:10.1007/s11104-010-0391-5
- Rumpel, C., Kögel-Knabner, I., Bruhn, F., 2002. Vertical distribution, age, and chemical composition of organic carbon in two forest soils of different pedogenesis. *Org. Geochem.* 33, 1131–1142.
- Runge, E.C.A., 1973. Soil Development Sequences and Energy Models. *Soil Sci.* 115, 183–193.
- Saison, C., 2001. Dissipation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les sols à pollution multiple. Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.
- Saison, C., Perrin-Ganier, C., Schiavon, M., Morel, J.-L., 2004. Effect of cropping and tillage on the dissipation of PAH contamination in soil. *Environ. Pollut.* 130, 275–285. doi:10.1016/j.envpol.2003.10.011
- Salvatteci, R., Gutiérrez, D., Field, D., Sifeddine, A., Ortlieb, L., Bouloubassi, I., Boussafir, M., Boucher, H., Cetin, F., 2014. The response of the Peruvian Upwelling Ecosystem to centennial-scale global change during the last two millennia. *Clim. Past* 10, 715–731. doi:10.5194/cp-10-715-2014
- Schaap, M.G., Leij, F.J., van Genuchten, M.T., 2001. ROSETTA: a computer program for estimating soil hydraulic parameters with hierarchical pedotransfer functions. *J. Hydrol.* 251, 163–176.
- Scharpenseel, H.W., Schomaker, M., Ayoub, A., 1990. Soils on a warmer earth.
- Schmitt, A., Glaser, B., Borken, W., Matzner, E., 2008. Repeated freeze-thaw cycles changed organic matter quality in a temperate forest soil. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 171, 707–718. doi:10.1002/jpln.200700334
- Semple, K.T., Morriss, A.W.J., Paton, G.I., 2003. Bioavailability of hydrophobic organic contaminants in soils: fundamental concepts and techniques for analysis. *Eur. J. Soil Sci.* 54, 809–818.
- Séré, G., 2007. Fonctionnement et évolution pédogénétiques de Technosols issus d'un procédé de construction de sol. Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.

- Séré, G., Schwartz, C., Ouvrard, S., Renat, J.-C., Watteau, F., Villemin, G., Morel, J.L., 2010. Early pedogenic evolution of constructed Technosols. *J. Soils Sediments* 10, 1246–1254. doi:10.1007/s11368-010-0206-6
- Shelton, D.R., Sadeghi, A.M., Karns, J.S., Hapeman, C.J., 1995. Effect Of Wetting And Drying Of Soil On Sorption And Biodegradation Of Atrazine. *Weed Sci.* 43, 298 – 305.
- Simj, D.T.H.M., Rikken, M.G.J., Rorije, E., Traas, T.P., Mclachlan, M.S., Peijnenburg, W.J.G.M., 2007. Transport, Accumulation and Transformation Processes, in: *Risk Assessment of Chemicals*. C.J. van Leeuwen and T.G. Vermeire, Dordrecht, pp. 73–158.
- Šimůnek, J., Jarvis, N.J., Van Genuchten, M.T., Gärdenäs, A., 2003. Review and comparison of models for describing non-equilibrium and preferential flow and transport in the vadose zone. *J. Hydrol.* 272, 14–35.
- Šimůnek, J., Sejna, M., Saito, H., Sakai, M., van Genuchten, M.T., 2009. The HYDRUS-1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat and multiple solutes in variably-saturated medi.
- Singer, M.J., Southard, R.J., Warrington, D.N., Janitzky, P., 1992. Stability of Synthetic Sand-Clay Aggregates after Wetting and Drying Cycles. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56, 1843–1848. doi:10.2136/sssaj1992.03615995005600060032
- Smith, M.J., Flowers, T.H., Duncan, H.J., Alder, J., 2006. Effects of polycyclic aromatic hydrocarbons on germination and subsequent growth of grasses and legumes in freshly contaminated soil and soil with aged PAHs residues. *Environ. Pollut.* 141, 519–525. doi:10.1016/j.envpol.2005.08.061
- Soil Survey Staff, 1999. *Soil taxonomy: a basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys*, 2nd edn., US Department of Agriculture Soil Conservation Service, Washington. ed. US Department of Agriculture Soil Conservation Service, Washington.
- Song, Y., Wang, F., Yang, X., Liu, C., Kengara, F.O., Jin, X., Jiang, X., 2011. Chemical extraction to assess the bioavailability of chlorobenzenes in soil with different aging periods. *J. Soils Sediments* 11, 1345–1354.
- Sophocleous, M., 1979. Analysis of water and heat flow in unsaturated-saturated porous media. *Water Resour. Res.* 15, 1195–1206. doi:10.1029/WR015i005p01195
- Stenrød, M., Perceval, J., Benoit, P., Almvik, M., Bolli, R.I., Eklo, O.M., Sveistrup, T.E., Kværner, J., 2008. Cold climatic conditions: Effects on bioavailability and leaching of the mobile pesticide metribuzin in a silt loam soil in Norway. *Cold Reg. Sci. Technol.* 53, 4–15. doi:10.1016/j.coldregions.2007.06.007
- Thiele-Bruhn, S., Brümmer, G.W., 2005. Kinetics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Degradation in Long-term Polluted Soils during Bioremediation. *Plant Soil* 275, 31–42. doi:10.1007/s11104-004-0265-9
- Totsche, K.U., Jann, S., Kögel-Knabner, I., 2007. Single Event–Driven Export of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Suspended Matter from Coal Tar–Contaminated Soil. *Vadose Zone J.* 6, 233. doi:10.2136/vzj2006.0083

- Traina, S.J., Novak, J., Smeck, N.E., 1990. An Ultraviolet Absorbance Method of Estimating the Percent Aromatic Carbon Content of Humic Acids. *J. Environ. Qual.* 19, 151. doi:10.2134/jeq1990.00472425001900010023x
- US EPA, 1999. Use of monitored natural attenuation at superfund, RCRA corrective action, and underground storage tank sites.
- Usman, M., Faure, P., Ruby, C., Hanna, K., 2012a. Remediation of PAH-contaminated soils by magnetite catalyzed Fenton-like oxidation. *Appl. Catal. B Environ.* 117-118, 10–17. doi:10.1016/j.apcatb.2012.01.007
- Usman, M., Faure, P., Ruby, C., Hanna, K., 2012b. Application of magnetite-activated persulfate oxidation for the degradation of PAHs in contaminated soils. *Chemosphere* 87, 234–240. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.01.001
- Utomo, W.H., Dexter, A.R., 1982. Changes in soil aggregate water stability induced by wetting and drying cycles in non-saturated soil. *J. Soil Sci.* 33, 623–637.
- Uzarowicz, L., 2011. Technogenic Soils Developed on Mine Spoils Containing Iron Sulfides in Select Abandoned Industrial Sites: Environmental Hazards and Reclamation Possibilities. *Pol. J. Environ. Stud.* 20, 771–782.
- van Dam, J.C., Hendrickx, J.M.H., van Ommen, H.C., Bannink, M.H., van Genuchten, M.T., Dekker, L.W., 1990. Water and solute movement in a coarse-textured water-repellent field soil. *J. Hydrol.* 120, 359–379.
- van Genuchten, M.T., 1980. A Closed-form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44.
- Varallyay, G.Y., 1990. Chapitre 4 Influence of climatic change on soil moisture regime, texture, structure and erosion, in: *Soils on a Warmer Earth*. Scharpenseel et al.
- Villanneau, E., Perry-Giraud, C., Saby, N., Jolivet, C., Marot, F., Maton, D., Floch-Barneaud, A., Antoni, V., Arrouays, D., 2008. Détection de valeurs anormales d'éléments traces métalliques dans les sols à l'aide du Réseau de Mesure de la Qualité des Sols. *Etude Gest. Sols* 15, 183–200.
- Vogel, L.E., Makowski, D., Garnier, P., Vieublé-Gonod, L., Coquet, Y., Raynaud, X., Nunan, N., Chenu, C., Falconer, R., Pot, V., 2015. Modeling the effect of soil meso- and macropores topology on the biodegradation of a soluble carbon substrate. *Adv. Water Resour.* 83, 123–136. doi:10.1016/j.advwatres.2015.05.020
- von Lützw, M., Kögel-Knabner, I., 2009. Temperature sensitivity of soil organic matter decomposition—what do we know? *Biol. Fertil. Soils* 46, 1–15. doi:10.1007/s00374-009-0413-8
- Wagner, S., Cattle, S.R., Scholten, T., 2007. Soil-aggregate formation as influenced by clay content and organic-matter amendment. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 170, 173–180. doi:10.1002/jpln.200521732
- Waldron, K.J., Rutherford, J.C., Ford, D., Robinson, N.J., 2009. Metalloproteins and metal sensing. *Nature* 460, 823–830. doi:10.1038/nature08300

- Walker, T.S., 2003. Root Exudation and Rhizosphere Biology. *PLANT Physiol.* 132, 44–51. doi:10.1104/pp.102.019661
- Wang, E., Cruse, R.M., Chen, X., Daigh, A., 2012. Effects of moisture condition and freeze/thaw cycles on surface soil aggregate size distribution and stability. *Can J Soil Sci* 92, 529–536.
- Wehrer, M., Totsche, K.U., 2009. Difference in PAH release processes from tar-oil contaminated soil materials with similar contamination history. *Chem. Erde - Geochem.* 69, 109–124. doi:10.1016/j.chemer.2007.11.001
- Weishaar, J.L., Aiken, G.R., Bergamaschi, B.A., Fram, M.S., Fujii, R., Mopper, K., 2003. Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4702–4708. doi:10.1021/es030360x
- White, J.C., Kelsey, J.W., Hatzinger, P.B., Alexander, M., 1997. Factors affecting sequestration and bioavailability of phenanthrene in soils. *Environ. Toxicol. Chem.* 16, 2040–2045. doi:10.1002/etc.5620161008
- White, J.C., Quiñones-Rivera, A., Alexander, M., 1998. Effect of wetting and drying on the bioavailability of organic compounds sequestered in soil. *Environ. Toxicol. Chem.* 17, 2378–2382.
- Wick, A.F., Haus, N.W., Sukkariyah, B.F., Haering, K.C., Daniels, W.L., 2011. Remediation of PAH-Contaminated Soils and Sediments: A Literature Review, Environmental Soil Science, Wetland Restoration and Mined Land Reclamation.
- Wieczorek, J., Sienkiewicz, S., Pietrzak, M., Wieczorek, Z., 2015. Uptake and phytotoxicity of anthracene and benzo[k]fluoranthene applied to the leaves of celery plants (*Apium graveolens* var. *secalinum* L.). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 115, 19–25. doi:10.1016/j.ecoenv.2015.01.032
- Wipfler, E.L., Van Der Zee, S., 2001. A set of constitutive relationships accounting for residual NAPL in the unsaturated zone. *J. Contam. Hydrol.* 50, 53–77.
- World Health Organization, 2000. Methods of assessing risk to health from exposure to hazards released from waste landfills. Presented at the WHO Regional Office for Europe, Lots, Poland.
- World Meteorological Organization, 2005. Climate and land degradation. WMO, Geneva, Switzerland.
- Xia, W., He, Y., Xu, F.Z., Xu, J., 2013. Dynamics of Dissolved Organic Carbon in Rhizosphere of Different Rice (*Oryza sativa* L.) Cultivars Induced by PAHs Stress, in: Xu, J., Wu, J., He, Y. (Eds.), *Functions of Natural Organic Matter in Changing Environment*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 701–704.
- Xing, B., Pignatello, J.J., 1997. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly (vinyl chloride) and soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 31, 792–799.
- Yergeau, E., Kowalchuk, G.A., 2008. Responses of Antarctic soil microbial communities and associated functions to temperature and freeze-thaw cycle frequency. *Environ. Microbiol.* 10, 2223–2235. doi:10.1111/j.1462-2920.2008.01644.x

- Yin, X., Liang, X., Xu, G., Zhan, X., 2014. Effect of phenanthrene uptake on membrane potential in roots of soybean, wheat and carrot. *Environ. Exp. Bot.* 99, 53–58. doi:10.1016/j.envexpbot.2013.11.001
- Yu, X., Zou, Y., Jiang, M., Lu, X., Wang, G., 2011. Response of soil constituents to freeze–thaw cycles in wetland soil solution. *Soil Biol. Biochem.* 43, 1308–1320.
- Zammit, C., Chêne, F., Rambourg, D., Legendre, D., Kluijver, C., Berthier, H., Gallas, J.C., Vinauger, P., 2011. Validation et diffusion de la donnée géologique (Rapport final No. BRGM/RP - 59999 - FR). BRGM.
- Zhao, Q., Li, P., Stagnitti, F., Ye, J., Dong, D., Zhang, Y., Li, P., 2009. Effects of aging and freeze-thawing on extractability of pyrene in soil. *Chemosphere* 76, 447–452. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.03.068
- Zhao, Q., Xing, B., Tai, P., Li, H., Song, L., Zhang, L., Li, P., 2013a. Effect of freeze–thawing cycles on soil aging behavior of individually spiked phenanthrene and pyrene at different concentrations. *Sci. Total Environ.* 444, 311–319. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.11.062
- Zhao, Q., Xing, B., Tai, P., Yang, K., Li, H., Zhang, L., Lin, G., Li, P., 2013b. Effect of freeze–thawing cycles on aging behavior of phenanthrene, pyrene and their mixture in soil. *Sci. Total Environ.* 452–453, 246–252. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.02.084
- Zhu, Y., Zhang, S., Huang, H., Wen, B., 2009. Effects of maize root exudates and organic acids on the desorption of phenanthrene from soils. *J. Environ. Sci.* 21, 920–926.
- 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.

Annexes

1 Annexes du Chapitre II

1.1 Caractéristiques du profil du Technosol de l'Union



Figure XI-1 : Photographie aérienne du site de la friche industrielle de l'Union (Tourcoing, Nord) et localisation des anciennes industries et du site d'échantillonnage

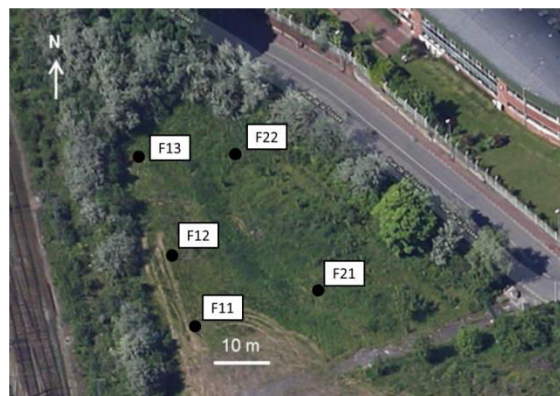


Figure XI-2 : Photographie aérienne du site d'échantillonnage et localisation de la fosse pédologique F13 (dont sont issues les terres Rs et Rp et des quatre autres fosses pédologiques (Coussy et al., 2013)

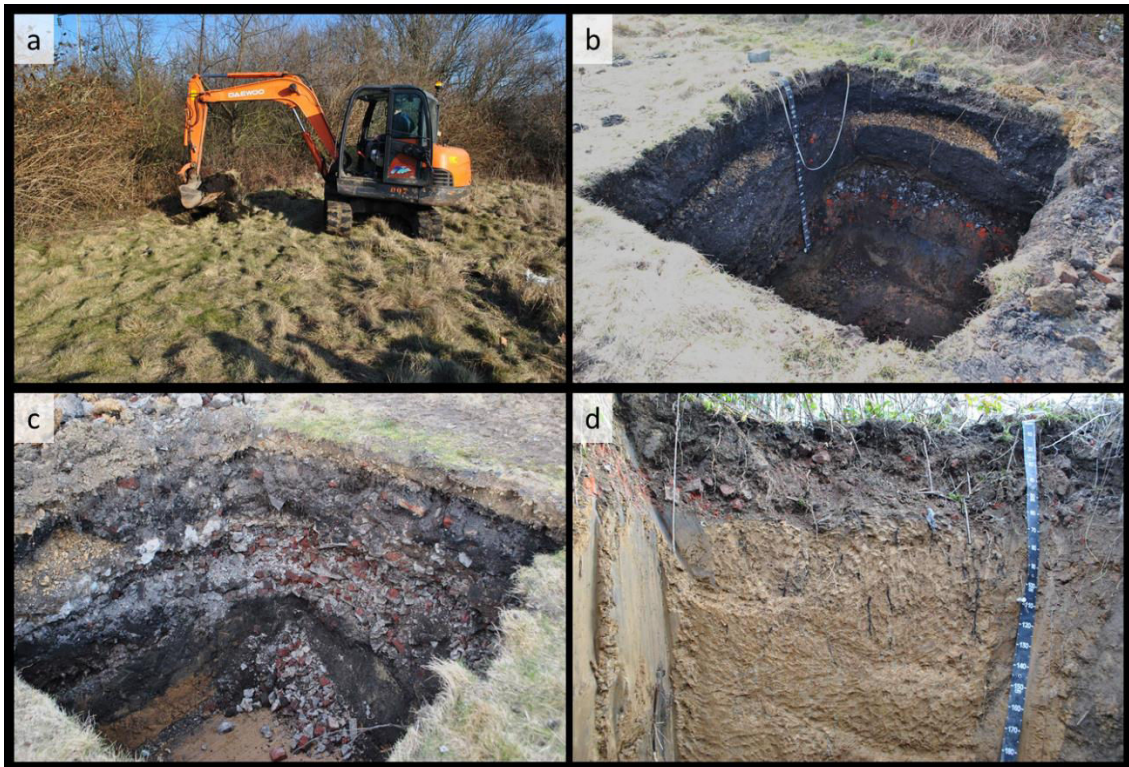


Figure XI-3 : Photographie de la phase de creusage des différentes fosses du site de l'Union : excavation à la mini pelle (a), fosse F12 (b), fosse F11 (c) et fosse F22 (d) (photographie : Dagois)

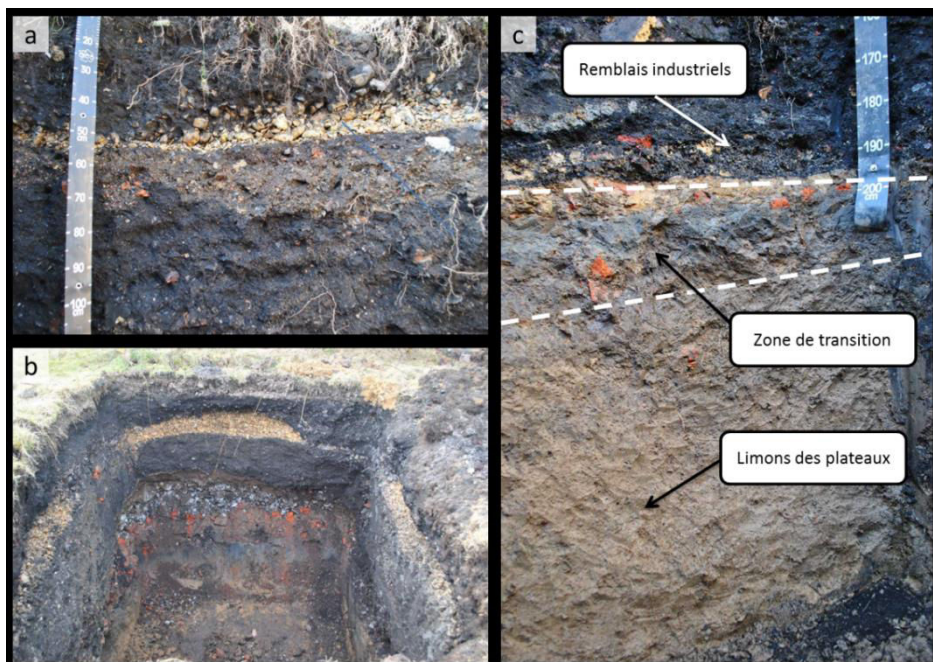


Figure XI-4 : Photographies du profil du Technosol de l'Union, zoom sur la section 10 à 100 cm (a), profil de sol complet (b), et mur du profil de sol avec transition avec le substratum (c) (photographie : Dagois)

1.2 Caractéristiques du dispositif des bacs lysimétriques

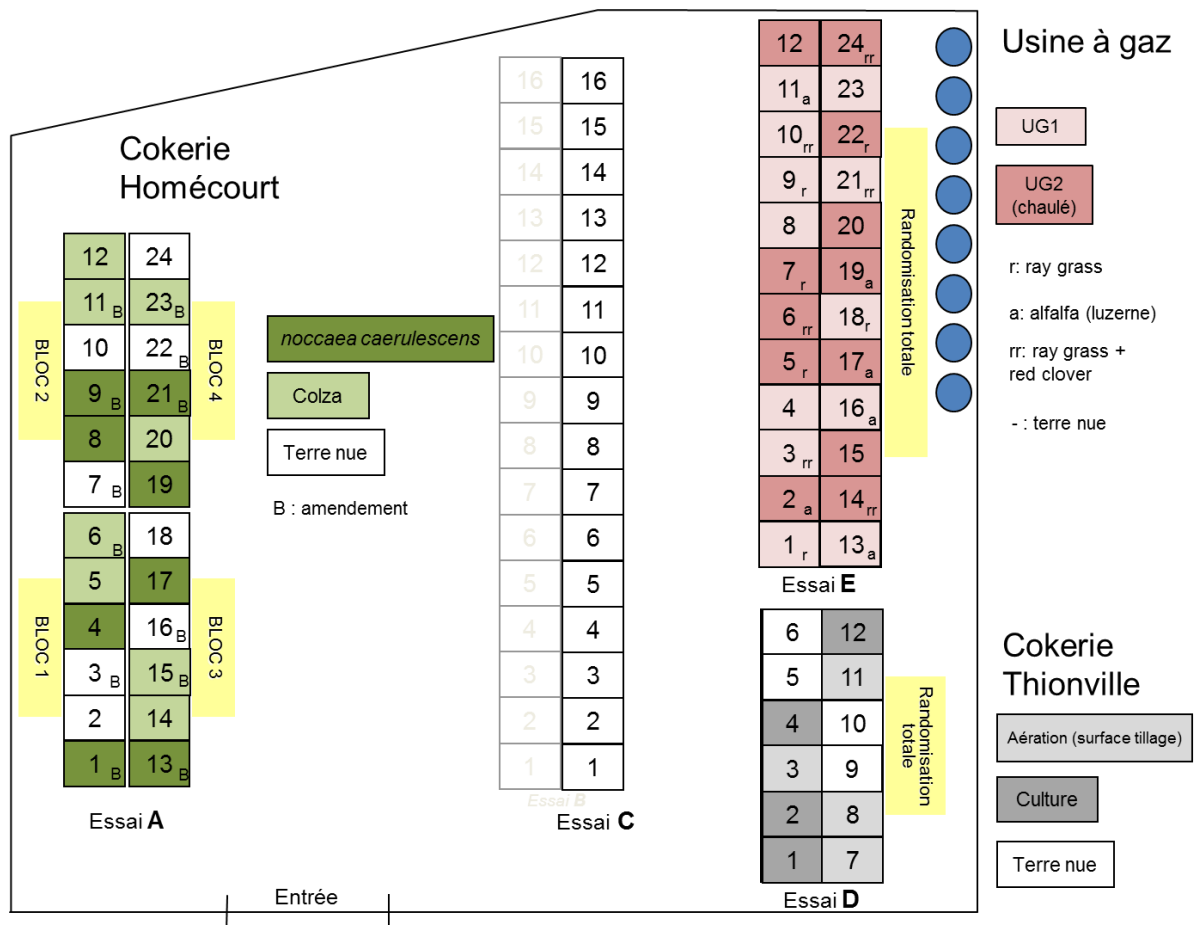


Figure XI-5 : Plan schématique du dispositif et emplacement des différents bacs contenant les différentes modalités de terres contaminées en atténuation naturelle

