



HAL
open science

Évolution, stabilisation, transfert de la matière organique dans les environnements superficiels : bilan et perspectives

Pierre Faure

► **To cite this version:**

Pierre Faure. Évolution, stabilisation, transfert de la matière organique dans les environnements superficiels : bilan et perspectives. Interfaces continentales, environnement. Institut national polytechnique de Lorraine, 2010. tel-03178069

HAL Id: tel-03178069

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03178069v1>

Submitted on 23 Mar 2021

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.

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

PRESENTEE A

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

PAR

PIERRE FAURE

**EVOLUTION, STABILISATION, TRANSFERT DE LA MATIERE
ORGANIQUE DANS LES ENVIRONNEMENTS SUPERFICIELS**

BILAN ET PERSPECTIVES

SOUTENUE PUBLIQUEMENT LE 17 MARS 2010
DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN COMPOSEE DE :

Mme Hélène BUDZINSKI, DR CNRS, UMR 5255 CNRS, Talence (Rapporteur)
Mme Claire CHENU, Professeur AgroParistech, UMR 7618 CNRS, Thivernal Grignon (Rapporteur)
Mme Cécile DELOLME, Ingénieur divisionnaire des travaux public, ENTPE Vault en Velin
Mr Patrick LANDAIS, DR CNRS et Directeur Scientifique de l'Andra, Chatenay Malabry
Mme Corinne LEYVAL, DR CNRS, UMR 7137 CNRS, Vandoeuvre les Nancy
Mr Jean-Louis MOREL, Professeur INPL/ENSAIA, UMR 1120 INRA, Vandoeuvre les Nancy (Président)
Mr Philippe SCHAEFFER, DR CNRS, UMR 7177 CNRS, Strasbourg (Rapporteur)

A Marie
A Samuel et Alexandre

A Laurence SCHLEPP

SOMMAIRE

SOMMAIRE	5
REMERCIEMENTS	7
INTRODUCTION GENERALE	9
CHAPITRE I - TRAVAUX SCIENTIFIQUES	13
I.1 / TRANSFERT DE POLLUANTS DANS DES HYDRO-SYSTEMES CONTINENTAUX : SOURCE – TRANSFERT.....	18
I.1.1 / <i>Identification des contributions organiques dans la lagune de Nador (Maroc)</i>	18
I.1.2 / <i>Identification et quantification des contributions organiques dans le bassin versant de la Moselle (ZAM)</i>	20
I.1.2.1 / Compartiment intégrateur : les sédiments	20
I.1.2.2 / Compartiment réactif : les matières en suspension (MES).....	24
I.2 / REMEDIATION DE SOLS FORTEMENT ANTHROPISES : DES TRAITEMENTS INDUSTRIELS A L'ATTENUATION NATURELLE	27
I.2.1 / <i>Influence des traitements de remédiation sur la matière organique</i>	27
I.2.1.1 / Contexte d'anciennes cokeries	27
I.2.1.2 / Contexte pétrolier.....	29
I.2.2 / <i>Atténuation naturelle de sols pollués - Approche in situ</i>	31
I.2.2.1 / Travail in situ - Parcelles lysimétriques	31
I.2.2.2 / Travail en laboratoire – Oxydation artificielle	34
I.3 / INTERACTIONS ORGANO-MINERALES - DES COMPOSES MODELES A LA MATIERE ORGANIQUE NATURELLE – EXEMPLE DE LA CATALYSE DES ARGILES SUR LA MATIERE ORGANIQUE	37
I.3.1 / <i>Contexte de l'oxydation abiotique sur composés modèles</i>	37
I.3.1.1 / Oxydation abiotique de n-alcanes (Faure et Landais, 2000 ; Faure et al., 2003).....	37
I.3.1.2 / Oxydation abiotique du fluoranthène	39
I.3.2 / <i>Catalyse des argiles lors de la pyrolyse flash de la matière organique récente</i>	40
CONCLUSION DES TRAVAUX SCIENTIFIQUES	45
RÉFÉRENCE	46
CHAPITRE II - PERSPECTIVES ET PROGRAMMES FUTURS	47
II.1 / ELARGIR LES FRACTIONS ETUDIEES	49
(I) <i>Répartition des composés organiques dans les fractions sédimentaires</i>	49
(II) <i>Transfert de polluants dans des hydro-systèmes continentaux – Matière organique dissoute, colloïdale et particulaire</i>	50
(III) <i>Transfert de polluants dans sols de friches industrielles</i>	51
II.2 / AMELIORER LES CONNAISSANCES SUR LES FRACTIONS ORGANIQUES MACROMOLECULAIRES	52
(I) <i>Caractérisation des macromolécules organiques</i>	52
(II) <i>Interactions macromolécules organiques – métaux dans les sols fortement anthropisés</i>	52
(III) <i>La spectrométrie de masse haute résolution comme outils privilégiés</i>	53
II.3 / TRAVAILLER EN INTERDISCIPLINARITE	55
(I) <i>Relier caractérisation fine des composés organiques et écotoxicité</i>	55
(II) <i>Affiner les recherches sur les interactions entre phases minérales et organiques</i>	55
(III) <i>Matière organique et composante biologique</i>	56
LISTES DES FIGURES ET DES TABLEAUX	57
BILAN PUBLICATIONS	61
CURRICULUM VITAE	67
ANNEXE BIBLIOGRAPHIQUE	75

REMERCIEMENTS

Après presque quinze années passées à l'UMR G2R (Géologie et Gestion des Ressources minérales et énergétiques), je tiens tout d'abord à remercier tous celles et ceux qui ont contribué à mes travaux de recherche par leur collaboration scientifique et technique, leur encouragement ou simplement leur amitié.

Je tiens à remercier les différents membres du jury de me faire l'honneur d'examiner mon mémoire et de m'écouter défendre mes travaux et mes projets scientifiques :

- Mme Hélène BUDZINSKY qui a accepté d'être rapporteur de ce mémoire et de traverser la France pour être présente. Je lui en suis très reconnaissant.
- Mme Claire CHENU qui a également accepté d'être rapporteur de ce mémoire et de venir sur Nancy. La localisation de cette soutenance d'HdR est très différente d'une participation commune dans un jury de thèse sur l'île de la Réunion !!!
- Mr Philippe SCHAEFFER pour son rôle de rapporteur.
- Mr Patrick LANDAIS pour son enthousiasme à être examinateur de ce travail dont il est le principal initiateur étant, il y a quelques années, mon directeur de thèse.
- Mme Cécile DELOLME également examinateur de ce travail.
- Mme Corinne LEYVAL, examinateur de ce travail avec qui je travaille en collaboration depuis plusieurs années. J'en profite pour la remercier pour son professionnalisme, son écoute et ses conseils.
- Mr Jean-Louis MOREL pour avoir accepté de me parrainer et pour son rôle d'examineur. Je lui en suis très reconnaissant. Merci à lui pour ses encouragements, ses conseils et son rôle pilier dans le cadre du GISFI.

Je remercie les deux chercheurs permanents du laboratoire de géochimie organique, à savoir Raymond MICHELS et Laurence MANSUY-HUAULT qui m'ont écouté, aiguillé ainsi que toutes les personnes qui font ou ont fait partie de l'équipe de géochimie organique. Merci également à Seyed ASHKAN même si parfois son passage au laboratoire peut laisser des traces. Merci à Marcel ELIE qui pour le moment est en détachement chez Shell et à Yann HAUTEVELLE, nouveau permanent au G2R et ancien thésard du G2R.

Après quinze ans de bons et loyaux services, il m'est difficile de citer tout le monde sans oublier personne. Je tente toutefois l'exercice !!!

Je remercie tout d'abord les étudiants que j'ai ou que j'encadre encore actuellement pour m'avoir supporté (je ne pense toutefois pas avoir été ou être encore trop difficile). Dans l'ordre d'apparition, je remercie donc les différents doctorants encadrés officiellement ou officieusement : Valier GALY, Laurent JEANNEAU, Coralie BIACHE, Pascale BLANCHART, Thierry GHISLAIN, Muhammad USMAN. Je remercie également les post-doctorants qui m'ont suivi dans mes sujets de recherche : Sophie MAILLANT et Sabrina AURY. Merci également aux stagiaires de Master2 (ou DEA), Master1 et stagiaires de DUT.

Merci aux doctorants que je n'ai pas directement encadrés mais que j'ai côtoyés : Laurence SCHLEPP, Valérie BURKLE, Frédéric LANNUZEL, Emile JARDE, Lubna AMIR, Cédric MENETRIER, Pauline MICHEL, Laure SANGELY, Olivia BERTAND, Van-Phuc NGUYEN.

Merci au staff technique du G2R qui bien que quasiment inexistant, est pourtant bien actif : Gilles BESSAQUE, Aurélien RANDI et Olinda GIMELLO qui est partie pour la capitale l'année dernière.

Merci à la responsable qualité du G2R, Christine LEONARD, pour son suivi actif des démarches et dérives des processus. Nous arriverons un jour à l'obtenir cette certification.... Merci également pour son aide pour les démarches administratives.

Merci au staff administratif, Marie-Odile CAMPADIEU qui m'impressionne toujours lorsqu'elle jongle avec les documents et les comptes administratifs des différentes tutelles, Pierre SCHUHMACHER qui après discussions (parfois actives) m'a toujours accordé son soutien (financier), Patrick LAGRANGE qui m'a aidé pour l'impression et la reliure de ce mémoire et Laurence MOINE.

Un merci particulier à Sabrina AURY qui a été ma correctrice orthographique. Même après 15 ans de recherches, je n'ai toujours pas trouvé comment éviter de faire des fautes !!!

Moi qui prône la pluridisciplinarité, il me paraît logique d'étendre ces remerciements aux personnes des autres laboratoires avec qui j'ai travaillé et travaille encore.

Pour commencer le personnel du LEM (UMR 7569 CNRS-INPL) et plus particulièrement Emmanuelle MONTARGES-PELLETIER (responsable par ailleurs de la Zone Atelier Moselle) pour nos travaux de recherche communs sur le secteur de la Fensch, Odile BARRES pour son aide en infrarouge, ainsi que Manuel PELLETIER

Ensuite le LIMOS (UMR 7137 CNRS-UHP) et tout particulièrement Thierry BEGUIRISTAIN et Aurélie CEBRON pour m'ouvrir au monde de la microbiologie et également pour leur bonne humeur constante.

Le LSE (UMR 1120 INRA-INPL) avec Christophe SCHWARTZ, Stéphanie OUVRARD et Pierre LEGLISE pour leur collaboration efficace.

Le LCPME (UMR 7654 CNRS-UHP) et tout particulièrement Christian RUBY et Khalil HANNA pour les travaux et l'encadrement communs de Muhammad USMAN.

Merci également au bureau du GISFI dont je fais partie incluant : Jean Louis MOREL, Corinne LEYVAL, Christophe SCHWARTZ, Marie-Odile SIMMONOT et Noële RAOULT.

Enfin merci à ma petite famille qui m'a soutenu et me soutient toujours.

INTRODUCTION GENERALE

La matière organique (MO) est un constituant essentiel des enveloppes externes de la Terre (sols, sédiments, eaux douces et eaux marines). Elle est constituée d'un assemblage moléculaire complexe dont la composition varie selon les précurseurs, qu'ils soient naturels (flore, faune continentale ou marine) ou anthropiques (dérivés pétroliers; activités liées à l'utilisation du charbon, déchets organiques, retombées atmosphériques,...).

D'origine naturelle ou anthropique, la MO est présente dans les eaux superficielles et souterraines sous forme dissoute ou particulaire, dans les sédiments et dans les sols, souvent associée aux minéraux qui constituent d'importantes phases réactives. De façon à prendre en compte la complexité des milieux étudiés qui sont le siège d'interactions multiples, il est essentiel, non pas de cibler quelques composés ou micropolluants organiques et de s'intéresser à leur dynamique dans un sol, un déchet ou à l'échelle du bassin versant, mais bien au contraire d'étudier l'ensemble du cortège organique en interaction avec les différentes phases minérales au niveau moléculaire et d'évaluer sa réactivité.

Une telle démarche permet d'appréhender la diversité des sources de MO, qu'elles soient naturelles ou anthropiques, de définir des marqueurs moléculaires typiques de ces contributions et d'évaluer la part du fond géochimique organique naturel et la part des apports anthropiques. Le développement d'outils de caractérisation moléculaire organique est donc essentiel dans cette démarche et doit permettre, à terme, d'établir des bilans quantitatifs et qualitatifs des transferts organiques à l'échelle du sol ou bien du bassin versant.

Par ailleurs, la MO est très réactive vis à vis des processus de sub-surface (oxydation, biodégradation et lixiviation notamment) ce qui lui confère une certaine altérabilité ayant des implications sur (i) la remobilisation de matériel organique polluant, (ii) la production de métabolites qui peut conduire à une anthropisation plus intense des systèmes. Par ailleurs ces modifications de chimie induites lors de ces altérations de sub-surface peuvent impliquer la formation ou la transformation de marqueurs moléculaires spécifiques et permettre l'identification des processus dominants (processus biotiques et/ou abiotiques par exemple).

En effet, la composante organique anthropique des sols et des sédiments peut être considérée (i) comme polluant (dont les plus connus et les plus ciblés sont sans doute les hydrocarbures aromatiques polycycliques) (ii) comme vecteur de pollution, impliquée dans le transfert de nombreux polluants (organiques et minéraux), mais aussi (iii) comme marqueur de l'évolution d'un environnement donné.

Ainsi, mes différents travaux de recherche de ces dernières années se sont focalisés autour des thématiques suivantes : (i) transfert de polluants dans des hydro-systèmes continentaux, (ii) remédiation de sols fortement anthropisés : de l'atténuation naturelle aux traitements industriels et (iii) interactions organo-minérales

CHAPITRE I

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

Les premières cibles de la géochimie organique ont concernées la matière organique fossile et plus particulièrement celle associée aux bassins pétroliers. Les biomarqueurs moléculaires ont été développés et utilisés depuis plus d'une quarantaine d'années (Eglinton et Calvin, 1967). Ils ont ainsi été fortement appliqués (i) à l'identification des sources de matière organique fossile (terrestre, marine et/ou lacustre) qui conditionnent fortement le potentiel pétrolier d'une roche mère, (ii) aux corrélations (huile-huile ou huile roche-mère) qui permettent de préciser les liens génétiques entre les réservoirs pétroliers et les roches mères et (iii) à l'évaluation de la nature et de l'intensité des processus d'altération (biologique et thermique notamment) subis par la matière organique au cours de son histoire, du dépôt jusqu'à la genèse de pétrole et son accumulation dans les réservoirs.

Ces biomarqueurs moléculaires correspondent à des molécules ou à des groupes de molécules dont les squelettes sont hérités de leurs précurseurs (Eglinton et Calvin, 1967, Tissot et Welte, 1984). De plus, ces marqueurs peuvent subir des altérations chimiques (ajout ou perte de fonctions oxygénées, réarrangements structuraux, ...) au cours de leur histoire tout en conservant leur squelette de base. Ces propriétés de réarrangement peuvent être utilisées comme indicateurs du type et du degré d'altération subis par la matière organique.

Un exemple fréquemment rencontré dans des contextes de bassin pétrolier, concerne l'évaluation du degré de maturation thermique atteint par une roche mère. Cette évaluation permet entre autres de savoir si la roche mère a atteint un degré de maturation thermique suffisant pour avoir généré de l'huile. Certains biomarqueurs moléculaires sont particulièrement adaptés pour répondre à une telle question. Ainsi, certains triterpanes pentacycliques (les hopanes), composés hérités de la membrane lipidique d'organismes procaryotes (Ourisson et al., 1982) subissent un réarrangement progressif de leur structure (stéréo-isomères) au cours de leur évolution dans les bassins sédimentaires (Peters et Moldowan, 1993).

Ces hopanes sont initialement en configuration biologique (conformation $\beta\beta$) et, lors d'une maturation thermique, vont progressivement se réarranger en conformations plus stables thermodynamiquement (conformations $\alpha\beta$ et $\beta\alpha$) jusqu'à atteindre un équilibre (cf. figure I.1).

D'autres biomarqueurs ont également été identifiés et calibrés pour fournir des informations sur l'origine des sources organiques, sur les conditions de dépôt, sur l'histoire de la matière organique depuis son dépôt jusqu'à aujourd'hui.

Remarque : Il est bon de rappeler que les informations (source, maturité, ...) déduites de l'étude des biomarqueurs doivent être basées sur la confrontation de plusieurs biomarqueurs ou familles de biomarqueurs. Se baser sur un seul biomarqueur est hasardeux et risque d'aboutir à des conclusions erronées.

N°	Composés	Nbre de Carbone
1	17 α (H)-trisnorhopane	C27
O1	Oléan-13(18)-ène	C30
2	17 α (H), 21 β (H) - 30-norhopane	C29
O2	Oléan-12-ène	C30
O3	Oléan-18-ène	C30
3	17 β (H), 21 α (H)-normorétane	C29
O4	18 α (H) ou 18 β (H) Oléanane	C30
4	17 α (H), 21 β (H)-hopane	C30
5	17 β (H), 21 α (H)-morétane	C30
6	22S - 17 α (H), 21 β (H) - 30 homohopane	C31
7	22R - 17 α (H), 21 β (H) - 30 homohopane	C31
8	17 β (H), 21 α (H) - homomorétane	C31
9	22S - 17 α (H), 21 β (H) - 30 bishomohopane	C32
10	22R - 17 α (H), 21 β (H) - 30 bishomohopane	C32
11	17 β (H), 21 α (H) - bishomorétane	C32
12	22S - 17 α (H), 21 β (H) - 30 trishomohopane	C33
13	22R - 17 α (H), 21 β (H) - 30 trishomohopane	C33

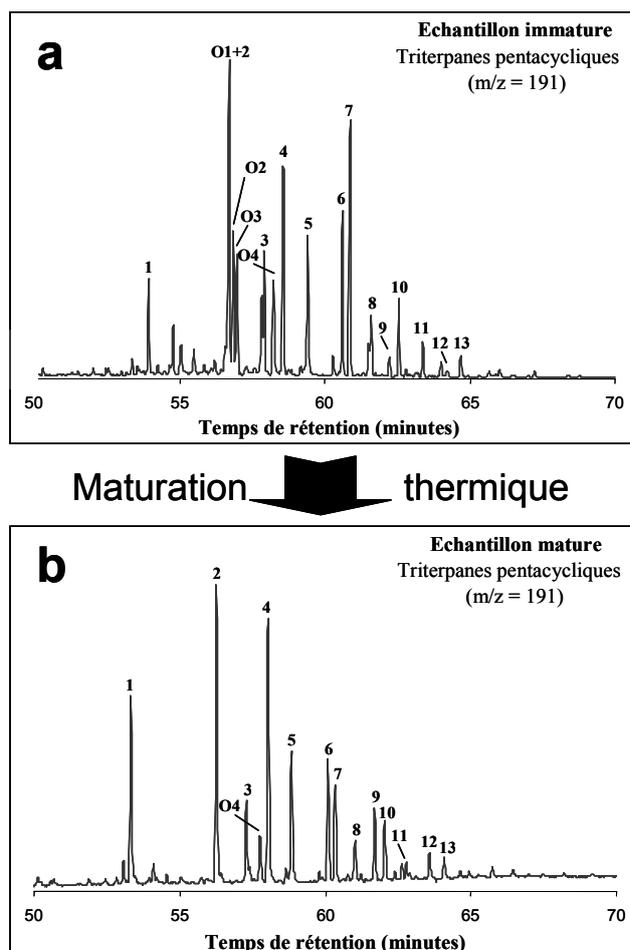


Figure 1.1 : Distribution moléculaire de biomarqueurs (triterpanes pentacycliques - $m/z = 191$) d'un échantillon immature (a) et mature thermiquement (b) provenant du Delta de la Mahakam (Mansuy, 1995)

Cette méthodologie développée par les géochimistes organiciens est ainsi basée sur une étude exhaustive des composés organiques présents dans les échantillons : recherche de biomarqueurs spécifiques, identification de nouveaux marqueurs. Cette culture d'identification à large spectre basée sur la caractérisation fine à l'échelle moléculaire est essentielle dans le cadre de l'étude de milieux anthropisés.

Les trois thèmes développés par les géochimistes pétroliers (source, transfert et altération) en contexte fossile présentent de fortes similitudes avec les contextes actuels de contamination par les produits fossiles des environnements superficiels.

- **Sources** : lorsqu'un site est contaminé, il est essentiel dans un premier temps d'identifier la nature des polluants afin (1) d'obtenir une connaissance la plus exhaustive possible des contaminants présents et non pas de se restreindre à quelques composés réglementaires et (2) d'identifier des composés spécifiques afin de relier contaminants et source(s) responsable(s) de la contamination.

- **Transfert** : afin de mieux appréhender la mobilité des polluants et leurs impacts sur les systèmes superficiels, il est important de pouvoir suivre la (re)distribution des contaminants en étudiant notamment les produits associés et/ou néoformés dans le milieu contaminé dans les différents compartiments environnementaux (sédiments, matière en suspension, dissous).

- **Altération** : au cours du temps, les contaminants subissent d'importants processus d'altération (oxydation, biodégradation, lixiviation, ...) qui peuvent conduire à des modifications majeures comme la production de produits secondaires (métabolites),

Ainsi, les outils développés par les géochimistes pétroliers sont pour une bonne part directement transposables aux thématiques environnementales lorsque l'on s'adresse à des contaminations issues de l'utilisation ou de la dissémination de produits fossiles (sous-produits pétroliers et sous produits issus de l'industrie du charbon notamment). Pour des contaminations provenant d'autres sources anthropiques (par exemple les eaux usées, les boues de station d'épuration...), la méthodologie est applicable, mais l'identification de nouveaux marqueurs est nécessaire.

1.1 / **Transfert de polluants dans des hydro-systèmes continentaux : Source – Transfert**

Au cours de ma thèse intitulée « Application des techniques de géochimie organique pétrolière à l'étude de problèmes environnementaux : polluants organiques, inertage et stockage des déchets » soutenue en Juin 1999, j'avais réalisé une première application du savoir-faire pétrolier aux problèmes de contamination dans des milieux lacustres et fluviaux.

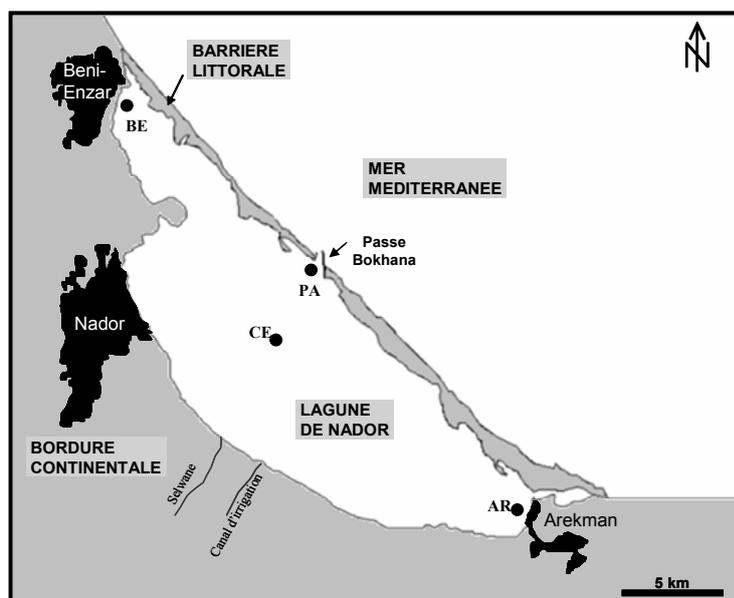
Depuis ces premiers essais, l'utilisation, le développement et la validation de nouveaux marqueurs moléculaires ont été appliqués, à différents milieux anthropisés afin de permettre une évaluation plus fine de l'origine et de la nature des contaminants organiques basée le plus souvent sur des dosages globaux ou des analyses trop focalisées (notamment en contexte de pollution par des hydrocarbures, par le dosage des 16 HAP et la mesure de l'indice d'hydrocarbure).

