



**HAL**  
open science

**Mobilisation et transfert des Composés Aromatiques Polycycliques (CAP) dans les sols historiquement contaminés par des goudrons de houille : Expérimentations au laboratoire et in situ**

Marine Boulange, Catherine Lorgeoux, Coralie Biache, Julien Michel, Raymond Michels, Pierre Faure

► **To cite this version:**

Marine Boulange, Catherine Lorgeoux, Coralie Biache, Julien Michel, Raymond Michels, et al.. Mobilisation et transfert des Composés Aromatiques Polycycliques (CAP) dans les sols historiquement contaminés par des goudrons de houille : Expérimentations au laboratoire et in situ. 4èmes Rencontres nationales de la recherche sur les sites et sols pollués, Nov 2019, Paris, France. ineris-03319931

**HAL Id: ineris-03319931**

**<https://ineris.hal.science/ineris-03319931>**

Submitted on 13 Aug 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.

# Mobilisation et transfert des Composés Aromatiques Polycycliques (CAP) dans les sols historiquement contaminés par des goudrons de houille : Expérimentations au laboratoire et *in situ*

Marine BOULANGÉ<sup>1,2,3</sup>, Catherine LORGEUX<sup>2</sup>, Coralie BIACHE<sup>1</sup>, Julien MICHEL<sup>3</sup>,  
Raymond MICHELS<sup>2</sup> et Pierre FAURE<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Université de Lorraine, CNRS, LIEC, F-54000 Vandoeuvre-lès-Nancy, France, pierre.faure@univ-lorraine.fr

<sup>2</sup> Université de Lorraine, CNRS, GeoRessources, Vandoeuvre-lès-Nancy, F-54506, France,  
catherine.lorgeoux@univ-lorraine.fr

<sup>3</sup> INERIS, Direction des Risques Chroniques, Verneuil en Halatte, F-60550, France, julien.michel@ineris.fr

\* contact : pierre.faure@univ-lorraine.fr

## Résumé

Le projet Memotraces avait pour objectif d'identifier les mécanismes contrôlant l'émission des CAP-O dans les sols associés aux 16 HAP US EPA, et leurs voies de transfert. Le projet combinant des approches laboratoire et *in situ*, confirment un relargage préférentiel des CAP-O par rapport aux HAP. L'émission des CAP-O et des HAP de faibles poids moléculaires dans la zone saturée des sols est essentiellement pilotée par des processus de dissolution des goudrons (loi de Raoult). Néanmoins, un paramètre fondamental doit être pris en compte pour les pollutions historiques ayant subi les effets du « aging » : la disponibilité. Ainsi, quelles que soient les conditions d'émission (statique-batch ou dynamique-colonne), la teneur en CAP dans les eaux est fortement dépendante du vieillissement de la pollution. De plus, pour une forte disponibilité des CAP, les autres paramètres testés (force ionique, température) ont une influence limitée sur leurs émissions alors que pour une faible disponibilité, ils peuvent avoir une influence notable. Enfin, en condition *in situ*, nos travaux révèlent l'importance du compartiment biologique dans le devenir des CAP. Il semblerait que le système puisse s'autoréguler et s'épurer, limitant la propagation des CAP vers les horizons non contaminés.

## Introduction

De nombreux sites pollués par des HAP sont recensés dans les pays industrialisés. Associés aux 16 HAP US-EPA réglementaires, d'autres composés aromatiques polycycliques (CAP), notamment oxygénés (CAP-O) sont présents et peuvent être aussi voire plus toxiques que les HAP<sup>[1]</sup>. Ils proviennent des mêmes sources que les HAP et peuvent être également formés par des processus biotiques ou abiotiques de transformation des HAP (mécanismes d'atténuation naturelle ou procédés de dépollution). Ces CAP-O, plus polaires que les 16 HAP US EPA, sont plus solubles dans l'eau, induisant potentiellement une mobilité accrue dans les sols et de ce fait un risque pour l'Homme et l'environnement. Il est donc indispensable d'enrichir nos connaissances sur l'émission des CAP-O dans les sols et leur transfert vers les eaux souterraines. Ainsi l'objectif de ce projet est d'identifier les mécanismes contrôlant l'émission des CAP-O, associés aux 16 HAP US EPA, dans les sols (zones non saturée et saturée), et leurs voies de transfert (dissous, colloïdal, particulaire).