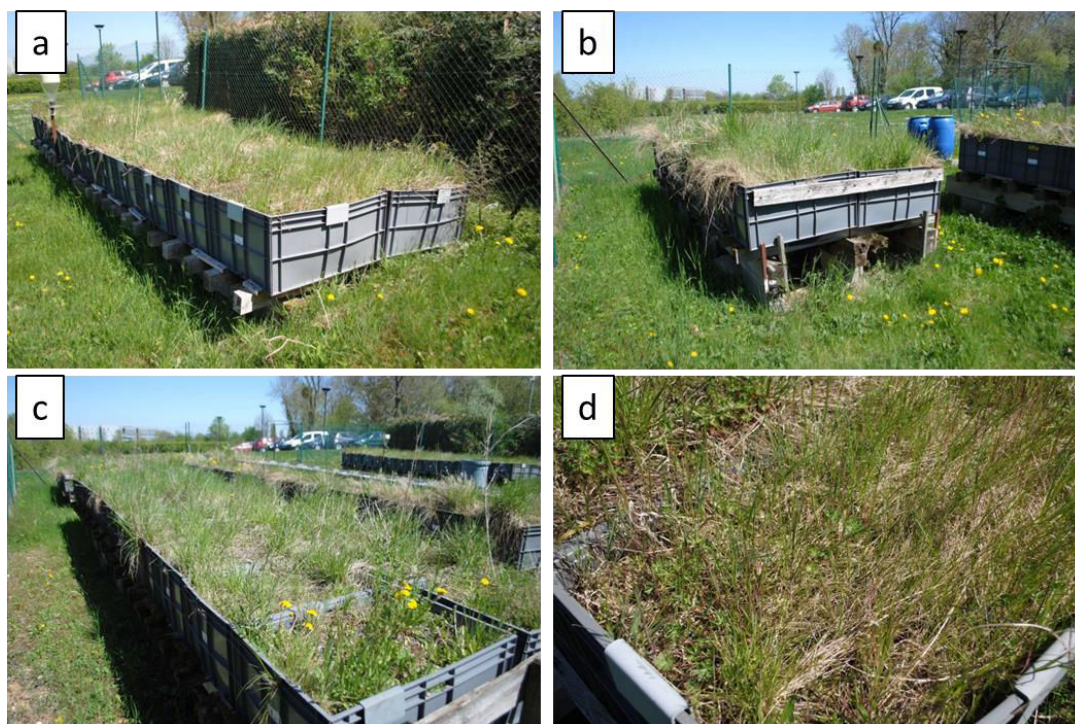


Figure XI-6 : Photographies du dispositif des bacs lysimétriques contenant les terres de cokeries d’Homécourt (a) et de Thionville (b) et les terres d’usine à gaz (c) et photographies de la surface du bac n°1 contenant la terre d’Homécourt (d)

1.3 Spectroscopie de fluorescence 3D

1.3.1 Principe physique de la fluorescence

Les composés organiques dissous ont la capacité d’absorber un photon afin de transférer ses électrons d’un état fondamental à un niveau d’énergie supérieur (excité). Le retour à l’état fondamental de cet électron s’accompagne généralement d’une émission de fluorescence. Par perte d’énergie due à des processus vibrationnels notamment, l’énergie réémise lors de la fluorescence est cependant plus faible que l’énergie absorbée.

1.3.2 Méthode de mesure

Ces processus de fluorescence ont permis de développer des méthodes d’analyse et de quantification s’appuyant sur les émissions de fluorescence des composés organiques. La spectrophotométrie de fluorescence 3D est une technique permettant de mesurer l’intensité lumineuse selon la longueur d’onde du rayonnement émis par un composés après que celui-ci ait été excité selon une longueur d’onde d’excitation fixe. Lorsque cette opération est effectuée sur des solutions contenant quelques composés isolés, les pics de fluorescence caractéristiques permettent de détecter ce composé *a posteriori*. Néanmoins, la présence de plusieurs composés tend à modifier la localisation des pics caractéristiques et une détermination fine des individus d’une solution complexe s’avère difficile.

Afin de contrer ces problématiques, des méthodes de spectrophotométrie de fluorescence 3D mettent en jeu la variation de la longueur d'onde d'émission, d'excitation et la fluorescence associée. Pour cela, la conception de matrice d'émission-excitation (MEE) permet d'observer les variations de fluorescence selon les valeurs de longueur d'onde d'émission et d'excitation.

Cette méthode a été particulièrement développée dans les contextes de caractérisation des matières organiques dissoutes, car les composés organiques tels que les aromatiques, acides carboxyliques, carbonyles, alcools fluorescent (Huguet et al., 2009; Murphy et al., 2008). La fluorescence 3D a donc permis de déterminer de manière convaincante, la présence de matières organiques aromatiques humifères ainsi que leur origine ainsi que la fraction de matière organique microbienne et algale. Dans le cas des matières organiques d'origine anthropique en revanche, peu d'informations sont disponibles. Des travaux récents révèlent néanmoins qu'il est possible de mettre en évidence la présence de composés aromatiques d'origine anthropique (*e.g.* CAP) dans des eaux issues de sites d'anciennes cokeries (Hanser et al., 2014).

1.3.3 Protocole

A partir des solutions d'extractions au CaCl_2 , un ajustement de l'absorbance à 0,1 pour une longueur d'onde d'excitation (λ_{ex}) de 250 nm a été réalisé (normalisation). Les extraits aqueux sont déposés dans des cuves en quartz de 1,0 cm de côté. La fluorescence est mesurée entre des longueurs d'onde d'émission (λ_{em}) de 250 à 600 nm pour des longueurs d'onde d'excitation variant de 229 à 500 nm (pour un pas de 3nm) (Figure XI-7). L'ensemble des spectres permet de constituer la MEE (Figure XI-8) à l'aide du logiciel de traitement de données MATLAB.

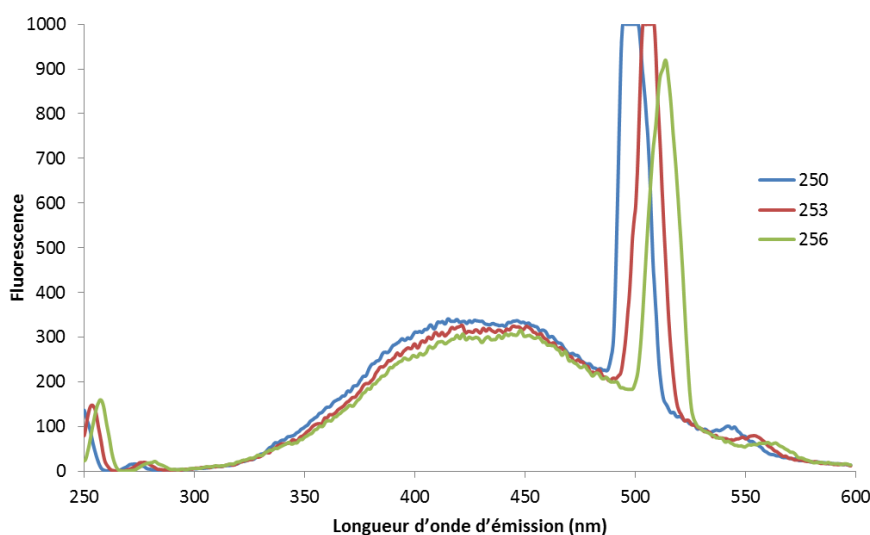


Figure XI-7 : Variation de la fluorescence de trois scans successifs à longueur d'onde d'excitation : 250; 253 et 256 nm en fonction de la longueur d'onde d'émission

1.3.4 Indicateur du statut de la matière organique

De manière générale, plus les composés ont des poids moléculaires élevés, plus leur pic de fluorescence tend vers des valeurs de λ_{em} (émission) et de λ_{ex} (excitation) élevées. A partir des spectres obtenus, plusieurs indicateurs sont utilisés afin déterminer les évolutions du statut de la matière organique (Figure XI-8) :

- **Maximum de fluorescence** (et positionnement sur les axes λ_{em} et λ_{ex}) sur un transect défini entre les points de coordonnées (λ_{em} 350 nm ; λ_{ex} 250nm et λ_{em} 550 nm ; λ_{ex} 450 nm). Position (λ_{em}) du pic nommé T.
- **Ratio T2** : ratio entre la fluorescence mesurée aux points de coordonnées (λ_{em} = 450 nm ; λ_{ex} = 300 nm et λ_{em} = 410 nm ; λ_{ex} = 300 nm).
- **Coordonnées du maximum de fluorescence** sur dans la zone des maximum de fluorescence (λ_{em} comprises entre 350 et 500nm et λ_{ex} entre 250 et 300nm) dans les longueurs d'onde d'excitations faibles (Figure XI-8). Position (en λ_{em}) nommée P.
- **Indice de fluorescence (IF)** : défini par le ratio entre la fluorescence à λ_{em} 450 nm et à λ_{em} 500 nm pour une λ_{ex} fixée à 370 nm. Cet indice permet de distinguer la matière organique dissoute d'origine terrestre (composés aromatiques issus de végétaux) et la matière organique issue d'activité microbologique (McKnight et al., 2001). A l'origine cet indicateur a été défini pour déterminer les origines des acides fulviques dans les sols mais a été étendue à la matière organique dissoute (Birdwell and Engel, 2010). Les acides fulviques originaires des plantes supérieures sont plus riches en composés aromatiques (25-30% du carbone total) (Malcolm, 1990) que les acides fulviques dérivés d'activités microbologiques (12-17%). De manière générale, il varie de 1,4 (pour une matière organique d'origine terrestre) jusqu'à 1,9 (pour une matière organique dérivée d'activité microbologique). Dans le cas d'étude, la matière organique semble principalement composée de molécules récalcitrantes, stables et également riches en composés aromatiques. La comparaison avec des systèmes naturels pouvant s'avérer difficile, la variation de cet indicateur permettra néanmoins de discuter de l'apport de l'activité microbienne sur le stock de COD au cours des expérimentations de vieillissement.
- **Indice biologique/autochtone (IB)** : indice calculé par le ratio des fluorescences mesurées entre les points (λ_{em} = 380 et 430 nm pour une λ_{ex} fixée à 310 nm) (Figure XI-8). De la même façon que pour l'indice de fluorescence (IF), celui-ci met en évidence le partitionnement entre une matière organique d'origine terrestre et microbologique (Huguet et al., 2009). Dans le cas des matières organiques d'origine anthropique, il sera testé afin d'évaluer les effets du vieillissement sur les MOD.
- **Indice d'humification (IH)** : cet indicateur permet de mettre en évidence l'évolution des matières organiques des sols et plus précisément leur taux d'humification (Zsolnay et al., 1999). Cet indicateur est calculé par le ratio de deux régions intégrées de la MEE (somme de λ_{em} 435-480nm divisé par la somme de λ_{em} 300-345nm) à une λ_{ex} 254nm. Cet indicateur est

faible (< 5) pour les matières organiques fraîches dérivées de biomasses végétales et augmente avec le degré d'humification (> 10) (Birdwell and Engel, 2010).

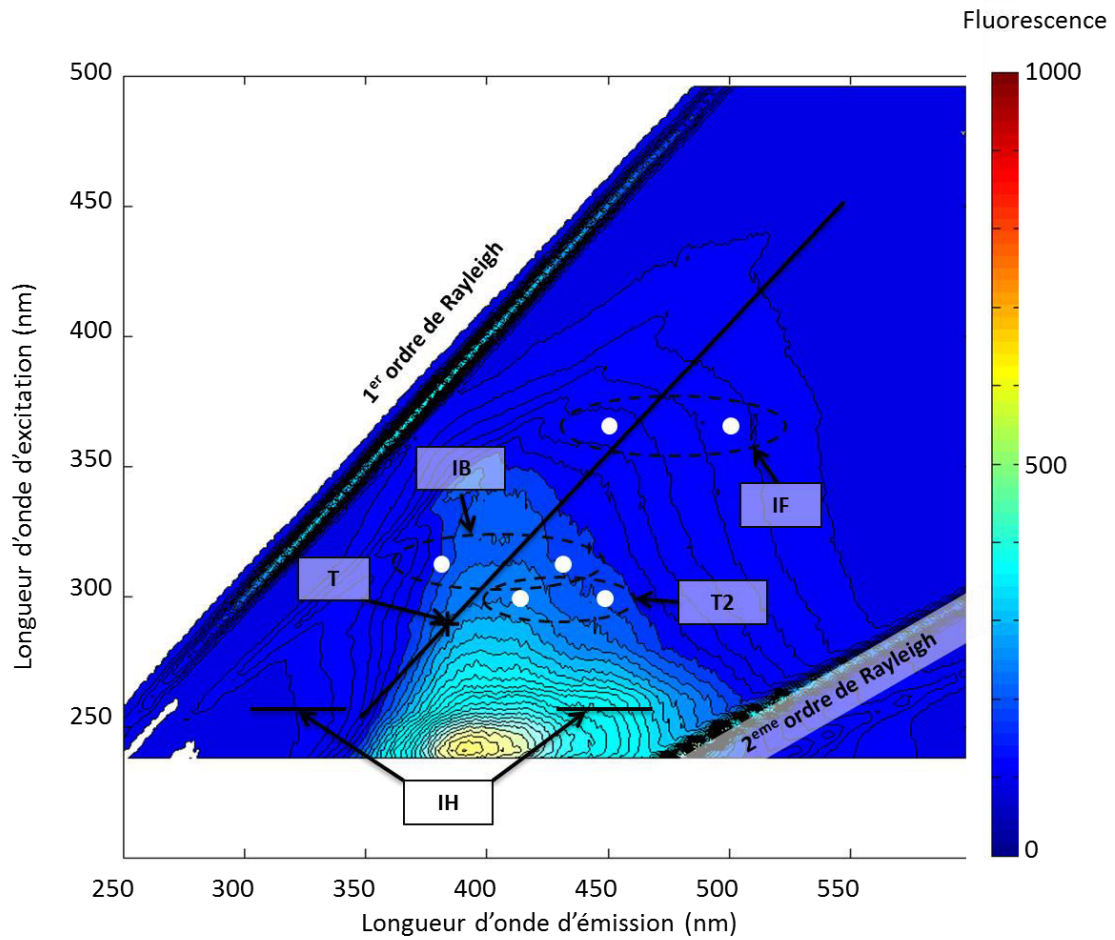


Figure XI-8 : Spectre de fluorescence d'un extrait aqueux d'une terre de cokerie et localisation des indicateurs du statut de la matière organique (localisation des indices de fluorescence (IF), biologique (IB) et d'humification (IH), du transect T et de l'indice T2

2 Annexes du Chapitre III

2.1 Anomalies de températures et de précipitations observées par le GIEC (IPCC Core Writing Team, 2015)

Tableau XI-1 : Valeurs d'anomalies des températures et des précipitations mensuelles moyennées sur la période simulée de 2080 à 2099

Mois	Tropical (Darwin - Aw)		Aride (Denver - BSk)		Tempéré (Marseille - Csa)		Tempéré (Nancy - Cfb1)		Tempéré (Nantes - Cfb2)		Continental (Helsinki - Dfb)	
	T(°C)	P(mm)	T(°C)	P(mm)	T(°C)	P(mm)	T(°C)	P(mm)	T(°C)	P(mm)	T(°C)	P(mm)
Janv	2,69	-3,36	4,65	0,32	2,79	-0,20	3,62	0,90	2,93	0,55	5,40	0,34
Fév	2,59	-1,90	5,10	0,30	3,17	-0,30	4,60	0,79	3,84	0,96	5,23	-0,01
Mars	2,95	-0,62	4,04	-0,06	2,64	-0,60	3,63	1,23	3,15	0,61	4,78	0,13
Avr	3,25	-0,51	4,62	-0,29	2,23	-0,67	2,84	0,20	2,74	-0,40	4,01	-0,10
Mai	3,00	0,56	5,80	-0,99	2,41	-0,52	3,69	-0,46	3,63	-1,68	3,97	0,19
Juin	3,23	0,14	7,47	-0,58	3,10	-0,43	4,27	-1,12	4,68	-1,46	5,71	0,45
Juil	3,14	-0,19	6,89	0,73	3,59	-0,17	5,22	-1,27	6,99	-1,42	7,72	-0,07
Août	3,03	0,01	6,49	0,16	4,54	-0,36	7,74	-2,01	8,96	-1,46	8,39	-0,10
Sept	2,96	0,12	6,53	0,84	4,13	-0,80	6,43	-0,90	6,99	-0,57	8,51	0,00
Oct	2,75	-0,02	5,84	-0,01	3,61	-0,65	4,26	-0,45	4,79	-0,64	6,30	0,00
Nov	2,73	-0,88	3,86	0,25	3,26	-0,59	3,61	0,87	3,55	0,56	5,36	0,73
Déc	2,82	-0,75	4,15	0,15	2,69	0,28	3,70	0,42	2,71	0,13	5,10	0,67

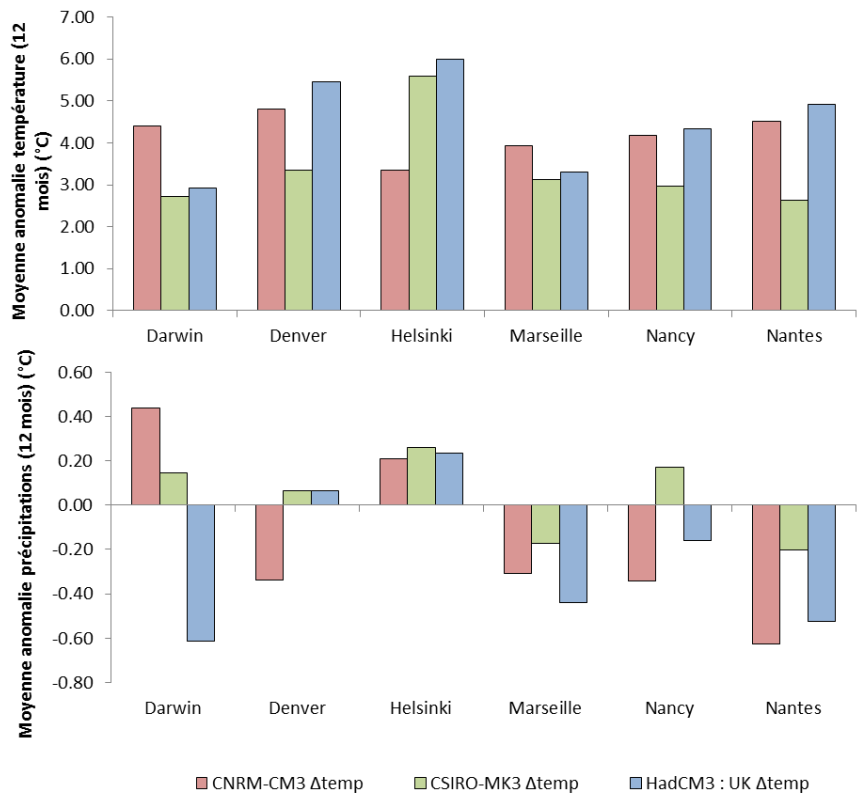


Figure XI-9 : Moyennes des anomalies de température en °C (sur 12 mois) et des précipitations en mm (sur 12 mois) proposés par trois modèles de changements climatiques pour les six conditions climatiques (IPCC Core Writing Team, 2015)

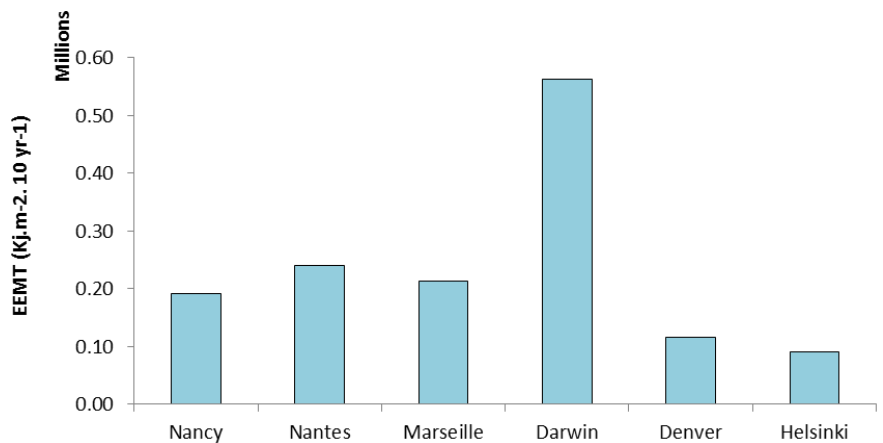


Figure XI-10 : Energies Effectives de Transfert de Masse (EEMT - en KJ m⁻² 10ans⁻¹ - Rasmussen et al., 2005; Rasmussen and Tabor, 2007; Runge, 1973) calculées à partir des relevés climatiques actuels des six climats mondiaux

