



HAL
open science

Compréhension des mécanismes de mobilisation et de transfert de CAP oxygénés dans les eaux souterraines et les sols

Marine Boulange, Sitraka Andriatsihoarana, Catherine Lorgeoux, Lise Lucas, Raymond Michels, Julien Michel, Pierre Faure

► To cite this version:

Marine Boulange, Sitraka Andriatsihoarana, Catherine Lorgeoux, Lise Lucas, Raymond Michels, et al.. Compréhension des mécanismes de mobilisation et de transfert de CAP oxygénés dans les eaux souterraines et les sols. 3. Rencontres nationales de la recherche sur les sites et sols pollués, Nov 2014, Paris, France. ineris-01862487

HAL Id: ineris-01862487

<https://ineris.hal.science/ineris-01862487>

Submitted on 27 Aug 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Compréhension des MEcanismes de MOobilisation et de TRansfert de CAP oxygénés dans les Eaux souterraines et les Sols

Marine BOULANGE^{1,2,3,4,5}, Sitraka ANDRIATSIHOARANA^{1,2,3,4,5}, Catherine LORGEUX^{3,4},
Lise LUCAS^{3,4}, Raymond MICHELS^{3,4}, Julien MICHEL⁵, Pierre FAURE^{1,2*}.

¹ Université de Lorraine, LIEC, UMR7360, Vandœuvre-lès-Nancy, F-54506, France

² CNRS, LIEC, UMR7360, Vandœuvre-lès-Nancy, F-54506, France

³ Université de Lorraine, GéoRessources, UMR7359, Vandœuvre-lès-Nancy, F-54506, France

⁴ CNRS, GéoRessources, UMR7359, Vandœuvre-lès-Nancy, F-54506, France

⁵ INERIS, Direction des Risques Chroniques, Verneuil en Halatte, F-60550, France

*contact : Pierre FAURE (pierre.faure@univ-lorraine.fr)

Résumé

Sur des sites contaminés par des HAP, les 16 HAP US EPA ne sont pas les seuls contaminants pouvant contribuer à l'impact et donc au risque pour l'Homme et l'Environnement. En effet, au regard de leurs propriétés physico-chimiques et de leur toxicité, les CAP oxygénés, provenant des mêmes sources que les HAP, semblent être l'une des familles de contaminants les plus importantes à suivre sur ces sites. En effet, des expériences préliminaires en batch sur une terre de cokerie lorraine, sous différentes conditions, ont montré un relargage préférentiel de CAP oxygénés par rapport aux 16 HAP US EPA. Dans la continuité de ces premiers résultats prometteurs, le projet MEMOTRACES vise à étudier le relargage et le transfert des CAP (HAP lourds notamment et CAP oxygénés) dans les sols afin de mettre en évidence un éventuel enjeu vis-à-vis des eaux souterraines. Ceci permettra (i) de mieux appréhender les mécanismes de transfert des HAP lourds et plus généralement des colloïdes, (ii) de répondre à la question de savoir si les CAP oxygénés doivent être pris en compte lors d'études de risque et (iii) *in fine* de proposer une évolution des diagnostics et des programmes de surveillance des sites pollués par des HAP. Ce travail combinera des travaux expérimentaux au laboratoire et sur site atelier et de modélisation.

o Introduction

Dans les pays à forte tradition industrielle, on recense de nombreux sites pollués par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Par exemple, en France, la base de données BASOL recense à ce jour plus de 850 sites pollués (ou potentiellement pollués) par ces composés, appelant une action des pouvoirs publics, à titre préventif ou curatif. Les HAP sont d'un grand intérêt lors d'études de risque puisqu'ils sont toxiques (effets systémiques, cancérigènes, mutagènes...). L'US EPA a classé 16 HAP comme polluants prioritaires en raison de leur grande toxicité. Seuls 5 HAP sont concernés par les limites de qualité des eaux destinées à la consommation. Cependant, ces composés sont très peu solubles dans l'eau, peu mobiles et vont en général migrer en association avec des colloïdes/particules [1]. Toutefois, les études publiées en ce sens restent le plus souvent au stade de l'observation et les caractéristiques de ces colloïdes ne sont en général pas étudiées (natures, propriétés physico-chimiques...). Il est donc important de mieux cerner le mode de transfert de ces contaminants. Ceci permettra de mettre en évidence un éventuel enjeu du transfert colloïdal vers les eaux souterraines.