Dans le cadre du projet Memotraces (Gesipol – Ademe) et de la thèse Marine BOULANGÉ, ce travail de recherche comportait 2 objectifs principaux :

(i) L'évaluation, au laboratoire, de l'émission des HAP et CAP-O à partir de terres contaminées prélevées sur site afin de mieux comprendre les paramètres contrôlant l'émission des CAP-O (facteurs physico-chimiques des sols et des solutions) et de mettre en évidence les mécanismes sous-jacents ainsi que les voies d'émission (dissous ou colloïdal/particulaire)

(ii) La caractérisation de l'émission et du transfert des CAP-O dans les sols en conditions réelles (zone non saturée), en colonne lysimétrique (soumise aux conditions naturelles mais également avec injection d'eau pour simuler une pluie).

Ce travail a été réalisé en investiguant la phase dissoute, les CAP-O étant plus polaires donc susceptibles de migrer préférentiellement sous forme dissoute par rapport aux HAP. Le transport colloïdal et particulaire a également été étudié car il peut jouer un rôle dans le transfert des HAP et des CAP-O dans les sols.

## Matériels et méthodes

Dans le cadre du projet Memotraces, nous avons travaillé avec des terres contaminées réelles. En effet, une des conclusions majeures du programme Snowman III - PACMAN concernait les conséquences du vieillissement sur la réactivité des hydrocarbures, notamment en contexte de traitement. C'est pourquoi

travailler sur des terres dopées ne permettrait pas de décrire et comprendre les processus se déroulant sur le terrain. Nous avons donc sélectionné des terres issues directement de sites contaminés et prélevées dans la zone non saturée. Le projet s'est appuyé sur des terres de deux anciennes cokeries lorraines : deux terres contaminées (ancienne cokerie de Homécourt (COK1) et une autre cokerie de Lorraine (COK2)) et une terre non contaminée (COK2-NP issue de la cokerie de Lorraine). Ces terres ont fait l'objet de caractérisations agronomiques, physico-chimiques et organiques afin de s'assurer que leurs caractéristiques sont représentatives des terres fréquemment rencontrées sur ce type de site et donner un caractère générique aux résultats et conclusions de cette étude.

#### Essais Batch et colonne de laboratoire

Afin de déterminer les mécanismes impliqués dans l'émission des HAP et des CAP-O, nous avons opté pour une stratégie d'observation des phénomènes macroscopiques. En effet, en comparant les réponses globales de deux systèmes différant d'une unique variable, il est possible de remonter aux mécanismes. C'est pourquoi nous avons choisi dans un premier temps d'étudier les effets de différents paramètres sur l'émission globale des CAP dans les eaux à partir d'expériences de lixiviation en batch puis en colonne de laboratoire. Celles-ci permettent de travailler dans des conditions contrôlées et de cibler les paramètres d'intérêt.

Les principaux paramètres identifiés comme influençant l'émission par lessivage des HAP issus de terres provenant de la zone non saturée du sol (peu de connaissances sur les CAP-O) sont : la disponibilité des CAP, la température, la force ionique, le pH, la matière organique dissoute et les micro-organismes.

Dans le cadre de ce travail au laboratoire, l'influence des micro-organismes n'a pas été considérée (ajout d'un inhibiteur bactérien : azoture de sodium) mais ce compartiment a été intégré lors des expériences réalisées à l'échelle pilote en colonne lysimétrique. L'influence de la présence de matière organique dissoute (notamment naturelle) sur l'émission des CAP a été étudiée uniquement lors des essais en colonne de laboratoire tandis que l'effet de la température a été abordé uniquement lors des essais en batch. Enfin, l'influence du pH n'a pas été abordée dans le cadre de ce travail du fait du pouvoir tampon élevé des terres. Enfin, pour aborder l'effet de la disponibilité, une partie des terres sélectionnées a fait l'objet d'un prétraitement thermique modéré (100°C – 1 semaine – atmosphère inerte) afin d'augmenter la disponibilité de la pollution sans modifier de façon forte les autres caractéristiques physico-chimiques des terres<sup>[2]</sup>.