2.2 Comparaison des relevés atmosphériques et des données simulées

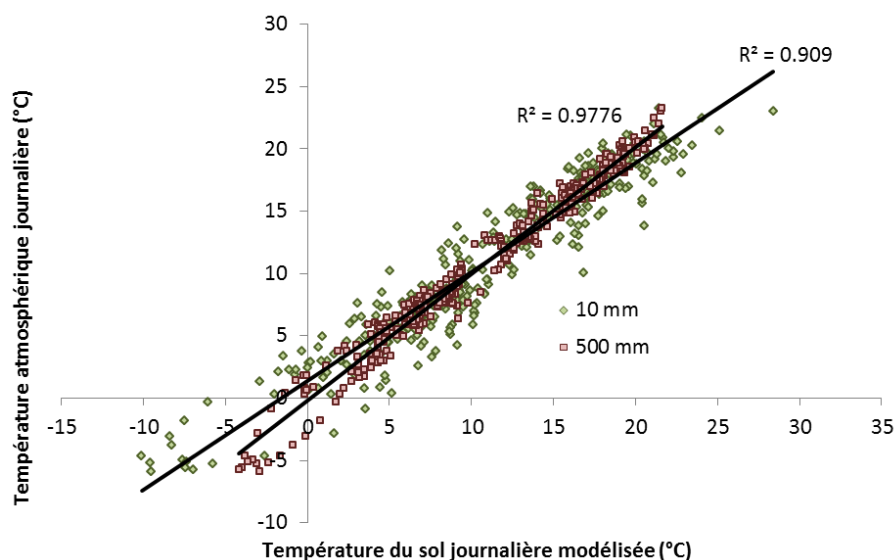


Figure XI-11 : Evolution entre les températures journalières simulées à 10 et 500 mm dans la terre Ck2 en 2012 et sous climat tempéré (Nancy – Cfb1) en fonction des températures journalières (°C)

2.3 Variations des modalités climatiques des sols

Tableau XI-2 : Evolution de la fréquence de cycles gel/dégel (GD), humectation/dessiccation (HD) et du nombre jours à haute température dans le sol Ck1 selon les données climatiques observées à partir des anomalies climatiques actuelles et prédites en 2020, 2050 et 2090

Climats	Modalité	Actuel		2020		2050		2090	
		10mm	500mm	10mm	500mm	10mm	500mm	10mm	500mm
Aw	G/D	0	0	0	0	0	0	0	0
	H/D	11	5	9	4	9	5	6	3
	T°C>28	1582	1739	2072	2170	2774	2781	3118	3141
BSk	G/D	139	29	na	na	104	15	na	na
	H/D	5	0	na	na	1	0	na	na
	T°C>28	16	0	na	na	249	112	na	na
Csa	G/D	5	0	4	0	3	0	0	0
	H/D	3	0	7	2	6	2	7	2
	T°C>28	59	19	188	63	579	504	1009	992
Cfb1	G/D	72	14	62	13	35	2	17	0
	H/D	7	4	8	5	9	5	9	5
	T°C>28	4	0	11	0	64	10	267	99
Cfb2	G/D	23	0	20	0	13	0	0	0
	H/D	11	7	10	7	9	7	8	7
	T°C>28	4	0	14	0	62	4	221	66
Dfb	G/D	107	20	119	17	na	na	98	20
	H/D	4	3	5	5	na	na	9	6
	T°C>28	0	0	0	0	na	na	55	4

3 Annexes du Chapitre IV

3.1 Protocole de mesure des teneurs en HAP totaux des terres des bacs lysimétriques

Le protocole de quantification des teneurs totales des 16 HAP des terres des bacs lysimétriques est différent du protocole défini en Chapitre II afin de correspondre aux méthodes utilisées au début de la mise en place du dispositif (Barnier, 2009; Ouvrard et al., 2013).

3.1.1 Extraction des HAP totaux

L'extraction des HAP des terres contaminées est effectuée à l'aide d'un extracteur ASE (Accelerated Solvent Extraction) (ASE 350, Dionex®). Les cellules ASE sont remplies de la manière suivante : 1 filtre en fibre de verre de 27mm, un filtre en fibre de verre de 21 mm, 1 g de sulfate de sodium (Na_2SO_4) (permettant de piéger l'eau résiduelle), 1 g de Florisil® (permettant de capter les macromolécules indésirables) et 1 g d'échantillon de sol sec et broyé à 500 μm . Le tout est recouvert d'un dernier filtre de 21 mm en fibre de verre et la cellule est fermée à l'extrémité supérieure.

La méthode d'extraction se fait avec un mélange acétone/dichlorométhane (50/50 v/v) à une température de 100 °C, à 138 bar et pendant 5 min. Les cellules sont tout d'abord rincées une fois (en l'absence de terre dans la cellule) par cette méthode pour rincer toute pollution résiduelle.

Les extraits organiques sont ensuite légèrement évaporés sous flux d'azote à l'aide d'un Caliper Lifesciences Turbovap® LV puis réunis dans un volume final de 10 ml d'acétonitrile. La solution est ensuite transférée dans un flacon de 22ml en verre et muni de bouchons en PTFE (polytétrafluoroéthylène).

3.1.2 Dosage des HAP totaux

Les teneurs des 16 HAP sont obtenues à l'aide d'une ligne **HPLC (High Pressure Liquid Chromatography)** équipée d'une photodiode de détection (Varian). La séparation est effectuée sur une colonne Pursuit 3PAH (Varian) suivant un gradient eau/acétonitrile (Cébron et al., 2013).

3.2 Teneurs en HAP de l'ensemble des terres des bacs lysimétriques

Tableau XI-3 : Teneurs totales des 16 HAP ($\mu\text{g g}^{-1}$) de la terre de cokerie d'Homécourt des bacs lysimétriques A13 à A24 (prélèvement : juillet 2013)

Composés	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12
Naphtalène	5.9	5.3	5.6	5.9	6.1	6.0	5.5	7.3	6.5	6.3	4.6	5.8
Acénaphylène	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Acénaphène	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fluorène	4.6	3.9	4.0	4.0	4.9	4.1	4.9	3.8	6.4	4.0	3.5	3.6
Phénanthrène	28.1	24.3	26.2	24.8	24.3	22.4	28.4	23.4	37.2	23.5	24.9	23.1
Anthracène	12.7	11.4	12.1	10.8	9.8	8.6	10.5	9.3	13.9	8.9	8.5	8.7
Fluoranthène	59.9	57.2	61.3	52.8	51.8	47.8	59.8	51.4	59.2	46.7	49.7	48.6
Pyrène	0.0	45.3	52.9	41.0	42.1	35.0	44.3	45.9	44.7	35.5	38.9	35.0
Benzo[a]anthracène	30.5	29.0	31.5	27.6	26.4	22.8	30.6	26.3	26.4	24.6	26.0	25.1
Chrysène	27.6	25.8	28.3	24.4	23.7	22.1	27.3	23.5	23.8	22.3	23.2	22.5
Benzo[b]fluoranthène	34.7	36.6	38.2	33.9	33.0	34.8	37.5	35.5	32.7	31.9	34.3	31.6
Benzo[k]fluoranthène	13.9	14.2	14.8	14.4	12.2	17.7	17.2	15.0	14.4	14.5	18.9	13.5
Benzo[a]pyrène	31.7	34.1	36.8	29.8	29.1	33.1	34.4	29.2	30.9	29.7	27.3	28.5
Dibenzo[ah]anthracène	21.4	19.9	20.9	20.1	24.1	56.4	27.9	22.4	23.4	25.4	23.2	18.5
Benzo[ghi]pérylène	19.3	14.1	14.5	17.6	18.2	32.0	20.2	17.4	16.7	16.2	17.2	16.5
Indeno[1,2,3-cd]pyrène	29.8	27.9	29.6	25.0	28.0	38.0	32.0	26.4	26.5	24.1	25.9	25.0
Somme 16 HAP	319.9	349.1	376.6	331.9	333.5	380.9	380.4	336.8	362.8	313.5	326.0	305.9

Tableau XI-4 : Teneurs totales des 16 HAP ($\mu\text{g g}^{-1}$) de la terre de cokerie d'Homécourt des bacs lysimétriques A13 à A24 (prélèvement : juillet 2013)

Composés	A13	A14	A15	A16	A17	A18	A19	A20	A21	A22	A23	A24
Naphtalène	5.1	5.7	5.5	4.2	6.3	8.0	1.3	6.4	5.1	5.4	5.4	0.9
Acénaphylène	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Acénaphène	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fluorène	1.7	5.8	4.2	3.9	3.6	3.8	2.9	4.4	4.6	4.2	3.9	3.0
Phénanthrène	11.2	30.1	26.6	26.9	22.2	20.6	20.1	28.3	27.2	24.1	26.5	24.8
Anthracène	4.2	14.0	10.6	12.3	10.2	8.2	8.7	11.3	12.0	9.9	9.1	8.0
Fluoranthène	20.6	64.9	58.2	59.1	52.5	44.9	44.6	60.1	60.5	49.4	46.9	71.8
Pyrène	13.8	51.6	45.7	52.1	48.3	50.5	34.0	47.3	45.4	36.2	34.9	35.4
Benzo[a]anthracène	9.2	34.0	28.8	29.3	25.9	23.4	21.3	33.1	29.3	24.9	22.6	24.1
Chrysène	9.5	30.3	25.7	27.8	22.6	21.0	21.9	30.2	27.1	22.4	20.5	21.1
Benzo[b]fluoranthène	18.1	38.2	36.6	37.1	32.3	32.6	29.8	41.0	37.5	30.8	29.0	33.7
Benzo[k]fluoranthène	12.4	16.4	16.5	17.1	14.1	13.2	14.3	19.8	15.2	15.5	12.7	18.1
Benzo[a]pyrène	11.5	34.7	33.1	34.5	28.0	25.7	26.3	36.4	35.3	27.7	24.7	27.4
Dibenzo[ah]anthracène	8.1	22.8	25.9	29.8	19.5	21.1	21.1	31.7	21.8	25.3	20.6	20.9
Benzo[ghi]pérylène	7.6	20.6	17.2	20.0	17.4	16.3	15.4	20.4	18.8	17.1	14.3	17.0
Indeno[1,2,3-cd]pyrène	10.5	32.9	25.9	30.2	25.3	23.3	25.6	29.9	28.4	24.7	23.3	24.7
Somme 16 HAP	143.6	401.8	360.5	384.4	328.2	312.7	287.2	400.4	368.2	317.6	294.5	330.8

Tableau XI-5 : Teneurs totales des 16 HAP ($\mu\text{g g}^{-1}$) de la terre de cokerie de Thionville des bacs lysimétriques D1 à D12 (prélèvement : juillet 2013)

Composés	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10	D11	D12
Naphtalène	11.0	11.7	13.0	11.9	13.3	10.0	4.6	8.8	12.7	13.7	11.9	16.9
Acénaphylène	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Acénaphène	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fluorène	32.7	20.4	15.8	15.4	22.2	13.1	12.2	16.0	21.4	26.4	20.4	29.2
Phénanthrène	131.8	98.0	86.9	87.7	114.0	72.5	77.4	90.1	113.8	108.9	95.4	143.7
Anthracène	78.4	58.0	53.1	50.3	68.3	46.0	46.7	47.9	64.9	68.1	57.5	80.7
Fluoranthène	348.5	252.0	256.4	267.4	295.2	217.7	200.3	257.8	283.1	313.3	243.9	345.6
Pyrène	266.4	202.6	169.7	220.5	241.4	133.5	149.0	230.9	220.1	264.8	194.8	268.2
Benzo[a]anthracène	168.1	126.9	127.3	126.7	148.6	109.3	87.9	131.4	146.9	127.9	141.1	168.0
Chrysène	140.6	110.7	117.6	112.5	134.3	98.2	95.3	115.9	132.6	128.7	118.5	151.7
Benzo[b]fluoranthène	149.0	137.0	150.6	132.8	140.7	116.4	118.0	128.7	151.6	151.2	106.5	162.8
Benzo[k]fluoranthène	66.0	50.8	80.0	48.0	59.2	57.4	65.6	54.3	95.0	67.8	33.1	81.9
Benzo[a]pyrène	164.7	134.5	149.6	129.0	137.2	106.4	115.5	122.6	138.9	149.3	106.4	152.9
Dibenzo[ah]anthracène	95.0	71.0	137.1	70.9	111.3	57.6	105.8	70.8	143.0	84.9	99.8	84.6
Benzo[ghi]pérylène	80.7	67.8	104.8	65.8	86.1	55.2	85.9	67.3	96.8	77.8	70.5	75.5
Indeno[1,2,3-cd]pyrène	119.8	98.3	112.5	110.7	101.8	75.1	84.2	97.3	93.1	113.5	83.0	111.0
Somme 16 HAP	1852.8	1439.7	1574.2	1449.5	1673.6	1168.5	1248.6	1439.8	1714.0	1696.3	1382.8	1872.8

Tableau XI-6 : Teneurs totales des 16 HAP ($\mu\text{g g}^{-1}$) de la terre d'usine à gaz des bacs lysimétriques E1 à E12 (prélèvement : juillet 2013)

Composés	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12
Naphtalène	4.7	9.8	5.5	2.8	7.2	5.4	8.9	5.4	4.7	5.6	7.3	7.6
Acénaphylène	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Acénaphène	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fluorène	2.3	4.6	2.9	2.6	4.1	0.0	0.0	2.9	2.7	3.5	8.2	2.2
Phénanthrène	17.2	18.8	22.9	24.0	19.2	13.7	16.3	23.0	21.7	28.3	61.4	10.6
Anthracène	11.3	13.4	14.2	14.9	13.0	12.3	12.8	15.4	13.6	18.5	27.0	8.0
Fluoranthène	78.0	63.6	81.0	90.3	74.3	54.5	62.3	95.8	82.6	107.5	124.1	45.3
Pyrène	62.7	67.3	62.3	70.1	83.8	68.7	76.6	84.8	75.0	98.4	107.1	50.9
Benzo[a]anthracène	41.3	35.0	47.1	45.7	43.2	34.2	33.6	51.6	42.1	55.5	52.5	26.0
Chrysène	39.3	46.0	44.9	44.6	47.9	46.7	45.1	50.7	40.1	53.2	49.9	35.6
Benzo[b]fluoranthène	60.6	74.6	58.4	64.7	57.0	78.3	77.1	80.6	54.0	82.6	59.3	64.3
Benzo[k]fluoranthène	37.8	62.3	36.4	35.7	0.0	0.0	0.0	18.2	31.0	26.0	32.7	14.3
Benzo[a]pyrène	65.3	79.5	69.4	70.4	75.9	74.1	69.8	56.2	63.0	76.8	69.8	36.0
Dibenzo[ah]anthracène	64.9	67.5	66.5	63.6	81.0	61.5	51.9	55.3	40.6	50.4	49.3	45.7
Benzo[ghi]pérylène	34.1	44.7	37.0	38.2	52.1	30.2	43.8	46.0	34.6	45.2	37.9	38.3
Indeno[1,2,3-cd]pyrène	53.2	61.2	61.7	60.1	60.1	63.2	64.4	67.2	54.8	69.7	61.3	56.1
Somme 16 HAP	572.5	648.2	610.1	627.7	618.7	542.6	562.6	653.0	560.5	721.1	747.8	440.9

Tableau XI-7 : Teneurs totales des 16 HAP ($\mu\text{g g}^{-1}$) de la terre d'usine à gaz des bacs lysimétriques E13 à E24 (prélèvement : juillet 2013)

Composés	E13	E14	E15	E16	E17	E18	E19	E20	E21	E22	E23	E24
Naphtalène	8.4	11.1	9.4	4.3	8.6	5.3	8.1	8.4	6.7	10.5	3.6	10.7
Acénaphylène	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Acénaphène	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fluorène	3.6	5.2	3.5	2.9	3.8	3.0	4.1	3.5	3.4	6.1	3.2	5.2
Phénanthrène	18.1	21.0	16.0	21.8	16.3	23.4	17.8	16.0	21.6	21.3	28.6	20.1
Anthracène	11.1	20.3	11.6	14.4	14.5	16.5	13.7	12.3	13.6	17.3	20.2	18.4
Fluoranthène	57.8	90.1	62.5	89.4	60.9	102.6	68.9	57.1	88.8	81.5	113.4	76.5
Pyrène	66.8	101.6	72.5	76.5	62.0	93.0	75.6	54.7	75.5	89.3	95.4	90.1
Benzo[a]anthracène	30.9	48.8	34.1	46.4	32.3	48.9	36.0	30.9	45.9	46.7	57.3	40.6
Chrysène	41.8	60.4	45.8	45.4	43.0	50.6	46.3	41.0	44.4	51.9	54.7	52.9
Benzo[b]fluoranthène	74.8	90.4	73.7	57.4	71.4	85.6	59.6	54.8	56.1	65.8	69.8	68.5
Benzo[k]fluoranthène	17.3	23.6	16.1	37.1	27.2	17.2	18.2	16.4	16.3	30.5	46.0	32.8
Benzo[a]pyrène	64.2	85.2	69.4	69.1	66.2	57.2	47.5	42.7	45.3	81.9	86.6	83.1
Dibenzo[ah]anthracène	55.3	57.8	60.5	66.9	46.1	50.3	45.9	45.8	42.4	70.2	100.6	57.6
Benzo[ghi]pérylène	32.0	43.0	36.8	35.3	26.9	42.1	31.4	34.3	38.0	65.8	64.9	37.2
Indeno[1,2,3-cd]pyrène	65.0	71.8	67.9	65.2	63.6	73.7	61.9	59.4	59.0	79.3	78.0	73.6
Somme 16 HAP	547.3	730.2	579.8	632.1	542.7	669.3	534.8	477.6	557.1	718.1	822.5	667.3

3.3 Teneurs en CAP des extraits des terres CNM et UGR

Tableau XI-8 : Teneur en CAP des extraits organiques issus de la terre CNM

Composé	CNM					CNM _{DA}				
	Eth	But	Ace	DCM-Tamb	DCM-Ox-Tamb	Eth	But	Ace	DCM-Tamb	DCM-Ox-Tamb
Naphtalène	7.8	1.8	1.8	19.8	26.9	0.0	1.8	11.7	1.9	18.6
Acenaphtylène	14.6	14.4	14.4	28.1	25.8	64.4	16.4	101.6	71.7	17.3
Acenaphtène	20.3	13.9	13.9	26.0	22.7	56.9	9.9	99.5	123.3	14.9
Fluorène	15.7	12.6	12.6	20.1	16.2	54.9	12.5	77.7	65.7	12.3
Phénanthrène	65.9	58.3	58.3	75.7	68.7	189.0	65.6	210.5	237.4	49.9
Anthracène	21.3	20.3	20.3	26.9	24.8	86.8	23.1	100.9	31.7	13.1
Fluoranthène	130.0	115.3	115.3	152.4	125.6	150.4	123.6	164.3	141.7	106.0
Pyrène	98.4	84.9	84.9	112.1	90.6	104.2	98.8	112.2	135.8	69.5
Benz[a]anthracène	62.6	63.0	63.0	83.9	67.3	72.1	71.5	80.9	82.9	57.1
Chrysène	48.3	45.0	45.0	55.5	55.5	55.2	50.0	62.5	72.8	51.1
Benzo[b]fluoranthène	69.6	61.2	61.2	94.4	65.2	65.1	63.8	73.5	104.9	76.9
Benzo[k]fluoranthène	33.0	30.3	30.3	38.4	31.6	36.3	33.9	42.1	42.1	29.3
Benzo[a]pyrène	57.4	48.9	48.9	65.6	51.2	47.4	51.4	57.2	58.2	47.5
Pérylène	16.9	17.1	17.1	23.4	18.9	14.3	20.2	17.3	0.0	15.3
Indeno[1,2,3-c,d]pyrène	56.1	52.3	52.3	82.2	64.0	51.4	59.6	67.1	72.8	58.8
Dibenzo(ah)anthracène	15.4	13.4	13.4	20.7	15.8	14.1	14.3	18.6	0.0	14.9
Benzo[ghi]perylène	41.3	36.5	36.5	61.9	47.6	37.8	43.3	51.5	61.5	42.1
Σ 17HAP	774.8	689.1	987.2	902.1	818.4	1100.3	759.7	1349.1	1304.4	694.6
Dibenzofuran	14.6	9.6	20.8	19.1	18.3	71.7	9.7	108.1	138.6	14.0
9H-fluorénone	12.5	9.8	19.8	16.2	16.7	99.5	13.5	115.2	186.2	14.2
Périnaphténone	1.6	1.1	1.8	1.6	1.5	0.0	1.4	0.0	0.0	1.0
Anthraquinone	10.6	9.0	14.6	12.1	12.4	16.1	10.7	19.5	0.0	12.3
Cyclopenta(def)phénanthrone	10.2	6.6	4.6	12.3	9.8	15.1	9.3	15.9	0.0	13.4
Methylantracène-9.10-dione	4.0	3.9	6.1	4.3	4.3	0.0	4.2	0.0	0.0	2.7
Benzo(a)fluorénone	14.4	13.1	19.0	15.6	14.8	18.8	14.2	21.6	0.0	11.4
Benzanthrone	10.0	8.4	14.2	11.4	11.5	7.8	10.1	9.5	0.0	8.0
Benzoanthracénédione	5.3	5.0	8.0	5.8	5.8	0.0	5.3	0.0	0.0	4.6
Naphtacène-5.12-dione	4.5	5.2	8.7	5.5	4.9	0.0	4.8	0.0	0.0	2.8
Benzo(cd)pyrénone	14.6	12.1	20.2	13.0	13.7	0.0	14.0	0.0	0.0	8.5
Σ 11CAP-O	102.2	83.7	137.7	117.1	113.6	229.2	97.2	289.9	324.8	92.9
Quinoline	1.2	2.5	2.1	1.4	1.4	0.0	1.7	0.0	0.0	0.5
Benzo(h)quinoline	2.4	2.3	3.8	2.5	2.5	0.0	2.4	0.0	0.0	0.9
Acridine	2.5	1.9	4.2	2.7	3.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Carbazole	6.4	6.1	9.2	7.2	7.0	5.7	6.5	6.3	12.1	4.3
Nitropyrene	0.0	1.7	0.0	1.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Σ 5CAP-N	12.4	14.5	19.3	15.7	14.1	5.7	10.6	6.3	12.1	5.8