A l'aide de différents exemples, je vais montrer les potentialités de l'utilisation des biomarqueurs moléculaires dans des contextes environnementaux.

1.1.1 / Identification des contributions organiques dans la lagune de Nador (Maroc)

Ce premier exemple d'utilisation des marqueurs moléculaires isolés de la matière organique sédimentaire de la lagune de Nador (Maroc) a pour but de montrer les informations qualitatives qu'il est possible d'obtenir sur les différentes contributions organiques et notamment les apports anthropiques dans un milieu naturel (Bloundi et al., 2008). Ce travail a été réalisé dans le cadre de la thèse de Karim Bloundi (*Centre de Géochimie de la Surface, Strasbourg*).

La lagune de Nador est l'unique écosystème lagunaire sur la côte méditerranéenne marocaine. Elle s'étend sur une superficie de 115 km², et est subdivisée en deux sous bassins par la presqu'île d'Attalyoun. Les profondeurs maximales de la tranche d'eau varient entre 5m dans la partie septentrionale et 8m dans le bassin méridional (Figure 1.2).



Le but de ce travail est de préciser l'état de contamination organique de sédiments prélevés dans différents secteurs de la lagune par l'étude de « biomarqueurs moléculaires ». Ainsi, une caractérisation moléculaire des extraits organiques ciblant certaines molécules spécifiques (*n*-alcane, triterpanes pentacycliques, stérols) a été réalisée sur des sédiments provenant des sites définis comme sensibles aux contaminations organiques.

Figure 1.2 : Situation géographique de la lagune de Nador et points d'échantillonnages

Deux secteurs au sein de la lagune ont été distingués suivant la répartition des biomarqueurs (figure I.3) :

- un **secteur marin (PA et CE)** où l'on observe une forte prépondérance des *n*-alcane de faibles poids moléculaires accompagnés de deux stérols spécifiques (le cholestérol et le stigmastérol) qui témoignent d'une influence principalement algale (origine biologique) ;
- un **secteur continental (BE et AR)** où les *n*-alcane au nombre de carbone impair de hauts poids moléculaires (signature typique des cires cuticulaires issues des végétaux supérieurs – Bray et Evans, 1961) dominant, accompagnés de trois stérols (cholestanol, coprostanol et stigmastanol).

Par ailleurs des contributions de composés issus de produits fossiles (pétrole et ou charbon) sont mises en évidence dans toute la lagune par la présence de triterpanes pentacycliques possédant une distribution moléculaire typique de matière organique thermiquement mature à l'exception du centre de la lagune (CE) qui reste encore préservé de cette pollution.

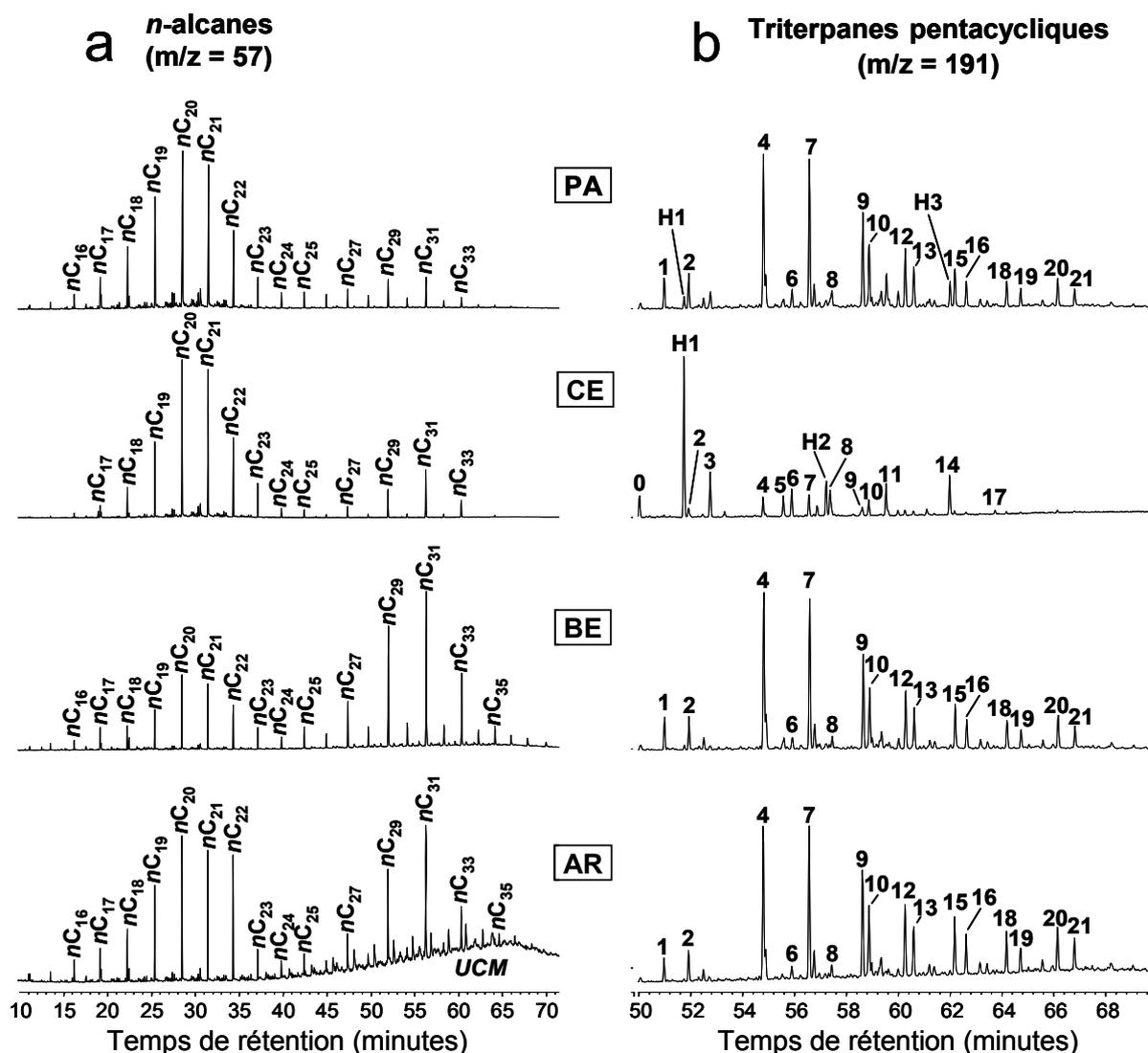


Figure I.3 : Distribution moléculaire (a) des *n*-alcane ($m/z = 57$) et (b) des triterpanes pentacycliques ($m/z = 191$) des échantillons prélevés dans la lagune de Nador. Avec PA (passe de Bokhana), CE (centre de la lagune), BE (proximité de la ville de Beni-Enzar) et AR (proximité de la ville d'Akeman)

Par ailleurs, la présence de coprostanol à proximité des villes Beni-Enzar et Arekman souligne une contamination fécale (Walker et al., 1982) prononcée alors qu'un autre site étudié, localisé à proximité de la ville de Nador, semble moins contaminé, la ville de Nador étant équipée d'une station d'épuration. Le reste de la lagune semble nettement moins affecté par le rejet des eaux usées. De plus, il semble que les apports organiques associés aux rejets des eaux usées contrôlent en partie les conditions redox des sédiments. Ainsi, les zones les plus contaminées par les eaux usées (proches des villes) montrent des conditions réductrices révélées par des valeurs élevées du rapport stanols/stérols (Mermound et al., 1984 ; Guignard et al., 2005).

Ainsi, la contamination organique est particulièrement visible au voisinage des villes de Nador, Beni-Enzar et Arekman. En revanche, la bordure littorale et le centre de la lagune semblent encore relativement peu affectés par les pollutions organiques.

Cette utilisation des biomarqueurs moléculaires dans un contexte d'anthropisation d'une lagune montre le potentiel de ces outils moléculaires pour réaliser des diagnostics préliminaires.

1.1.2 / Identification et quantification des contributions organiques dans le bassin versant de la Moselle (ZAM)

1.1.2.1 / *Compartiment intégrateur : les sédiments*

Dans le cadre de la Zone Atelier Moselle (soutenue dans le cadre du CPER) et au sein d'un Programme National CNRS « ECCO » intitulé « *Conséquences écotoxicologiques de la confluence de la Fensch avec la Moselle et étude intégrée de l'écodynamique de la pollution métallique et organique* » de 2003 à 2005, une étude a porté sur l'impact d'une rivière fortement anthropisée sur un système hydrologique plus important, en prenant comme site d'étude, la confluence de la Fensch et de la Moselle (figure I.4). Le but était de déterminer l'influence de cette rivière qui draine un bassin industriel important (vallée de la Fensch) sur la qualité des eaux de la Moselle. Cette étude s'intègre dans le cadre des travaux de thèse de Laurent Jeanneau, doctorant BDI CNRS – Région Lorraine.

La matière organique extractible dans les solvants organiques (dichlorométhane) issue de sédiments de trois sites de prélèvement (Fensch et Moselle en amont et en aval de la confluence) a été caractérisée à l'échelle moléculaire. Des échantillons de sédiments ont été prélevés en hiver 2004, été 2005, hiver 2005 et été 2006 sur chaque site (phases I à IV).

Les différentes phases d'échantillonnage montrent que les signatures organiques des sédiments de la Fensch et de la Moselle amont sont relativement stables :

- Les sédiments de la Fensch sont fortement anthropisés avec des contributions d'origine pétrogénétique (présence de triterpanes pentacycliques spécifiques, d'un mélange de composés non résolus : UCM : figure I.5), d'origine pyrogénétique (présence en forte concentration d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) non substitués : figure I.6) et de rejets d'eaux usées (présence de stérols typiques : coprostanol). Les concentrations des 16 HAP réglementaires (US-EPA) sont comprises entre 100 et 200 $\mu\text{g/g}$ de sédiments suivant la date de prélèvement (figure I.6).
- Les sédiments de la Moselle amont sont principalement caractérisés par des contributions naturelles issues de végétaux supérieurs (produits de dégradation du phytol, forte prépondérance des *n*-alcanes au nombre de carbone impair (figure I.5) et acides alcanoniques au nombre de carbone pair). Néanmoins, la concentration en 16 HAP réglementaire n'est pas nulle et varie entre 20 et 40 $\mu\text{g/g}$ de sédiments soulignant des contributions anthropiques avant la confluence (figure I.6)

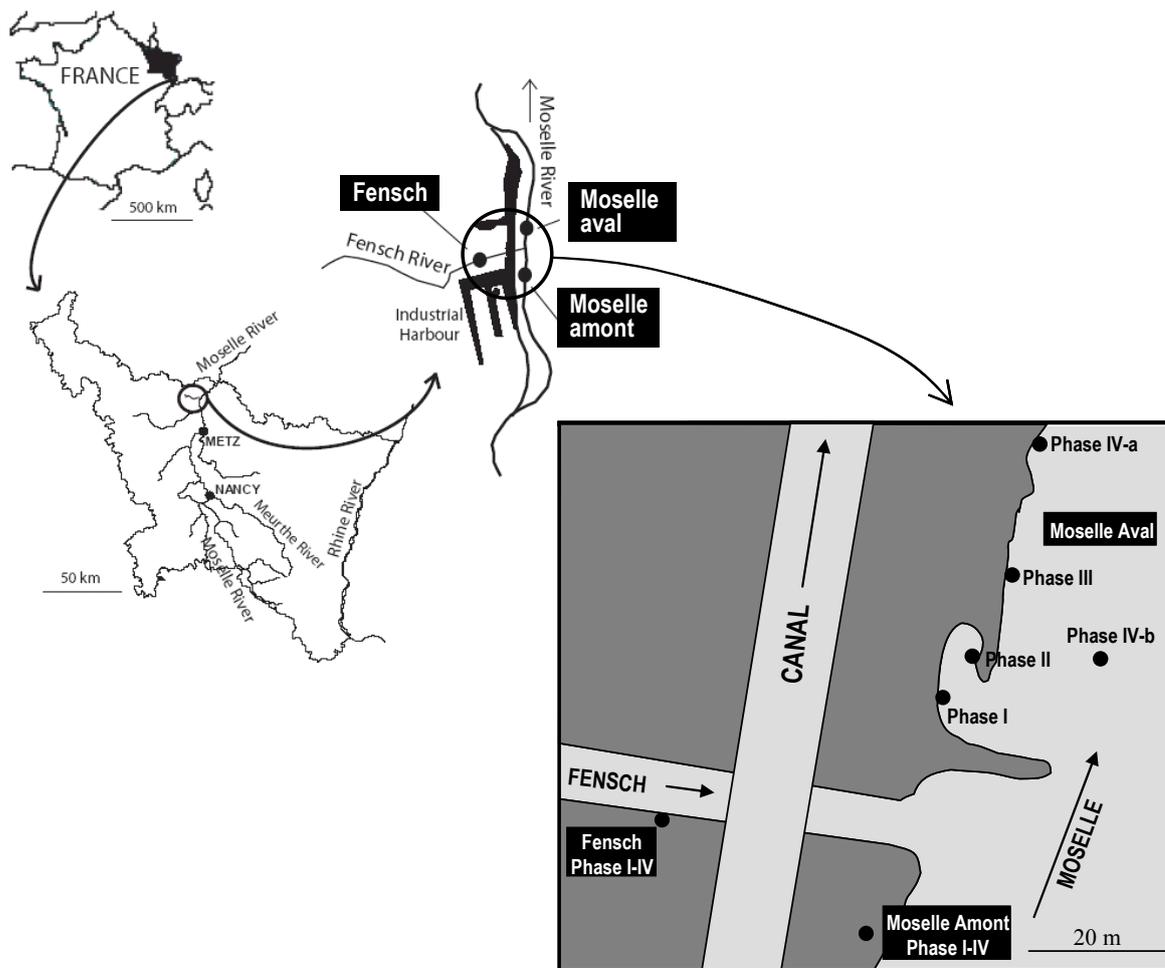


Figure 1.4 : Localisation de la zone d'étude de la confluence Fensch - Moselle et des points de prélèvements

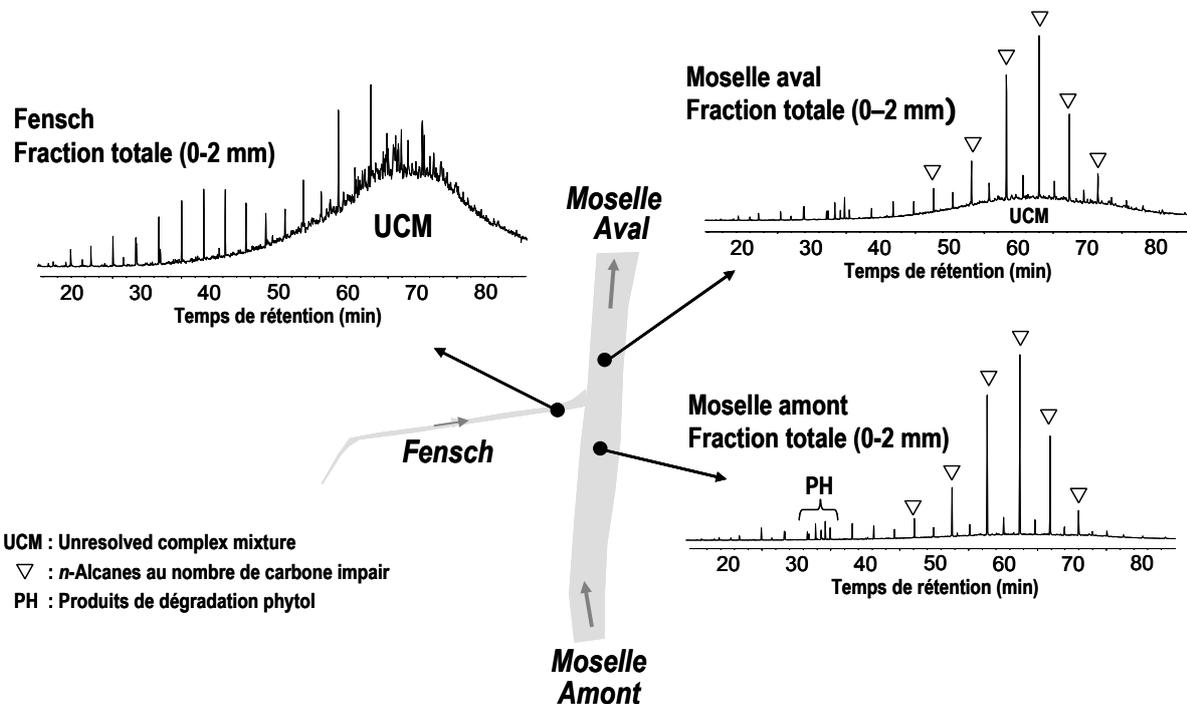


Figure 1.5 : Chromatogrammes des hydrocarbures saturés issus des sédiments prélevés en hiver 2004 (Phase I). Acquisition en mode « fullscan »

Cette stabilité de signature pour ces deux sites de prélèvement souligne le caractère intégrateur du compartiment sédimentaire. L'étude de ce compartiment permet ainsi d'obtenir une vision sur le long terme de la contamination d'un bassin.

Les sédiments de la Moselle aval présentent en revanche des signatures plus contrastées en fonction du site de prélèvement. Dans la majorité des cas, les signatures moléculaires observées correspondent à un mélange de celles identifiées dans la Fensch et dans la Moselle amont (phase I, III et IVb – figure I.5). Toutefois, dans certains cas, le degré d'anthropisation observé est plus élevé que celui de la Fensch (phase II et IVa) soulignant l'existence de zones d'accumulation préférentielle des contaminants sous forme de particules fines (zone à faible hydrodynamisme). Ainsi la concentration en HAP varie de 100 µg/g de sédiments dans les zones de mélange jusqu'à 1000 µg/g de sédiments dans la zone d'accumulation particulière.

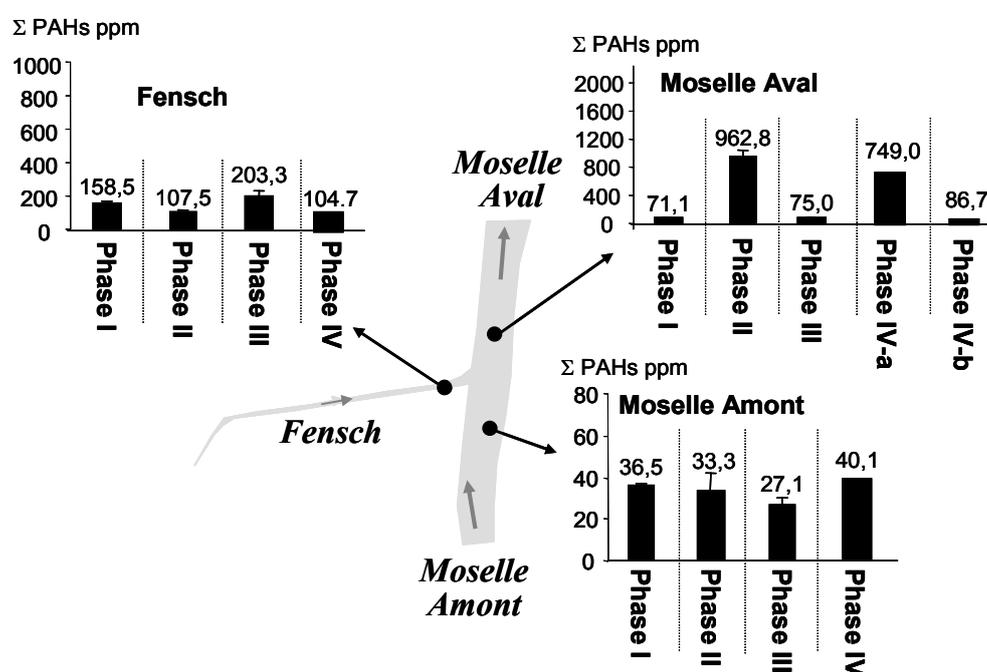


Figure I.6 : Abondance des 16 HAP appartenant à la liste des polluants prioritaires EPA mesurée dans les sédiments prélevés en hiver 2004, été et hiver 2005 (phase I, II et III).

Ainsi, dans ce contexte de confluence entre une petite rivière fortement anthropisée (la Fensch) et un système hydrographique nettement plus important (la Moselle), les marqueurs moléculaires permettent de dresser un bilan des contaminations et d'évaluer l'impact des entrants anthropiques sur un milieu récepteur. Toutefois, une telle approche reste qualitative, et nous avons, dans le cadre de la thèse de Laurent Jeanneau, développé une approche quantitative (approche multi-moléculaire) permettant de coupler l'approche « biomarqueurs » avec des données quantitatives.

Ainsi, sur ce même site d'étude, l'identification couplée à la quantification exhaustive des composés organiques sédimentaires, extractibles dans les solvants organiques, a été réalisée (Jeanneau et al, 2006, 2007).

Cette démarche a permis (i) d'évaluer la proportion des contributions anthropiques par rapport aux apports naturels et (ii) de distinguer les principales sources anthropiques responsables de la dégradation de la qualité des bassins étudiés (figure I.7). Cette démarche appliquée à la confluence entre la Fensch et la Moselle a permis par ailleurs d'évaluer les apports de contaminants organiques issus de la Fensch vers la Moselle et de suivre leur transfert plus en aval de la confluence.

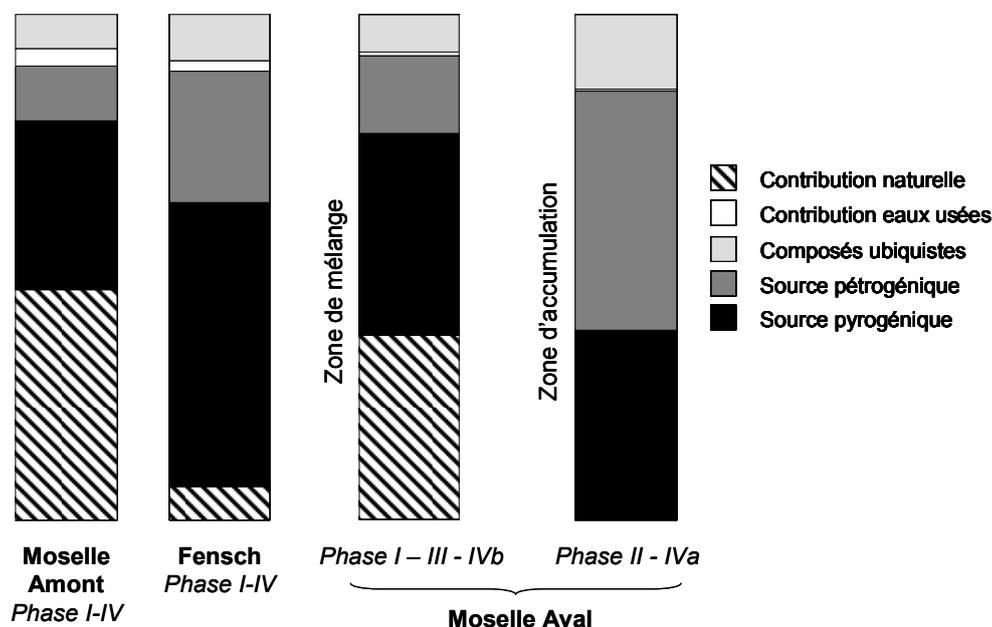


Figure I.7 : Identification et quantification relative des différentes contributions organiques identifiées dans la fraction extractible au solvant de sédiments prélevés dans la Fensch et dans la Moselle en amont et en aval de la confluence (Phase I – IV).