#### Pilote en colonne lysimétrique (station expérimentale du GISFI – Homécourt)

En parallèle des travaux réalisés au laboratoire, nous avons souhaité aborder les effets d'échelle en intégrant toute la complexité du terrain et notamment en intégrant le compartiment biologique.

L'étude de l'émission et du transfert des CAP (HAP et CAP-O) dans les sols a été menée en condition non saturée par le biais d'une simulation de pluie (2 fois 5 jours) sur une colonne lysimétrique (2m<sup>3</sup> - station expérimentale du GISFI – Homécourt). La colonne a été remplie par une couche de terre non contaminée (COK2-NP) sur laquelle une couche de terre contaminée (COK2) a été ajoutée. Cette expérience vise à simuler l'émission des CAP à partir d'une source en zone non saturée (émission à partir de la couche supérieure de matériaux contaminés) suivi de leur transfert en zone non saturée (transfert dans la couche inférieure non contaminée).

## **Résultats et discussion**

#### Essais batch<sup>[3]</sup>

Les résultats issus des essais batch (plans d'expériences sur les deux terres de cokerie COK1 et COK2) révèlent que deux modes d'émission pilotent la concentration des CAP dans les lixiviats (Figure 1) :

- la dissolution contrôlée par la solubilité des CAP avec une bonne prédiction en utilisant la loi de Raoult à la condition que la pollution soit disponible (terres ayant subies un prétraitement thermique). Si ce n'est pas le cas (terres brutes), il serait nécessaire de moduler la prédiction par un facteur « disponibilité » d'autant plus fort que les CAP sont solubles.
- l'émission associée à des colloïdes, mise en évidence par l'écart entre les mesures effectuées et la prédiction déduite de la loi de Raoult. Ces colloïdes interviennent principalement lorsque la force ionique de la solution est limitée (cas de la terre COK1). Cette émission impacte essentiellement la teneur des CAP peu solubles (< 0,2 mg/L), les plus solubles étant majoritairement sous forme dissoute.