Tableau XI-9 : Teneur en CAP des extraits organiques issus de la terre UGR

Composé	UGR					UGR _{DA}				
	Eth	But	Ace	DCM-Tamb	DCM-Ox-Tamb	Eth	But	Ace	DCM-Tamb	DCM-Ox-Tamb
Naphtalène	12.7	14.1	67.0	103.4	3.1	5.8	5.4	37.2	63.9	4.0
Acenaphtylène	36.8	30.2	35.5	49.5	5.6	46.9	30.3	50.5	35.7	5.8
Acenaphtène	16.5	14.4	16.6	23.6	1.5	14.5	12.3	16.6	7.3	1.9
Fluorène	54.9	44.5	43.4	63.6	15.0	55.5	38.6	56.7	66.2	15.0
Phénanthrène	210.6	161.9	154.3	228.3	36.5	258.2	179.1	268.7	270.3	38.7
Anthracène	46.2	44.0	40.3	60.4	6.6	87.3	41.4	87.8	66.0	6.2
Fluoranthène	208.7	172.2	175.5	233.0	35.5	292.7	177.1	293.2	223.0	39.1
Pyrène	139.6	115.9	115.0	154.7	24.6	192.0	121.2	184.6	205.9	24.2
Benz[a]anthracène	69.0	56.2	55.3	76.3	13.4	95.5	59.5	87.4	103.2	12.0
Chrysène	47.6	38.1	39.7	52.8	9.8	66.5	36.4	61.4	69.8	8.8
Benzo[b]fluoranthène	56.9	40.3	44.2	69.3	10.6	65.6	50.4	59.3	90.3	9.5
Benzo[k]fluoranthène	27.3	21.7	21.2	32.3	5.6	37.6	23.3	34.8	41.0	4.9
Benzo[a]pyrène	47.1	36.4	40.2	53.7	8.6	66.2	40.6	64.9	82.8	6.8
Pérylène	16.2	12.1	14.0	19.0	3.0	17.8	13.5	17.9	9.0	2.6
Indeno[1,2,3-c,d]pyrène	40.5	29.9	34.4	51.8	9.0	48.6	34.1	48.8	59.8	7.2
Dibenzo(ah)anthracène	9.7	8.5	8.1	12.1	2.4	11.7	8.7	11.0	0.0	2.3
Benzo[ghi]perylène	30.3	25.1	27.5	41.2	7.7	38.1	29.2	39.7	50.4	5.7
Σ 17HAP	1070.5	865.4	932.1	1325.0	198.5	1400.3	901.2	1420.7	1444.5	194.7
Dibenzofuran	43.2	37.1	38.1	55.8	5.6	37.6	30.1	41.9	53.8	7.5
9H-fluorénone	5.9	4.8	5.0	7.6	1.7	8.6	5.3	8.9	0.0	2.4
Périnaphténone	4.7	3.6	3.9	4.8	0.8	0.0	3.7	0.0	0.0	0.8
Anthraquinone	16.3	12.5	13.8	17.7	4.5	0.0	13.1	0.0	0.0	5.7
Cyclopenta(def)phénanthrone	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	10.6	0.0	9.2	0.0	0.0
Methylanthracène-9.10-dione	6.0	5.3	5.5	7.0	2.1	0.0	5.8	0.0	0.0	2.2
Benzo(a)fluorénone	13.6	12.0	11.6	16.7	3.6	22.8	12.3	21.8	0.0	3.5
Benzanthrone	8.0	5.8	7.4	8.9	1.8	8.6	6.3	9.4	0.0	1.7
Benzoanthracénédione	6.3	5.6	5.7	7.7	2.2	0.0	6.0	0.0	0.0	2.1
Naphtacène-5.12-dione	5.5	5.2	5.1	5.7	1.7	0.0	5.1	0.0	0.0	1.7
Benzo(cd)pyrénone	9.6	9.4	10.0	12.3	3.4	0.0	9.6	0.0	0.0	3.2
Σ 11CAP-O	119.1	101.4	106.1	144.3	27.2	88.1	97.2	91.4	53.8	30.7
Quinoline	1.6	4.9	1.7	1.8	0.4	0.0	3.8	0.0	0.0	0.4
Benzo(h)quinoline	5.6	2.8	4.7	5.6	15.0	2.7	3.0	2.5	0.0	15.0
Acridine	0.0	0.0	2.7	0.0	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8
Carbazole	15.5	11.6	12.2	16.3	2.1	11.9	12.3	11.7	15.7	2.1
Nitropyrène	3.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4
Σ 5CAP-N	26.0	19.3	21.3	23.8	18.3	14.5	19.1	14.1	15.7	18.7

3.4 Dispositif des parcelles lysimétriques

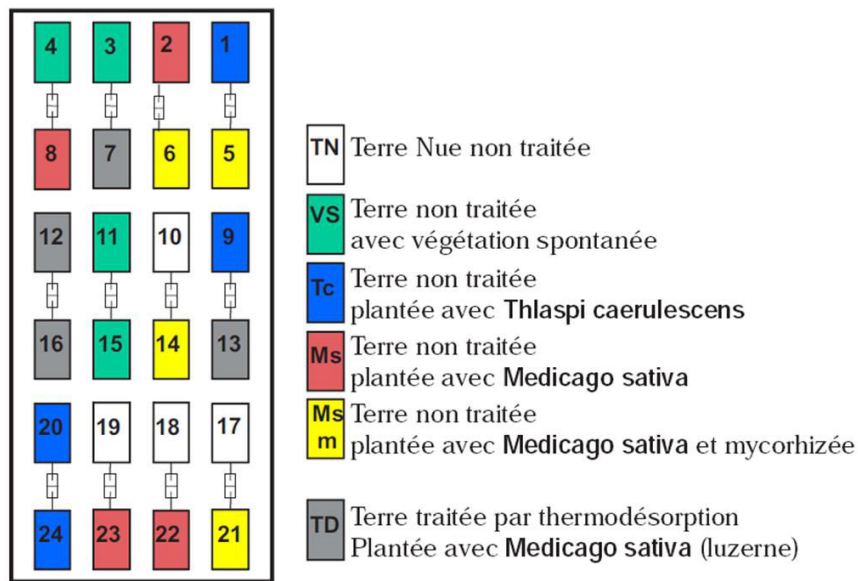


Figure XI-12 : Plan du dispositif et description des modalités de semis des terres contaminées, issu de Biache, (2010)

3.5 Caractéristiques chimiques des solvants

Tableau XI-10 : Caractéristiques chimiques des solvants et composés organiques

Solvant/composé	Mouvement Dipolaire (D)	Masse molaire (g mol ⁻¹)	T°C ébullition (°C)	Famille
Dichlorométhane	1,14	84,93	40	Organochloré
Chloroforme	1,04	119,38	62	Organochloré
Acétone	2,88	58,08	56	Cétone
Ethanol	1,66	46,07	19	Alcool
Butanol	1,66	74,12	117	Alcool
Eau	1,85	18,01	100	/
Peroxyde d'hydrogène	1,57	34,01	108 (35% <i>m</i>)	/

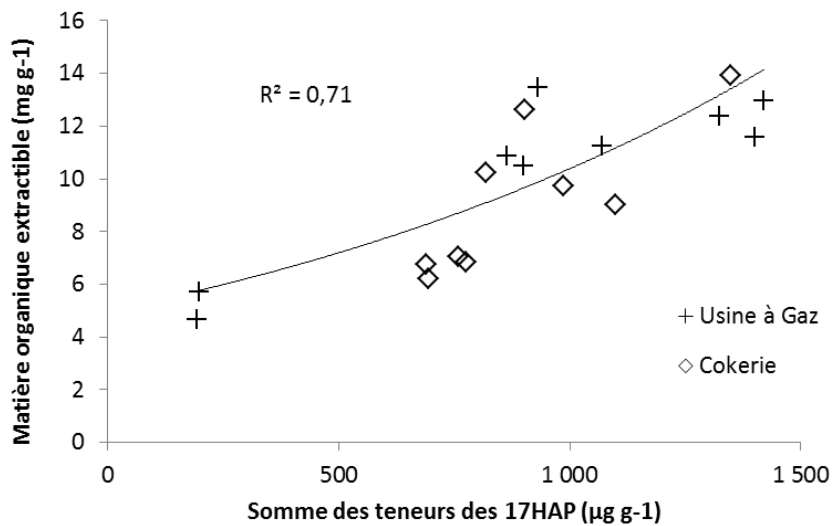


Figure XI-13 : Teneurs en matière organique extractible (MOE : mg g-1) en fonction des teneurs en HAP dosés (µg g-1)

4 Annexes du Chapitre V

4.1 Protocole de mesure de disponibilité des terres vieilles par oxydation

Après mesure du COD, la fraction surnageant de la solution de CaCl_2 est éliminée par lyophilisation. Une aliquote de 1,5g de terre ainsi lyophilisée et tamisée à 2mm est déposée dans un flacon de 40mL en verre. Ensuite, un volume de 17,1 mL d'eau distillée est ajouté, puis le dispositif est placé sur une plaque d'agitation (120 rpm) située dans une enceinte thermo-régulée (20 °C). Le flacon est ouvert et permet l'ajout de réactif et des échanges gazeux avec l'atmosphère. Ensuite, toutes les 5 minutes, 100 μl de peroxyde d'hydrogène (30%) sont ajoutés jusqu'à un ajout final de 2,9 ml de solution. Un témoin non oxydé est également préparé.

Le dispositif est ensuite laissé en agitation pendant 48h. Les flacons sont ensuite fermés puis placés au congélateur pendant 24h. Ils sont ensuite mis à lyophiliser pendant 48h. La mesure de la MOE-Ox-Tamb, MOE-Tamb (témoin non oxydé) et des HAP-Ox-Tamb et HAP-Tamb est ensuite effectué tel que décrit ci-dessous

4.2 Comparaison des méthodes d'extraction (extraction à température ambiante avant ou après oxydation)

Les CAP ont été mesurés au sein des extraits de matière organique obtenus par extraction au dichlorométhane. Ces extractions ont été effectuées sur les terres ayant subi ou non une oxydation. De manière générale, après vieillissement, les teneurs extraites présentent des différences nettes avec la teneur en CAP extraite sans vieillissement (référence) (Figure XI-14). Les teneurs des 17HAP mesurés après oxydation sont, pour certaines modalités et certaines terres, supérieures aux teneurs provenant des terres non oxydées (Figure XI-14a et b). Dans d'autre cas, les terres oxydées et non oxydées présentent les mêmes teneurs en 17CAP (Figure XI-14c).

Ces résultats montrent que l'oxydation des terres n'entraînent pas systématiquement une oxydation des composés extractibles/disponibles. Pire, certaines teneurs mesures deviennent mêmes supérieures aux teneurs totales présentes dans l'échantillon (HAP-ASE) (Figure XI-14b). L'oxydation peut alors entraîner une augmentation de CAP extractibles par rapport à une extraction douce au DCM. Ceci peut s'expliquer par une oxydation des phases organiques porteuses de CAP. Une fois détruites, ces phases porteuses libèreraient alors d'avantage de CAP lors de l'extraction au DCM.

Il est alors difficile de mettre en place une procédure d'oxydation standardisée car la nature du sol et le volume d'oxydant vont interagir sur les teneurs en CAP mesurés. La variété de sols utilisés ne permet d'appliquer de telles procédures. Comme montré en Figure XI-15, les teneurs en CAP mesurées à partir d'une extraction douce (au dichlorométhane et sans oxydation) permettent toutefois d'identifier des différences sensibles entre les quatre modalités de vieillissement

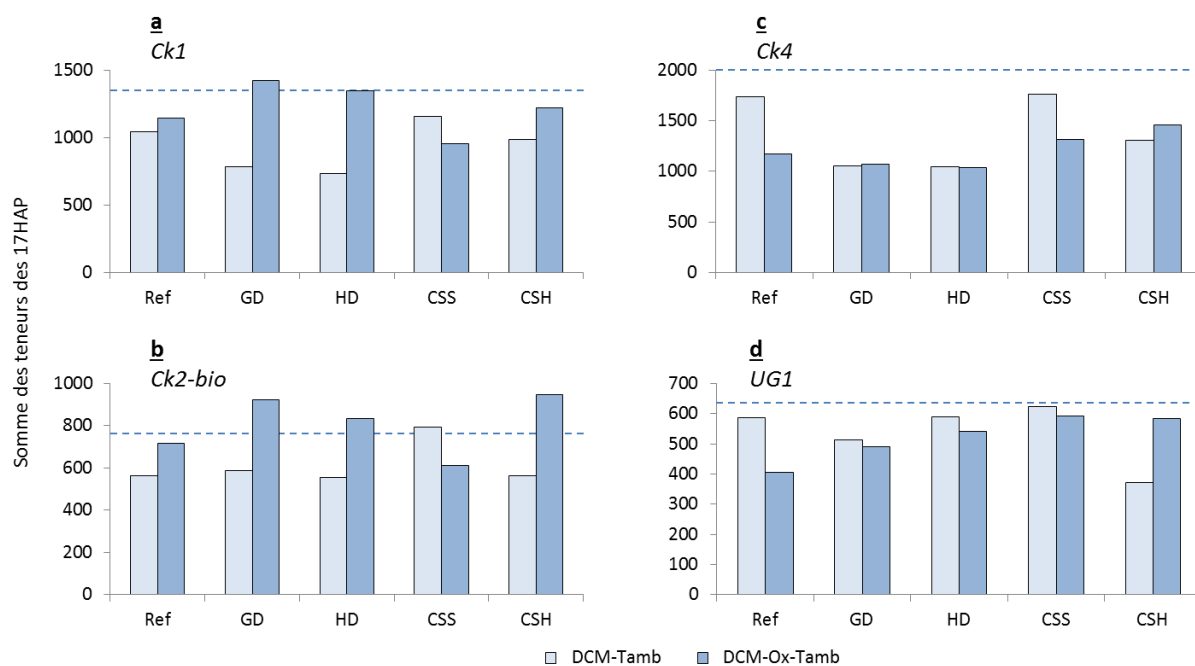


Figure XI-14 : Variation des teneurs des 17HAP contenus de les extraits organiques issus des extraction au dichlorométhane (à température ambiante) sur terre oxydé (DCM-Ox-Tamb) ou non oxydé (DCM-Tamb), cas des terres Ck1 (a), Ck2-bio (b), Ck4 (c) et UG1 (d), les tirets représentent les teneurs totales des 17HAP de chaque terre obtenues par ASE (HAP-ASE)

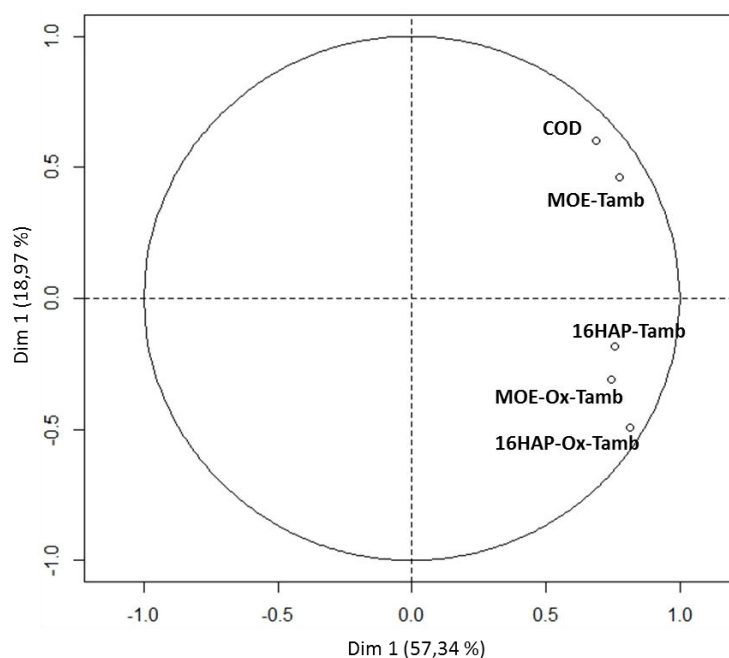


Figure XI-15 : Analyse en composantes principales des teneurs de carbone organique dissous et de matière organique extractible (MOE) et des teneurs des 16HAP après extraction au dichlorométhane avec ou sans oxydation préalable du sol (Tamb et Ox-Tamb)

Tableau XI-11 : Matrice de corrélation entre les teneurs en carbone organique dissous, les teneurs des 17 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), de la matière organique extractible (MOE) au dichlorométhane avec (Ox-Tamb) ou sans (Tamb) oxydation préalable des terres Ck1, Ck4, Ck2-bio et UG1 (vieillies ou non par les modalités GD, HD, CSS et CSH)

	HAP-tamp	EOM-Tamp	PAH-Ox-Tamp	EOM-Ox-Tamp	DOC
HAP-Tamp	1,00	0,54	0,65	0,35	0,31
EOM-Tamp	0,54	1,00	0,42	0,34	0,65
PAH-Ox-Tamp	0,65	0,42	1,00	0,69	0,28
EOM-Ox-Tamp	0,35	0,34	0,69	1,00	0,43
DOC	0,31	0,65	0,28	0,43	1,00

4.3 Résultats des mesures du statut des polluants organiques après vieillissement

Tableau XI-12 : Évolution relative des matières organiques extractibles (Δ MOE-Tamb) des 11 terres après vieillissement en comparaison avec l'état initial (GD : gel/dégel, HD : humectation/dessiccation, CSS : chauffage sur sol sec, CSH : chauffage sur sol humide)

Terres	Δ MOE_GD	Δ MOE_HD	Δ MOE_CSS	Δ MOE_CSH
<i>Ck1</i>	-0,03	-0,03	0,53	0,26
<i>Ck2</i>	0,03	-0,02	0,16	0,25
<i>Ck3</i>	0,59	1,07	1,52	1,24
<i>Ck4</i>	-0,06	0,06	0,19	-0,27
<i>Ck1-TD</i>	0,84	2,94	2,67	-1,00
<i>Ck2-TD</i>	1,10	2,53	2,73	-1,00
<i>Ck2-bio</i>	0,69	0,67	0,89	-0,47
<i>UG1</i>	0,30	0,48	0,50	-1,00
<i>UG2</i>	0,17	0,19	0,51	-0,25
<i>Rs</i>	0,77	1,90	2,03	-0,30
<i>Rp</i>	0,69	1,36	1,49	-1,00
Moyenne	0,46	1,01	1,20	-0,32

Tableau XI-13 : Teneurs en CAP ($\mu\text{g g}^{-1}$) des terres Ck1, Ck2 et Ck3 après vieillissement

Composé	Ck1				Ck2				Ck3			
	GD	HD	CSS	CSH	GD	HD	CSS	CSH	GD	HD	CSS	CSH
Naphtalène	19.9	22.9	26.0	26.5	25.8	31.0	32.3	30.3	4.7	4.9	8.5	5.6
Acenaphtylène	21.2	21.0	31.8	27.1	72.5	79.2	80.7	88.8	10.1	8.6	14.4	8.6
Acenaphtène	18.0	15.0	27.8	26.0	10.8	13.3	13.3	11.0	3.4	2.6	3.9	2.6
Fluorène	11.3	9.7	18.6	15.8	19.0	20.5	24.0	26.7	3.0	2.4	6.2	2.5
Phénanthrène	48.9	46.0	75.3	63.2	103.3	108.4	124.4	140.4	11.8	11.4	27.3	11.0
Anthracène	24.5	22.0	40.2	32.1	105.4	100.1	139.7	177.0	7.4	7.0	13.4	6.5
Fluoranthène	100.6	94.2	154.1	129.3	344.2	374.0	409.6	484.3	21.7	22.8	32.7	19.6
Pyrène	80.7	72.3	118.5	99.5	262.1	285.8	309.6	367.6	19.8	20.4	29.3	17.4
Benzo[a]anthracène	64.6	59.4	98.2	79.5	218.7	239.8	256.3	310.6	16.5	17.1	24.4	14.8
Chrysène	54.5	46.4	80.9	64.0	160.7	185.8	204.5	240.0	12.6	12.5	18.9	10.4
Benzo[b]fluoranthène	68.6	63.1	95.7	83.9	257.9	282.9	295.1	348.5	15.1	15.3	20.3	13.9
Benzo[k]fluoranthène	31.9	34.2	47.8	40.3	94.8	99.7	112.3	130.4	10.6	10.8	14.3	9.8
Benzo[a]pyrène	67.5	62.0	93.6	81.9	184.7	202.8	214.0	250.4	16.1	16.4	21.5	15.3
Pérylène	27.4	26.3	38.2	35.4	52.2	55.4	58.6	66.7	6.5	7.1	9.4	6.0
Indeno[1,2,3-c,d]pyrène	69.8	66.8	103.4	85.2	133.2	143.7	151.0	172.3	17.2	17.3	22.5	16.0
Dibenzo(ah)anthracène	19.4	18.2	26.9	23.8	41.9	45.9	47.1	55.1	6.1	6.0	8.5	5.7
Benzo[ghi]perylène	56.2	54.9	78.6	73.1	107.0	108.7	116.3	133.9	13.3	13.5	17.3	12.3
Σ 17HAP	785.1	734.3	1155.5	986.5	2194.0	2377.0	2588.8	3034.1	196.0	196.3	292.8	178.1
Dibenzofuran	9.6	8.3	15.2	13.8	22.4	25.9	26.6	23.1	4.7	4.2	9.0	4.7
9H-fluorénone	7.1	6.5	10.2	9.1	20.7	24.4	26.8	22.6	4.9	4.4	11.6	4.9
Périnaphténone	15.4	13.1	16.4	16.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.9	0.1	1.3	0.2
Anthraquinone	6.7	5.8	8.1	7.6	0.0	0.0	0.0	0.0	2.2	2.4	6.1	2.3
Cyclopenta(def)phénanthrone	23.5	19.9	26.9	25.7	33.4	33.0	35.1	37.9	1.7	1.8	2.8	0.0
Methylanthracène-9.10-dione	0.0	7.9	10.3	10.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Benzo(a)fluorénone	23.3	19.9	27.4	25.9	49.9	56.2	58.1	70.5	4.1	4.1	5.4	3.8
Benzanthrone	11.9	9.9	14.2	12.8	36.3	38.6	43.3	48.9	3.3	3.6	5.1	2.7
Benzoanthracénédione	16.5	13.9	17.4	17.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Naphtacène-5.12-dione	17.9	15.1	19.5	18.8	32.5	32.4	31.9	33.8	1.5	2.4	2.5	1.1
Benzo(cd)pyrénone	50.0	41.7	55.7	52.6	40.6	39.7	39.0	43.7	0.0	0.0	0.0	0.0
Σ 11CAP-O	182.0	162.0	221.4	209.6	235.9	250.2	260.8	280.5	23.2	23.0	43.8	19.7
Quinoline	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Benzo(h)quinoline	5.0	4.6	7.7	5.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Acridine	6.2	5.5	8.4	7.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.2	0.4	0.3
Carbazole	5.5	5.0	7.5	6.6	9.7	8.9	13.3	14.6	0.9	0.7	1.6	0.7
Nitropyrene	13.8	12.2	15.1	14.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Σ 5CAP-N	30.5	27.3	38.6	33.9	9.7	8.9	13.3	14.6	1.1	0.9	2.0	0.9