De plus, ces 16 HAP ne sont pas les seuls contaminants sur ces sites et d'autres familles de composés aromatiques polycycliques (CAP) incluant des hétéroatomes (O, N, S principalement) peuvent aussi contribuer à l'impact et donc au risque pour l'Homme et l'Environnement [2]. Parmi elles, se trouvent les CAP oxygénés (CAP-O). Ils proviennent des mêmes sources que les HAP classiques, et sont donc potentiellement présents sur les sites pollués par ces HAP (anciennes cokeries, usines à gaz...). Par ailleurs, ils peuvent être formés par des procédés biotiques ou abiotiques de transformation des HAP en contexte d'atténuation naturelle [3-5] mais également lors de procédés chimiques de dépollution. Certaines études ont ainsi montré que lors de procédés de dégradation, les concentrations en CAP-O pouvaient être supérieures aux concentrations des HAP parents (cf. projet Snowman PACMAN).

Trois raisons principales poussent à l'étude de cette famille de composés en particulier. Tout d'abord, ces CAP oxygénés sont parmi les produits de transformation des HAP les plus persistants et correspondent aux produits finaux de dégradation de nombreux procédés chimiques et biologiques. Ils peuvent donc s'accumuler lorsque les HAP sont dégradés, ce qui est d'autant plus inquiétant que les procédés chimiques de dégradation sont utilisés dans un but de remédiation. Par ailleurs, même si les données à ce sujet sont

limitées dans la littérature et que leurs effets ne sont pas totalement compris, leur toxicité envers l'Homme et l'environnement est avérée. Certains auteurs ont même montré que certains des CAP-O étaient plus toxiques que les HAP parents correspondants et qu'un risque de cancer plus élevé pouvait être associé à ces composés plus polaires. Enfin, puisque ces CAP-O sont plus polaires que les 16 HAP US EPA, ils sont plus solubles dans l'eau, ce qui conduit à une mobilité accrue, et potentiellement à un risque pour l'Homme et l'Environnement.

Ainsi, les connaissances disponibles à ce jour indiquent que les CAP-O seraient potentiellement l'une des familles de contaminants les plus importantes à inclure dans les diagnostics et les programmes de surveillance de sites contaminés par des HAP. A ce jour, les études sur site et au cours de suivis réglementaires, seuls les 16 HAP US EPA sont considérés. Les études de risque ne prennent pas en compte les risques associés à ces composés polaires, parce qu'ils ne sont pas clairement identifiés et qu'ils ne sont pas classés comme polluants prioritaires. Par ailleurs, en ne suivant que les HAP, qui restent relativement peu mobiles, le potentiel de risque d'un site peut être sous-estimé, c'est pourquoi il est indispensable d'acquérir des connaissances scientifiques solides sur la mobilité de l'ensemble des CAP (et notamment les CAP oxygénés) dans les sols et leur possible transfert vers les eaux souterraines. La polarité plus forte des CAP oxygénés implique un mode de transfert différent de celui des HAP associant au transfert particulaire/colloïdal, une migration sous forme dissoute.

Afin de pouvoir quantifier l'exposition de l'Homme à ces CAP-O et de l'intégrer dans la démarche d'évaluation des risques sanitaires, il serait donc pertinent de mettre en évidence les mécanismes gouvernant la mobilisation des CAP-O dans les sols et les eaux souterraines en relation avec les 16 HAP US EPA (terme source), ainsi que leurs modes de transfert en combinant des approches (i) au laboratoire mais également (ii) sur le terrain avec en complément (iii) l'utilisation de codes numériques. Il s'agira alors de déterminer si les CAP-O doivent être pris en compte lors d'études de risque et *in fine* de proposer une adaptation des diagnostics et des programmes de surveillance des sites pollués.

o Matériel et méthodes

Au cours des travaux préliminaires au projet MEMOTRACES, des expériences de lixiviation en batch ont été menées sur une terre de l'ancienne cokerie d'Homécourt (Lorraine). Ces essais ont été effectués en utilisant deux ratios liquide sur solide (L/S) selon les normes européennes XP CEN ISO/TS 21268-1 (L/S = 2 l/kg de matière sèche) et XP CEN ISO/TS 21268-2 (L/S = 10 l/kg de matière sèche).