Cette approche multimoléculaire montre que les composés organiques identifiés et quantifiés sont pour environ 41% d'origine naturelle pour les sédiments prélevés en amont de la confluence alors que pour les sédiments de la Fensch, seuls 8 % proviennent de contribution naturelle. En Aval dans la Moselle, suivant les conditions de sédimentation, les contributions naturelles varient entre 36% (zone de mélange à hydrodynamisme moyen) à moins de 1% (zone à très faible hydrodynamisme). Par ailleurs, la proportion des contaminants à signature pétrolière est plus forte dans les zones d'accumulation (où probablement la préservation est meilleure) et moins élevée pour les zones de mélange.

Ainsi, cette approche multimoléculaire, en plus de permettre la réalisation d'une typologie des contaminants, fournit des informations capitales pour évaluer le degré de contamination de milieux anthropisés.

Néanmoins, ces travaux de quantification des contaminants fossiles prennent en compte uniquement les composés extractibles au solvant organique détectés et identifiés par les couplages de chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse. Afin de pouvoir s'assurer que cette approche restrictive (molécules détectées en GC-MS) est toutefois représentative de l'ensemble des contributions organiques (incluant les macromolécules et les particules organiques) issues (i) des apports anthropiques dérivant de l'utilisation de carbones fossiles (charbon et pétrole) et du (ii) carbone récent, l'analyse de l'activité du carbone 14 nous a paru idéale.

En effet, le carbone anthropique d'origine fossile ne contient pas de carbone 14 (« carbone mort »), alors que la matière organique actuelle (qui peut être approximée dans le cadre de la vallée de la Fensch comme provenir d'une origine essentiellement naturelle) doit présenter une activité ^{14}C sub-actuelle.

L'analyse de l'activité ^{14}C de différents sédiments le long de la vallée de la Fensch et à la confluence de cette même rivière avec la Moselle (figure I.8), et la confrontation avec les quantifications moléculaires réalisées sur les mêmes échantillons dans le cadre de la thèse de Laurent Jeanneau montrent une très bonne adéquation. Plus l'échantillon montre une proportion anthropique forte, plus le pourcentage de carbone récent est faible.

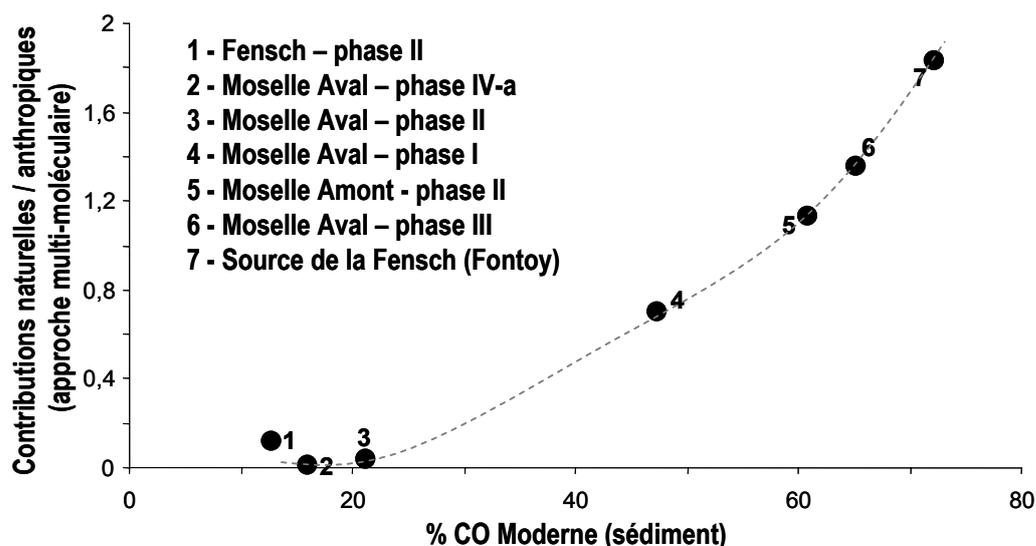


Figure I.8 : Rapport des pourcentages des contributions naturelles sur les contributions anthropiques déduits de l'approche multi-moléculaire en fonction du carbone organique moderne déduit des analyses ^{14}C .

Ainsi, une très bonne corrélation est observée entre la teneur en carbone organique récent et le pourcentage de contribution naturelle déduit des analyses moléculaires sur les extraits organiques.

Cette approche multi-moléculaire semble représentative des contributions organiques du compartiment sédimentaire de la Fensch et de la Moselle.

1.1.2.2 / Compartiment réactif : les matières en suspension (MES)

En complément de l'étude du compartiment sédimentaire, qui nous l'avons vu, présente un caractère intégrateur des apports organiques dans le temps (mais pas dans l'espace), il est important en parallèle de pouvoir travailler sur un compartiment nettement plus réactif pour pouvoir suivre des effets saisonniers voire encore plus rapides (crues). La matière organique associée aux matières en suspension semblent être une cible à privilégier pour étudier une évolution temporelle du transfert des contaminants.

Pour illustrer la variabilité de composition de MES, un exemple portant sur des prélèvements mensuels de MES issues de la Fensch (dans la zone proche de la confluence avec la Moselle) est

présenté. Ces prélèvements réalisés par l'agence de l'eau Rhin-Meuse en 2003 de janvier à août ont été caractérisés à l'échelle moléculaire (figure I.9).

Les signatures sont relativement proches pour la plupart des échantillons et sont également voisines de la signature du compartiment sédimentaire (figure I.5). Les hydrocarbures saturés sont principalement dominés par des n-alcane lourds avec une prépondérance des chaînes aliphatiques au nombre de carbones impairs soulignant une contribution de végétaux supérieurs. Les hydrocarbures aromatiques sont dominés par des HAP parents typiques de sous produits de combustion.

Néanmoins, deux prélèvements se distinguent. Le prélèvement du mois de février montre une distribution des hydrocarbures aromatiques caractérisée par la présence en proportion importante de LAB (linéaire alkyl-benzène) et de coprostanol. Ces marqueurs sont typiques de contributions d'eau usées et soulignent donc une contribution plus forte des eaux usées dans la Fensch ou bien un dysfonctionnement de la station d'épuration au cours de cette période.

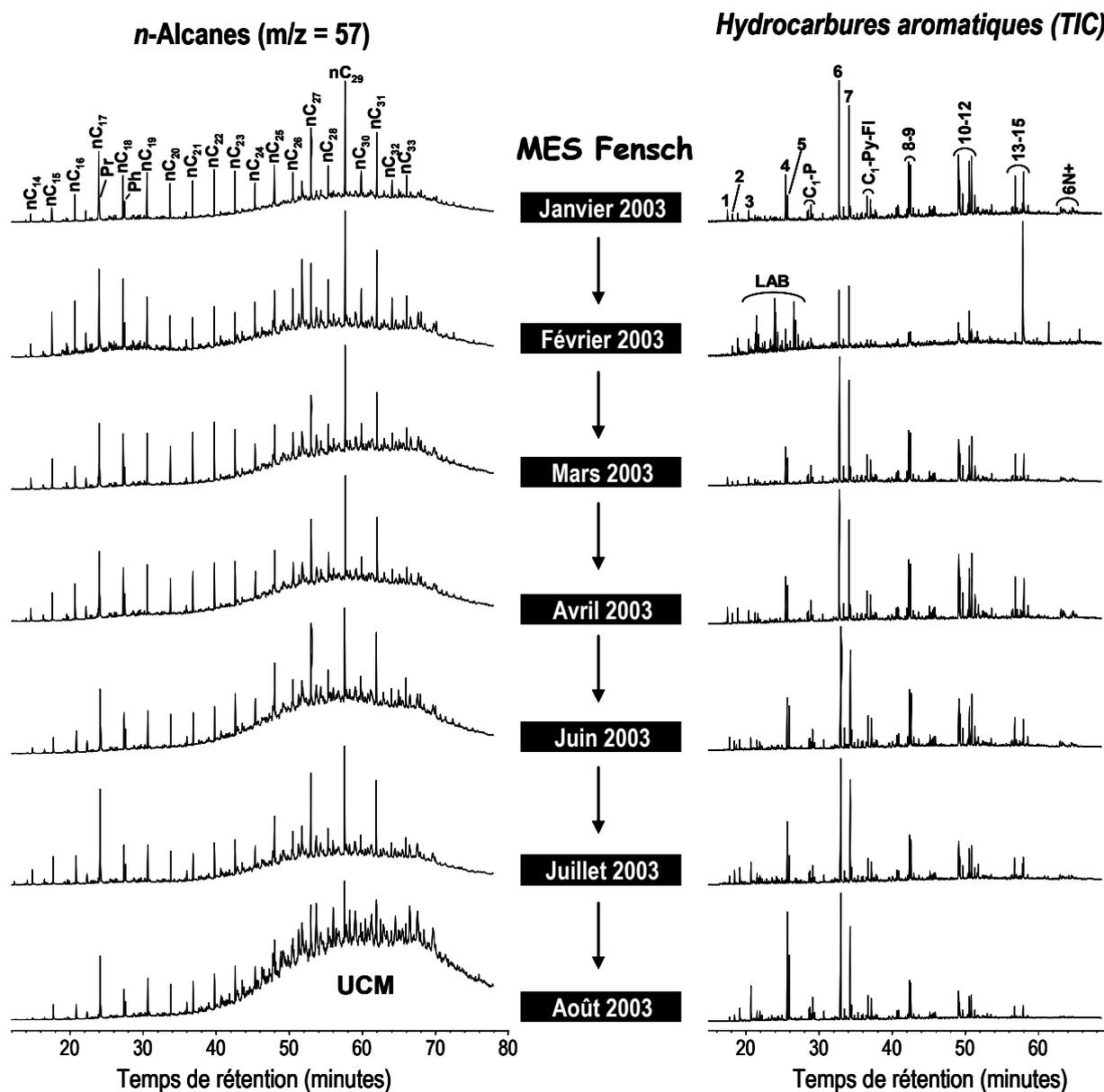


Figure I.9 : Evolution de la distribution moléculaire des hydrocarbures saturés et aromatiques issus de MES de la Fensch prélevées de janvier à août 2003. Cf. identification dans le tableau I.1.

Code	Composés	Code	Composés
nC _i	<i>n</i> -Alcane avec <i>i</i> carbone	8	Benzo(a)anthracène
Pr	Pristane	9	Chrysène
Ph	Phytane	10	Benzo(b)fluoranthène
UCM	Unresolved complex mixture	11	Benzo(k)fluoranthène
1	Acenatphtylène	12	Benzo(a)pyrène
2	Acénaphène	13	Indéno(1,2,3-cd)pyrène
3	Fluorène	14	Dibenzo(a,h)anthracène
4	Phénanthrène	15	Benzo(g,h,i)pérylène
5	Anthracène	6N+	HAP à plus de 6 noyaux aromatiques
6	Fluoranthène	C1-P	Méthyl-phénanthrènes
7	Pyrène	C1-Py et FI	Méthyl-pyrènes et méthyl-fluoranthènes
LAB	Linéaire Alkyl-Benzène		

Tableau I.1 : Identification des composés de la figure I.9.

Au mois d'août, la proportion de l'UCM (unresolved complex mixture) est très intense et souligne (i) soit une contribution plus marquée de produits pétroliers (huile de vidange, bitume routier probablement) (ii) soit une activité biologique plus forte au cours de cette période (biodégradation). Toutefois, il est fort probable que le débit de l'eau de la Fensch (étiage) soit minimum à cette période et donc nettement plus sensible aux entrants anthropiques sachant que des rejets industriels sont émis régulièrement dans la Fensch par les industries sidérurgiques (refroidissement en particulier)

Ainsi, cet exemple montre que de travailler sur les MES peut permettre de mieux comprendre la dynamique d'un bassin, sachant que la fréquence de prélèvement conditionne la résolution des informations.

I.2 / REMEDIATION DE SOLS FORTEMENT ANTHROPISES : DES TRAITEMENTS INDUSTRIELS A L'ATTENUATION NATURELLE

Le déclin industriel de ces dernières décennies a conduit à l'apparition de milliers d'hectares de friches industrielles (plus de 6000 ha ont été recensés en Lorraine en 1995) (Leyval, 2005). La forte activité passée en Lorraine dans le domaine de la sidérurgie a mené à un nombre important de friches industrielles fortement contaminées par des métaux et des polluants organiques tels que les HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques), dérivant de l'utilisation intensive du charbon. Ces composés organiques, en raison de leur toxicité et de leur persistance dans l'environnement, liées à leur forte hydrophobicité et leur faible dégradabilité, sont les contaminants organiques les plus régulièrement suivis dans ce type de sols contaminés.

Toutefois, l'évaluation du degré de contamination d'un site pollué, tout comme celle des sédiments, est généralement réalisée par le biais de la détermination des teneurs en métaux et en quelques contaminants organiques. Mais, ces dosages ne prennent pas en compte ni la fraction mobilisable des métaux par la phase aqueuse (fortement associée également à la biodisponibilité) et ni la grande diversité des composés organiques présents ou générés pendant les processus naturels (oxydation - biodégradation).

Plusieurs voies de remédiation de sols contaminés sont généralement envisagées suivant (i) la nature des pollutions (pollution métallique, pollution organique biodégradable, pollution organique réfractaire, pollution mixte...), (ii) le coût d'un éventuellement traitement, (iii) la pression foncière et le temps disponible, (iv) l'acceptabilité sociétale, ...

Toutefois, quels que soient les modes de gestion choisis pour ces sols pollués, il est impératif d'évaluer leurs impacts sur le sol (ou terre) résiduel. Notamment, il est essentiel de s'assurer de l'élimination effective des polluants cibles et non pas uniquement leurs transformation en autres produits tout aussi voire plus toxiques. Par ailleurs, ces traitements peuvent également induire des transformations des différents constituants des sols (minéral et/ou organique) et conduire à une modification de leurs éventuelles propriétés de rétention. Ces modifications peuvent ainsi augmenter la mobilité de contaminants (en particulier les métaux) et induire alors des conséquences importantes sur les eaux d'exhaure des sites traités et/ou fortement affecter la faune et la flore des sols.

Les études qui sont présentées dans cette partie ont été réalisées dans le cadre du GISFI (Groupement scientifique sur les friches industrielles) soutenu dans le cadre du CPER. Ces études concernent dans un premier temps des exemples de traitement de remédiation (désorption thermique et bioremédiation) puis des travaux *in situ* et en laboratoire dans un contexte d'atténuation naturelle.

I.2.1 / Influence des traitements de remédiation sur la matière organique

I.2.1.1 / Contexte d'anciennes cokeries

Dans le cadre des travaux du GISFI, nous avons eu l'opportunité d'obtenir des terres initialement contaminées par des fortes teneurs en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP – teneurs en 16 HAP réglementaires supérieures à 2000 µg/g de terre) issues des anciennes cokeries de Homécourt et de Neuves-Maisons (Meurthe et Moselle, France). Compte tenu de la difficulté d'éliminer ces polluants par des traitements biologiques, ces sols ont été traités par désorption thermique.

Un tel traitement implique une désorption à 500°C des sols contaminés pendant environ une heure dans un four tournant. Nous avons voulu évaluer les conséquences de ce type de traitement sur la composante organique et sur la répartition des métaux. Ce travail a été réalisé dans le cadre du Master 2 de Coralie Biache (Biache et al., 2008) en collaboration avec le LIMOS (UMR 7137 CNRS-UHP).

$\mu\text{g/g}$ de terre sèche	Neuves-Maisons		Homécourt	
	Brutes	Désorption thermique	Brutes	Désorption thermique
Σ 16 HAP	1378	134	1436	65
Σ HAP substitués	91	5	228	5
Σ O-HAP	113	17	543	13
Σ S-HAP	31	4	23	2

Tableau I.2 : Teneurs en hydrocarbures aromatiques polycycliques parents (HAP), substitués (HAP substitués), oxygénés (O-HAP) et soufrés (S-HAP) déduites par analyses en chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse.

Après traitement par désorption thermique, la teneur en polluants organiques diminue de façon importante (tableau I.2)

Ces diminutions de concentration en HAP sont généralement associées à une perte par volatilisation des contaminants liée à la température utilisée (500°C). Toutefois, la baisse de la teneur en extrait organique (figure I.10) et la relative stabilité de la teneur en carbone organique (qui inclut l'extrait organique) n'est pas compatible avec un processus dominant de volatilisation des composés organiques (notamment pour les sols de Homécourt). Ces composés organiques de structure aromatique sont plus probablement condensés par association des noyaux aromatiques et/ou par des ponts oxygénés (cf. § I.3).

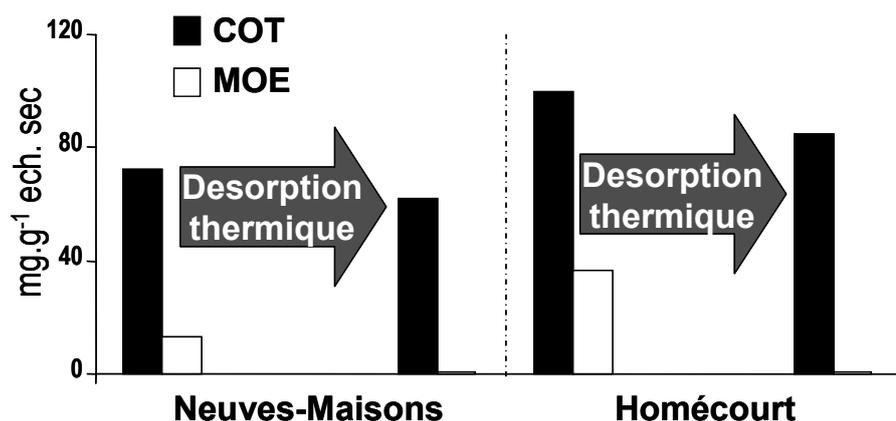


Figure I.10 : Teneur en carbone organique (COT) et en extrait organique (MOE) des terres de Neuves-Maisons et de Homécourt avant et après traitement par désorption thermique.

Quel que soit le mécanisme en cause expliquant la conservation de la teneur en carbone organique après traitement, nous avons également évalué les conséquences de la désorption thermique sur la disponibilité des métaux (notamment le zinc et le fer) par des extractions sélectives. Ces extractions ont montré que les métaux qui sont initialement liés de façon préférentielle avec les phases les plus stables (formes stables et phases amorphes), ne sont pas ou peu affectés par le traitement (figure I.11).

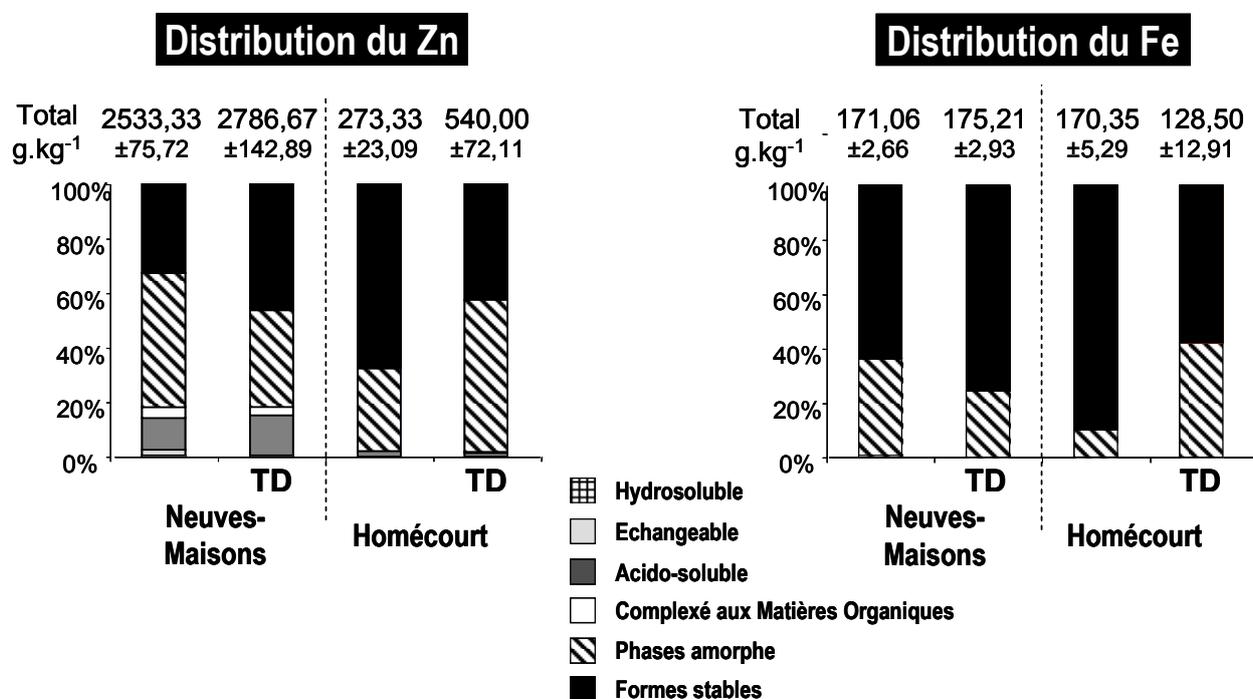


Figure I.11 : Evolution de la distribution du Zinc et du Plomb entre les phases hydrosolubles, échangeables, acido-solubles, complexées aux matières organiques, amorphes et stables des terres de Neuves-Maisons et de Homécourt avant et après traitement par désorption thermique.

Toutefois, dans d'autres contextes de pollution (autres contaminants organiques et/ou métalliques, nature différente des phases minérales héritées des sols et du substratum géologique), il est essentiel d'évaluer les conséquences de tels traitements de dépollution sur le devenir et la redistribution des pollutions.

I.2.1.2 / Contexte pétrolier

Dans le cadre de ses activités de recherche visant à gérer au mieux les sols contaminés par des hydrocarbures, le groupe TOTAL a entrepris depuis quelques années des travaux sur la possibilité d'utiliser la bioremédiation comme technique de traitement et de réhabilitation des sols pollués par des hydrocarbures. Ainsi, dans le cadre du GISFI, une collaboration entre TOTAL et TVD (Traitement, Valorisation et Décontamination) d'une part et le LSE (laboratoire sol et environnement, ENSAIA-INPL) et le G2R d'autre part a été mise en place. Ce projet a consisté à suivre sur 12 mois un pilote de bioremédiation de terres prélevées sur un site industriel et contaminées par des hydrocarbures.

Les expériences ont montré un fonctionnement similaire à des études antérieures (Chaillan et al, 2006) sur des sols contaminés par des hydrocarbures pétroliers, à savoir une bonne efficacité de traitement menant à une diminution de la quantité d'extrait organique et de l'indice hydrocarbure (figure I.12).