Tableau XI-14 : Teneurs en CAP ($\mu\text{g g}^{-1}$) des terres Ck4, Ck2-bio et Rp après vieillissement

Composé	Ck4				Ck2-bio				Rp			
	GD	HD	CSS	CSH	GD	HD	CSS	CSH	GD	HD	CSS	CSH
Naphtalène	8.1	7.6	8.2	9.0	21.9	22.0	27.1	21.8	1.4	2.0	1.9	1.8
Acenaphtylène	28.0	27.7	38.5	35.2	19.5	20.0	27.7	19.1	0.0	0.0	0.0	0.0
Acenaphtène	4.7	4.7	7.6	5.7	8.1	8.4	11.0	7.4	0.0	0.0	0.0	0.0
Fluorène	8.4	7.9	23.3	11.8	5.9	6.2	8.2	5.7	0.4	0.5	0.5	0.5
Phénanthrène	51.3	55.4	172.5	80.2	29.1	23.7	36.4	27.9	4.0	5.1	4.5	4.2
Anthracène	25.6	24.6	67.3	41.2	20.5	19.4	28.9	18.9	0.7	0.7	0.8	0.6
Fluoranthène	172.5	176.9	316.4	224.2	87.3	81.4	121.4	86.4	2.8	4.4	3.4	3.2
Pyrène	146.0	147.5	248.4	184.7	72.6	70.1	100.9	72.4	2.3	3.6	2.8	2.6
Benz[a]anthracène	96.9	99.9	162.6	124.3	50.4	48.4	79.8	50.4	1.8	2.9	2.7	2.5
Chrysène	71.9	72.2	121.7	91.5	38.5	38.3	54.9	37.1	1.9	2.7	2.3	2.3
Benzo[b]fluoranthène	103.2	94.2	131.3	120.2	50.7	43.9	58.5	42.9	2.1	3.0	2.9	2.8
Benzo[k]fluoranthène	55.2	51.3	69.1	58.3	23.8	22.6	30.9	22.4	0.9	1.7	1.6	1.8
Benzo[a]pyrène	98.7	94.8	137.4	112.6	47.1	44.1	64.4	45.1	2.7	4.0	3.5	3.3
Pérylène	25.9	25.7	36.6	30.3	19.4	18.5	25.7	18.8	0.4	0.9	0.7	0.7
Indeno[1,2,3-c,d]pyrène	77.3	75.4	103.3	81.5	44.9	43.1	54.5	41.7	3.5	5.1	3.8	3.9
Dibenzo(ah)anthracène	21.2	20.8	32.1	24.6	12.6	12.9	17.3	13.2	0.9	1.3	1.1	1.1
Benzo[ghi]perylène	61.6	60.8	84.7	71.5	34.0	30.9	44.5	30.4	2.7	3.9	2.6	2.9
Σ 17HAP	1056.4	1047.5	1760.9	1306.6	586.4	553.8	792.0	561.4	28.6	42.0	34.9	34.2
Dibenzofuran	4.5	4.3	10.9	6.3	8.6	10.0	11.9	8.3	0.6	0.9	0.8	0.7
9H-fluorénone	5.0	5.1	8.7	6.0	6.7	7.6	9.4	7.3	0.4	0.6	0.6	0.6
Périnaphténone	7.6	7.3	8.9	7.0	12.3	14.3	14.8	13.5	0.3	0.5	0.8	0.4
Anthraquinone	7.5	7.4	11.5	8.0	5.5	6.2	6.8	5.8	1.1	1.8	1.7	1.3
Cyclopenta(def)phénanthrone	12.6	12.2	14.9	13.0	20.0	22.2	24.4	21.4	0.0	0.0	0.0	0.0
Methylanthracène-9.10-dione	9.8	9.1	9.2	8.2	7.7	8.7	9.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Benzo(a)fluorénone	19.5	18.8	28.1	22.4	21.5	22.2	25.0	22.1	1.7	2.4	2.4	2.3
Benzanthrone	9.9	9.7	12.4	10.6	10.0	10.8	12.7	10.5	0.0	0.5	0.0	0.0
Benzoanthracénédione	8.7	8.5	9.2	7.9	13.2	15.2	15.8	14.5	0.0	0.0	0.0	0.0
Naphtacène-5.12-dione	13.7	13.1	13.6	12.2	14.3	16.5	17.3	15.7	0.0	0.0	0.0	0.0
Benzo(cd)pyrénone	25.6	24.7	23.5	21.5	40.0	45.8	49.5	43.5	0.0	0.0	0.0	0.0
Σ 11CAP-O	124.4	120.3	150.8	123.1	159.9	179.5	196.9	162.5	4.2	6.8	6.3	5.4
Quinoline	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Benzo(h)quinoline	5.4	5.2	13.3	8.2	3.7	4.0	5.6	3.8	0.0	0.0	0.0	0.0
Acridine	5.1	4.8	0.0	4.1	4.7	5.2	6.4	5.0	0.4	0.7	0.8	0.7
Carbazole	4.8	5.0	14.2	6.3	3.9	4.3	4.9	4.0	0.2	0.4	0.3	0.3
Nitropyrene	1.8	0.4	42.4	37.4	11.1	12.4	14.7	13.1	0.0	0.0	0.0	0.0
Σ 5CAP-N	17.0	15.4	70.0	56.0	23.4	26.1	31.6	26.0	0.6	1.1	1.1	1.0

Tableau XI-15 : Teneurs en CAP ($\mu\text{g g}^{-1}$) des terres UG1 et UG2 après vieillissement

Composé	UG1				UG2			
	GD	HD	CSS	CSH	GD	HD	CSS	CSH
Naphtalène	2.5	3.2	6.4	1.1	4.4	6.2	9.8	6.2
Acenaphtylène	16.1	18.6	18.0	11.4	25.0	22.8	29.4	25.7
Acenaphtène	0.7	0.6	0.5	0.2	0.7	0.5	1.1	0.7
Fluorène	1.8	2.0	1.9	1.2	2.4	2.1	3.2	2.4
Phénanthrène	20.1	18.9	23.5	9.8	8.2	9.5	21.0	8.1
Anthracène	10.4	13.3	14.0	7.0	18.5	16.9	24.0	19.1
Fluoranthène	72.8	83.0	96.7	48.7	27.1	28.8	70.2	33.7
Pyrène	72.3	80.4	92.2	49.5	36.3	36.4	76.6	41.7
Benz[a]anthracène	39.6	45.4	49.9	29.2	23.4	24.5	44.2	29.2
Chrysène	30.3	37.3	44.1	24.2	17.2	19.8	30.3	23.2
Benzo[b]fluoranthène	54.3	62.2	57.9	42.0	29.6	24.6	39.9	27.8
Benzo[k]fluoranthène	24.3	31.7	27.3	21.8	14.5	11.8	20.6	15.6
Benzo[a]pyrène	54.9	62.5	59.8	40.0	41.1	36.7	59.4	40.6
Pérylène	15.7	18.7	18.1	12.1	14.0	11.9	20.0	13.4
Indeno[1,2,3-c,d]pyrène	45.3	51.1	52.6	33.6	39.6	35.8	55.4	37.6
Dibenzo(ah)anthracène	9.7	11.6	10.3	6.8	9.0	7.2	10.8	8.6
Benzo[ghi]perylène	42.8	47.9	49.1	32.1	36.7	33.5	52.5	35.4
Σ 17HAP	513.4	588.5	622.2	370.7	347.7	329.2	568.3	369.1
Dibenzofuran	0.5	0.5	0.8	0.0	1.1	1.3	2.1	1.3
9H-fluorénone	1.4	1.3	1.4	1.1	0.0	0.0	0.0	0.0
Périnaphténone	6.6	6.6	6.6	7.2	0.0	0.0	0.0	0.0
Anthraquinone	6.2	6.5	6.8	6.5	0.0	0.0	0.0	0.0
Cyclopenta(def)phénanthrone	9.4	9.5	9.5	10.0	10.1	8.9	10.7	9.4
Methylantracène-9.10-dione	8.8	8.8	8.9	10.2	0.0	7.1	7.4	0.0
Benzo(a)fluorénone	14.6	15.0	13.4	13.6	16.6	16.1	19.0	17.3
Benzanthrone	8.6	8.3	8.8	9.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Benzoanthracénédione	8.6	9.0	8.5	9.5	0.0	0.0	0.0	0.0
Naphtacène-5.12-dione	12.7	12.7	12.6	14.4	0.0	0.0	0.0	0.0
Benzo(cd)pyrénone	24.3	23.9	24.0	27.2	16.5	15.1	16.4	14.1
Σ 11CAP-O	101.6	102.0	101.1	108.8	44.5	48.4	55.6	42.1
Quinoline	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Benzo(h)quinoline	2.4	3.1	3.1	1.7	0.0	0.0	0.0	0.0
Acridine	4.7	4.7	4.8	5.5	0.0	0.0	0.0	0.0
Carbazole	2.7	2.8	2.8	2.9	1.0	1.2	1.2	1.0
Nitropyrene	4.3	3.9	3.1	6.2	0.0	0.0	0.0	0.0
Σ 5CAP-N	14.1	14.6	13.8	16.4	1.0	1.2	1.2	1.0

4.4 Effets des changements structuraux sur le statut de la matière organique

Tableau XI-16 : Matrice de corrélation de Pearson entre les taux de variation des teneur en COD, en HAP « disponibles » et des proportions des quatre fractions granulodensimétriques pour la modalité gel/dégel (a) ; humectation/dessiccation (b) et pour les deux modalités combinées (c) ($\Delta 1000$; $\Delta 1000_{200}$; $\Delta 200_{50}$ et $\Delta 50$: taux de variations des quatre fractions granulométriques > 1000 μm ; 1000 – 200 μm ; 200 – 50 μm et < 50 μm)

a

	ΔCOD	ΔHAP	$\Delta 1000$	$\Delta 1000_{200}$	$\Delta 200_{50}$	$\Delta 50$
ΔCOD		0,62	-0,10	0,59	-0,01	0,004
ΔHAP			-0,34	0,64	0,6	0,58
$\Delta 1000$				-0,64	-0,36	-0,39
$\Delta 1000_{200}$					0,27	0,19
$\Delta 200_{50}$						0,92
$\Delta 50$						

b

	ΔCOD	ΔHAP	$\Delta 1000$	$\Delta 1000_{200}$	$\Delta 200_{50}$	$\Delta 50$
ΔCOD		0,64	0,28	0,1	0,16	0,38
ΔHAP			-0,3	0,58	0,64	0,71
$\Delta 1000$				-0,59	-0,52	-0,29
$\Delta 1000_{200}$					0,53	0,36
$\Delta 200_{50}$						0,9
$\Delta 50$						

c

	ΔCOD	ΔHAP	$\Delta 1000$	$\Delta 1000_{200}$	$\Delta 200_{50}$	$\Delta 50$
ΔCOD		0,5	0,06	0,35	0,03	0,09
ΔHAP			-0,36	0,52	0,63	0,63
$\Delta 1000$				-0,61	-0,42	-0,32
$\Delta 1000_{200}$					0,36	0,21
$\Delta 200_{50}$						0,9
$\Delta 50$						

P value <= 0,05

P value <= 0,1

P value > 0,1

4.5 Fluorescence 3D – interprétation des spectres de fluorescence

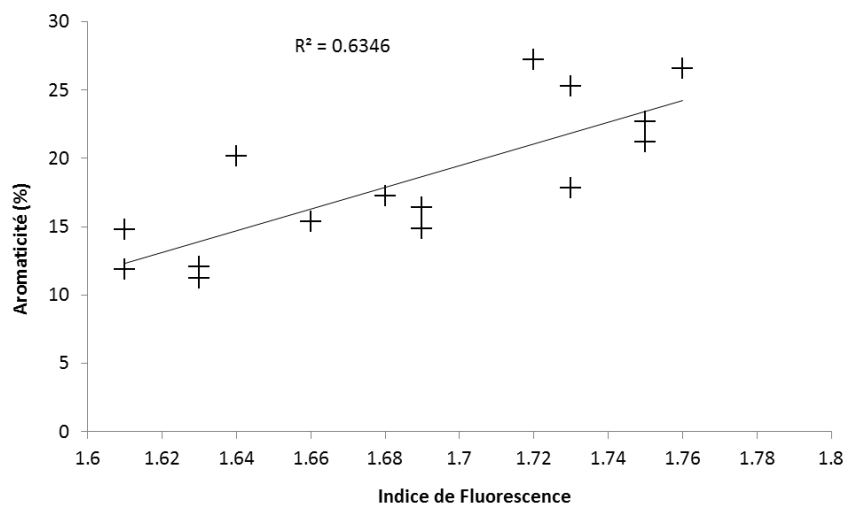


Figure XI-16 : Variation du pourcentage d'aromaticité en fonction de l'indice de fluorescence des terres après vieillissement

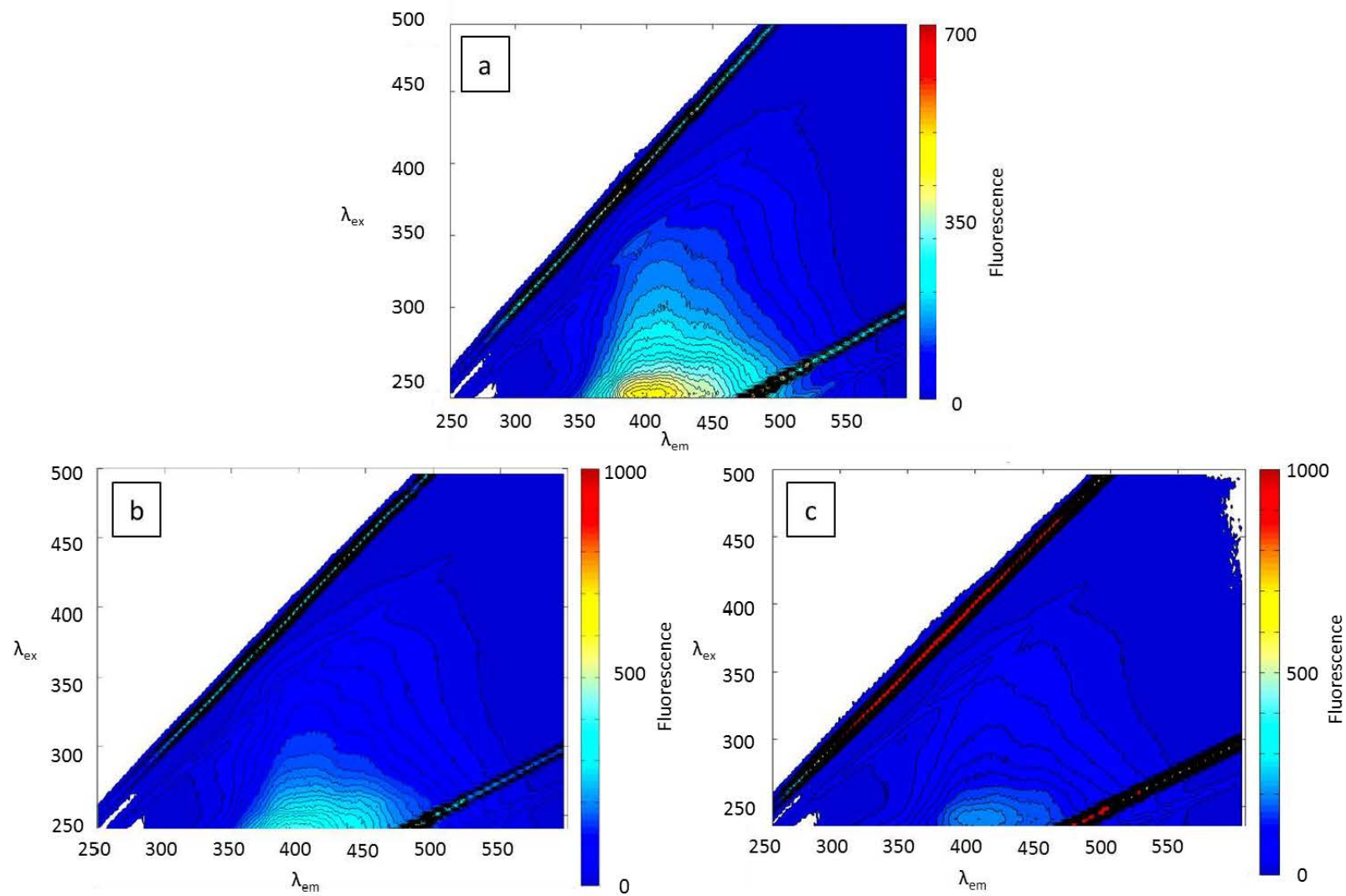


Figure XI-17 : Matrices de fluorescence 3D des extraits à la solution saline de la terre Ck4 à l'état initial (a), après gel/dégel (b) et chauffage sur sol humide (c)

Tableau XI-17 : Valeurs des indices de fluorescence (IF), biologique (IB) et d'humification (IH) des 11 terres à l'état initial

Sol	Transect max F (λ_{em})	Polygon max F (λ_{em})	IF	IB	IH	T2
Ck1	378,09	398,3	1,86	0,94	11,73	1,25
Ck2	393,40	410,3	1,72	0,79	14,05	1,14
Ck3	407,87	420,3	1,66	0,62	14,74	1,09
Ck4	408,30	415,3	1,74	0,77	10,07	1,13
Ck2-TD	412,55	418,8	1,74	0,73	23,17	1,09
Ck1-TD	390,43	415,3	1,90	0,88	16,21	1,20
Ck2-bio	408,72	419,8	1,73	0,68	21,69	1,09
UG1	411,28	446,8	1,63	0,60	18,93	1,04
UG2	408,30	415,8	1,61	0,68	23,99	1,04
Rs	395,96	448,3	1,46	0,70	7,90	1,07
Rp	393,40	416,8	1,52	0,78	17,89	1,30

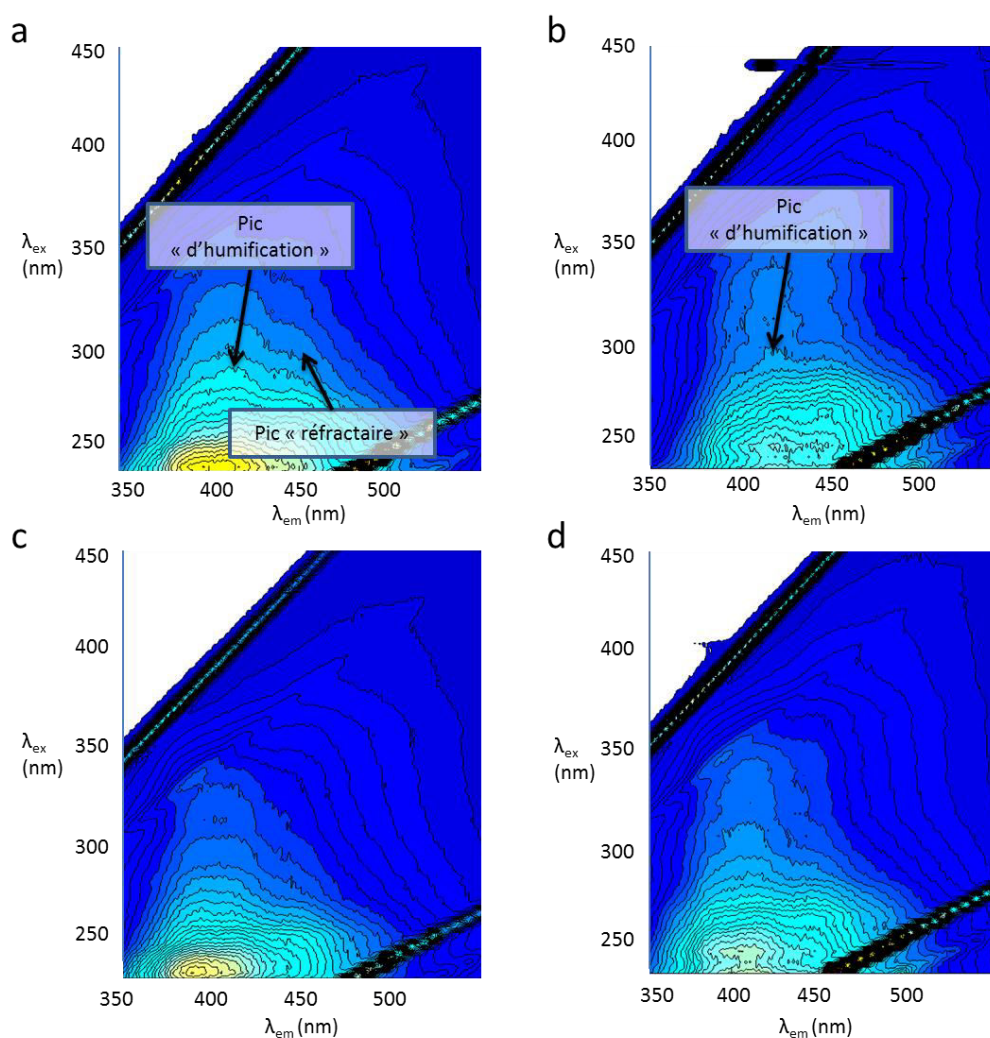


Figure XI-18 : Matrices de fluorescence et localisation des pics d'humification décrits dans la littérature et du pic de présence des composés réfractaires des sols initiaux Ck2 (a), Ck2-TD (b), Ck1 (c) et Ck1-TD (d)