Sur le site de l'ancienne cokerie d'Homécourt, les installations ont été arrêtées en 1980 et démantelées en 1985. Les sols y sont pollués sur une profondeur de 5 m par des goudrons et des HAP, des métaux et localement par des cyanures. La terre a été prélevée en avril 2013 (10 kg) et fournie par le GISFI (Groupement d'Intérêt Scientifiques sur les Friches Industrielles). L'influence (i) de la lyophilisation préalable de la terre, (ii) de sa granulométrie, (iii) de la disponibilité de la pollution et (iv) du rapport liquide/solide lors de la lixiviation, sur la mobilisation de CAP polaires dans les eaux, a été évaluée. Ces paramètres seront utilisés en données d'entrée des modèles.

L'échantillon de 10 kg de terre a tout d'abord été tamisé à 4 mm. Afin d'évaluer l'effet de la lyophilisation sur le relargage des CAP oxygénés à partir de cette terre, une partie de ce matériau n'a pas subi plus de traitement. Le reste a été lyophilisé pendant 24h. Une autre partie des terres lyophilisées a été tamisée à une taille inférieure à 2 mm ; le refus a été broyé et remis dans l'échantillon afin de conserver la même concentration en polluants que dans l'échantillon tamisé à 4 mm. Une troisième partie de la terre lyophilisée a été broyée jusqu'à une taille inférieure à 500 µm. Enfin, afin d'évaluer les conséquences de la disponibilité de la pollution sur la mobilisation du carbone organique et des CAP, une étape dite de « rajeunissement » a été appliquée à une partie de la terre broyée à 500 µm. Elle consiste à extraire la pollution de la terre par un solvant (chloroforme) et à la réintroduire par évaporation de ce solvant d'extraction.

La teneur en matière organique extractible (MOE) au solvant et les concentrations en CAP ont été mesurées dans les quatre échantillons de terre obtenus (trois granulométries et terre « rajeunie »). Dans les eaux de lixiviation, le pH, la conductivité, le potentiel rédox, le carbone organique dissous ainsi que les concentrations en CAP ont été mesurées.

o Résultats et discussion

La teneur en matière organique extractible ainsi que les concentrations en CAP mesurées dans les 4 échantillons de terre montrent que nous avons travaillé sur quatre échantillons de composition chimique identique mais de granulométries différentes. Les concentrations en 16 HAP US EPA étaient comprises entre 2 950 et 3 400 µg/g et les concentrations en CAP oxygénés entre 250 et 330 µg/g.

Effet de la granulométrie. Une diminution de la granulométrie de la terre entraîne une mobilisation plus forte du carbone organique dissous (figure 1) et des CAP (figure 2). Par ailleurs, les écarts-types sont plus limités pour les granulométries plus faibles en lien direct avec l'hétérogénéité de ce type de terre.

Effet du rapport liquide / solide. La mobilisation du carbone organique dissous (figure 1) et des CAP (figure 2) est plus forte pour le rapport liquide / solide le plus élevé soulignant probablement un effet de saturation de la solution. Ces résultats suggèrent que dans les travaux à venir, il sera essentiel de définir un rapport liquide-solide et de le conserver pour l'ensemble des expériences.

Effet de la lyophilisation préalable de la terre. De nombreux travaux sont basés sur des expériences conduites sur des terres lyophilisées (ou séchées). Il semble que cette étape entraîne une mobilisation plus importante de COD (figure 1) et de CAP (figure 2).

Effet de la disponibilité de la pollution. Un des verrous majeurs des terres industrielles anciennes (notamment cokerie et usine à gaz) est le vieillissement de la pollution entraînant une très faible disponibilité des contaminants [6-7]. Lorsque nous comparons les deux terres (brute et rajeunie), on observe que la teneur en COD et en CAP dans les eaux est plus élevée dans la terre « rajeunie ». Cela implique que dans les modèles de transfert, il est essentiel d'inclure cette notion de disponibilité.