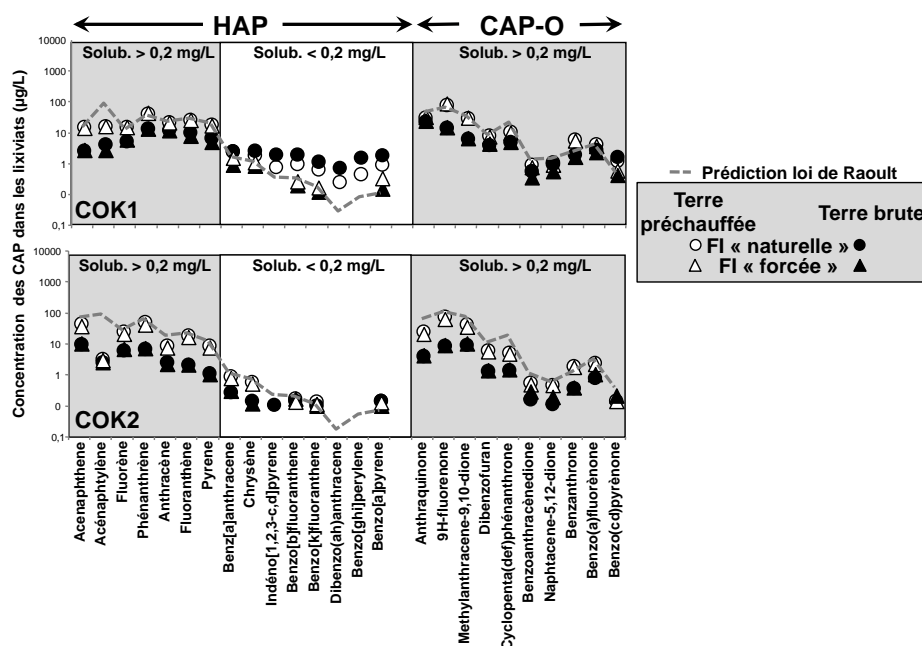


Figure 1 : Concentrations (échelle log) des 16 HAP et des 11 CAP-O dans les lixiviats des expériences batch pour (a) la terre COK1 et (b) la terre COK2. Avec ○ et △ : terre préchauffée (disponibilité de la contamination forte), ● et ▲ : terre brute (disponibilité faible), ▲ et △ : force ionique imposée forte (5800  $\mu\text{S/cm}$ ), ● et ○ : force ionique « naturelle » (500  $\mu\text{S/cm}$  pour COK1 et 2000  $\mu\text{S/cm}$  pour COK2).

### Essais colonne de laboratoire

Les essais en colonne de laboratoire en conditions saturées nous ont permis de confirmer une mobilisation préférentielle des CAP-O en comparaison avec les HAP (4 fois supérieure pour les CAP-O). Le potentiel de mobilisation, qui est dépendant de la solubilité, diminue avec la disponibilité de la pollution. Bien que les CAP soient principalement mobilisés sous forme dissoute, une faible disponibilité de la pollution induit une plus forte proportion relative des CAP mobilisés par les colloïdes, leur influence étant d'autant plus forte que la solubilité des CAP est faible (contribution moins importante pour les CAP-O).

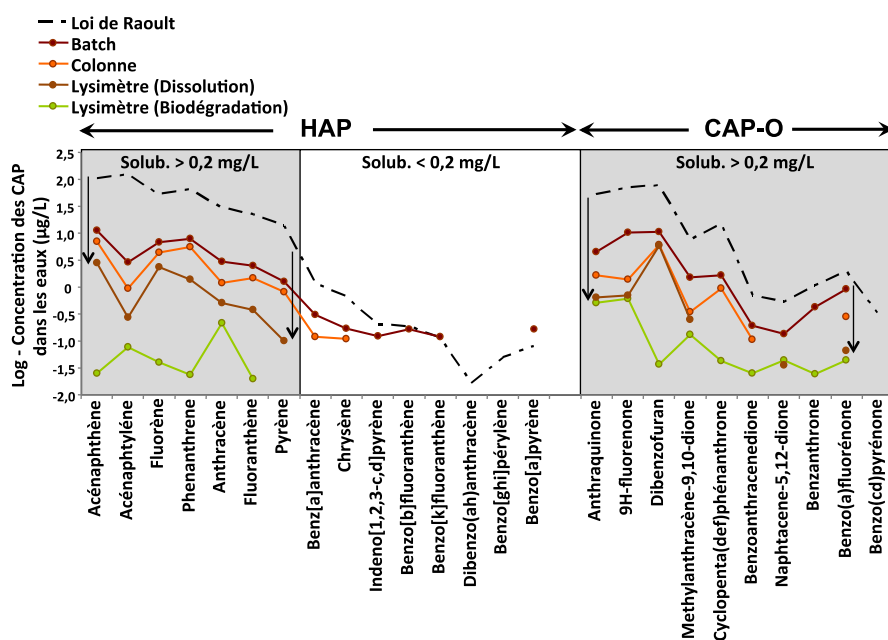


Figure 2 : Concentrations (échelle log) des 16 HAP et des 11 CAP-O des lixiviats de la terre COK2 brute (terre de cokerie de Lorraine) des expériences batch, des expériences en colonne laboratoire, des essais en colonne lysimétrique (signature de dissolution et de biodégradation) et concentrations des mêmes composés prédites par la loi de Raoult.

Au début des essais de percolation, une fois l'équilibre atteint, les concentrations en CAP sont compatibles avec un mécanisme de dissolution (loi de Raoult) d'ores et déjà identifié dans les expériences en batch pour la même terre à pollution disponible (prétraitement thermique). En revanche, la loi de Raoult surestime fortement les concentrations en CAP dans les eaux pour la colonne contenant la terre brute confirmant la forte limitation de la mobilisation des CAP pour une terre ayant subi les effets du « aging ». Par ailleurs, la diminution progressive de la concentration des CAP au cours de la percolation et la déviation progressive des concentrations mesurées par rapport à celles prédites par la loi de Raoult (plus marquée pour la colonne à pollution disponible mais également observée pour la pollution brute) indique qu'un phénomène de « aging » a eu lieu durant l'expérience (Figure 2).

### Essais colonne lysimétrique

Les essais réalisés (pluie artificielle) sur une colonne lysimétrique confirment une émission des CAP selon un mécanisme de dissolution des goudrons avec toutefois des concentrations largement inférieures à celles prédites par la loi de Raoult (Figure 2). De plus, il a été mis en évidence que la composante biologique a une influence très forte. Ainsi, une fois sous forme dissoute, les HAP et les CAP-O les plus biodégradables sont fortement impactés alors que les plus réfractaires (anthracène, 9H-fluorène) persistent.

### **Conclusions**

Nos travaux confirment une émission préférentielle dans l'eau des CAP-O par rapport aux HAP, à partir de sols contaminés par des HAP. L'émission dans les sols des CAP-O et des HAP de faible poids moléculaire est essentiellement pilotée par des processus de dissolution des goudrons. Néanmoins, alors que les prédictions de l'émission des CAP-O sont satisfaisantes selon la loi de Raoult pour des pollutions récentes, un paramètre fondamental doit être pris en compte dans le cas des pollutions historiques : la disponibilité des contaminants. En effet, au cours du « vieillissement » de la pollution (« aging »), la fraction résiduelle des goudrons, fortement associée à la matrice sol, devient faiblement réactive face à des processus d'ordre biologique, chimique ou physique. Ainsi, quelles que soient les conditions d'émission (statique-batch ou dynamique-colonne), pour un même niveau de contamination (quantité et qualité), la teneur en CAP dans les eaux est fortement conditionnée par le niveau de disponibilité de la pollution. De plus, pour une pollution « fraîche » (forte disponibilité des CAP), les autres paramètres testés (force ionique, température) ont une influence limitée sur l'émission alors que pour une pollution historique (faible disponibilité des CAP), ils peuvent avoir une influence notable. Par ailleurs, l'émission des CAP-O en association avec les colloïdes semble limitée alors qu'elle est prépondérante pour les HAP de haut poids moléculaires notamment dans le cas d'une eau présentant une force ionique faible.

Les essais réalisés sur une colonne lysimétrique (condition non saturée) confirment une émission préférentielle des CAP-O par rapport aux HAP.

Aux différentes échelles expérimentales utilisées (colonnes de laboratoire et lysimétrique), il a été clairement mis en évidence que la composante biologique a une influence très forte. Ainsi, une fois sous forme dissoute, les HAP mais également les CAP-O sont fortement biodégradés sans que de sous-produits (notamment CAP-O) n'aient pu être mis en évidence.

### **Références**

- [1] Delistrary, D. (1997). Toxic equivalency factor approach for risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Toxicol. Environ. Chem.* 64, 81–108.
- [2] Biache C., Lorgeoux C., Andriatsihoarana S., Colombano S., Faure P. (2015) Effect of pre-heating on the chemical oxidation efficiency: implications for the PAH availability measurement in contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 286, 55-63.
- [3] Boulangé M., Lorgeoux C., Biache C., Michel J., Michels R., Faure P. (2018) Aging as the main factor controlling PAH and polar PAC (polycyclic aromatic compound) release mechanisms in historically coal-tar contaminated soils. *Environ Sci. Pollution Research*, 26, 1693–1705.

### **Remerciements**

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre du Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Friches Industrielles (GISFI). Les auteurs remercient le personnel de la station expérimentale du GISFI et Noëlle Enjelvin pour leur aide lors des expérimentations sur la colonne lysimétrique.