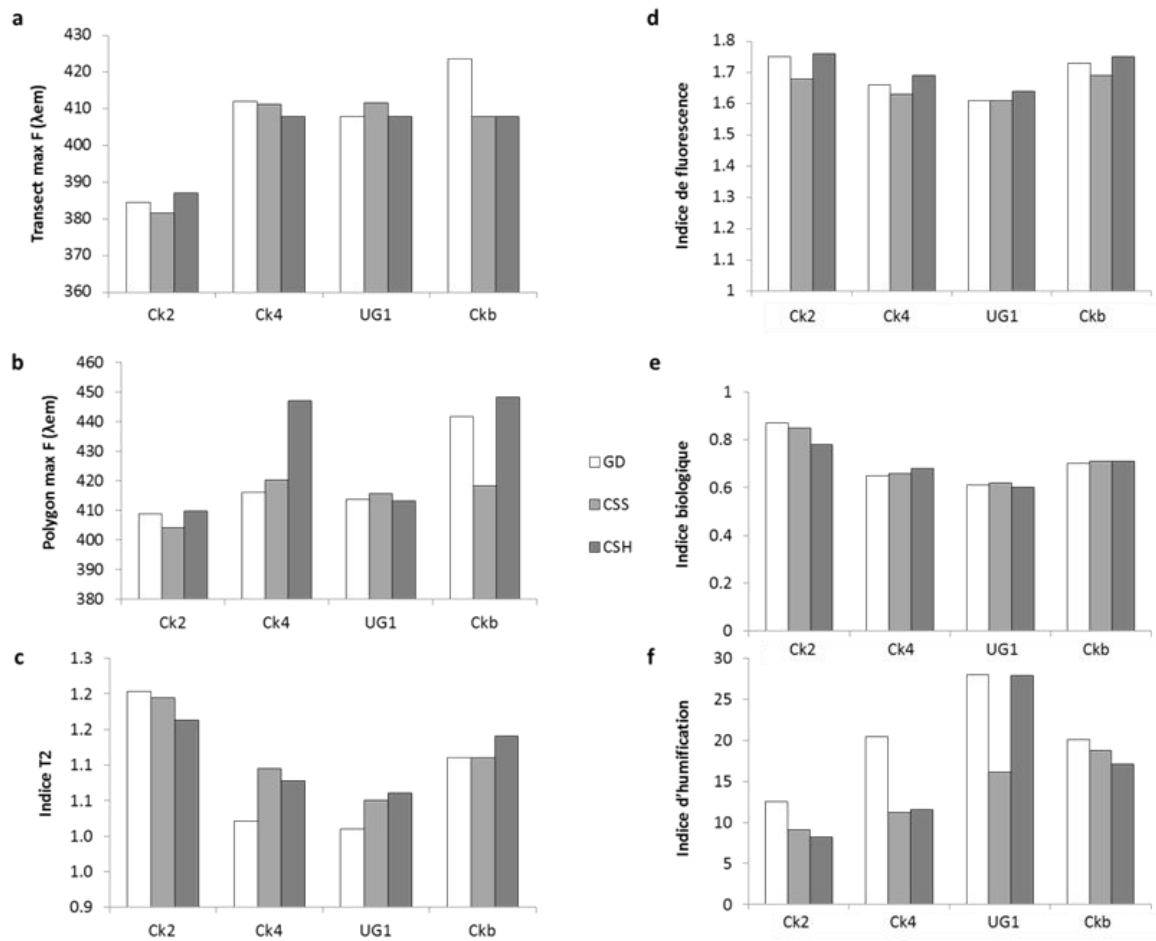


Figure XI-19 : Valeur des longueurs d'onde d'émission de fluorescence maximum sur le transect (a) et le polygone (b), l'indice T2 (c), l'indice de fluorescence (d), indice biologique (e) et indice d'humification (f) des terres Ck2, Ck4, UG1 et Ck2-bio après application des cycles gel/dégel (GD), du chauffage sur sol sec (CSS) et chauffage sur sol humide (CSH)

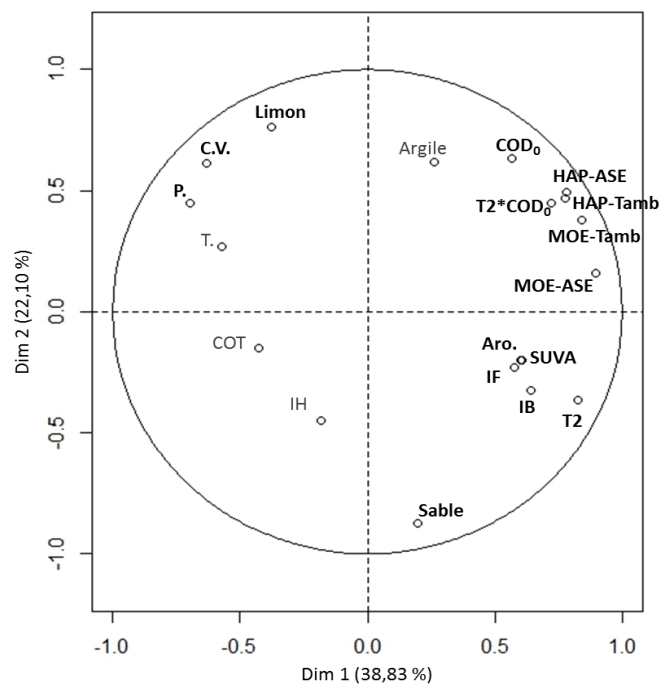


Figure XI-20 : Analyse en composantes principales regroupant les valeurs des indices issus des méthodes de spectrophotométrie (UV et 3D) et des teneurs en MOE et HAP disponibles ou totaux

5 Annexes du Chapitre VI

5.1 Protocole de dosage du phosphore Olsen (rédaction : Quentin Vincent – été 2015)

5.1.1 Principe

Un sol prétraité conformément à l'ISO 11464 est traité au moyen d'une solution à 0,5 mol/l d'hydrogénécarbonate de sodium de pH 8,50, de façon à réduire la concentration des ions calcium, aluminium et fer(III) par précipitation de carbonate de calcium et d'hydroxydes d'aluminium et de fer(III) et de façon à libérer les ions phosphates dans la solution. La teneur en phosphore de l'extrait limpide est mesurée par une méthode spectrométrique comportant la formation soit d'un complexe antimoine-phosphate-molybdate (à température ambiante, voir 4.2), soit d'un complexe phosphate-molybdate (à chaud, voir 4.3), chaque complexe étant réduit au moyen d'acide ascorbique pour former un complexe bleu.

5.1.2 Prétraitements du sol

La présente Norme internationale s'applique à tous les types d'échantillons de sol séchés à l'air, par exemple prétraités conformément à l'ISO 11464.

5.1.3 Solution d'extraction

- Solution d'hydroxyde de sodium, $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$.
- Dissoudre 4,0 g de pastilles d'hydroxyde de sodium (NaOH) dans de l'eau. Laisser refroidir et diluer à 100 ml avec de l'eau. Conserver dans un flacon hermétique en matière inerte.

SOLUTION D'EXTRACTION

- Dissoudre 84,0 g d'hydrogénécarbonate de sodium (NaHCO_3) dans 1600 ml d'eau.
- Ajuster le pH à $8,50 \pm 0,02$ avec une solution d'hydroxyde de sodium.
- Compléter jusqu'à 2000 ml.

NOTE 1 : Ce réactif doit être utilisé dans les 4h suivant sa préparation.

5.1.4 Solution de coloration

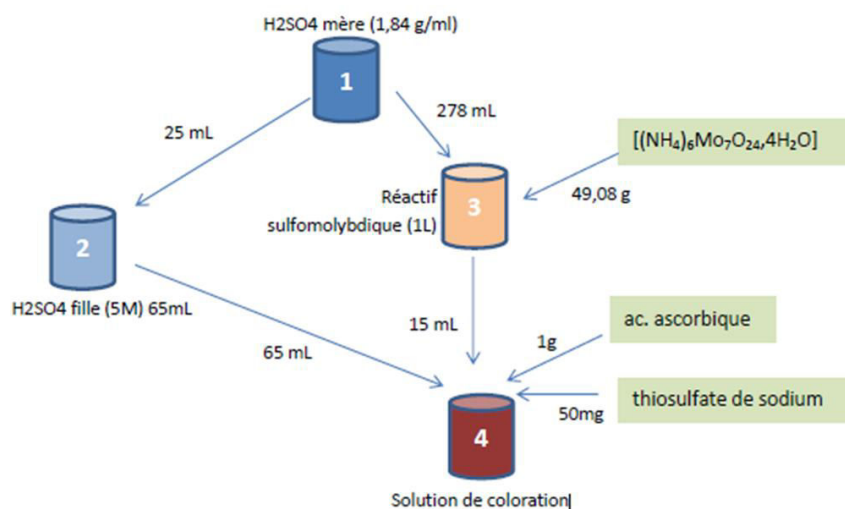


Figure XI-21 : Schéma de préparation de la solution de coloration

- 1) Acide sulfurique mère, $\rho = 1,84 \text{ g/ml}$.
- 2) Solution d'acide sulfurique fille, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5 \text{ mol/l}$.
 - Verser 25 ml d'eau dans un bécher de 100 ml.
 - Ajouter avec précaution 18 ml d'acide sulfurique mère ($\rho = 1,84 \text{ g/ml}$) sans cesser de mélanger.
 - Laisser refroidir jusqu'à $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$.
 - Transvaser la solution dans une éprouvette de 100mL et compléter avec de l'eau distillée jusqu'à 65 mL.
- 3) Réactif sulfomolybdique.
 - Verser environ 400 ml d'eau dans un bécher de 1 000 ml.
 - Ajouter avec précaution 278 ml d'acide sulfurique (4.1.4) sans cesser de mélanger.
 - Laisser refroidir jusqu'à $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Ajouter ensuite 49,08 g d'heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ et mélanger jusqu'à dissolution.
 - Laisser refroidir jusqu'à $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ et compléter jusqu'au trait repère avec de l'eau.

NOTE 2 : Conservé dans un flacon de verre ambré, ce réactif est stable pendant de nombreuses années.

4) Solution De Coloration

Dans 720 ml d'eau :

- Dissoudre 1,00 g d'acide ascorbique (C₆H₈O₆) et
- Dissoudre 50 mg \pm 0,5 mg de thiosulfate de sodium pentahydraté (Na₂S₂O₃·5H₂O)
- Ajouter 15 ml de réactif sulfomolybdique ; et
- 65 ml de solution d'acide sulfurique fille.

Bien mélanger. Le volume obtenu est approximativement de 800 ml. Ce réactif doit être utilisé dans les 30 min suivant sa préparation.

5.1.5 Gamme étalon

Solution mère titrée d'orthophosphate, contenant 450 mg/l de phosphore.

- Peser 1,976 g de dihydrogénophosphate de potassium (KH₂PO₄) dans une fiole jaugée de 1000 ml.
- Dissoudre et compléter avec de l'eau.

NOTE 3 : Conservée à 4 °C, cette solution est stable pendant 3 mois.

Solutions filles titrées d'orthophosphate,

- Prélever les volumes de la solution mère étalon indiqués au tableau 1 et les verser dans une série de fioles ayant un volume nominal de 100 ml.
- Compléter au volume avec la solution d'extraction. Ces solutions sont stables pendant un mois.

Tableau XI-18 : Solutions mères étalons et concentrations en phosphore

[P] mg l ⁻¹	Solution mère étalon en ml	Solution finale en ml (solvant = solution d'extraction)
0	0	100
0,45	0,1	100
2,25	0,5	100
4,5	1	100
9	2	100

5.1.6 Phase d'extraction

- Peser 2,50 g ± 0,01 g de sol prétraité dans un pilulier de 60mL avec 0,5 g de charbon activé
- Ajouter 50 ml ± 0,5 ml de SOLUTION D'EXTRACTION.

Préparer une solution d'essai à blanc selon la procédure précédemment décrite sans sol.

- Reboucher le pilulier et le placer immédiatement sur l'agitateur pendant exactement 30 min à 20 °C (l'agitation empêche le dépôt de sol dans la solution d'extraction).
- Dans la minute suivant la fin de l'agitation, centrifuger pendant 5 min à 2600 rpm. Filtrer avec une seringue avec filtre 0,45mm.

5.1.7 Formation du complexe coloré

Dans une série de tubes, verser 8,00 ml :

- Soit de la solution d'essai à blanc;
- Soit de l'extrait de sol;
- Soit de solutions étalons.

- Ajouter ensuite dans chaque tube 2,0 ml de SOLUTION DE COLORATION et bien mélanger.
- Laisser reposer 60 min.
- Placer les tubes dans le bain-marie à 90 °C (5.2.2) pendant 10 min pour laisser se développer la couleur.
- Les laisser refroidir jusqu'à 20 °C et mélanger au moyen d'un agitateur vortex.

5.1.8 Mesurage spectrométrique

Le mesurage doit être effectué dans la partie linéaire de la courbe d'étalonnage.

Mesurer l'absorbance de chaque solution par rapport à l'eau à 825 nm au moyen de cuves de 10 mm.

5.1.9 Calcul

La teneur en phosphore soluble dans l'hydrogénocarbonate de sodium, en milligrammes par kilogramme de sol séché est calculée d'après l'équation suivante:

$$w_P = \frac{\rho_P(A_{ES} - A_B)}{A_S - A_0} \times \frac{20d \cdot m_1}{m_2}$$

Où :

- ρ_P est la concentration, en milligrammes par litre, dans la solution étalon choisie en phosphore (voir tableau 1);
- A ES est l'absorbance de l'extrait de sol;
- A B est l'absorbance de la solution d'essai à blanc ou 0,015 au moins;
- A S est l'absorbance de la solution étalon;
- A 0 est l'absorbance de 0,000 mg P/l de la solution étalon (voir tableau 1);
- d est le facteur de dilution de l'extrait de sol (si nécessaire);
- m 1 est la masse, en grammes, de sol séché à l'air;
- m 2 est la masse, en grammes, de sol séché à l'étuve.

5.2 Détermination de l'évolution de la disponibilité des éléments majeurs des sols (analyses BRGM, 2015)

Tableau XI-19 : Evolution de la capacité d'échange cationique (CEC - en meq 100g⁻¹)

Terre	Vieillessement	CEC (meq 100g ⁻¹)	Na (mg L ⁻¹)	K (mg L ⁻¹)	Ca (mg L ⁻¹)	Mg (mg L ⁻¹)
Ck2	Non vieilli	8,73	0,79	5,76	93,41	14,32
	Temp. (Cfb)	8,28	0,93	5,70	90,31	12,86
	Trop. (Aw)	7,86	1,08	5,67	110,73	13,36
Ck4	Non vieilli	19,55	0,60	5,71	187,15	5,27
	Temp. (Cfb)	19,61	0,90	6,57	190,39	5,11
	Trop. (Aw)	19,14	0,85	6,45	194,03	4,82
UG1	Non vieilli	18,20	0,51	6,99	181,70	5,43
	Temp. (Cfb)	17,50	1,51	7,62	189,29	5,09
	Trop. (Aw)	18,27	0,83	7,62	189,29	5,09
Rp	Non vieilli	9,71	0,65	4,68	97,67	2,73
	Temp. (Cfb)	9,32	0,50	4,55	95,69	2,27
	Trop. (Aw)	9,90	0,66	4,86	102,71	2,21

6 Annexes du Chapitre VII

6.1 Caractéristiques des terres étudiées

Tableau XI-20 : Propriétés physico-chimiques de la terre témoin agricole (origine : Chènevières, Meurthe-et-Moselle) ((Saison, 2001)

Terre	Texture (%)			COT (mg g ⁻¹)	C/N	pH	CEC (cmol kg ⁻¹)	Eléments traces (mg kg ⁻¹)			
	Argiles	Limons	Sables					Cd	Cu	Pb	Zn
T-Chènevières	11,1	31,9	57,0	10,6	9,38	5,9	13,0	0,1	10	31	42

Tableau XI-21 : Teneurs en CAP (composés aromatiques polycycliques) (HAP : hydrocarbures aromatiques polycyclique, CAP-oxygénés et CAP-azotés en µg g⁻¹ de terre sèche) de la terre Ck2 après application de la procédure d'augmentation artificielle de disponibilité des polluants organiques

17 HAP	Teneur (µg g de sol sec ⁻¹)	11 CAP-oxygénés	Teneur (µg g de sol sec ⁻¹)	5 CAP-azotés	Teneur (µg g de sol sec ⁻¹)
Naphtalene	30,4	Dibenzofuran	35,0	Quinoline	0,0
Acenaphthylene	81,6	9H-fluorenone	37,8	Benzo(h)quinoline	0,0
Acenaphthene	14,7	Perinaphtenone	0,0	Acridine	0,0
Fluorene	26,1	Anthraquinone	0,0	Carbazole	12,0
Phenanthrene	161,5	Cyclopenta(def)phenanthrone	51,1	Nitropyrene	0,0
Anthracene	151,1	Methylanthracene-9,10-dione	0,0		
Fluoranthene	471,3	Benzo(a)fluorenone	107,9		
Pyrene	364,2	Benzanthrone	58,8		
Benz[a]anthracene	296,8	Benzoanthracenedione	0,0		
Chrysene	226,3	Naphtacene-5,12-dione	0,0		
Benzo[b]fluoranthene	248,0	Benzo(cd)pyrenone	0,0		
Benzo[k]fluoranthene	131,9				
Benzo[a]pyrene	248,0				
Pérylène	82,9				
Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	193,9				
Dibenzo(ah)anthracene	61,4				
Benzo[ghi]perylene	145,5				
Total	2935,5	Total	290,6	Total	12,0

6.2 Evolution des propriétés morphologiques et physiologiques des plantes de maïs

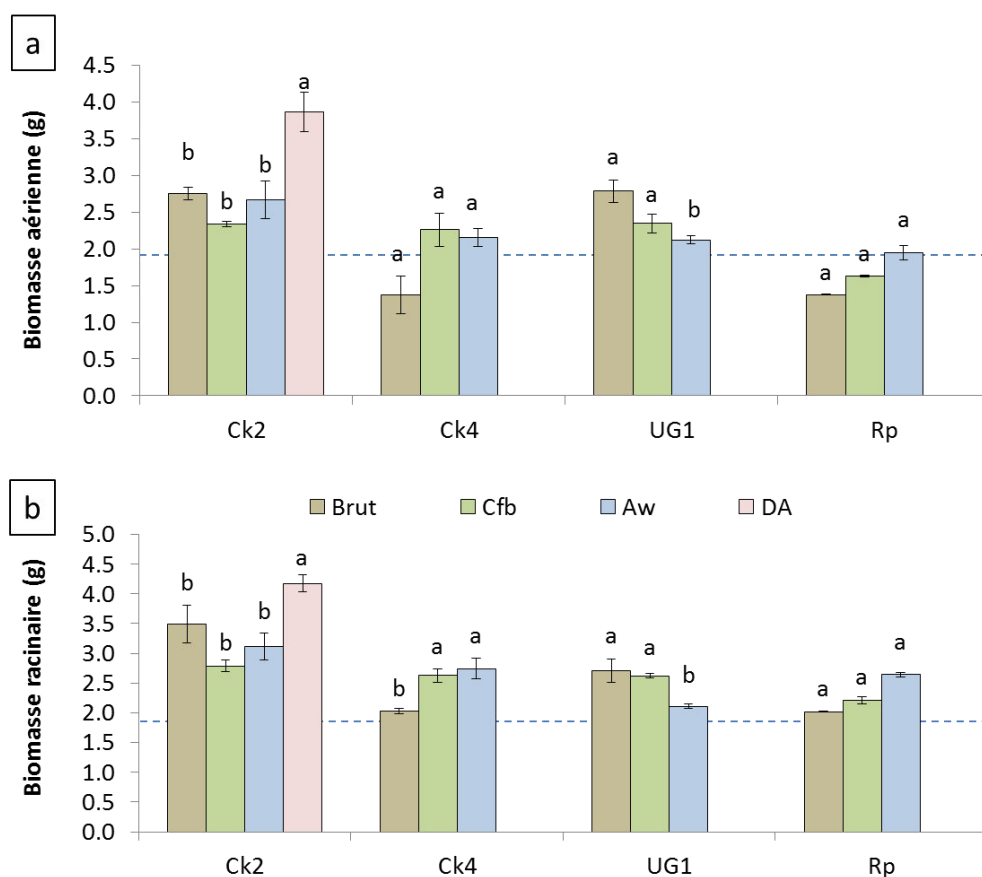


Figure XI-22 : Evolution des biomasses aériennes (a) et racinaires (b) fraîches des plantes à l'issue de la culture sur les sols Ck2, Ck4, UG1 et Rp ayant subi les modalités de vieillissement : non vieilli, tempéré (Nancy – Cfb) et tropicale (Darwin - Aw), les tirets représentent la valeur des plantes cultivées sur sol témoin (T-Chènevière), les lettres indiquent des différences significatives à $\alpha < 0,05$

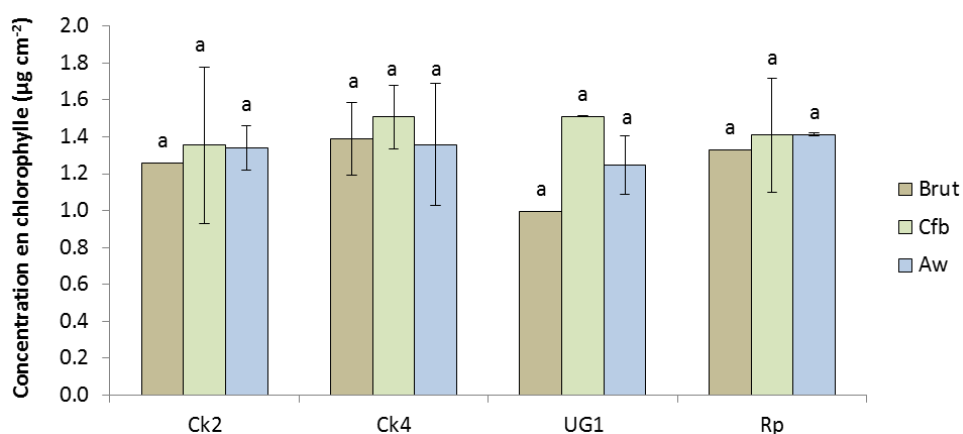


Figure XI-23 : Évolution des concentrations en chlorophylle contenues dans une feuille (de même stade de croissance) des plantes cultivées sur les terres Ck2, Ck4, UG1 et Rp ayant subi les séquences de vieillissement : non vieilli (Brut), tempéré (Nancy – Cfb) et tropicale (Darwin – Aw)