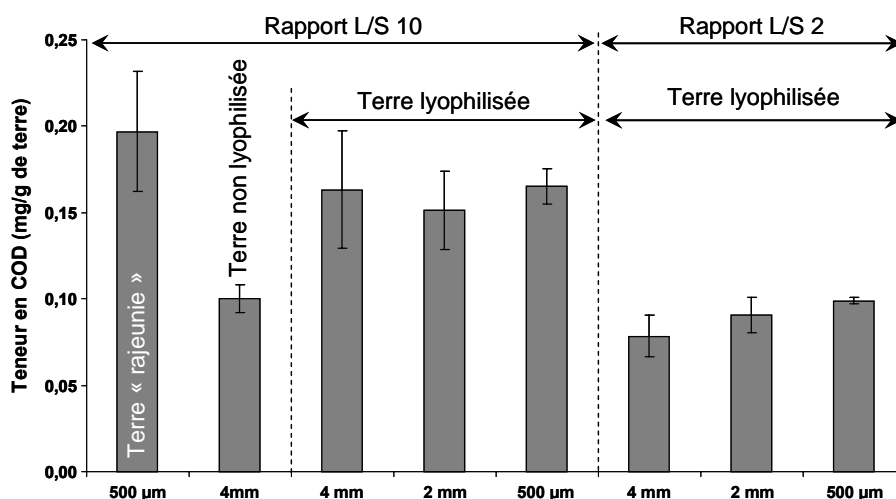


Figure 1 : Teneur en carbone organique dissous ramenée à la masse de terre (mg/g de terre) dans les eaux issues de la lixiviation d'une terre de cokerie à deux rapports liquide / solide (10 et 2), pour trois granulométries différentes (0 – 4mm / 0 – 2 mm / 0 – 500 µm) avec ou sans lyophilisation (terre non rajeunie) et terre rajeunie lyophilisée.

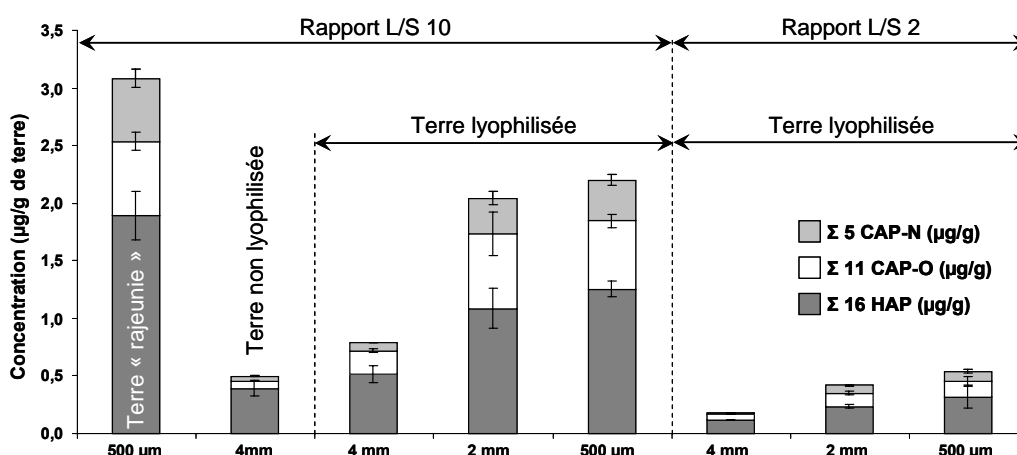


Figure 2 : Concentration de Σ16 HAP, de Σ11 CAP Oxygénés et de Σ 5 CAP Azotés dans les eaux issues de la lixiviation d'une terre de cokerie à deux rapports liquide / solide (10 et 2) pour trois granulométries différentes (0 – 4mm / 0 – 2 mm / 0 – 500 µm) avec ou sans lyophilisation (terre non rajeunie) et terre rajeunie lyophilisée.

Enfin, pour toutes les expériences réalisées, la comparaison de la proportion de CAP polaires (oxygénés et azotés) par rapport aux 16 HAP réglementaires dans les terres et dans les eaux après lixiviation, démontre très clairement que ces composés sont préférentiellement mobilisés. Ainsi, dans la terre de cokerie utilisée, la proportion des CAP polaires représente 11,2 % des 16 HAP, alors que dans l'eau de lixiviation, cette proportion atteint 75%.

o Conclusions et perspectives

Ces premiers travaux montrent d'ores et déjà que les teneurs en COD et en CAP sont très sensibles à des paramètres simples (granulométrie, séchage, disponibilité). Ces paramètres doivent donc être très contraints dans les expériences au laboratoire afin de permettre leur utilisation dans le calage de modèles. Ces travaux ont également montré une mobilisation préférentielle des CAP polaires par rapport au HAP uniquement mesurés pour le moment, ce qui montre l'importance de mener des recherches en vue d'identifier les mécanismes responsables du relargage et du transfert des CAP oxygénés dans les sols (zones saturée et non saturée) afin de mettre en évidence un éventuel enjeu pour l'Homme et l'environnement. C'est dans ce contexte que s'inscrit le projet MEMOTRACES.