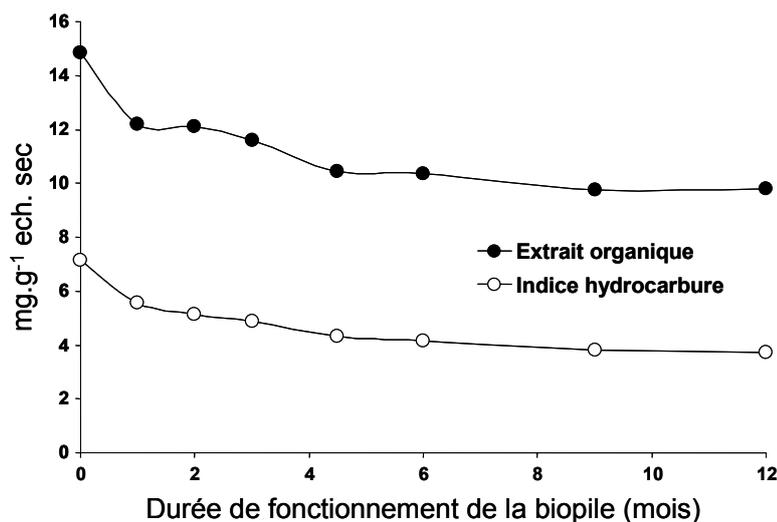


Figure I.12 : Evolution de la quantité d'extrait organique (soluble dans le dichlorométhane) et de l'indice hydrocarbure (mesuré par GC-FID) des sols au cours du fonctionnement de la biopile.

Mais cependant, l'efficacité du traitement diminue au cours du temps. Ce ralentissement d'efficacité ne semble pas être attribué à un effet « poison » lié à des métabolites générés par les microorganismes comme suggéré initialement (Chaillan et al., 2006), mais plus probablement à un enrichissement relatif en composés pétroliers de haut poids moléculaires plus difficiles à dégrader (figure I.13).

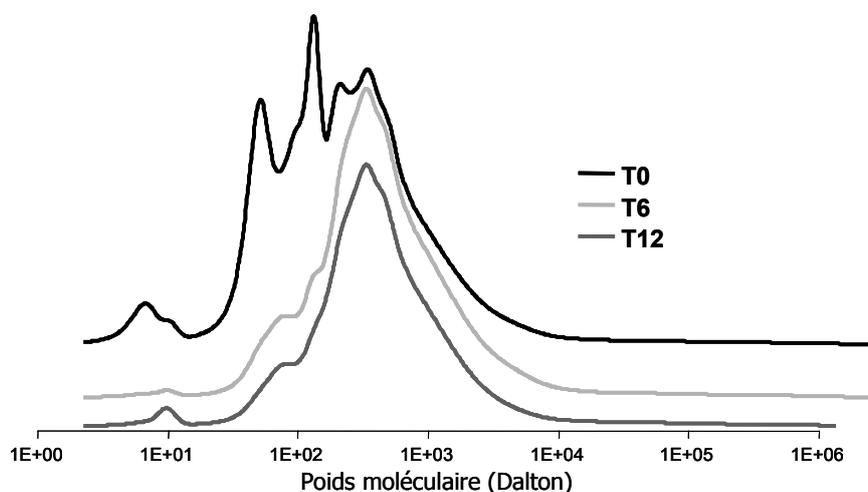


Figure I.13 : Distribution du poids moléculaires des extraits organiques des sols T0, T6 et T12 mois (HPLC-GPC – 254 nm).

Ces deux exemples de traitement de sols montrent l'importance de prendre en compte l'intégralité de la matière organique associée aux sols pollués, c'est-à-dire la matière organique naturelle mais également toutes les fractions organiques issues des contaminations quelles soient solubles dans les solvants ou insolubles. Nous verrons dans la partie « perspectives et projets futurs » l'importance de développer des approches permettant de mieux considérer ces fractions organiques complexes généralement ignorées dans les recherches environnementales actuelles.

1.2.2 / Atténuation naturelle de sols pollués - Approche *in situ*

L'évolution de sols contaminés par des pollutions organiques et notamment le devenir des contaminants en condition réelle doit être étudié afin de pouvoir évaluer sur le long terme le devenir de sites pollués et en particulier l'effectivité du concept d'atténuation naturelle. Cette atténuation naturelle peut par ailleurs être assistée par la mise en place de couverts végétaux favorisant l'extraction de métaux (phyto-extraction - Schwartz *et al.*, 1999) et la dégradation de contaminants organiques (phyto-dégradation - Chaîneau *et al.*, 2000, Joner *et al.*, 2001) démontrés notamment dans des expériences au laboratoire par association de plantes et champignons mycorhiziens (Joner *et al.*, 2001, Joner et Leyval, 2003).

Afin d'évaluer les modifications de nature des contaminants et des différents composants des sols contaminés en contexte d'atténuation naturelle ou assistée par les plantes, deux voies complémentaires doivent être envisagées :

1/ Travailler en condition naturelle sur le terrain (parcelles et/ou colonnes lysimétriques) en conservant la complexité des milieux (phases minérales et organiques, consortium biologique, effets météoriques) est essentiel pour obtenir une réponse intégrative des processus mis en jeu. Dans ce contexte, le suivi de la fraction organique de sols issus de parcelles lysimétriques (dispositif GISFI sur l'ancienne friche de Homécourt) a été réalisé et se poursuit.

2/ Toutefois, des expériences en condition contrôlée en laboratoire sur des échantillons prélevés sur le terrain ou sur des matrices pures ou simplifiées restent également inévitables si l'on souhaite déconvoluer et décrire de façon précise les processus dominants. Ainsi, des expériences d'oxydation à l'air sur des sols et des matrices organiques "modèles" ont été réalisées dans le cadre de la thèse de Coralie BIACHE afin (i) d'identifier les conséquences de l'oxydation sur des constituants organiques typiques de sols contaminés issus d'anciennes cokeries et (ii) d'évaluer l'impact des modifications chimiques sur les capacités de rétention en métaux (notamment Cu et Pb) de matrices organiques bien préservées et/ou fortement altérées.

1.2.2.1 / Travail *in situ* - Parcelles lysimétriques

Depuis Septembre 2005, 24 parcelles sur le site expérimental du GISFI (Homécourt, France) sont étudiées par un consortium de laboratoires spécialisés notamment en géochimie, en sciences du sol, en microbiologie et en écotoxicologie. Ce travail s'intègre également dans un projet EC2CO INSU-CNRS intitulé « Biodisponibilité et biodégradation des HAP dans la rhizosphère ».

Le dispositif de parcelles comporte 5 traitements, avec 4 parcelles par traitement, disposées en randomisation totale (figure I.14) :

Parcelles (et plantes choisies):

- Non plantées non désherbées (végétation spontanée)
- Non plantées désherbées (désherbage manuel)
- Plantées (*Thlaspi caerulescens*)
- Plantées (*Medicago sativa*)
- Plantées et mycorhizées (*Medicago sativa* + *Glomus intraradices*)

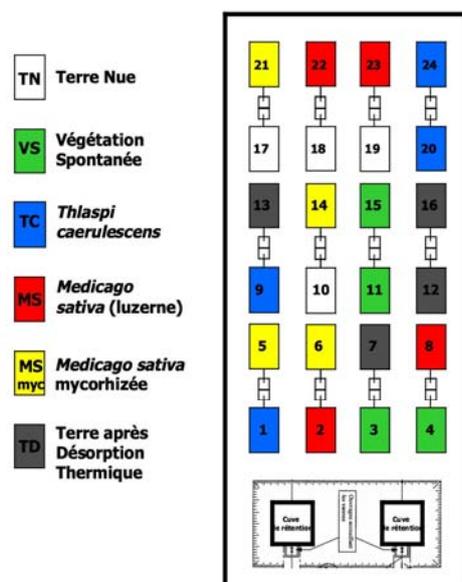


Figure I.14 : Parcelles expérimentales installées en septembre 2005 sur le site de Homécourt et modalités étudiées

Le choix des plantes, et du champignon mycorhizien a été effectué en fonction des polluants présents (HAP, métaux) dans les terres étudiées et de tests et résultats préliminaires (LIMOS, LSE). Le dispositif comporte quatre parcelles supplémentaires, plantées et mycorhizées, avec la même terre après traitement par désorption thermique. Ces parcelles sont constituées de cuves en inox et permettent de récupérer et d'analyser les effluents de chaque parcelle.

Deux fois par an (automne et printemps), des prélèvements de terre sont effectués sur chacune des parcelles pour étudier l'évolution de la teneur en HAP (figure I.15) et de la composition moléculaire des extraits organiques (figure I.17).

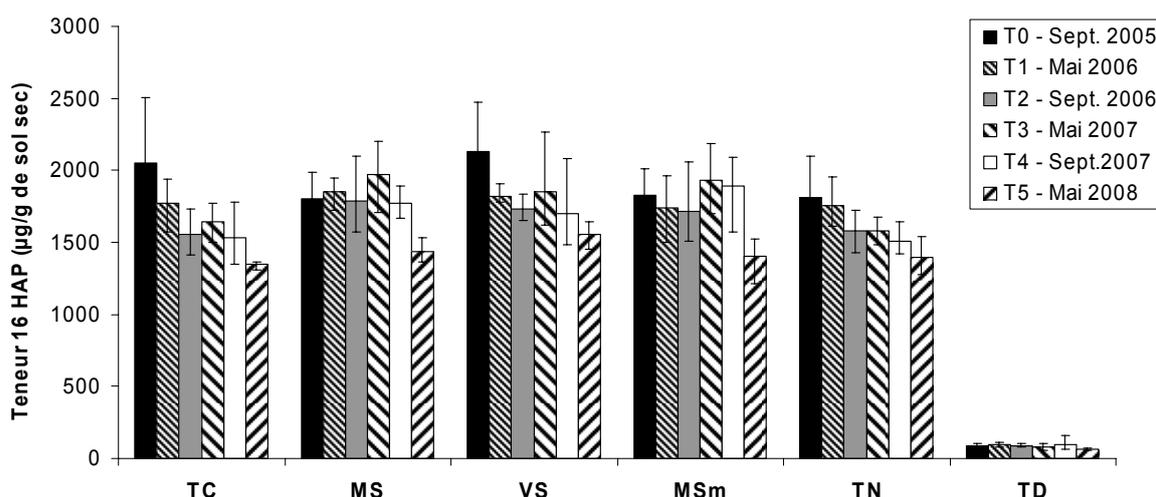


Figure I.15 : Evolution de la teneur en 16 HAP des parcelles au cours du temps (de septembre 2005 à Mai 2008). Avec TC : *Thlaspi Caerulescens*; MS : Luzerne; VS : Végétation spontanée ; MSm : Luzerne mycorhizée, TN : Terre nue ; TD, Terre thermodésorbée avec luzerne mycorhizée.

L'évolution de la teneur en HAP (16 HAP de la liste US-EPA) montre après 2 ans et demi de fonctionnement un léger abattement (entre 20 à 30%). Toutefois, aucun effet plante n'a pu pour le moment être mis en évidence (évolution semblable quelles que soient les modalités – figure I.15). Seule la dynamique des eaux de percolation est fortement influencée par le couvert végétal. Ainsi, les eaux météoriques entrant dans les parcelles sans couvert végétal (TN) ou avec un couvert végétal très limité (TC : le *Thlaspi caerulescens* ne s'est pas bien implanté compte tenu d'une toxicité du sol) ont un temps de séjour limité dans le sol. En revanche, les parcelles avec couvert végétal (VS, MS et MSm) limitent considérablement les eaux d'exhaures pendant les périodes où le couvert végétal est présent (consommation par les végétaux et évapotranspiration). En hiver, lorsque l'activité et l'implantation des végétaux sont faibles, le volume des eaux percolées redevient similaire aux parcelles sans couvert végétal.

Ainsi, même si un effet « plante » ne semble pas avoir été mis en évidence pour le moment sur la dégradation des polluants organiques (16 HAP) dans le contexte de ces parcelles, il est clair que la présence des plantes a un rôle majeur sur la dynamique des percolats, vecteur essentiel des polluants (ou de leur métabolites) vers l'environnement.

D'un point de vue qualitatif, la proportion des différentes fractions organiques évolue progressivement avec un enrichissement en composés organiques macromoléculaires (asphaltènes) quelles que soient les modalités (plantées ou non plantées). Un tel enrichissement peut être lié à (i) une perte des composés de faible poids moléculaire par dégradation ou exportation (eaux météoriques) ou par une transformation des composés de faible poids moléculaire par condensation. Nous verrons par la suite que cette deuxième possibilité est envisageable.

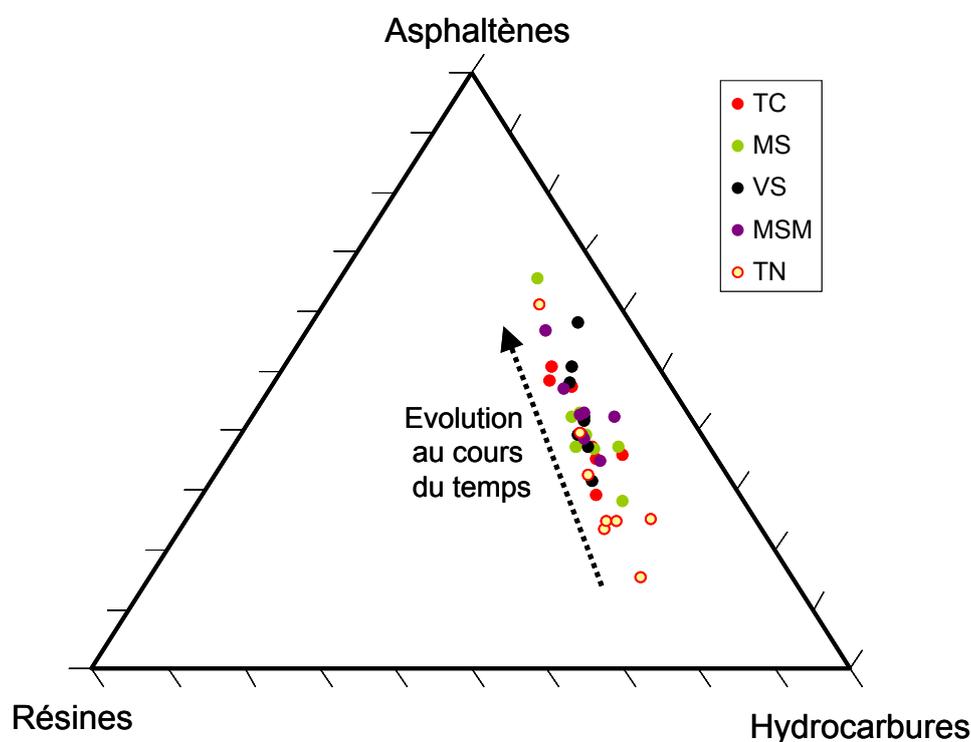


Figure I.16 : Evolution de la proportion des asphaltènes, des résines et des hydrocarbures au cours du temps pour les différentes parcelles contenant les terres de l'ancienne cokerie de Neuves-Maisons : avec parcelles TN - non plantée, VS - végétation spontanée, TC – plantée *Thlaspi caerulescens*, MS – plantée *Medicago sativa*, MSm – plantée et mycorhizées *Medicago sativa* + *Glomus intraradices*.

En revanche, les distributions moléculaires des extraits organiques ne montrent pas de différences notables quelles que soient les modalités des parcelles pour les hydrocarbures aromatiques et les résines. Seuls les hydrocarbures saturés montrent l'apparition d'une signature caractéristique des cires cuticulaires des végétaux supérieurs (prépondérance des *n*-alcanes au nombre de carbones impairs dans la gamme C₂₁ à C₃₅ – Bray et Evans, 1961) dans les parcelles où le couvert végétal est fortement représenté (cf. exemple de la parcelle plantée avec de la luzerne mycorhizée - figure I.17).

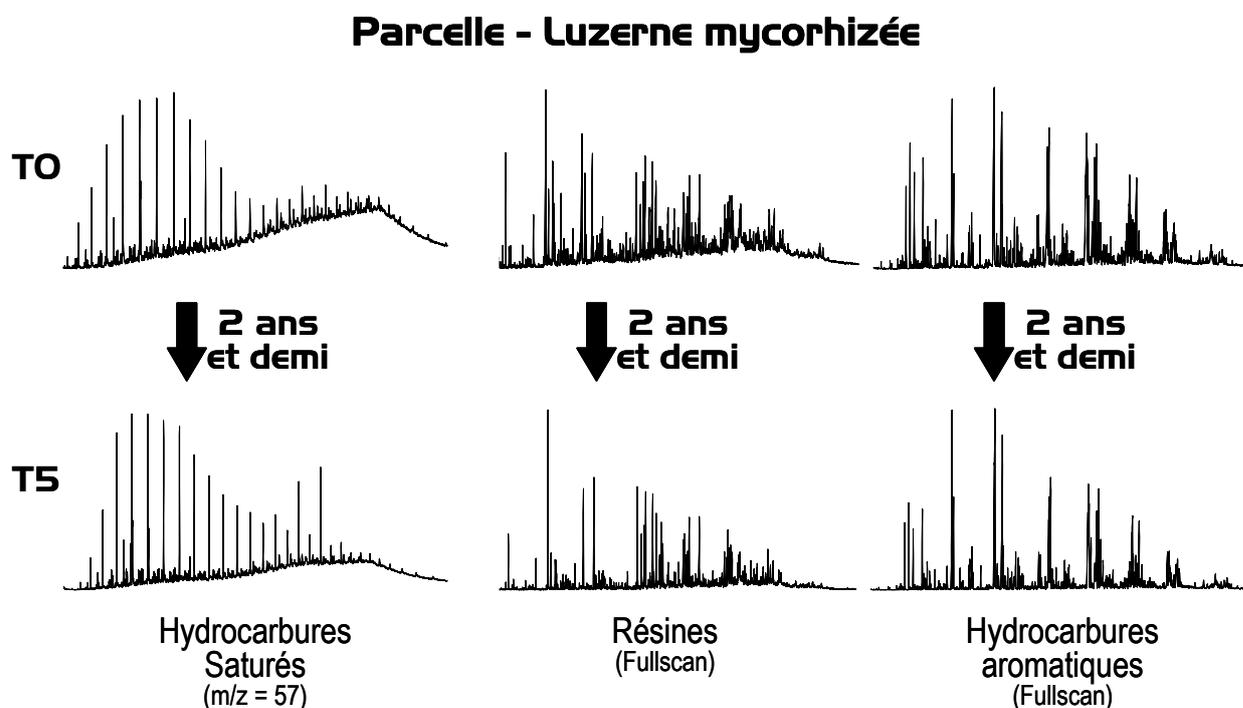


Figure I.17 : Exemple de distribution des hydrocarbures saturés, des hydrocarbures aromatiques et des résines de la parcelle contenant du sol de Neuves-Maisons et plantée avec de la luzerne Mycorhizée en début de traitement et après 2 ans et demi de traitement (T5).

Dans ce contexte de suivi de dispositif de parcelles lysimétriques, il faut pouvoir travailler sur le long terme. Après deux ans et demi, seules quelques tendances commencent à être identifiées. Il est donc essentiel de maintenir de tels dispositifs (écotrons) sur des périodes cohérentes et suffisamment longues (comme ici dans le cadre du suivi des effets de l'atténuation naturelle) afin de pouvoir distinguer des évolutions sur le long terme et faire le lien avec des expérimentations en milieu contrôlé au laboratoire.

1.2.2.2 / Travail en laboratoire – Oxydation artificielle

En parallèle de ces travaux *in situ*, des expériences d'oxydation à l'air ont été réalisées pendant 6 mois dans le cadre de la thèse de Coralie Biache. Des expériences similaires de biodégradation sont en cours dans le cadre de cette même thèse en collaboration avec le LIMOS (UMR CNRS-UHP 7137).

Les matrices choisies correspondent à des constituants classiquement rencontrés dans des sols issus d'anciennes cokeries (goudron de houille, coke, charbon et bitume routier). Par ailleurs, un sol issu de l'ancienne cokerie de Homécourt a été également oxydé afin de conserver un lien entre matrices modèles et complexité des matrices naturelles.

Ces expériences d'oxydation ont été réalisées à 100°C afin de pouvoir accélérer les réactions tout en évitant d'impliquer des processus chimiques différents de ceux ayant lieu dans le cadre d'oxydation en conditions naturelles (Faure et al, 1999, Elie et al, 2000).

Au cours de ces expériences d'oxydation, la minéralisation a été suivie (dosage du CO₂ généré), et l'évolution de la composition moléculaire a été étudiée.

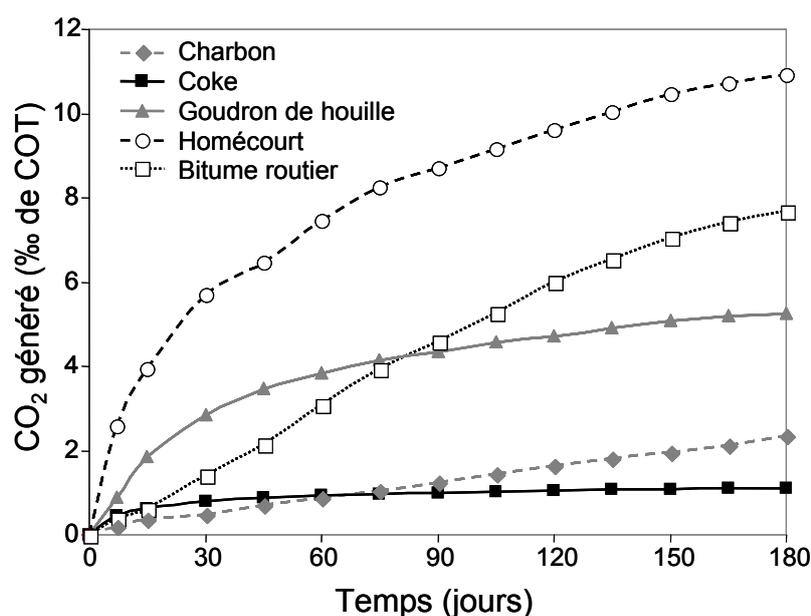


Figure 1.18 : Evolution de quantité de CO₂ générées par les différentes matrices (charbon, goudron de houille, coke et bitume routier) et du sol de Homécourt au cours des expériences d'oxydation à l'air à 100°C en étuve ventilée.

Quelles que soient les matrices, du CO₂ est généré (figure 1.18), suggérant qu'elles sont toutes sensibles à l'oxydation à l'air. Le sol de Homécourt et le goudron de Houille montrent une cinétique de dégagement de CO₂ similaire avec toutefois une production plus marquée pour le sol. Contrairement au goudron de houille pur, la présence de phases minérales dans le sol de Homécourt doit probablement favoriser (catalyse ??) les réactions d'oxydation (cf. § 1.3). Ces effets de catalyse par les phases minérales (notamment les argiles) ont déjà été mis en évidence lors d'expériences similaires sur des composés organiques modèles (Faure et Landais, 2000) à structure aliphatique.

Au cours de ces oxydations, quelles que soient les matrices considérées, la teneur en 16 HAP diminue (figure 1.19) avec une perte très marquée des composés de bas poids moléculaire (2 cycles benzéniques). Pour les HAP plus lourds, les composés diminuent également en quantité démontrant qu'en contexte d'oxydation naturelle, les HAP peuvent être partiellement éliminés quel que soit leur poids moléculaire. En revanche, l'analyse exhaustive des composés organiques présents montre clairement que les HAP ne sont pas principalement minéralisés mais transformés en composés aromatiques oxygénés (cétones aromatiques – figure 1.19).