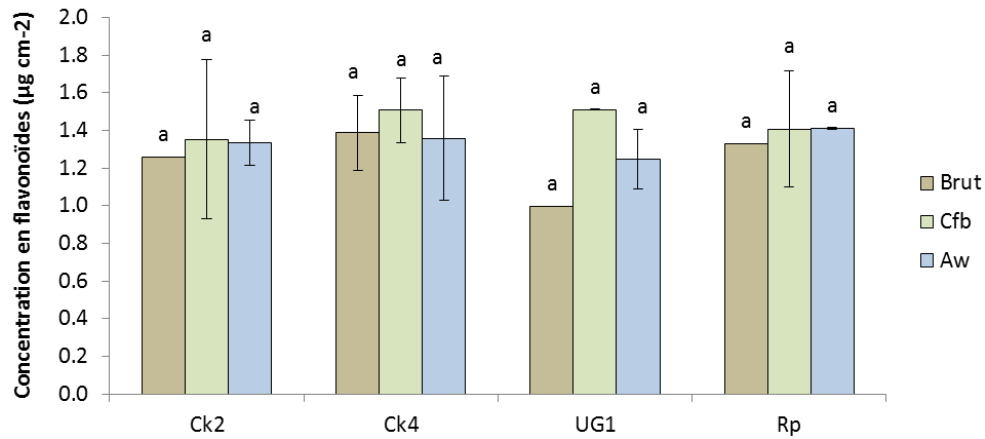


Figure XI-24 : Évolution des concentrations en flavonoïdes contenues dans une feuille (de même stade de croissance) des plantes cultivées sur les terres Ck2, Ck4, UG1 et Rp ayant subi les séquences de vieillissement : non vieilli (Brut), tempéré (Nancy – Cfb) et tropicale (Darwin – Aw)

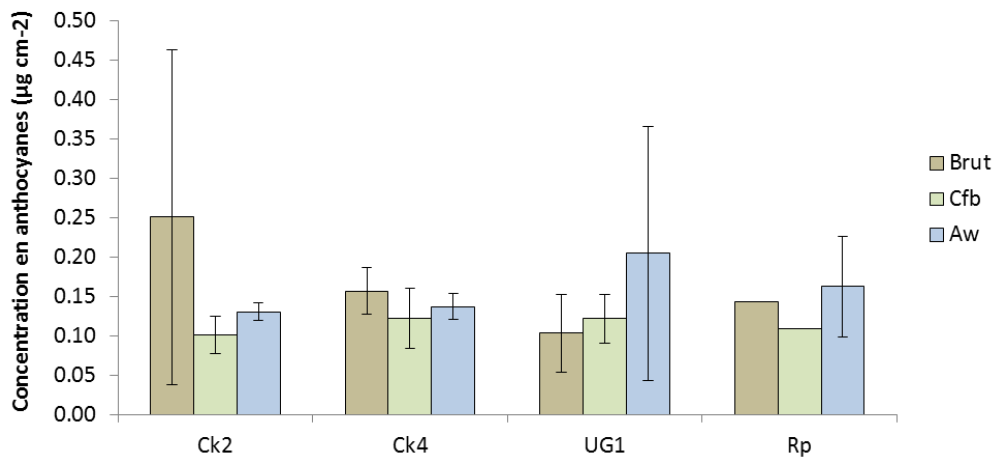


Figure XI-25 : Évolution des concentrations en anthocyanes contenues dans une feuille (de même stade de croissance) des plantes cultivées sur les terres Ck2, Ck4, UG1 et Rp ayant subi les séquences de vieillissement : non vieilli (Brut), tempéré (Nancy – Cfb) et tropicale (Darwin – Aw)

6.3 Résultats des analyses multivariées

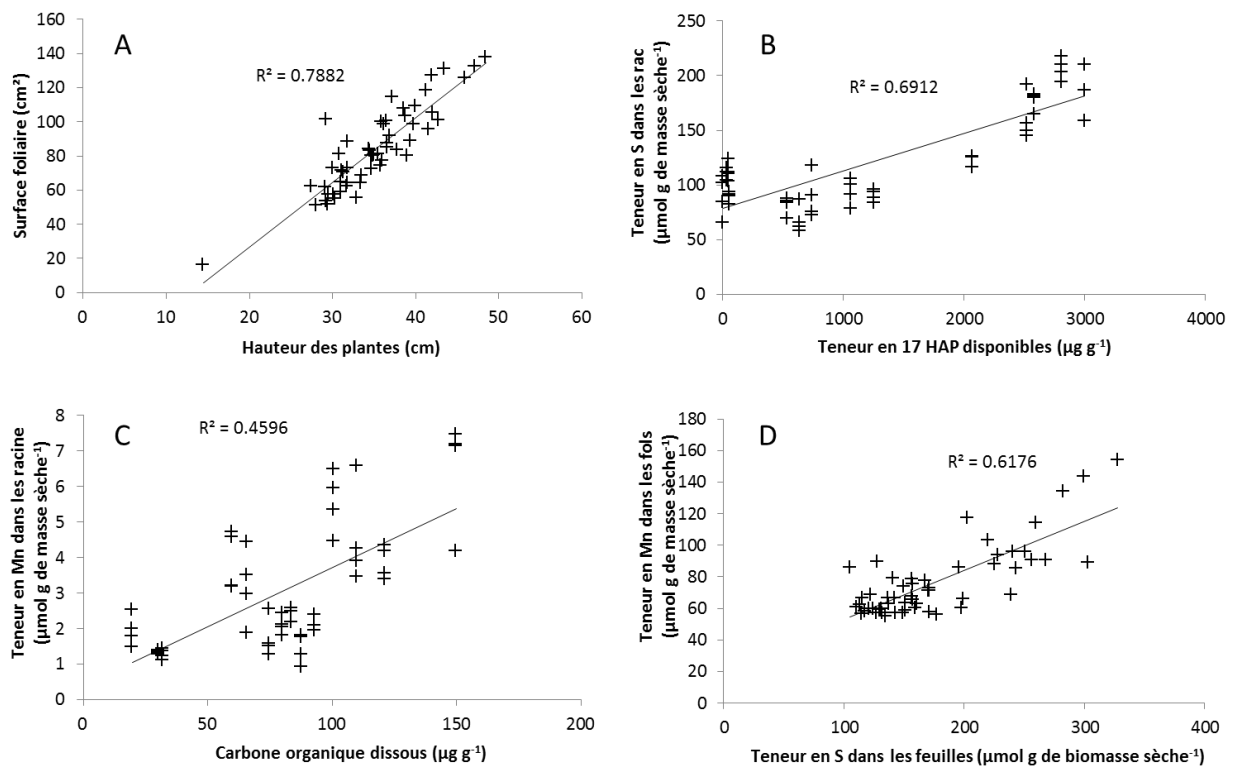


Figure XI-26 : Courbes de régression entre différents paramètres physiologiques et des propriétés des terres : surface foliaire (cm²) vs hauteur des plantes (cm) (a), teneur en S dans les racines vs teneur en HAP disponibles dans les terres (b), teneur en Mn dans les racines vs COD de la terre (c) et teneur en Mn dans les feuilles vs teneur en S dans les feuilles (d) (teneurs en éléments en µmol g de biomasse sèche⁻¹ ; teneurs en HAP et COD en µg g de sol sec⁻¹)

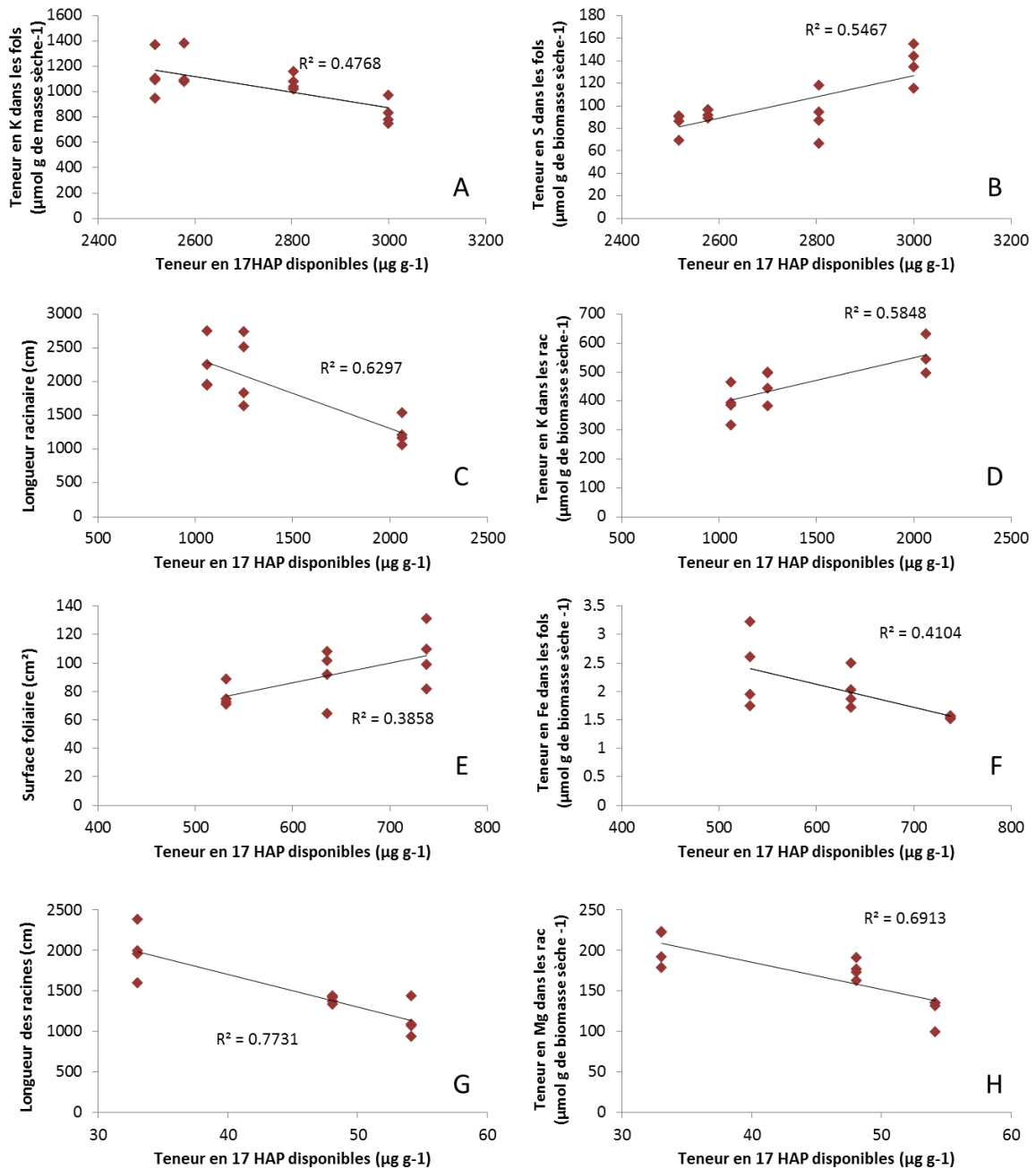


Figure XI-27 : Evolution des teneurs élémentaires et des paramètres morphologiques des plantes en fonction des terres et de l'évolution des teneurs en HAP disponibles ($\mu\text{g g}^{-1}$) : teneurs en K et en S dans les feuilles sur la terre Ck2 (A et B), longueur racinaire et teneur en K dans les racines sur la terre Ck4 (C et D), surface foliaire et teneur en Fe dans les feuilles sur la terre UG1 (E et F), longueur racinaire et teneur en Mg dans les racines sur la terre Rp (G et H)

6.4 Résultats de l'analyse de variance

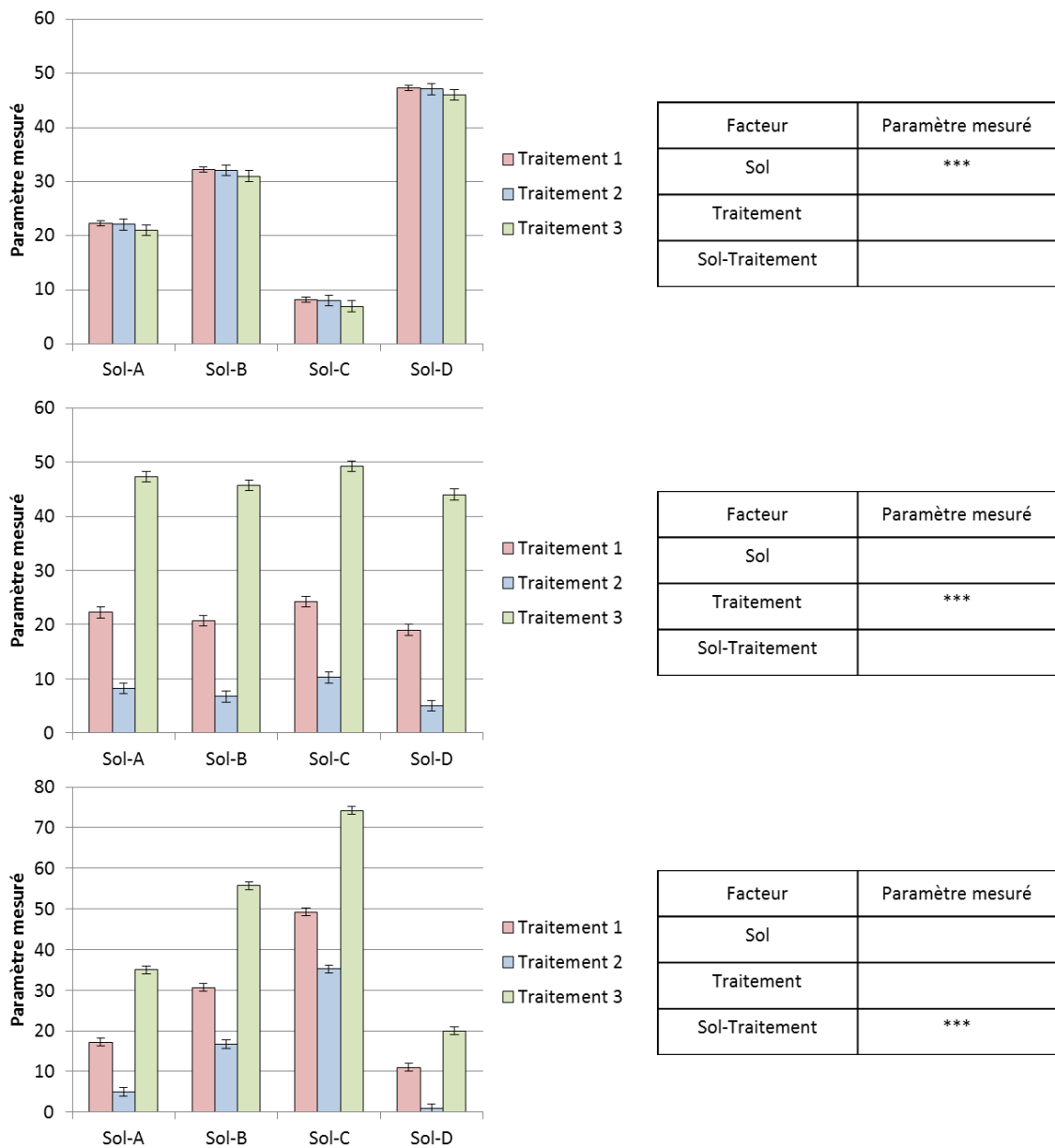


Figure XI-28 : Schématisation de la détermination de l'effet significatif des facteurs sols et traitements (e.g. séquence climatique) au cours d'une ANOVA deux facteurs selon trois cas : effet gouverné par la nature du sol, effet gouverné par le type de traitement et effets combinés sol-traitement (***) : effet significatif sur le paramètre mesuré)

Tableau XI-22 : Teneurs « disponibles » en CAP (en $\mu\text{g g}^{-1}$ HAP, CAP oxygénés, CAP azotés) mesurées dans la terre Ck2 après culture

Composé	Ck2 brut (planté)	Ck2 brut (non planté)	Ck2 Aw (planté)	Ck2 Aw (non planté)	Ck2 Cfb (plante)	Ck2 Cfb (non planté)
Naphtalène	27.00	24.34	24.52	51.51	22.23	28.47
Acenaphtylène	67.39	70.60	66.50	88.59	70.13	83.49
Acenaphtène	13.37	12.29	11.03	19.01	10.96	14.49
Fluorène	24.00	22.60	20.04	26.62	21.01	26.37
Phénanthrène	119.78	101.30	100.55	130.87	116.73	138.77
Anthracène	111.42	81.44	77.69	103.86	90.10	126.68
Fluoranthène	412.71	364.69	361.76	432.09	429.62	491.95
Pyrène	311.95	284.34	277.68	327.33	325.38	364.36
Benz[a]anthracène	236.28	227.08	212.55	260.47	250.06	277.00
Chrysène	179.29	170.14	156.18	196.12	185.09	218.49
Benzo[b]fluoranthène	179.67	158.64	165.94	221.69	216.56	212.43
Benzo[k]fluoranthène	103.77	94.79	96.79	113.90	111.97	116.61
Benzo[a]pyrène	185.09	185.16	178.91	207.99	205.52	223.20
Pérylène	59.19	59.85	57.04	67.12	63.07	70.58
Indeno[1,2,3-c,d]pyrène	143.65	145.96	138.00	161.95	157.08	166.19
Dibenzo(ah)anthracène	39.18	39.96	36.71	44.54	42.86	46.19
Benzo[ghi]perylène	109.86	109.57	106.18	122.49	115.93	124.23
Σ 17HAP	2323.59	2152.73	2088.07	2576.16	2434.29	2729.51
Dibenzofuran	25.11	22.77	21.91	53.98	22.30	27.20
9H-fluorénone	20.62	22.22	20.73	30.03	21.40	23.34
Périnaphténone	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Anthraquinone	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cyclopenta(def)phénanthrone	43.11	54.19	42.11	52.94	47.66	46.22
Methylantracène-9.10-dione	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Benzo(a)fluorénone	74.95	81.66	70.98	81.52	72.19	78.03
Benzanthrone	30.41	39.44	33.12	42.12	32.12	38.79
Benzoanthracénédione	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Naphtacène-5.12-dione	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Benzo(cd)pyrénone	0.00	0.00	0.00	0.00	40.72	31.14
Σ 11CAP-O	194.20	220.28	188.85	260.59	236.39	244.72
Quinoline	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Benzo(h)quinoline	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Acridine	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Carbazole	15.88	17.13	12.59	16.40	15.52	15.58
Nitropyrene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Σ 5CAP-N	15.88	17.13	12.59	16.40	15.52	15.58

Tableau XI-23 : Teneurs « disponibles » en CAP (HAP, CAP oxygénés, CAP azotés) mesurées dans la terre Ck4 après culture

Composé	Ck4 brut (planté)	Ck4 brut (non planté)	Ck4 Aw (planté)	Ck4 Aw (non planté)	Ck4 Cfb (plante)	Ck4 Cfb (non planté)
Naphtalène	7.03	2.43	4.38	4.68	5.09	4.52
Acenaphtylène	28.12	26.54	23.30	29.29	23.66	24.10
Acenaphtène	6.05	3.66	3.97	4.52	4.63	4.64
Fluorène	14.82	10.19	9.57	12.72	11.79	12.25
Phénanthrène	90.79	42.46	53.55	48.40	67.49	70.79
Anthracène	48.76	27.51	28.56	30.35	35.70	34.43
Fluoranthène	242.06	134.19	152.34	141.38	168.49	183.16
Pyrène	184.73	110.03	120.20	115.14	132.39	144.07
Benz[a]anthracène	124.38	78.55	81.23	79.87	86.64	95.60
Chrysène	91.62	55.76	60.67	58.37	60.89	66.40
Benzo[b]fluoranthène	98.56	65.95	67.66	70.09	75.38	75.47
Benzo[k]fluoranthène	54.35	33.93	36.26	42.55	41.84	40.37
Benzo[a]pyrène	103.75	66.91	72.09	69.27	75.58	82.18
Pérylène	29.68	20.61	21.51	23.23	22.98	24.07
Indeno[1,2,3-c,d]pyrène	79.82	58.65	56.92	56.71	61.96	65.64
Dibenzo(ah)anthracène	16.65	0.00	6.33	0.00	0.00	11.21
Benzo[ghi]perylène	64.83	41.84	45.24	43.39	48.28	52.73
Σ 17HAP	1285.99	779.21	843.78	829.95	922.78	991.64
Dibenzofuran	8.24	4.63	4.34	5.78	6.74	6.31
9H-fluorénone	6.11	8.17	5.51	10.26	7.12	5.71
Périnaphténone	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Anthraquinone	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cyclopenta(def)phénanthrone	21.83	42.09	18.53	50.61	27.22	22.15
Methylantracène-9.10-dione	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Benzo(a)fluorénone	29.97	51.28	23.55	0.00	34.88	28.14
Benzanthrone	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Benzoanthracénédione	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Naphtacène-5.12-dione	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Benzo(cd)pyrénone	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Σ 11CAP-O	66.15	106.17	51.94	66.65	75.96	62.31
Quinoline	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Benzo(h)quinoline	0.00	8.06	6.23	8.76	0.00	7.27
Acridine	0.00	28.02	0.00	33.54	0.00	0.00
Carbazole	8.71	13.45	6.78	17.27	9.92	7.77
Nitropyrene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Σ 5CAP-N	8.71	49.52	13.01	59.57	9.92	15.03

Tableau XI-24 : Teneurs « disponibles » en CAP (HAP, CAP oxygénés, CAP azotés) mesurées dans la terre UG1 après culture