Un des objectifs du projet MEMOTRACES sera de déterminer si les CAP-O doivent être pris en compte lors d'études de risque et *in fine* de proposer des programmes de surveillance mieux adaptés pour les sites contaminés par des HAP. Le suivi de la concentration des 16 HAP US EPA lors de toutes ces expériences permettra de mettre en évidence une éventuelle relation entre leur comportement et celui des CAP-O, notamment les voies de mobilisation et de transfert (dissous, colloïdal/particulaire).

Ces travaux portant sur une meilleure compréhension des mécanismes de mobilisation et de transfert des CAP devraient également permettre d'améliorer les procédures mises en place au cours de procédés de remédiation (diagnostic, optimisation des procédés, impact/surveillance) appliqués aux sites et sols pollués. Un modèle numérique adapté apportera des informations complémentaires afin de mieux cibler le(les) procédé(s) de remédiation en fonction des différents paramètres du site (notamment nature et mobilité/disponibilité des contaminants). La meilleure connaissance de la nature des CAP dans les phases aqueuses sera également un apport essentiel pour permettre une meilleure relation entre réponse écotoxicologique des eaux et nature des composés organiques présents et mobiles.

Ce projet ciblera différentes terres issues de sites représentatifs de la diversité des sources industrielles à l'origine de contaminations par les CAP (cokerie, usine à gaz, traitement de bois). Il s'appuiera sur des expériences réalisées à différentes échelles complémentaires (expériences batch au laboratoire, expériences en colonne au laboratoire, mise en place et suivi d'une colonne lysimétrique *in situ* (Homécourt – SAFIR) et suivi d'un site atelier) et sur l'exploitation de plusieurs codes de calculs (modélisation). Cette augmentation progressive de l'échelle des milieux abordés permettra dans un premier temps de définir les paramètres principaux à prendre en compte notamment pour la modélisation et ensuite de les valider en conditions *in situ*.

o Références

- [1] 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.
- [2] Lundstedt S., White Pa, Lemieux Cl, Lynes Kd, Lambert Ib, Öberg L, Haglund P, Tysklind M (2007) Sources, fate and toxic hazards of oxy-PAHs at PAH-contaminated sites. *Ambio*, 36(6), 475-485.
- [3] Biache C., Ghislain T., Faure P., Mansuy-Huault L. (2010) Low temperature oxidation of a coking plant soil organic matter and its major constituents: An experimental approach to simulate a long term evolution. *Journal of Hazardous Materials*, 188, 221-230
- [4] Biache C., Faure P., Mansuy-Huault L., Cébron A, Beguiristain T., Leyval C. (2013) Biodegradation of a coking plant soil organic matter and its main constituents. *Org. Geochem.*, 56, 10-18
- [5] Ghislain, T., Faure, P., Biache, C., Michels, R. (2010) Low-Temperature, Mineral-Catalyzed Air Oxidation: A Possible New Pathway For PAH Stabilization In Sediments And Soils, *Env. Sc. and Techn.*, 44, 8547-8552
- [6] Ouvrard S., Barnier C., Bauda P., Beguiristain T., Biache C., Bonnard M., Caupert C., Cebron A., Cortet J., Cotelte S., Dazy M., Faure P., Masfaraud J.F., Nahmani J., Palais F., Poupin P., Raoult N., Vasseur P., Morel J.L., Leyval C. (2010) In situ assessment of phytotechnologies for multicontaminated soil management. *International Journal of Phytoremediation*, 13, 245-263
- [7] Cébron A., Faure P., Lorgeoux C., Ouvrard S., Leyval C. (2013) Experimental increase in availability of a PAH complex organic contamination from an aged contaminated soil: Consequences on biodegradation. *Environmental pollution*, 177, 98-105.

o Remerciements

Les auteurs remercient les GISFI pour leur avoir fourni la terre de cokerie. David BILLET (laboratoire d'analyse du LIEC) est remercié pour son aide dans le cadre de mesures de carbone organique dissous.