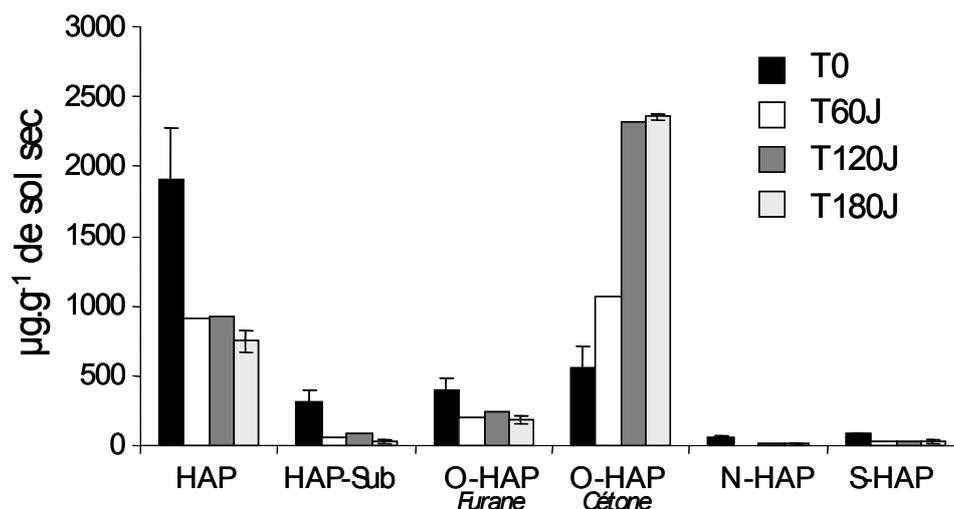


Figure I.19 : Evolution de la concentration des molécules dosées dans le sol de Homécourt au cours de l'oxydation à l'air à 100°C en étuve ventilée jusqu'à 180 jours.

Ces résultats révèlent que le vieillissement de sols contaminés par des processus d'oxydation implique bien une diminution des HAP (et notamment des 16 HAP réglementaires). En revanche, ces composés, faiblement minéralisés, incorporent dans leur structure de l'oxygène (formation de cétone aromatique). De tels composés, qui ne sont généralement pas suivis dans le cadre des études environnementales, présentent le double handicap d'être plus solubles que les HAP initiaux et d'être de ce fait plus toxiques. Ainsi, une altération par oxydation à l'air peu induire des conséquences néfastes pour le sol contaminé et pour son environnement (mobilisation par percolation).

Ces résultats peuvent être reliés avec les travaux réalisés *in situ* (cf. § 1.2.2.1) et notamment l'influence majeure des plantes sur le transfert des eaux dans les sols. Ainsi, un couvert végétal est essentiel pour limiter l'exportation des eaux et des contaminants qui se transforment au cours du temps et deviennent plus mobilisables.

I.3 / INTERACTIONS ORGANO-MINÉRALES - DES COMPOSÉS MODÈLES À LA MATIÈRE ORGANIQUE NATURELLE – EXEMPLE DE LA CATALYSE DES ARGILES SUR LA MATIÈRE ORGANIQUE

I.3.1 / Contexte de l'oxydation abiotique sur composés modèles

L'évolution des pollutions organiques en milieu naturel dans les sols est particulièrement sensible à la nature des phases minérales en présence. Parmi ces phases minérales, les argiles ont été particulièrement ciblées dans le cadre de mes recherches. En effet, les argiles sont tout d'abord omniprésentes dans les sols, présentent selon leur nature, des surfaces spécifiques élevées et enfin sont connues pour être très réactives (structures chargées liées à des substitutions).

Ces travaux ont été réalisés en laboratoire sur deux familles de composés organiques : les *n*-alcanes représentatifs d'une contamination pétrolière et un HAP spécifique (le fluoranthène), composé modèle, pour simuler la dégradation des HAP.

L'oxydation abiotique a été le processus de dégradation ciblé dans ces travaux. En contexte d'atténuation naturelle, les processus d'oxydation à l'air peuvent en effet être importants voire dominants dans le cas où les degrés de contamination limitent les activités biologiques. Par ailleurs, contrairement aux processus biologiques, les oxydations expérimentales peuvent être accélérées au laboratoire en travaillant à températures plus élevées (60 à 100°C) sans impliquer des phénomènes qui n'auraient pas lieu à température ambiante (Rhoads et al., 1983 ; Cronauer et al., 1983).

*I.3.1.1 / Oxydation abiotique de *n*-alcanes (Faure et Landais, 2000 ; Faure et al., 2003)*

Afin d'évaluer le rôle des phases minérales sur l'oxydation de contaminant pétrolier, des expériences d'oxydation ont été réalisées en laboratoire en prenant comme composés organiques modèles, un mélange de *n*-alcanes (C₁₁-C₃₆). Ces composés modèles ont été choisis car ils sont (i) considérés comme stables vis-à-vis de processus d'oxydation abiotique, (ii) représentatifs d'une part importante des hydrocarbures pétroliers et peuvent ainsi concerner des thématiques de recherche variées (fossilisation et préservation de la matière organique fossile, contamination des sols par des produits pétroliers) et (iii) sont particulièrement adaptés aux caractérisations moléculaires par des couplages de chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse. Le mélange de *n*-alcanes utilisé ne présente pas la totalité des *n*-alcanes de la gamme sélectionnée (C₁₁-C₃₆), mais uniquement les composés au nombre de carbones suivant : 11 à 18, 20, 24, 28, 32 et 36 carbones.

Les différentes phases minérales ont été sélectionnées afin d'être représentatifs de la composition minéralogique d'un grand nombre de sols et de sédiments superficiels : calcite, silice (sable de Fontainebleau), illite et smectite (homoionique sodique). Une modalité supplémentaire, réalisée sans phase minérale, sert de référence. Les oxydations ont été réalisées en étuve ventilée à 100°C pendant 256 heures (et 512 heures pour les expériences avec la Na-smectite).

Après 256 heures d'oxydation, aucune formation de composé n'est observée pour l'expérience de référence, en présence de calcite et de silice. Seuls les *n*-alcanes de bas poids moléculaire (> C₂₄) ont été perdus par évaporation. En revanche, en présence d'illite et de Na-smectite, une grande diversité de composés aliphatiques oxygénés a été générée et la perte par évaporation des *n*-alcanes est nettement moins importante (> C₁₆).

Ces premières expériences ont démontré le rôle important des phases argileuses dans les processus d'oxydation de composés réputés stables. Toutefois, les expériences d'oxydation en présence de Na-smectite ont été poursuivies jusqu'à 512 heures. Les composés organiques générés ont été identifiés et quantifiés (figure I.20) afin de pouvoir proposer des mécanismes réactionnels.

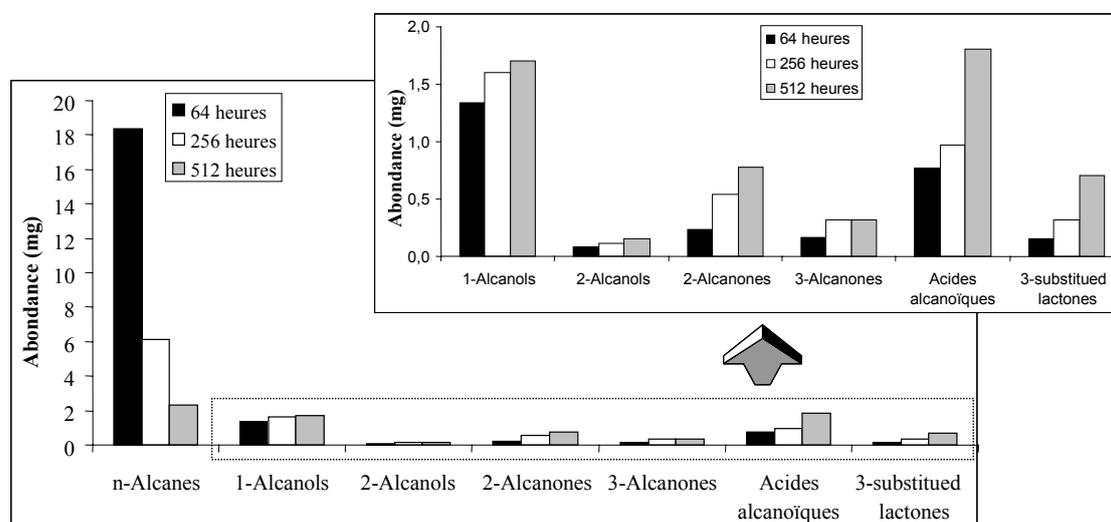


Figure I.20 : Evolution de la quantité des *n*-alcanes et des produits oxygénés générés après 64, 256 et 512 heures d'oxydation à 100°C du mélange de *n*-alcanes en présence de Na-smectite.

L'identification des composés oxygénés a permis de déterminer 3 groupes :

- Groupe 1 : tous les isomères de position des alcanols et des alcanones (exceptés les 1-alcanols et les 2-alcanones) avec une longueur de chaîne aliphatique identique à celle des *n*-alcanes initiaux
 - Groupe 2 : des 1-alcanols, des acides alcanoïques et des γ -lactones substituées présentant toutes les longueurs de chaînes dans la gamme (C₈-C₃₆)
 - Un groupe intermédiaire : des 2-alcanones présentant une plus forte prépondérance des isomères présentant le même nombre de carbones que les *n*-alcanes initiaux mais également toutes les autres longueurs aliphatiques

L'évolution de la distribution moléculaire de ces différents composés oxygénés nous a permis de déterminer deux chemins réactionnels compétitifs : (i) des alcanols secondaires et des alcanones sont générés par un mécanisme chimique permettant la préservation de la longueur des chaînes aliphatiques des alcanes initiaux (groupe 1) ; (ii) la production de composés oxygénés de faible poids moléculaire (particulièrement des acides alcanoïques, des alcanols primaires et des γ -lactones substitués (groupe 2) implique des processus chimiques entraînant la rupture de chaînes aliphatiques initiales. Par ailleurs, l'augmentation de la proportion des composés de faible poids moléculaire suggère la prédominance des mécanismes de rupture de chaînes aliphatiques.

Ainsi, ce travail expérimental sur des composés modèles (i) a révélé l'aptitude des minéraux argileux à favoriser l'oxydation de composés stables et (ii) a permis la détermination précise des différents mécanismes réactionnels mis en jeu. Ces résultats montrent également que l'oxydation à l'air de chaînes aliphatiques conduit à une diminution progressive des poids moléculaires des composés initiaux (ici les *n*-alcanes) et peut mener vers une minéralisation très importante (voire totale) des contaminants sur le long terme

1.3.1.2 / Oxydation abiotique du fluoranthène

Dans le cadre de la thèse de Thierry GHISLAIN, nous avons réalisé la même approche que sur les *n*-alcanes en utilisant cette fois-ci un hydrocarbure aromatique polycyclique modèle (fluoranthène). Le choix de ce composé est en lien direct avec les contaminations en HAP de sols (notamment de cokeries). Ces composés à structure aromatique évoluent-ils de façon similaire aux *n*-alcanes (vers une minéralisation) ?

Nous avons sélectionné comme pour les expériences avec les *n*-alcanes, différentes phases minérales rencontrées fréquemment dans les sols : de la calcite, de la silice (sable de fontainebleau) et une argile (smectite). Une oxydation sans phase minérale a été également réalisée afin d'avoir une référence.

Ces oxydations à l'air ont été réalisées à 100°C jusqu'à 145 jours dans des flacons fermés (où l'air a été renouvelé régulièrement) afin de pouvoir mesurer le dégagement de CO₂ au cours de l'expérience (figure I.21).

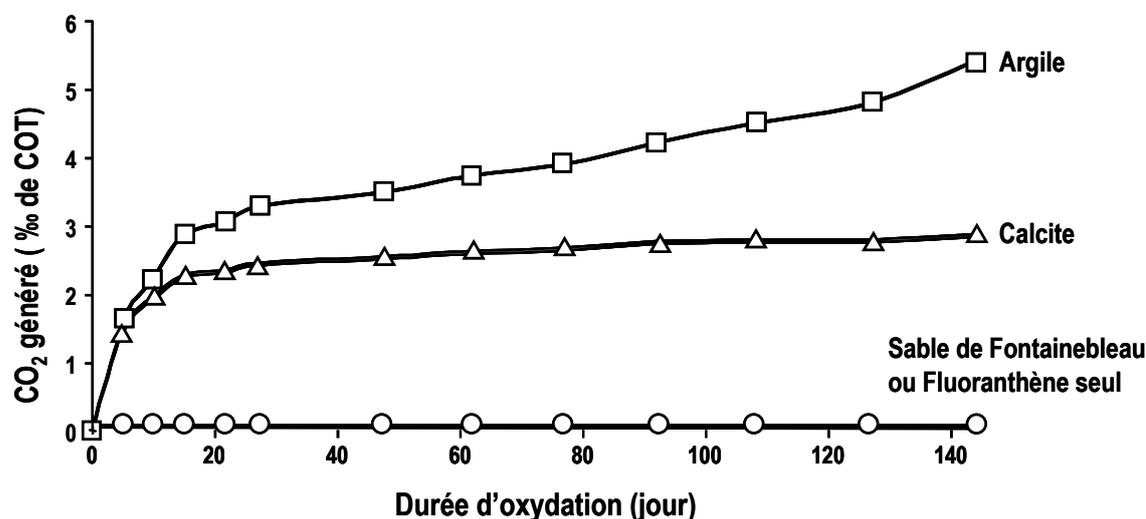


Figure I.21 : Evolution de la quantité de CO₂ rapportée au COT initial, générée (cumulatif) au cours de l'oxydation abiotique du fluoranthène pour les différentes phases minérales

Ces courbes de minéralisation montrent que le fluoranthène seul ou en présence de sable de Fontainebleau ne se minéralise pas. En revanche, en présence de calcite et d'argile, une minéralisation a lieu. Pour la calcite, cette minéralisation semble s'achever après 20 jours d'oxydation et représente uniquement 2‰ du COT initiale (correspondant à la quantité de carbone apportée par l'ajout de fluoranthène). Pour l'argile, la quantité de carbone minéralisé est deux fois plus élevée que pour la calcite et se poursuit après 145 jours d'oxydation. Ainsi, ces courbes de minéralisation révèlent des cinétiques différentes et ainsi suggèrent des mécanismes différents pour la calcite et l'argile.

Après oxydation, les différents échantillons ont été extraits au solvant (dichlorométhane) pour évaluer la masse d'extrait organique récupérée (incluant le fluoranthène et les produits de dégradation (figure I.22).

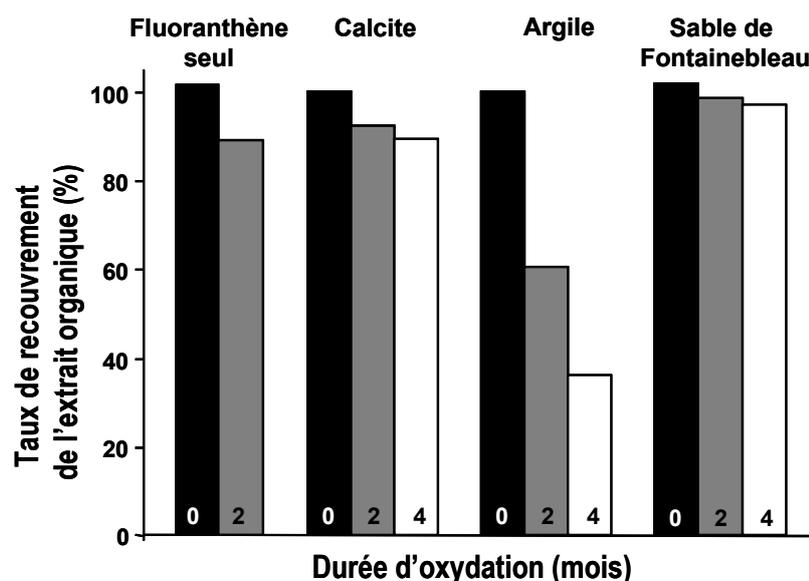


Figure I.22 : Evolution du taux de recouvrement de l'extrait organique (rapporté à la masse de fluoranthène ajoutée initialement) au cours de l'oxydation abiotique du fluoranthène pour les différentes phases minérales.

Les expériences réalisées sans phase minérale, avec du sable de fontainebleau et avec de la calcite montrent un taux de recouvrement élevé (plus de 90%). En revanche, en présence d'argile, après 4 mois d'oxydation, moins de 40% de l'extrait initial est récupéré. Une telle diminution ne peut s'expliquer uniquement par la minéralisation qui ne représente que 0,4% du carbone initial (figure I.21). Ainsi, une part importante du fluoranthène est « piégée » dans l'argile.

Nous sommes en train (cadre de la thèse de Thierry Ghislain) (i) d'identifier la nature de ce « piégeage » : physique ou chimique et (ii) d'évaluer les modifications chimiques subies par le fluoranthène (condensation par la formation de pont oxygéné ou bien polycondensation des noyaux aromatiques).

Identifier la nature d'un tel « piégeage » est crucial pour évaluer le comportement sur le long terme de cette association MO – argile et notamment son éventuelle réversibilité.

Ainsi, la comparaison des résultats expérimentaux sur les n-alcanes et le fluoranthène montre que la nature chimique de ces deux familles d'hydrocarbures (aliphatiques et aromatiques) conditionne leur réactivité face à l'oxydation à l'air. Les n-alcanes tendent à se « briser » et donc à se minéraliser sur le long terme tandis que les HAP se condensent. Ces deux phénomènes opposés sont favorisés par la présence des argiles (fort pouvoir catalytique).

I.3.2 / Catalyse des argiles lors de la pyrolyse flash de la matière organique récente.

L'analyse de la matière organique macromoléculaire dans les sols et les sédiments reste actuellement difficile. Deux voies complémentaires sont généralement utilisées :

- Les **analyses spectroscopiques** sur les échantillons bruts (RMN ^{13}C) ou sur échantillons après isolation de la matière organique par traitements acides (HCl et HF). Grace à ces traitements d'isolation qui restent relativement lourds et qui peuvent impliquer des altérations

chimiques, il alors envisageable de réaliser des caractérisations par RMN ^{13}C , RMN ^1H et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

- Les **analyses moléculaires** en utilisant le couplage de pyrolyse flash – chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse (PyGC-MS). Comme précédemment, ces analyses peuvent être réalisées sur échantillons bruts ou préalablement dépourvus de leur phase minérale (traitement HCl et HF). Outre les informations sur la structure des matières organiques macromoléculaires, ces analyses sur des sols et des sédiments bruts ont été également proposées afin d'évaluer rapidement (rapid screening) leur contamination.

Alors que les informations structurales issues des analyses spectroscopiques sont globales, les données moléculaires permettent d'obtenir des données plus ciblées avec notamment la présence de marqueurs moléculaires spécifiques. Toutefois, l'utilisation de la PyGC-MS sur des sédiments ou sols bruts nécessite préalablement de pouvoir évaluer le rôle éventuel que peuvent impliquer la présence de phases minérales sur les analyses. En effet, les résultats sur les processus d'oxydation (cf. § 1.3.1) suggèrent fortement que certaines phases minérales peuvent affecter la nature initiale de la MO lors d'un traitement. De plus, les travaux portant sur le traitement de dépollution par thermo-désorption de sols contaminés par des HAP (cf. § 1.2..1.1) suggèrent qu'un traitement thermique n'implique pas uniquement une désorption ou une « rupture » moléculaire, mais qu'un réarrangement plus complexe peut également avoir lieu.

Ainsi, des travaux réalisés (Faure et al., 2006) sur des composés organiques modèles (en particulier alcanols et acides alcanoïques) ou bien sur des macromolécules (acides humiques) ont montré clairement l'influence des argiles lors des analyses par pyrolyse flash – chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse (PyGC-MS). La présence de minéraux argileux favorise en effet, la génération d'unités aromatiques telles que des alkyl-benzènes et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (par le biais probable de réactions de Diels-Alder).

Afin de mieux identifier la nature des composés organiques particulièrement sensibles à la présence d'argiles pendant l'analyse, des mélanges d'acide humique (Aldrich ref: H 1,675-2) avec une quantité variable de smectite (homoionique sodique) ont été analysés par PyGC-MS (Faure et al., 2006). Le mélange smectite/acide humique contenant de 10% à 100% d'acide humique nous a permis d'identifier la disparition progressive et/ou l'apparition progressive de composés spécifiques.

Les *n*-alc-1-ènes générés lors de la pyrolyse flash de l'acide humique pur, disparaissent quand la proportion d'argile est supérieure à 67%. Pour des teneurs en argile plus fortes, les *n*-alcanes deviennent également de moins en moins abondants avec une disparition préférentielle des *n*-alcanes de haut poids moléculaire. En parallèle, la proportion des hydrocarbures aromatiques augmente. Pour 90% de smectite Na, la proportion des hydrocarbures aromatiques est supérieure à 80% alors que cette proportion est inférieure à 10% pour l'acide humique pyrolysé pur (figure I .23).

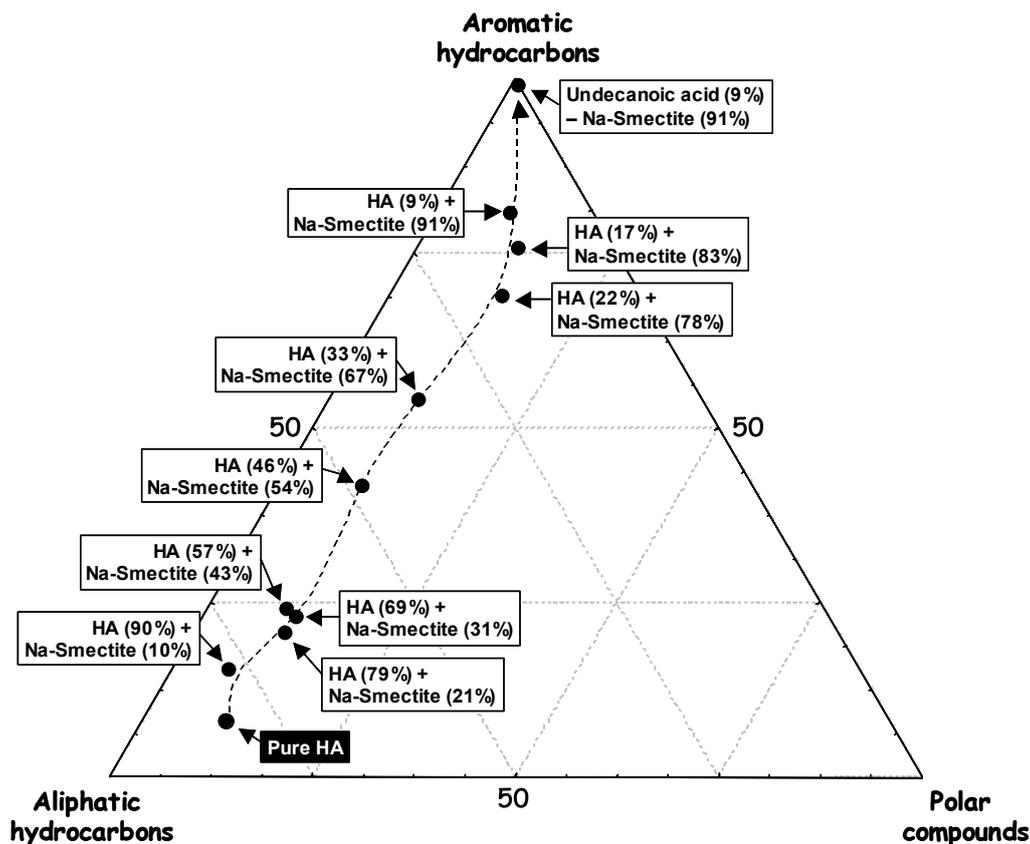


Figure 1.23 : Evolution de la proportion des hydrocarbures aliphatiques, des hydrocarbures aromatiques et des composés polaires déduite des pyrogrammes obtenus pour différents rapports smectite-Na/humic acid (HA : Acide Humiques) et pour un mélange de 90% Na-smectite / 10% acide undécanoïque.