Composé	UG1 brut (planté)	UG1 brut (non planté)	UG1 Aw (planté)	UG1 Aw (non planté)	UG1 Cfb (plante)	UG1 Cfb (non planté)
Naphtalène	2.55	3.41	2.02	2.55	2.56	3.08
Acenaphtylène	13.83	18.29	14.02	16.46	17.14	19.79
Acenaphtène	0.70	1.39	0.55	0.86	0.63	0.99
Fluorène	1.94	3.14	1.61	3.01	1.95	2.90
Phénanthrène	13.11	29.07	10.92	21.56	15.48	26.83
Anthracène	9.83	18.94	8.93	10.86	11.43	14.63
Fluoranthène	57.89	90.59	49.85	66.65	62.77	91.78
Pyrène	55.36	84.29	48.20	62.24	59.30	81.77
Benz[a]anthracène	35.17	44.29	31.56	37.37	36.76	46.07
Chrysène	24.29	34.79	22.23	25.71	26.72	31.61
Benzo[b]fluoranthène	36.39	45.49	33.70	37.75	38.70	47.01
Benzo[k]fluoranthène	20.65	20.36	16.71	17.60	18.07	21.54
Benzo[a]pyrène	45.94	57.66	40.64	48.27	47.14	57.11
Pérylène	15.89	19.16	13.05	16.14	15.58	18.55
Indeno[1,2,3-c,d]pyrène	41.17	51.27	36.88	43.71	41.33	49.40
Dibenzo(ah)anthracène	7.34	8.69	6.60	7.67	7.33	8.21
Benzo[ghi]perylène	40.72	51.69	36.53	42.94	39.20	48.38
Σ 17HAP	422.76	582.53	374.01	461.36	442.08	569.62
Dibenzofuran	0.95	1.67	0.67	1.42	0.94	1.20
9H-fluorénone	0.00	0.00	0.00	0.00	1.15	1.21
Périnaphténone	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Anthraquinone	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cyclopenta(def)phénanthrone	9.56	8.08	7.08	8.95	6.86	7.41
Methylantracène-9.10-dione	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Benzo(a)fluorénone	13.22	12.34	11.61	13.31	11.59	11.88
Benzanthrone	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Benzoanthracénédione	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Naphtacène-5.12-dione	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Benzo(cd)pyrénone	10.16	7.69	7.31	9.73	6.78	7.49
Σ 11CAP-O	33.88	29.77	26.67	33.41	27.31	29.19
Quinoline	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Benzo(h)quinoline	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Acridine	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Carbazole	2.86	2.83	2.17	2.90	2.08	2.22
Nitropyrene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Σ 5CAP-N	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tableau XI-25 : Teneurs « disponibles » en CAP (HAP, CAP oxygénés, CAP azotés) mesurées dans la terre Rp après culture

Composé	UG1 brut (planté)	UG1 brut (non planté)	UG1 Aw (planté)	UG1 Aw (non planté)	UG1 Cfb (plante)	UG1 Cfb (non planté)
Naphtalène	0.90	1.23	0.88	0.84	0.77	0.79
Acenaphtylène	1.76	1.62	0.00	0.00	1.46	0.00
Acenaphtène	0.21	0.29	0.00	0.00	0.00	0.00
Fluorène	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Phénanthrène	5.88	4.47	3.20	2.72	3.28	2.69
Anthracène	1.92	1.49	1.30	1.31	1.33	1.30
Fluoranthène	9.01	5.45	3.64	2.96	3.82	2.69
Pyrène	7.14	4.43	2.54	2.06	2.75	1.88
Benz[a]anthracène	4.99	3.46	2.64	2.50	2.65	2.36
Chrysène	3.79	2.43	1.84	1.50	1.86	1.54
Benzo[b]fluoranthène	5.35	3.87	3.21	2.67	3.31	2.80
Benzo[k]fluoranthène	3.10	2.47	1.80	1.73	1.94	1.67
Benzo[a]pyrène	4.59	3.29	2.41	2.24	2.53	0.00
Pérylène	1.83	1.61	1.18	1.08	1.21	1.06
Indeno[1,2,3-c,d]pyrène	4.21	0.00	2.72	0.00	0.00	0.00
Dibenzo(ah)anthracène	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Benzo[ghi]perylène	1.36	2.12	1.40	0.00	0.00	0.00
Σ 17HAP	56.05	38.23	28.77	21.61	26.92	18.78
Dibenzofuran	0.85	0.88	0.71	0.67	0.75	0.67
9H-fluorénone	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Périnaphténone	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Anthraquinone	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cyclopenta(def)phénanthrone	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Methylantracène-9.10-dione	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Benzo(a)fluorénone	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Benzanthrone	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Benzoanthracénédione	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Naphtacène-5.12-dione	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Benzo(cd)pyrénone	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Σ 11CAP-O	0.85	0.88	0.71	0.67	0.75	0.67
Quinoline	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Benzo(h)quinoline	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Acridine	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Carbazole	2.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Nitropyrene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Σ 5CAP-N	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

7 Annexes du Chapitre VIII

7.1 Modélisation des teneurs en HAP disponibles au cours du siècle

Tableau XI-26 : Pourcentages d'évolution de la fraction en 17HAP disponibles sous climat tropical (Darwin - Aw, Australie) et selon la profondeur et la période de temps considérée

Climat	Terres	Période	10mm	50mm	100mm	200mm	300mm	500mm
Tropical – Darwin (Aw)	Ck1	2003-2012	121,9	115,42	108,56	101,88	98,6	98,4
		2023-2032	168,1	157,5	145,9	129,9	122,9	118,7
		2043-2052	322,1	317,3	310,5	298,4	294,5	283,4
		2083-2092	507,9	508,2	502,6	492,7	486,0	483,3
	Ck2	2003-2012	196,3	191,8	181,9	159,0	153,5	148,1
		2023-2032	296,7	283,4	257,9	232,8	223,5	205,9
		2043-2052	450,0	415,0	352,1	273,5	239,8	211,7
		2083-2092	565,4	534,2	472,9	395,4	353,9	310,1
	Ck4	2003-2012	174,4	175,6	159,1	139,5	130,1	132,7
		2023-2032	278,6	265,2	228,8	200,9	186,2	174,2
		2043-2052	427,5	376,0	302,6	229,7	190,5	154,0
		2083-2092	546,3	484,4	406,8	308,6	259,1	200,0
	UG1	2003-2012	184,0	179,9	157,7	139,5	128,3	100,0
		2023-2032	286,7	254,7	218,2	186,6	158,3	113,8
		2043-2052	435,1	359,0	257,2	182,9	131,8	122,9
		2083-2092	553,7	467,7	366,7	267,3	184,3	108,4

Tableau XI-27 : Pourcentages d'évolution de la fraction en 17HAP disponibles sous climat aride froid (Denver - BSk, États-Unis) et selon la profondeur et la période de temps considérée

Climat	Terres	Période	10mm	50mm	100mm	200mm	300mm	500mm
Aride froid – Denver (BSk)	Ck1	2003-2012	1,4	20,6	34,3	51,2	66,0	79,7
		2023-2032						
		2043-2052	56,9	72,5	77,5	79,9	83,7	91,8
		2083-2092						
	Ck2	2003-2012	5,2	20,7	31,5	47,0	64,0	79,6
		2023-2032	15,5	27,4	37,6	53,9	64,0	76,9
		2043-2052	46,5	55,9	61,2	69,2	75,5	87,7
		2083-2092	111,3	116,8	121,8	126,1	130,9	133,8
	Ck4	2003-2012	0	15,5	29,0	49,7	64,6	80,1
		2023-2032	4,9	24,9	35,3	54,5	64,6	78,2
		2043-2052	34,2	51,6	58,5	68,4	74,3	88,3
		2083-2092	98,0	113,7	117,1	124,5	119,3	78,8
	UG1	2003-2012	3,4	17,4	30,7	48,4	66,8	80,3
		2023-2032	12,4	26,5	35,4	54,5	64,0	77,6
		2043-2052	41,6	51,5	60,3	69,1	73,3	88,4
		2083-2092	109,6	115,1	119,6	119,7	78,8	83,3

Tableau XI-28 : Pourcentages d'évolution de la fraction en 17HAP disponibles sous climat tempéré doux (Nancy – Cfb1, France) et selon la profondeur et la période de temps considérée

Climat	Terres	Période	10mm	50mm	100mm	200mm	300mm	500mm
Tempéré doux 1 – Nancy (Cfb1)	Ck1	2003-2012	44,9	54,6	62,0	72,8	79,7	86,5
		2023-2032	51,2	59,0	66,4	72,5	78,6	86,4
		2043-2052	71,8	74,6	76,8	82,3	90,3	93,8
		2083-2092	111,9	109,5	107,2	105,7	105,1	102,8
	Ck2	2003-2012	31,7	40,9	55,6	74,4	81,5	89,8
		2023-2032	36,7	47,4	61,6	76,5	83,5	91,2
		2043-2052	56,8	60,8	69,6	82,4	94,3	98,6
		2083-2092	93,3	92,7	96,8	98,9	100,1	100,0
	Ck4	2003-2012	0	20,2	52,3	74,2	82,9	90,5
		2023-2032	0	29,6	58,3	75,5	86,4	91,8
		2043-2052	18,9	46,6	66,2	82,9	94,1	98,0
		2083-2092	49,2	76,4	96,7	100,2	95,3	100,0
	UG1	2003-2012	25,7	41,4	64,2	77,6	83,7	90,5
		2023-2032	23,0	45,2	67,1	79,7	85,1	91,2
		2043-2052	47,5	60,7	76,0	83,6	95,9	98,6
		2083-2092	80,5	87,0	96,1	97,9	98,6	100,0

Tableau XI-29 : Pourcentages d'évolution de la fraction en 17HAP disponibles sous climat tempéré doux (Nantes – Cfb2, France) et selon la profondeur et la période de temps considérée

Climat	Terres	Période	10mm	50mm	100mm	200mm	300mm	500mm
Tempéré doux 1 – Nantes (Cfb2)	Ck1	2003-2012						
		2023-2032	79,9	85,0	87,2	92,9	93,6	94,4
		2043-2052	89,6	94,5	95,8	95,0	94,1	94,4
		2083-2092	118,6	114,1	112,0	106,2	102,6	102,2
	Ck2	2003-2012	62,5	70,4	80,9	93,0	97,7	100,0
		2023-2032	63,3	72,0	82,2	92,9	99,2	100,0
		2043-2052	76,6	86,1	90,3	89,9	95,9	100,0
		2083-2092	98,7	97,1	98,6	69,9	72,2	78,5
	Ck4	2003-2012	12,6	44,6	72,9	93,0	97,7	100,0
		2023-2032	18,7	46,5	73,0	93,7	98,4	100,0
		2043-2052						
		2083-2092						
	UG1	2003-2012	94,4	95,6	95,5	99,4	99,6	100
		2023-2032	51,1	64,5	84,6	97,9	100	100
		2043-2052						
		2083-2092	84,4	87,6	72,9	60,4	72,5	78,6

Tableau XI-30 : Pourcentages d'évolution de la fraction en 17HAP disponibles sous climat tempéré chaud et sec (Marseille - Csa, France) et selon la profondeur et la période de temps considérée

Climat	Terres	Période	10mm	50mm	100mm	200mm	300mm	500mm
Tempéré sec – Marseille (Csa)	Ck1	2003-2012	97,2	99,3	98,7	97,0	98,4	99,2
		2023-2032	97,6	97,4	96,8	97,7	97,7	97,6
		2043-2052	140,2	138,1	133,4	126,2	120,4	115,1
		2083-2092	216,4	215,9	213,4	216,0	221,1	224,5
	Ck2	2003-2012	71,1	79,0	85,1	92,1	96,8	99,2
		2023-2032	79,4	82,8	87,0	92,4	96,6	97,6
		2043-2052	148,1	153,0	151,1	145,4	133,5	107,0
		2083-2092	218,0	220,3	223,4	201,6	182,4	130,2
	Ck4	2003-2012	47,1	63,8	76,9	88,9	94,4	96,8
		2023-2032						
		2043-2052	107,1	109,7	112,7	112,9	112,5	100,8
		2083-2092	385,3	379,9	359,3	308,2	264,1	167,0
	UG1	2003-2012	58,1	71,0	85,0	96,1	98,4	100,0
		2023-2032	70,2	78,0	85,4	96,4	94,3	100,0
		2043-2052	137,5	145,9	145,6	120,8	100,8	100,0
		2083-2092	205,9	205,6	193,4	144,4	101,8	98,4

Tableau XI-31 : Pourcentages d'évolution de la fraction en 17HAP disponibles sous climat continental doux (Helsinki - Dfb, France) et selon la profondeur et la période de temps considérée

Climat	Terres	Période	10mm	50mm	100mm	200mm	300mm	500mm
Continental doux – Helsinki (Dfb)	Ck1	2003-2012	23,7	30,4	41,2	64,4	71,8	82,6
		2023-2032	15,6	27,7	46,7	62,9	74,4	83,8
		2043-2052						
		2083-2092	31,8	37,9	44,6	58,3	67,7	80,2
	Ck2	2003-2012	18,9	25,6	36,4	61,1	73,9	85,1
		2023-2032	11,3	23,6	41,2	59,1	76,0	87,2
		2043-2052	17,3	24,0	38,5	65,8	78,2	87,8
		2083-2092	30,0	35,5	40,7	51,7	66,1	85,8
	Ck4	2003-2012	16,2	26,1	37,0	61,2	69,4	85,0
		2023-2032						
		2043-2052	16,8	25,7	39,8	66,3	76,8	88,4
		2083-2092						
	UG1	2003-2012	16,0	25,5	38,0	64,5	75,7	85,8
		2023-2032	12,5	25,5	42,8	63,8	77,7	87,8
		2043-2052	17,8	25,9	38,5	70,6	83,8	89,9
		2083-2092	30,4	38,9	43,4	54,2	71,9	85,1

7.2 Suivi des colonnes lysimétriques

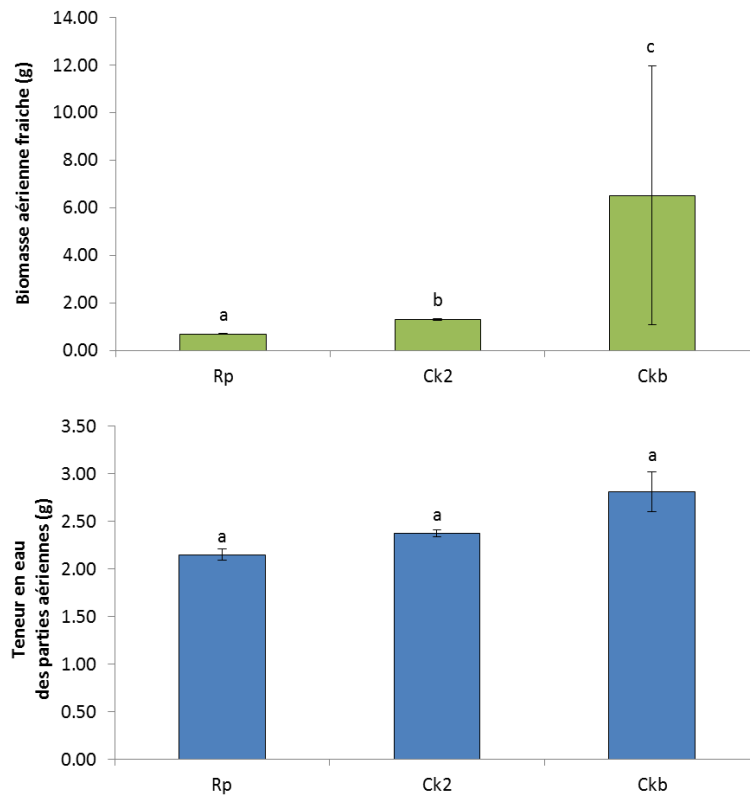


Figure XI-29 : Evolution de la biomasse fraîche des parties aériennes du ray-grass cultivé sur les colonnes des sols Rp, Ck2 et Ck2-bio ; évolution des teneurs en eau des parties aériennes des sols Rp, Ck2 et Ck2-bio

Tableau XI-32 : Teneurs en matières organiques extractibles (en mg g^{-1}) des terres des colonnes obtenues par extraction douce au dichlorométhane à froid (20°C)

Terre	Planté		Non planté	
	Surface	Profondeur	Surface	Profondeur
Rp	$2,2 \pm 1,2 a$	$1,1 \pm 0,1 a$	$1,3 \pm 0,0 a$	$1,2 \pm 0,0 a$
Ck2	$17,1 \pm 0,6 a$	$17,9 \pm 1,4 a$	$18,7 \pm 0,1 a$	$18,1 \pm 0,0 a$
Ck2-bio	$6,0 \pm 0,1 a$	$5,4 \pm 0,2 a$	$5,6 \pm 0,4 a$	$5,3 \pm 0,1 a$

Tableau XI-33 : Valeurs de l'indice de fluorescence (IF), biologique (IB) et d'humification (IH), de l'indice T3 et de la position du maximum de fluorescence sur la transect (nm) obtenus à partir des spectres de fluorescence 3D des extraits CaCl₂ après un an d'évolution

Terre	Couvert végétal	Localisation	IF	IB	IH	T2	Transect
Rp	Planté	Surf	1,62	0,71	13,01	1,10	408,72
		Prof	1,70	0,70	9,66	1,20	408,30
	Non planté	Surf	1,96	0,70	10,63	1,19	404,89
		Prof	1,74	0,74	11,18	1,18	402,77
Ck2	Planté	Surf	1,77	0,75	15,56	1,15	381,49
		Prof	1,64	0,66	20,89	1,03	381,49
	Non planté	Surf	1,73	0,72	17,26	1,12	381,49
		Prof	1,65	0,70	19,09	1,07	387,02
Ck2-bio	Planté	Surf	2,02	0,62	17,11	0,95	458,51
		Prof	1,66	0,61	21,06	1,02	408,30
	Non planté	Surf	1,72	0,67	14,06	1,08	409,57
		Prof	1,61	0,57	21,73	1,00	407,87

Tableau XI-34 : Valeur de pH des terres des colonnes après un an d'évolution

Terre	Planté		Non planté	
	Surf	Prof	Surf	Prof
Rp	8,38 ± 0,04ab	8,30 ± 0,10b	8,47 ± 0,09a	8,51 ± 0,04a
Ck2	8,64 ± 0,13ab	8,54 ± 0,04b	8,77 ± 0,05a	8,77 ± 0,08a
Ck2-bio	8,37 ± 0,06b	8,38 ± 0,07b	8,44 ± 0,08b	8,66 ± 0,06a

Résumé

En France et à l'échelle internationale, l'arrêt d'activités industrielles a par le passé l'apparition de milliers d'hectares de friches. Ces Technosols présentent des propriétés physico-chimiques très contrastées de celles de sols plus naturels et peuvent renfermer de fortes teneurs en polluants organiques (e.g. composés aromatiques polycycliques (CAP)). Bien que leur gestion soit indispensable, le manque de procédés de traitement adaptés entraîne leur abandon, et ce, pendant des décennies. Ils ont alors été le siège de multiples processus contribuant à une pédogenèse, en particulier sous l'influence de facteurs climatiques. Cette évolution au cours du temps est souvent mise à profit par le concept d'atténuation naturelle des risques de dissémination des polluants, sans pour autant que les effets à moyen et long termes du climat sur le statut des polluants ne soient décrits et quantifiés. Dans ce travail, nous proposons une méthode de prédiction de l'évolution de la disponibilité des CAP au cours du temps et sous l'influence du facteur climatique. La première étape a été de transcrire des données climatiques atmosphériques contrastées en conditions pédoclimatiques pour différents Technosols industriels. Cette étape des travaux a permis de définir, à l'échelle mondiale, la fréquence d'apparition d'événements pédoclimatiques majeurs (cycles gel/dégel, cycles humectation/dessiccation, périodes à hautes températures) en capacité d'influencer l'évolution des sols. Ensuite, ces modalités pédoclimatiques ont été mises en œuvre lors d'essais de forçage sur 11 terres industrielles contrastées provenant de cokeries et d'usines à gaz. Les effets se traduisent généralement par une diminution de la disponibilité des CAP, hormis les périodes de haute température en condition de sol sec où leur disponibilité augmente. Les effets combinés et représentatifs de séquences climatiques tempérée et tropicale ont été appliqués sur ce même lot de terres. Ces modalités de vieillissement accéléré pour de courtes périodes ont quasi systématiquement abouti à une diminution de la disponibilité des CAP au cours du temps (jusqu'à 50% de diminution de la disponibilité). Un test de croissance de *Zea mays* L. sur ces terres vieilles a mis en évidence que les variations de teneurs en CAP contrôlaient les productions de biomasses végétales. L'architecture racinaire de ces plantes peut ainsi exprimer la variation de disponibilité de polluants organiques dans les Technosols industriels. A partir des résultats obtenus par la modélisation des pédoclimats à long terme et leur impact sur la disponibilité des CAP mesuré en laboratoire, nous avons développé un modèle de prédiction des teneurs en polluants organiques disponibles à long terme selon les prévisions climatiques du groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) jusqu'au XXII^{ème} siècle. Les tendances d'évolution du climat vers des conditions globalement plus chaudes et l'intensification de sécheresses devraient alors induire une augmentation progressive de la teneur en polluants disponibles au cours du temps : définie par « l'amplification naturelle ». En conclusion, le climat joue un rôle fondamental sur le statut des CAP, même pour des terres dont les polluants organiques sont considérés aujourd'hui comme étant stables ou très faiblement mobiles.

Mots-clés : Technosol, climat, changement climatique, composés aromatiques polycycliques, modélisation

Abstract

In France and at the global scale, the ending of the industrial activities led to the apparition of thousands of hectare of derelict wastelands. Such lands are characterised by the presence of Technosols which depict contrasted properties from those of natural soils and may contain high concentration of organic pollutants (e.g. polycyclic aromatic compounds (PAC)). Their management is essential, but the lack of treatment methods led to their abandon during decades. Hence, pedogenetic processes might have occurred particularly under the influence of climate. Such evolutions are usually the cause of the process of natural attenuation, but the rates of its evolution are very poorly described in the literature. In this work, we suggest a new method to predict the evolution of PACs' availability over time and under the influence of contrasted climatic environments. The first step was building a transcription model to predict the pedoclimate evolution derived from weather datasets. This allowed predicting the frequency and occurrence of major pedoclimatic events (e.g. freeze-thaw, wetting-drying cycles and periods of high temperature) that drive pedogenesis. Then, these climatic events were tested in laboratories in *aging* experiments of 11 industrial soils and the effect on PAC availability was measured. The results show that most of the *aging* procedures decrease their availability, except for warm period in dry soil, where the availability increases. Following this, two pedoclimatic sequences (combining *aging* events) were applied and resulted in a significant decrease of the PAC availability (up to 50% of the initial concentration). The consequence on soil ability to produce biomass was tested by applying a culture of *Zea mays* L., confirming that the increase/decrease of PAC availability is accompanied by an increase/decrease of soil phytotoxicity. The architecture of root and the mineral composition of leaves were consistent indicators of plant well-being. From these results, we built the prediction model by coupling (i) the pedoclimate prediction model and (ii) the soil *aging* result obtained in controlled conditions. This model helped to define the evolution of the PAC availability at the century scale and under contrasted climatic conditions. With the increase of temperature and the apparition of drier events expected at the end of the XXIst century, should lead to an increase in PAC availability, suggested as a "natural amplification".

Keywords: Technosol, climate, climate change, polycyclic aromatic compounds, modeling