De plus, la distribution de chaque famille d'hydrocarbures aromatiques (alkyl-benzènes et alkyl-naphtalènes) a été étudiée. L'acide humique pur montre une distribution moléculaire spécifique pour ces différentes familles. Avec l'augmentation de la teneur en argile, ces distributions sont modifiées et conduisent vers d'autres distributions qui semblent contrôlées par la présence de la smectite Na. Par exemple, le 1,6 diméthyl-naphtalène qui est prédominant dans la distribution des C₂-naphtalène de l'acide humique pur, devient de moins en moins abondant avec l'augmentation de la teneur en argile alors que les 1,3 et 1,7-diméthyl-naphtalènes augmentent et dominent la distribution des C₂-naphtalènes quand la proportion d'argile est égale à 90% (figure 1.24). Par ailleurs, et de façon surprenante, la distribution des isomères des C₂-naphtalènes est similaire pour une proportion d'argile de 90% quel que soit la nature de la matière organique (acide humique complexe ou simple acide undécanoïque).

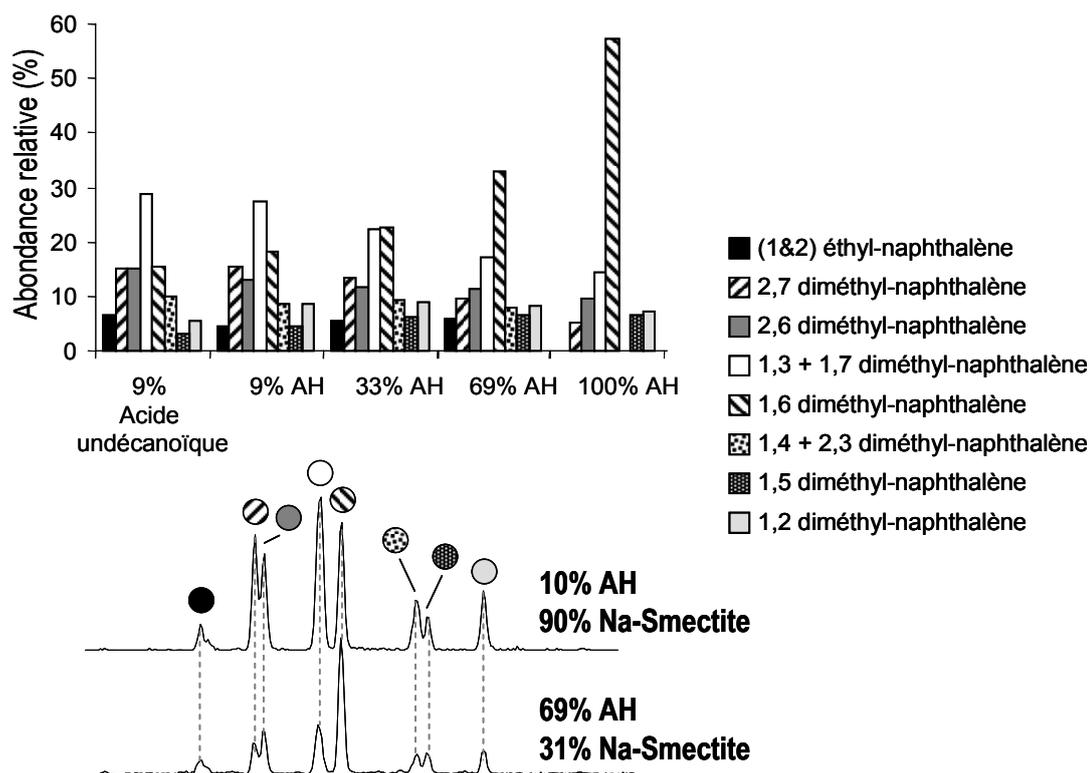


Figure 1.24: Evolution d'abondance relative des C2-naphtalène obtenue pour différents rapports smectite-Na/humic acid (HA : Acide Humiques) et pour un mélange de 90% Na-smectite / 10% acide undécanoïque.

Ainsi, l'association de minéraux argileux (smectite sodique dans ces expériences) et de matière organique contenant des acides carboxyliques libres ou liées à la structure, favorise les processus de recombinaisons pendant la pyrolyse flash et induit la génération d'unités aromatiques (réaction probable de Deals Alder) au détriment des chaînes aliphatiques, tout particulièrement les *n*-alcènes et les *n*-alcanes. De plus, ces processus de recombinaison conduisent à une nouvelle distribution moléculaire indépendante de la matière organique initiale mais contrôlée par la phase argileuse et peuvent induire des artefacts analytiques et des erreurs d'interprétations majeures.

Toutefois, des analyses réalisées sur les mêmes échantillons (proportion variable d'acide humique et de smectite sodique) par THM-GC-MS (thermally assisted hydrolysis and methylation-gas chromatography - mass spectrometry) impliquant l'utilisation d'un produit de dérivation, le TMAH (tetramethyl-ammonium hydroxyle), permet de limiter les effets de matrice et d'obtenir des pyrogrammes similaires pour l'acide humique pur ou mélangé avec de l'argile. Il est donc essentiel, lors de l'analyse de matière organique complexe en présence de minéraux et en particulier d'argiles par pyrolyse, d'utiliser un produit de dérivation tel que le TMAH.

De tels résultats soulignent le très fort pouvoir catalytique des argiles sur la matière organique fonctionnalisée pendant des stress thermiques. Les conséquences sur les traitements industriels (dépollution de sols par traitements thermiques et incinération de

déchets) et sur les études géochimiques (fossilisation) doivent être évaluées. Ainsi, la réactivité de mélanges matière organique oxygénée / argiles est actuellement étudiée (thèse de Thierry Ghislain) par le biais de pyrolyse confinée en capsule d'or pour mieux cerner l'influence des argiles sur la matière organique (production de gaz, aromatisation, condensation,...) en condition plus représentative des milieux sédimentaires (diagenèse – catagenèse) et non plus en condition analytique.

CONCLUSION DES TRAVAUX SCIENTIFIQUES

L'ensemble de ces travaux portant sur les milieux anthropisés (bassins hydrographiques et sols contaminés) et sur la réactivité de la matière organique a démontré l'intérêt primordial de travailler sur le compartiment organique le plus complet possible (de la simple molécule à l'ensemble du cortège organique extractible ou non au solvant organique). Se restreindre à quelques composés (notamment aux polluants prioritaires ou émergents) ne fournit pas assez d'information pour comprendre le fonctionnement des systèmes naturels complexes.

L'étude exhaustive des composés organiques détectés, identifiés et quantifiés dans la fraction extractible (dans les solvants) des sédiments est une voie prometteuse pour établir des bilans d'anthropisation et ainsi fournir des outils solides pour les gestionnaires. Travailler comme il l'est fait actuellement, en se basant principalement sur la quantification des contaminants appartenant aux listes des polluants prioritaires revient à se mettre des œillères. Il est certain que nos travaux actuels au G2R sont basés sur la fraction organique identifiable par chromatographie en phase gazeuse. Même si les données issues des analyses isotopiques (^{14}C) semblent indiquer que cette fraction permet déjà d'obtenir une vision globale de la matière organique sédimentaire, il est nécessaire d'étendre cette fenêtre analytique pour affiner les caractérisations et les bilans qui en découlent.

Le devenir et la gestion des sols pollués (notamment par des hydrocarbures) sont conditionnés par la nature, la quantité et la réactivité des polluants présents. Comme nous l'avons vu, certains hydrocarbures (hérités de pétroles) sont susceptibles de se dégrader en contexte de biopile et en contexte d'oxydation à l'air avec l'aide de phases minérales adaptées. De tels polluants peuvent être éliminés de façon irréversible (minéralisation) et seules les fractions les plus lourdes (tels les asphaltènes) restent présentes. Des traitements plus lourds (thermo-desorption – oxydation chimique) pourraient alors être mis en application pour poursuivre la dépollution. Le travail de thèse de Muhammad USMAN en collaboration avec le LCPME (UMR 7654 CNRS) débuté en 2008 concerne ainsi la possibilité de traiter des fractions lourdes organiques (notamment des pétroles dégradés) par oxydation chimique.

En revanche, les travaux menés ces dernières années sur des contaminations par des composés aromatiques polycycliques (principalement hérités de goudron de houille) montrent que le problème est tout autre. Les traitements thermiques ou par oxydation à l'air semblent indiquer que le processus dominant de dégradation des HAP n'est pas une minéralisation, mais au contraire une condensation. Il est essentiel de poursuivre ces travaux pour évaluer la stabilité de ces produits condensés. Sont-ils stables dans le temps et donc leur formation va dans le sens d'une décontamination ou bien peuvent-ils être dégradés et générer à nouveau des contaminants ??

Référence

- BRAY E.E. & EVANS E.D. (1961) Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **22**, 2-15.
- CHAILLAN F., CHAÎNEAU C.H., POINT V., SALIOT A., OUDOT J. (2006) Factors inhibiting bioremediation of soil contaminated with weathered oils and drill cuttings. *Environmental pollution*, **144**, 255-265.
- CHAINEAU C.H., MOREL, J.L., OUDOT, J. 2000. Biodegradation of fuel oil hydrocarbons in the rhizosphere of maize (*Zea mays* L.). *Journal of Environmental Quality*, **29** : 569-578.
- CRONAUER, D.C., RUBERTO, R.G., JENKINS, R.G., PAINTER, P.C., HOOVER, D.S., STARSINIC, M.E. AND SCHLYER, D. (1983) Liquefaction of partially dried and oxidized coals. 2. Coal characteristics, *Fuel*, **62**, 1124-1132.
- EGLINTON G. & CALVIN M. (1967) Chemical fossils. *Scientific American*, **261**, 32-43.
- FAURE P., JEANNEAU L. & LANNUZEL F. (2006) Analysis of organic matter by flash pyrolysis - gas chromatography – mass spectrometry in the presence of Na-Smectite: When clay minerals lead to identical molecular signature, *Organic Geochemistry*, **37**, 1900-1912.
- 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.
- FAURE P., SCHLEPP L., MANSUY-HUAULT L., ELIE M., JARDE E. & PELLETIER M. (2006) Aromatization of organic matter during flash-pyrolysis – gas chromatography – mass spectrometry (PyGC-MS) induced by the presence of clays minerals. A major analytical artifact. *Journal of Applied and Analytical Pyrolysis*, **75**, 1-10
- GUIGNARD C., LEMÉE L., AMBLES A. (2005) Lipid constituents of peat humic acids and humin. Distinction from directly extractable bitumen components using TMAH and TEAAc thermochemolysis, *Org. Geochem.* **36**, 287–297.
- JONER E , LEYVAL C, 2001 Arbuscular mycorrhizal influence on clover and ryegrass grown together in a soil spiked with polycyclic aromatic hydrocarbons, *Mycorrhiza*, **10**, 155-159
- JONER EJ, LEYVAL C., 2003, Rhizosphere gradients of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) dissipation in two industrial soils, and the impact of arbuscular mycorrhiza. *Env. Sci. Technol.*, **37**, 2371-2375.
- LEYVAL C., 2005, Pollutions organiques agricoles, urbaines ou industrielles: cas des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Chapitre 19 in *Sols et environnement* GIRARD M-C., WALTER C., REMY J.C., BERTHELIN J., MOREL J.L. eds, DUNOD. 816p.
- MANSUY L. (1995) Rôle du milieu réactionnel au cours de la maturation artificielle de la maturation organique. Application au prélèvement des effluents en cours de pyrolyse. *Mémoire de thèse de l'INP Lorraine Nancy*, 321p.
- MERMOUD F., WUNSCHÉ L., CLERC O., GULACAR F., BUCHS A. (1984) Steroidal ketones in the early diagenesis transformation of D5 sterols in different types of sediments, *Org. Geochem.* **6**, 25–29.
- OURISSON G., ALBRECHT P. & ROHMER M. (1982) Predictive microbial biochemistry from molecular fossils to procaryotic membranes. *Trends in biochemical Sciences*, **7**, 236-239.
- PETERS K.E & MOLDOWAN J M. (1993) « The Biomarker Guide. Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments », eds. Peters and Moldowan, 363p.
- PETERS K.H. & MOLDOWAN J.M. (1993) The biomarkers guide. Prentice Hall, New Jersey, 363p.
- RHOADS, C.A., SENFTLE, J.T., COLEMAN, M.M., DAVIS, A. AND PAINTER, P. (1983) Further studies of coal oxidation, *Fuel*, **62**, 1387-1392.
- TISSOT B.P. & WELTE D.H. (1984) Petroleum Formation and Occurrence. 2nd edn. *Springer-Verlag*, 699p.
- WALKER R.W., WUN C.K. & LITSKY W. (1982) Coprostanol as an indicator of fecal pollution. *Critical Reviews in Environmental Control*, **10**, 91-112.

CHAPITRE II

PERSPECTIVES ET PROGRAMMES FUTURS

II.1 / ELARGIR LES FRACTIONS ETUDIEES

Mes travaux réalisés depuis plusieurs années sur les sites et sols pollués ont principalement ciblé les matrices solides (sols, sédiments). Notamment, dans les hydro-systèmes, nous avons apprécié le caractère intégrateur temporel des sédiments. Ainsi, travailler sur les sédiments permet d'identifier et de quantifier les contributions organiques sur une échelle de temps annuelle à pluriannuelle.

Toutefois, pour appréhender la dynamique de tels systèmes, il est essentiel de travailler en parallèle sur des compartiments nettement plus réactifs à plus court terme. Les cibles privilégiées pour de tels objectifs concernent les eaux et les matières en suspension associées. Par exemple, nous avons montré que la composition de matières en suspension prélevées mensuellement dans une rivière anthropisée est très variable alors que celle des sédiments prélevés sur le même site reste relativement stable.

Dans le cadre de sites anthropisés, le devenir des contaminants est fortement conditionné par leurs caractéristiques chimiques (hydrophilie – hydrophobie, volatilité,...) et leur répartition (libres – associés à des phases minérales spécifiques ou organiques, ...). Ces différents paramètres vont notamment contrôler l'évolution des contaminants vis-à-vis des processus de (bio)dégradation, de transfert ou d'immobilisation.

Outre les caractérisations fines pour mieux connaître la nature chimique des contaminants et des constituants des sols et sédiments, il est essentiel de mieux appréhender la répartition des contaminants suivant les différentes phases du milieu (minéraux) et les phases mobilisables (particulaires, colloïdales et/ou dissoutes).

Enfin, en milieu aquatique et/ou dans les sols, au cours de leur transfert, ces phases mobiles associées à l'eau sont particulièrement sensibles à différents processus de dégradation biologique et chimique. En effet, suivant leur répartition, la biodisponibilité des contaminants peut être très différente et donc présenter une altérabilité très différente. Privilégier l'étude de ces phases est particulièrement pertinent pour suivre leur réactivité en relation avec le milieu.

Ainsi, cibler les recherches futures sur les associations organo-minérales des sols et sédiments, le compartiment eau et ses phases associées (particulaires et colloïdales) est essentiel aussi bien dans des hydro-systèmes que dans des sols anthropisés.

(I) Répartition des composés organiques dans les fractions sédimentaires

Dans les objets naturels, la composition minéralogique (contrôlant en partie la répartition granulométrique) peut être très variable. Ainsi, nous avons vu que les polluants d'origine pétrogénique dans les sédiments de la vallée de la Moselle en aval de la confluence avec la Fensch (cf. § I.2.1.1) sont nettement plus abondants dans les sédiments riches en particules fines (< 500µm). Par ailleurs, des travaux en collaboration avec le LSE (ENTPE Vaulx en Velin) et dans le cadre du Master 2 de Lise Sanchi portant sur des sédiments portuaires (ports de Toulon et de Le Guilvinec) ont montré que la composition organique était fortement dépendante de la classe granulométrique (cf. figure II.1). Dans les fractions grossières, les teneurs en fraction macromoléculaires (asphaltènes) et en contaminants sont plus élevées alors que les fractions fines sont caractérisées par des signatures naturelles (signatures planctoniques : prédominance des n-alcanes légers avec prépondérances des chaînes aliphatiques au nombre de carbone pair – figure II.1).

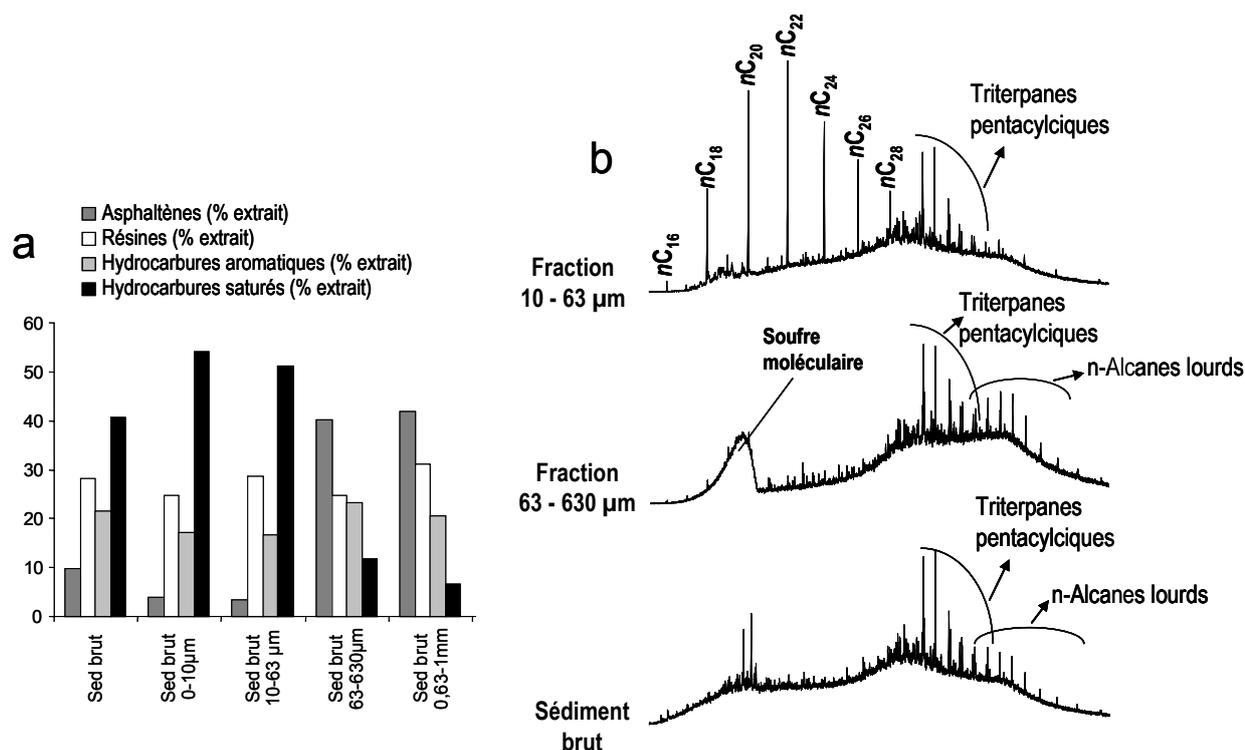


Figure II.1 : Composition des extraits organiques d'un sédiment portuaire (Arsenal de Toulon, France) en fonction des classes granulométriques (a) et distributions moléculaires des hydrocarbures aliphatiques du sédiment brut et des classes granulométriques 63-630 µm et 10-63 µm (b).

Ces différences de compositions organiques en fonction des classes granulométriques (en lien étroit avec la minéralogie) impliquent que la répartition est contrôlée en partie par la composante minérale. Il est donc essentiel de mieux comprendre les mécanismes qui gouvernent ces distributions en couplant caractérisations de la fraction organique et de la fraction minérale (par fractionnement granulométrique ou densitométrique).

(II) Transfert de polluants dans des hydro-systèmes continentaux – Matière organique dissoute, colloïdale et particulaire

Afin d'étudier les composés organiques, métalliques et minéraux transportés par les eaux dans des hydro-systèmes anthropisés, le développement d'un système pilote d'ultra-nano filtration (filtration tangentielle - membrane céramique de 1000 Daltons à 0,5 µm) ainsi qu'un système pilote d'osmose inverse a été débuté en collaboration avec le LEM (UMR 7569 - E. Montages-Pelletier). Ce développement a pour finalité d'étudier la répartition des contaminants organiques et métalliques dans les différentes phases (dissoutes, colloïdales, particulaires). L'analyse fine de la matière organique de ces différentes phases nécessitant une quantité de matière importante, la reconcentration des phases isolées par filtration pourra être réalisée par le procédé d'osmose inverse qui permet de traiter de grands volumes d'eau.

Dans un contexte de pression anthropique majeure, les différentes phases associées à l'eau (particules, colloïdes et dissous) provenant d'un bassin hydrographique (vallée sidérurgique de la Fensch) pourront être étudiées afin d'évaluer la variabilité spatiale de la nature et de la répartition des contaminants organiques et métalliques dans les différentes phases isolées par filtration.

Par ailleurs, un suivi temporel de plusieurs sites spécifiques permettrait d'identifier la ou les phases les plus réactives par rapport à des altérations superficielles (biodégradation – oxydation - ...).

(III) Transfert de polluants dans sols de friches industrielles

Alors qu'équiper un bassin versant (notamment celui qui me tient tout particulièrement à cœur, le bassin de la Fensch) est relativement complexe afin d'obtenir des prélèvements d'eau en quantité suffisante et avec une fréquence adaptée, la station expérimentale du GISFI dans le contexte des sols pollués est une opportunité sans précédent.



Figure 11.2 : Présentation du dispositif de colonnes lysimétrique installé sur l'ancien site de la cokerie de Homécourt (Meurthe et Moselle, France).

Depuis maintenant trois ans, 24 colonnes lysimétriques de grandes tailles (colonnes de 1m² de surface et 2m de profondeur) équipées (bougies poreuses, sondes TDR, prélèvement des eaux de percolation, bilan hydrique complet) sont opérationnelles sur le site de l'ancienne cokerie de Homécourt (Meurthe et Moselle, France – figure 11.2). Ces colonnes en complément des parcelles lysimétrique permettent d'étudier le transfert des composés organiques à travers les sols suivant différentes modalités (contaminants d'origine pétrolière ou des industries du charbon, avec ou sans couvert végétal, avec ou sans traitement de dépollution, avec une prédominance de MO naturelle ou anthropique). Ces différentes colonnes sont ainsi des objets d'études riches qui permettront, j'en suis convaincu, d'améliorer nos connaissances sur le mode de transfert des contaminants et sur les interrelations avec les phases minérales et la composante biotique.

II.2 / AMELIORER LES CONNAISSANCES SUR LES FRACTIONS ORGANIQUES MACROMOLECULAIRES

Le laboratoire a une expérience confirmée dans l'analyse moléculaire des matières organiques naturelles par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. De tels couplages ont des performances (sensibilité, sélectivité, capacité d'identification des composés) optimisées pour une analyse de molécules organiques de poids moléculaire limité (~ 600 Daltons) dans les mélanges complexes. Il devient cependant nécessaire d'ajouter à ces performances analytiques un outil de spectrométrie dédié, permettant d'augmenter notablement la taille des composés analysables, notamment les fractions macromoléculaires. En effet, des informations nouvelles sur le traçage de produits ou sur la réactivité des matières organiques sont liées aux composés de hauts poids moléculaires, complexes, peu connus et spécifiques à chaque objet d'étude.

Aborder l'étude de la composition et de la réactivité des macromolécules dans les sédiments, sols et solutions aqueuses devient un objectif majeur.

(I) Caractérisation des macromolécules organiques

Les sites fortement pollués contiennent très souvent des dérivés bitumineux difficilement dégradables issus de la filière « pétrole » (asphaltènes) ou de la filière « cokerie » (goudrons de houille) en association avec les hydrocarbures. Un objectif important est de comprendre quelle est la réactivité de ces fractions macromoléculaires dans l'environnement et leurs relations avec les composés hydrocarbonés, afin de prédire leur devenir à long terme. En effet, sous l'action des altérations de surface (notamment le lessivage, l'oxydation, la biodégradation), ces macromolécules sont susceptibles de générer des effluents gazeux, hydrocarbonés (hydrocarbures polyaromatiques notamment), hydrosolubles, ainsi que des résidus polycondensés fonctionnalisés.

Ces fractions qui sont présentes en proportion nettement plus élevée que les contaminants classiquement suivis, jouent probablement un rôle fondamental dans les sédiments et sols pollués. Il est donc essentiel d'améliorer leur caractérisation pour être capable de mieux les identifier et de mieux prédire leur évolution dans l'environnement (transformation – redistribution – altération - stabilisation).

Toutefois, les analyses moléculaires classiques utilisent les couplages en chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse qui se révèlent inadaptées pour détecter des molécules de hauts poids moléculaires.

(II) Interactions macromolécules organiques – métaux dans les sols fortement anthropisés

Les sols pollués associent le plus souvent des contaminations organiques mais également des polluants métalliques. Les macromolécules organiques sont, dans de tels contextes, fréquemment enrichis en métaux lourds et jouent probablement un rôle majeur pour la rétention et/ou le transfert des contaminants métalliques dans l'environnement. Toutefois, à ce jour, les connaissances sur la structure et la réactivité des associations organométalliques restent limitées. En effet, la majorité des études concernant les espèces organométalliques des fractions macromoléculaires sont basées sur le dosage des concentrations en métaux par des méthodes de type ICP-MS. Les études de spéciation sont peu fréquentes et principalement basées sur des méthodes d'isolation de porphyrines (HPLC) avec

détections spectroscopiques (UV) ou plus récemment par l'état de coordination des métaux (XANES). Mais la détection d'associations organométalliques par spectrométrie de masse reste rare.

(III) La spectrométrie de masse haute résolution comme outils privilégiés

Sur ces deux points (caractérisation macromoléculaire et interactions avec les métaux), le couplage HPLC-ionisation douce-QTOF nouvellement acquis au G2R ouvre de nouvelles perspectives dans la détection et l'identification des macromolécules organiques et leurs associations avec les métaux (figure II.3). Le couplage ionisation douce - QTOF est un outil adapté à l'étude de la spéciation macromoléculaire provenant des eaux, des sols et des sédiments. Différentes sources d'ionisation en fonction des cibles choisies peuvent être sélectionnées (ESI – APCI – APPI) afin d'obtenir la distribution moléculaire la plus précise possible. La possibilité d'injecter des échantillons liquides directement dans l'interface (« infusion ») ou de passer par une étape préalable de chromatographie liquide (notamment la perméation de gel), ainsi que l'ionisation basse température ouvre un large champ d'étude de ces structures.

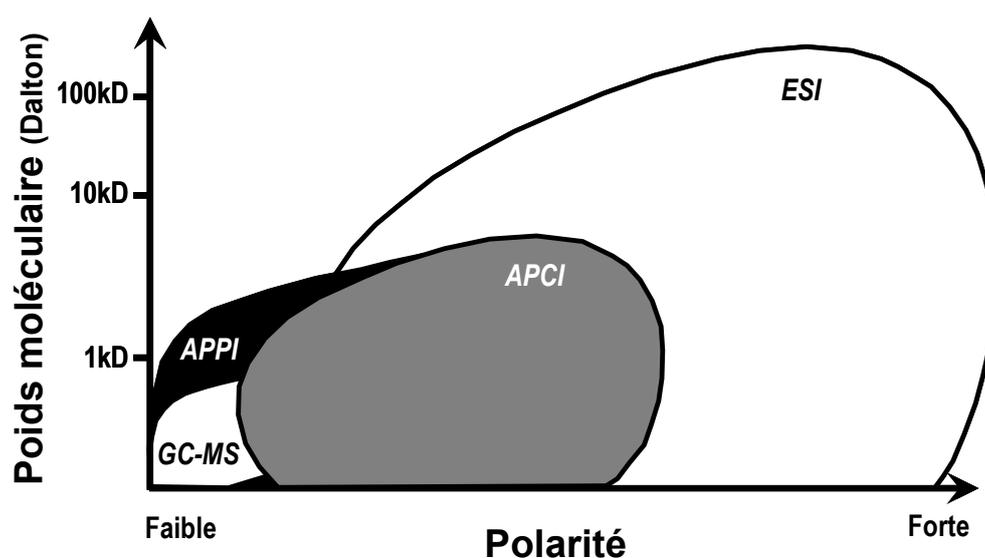


Figure II.3 : Représentation des domaines d'application du couplage de la chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse (GC-MS) et de la spectrométrie de masse en fonction des sources d'ionisation utilisées (ESI : ionisation electrospray, APCI, ionisation chimique à pression atmosphérique, APPI, photo-ionisation à pression atmosphérique). Adapté de Laurence CHARLES, «La spectrométrie de masse à votre service: ce que vous pouvez en attendre ».

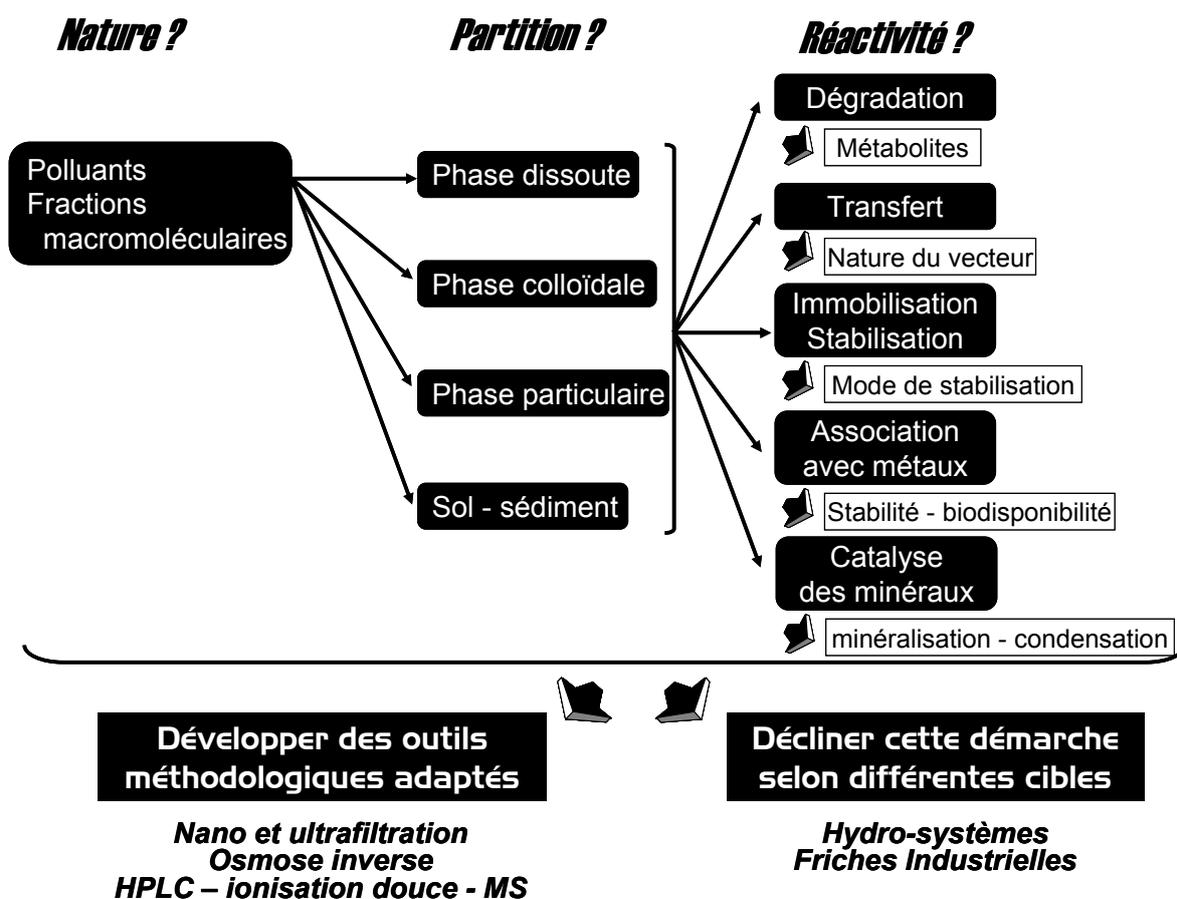
Cette technique permet en effet l'analyse spectrométrique de complexes macromoléculaire (cet outil est utilisé fréquemment pour l'analyse des protéines) et d'association organométalliques. La technique HPLC - ionisation douce - QTOF appliquée aux matrices macromoléculaires permet ainsi d'acquérir de nouvelles informations sur le statut des contaminants organométalliques dans les fractions macromoléculaires. Elle permet aussi l'étude des modifications de ces matrices pendant les altérations de surface qui favorisent entre autre la genèse de fonctions organiques complexantes pour les métaux.

Les spectres de masse obtenus (notamment en mode « infusion ») sur des matrices naturelles (à l'opposé des composés modèles) sont particulièrement complexes, et il est difficilement envisageable d'identifier l'ensemble des composés présents. Deux méthodologies sont actuellement en cours de développement :

- différencier les spectres de masse de matrices identiques ayant subi des traitements différents. Ces comparaisons permettront de cibler notre attention sur les composés ou les familles de composés qui ont évolué ;
- numériser les spectres de masse et effectuer des traitements statistiques (outils chimiométriques telles que les analyses en composantes principales) pour identifier les paramètres discriminants.

Nous sommes actuellement en train de tester les potentialités d'un tel couplage (HPLC-ionisation douce-QTOF) sur des cibles variées (asphaltènes de pétroles de maturité thermique différente, goudron de houille sein, oxydé et biodégradé, fraction organique dissoute, ...) dans le cadre de la thèse de Thierry GHISLAIN. Elle devra ouvrir de nombreuses perspectives

Ces deux perspectives de recherche (I) élargir les fractions étudiées et (II) améliorer les connaissances sur les fractions organiques macromoléculaires peuvent être résumées par le schéma suivant, et impliquent le troisième thème de mes perspectives.



II.3 / TRAVAILLER EN INTERDISCIPLINARITE

Quelles que soient les cibles envisagées, la très grande diversité des objets (phases organiques, phases minérales), des contaminants (polluants organiques, métaux), de leur distribution (sols, sédiments, matières en suspension, colloïdes, dissous), des acteurs (faunes, flores, micro-organismes) et des conditions des milieux (pH, Eh, température, porosité...), il est illusoire de vouloir travailler de façon isolée. Un travail collégial faisant appel à des spécialistes complémentaires (agronomes, microbiologistes, écotoxicologues, géochimistes, chimistes, hydrologues...) sur des cibles communes est primordial.

Notamment, en Lorraine, deux consortiums de laboratoire travaillant sur les thématiques (i) des sites et sols pollués et de leur remédiation (GISFI – Groupement d'intérêt scientifiques sur les friches industrielles) et (ii) des bassins versants industriels et urbains (ZABM – Zone atelier du bassin de la Moselle) sont actifs depuis presque dix ans. Il est indispensable que mes recherches s'intègrent dans de tels regroupements.

(I) Relier caractérisation fine des composés organiques et écotoxicité

L'évaluation du degré de contamination des sols pollués est généralement réalisée suivant deux procédés complémentaires faisant appel à (i) des procédés physico-chimiques et (ii) à des tests écotoxicologiques.

Ainsi dans un cadre réglementaire, les polluants prioritaires, tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) inclus dans la liste US-EPA, sont fréquemment dosés pour (i) évaluer l'état de pollution des sols, (ii) évaluer les risques potentiels pour la santé humaine et l'environnement et (iii) éventuellement proposer des traitements de dépollution adaptés.

Ces polluants prioritaires ont été principalement listés sur la base des données toxicologiques des composés isolés, et des propriétés mutagènes et cancérigènes des hydrocarbures aromatiques polycycliques à cinq et six cycles. Toutefois, la liste de ces composés est loin d'être exhaustive et ne permet pas de prendre en compte la très grande diversité des composés présents dans des sols et sites pollués.

Par ailleurs, pour intégrer les effets de cette pollution complexe, des tests écotoxicologiques sur des organismes vivants cellulaires ou pluricellulaires, aquatiques et terrestres peuvent être mis en œuvre. Ces tests permettent d'identifier des effets toxiques chroniques ou aigus liés à la présence de polluants. Toutefois, l'analyse (éco)toxicologique seule ne permet pas d'identifier la nature du ou des polluants en cause et d'expliquer la réponse toxique.

Un travail en collaboration avec des spécialistes d'écotoxicologie débute afin d'associer nature complexe des contaminations organiques avec réponse intégrée des études écotoxicologiques.

(II) Affiner les recherches sur les interactions entre phases minérales et organiques

Nous avons vu que les phases argileuses pouvaient jouer un rôle essentiel dans la transformation de composés organiques en contexte d'oxydation à l'air et en contexte de stress thermique. Différentes natures de composés organiques (structures aliphatiques, structures aromatiques, oxygénées ou non) ont été évaluées sur des grandes familles génériques de minéraux

(calcites, silice, argile). Il est maintenant nécessaire d'approfondir ce compartiment minéral en sélectionnant des argiles aux propriétés contrastées (structure TO ou TOT, degrés de substitution, nature des ions interfoliaires...) afin d'identifier les propriétés responsables des effets catalytiques observées dans nos travaux.

Un travail conjoint avec les chercheurs de LEM (Laboratoire Environnement et Minéralurgie) doit ainsi être démarré pour améliorer notre compréhension sur ces interactions argile – MO.

(III) Matière organique et composante biologique

Au cours de ce bilan sur mes travaux scientifiques et mes perspectives, le monde du vivant n'est pratiquement pas cité. Pourtant dans les hydro-systèmes et les sols, les acteurs biologiques sont omniprésents. Il est donc évident que mes travaux doivent également s'associer avec des spécialistes des plantes et des micro-organismes.

Notamment évaluer l'influence de la nature et de l'évolution des pollutions sur les plantes (et les micro-organismes associés) et le potentiel de ces mêmes plantes à intervenir sur les polluants doit être effectué. Ce thème correspond notamment aux cibles du groupe thématique III du GISFI piloté par Corinne LEYVAL. De plus, associer la composante biologique et minérale (notamment les argiles) pour favoriser la dégradation des contaminants organiques est également une piste à envisager. Tous ces travaux justifient pleinement de cibler les fractions organiques de façon exhaustive et notamment les composés organiques macromoléculaires.

Pour ce thème matière organique – composante biologique, des projets de recherche ciblés sont et vont prochainement démarrer mais il est certain que la route est longue avant de pouvoir prétendre disposer d'une vision claire de ces interactions matière organique – composante biologique – monde minéral et laisse encore de beaux jours à la recherche sur les sites et sols pollués.

LISTES DES FIGURES ET DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Distribution moléculaire de biomarqueurs (triterpanes pentacycliques – $m/z = 191$) d'un échantillon immature (a) et mature thermiquement (b) provenant du delta de la Mahakam (Mansuy, 1995)

Figure I.2 : Situation géographique de la lagune de Nador et points d'échantillonnages

Figure I.3 : Distribution moléculaire (a) des n-alcane ($m/z = 57$) et (b) des triterpanes pentacycliques ($m/z = 191$) des échantillons prélevés dans la lagune de Nador. Avec PA (passe de Bokhana), CE (centre de la lagune), BE (proximité de la ville de Beni-Enzar) et AR (proximité de la ville d'Akeman)

Figure I.4 : Localisation de la zone d'étude et des points de prélèvements

Figure I.5 : Chromatogrammes des hydrocarbures saturés issus des sédiments prélevés en hiver 2004 (Phase I). Acquisition en mode « fullscan »

Figure I.6 : Abondance des 16 HAP appartenant à la liste des polluants prioritaires EPA mesurée dans les sédiments prélevés en hiver 2004, été et hiver 2005 (phase I, II et III).

Figure II.7 : Identification et quantification relative des différentes contributions organiques identifiées dans la fraction extractible au solvant de sédiments prélevés dans la Fensch et dans la Moselle en amont et en aval de la confluence (Phase I – IV).

Figure I.8 : Rapport des pourcentages des contributions naturelles sur les contributions anthropiques déduits de l'approche multi-moléculaire en fonction du carbone organique moderne déduit

Figure I.9 : Evolution de la distribution moléculaire des hydrocarbures saturés et aromatiques issus de MES de la Fensch prélevés de Janvier à Aout 2003. Cf identification dans tableau I.1.

Figure I.10 : Teneur en carbone organique (COT) et en extrait organique (MOE) des terres de Neuves-Maisons et de Homécourt avant et après traitement par désorption thermique.

Figure I.11 : Evolution de la distribution du Zinc et du Plomb entre les phases hydrosolubles, échangeables, acido-solubles, complexées aux matières organiques, amorphes et stables des terres de Neuves-Maisons et de Homécourt avant et après traitement par désorption thermique.

Figure I.12 : Evolution de la quantité d'extrait organique (soluble dans le dichlorométhane) et de l'indice hydrocarbure (mesuré par GC-FID) des sols au cours du fonctionnement de la biopile.

Figure I.13 : Distribution du poids moléculaires des extraits organiques des sols T0, T6 et T12 mois (HPLC-GPC – 254 nm).

Figure I.14 : Parcelles expérimentales installées en septembre 2005 sur le site de Homécourt et modalités étudiées

Figure I.15 : Evolution de la teneur en 16 HAP des parcelles au cours du temps (de septembre 2005 à Mai 2008). Avec TC : *Thlaspi Caerulescens*; MS : Luzerne; VS : Végétation spontanée; MSm : Luzerne mycorhizée, TN : Terre nue; TD, Terre thermodésorbée avec luzerne mycorhizée.

Figure I.16 : Evolution de la proportion des asphaltènes, des résines et des hydrocarbures au cours du temps pour les différentes parcelles contenant les terres de l'ancienne cokerie de Neuves-Maisons : avec parcelles TN - non plantée, VS - végétation spontanée, TC – plantée *Thlaspi caerulescens*, MS – plantée *Medicago sativa*, MSm – plantée et mycorhizées *Medicago sativa* + *Glomus intraradices*.

Figure I.17 : Exemple de distribution des hydrocarbures saturés, des hydrocarbures aromatiques et des résines de la parcelle contenant du sol de Neuves-Maisons et plantée avec de la luzerne Mycorhizée en début de traitement et après 2 ans et demi de traitement (T5).

Figure I.18 : Evolution de quantité de CO₂ générées par les différentes matrices (charbon, goudron de houille, coke et bitume routier) et du sol de Homécourt au cours des expériences d'oxydation à l'air à 100°C en étuve ventilée.

Figure I.19 : Evolution de la concentration des molécules dosées dans le sol de Homécourt au cours de l'oxydation à l'air à 100°C en étuve ventilée jusqu'à 180 jours.

Figure I.20 : Evolution de la quantité des n-alcanes et des produits oxygénés générés après 64, 256 et 512 heures d'oxydation à 100°C du mélange de n-alcanes en présence de Na-smectite.

Figure I.21 : Evolution de la quantité de CO₂ rapportée au COT initial, générées (cumulatif) au cours de l'oxydation abiotique du fluoranthène pour les différentes phases minérales

Figure I.22 : Evolution du taux de recouvrement de l'extrait organique (rapporté à la masse de fluoranthène ajoutée initialement) au cours de l'oxydation abiotique du fluoranthène pour les différentes phases minérales.

Figure I.23 : Evolution de la proportion des hydrocarbures aliphatiques, des hydrocarbures aromatiques et des composés polaires déduit des pyrogrammes obtenus pour différents rapports smectite-Na/humic acid (HA : Acide Humiques) et pour un mélange de 90% Na-smectite / 10% acide undécanoïque.

Figure I.23: Evolution d'abondance relative des C2-naphtalène obtenus pour différents rapports smectite-Na/humic acid (HA : Acide Humiques) et pour un mélange de 90% Na-smectite / 10% acide undécanoïque.

Figure II.1 : Composition des extraits organiques d'un sédiment portuaire (Arsenal de Toulon, France) en fonction des classes granulométriques (a) et distributions moléculaires des hydrocarbures aliphatiques du sédiment brut et des classes granulométriques 63-630 µm et 10-63 µm (b).

Figure II.2 : Présentation du dispositif de colonnes lysimétrique installé sur l'ancien site de la cokerie de Homécourt (Meurthe et Moselle, France).

Figure II.1 : Représentation des domaines d'application du couplage de la chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse (GC-MS) et de la spectrométrie de masse en fonction des sources d'ionisation utilisées (ESI : ionisation electrospray, APCI, ionisation chimique à pression atmosphérique, APPI, photo-ionisation à pression atmosphérique). Adapté de Laurence CHARLES, «La spectrométrie de masse à votre service: ce que vous pouvez en attendre ».

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Identification des composés de la figure I.9.

Tableau I.2 : Teneurs en hydrocarbures aromatiques polycycliques parents (HAP), substitués (HAP substitués), oxygénés (O-HAP) et soufrés (S-HAP) déduites par analyses en chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse.

BILAN PUBLICATIONS

- GERAUD Y., CARON J.M. & FAURE P. (1995) Porosity network of ductile shear zone. *Journal of structural geology*, **17**, 1757-1769.
- FAURE P., LANDAIS P., ELIE M., KRUGE M., LANGLOIS E. & RUAU O. (1996) Application of organic geochemistry techniques to environmental problems. In : *Effects of mineral-organic-microorganism interactions on soil and fresh water environments*. Edited by J. Berthelin , P-M Huang, J-M Bollag and F. Andreux. Plenum Publishing Company, London, 119-131.
- FAURE P., LANDAIS P. & GRIFFAULT L. (1999) Behavior of organic matter from Callovian shales during low-temperature air oxidation. *Fuel*, **78**, 1515-1525.
- FAURE P. & LANDAIS P. (2000) Contributions organiques naturelles et anthropiques dans les sédiments du lac de Kruth-Wildenstein (Haut-Rhin, France). *C.R. Acad. Sci.*, **330**, 39-46.
- FAURE P., LANDAIS P., SCHLEPP L. & MICHELS R. (2000) Evidence for diffuse contamination of river sediments by road asphalt particles. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 1174-1181.
- FAURE P. & LANDAIS P. (2000) Influence of selected minerals on the low temperature oxidation rate of n-alkanes. *Fuel*, **79**, 1751-1756.
- ELIE M., FAURE P., MICHELS R., LANDAIS P. & GRIFFAULT L. (2000) Natural and laboratory oxidation of low-organic-carbon-content sediments : Comparison of chemical changes in hydrocarbons. *Energy & Fuels*, **14**, 854-861.
- FAURE P. & LANDAIS P. (2000) Rapid contamination screening of river sediments by flash pyrolysis - gas chromatography - mass spectrometry (PyGC-MS) and thermodesorption - GC-MS (TdGC-MS). *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **57**, 187-202.
- SCHLEPP L., LANDAIS P., ELIE M. & FAURE P. (2001) Influence of paleoenvironment and radiolitic alteration on the geochemistry of organic matter from Autunian schales of the Lodeve uranium deposit, France. **172**. *Bull. Soc. Géol. France*, **172**, 99-109.
- FAURE P., VILLEMIN F., JARDE E., MANSUY L., MICHELS R. & LANDAIS P. (2001) Application of thermodesorption and pyrolysis-GC-AED to rapid screening of recent sediments for environmental purposes. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **62**, 297-318.
- LI Y. MICHELS R., MANSUY L., FLECK S. & FAURE P. (2002) Comparison of pressurized liquid extraction with classical solvent extraction and microwave-assisted extraction - application to the investigation of the artificial maturation of Mahakam coal. *Fuel*, **81**, 747-755.
- MICHELS R., ENJELVIN-RAOULT N., ELIE M., MANSUY L., FAURE P. & OUDIN J.L. (2002) Understanding of reservoir gas compositions in a natural case using stepwise semi-open artificial maturation. *Marine and Petroleum Geology*, **5**, 589-599.
- MICHELS R., MANSUY L., ELIE M., FAURE P., HUAULT V., MARTINEZ L. & PIRONON J. (2002) Advances in Organic Geochemistry 2001, Proceedings of the 20th International Meeting on Organic Geochemistry, Nancy, France. *Organic Geochemistry* 33, Issue 12, 1273-1769.
- JARDE E., MANSUY L. & FAURE P. (2003) Characterization of macromolecular organic content of sewage sludges by thermally assisted hydrolysis and methylation-gas chromatography - mass spectrometer (THM-GC/MS). *Journal of Applied and Analytical Pyrolysis*, **68-69**, 331-350

- 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.
- CONRAD A., SUUTARI M., KEINANEN M., FAURE P., CADORET A., MANSUY-HUAULT L. & BLOCK J.C. (2003) Fatty acid profiles of lipid fractions in extracellular polymeric substances (EPS) of activated sludge flocs. *Lipids*, **38**, 1093-1105.
- FAURE P., ELIE M., MANSUY L., MICHELS R., LANDAIS P. & BABUT M. (2004) Molecular studies of insoluble organic matter in river sediments from Alsace-Lorraine (France) *Org. Geochem*, **35**, 109-122.
- JARDE E., VILMIN F., MANSUY L., FAURE P., MICHELS R. & LANDAIS P. (2004) Py-GC/AED and chemometric correlation to characterize sewage sludges of different origins. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **71**, 553-567.
- ELIE M., FAURE P., MICHELS R., LANDAIS P., GRIFFAULT L., MANSUY L. & MARTINEZ L. (2004) Effects of water-cement solutions on the composition of organic compounds leached from oxidized Callovo-Oxfordian argillaceous sediment. *Applied Clay Science*, **26**, 309-323.
- JARDE E., MANSUY L. & FAURE P. (2005) Organic markers in the lipidic fraction of sewage sludge. *Water Research*, **39**, 1215-1232.
- FAURE P., MANSUY-HUAULT L. & SU X. (2006) Alkanes and hopanes for pollution source apportionment in coking plant soils, *Environ. Chem. Lett*, DOI 10.1007/s10311-006-0066-x
- FAURE P., SCHLEPP L., MANSUY-HUAULT L., ELIE M., JARDE E. & PELLETIER M. (2006) Aromatization of organic matter during flash-pyrolysis – gas chromatography – mass spectrometry (PyGC-MS) induced by the presence of clays minerals. A major analytical artifact. *Journal of Applied and Analytical Pyrolysis*, **75**, 1-10
- STARCK J., BURG P., MULLER S., BIMER J., FURDIN G., FIOUX P., VIX_GUTERL C., BEGIN D., FAURE P. & AZAMBRE B. (2006) The influence of demineralisation and ammoxidation on the adsorption properties of an activated carbon prepared from a Polish lignite. *Carbon*, **44**, 12, 2549-2557.
- FAURE P. & PEIFFERT C. (2006) Lixiviation of argillaceous rocks: Impact of oxidation degree states on organic compounds mobilization *Fuel*, **86**, 426,433.
- FAURE P., JEANNEAU L. & LANNUZEL F. (2006) Analysis of organic matter by flash pyrolysis - gas chromatography – mass spectrometry in the presence of Na-Smectite : When clay minerals lead to identical molecular signature, *Organic Geochemistry*, **37**, 1900-1912.
- JEANNEAU L., FAURE P., MONTARGES-PELLETIER E. & RAMELLI M. (2006) Impact of a Highly Contaminated River on a More Important Hydrologic System: Changes in Organic Markers. *Science of Total Environment*, **372**, 183-192.
- MONTARGES-PELLETIER E., FAURE P., JEANNEAU L., LARTIGES B.S., BIHANNIC I. & BARRES O. (2007) The junction of Fensch and Moselle rivers, France. 1. Mineralogy and composition of river materials. *Environmental Geology*, **53**, 85-102.
- JEANNEAU L., FAURE P. & JARDE E. (2007) Influence of natural organic matter on the solid phase extraction of lipids. Application to particulate, colloidal and truly dissolved fractions of the water-extract from highly contaminated river sediment. *Journal of Chromatographia A*, **1173**, 1-9.
- GALY V., FRANCE-LANORD C., BEYSSAC O., FAURE P., KUDRASS H. & PALHOL F. (2007) Efficient organic carbon burial in the Bengal fan sustained by Himalayan erosional system. *Nature*, **450** (7168), 407-410.

- JEANNEAU L., FAURE P. & MONTARGES-PELLETIER E. (2008) Quantitative multimolecular marker approach to investigate the spatial variability of the transfer of pollution from the Fensch River to the Moselle River (France). *Science of Total Environment*, **389**, 503-513.
- GALY V., FRANCOIS L., FRANCE-LANORD C., FAURE P., KUDRASS H., PALHOL F. & SINGH S.K. (2008) C4 plants decline in the Himalayan basin since the last Glacial Maximum. *Quaternary Science Reviews*, **27**, 1396-1409.
- BADIN A.L., FAURE P., BEDELL J.P. & DELOLME C. (2008) Distribution of organic pollutants and natural organic matter in urban storm water sediments as a function of grain size. *Science of Total Environment*, **403**, 178-187.
- BIACHE C., MANSUY-HUAULT L., FAURE P. & MUNIER-LAMY C. LEYVAL C. (2008) Effects of thermal desorption on the composition of two coking plant soils: Impact on solvent extractable organic compounds and metal bioavailability. *Environmental pollution*, **156**, 671-677.
- JEANNEAU L., FAURE P. & MONTARGES-PELLETIER E. (2008) Evolution of the source apportionment of the lipidic fraction from sediments along the Fensch River, France : a multimolecular approach. *Science of Total Environment*, **398**, 96-106.
- BLOUNDI K., FAURE P. & DUPLAY J. (2008) Organic contamination identification in sediments from a Mediterranean coastal ecosystem: The case of the Nador lagoon (Eastern Morocco). *Comptes rendus – Géosciences*, **340**, 840-849.
- MANSUY-HUAULT L., REGIER A., FAURE P. (2009) Analyzing hydrocarbons in sewer to help in HAP source apportionment in sewage sludges. *Chemosphère*, **75**, 995-1002.
- AUCOUR A.M., FAURE P., GOMEZ B., HAUTEVELLE Y., MICHELS R. (2009) Insights into preservation of fossil plant cuticle from thermally assisted hydrolysis methylation. *Org. Geochem*, **40**, 784-794.
- CEBRON A., BEGUIRISTAIN T., FAURE P., NORINI M.-P., MASFARAUD J.-F., & LEYVAL C. (2009) Influence of Vegetation on the In Situ Bacterial Community and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Degraders in Aged PAH-Contaminated or Thermal-Desorption-Treated Soil. *Applied and Environmental Microbiology*, **75**, 6322-6330.
- BENHABIB K., FAURE P., SARDIN M., SIMONNOT M.-O. (2009) Characteristic of a solid tar sampled from a contaminated soil and of the organics transferred into water. *Fuel*, **89**, 352-359.

CURRICULUM VITAE

Pierre FAURE

Date de naissance : 20 Avril 1970
Lieu de naissance : Bron (Rhône)
Adresse : 12 grande rue, 54740 Bralleville, France
Téléphone : 03 83 52 61 28 ou 06 06 80 75 70
Situation familiale : PACS, 2 enfants

Situation professionnelle : **Chargé de recherche CNRS 1ère Classe** (depuis octobre 2001)
Département scientifique : SDU, section 20 (surfaces et interfaces continentales)

Adresse professionnelle : Unité mixte de recherche 7566 G2R « Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques » - CNRS / UHP / INPL / CREGU
Directeur : Michel Cathelineau
Adresse : Université Henri Poincaré, BP 239, 54506 Vandoeuvre les Nancy cedex
Tel : (33) 383 68 47 40 ; Fax : (33) 383 68 47 01
Email : pierre.faure@g2r.uhp-nancy.fr

Diplômes :

Mars 2010 : Thèse d'habilitation à diriger les recherches - INPL
Juin 1999 : Doctorat " Géosciences ", spécialité " Géochimie Organique " - INPL
Juin 1995 : DEA " Géosciences de l'Environnement " - INPL
3^{ème} année de Magistère des Sciences de la Terre - ENS de Lyon
Juin 1990 : D.U.T. Mesures Physiques - I.U.T. Orsay - Université Paris XI

Activités d'administration, de valorisation et de transfert

Activités dans l'unité de recherche G2R

- Animateur de la thématique « géochimie organique environnementale »
- Participation au fonctionnement, à la maintenance, au développement du parc analytique organique
- Initiateur et participant actif pour la mise en place d'une démarche qualité ISO 2001
- Membre élu du conseil de laboratoire

Activités régionales

- Responsable de groupe thématique « état des milieux et des risques » du GISFI (groupement d'intérêt scientifique sur les friches industrielles) soutenu dans la cadre du contrat de programme Etat – Région.
Ce groupe a pour principal objectif :
 - *De renforcer les connaissances sur la nature des matériaux constituant des sites et sols pollués.*
 - *D'améliorer et/ou élaborer les outils analytiques et écotoxicologiques pour le diagnostic du risque*
 - *D'évaluer les performances des technologies de traitement et les impacts des terres traitées sur les composantes du milieu.*
- Membre du conseil scientifique depuis 2008 de la zone atelier Moselle (ZAM) soutenu dans la cadre du contrat de programme Etat – Région et par la CNRS

Activités nationales

- Membre du réseau « Matière Organique » initié par les départements « Environnement et Agronomie » et « Ecologie des Forêts, Prairies et Milieux Aquatiques » de l'INRA.
- Depuis décembre 2007, membre du comité scientifique de l'action thématique CYTRIX du programme EC2CO-CNRS.
- Co-animateur de la Prospective INSU – Surface Interface Continentale – Atelier III : les matières organiques, compartiment et acteur essentiel des processus environnementaux. Février 2007 – Strasbourg. Ce travail a mené à la rédaction d'un résumé exécutif utilisé pour la définition des futurs appels d'offre des projets EC2CO.

Participation à des programmes nationaux et industriels

Programmes ANR

- ANR PRECODD – Oxysol** : Procédés d'oxydation et de re-fonctionnalisation pour le traitement *in situ* de sols contaminés – Porteur du projet : Jean-Louis MOREL (2009 – 2011)
- ANR PRECODD – Sedigest** : GESTion durable des SEDiments de dragages des ports : élaboration d'une méthodologie de validation de la filière «restauration de cavités terrestres de la bande littorale – Porteur du projet : Yves Perrodin (2009 – 2011)
- ANR CES – Multiposite** : In situ long-term study of the fate and environmental impact of soil multipollution – Porteur du projet: Corinne LEYVAL (2009-2012)

Programmes Nationaux

- Partenaire dans le Programme National « ECCO » puis « EC2CO ECOSPHERE CONTINENTALE » de:
 - « **Historique de la qualité des eaux du bassin versant de la Moselle : impacts du climat et des activités humaines.** » débuté en 2008. Responsable : Emmanuelle Montarges-Pelletier
 - « **Rôle de la matière organique et de la biocénose dans le devenir d'une pollution chronique et diffuse au cuivre dans un sol viticole. MOBiPo-Cu** », 2007-2010. Responsable Lorenzo Spadini.
 - « **Biodisponibilité et biodégradation des HAP dans la rhizosphère** », 2005-2007. Responsable Corinne Leyval.
 - « **Etude et Modélisation du transfert des Métaux lourds issus de l'Assainissement pluvial Urbain dans les Sols – EMMAUS** », 2004-2006. responsable Cécile Delolme.
 - « **Conséquences écotoxicologiques de la confluence de la Fensch avec la Moselle et étude intégrée de l'écodynamique de la pollution métallique et organique** », 2003-2005. responsables J.F. Masfaraud et L. Giamberini

Programmes Régionaux

- Partenaire dans l'appel d'offre FR-EST - projets inter-laboratoire FR-EST 2009 « **Suivi de la communauté microbienne, du flux de ¹³carbone et des métabolites intermédiaires au cours de la biodégradation de phénanthrène marqué au ¹³C** » Responsable : Aurélie Cebron
- Porteur dans l'appel d'offre projet en émergence – université Metz – Nancy université « **Sols d'anciennes cokeries contaminés par des polluants organiques persistants : Relation entre nature physico-chimique des polluants et réponses écotoxicologiques** » Année 2009-2010
- Participation active dans deux programmes régionaux de recherche soutenus dans le cadre du CPER :
 - **Zone Atelier du Bassin de la Moselle (ZAM).**
 - **Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Friches Industrielles (GISFI)**

Programmes Industriels

- Contrat ADEME en collaboration avec le LCPME : **Traitement par oxydation chimique de sols contaminés par le Lindane** : 2010-2011
- Contrat pour TOTAL en collaboration avec l'ENSAIA et la société TVD : **Phyto-remédiation de sols pollués par des hydrocarbures** : 2005 – 2007.
- Contrat pour l'Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA) :
 - **Pérennité de géo-membranes bitumineuses - Centre Manche** : 2007 - 2010.
 - **Etude *in situ* de la sorption à long terme de l'iode par la matière organique** : 2005-2006
- Contrat pour AREVA : **Sorption de l'uranium par la matière organique** – 2005-2006.
- Contrat pour CEA : **Association et transfert uranium – matière organique** – 2004-2005

Activités d'enseignement

La géochimie organique – Application à l'environnement

- Dess GIREC « Gestion intégrée des ressources en eau continentale »: Université de Metz. *Années 2001 à 2005*
- 3^{ème} année de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie (ENSG, Institut National Polytechnique de Lorraine– Nancy) – Option Eau. *Années 2001 à 2005*
- Master 2 UHP. *Année 2007 – 2009 - 2010*

Les produits pétroliers dans les sols, des rivières et les déchets

- 1^{ère} année de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie (ENSG, INPL). *Années 2005-2006*

Caractérisation des pétroles et des roches mères pétrolières

- 1^{ère} année de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie (ENSG, INPL) – Filière internationale. *Années 2008-2010*
- Master 1 UHP. *Année 2009 – 2010*

Organisation de conférences, colloques

Membre du comité d'organisation du Congrès Ecotrons & lysimeters, Nancy – Homécourt – 29 au 31 mars 2010.

Membre du comité scientifique du congrès « Matières organiques et environnement ». 25-28 Janvier 2009 organisé par le réseau Matière Organique à Sainte Maxime - Animateur de la session 5 : Méthodologie et biomarqueurs.

Organisateur de la session 25 des Réunions des sciences de la terre, Nancy, 21-24 Avril 2008, Session 25. Co-animateur de la Prospective INSU – Surface Interface Continentale – Atelier III : les matières organiques, compartiment et acteur essentiel des processus environnementaux. Février 2007 – Strasbourg

Co-organisateur de l'école chercheur « Caractérisation des matières organiques en relation avec les processus de dégradation et stabilisation. » La Rochelle 05-08 Juin 2007.

Membre du comité scientifique du congrès « Les matières organiques en France : Etat de l'art et perspectives ». 22-24 Janvier 2006, Côte d'Azur.

Membre du comité d'organisation du 2^{ème} Congrès SUITMA (Soils of Urban, Industrial, Traffic and Mining Areas), Nancy 2003 - 7 au 11 juillet 2003.

Membre du comité d'organisation du 20^{ème} INTERNATIONAL MEETING OF ORGANIC GEOCHEMISTRY (IMOG), Nancy 2001 - 8 au 15 Septembre 2001.

Valorisation scientifique

39 Publications internationales dans des revues et ouvrages à comité de lecture.

31 Communications orales dans des congrès, symposiums

Encadrement de la recherche**Co-encadrement de thèse :**

Valier GALY : « Source, transport et enfouissement du carbone organique lors de l'érosion continentale: l'exemple du système himalayen ». *Soutenance 27 Juin 2007 – Directeur : Christian France-Lanord (Dr CNRS)*

Laurent JEANNEAU : « Approche moléculaire quantitative appliquée à l'étude du transfert de micropolluants organiques à la confluence entre la Fensch et la Moselle (France) ». *Soutenance le 07 Décembre 2007 – Directeur : Jacques Leroy (Pr UHP)*

Pascale BLANCHART : « Influence de l'oxydation et de la biodégradation de la matière organique fossile dans la formation d'espèces organiques hydrosolubles : cas de l'argile de boom ». *Début de la thèse : Octobre 2007 - Directeur : Raymond Michels (Cr CNRS)*

Coralie BIACHE : « Etude des associations organo-métalliques dans les sols contaminés ». *Début de la thèse : Octobre 2006 - Directeurs: Raymond Michels & Laurence Mansuy-Huault)*

Thierry GHISLAIN : « Détection des espèces organométalliques dans les fractions organiques macromoléculaires par HPLC-ESI-QTOF. Mises aux points et applications en contextes anthropisés ». *Début de la thèse : Octobre 2007 – Directeur : Raymond Michels*

Muhammad USMAN : « Oxydation Fenton de contaminants organiques ». *Début de la thèse en Octobre 2008. Directeur Christian Ruby*

Participation à l'encadrement de thèse :

Nelly Carine KELOME (Université de Bourgogne), Karim BENHABIB (INPL) , Anne-Laure BADIN (Institut national des sciences appliquées de Lyon), David SALZE (UHP), Olivier Blecourt (UHP)

Encadrement de DEA – Master 2

- Lise SANCHI (2^{ème} année ENSG et Master 2). Année 2008-2009, Pascale BLANCHART (2^{ème} année ENSG et Master 2) Année 2006-2007, Nastasia WANAT (M2, Université de Bourgogne). Année 2006-2007, Coralie BIACHE (M2 UHP). Année 2005- 2006, Anne CARRAUD (DEA 'Terre : Dynamique, ressources et Environnement). Année 2004-2005, Edlira PRIFTULI (DEA 'Terre : Dynamique, ressources et Environnement). Année 2002-2003, Ilham NADRI (DEA 'Terre : Dynamique, ressources et Environnement). Année 2000-2001

Encadrement de Post-Docteur

- Annette REGIER (UHP – Agence de l'eau Rhin-Meuse), Sophie MAILLANT (Andra). Année 2007-2008, Sabrina AURY (CREGU – Andra). Année 2008-2010, Menana HADOU (CNRS – ADEME) Année 2010-2011.

ANNEXE BIBLIOGRAPHIQUE

Thème 1 - Transfert de polluants dans des hydro-systèmes continentaux

FAURE P., LANDAIS P., SCHLEPP L. & MICHELS R. (2000) Evidence for diffuse contamination of river sediments by road asphalt particles. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 1174-1181

FAURE P., ELIE M., MANSUY L., MICHELS R., LANDAIS P. & BABUT M. (2004) Molecular studies of insoluble organic matter in river sediments from Alsace-Lorraine (France) *Org. Geochem*, **35**, 109-122

JEANNEAU L., **FAURE P.**, MONTARGES-PELLETIER E., RAMELLI M. (2006) Impact of a Highly Contaminated River on a More Important Hydrologic System: Changes in Organic Markers. *Science of Total Environment*, **372**, 183-192

JEANNEAU L., **FAURE P.**, MONTARGES-PELLETIER E. (2008) Quantitative multimolecular marker approach to investigate the spatial variability of the transfer of pollution from the Fensch River to the Moselle River (France). *Science of Total Environment*, **389**, 503-513

Thème 2 - Remédiation de sols fortement anthropisés

BADIN A.L., **FAURE P.**, BEDELL J.P., DELOLME C. (2007) Evidence of a differential localization of organic pollutants and natural organic matter in urban storm water sediments. Accepted à *Science of Total Environment*

BIACHE C., MANSUY-HUAULT L., **FAURE P.**, MUNIER-LAMY C. LEYVAL C. (2007) Effects of thermal and biological remediations on the composition of two coking plant soils: impact on solvent extractable organic compounds and metal bioavailability. Accepted à *Environmental pollution*

FAURE P., MANSUY-HUAULT L. & SU X. (2006) Alkanes and hopanes for pollution source apportionment in coking plant soils, *Environ. Chem. Lett*, DOI 10.1007/s10311-006-0066-x

Thème 3 - Interactions organo-minérales - des composés modèles à la matière organique naturelle

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

FAURE P., SCHLEPP L., MANSUY-HUAULT L., ELIE M., JARDE E. & PELLETIER M. (2006) Aromatization of organic matter during flash-pyrolysis – gas chromatography – mass spectrometry (PyGC-MS) induced by the presence of clays minerals. A major analytical artifact. *Journal of Applied and Analytical Pyrolysis*, **75**, 1-10

FAURE P., JEANNEAU L. & LANNUZEL F. (2006) Analysis of organic matter by flash pyrolysis - gas chromatography – mass spectrometry in the presence of Na-Smectite : When clay minerals lead to identical molecular signature, *Organic Geochemistry*, **37**, 1900-1912

FAURE P. & PEIFFERT C. (2007) Lixiviation of argillaceous rocks: Impact of oxidation degree states on organic compounds mobilization *Fuel*, **86**, 426,433.

ATTESTATION DE REUSSITE

o0o

Le Secrétaire Général de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
soussigné, certifie que :

Monsieur FAURE Pierre

Né (e) le : 20 avril 1970

à : Bron (69)

a soutenu à l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,

le : 17 mars 2010

et a obtenu le **DIPLOME D'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES**

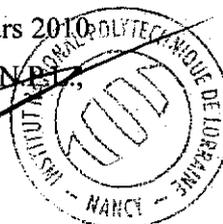
Spécialité : "Géosciences"

En foi de quoi, il lui délivre la présente attestation pour valoir ce que de droit.

Fait à Vandoeuvre, le 17 mars 2010

Le Secrétaire Général de l'INPL

J.Y. RIVIÈRE



Important : l'intéressé ne doit pas se dessaisir de cette attestation destinée à être restituée lors de la délivrance du diplôme définitif. En cas de perte ou de destruction, une déclaration accompagnée de toutes justifications possibles et une demande de retrait de diplôme doivent être adressées au Rectorat de l'Académie par l'intermédiaire de l'INPL.

Aucun duplicata ne lui sera délivré.

2, avenue de la forêt de Haye – BP 3 – F-54501 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex