



*Groupement d'Intérêt Scientifique
sur les Friches Industrielles*

**Fiches d'activités des
Equipes de Recherche
2005**

GISFI
2 avenue de la Forêt de Haye, BP 172
54 505 Vandœuvre-lès-Nancy
Tél : 03 83 59 58 99 Fax : 03 83 59 57 91
www.gisfi.prd.fr

Sommaire

<i>I - Groupe Interactions organismes – polluants</i>	3
LIMOS	4
ESE	7
LSGC (1)	12
LSE (1)	13
<i>II - Groupe « Réactivité physico-chimique »</i>	16
G2R	17
LCPME	20
LEM	23
<i>III - Groupe « Transport des polluants »</i>	26
LSGC (2)	27
LAEGO	30
LIMOS (2)	33
<i>IV - Groupe Gestion des multipollutions</i>	36
LSGC (3)	37
LSE (1)	39
BILAN Publications 2005	42

I - Groupe Interactions organismes – polluants

Résumé des travaux de 2005

Les objectifs du groupe Interactions organismes-polluants sont d'étudier l'effet des polluants sur les organismes (microorganismes, plantes) et l'effet des organismes sur les polluants. L'activité majeure de ce groupe en 2005 a été la mise en place d'un dispositif de parcelles expérimentales: 24 parcelles plantées ou non plantées, avec deux types de plantes (hyperaccumulatrices de métaux ou non), mycorhizées ou non, sur deux types de terre. Ce dispositif permettra de suivre la biodisponibilité et la biodégradation des polluants organiques et métalliques, la diversité microbienne et la toxicité de terres et des solutions, et de conduire à une modélisation des processus, en intégrant ainsi l'activité des autres groupes de travail du GISFI. Ce projet de recherche a obtenu un financement dans le cadre du programme ECCODYN. Par ailleurs, les résultats de 2005 ont concerné les mécanismes de biodégradation des HAP par des microorganismes, en particulier des mycobactéries, et par l'association plantes-microorganismes, le rôle des HAP sur l'agrégation des sols et le devenir de multipollutions organiques et métalliques. Sur les parcelles de reconstitution de sols sur friches industrielles, une évolution pédogénétique précoce a été observée. Des cultures de plantes en conditions contrôlées ont été réalisées pour choisir les plantes à utiliser *in situ*, et pour étudier la croissance des plantes et l'effet de la mycorhization sur les terres contaminées après traitement par désorption thermique ou biopile. La recolonisation spontanée par des espèces végétales sur le site d'Homécourt a été étudiée par des relevés phytosociologiques et une analyse de la diversité végétale. L'aptitude à la recolonisation des espèces végétales est liée à la recherche de biomarqueurs de stress oxydant (défenses antioxydantes). Enfin, des tests de toxicité sur des organismes terrestres (plantes, vers de terre, collemboles) ont été effectués avec des échantillons de terre de la friche d'Homécourt et seront appliqués pour suivre la toxicité des terres et des lessivats du dispositif expérimental de parcelles. Les travaux réalisés et les résultats obtenus en 2005 seront poursuivis en se focalisant sur le dispositif expérimental de parcelles, où les cultures ont démarré en septembre 2005.

LIMOS

Intitulé du laboratoire :

Laboratoire des Interactions Microorganismes-Minéraux-Matière Organique dans les Sols
UMR 7137 CNRS -UHP , Université Henri Poincaré - Faculté des Sciences BP239, 54506 Vandoeuvre-les-
Nancy Cedex
FRANCE
Tel: 03 83 68 42 82, portable : 06 73 68 67 39
Fax: 03 83 68 42 84
E-mail: corinne.leyval@limos.uhp-nancy.fr

Personnes impliquées :

Ahmed Amer (thésard)
Thierry Beguiristain (IR)
Christine Friry (AJT)
Michel Jauzein (Pr)
Corinne Leyval (DR2)
Colette Munier-Lamy (CR1)
Marie-Paule Norini (thésarde)

Objectifs de l'année 2005

Les objectifs du LIMOS dans le cadre du GISFI sont d'étudier les interactions entre les organismes (microorganismes et plantes) et les polluants organiques et métalliques, pour comprendre le devenir de ces polluants dans un système sol-plante, en prenant en compte la diversité et l'activité microbienne (bactéries rhizosphériques, champignons mycorrhiziens). Ces travaux ont comporté en 2005 une approche au laboratoire avec des dispositifs expérimentaux (cultures de plantes en conditions contrôlées) et une approche *in situ* avec la mise en place, en collaboration avec les autres partenaires du GISFI et dans le cadre d'un projet ECCODYN (coordinateur C.Leyval), de parcelles plantées et non plantées, mycorhizées et non mycorhizées, avec deux terres contaminées en HAP et en métaux. Par ailleurs, le suivi des parcelles mises en place en 2001 sur le site d'Homécourt a été poursuivi avec notamment l'analyse de l'ensemble des polluants organiques sur quelques échantillons prélevés sur ces parcelles (coll. G2R, voir compte-rendu du groupe Réactivité physicochimique). Enfin cette année 2005 a permis de valoriser les résultats obtenus dans la thèse de S. Corgié sur la biodégradation des HAP en fonction de la distance aux racines (2 publications).

Principaux résultats

Des cultures de plantes en conditions contrôlées ont été effectuées pour sélectionner une plante candidate (plante non hyperaccumulatrice de métaux) pour les essais *in situ* mis en place en 2005, en complément des essais du LSE (sélection de plante hyperaccumulatrice). Parmi 5 plantes testées, la luzerne a été choisie. La luzerne a alors été cultivée au laboratoire en conditions contrôlées, sur la terre contaminée d'Homécourt (sol utilisé dans les parcelles mises en place en 2001) (1800 mg/kg HAP) et la terre issue du même site après traitement par biopile (400 mg /kg HAP) et par désorption thermique (40 mg/kg HAP). Cette plante a été inoculée ou non par un champignon mycorrhizien : *Glomus intraradices*, et a été ou non fertilisée. Les résultats montrent que la croissance de la luzerne est plus faible sur la terre traitée par biopile et par désorption thermique, que sur la terre contaminée brute (fig.1). En revanche, la croissance de la plante sur ces terres est améliorée par les apports de fertilisants, par l'inoculation mycorrhizienne, et de manière plus importante par la mycorhization combinée à la fertilisation.

L'analyse en composantes principales (ACP) de la structure des communautés bactériennes (obtenue par extraction d'ADN des racines, amplification par PCR et analyse par TGGE) montre que les terres traitées par biopile et par désorption thermique ont des caractéristiques microbiologiques différentes des terres non traitées, et que la mycorhization modifie la structure des communautés bactériennes. Des analyses des HAP, des polluants métalliques, et d'éléments minéraux (P..) ont aussi été effectuées dans le sol adhérent et dans les plantes.

A



Luzerne non mycorhizée non fertilisée



Luzerne mycorhizée et fertilisée

B

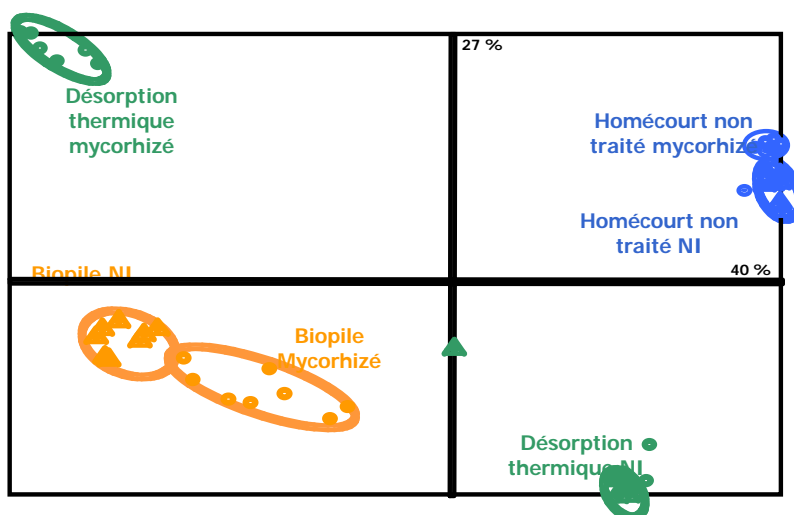


Figure 1 : A) Croissance de la luzerne sur la terre contaminée d'Homécourt brute (rangée de pots à gauche), après traitement par biopile (au centre), et par désorption thermique (à droite) et B) structure des communautés bactériennes dans la rhizosphère des plantes cultivées sur les différentes terres (NI : non inoculé)

Perspectives :

Les résultats montrent un effet bénéfique de la mycorhization associée à la fertilisation sur la croissance de la luzerne sur les terres contaminées traitées par biopile et par désorption thermique dans les conditions de laboratoire. La mise en place en septembre 2005 d'essais *in situ* permettra de vérifier ces résultats et d'étudier la biodisponibilité et la biodégradation des HAP, mais aussi le devenir des éléments en traces métalliques, dans la rhizosphère des plantes, en prenant en compte l'activité microbienne, et notamment la recherche de gènes de dégradation, la toxicité des polluants et de leurs produits de dégradation (projet ECCODYN) . Ces travaux se feront en collaboration avec les autres partenaires du GISFI (LSE, LSGC, G2R, ESE)

Par ailleurs, les conséquences des traitements par biopile et par désorption thermique sur la biodégradabilité de la matière organique et sur l'activité microbienne de ces sols contaminés par des HAP sera étudiée dans des expériences complémentaires de laboratoire.

Publications et valorisation :

Publications dans des revues internationales:

- CORGIE S C, BEGUIRISTAIN T, LEYVAL C. Differential composition of bacterial communities as influenced by phenanthrene and dibenzo[a,h]anthracene in the rhizosphere of ryegrass (*Lolium perenne* L.). **Biodegradation**, acceptée
- JONER EJ, LEYVAL C AND COLPAERT J, Ectomycorrhizas impede phytoremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) both within and beyond the rhizosphere. **Environmental Pollution**, acceptée
- CORGIE S, BEGUIRISTAIN T, LEYVAL C, Profiling 16S bacterial DNA and RNA: difference between community structure and transcriptional activity in phenanthrene polluted sand in the vicinity of plant roots. **Soil Biol Biochem** accepté en novembre 2005.

Conférences invitées :

• **Bioremédiation des sols et phytoremédiation des sols . Quelles alternatives ?**

Corinne Leyval, INTERSOIL 2005, Cité des Sciences, Paris, 19-21 mai 2005

- #### • **Biodegradation of PAH and microbial diversity and community structures in the rhizosphere and mycorrhizosphere** Corinne Leyval, Stéphane Corgié, Thierry Beguiristain, Erik Joner, 5th Joint Meeting of COST 631 (Understanding and Modelling Plant-Soil-Interaction in the Rhizosphere Environment) Management Committee and Working Groups "Rhizosphere management in soils contaminated with organic and inorganic pollutants", Cracovie, Pologne, 13-15 mai 2005

Communications orales :

- **Impact du charbon actif sur la biodégradation bactérienne du phénanthrène en vue de l'élaboration de barrières actives.** Pierre LEGLIZE (1), Alain SAADA (2), Jacques BERTHELIN (1), Corinne LEYVAL (1) (1) LIMOS UMR 7137 CNRS - UHP Nancy 1, Faculté des Sciences, BP 239, Vandoeuvre les Nancy –Cedex (2)BRGM, BP 6009, 45060 ORLEANS -Cedex 2. Séminaires de l'Ecole Doctorale RP2E ; 13/01/2005
- **Evolution de la diversité bactérienne en fonction de la distance aux racines et de la présence d'un polluant organique (HAP)** Stéphane Corgié, Thierry Beguiristain, Françoise Fons, Corinne Leyval, 2ème Congrès d'Ecologie Microbienne 9-12 mai 2005 Obernai
- **Devenir des HAP et des communautés microbiennes dans la rhizosphère de la luzerne avant et après traitement** Marie-Paule NORINI, Thierry BEGUIRISTAIN, Corinne LEYVAL 2ème Congrès d'Ecologie Microbienne CEM, 9-12 mai 2005 Obernai
- **Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and microbial community structure in the rhizosphere of mycorrhizal plants** Stéphane Corgié, Thierry Beguiristain, Joner Erik, Corinne Leyval COST Action 838. managing Arbuscular Mycorrhizal Fungi for Improving Soil Quality and Plant Health in Agriculture, Final Meeting on Achievements and Future Landscape for Arbuscular Mycorrhiza Research, Dijon France, 2-4 Juin 2005
- **Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the rhizosphere and mycorrhizosphere** Corgié S., Beguiristain T, Joner E, Leyval C, ConSOIL2005, Bordeaux 3-7 octobre 2005

Affiches

- **Adsorption and biodegradation of phenanthrene in activated carbon permeable barrier, a column study** Leglize P. (1), Saada A. (2), Berthelin J. (1), Leyval C. (1) International Biodeterioration and Bioremediation Symposium IBBS 2005 Barcelone
- **Survival and growth of alfalfa (*Medicago sativa* L.) inoculated with an AM fungus (*Glomus intraradices*) in contaminated soils treated with two different remediation technologies (biopile and thermal desorption).** Marie-Paule Norini, Thierry Beguiristain and Corinne Leyval, ConSOIL2005 Bordeaux 3-7 octobre 2005.

Thèse

Marie-Paule Norini - Devenir des polluants minéraux et organiques dans la rhizosphère et la mycorrhizosphère-rôle des champignons mycorrhiziens et dynamique microbienne (en cours).

ESE

Intitulé du laboratoire :

Laboratoire « Ecotoxicité, Santé Environnementale »
CNRS UMR 7146 - Université Paul Verlaine - Metz

Personnes impliquées :

M. Dazy (thèse en cours)
I. Eom (thèse en cours)
C. Pagnout (thèse déc 2005)
A-M Veber (technicien contractuel)
C. Rast (IGE)
P. Bauda (MC)
P. Billard (MC)
C. Cossu-Leguille (MC)
S. Cotelle (MC)
J-F Masfaraud (MC)
P. Poupin (MC)
P. Vasseur (PR)
J-F Férard (PR)

1. Biodégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques

La pollution des sols rencontrée en Lorraine est le plus souvent une pollution mixte impliquant des métaux/métalloïdes et des composés organiques comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques. Pour cette raison, nos activités de recherches en Microbiologie sont orientées sur les mécanismes de biodégradation des HAPs, et sur les mécanismes de résistance aux métaux développés par les microorganismes.

Nous avons identifié des souches de mycobactéries impliquées dans la biodégradation des HAP. Une banque génomique de la souche *Mycobacterium* sp. SNP11 a été criblée et un fragment d'ADN de 14 Kb contenant douze phases ouvertes de lecture (ORF) a été isolé : neuf ORF présentent des homologies avec des protéines impliquées dans la dégradation des HAP et/ou du dibenzofurane, une ORF ne présente pas d'homologie avec les protéines connues, une ORF présente une forte homologie avec une transposase et la dernière ORF semble correspondre à un régulateur de transcription.

L'insertion du fragment de 14 Kb dans un vecteur navette *Mycobacterium-Escherichia coli* (pHLD69) et le clonage dans la souche modèle *Mycobacterium smegmatis* mc2155 ont permis de mettre en évidence la fonctionnalité d'un promoteur interne et l'implication d'une partie des gènes, portés par ce fragment d'ADN, dans la dégradation des HAP. Les transformants contenant le fragment de 14 Kb dégradent rapidement le fluoranthène, le phénanthrène, l'anthracène, le fluorène et le dibenzofurane en composés colorés plus hydrosolubles. La dégradation de ces HAP a été quantifiée par HPLC et les métabolites formés analysés en LDI-TOF MS (laser desorption/ionisation time-of-flight mass spectrometry).

La toxicité des métabolites générés lors de la dégradation des HAP par *Mycobacterium* sp. SNP11 a été déterminée. Une série de tests écotoxicologiques, des tests de toxicité aiguë (tests Microtox, Daphnie et Algues) de toxicité chronique (test Cériodaphnie) et de génotoxicité (tests UMU et Ames en fluctuation), ont été réalisés avant et après la dégradation de trois HAP modèles (le pyrène, le fluoranthène et le phénanthrène). Malgré l'apparition d'une coloration plus ou moins importante dans les trois milieux de culture traduisant l'accumulation de métabolites, une baisse importante voir même une disparition totale de la toxicité et de la génotoxicité a été observée après dégradation.

2. Diversité des mécanismes bactériens de résistance aux métaux/métalloïdes

Nous avons isolé une centaine de souches bactériennes résistantes à l'arsenic à partir de deux échantillons de sols contaminés ou non (sols de Hartgarten). Ces souches ont été caractérisées du point de vue morphologique (forme et couleur des colonies, Gram), et de leur résistance vis-à-vis de l'arséniate, l'arsénite et l'antimoine. 43 clones présentant des caractéristiques différentes ont été retenus. A partir de l'ADN génomique de ces souches, nous avons procédé à des amplifications par PCR des gènes suivants:

- ADNr 16S: les produits d'amplification obtenus ont permis d'identifier les bactéries.
 - gènes *arsB* et *acr3p* groupes 1 et 2 (déterminants génétiques d'une pompe transmembranaire permettant d'expulser l'arsénite hors de la cellule). A l'aide d'amorces dégénérées désignées à partir d'alignement de séquences de gènes déjà connus. Des produits d'amplification de taille attendue ont été obtenus pour 30 souches. Ces amplicons ont été clonés et séquencés. Nos résultats montrent que les isolats sélectionnés et analysés appartiennent à des groupes phylogénétiques très variés : Gram+ à haut et bas pourcentage en GC, α , β et γ protéobactéries. Les gènes *acr* sont prédominants chez ces souches, suggérant une prévalence de la famille des transporteurs *acr3p*. Sauf dans 2 cas, la phylogénie des transporteurs d'arsenic s'est avérée congruente avec la phylogénie basée sur l'ADNr 16S. Pour 11 clones, aucune amplification n'a été obtenue, quelque soit le jeu d'amorce *ars* ou *acr* utilisé. Parmi les plus résistants de ces clones, nous chercherons à identifier les gènes impliqués dans la résistance à l'arsenic.

Une seconde approche de l'étude de la diversité des gènes de résistance aux métaux/métalloïdes est développée à partir du métagénome. Cette approche permet de s'affranchir du caractère cultivable ou non des microorganismes du sol. Elle utilise l'ADN total présent dans un sol ou un sédiment qui est extrait, purifié, coupé puis cloné afin de construire des banques d'ADN métagénomique qui pourront être exploitées pour rechercher des gènes bactériens de résistance et/ou de transformation des métaux. Par cette méthode nous avons isolé 3 clones dont l'ADN cloné confère la résistance au mercure. D'autres banques sont en cours d'exploitation pour isoler des gènes permettant la résistance au cadmium, au zinc, ou en cours de réalisation pour isoler à partir de l'ADN du sol des gènes de résistance au cuivre et à l'arsenic.

3. Etude de la végétation de la friche d'Homécourt

Objectifs dans le cadre du GISFI : 1) Etudier la recolonisation (par les plantes) de sols pollués, par la réalisation de relevés phytosociologiques et d'analyses de la biodiversité végétale. 2) Mettre en relation les aptitudes de recolonisation de certaines espèces avec leurs capacités de défense cellulaire en s'intéressant aux biomarqueurs du stress oxydant et certaines variables physiologiques (e.g. photosynthèse).

Suite à une visite du site GISFI à Homécourt (54), deux zones avaient été sélectionnées sur la base de leurs couvertures végétales qui laissaient apparaître des phénomènes de successions écologiques. Sur chacune des zones, un transect avait été disposé de manière à couvrir un maximum de sères et à être le plus représentatif possible de chaque série dynamique. Le premier transect laissait ainsi apparaître 3 sères (A,B,C) tandis que le second en présentait 4 (0,1,2,3). Sur chacun des sères, des pieds de *Bromus tectorum* (Brome des champs, Graminée) sont prélevés de manière à constituer au final, pour chaque zone, 3 pools de 5 individus. Les systèmes antioxydants sont alors mesurés au laboratoire.

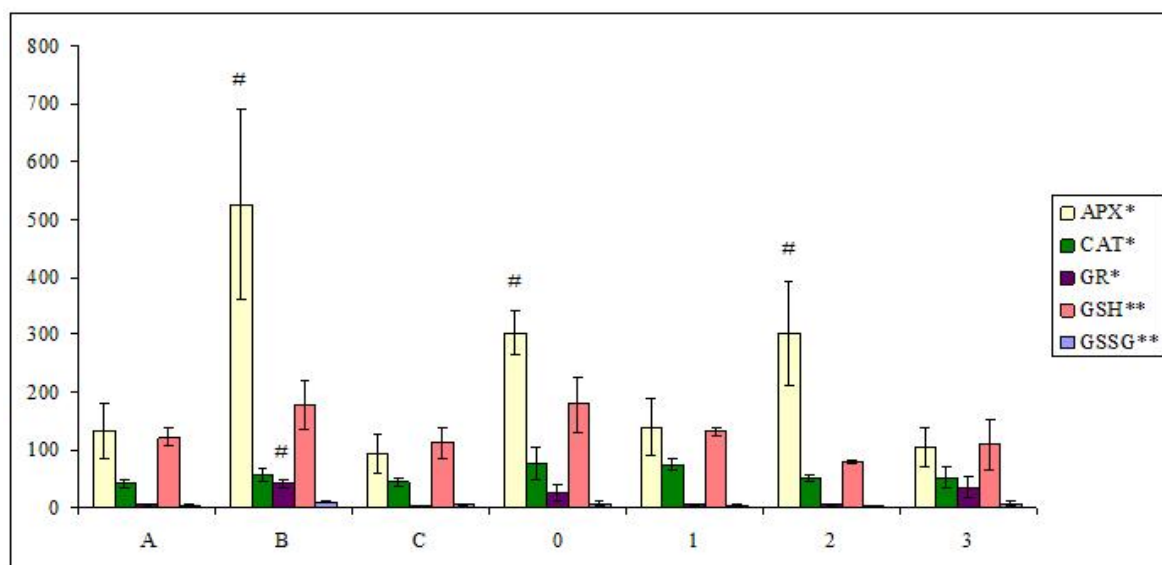


Figure 1 : Evaluation des différentes réponses précoces chez *Bromus tectorum*
 # Différence significative par rapport aux autres zones (Kruskal-Wallis puis test U; $p < 0,05$)

* Activités exprimées en U ou $\mu\text{mol}/\text{min}/\text{mg}$ de protéines ; ** Quantités exprimées en nmol/mg de protéines

Résultats : Les différentes variables prises en compte présentent des différences significatives entre les différentes zones. Ainsi, pour le premier transect, deux enzymes montrent une activité plus importante en zone B (l'APX et la GR) tandis que pour le second transect, l'activité APX est plus élevée au niveau des zones 0 et 2 qu'au niveau des zones 1 et 3. Ces résultats ont montré que les systèmes antioxydant de *Bromus tectorum* étaient plus actifs chez les individus prélevés dans les zones de végétation basse (premiers stades des successions écologiques) supposée comme étant les plus polluées. Ces résultats suggèrent également une implication de ces systèmes de défense cellulaire dans la capacité d'un végétal à s'imposer sur de tels milieux.

Perspectives

Les parcelles expérimentales du GISFI seront utilisées pour suivre dans le temps l'apparition des espèces végétales et observer ainsi les phénomènes de succession écologique. Elles permettront également un suivi de la biodiversité floristique. L'identification d'espèces « caractéristiques » sur ces parcelles nous permettra de choisir de manière adéquate les modèles biologiques à utiliser lors de nos expérimentations en laboratoire. Certaines plantes seront également prélevées sur ces zones pour en évaluer les défenses antioxydantes et divers paramètres physiologiques.

4. Ecotoxicité du sol de la cokerie d'Homécourt

Les recherches réalisées en 2003 et 2004 avaient porté sur la mobilité des HAPs dans les échantillons du sol prélevé en 2003 et le comportement de ces hydrocarbures lors d'un entraînement par l'eau. Les effets toxiques des lixiviats avaient été évalués sur les organismes aquatiques (bactéries, invertébrés, espèces photosynthétiques).

Les études réalisées en 2005 ont eu pour **objectifs** d'évaluer la toxicité à long terme des mêmes échantillons de sol sur les espèces terrestres, - invertébrés, plantes supérieures-, et la bioaccumulation éventuelle des HAPs au sein des organismes animaux et végétaux testés. Les essais ont été réalisés en laboratoire dans des conditions normalisées.

Les **résultats** ont mis en évidence que le sol pollué affectait clairement la dynamique de croissance des populations d'invertébrés, dont la reproduction est affectée en même temps que le développement des juvéniles. Ceci a été bien montré par les essais sur vers de terre : les organismes adultes sont assez peu sensibles comparés aux juvéniles, et les effets sur la reproduction dominant par rapport aux effets sur la survie.

Les collemboles sont apparus les invertébrés les sensibles à la toxicité des polluants : la viabilité et la reproduction sont affectées de manière équivalente. La croissance des plantes est également inhibée.

La toxicité n'est pas liée à la bioaccumulation qui est quasiment nulle après plus de six mois d'exposition des vers de terre. Pour les plantes, les analyses relatives aux essais de bioaccumulation sont en cours.

La figure 2 exprime la sensibilité des collemboles, vers de terre et plantes supérieures à la pollution des sols. Par ordre de sensibilité croissante :

vers de terre < plantes < vers de terre < collemboles
survie croissance reproduction survie et reproduction

Les **perspectives dans le contexte des parcelles** concernent l'étude de la génotoxicité des polluants in situ, sur les invertébrés vivant au sein des sols pollués et de mettre au point les méthodes d'étude appropriées. La génotoxicité sera également étudiée sur les plantes. La toxicité et la génotoxicité des percolats générés par les eaux pluviales sera évaluée parallèlement. Le sol de neuves Maisons, traité ou non, sera étudié en fonction du couvert végétal (espèce, mycorrhizée ou non).

Dans le cadre de la mise en place de stations lysimétriques, il nous semblerait intéressant d'étudier la mobilité des polluants (HAP et autres polluants organiques et minéraux associés) dans un sol non déstructuré et l'influence d'une microflore capable de biodégrader les HAPs. Toutefois, la question de la variabilité de l'échantillonnage (sol de même origine, non déstructure) serait à étudier au préalable.

(In ISO soil)	EC ₂₀
Plants(Growth)	11
Collembola	
Adult(Survival)	6
Adult(Reproduction)	4
Earthworms	
Adult(Survival)	69
Adult(Reproduction)	7
Juvenile(Survival)	25

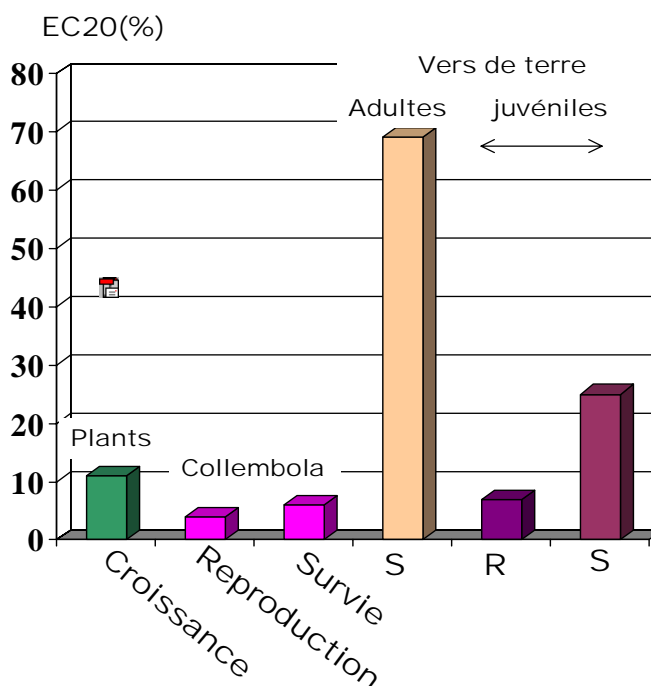


Figure 2 : Toxicité des échantillons du sol d'Homécourt sur les invertébrés (collemboles, vers de terre) et végétaux, exprimée par les valeurs de EC₂₀ (concentration en % de l'échantillon du sol d'Homécourt dans le milieu qui entraîne une diminution de 20% de la survie (S), de la reproduction (R), ou de la croissance des plantes comparé aux témoins).

5. Publications et valorisation

Thèse soutenance le 01/12/05

PAGNOUT C. Biodégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques par *Mycobacterium* sp. SNP11. Soutenance prévue le 01/12/05. co-Dir P POUPIN, J.F. FERARD

Publications

MINOUFLET M., AYRAULT S., BADOT P.M., **COTELLE S.**, **FERARD J.F.**, 2005, Assessment of the genotoxicity of ¹³⁷Cs radiation using *Vicia*-micronucleus, *Tradescantia*-micronucleus and *Tradescantia*-stamen-hair mutation bioassays. *J. Environ. Rad.*, **81**, 143-153.

DI MARZIO W., **SAENZ ME.**, **LEMIERE S.**, **VASSEUR P.**, 2005. Improved single cell gel electrophoresis assay for the earthworm *Eisenia foetida*. *Environ. Mol. Mutagen.*, sous presse.

PAGNOUT C., FRACHE G., **POUPIN P.**, MAUNIT B., MULLER J.-F., **FERARD J.-F.** Isolation and characterization of a gene cluster involved in PAHs degradation in *Mycobacterium* sp. strain SNP11: expression in *Mycobacterium smegmatis*. Soumise pour publication.

PAGNOUT C., **RAST C.**, **VEBER A.-M.**, **POUPIN P.**, **FÉRARD J.-F.** Ecotoxicological assessment of PAHs and their dead-end metabolites after degradation by *Mycobacterium* sp. strain SNP11. Soumise pour publication.

DAZY M., GRÉVILLOT F., MASFARAUD J.F., FERARD J.F. Integrated assessment of wasteland pollutions using phytosociology and physiological responses of *Sanguisorba minor* and *Hypericum perforatum*. *Journal of Environmental Quality*. En préparation

Communication à des Congrès :

PAGNOUT C., POUPIN P., FERARD J.-F

Isolement d'un groupe de gènes responsable de la dégradation des HAP chez *Mycobacterium gilvum* SNP11 : expression dans *Mycobacterium smegmatis* mc²155. 2^{ième} Congrès d'Ecologie Microbienne. Obernai 9-12 Mai 2005.

ROKBANI A, BAUDA P, BILLARD P. Analyse de la diversité des transporteurs d'arsenic chez des bactéries du sol. 2^{ième} Congrès d'Ecologie Microbienne. Obernai 9-12 Mai 2005.

SOLFATO P, BAUDA P, BILLARD P . Analyse de la diversité des systèmes de résistance aux métaux et métalloïdes par approche métagénomique. 2^{ième} Congrès d'Ecologie Microbienne. Obernai 9-12 Mai 2005.

LSGC (1)

Intitulé du Laboratoire :

Laboratoire des Sciences du Génie Chimique – UPR CNRS 6811
ENSAIA, 2 avenue de la forêt de Haye – 54505 Vandoeuvre les Nancy cedex

Personnes impliquées

F. Delegrange
J. Boudrant
S. Delaunay
E. Guedon
JL Goergen

Objectifs

Biodégradation du phénanthrène par des bactéries immobilisées sur hydroxyapatite

L'objectif de cette étude était de développer un procédé de dépollution d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), le phénanthrène en l'occurrence, à partir de bactéries (*Mycobacterium vanbaalenii* PYR-1 DSMZ 7251 et *Pseudomonas putida* DSMZ 8368) immobilisées sur hydroxyapatite.

Résultats de l'année 2005

Dans un premier temps des méthodes ont été mises en place pour caractériser l'immobilisation bactérienne sur les pastilles d'hydroxyapatite et la dégradation du phénanthrène par *Pseudomonas putida* et *Mycobacterium vanbaalenii* PYR-1 en suspension. L'adhésion bactérienne a pu être identifiée par coloration au bleu de méthylène. Ce travail étant précurseur au niveau du Laboratoire, des méthodes d'analyses par HPLC du phénanthrène et des catabolites qui en seraient issus ont du être mises au point.

Par dosage HPLC, nous avons pu observer une dégradation du phénanthrène par les bactéries en suspension : *Pseudomonas putida* est capable de dégrader le phénanthrène en 1H2Na sans qu'une dégradation totale du phénanthrène ne soit mesurée. Afin d'approfondir les études sur la dégradation du phénanthrène, nous pouvons envisager une caractérisation intracellulaire, soit une lyse des bactéries par ultrasons, puis une solubilisation des métabolites dans le méthanol ou leur extraction par l'éthyle-acétate avant analyse par CLHP.

LSE (1)

Intitulé du laboratoire

Laboratoire Sols et Environnement
INPL(ENSAIA)/INRA
2 avenue de la Forêt de Haye
BP 172
54505 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex

Personnes impliquées :

Samira AMELLAL (ATER)
Valérie GUJISAITE (Doctorante LSGC-LSE)
Marie-France MONSERIE (Doctorante)
Jean-Louis MOREL (Professeur, Directeur du LSE, Président du GISFI)
Stéphanie OUVRARD (Chargée de recherche INRA)
Catherine SIRGUEY (Ingénieur de recherche)
Sandrine VESSIGAUD (Doctorante)
Françoise WATTEAU (Chargée de recherche CNRS)

1. Objectifs de l'année 2005

Les objectifs de recherche du LSE en relation avec le GISFI s'articulent sur deux axes forts que sont le comportement des HAP seuls ou en présence de polluants métalliques d'une part et le programme de reconstitution de profil sur friches industrielles d'autre part.

Le premier, dans la continuité des travaux antérieurs menés sur le devenir des polluants métalliques d'une part et organiques d'autre part, s'intéresse à l'effet du vieillissement sur le comportement des HAP et au comportement spécifique associé aux cas de multipollutions. Différentes voies de recherche sont menées en parallèle et sont complétées par des collaborations avec d'autres laboratoires du GISFI au sein de projets de recherche (ECCODYN) et dispositifs communs (parcelles).

2. Principaux résultats

2-1. Comportement des polluants

a) Vieillissement des HAP

(Travaux concernés : thèse S. Vessigaud, dans le projet GESSICA, travail en collaboration avec le CNRSSP et l'INERIS)

Les HAP sont des polluants organiques persistants dans le sol. L'étude de leur devenir dans le sol et en particulier leur re-mobilisation est souvent étudiée en laboratoire à l'aide de molécules modèles, nouvellement introduites dans le système sol – solution du sol, alors que les molécules *in situ* (présentes sur les friches industrielles polluées) sont en contact avec le sol depuis généralement de nombreuses années. Selon l'hypothèse d'un effet de "vieillissement" (ou de diminution de la disponibilité avec le temps de contact sol – molécule) le comportement des molécules nouvellement ajoutées au système serait nettement différent de celui de molécules *in situ*. La première partie de ce travail a consisté à étudier la différence de comportement en désorption de ces deux types de molécules. Une deuxième partie a concerné l'effet de "vieillissement" et l'évolution dans le temps de la répartition et de la disponibilité d'une molécule de HAP "nouvellement ajoutée" au sein du système sol – solution.

Comparaison du comportement en désorption de HAP "nouvellement ajoutés" et "in situ"

Des isothermes de désorption d'un HAP ; le fluoranthène (FLT), à partir d'une matrice issue d'une friche industrielle ont été réalisées à la fois avec la molécule *in situ* et avec la molécule "nouvellement ajoutée". La désorption du FLT *in situ* s'est déroulée pendant 6 mois avec un pas de temps de désorption d'un mois. La désorption du FLT "nouvellement ajouté" a dû être précédée d'une étape d'adsorption de la molécule sur la matrice. La matrice a ainsi été agitée pendant 1 jour avec une solution contenant du FLT marqué au carbone 14. La désorption s'est ensuite déroulée sur une semaine par pas de temps d'une journée. Les temps des pas de

désorption de 1 mois et 1 jour respectivement pour le FLT *in situ* et "nouvellement ajouté" ont été choisis sur la base d'études cinétiques préalables. La Figure 1 présente les points expérimentaux des 2 isothermes de désorption. Elle met en évidence une hystérèse significativement plus importante pour le FLT *in situ*. Cette hystérèse plus importante pour le FLT *in situ* traduit une désorption plus difficile de ces molécules *in situ* qui sont restées en contact avec la matrice beaucoup plus longtemps que les molécules de FLT "nouvellement ajoutées". Ainsi le comportement en désorption de molécules radiomarquées n'est pas représentatif de celui de molécules présentes dans le sol depuis plusieurs années. La technique du marquage peut être utilisée à des fins de comparaison de composés ou de matrices mais ne permet généralement pas d'extrapoler les résultats au terrain. Cette diminution de disponibilité d'un polluant à l'eau lorsque le temps de contact de ce polluant avec la matrice augmente est appelée effet de "vieillessement".

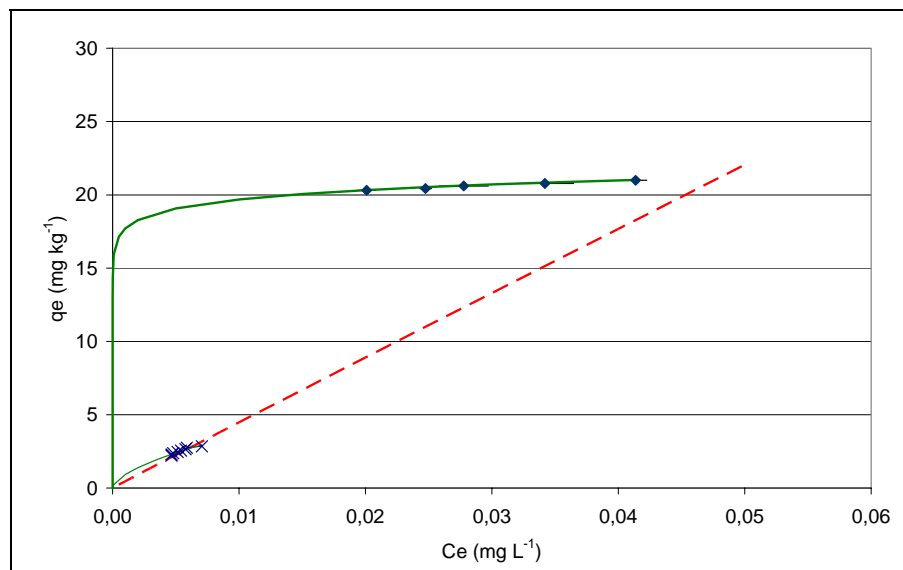


Figure 1 : Isothermes de désorption du FLT "nouvellement ajouté" (X) et de HAP *in situ* (♦), isotherme d'adsorption modélisée en traits pointillés et isothermes de désorption modélisées en traits pleins.

Etude du "vieillessement" de HAP "nouvellement ajoutés"

Des micro-colonnes contenant différents types de sol, agricole ou issu de friches industrielles, ont été placées en conditions d'incubation (30°C à l'obscurité) après ajout d'un HAP radiomarqué : le fluoranthène. A différents temps de contact, les colonnes de sol subissent une série de traitements (percolation, centrifugation, extraction accélérée au solvant et combustion) permettant de récolter différents compartiments du système {matrice de sol – solution du sol} : eau gravitaire, eaux de porosité, résidus extractibles et résidus non-extractibles. Cette procédure fournit ainsi une carte détaillée de la répartition du fluoranthène et de ses éventuels métabolites dans le système. L'évolution de cette carte au cours du temps d'incubation renseigne sur le processus de maturation (ou de vieillissement) du fluoranthène au sein du système. Les analyses sont en cours.

b) Cas de multipollutions HAP/métaux

(Travaux concernés : ACI CoRem et thèse V. Gujsaite, collaboration LSGC, TVD, thèse M.F. Monsérié, dispositif des parcelles lysimétriques)

De nombreux travaux sont menés en parallèle afin de caractériser le comportement des systèmes multipollués. L'ensemble de ces travaux s'appuie sur un matériau commun caractérisé et choisi au sein du GISFI : la terre issue de l'ancien site industriel de Neuves-Maisons.

Des travaux de caractérisation fine sont réalisés afin de comprendre la réactivité de ces terres. Dans le cadre de la thèse de M.F. Monsérié on recherche ainsi à préciser le rôle des HAP sur l'agrégation des sols, en particulier au sein de friches industrielles. Dans ce cadre, une partie des travaux s'appuie sur la station expérimentale du GISFI : il s'agit de comparer les modalités « sol nu » et « végétation spontanée » des parcelles afin de préciser (1) l'évolution de l'agrégation au cours du temps dans ces parcelles, et (2) le rôle de la végétation sur cette dynamique. Des premiers résultats concernant la distribution et l'observation des différentes fractions granulométriques du sol initial nous permettent de mettre en évidence l'hétérogénéité de leurs constituants, tant en

présentation (taille, morphologie) qu'en composition. Les prochaines investigations porteront sur la caractérisation plus précise de ces fractions, ainsi que sur le suivi de leur mode d'association au cours du temps (prélèvements prévus en mars et octobre 2006). La réactivité dynamique en relation avec le transfert des polluants est également suivie dans le cadre de la thèse de V. Gujisaite en partenariat avec le LSGC. Pour ce faire un dispositif expérimental permettant de travailler sur des systèmes en condition insaturée a été conjointement acquis. Enfin des travaux préliminaires de culture en vase de végétation au laboratoire (réalisés dans le cadre de l'ACI COREM) ont permis une première approche de ce système pollué complexe et ont guidé la mise en place du dispositif expérimental de parcelles lysimétriques sur le site d'Homécourt. Ces expériences de culture en conditions contrôlées sont toujours en cours et devraient permettre d'apporter de premiers éléments d'interprétation aux observations de terrain.

3. Perspectives

Les travaux initiés sur les multipollutions s'appuient sur un dispositif de parcelles lysimétriques de longue durée qui devrait permettre de valider des observations de laboratoires. Une attention particulière y est portée sur le devenir des HAP et en particulier la formation et la mobilité des métabolites, sous-produits de dégradation. Les parcelles lysimétriques doivent permettre grâce à la collecte des percolats d'obtenir de premières informations de mobilités de ces molécules. Toutefois la profondeur de ces parcelles reste assez faible (50 cm) et des travaux plus pointus sur ces molécules sont envisagés sur les colonnes lysimétriques de grande taille qui doivent être mises en place en 2006 sur le site expérimental du GISFI. Il y sera possible alors de suivre le transfert de ces métabolites sur toute la hauteur d'un profil d'un sol non remanié.

4. Publications et valorisation

Ouvrard S., Lapole D., Morel J.L., Root exudates impact on phenanthrene availability. *Water, Air and Soil Pollution – Focus*, sous presse, 2005.

5. Thèses

Valérie GUJISAITE, «Modélisation de la disponibilité des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans les sols de friches industrielles soumis à l'atténuation naturelle», Encadrement : M.O. Simonnot, J.L. Morel, S. Ouvrard (BDI CNRS – Région Lorraine). Soutenance prévue : fin 2006.

Marie-France MONSERIE, « Processus d'agrégation dans les sols anthropisés pollués végétalisés ; conséquences sur la disponibilité des polluants », Encadrement : J.L. Morel, F. Watteau (bourse MENRT). Soutenance prévue : fin 2007

Sandrine VESSIGAUD, « Mécanismes de rétention / re-mobilisation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) à partir de matrices issues de sites industriels ». Encadrement : L. Belkessam (CNRSSP), C. Perrin-Ganier et M. Schiavon (LSE/ENSAIA), C. Rollin et S. Denys (INERIS). Ce travail s'inscrit dans le projet GESSICA, résultat d'une collaboration entre le CNRSSP et l'ISSeP. Ce projet est soutenu financièrement par le Fonds Européen de Développement Régional (FEDER) dans le cadre du programme Interreg III, la DIREN Nord Pas-de-Calais, la Région Wallonne et le Fonds d'Industrialisation des Bassins Miniers (FIBM). Soutenance prévue : fin 2006.

II - Groupe « Réactivité physico-chimique »

Résumé des travaux 2005

Les travaux des trois équipes appartenant au groupe « réactivité physico-chimique » du GISFI ont concerné d'une part la caractérisation d'échantillons provenant de la friche de Homécourt et de Neuves-Maisons et d'autre part des tests en vue de l'équipement des futures colonnes lysimétriques.

Ainsi, le LEM a travaillé sur l'étude du cyanure présent dans des blocs « bleutés » issus de sols de Neuves-Maisons et en particulier sur sa mobilité. Ces travaux montrent que la teneur en cyanures de ces blocs est très élevée (~2000 mg.kg⁻¹) mais qu'une part très importante reste fortement complexée et donc non mobilisable.

Après 3 ans de fonctionnement, des sols issus de parcelles (tranche 1) mises en place par le LIMOS sur la friche de Homécourt ont été caractérisés à l'échelle moléculaire par le G2R. Ainsi, l'analyse de sols provenant de parcelles non plantée et plantée/mycorhizée montre qu'au cours de deux années de fonctionnement, des modifications sont observées avec toutefois aucune influence notable des traitements. Seuls des marqueurs spécifiques de contributions végétales sont observés dans les parcelles plantées/mycorhizées alors que les parcelles non plantées en sont dépourvues.

Dans le cadre de l'équipement des futures colonnes lysimétriques, le LCPME a étudié la faisabilité de la mise en place d'un spectromètre Mössbauer permettant l'analyse *in situ* des espèces du fer dans un lysimètre de terrain. Une telle connaissance sur les espèces du fer *in situ* servira comme indicateur des conditions redox et/ou de la réduction d'anions polluants.

Les objectifs du groupe « réactivité physico-chimique » sont de connaître (i) le plus précisément possible la nature minérale et organique des sols de friches et les contaminants métalliques et organiques associés et (ii) d'évaluer les impacts de processus d'altération naturels (biodégradation, oxydation,...) ou industriels (biopiles, thermodesorption, ...) sur la nature et la réactivité de ces sols (adsorption/désorption de contaminants, productions de métabolites, ...)

Ainsi, des travaux portant sur l'impact de traitements industriels de dépollution (biopile et désorption thermique) sont en cours et implique toutes les équipes du groupe en faisant appel aux spécialités de chaque laboratoire. Par ailleurs, ces travaux de caractérisation porteront également sur les sols des parcelles qui viennent d'être mises en place (septembre 2005) à Homécourt pour épauler les autres équipes impliquées.

Enfin, des expérimentations de dégradation de sols (biodégradation, oxydation abiotique, oxydation thermique) en laboratoire vont prochainement débutées.

L'ensemble des travaux du groupe « réactivité physico-chimique » sera effectué **en concertation** avec chaque laboratoire du groupe et avec chaque autre groupe (i) pour permettre d'obtenir la meilleure connaissance possible des différents sols cibles, (ii) pour favoriser les relations entre paramètres biologiques et géochimique (telles que les réponses Ecotox) et enfin (iii) pour fournir des données cohérentes pour la modélisation.

G2R

Intitulé du laboratoire :

Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques
UMR CNRS 7566 G2R
Université Henri Poincaré, BP 239, 54506 Vandoeuvre les Nancy Cedex

Personnes impliqués :

Pierre Faure (CR-CNRS)
Laurence Mansuy-Huault (MC-UHP)
Marcel Elie (IE-CNRS)
Laurent Jeanneau (Doctorant)
Coralie Biache (Etudiante en Maitrise)

Activité G2R 2005

Courant 2001, des parcelles ont été mises en place sur la friche industrielle de Homécourt (Meurthe et Moselle, France) par le Limos (parcelles 1^{ère} tranche), afin d'étudier les interactions (microorganismes et plantes) sur les polluants organiques et métalliques et pour comprendre le devenir des ces polluants dans un système sol-plante.

Une caractérisation exhaustive des composés de la fraction extractible au solvant organique a été réalisée sur trois échantillons prélevés dans les parcelles n°11 (non plantée) et n°13 (plantée et mycorhizée par *Glomus intraradices*) ainsi que sur un échantillon prélevé deux ans plus tôt et constituant le point initial des expériences (noté « sol brut »). Ces échantillons ont été extraits au dichlorométhane par un Extracteur Dionex ASE 200. Les extraits organiques ont ensuite été fractionnés par chromatographie liquide sur des colonnes de silice et d'alumine de façon à séparer les hydrocarbures saturés, des hydrocarbures aromatiques et des composés polaires. Ces différentes fractions ont ensuite été analysées par CPG-SM.

La teneur en extrait organique des sols issus des parcelles n°11 et n°13 est relativement similaire. En revanche, la proportion des trois fractions organiques obtenues par chromatographie liquide (hydrocarbures saturés et aromatiques et composés polaires) montre un enrichissement en composés polaires et un appauvrissement relatif en composés aromatiques pour les sols prélevés en 2003 sans différences notables suivant le modalité (parcelles n°11 ou n°13).

1. Hydrocarbures saturés (Figure n°1)

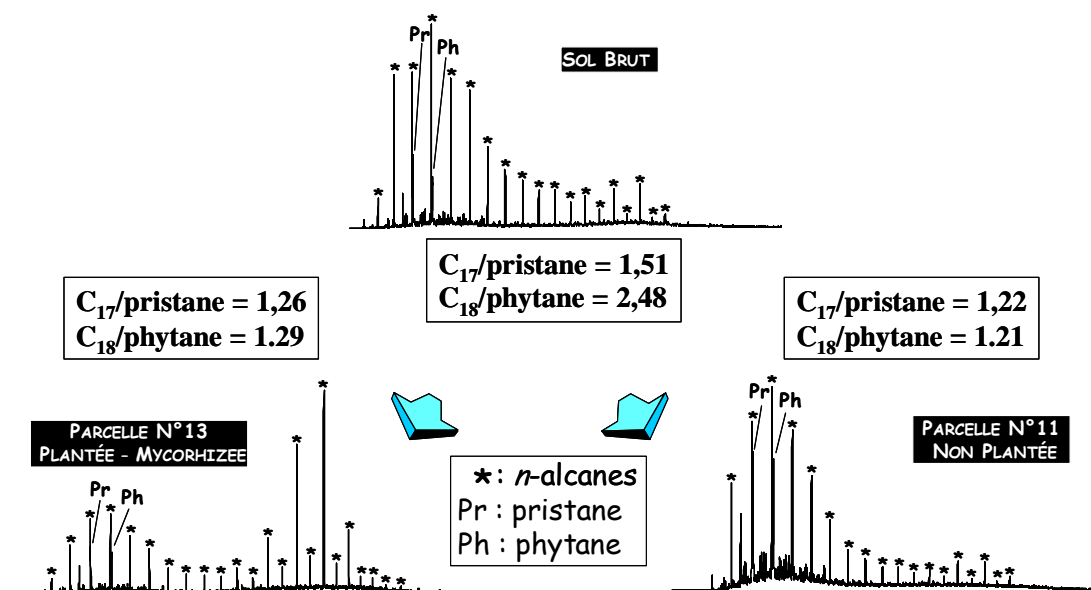


Figure 1 : Distribution des hydrocarbures saturés du « sol brut », et des sols des parcelles n°11 et n°13.

La distribution des hydrocarbures saturés des échantillons de la parcelle n°13 (plantée et mycorhizée) est dominée par des *n*-alcane à longues chaînes et à nombre de carbone impair, ce qui est propre à une contribution des végétaux supérieurs (cires cuticulaires). Des *n*-alcane à courtes chaînes sont cependant présents ce qui indique la présence de produits anthropiques (goudron de houille). La prédominance des *n*-alcane à courtes chaînes est caractéristique des échantillons de la parcelle n°11, avec un pic majoritaire au niveau du nC₁₈, typique de la présence de produits anthropiques et notamment du goudron de houille. Toutefois, des *n*-alcane à longues chaînes au nombre de carbone impair, bien que beaucoup moins abondants que dans la parcelle plantée (n°13), sont présents. Le chromatogramme de l'échantillon de « sol brut » prélevé en 2002 est similaire à ceux des échantillons de la parcelle 11. Ce « sol brut » était désherbé, il n'y a donc pas de forte contribution des végétaux supérieurs.

Des rapports moléculaires et indices ont été calculés à partir des chromatogrammes de chaque échantillon. Les rapports C₁₇/Pr et C₁₈/Ph sont des indicateurs de l'avancement des réactions de biodégradation. En effet, les bactéries s'attaquent préférentiellement aux chaînes aliphatiques linéaires (*n*-alcane) plutôt qu'aux chaînes ramifiées tels que les composés isoprénoides (pristane et phytane). Ces deux rapports ne sont pas très différents d'une parcelle à l'autre. En revanche, le sol brut montre des rapports plus élevés, il y a donc une évolution du sol depuis 2001 liée aux réactions de biodégradation.

2. Hydrocarbures aromatiques (Figure 2)

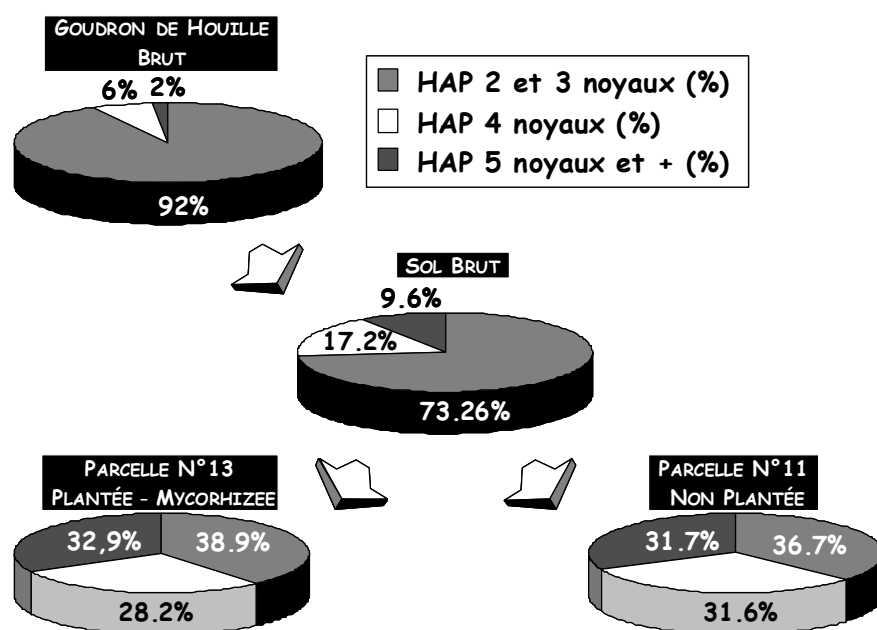


Figure 2 : Proportion des HAP à 2-3, 4 et 5+ noyaux aromatiques d'un goudron de houille bien préservé, du « sol brut » et des sols des parcelles n°11 et n°13.

Les chromatogrammes des fractions aromatiques ne diffère pas selon le traitement appliqué à la parcelle, qu'elle soit plantée et mycorhizée ou qu'elle soit non plantée. Les HAPs majoritaires sont des HAP de haut poids moléculaire, non substitués dits parents caractéristiques des processus de combustion. Le chromatogramme du «sol brut» est différent de ceux des parcelles n°11 et n°13. Les composés lourds y sont relativement moins abondants. Cela montre qu'il y a bien eu une évolution du sol en deux ans, mais celle-ci s'est avérée indépendante des traitements appliqués aux parcelles. Par ailleurs, la comparaison de la proportion des HAP à deux noyaux aromatiques entre le « sol initial » et un goudron de houille bien préservé montre que le « sol brut » a probablement déjà perdu une part de ces HAP légers (par évaporation et/ou biodégradation).

3. Composés polaires

La distribution des composés polaires est identique pour les échantillons des parcelles n°11 et n°13. Cette fraction est très riche en composés aromatiques oxygénés ce qui est une particularité des sols pollués. Elle

comporte par ailleurs des acides alcanoïques produits par les bactéries et des stérols d'origine bactérienne et végétale.

Le "sol brut" présente une distribution des composés polaires qui diffère des parcelles n°11 et n°13, les composés polaires lourds sont relativement moins abondants. Il y a donc eu une évolution du sol en deux ans avec un appauvrissement relatif en composés légers.

Perspectives

Suite à une demande de financement dans le cadre de l'appel d'offre de la FR-EST (2005), par le LIMOS et le G2R (porteur du projet : C. Munier-Lamy - LIMOS), des expériences de biodégradation, d'oxydation abiotique et d'oxydation thermique seront réalisées sur des sols bruts des friches de Neuves-Maisons et de Homécourt ainsi que sur des échantillons ayant subis des traitements industriels (biopile et désorption thermique).

En parallèle, dans le cadre de l'appel d'offre ANR-ECCO (porteur : C. Leyval - LIMOS), le suivi de la matière organique et des contaminants de 24 parcelles lysimétriques présentant des modalités différentes sera réalisés dans les 3 années à venir. Dors et déjà, la teneur en HAP de 37 échantillons (point zéro) prélevés sur ces parcelles a été déterminée au G2R.

Enfin, dans le cadre de la mise en place des colonnes lysimétriques, nous souhaitons étudier la nature et la spéciation des matières organiques qui circule sous forme dissoute et/ou colloïdale au sein des colonnes lysimétriques ainsi que l'évolution temporelle des ces contaminants. Ces études permettront de mieux appréhender quelles sont les composés susceptibles de migrer et sous quelle forme. Cette étude nécessitera de travailler sur un lysimètre de caractéristique proche des conditions de terrain afin de servir de référence (faune et flore autochtone). Elle pourra servir de référence pour d'autres travaux sur des lysimètres modifiés

Par ailleurs, la caractérisation des matières organiques qui migrent dans des lysimètres utilisés par d'autres équipes sur lesquels des tests seront effectués (plantation, ajout de communauté bactériennes spécifiques, ...) et la comparaison avec le lysimètre de référence permettra d'évaluer l'impact de ces modifications (production de métabolites, piégeage, dégradation et/ou libération de contaminants métalliques et/ou organiques)

Publications et valorisation :

BENHABIB, K.; FAURE, P.; SIMONNOT, M.O.; SARDIN, M. Characterization of the organic matter of two PAH contaminated materials and of the organic compounds transferred into water. *Organic Geochemistry* **2005** soumis.

FAURE P., MANSUY-HUAULT L. & SU X. (2005) Caractérisation moléculaire de la matière organique issue de sols d'une ancienne cokerie (Homécourt, Meurthe et Moselle, France). Corrélation avec les sources potentielles. Acte du congrès « *Pollution des sols par des substances organiques d'origine industrielle* » Nancy, 6-7 Mai 2004.

BENHABIB K., SIMONNOT M.O., FAURE P., APPERT-COLLIN J.C., SARDIN M. (2005) Transfert en phase aqueuse de HAP issus de particules de goudron de houille prélevées dans un sol de friche industrielle. Acte du « *10ème congrès de la société française de génie des procédés* », Toulouse, 20-22 septembre 2005

LCPME

Intitulé du laboratoire :

Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement
UMR7564 CNRS LCPME - Université Henri Poincaré
405 rue de Vandoeuvre, 54600 Villers-lès-Nancy

Personnes impliquées :

Christian Ruby (MC)
Mustapha Abdelmoula (IE CNRS)
Jean-Marie Génin (Pr)
Chandan Upadhyay (Postdoctorant)
Jean-Paul Moulin (Technicien)
Frédéric Jorand (Maître de conférences)
Khalil Hanna (Maître de conférences nommé en 2005)

Objectifs dans le GISFI

L'équipe du LCPME a pour objectif de pouvoir déterminer l'influence du cycle biogéochimique du fer sur le transfert dissous, colloïdale et particulaire des polluants dans les sols. Afin d'atteindre cet objectif, l'équipe souhaite apporter sa contribution dans les domaines suivants :

- mise en place d'un spectromètre Mössbauer permettant l'analyse *in situ* des espèces du fer dans un lysimètre de terrain.
- détermination des modes et mécanismes de transfert de matière dans les différents compartiments de surface et souterrains : transport dissous, colloïdal, particulaire.
- identification des facteurs physico-chimiques qui peuvent conduire à des situations où le transport colloïdal (rapide) devient prépondérant par rapport au transport dissous (lent) des polluants.

Activité LCPME 2005

Afin de mieux appréhender le rôle du fer dans les sols, un réacteur en colonne instrumenté a été construit au LCPME (figure 1). Celui-ci permettra d'effectuer une analyse *in situ* par spectrométrie Mössbauer du sol placé dans la colonne. La mesure des paramètres physico-chimiques (pH, potentiel redox E_h) *in situ* du sol est effectué parallèlement. Le système est couplé à une double ligne de gaz (azote, air synthétique) qui permet de réguler de manière précise le taux d'oxygène dissous dans les fluides qui traverse la colonne. Des expériences sont planifiées en novembre 2005 à l'Université de Mayence au cours desquelles un premier test d'analyse *in situ* à l'aide du spectromètre miniaturisé MIMOS développé par le Dr Klingelhoefer sera réalisé. Le LCPME a également signé une convention avec l'ANDRA pour l'importation de sources Mössbauer spécifiques à ce nouvel appareil qui doit être validé prochainement par la DGSNR.

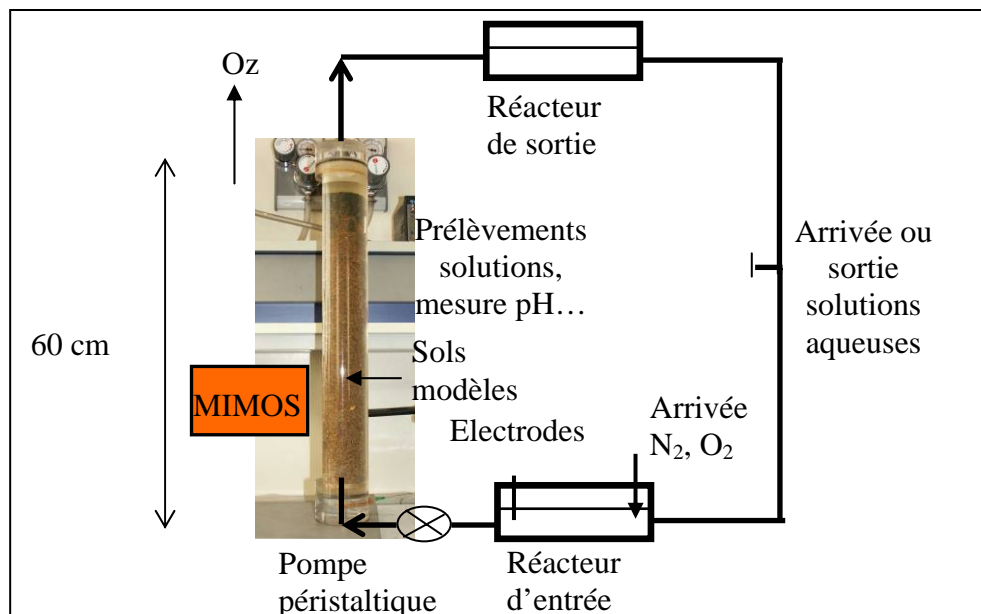


Figure 1 : Réacteur en colonne destiné à l'utilisation du spectromètre Mössbauer miniaturisé MIMOS.

En parallèle, l'équipe a poursuivi ces recherches fondamentales en ce qui concerne la formation en milieu aqueux des espèces du fer par les voies biotique ou abiotique. Une découverte récente a permis d'établir que les valeurs possibles de la fraction molaire x en cations Fe(III) ($0.25 \leq x \leq 1$) dans les hydroxydes mixtes Fe(II)-Fe(III) (rouille verte) est beaucoup plus large que celle trouvée dans d'autres hydroxydes double lamellaires [1]. La flexibilité redox de ce composé solide dont le degré d'oxydation peut varier *in situ* sur une large gamme permet d'envisager de nouvelles perspectives en ce qui concerne l'utilisation de ces minéraux comme indicateur redox et/ou la réduction d'anions polluants.

Perspectives

Le dispositif lysimétrique de terrain qui sera implanté en 2006/2007 sur le site d'Homécourt a été conçu pour étudier dans un système de grande dimension la dynamique de différents sols placés en conditions naturelles. Un spectromètre Mössbauer MIMOS pourra être implanté dans un tube adapté selon un axe vertical d'un des lysimètres. Celui-ci permettra dans un premier temps de déterminer *in situ* la nature des composés du fer présents en fonction de la profondeur du sol. La détermination de l'état du fer le long de l'axe vertical du lysimètre permettra d'évaluer les transformations des espèces du fer lors du transfert des polluants et donnera également une indication sur les conditions redox existant dans le milieu. Il s'agira ensuite de corréliser ces informations aux mesures physicochimiques effectués au sein du dispositif (pH, potentiel redox, concentrations en polluants des effluents, nature des colloïdes dans la phase aqueuse...). Cette nouvelle approche sera entièrement complémentaire de celle menée en laboratoire lors d'études en milieux aqueux homogènes ou dans des colonnes de sols reconstitués de dimension plus réduite. Par ailleurs, un ensemble de cellules contenant différents minéraux ferreux-ferriques de synthèse pourrait être implanté à différents niveaux du sol en contact avec le tube permettant ainsi l'analyse spécifique de leur comportement par spectrométrie Mössbauer *in situ*. Ces minéraux dont les caractéristiques structurales et la réactivité sont bien déterminées seront utilisés de manière fiable comme indicateur redox du milieu. L'utilisation des composés mixtes Fe(II)-Fe(III) de type rouilles vertes dont la flexibilité redox est maintenant connue sera envisagée.

Des pollutions mixtes dans lesquelles des hydrocarbures de diverses natures sont associés avec des métaux lourds se rencontrent fréquemment dans les sols des sites industriels pollués. Ces pollutions négligées jusqu'à une époque relativement récente deviennent aujourd'hui une préoccupation majeure en raison de leurs conséquences sanitaires, environnementales et socio-économiques. Ces polluants migrent en profondeur et sont susceptibles de percoler à travers la zone non saturée vers la nappe phréatique, menaçant les ressources en eau destinées à l'irrigation ou à l'alimentation en eau potable. Des polluants, réputés immobiles, ont pu être retrouvés à de longues distances de la source mettant ainsi en évidence l'existence de processus secondaires encore mal compris, mais potentiellement identifiés et qui peuvent jouer un rôle prépondérant. Un de ces

processus est la mobilisation des polluants par les particules du sol, notamment les colloïdes biotiques ou abiotiques. Toutefois, les mécanismes précis impliqués dans ce processus sont difficiles à mettre en évidence expérimentalement car c'est un processus secondaire ne survenant que sous des conditions particulières. En effet, malgré la mise en évidence du rôle parfois prédominant des colloïdes dans le transport de polluants, les modèles prennent encore peu en compte cette forme de transport et les conditions sous lesquelles il prédomine restent mal définies.

Nos objectifs seront de caractériser et d'évaluer la part de transfert facilité des polluants par les colloïdes minérales ou organiques dans le sol (Site GISFI) et d'établir quels paramètres physico-chimiques influencent le transfert des colloïdes ou des particules dans le sol.

Publications et valorisations

[1] J.-M. R. Génin, R. Aïssa, A Géhin, M. Abdelmoula, O. Benali, V. Ernsten, G. Ona-Nguema, C. Upadhyay, C. Ruby

Fougerite and Fe^{II} hydroxycarbonate green rust :ordering, deprotonation and/or cation substitution ;structure of hydrotalcite-like compounds and mythic ferrosic hydroxide Fe(OH)_(2+x)
Solid State Sciences (2005) 545-572.

[2] Khalil Hanna, Serge Chiron and Mehmet A. Oturan, 2005. Coupling enhanced water solubilization with cyclodextrin to indirect electrochemical treatment for pentachlorophenol contaminated soil remediation, *Water Research*, 39, 2763-2773.

[3] Christophe Viglianti, Khalil Hanna, Christine de Brauer and Patrick Germain, 2005. Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from aged-contaminated soil using complexing agents: Experimental study. *Environmental Pollution*, in Press.

LEM

Intitulé du laboratoire :

Laboratoire Environnement et Minéralurgie
UMR 7569 CNRS-INPL-ENSG
15 avenue du Charmois, BP40, 54500 Vandoeuvre-les-Nancy cedex

Personnes impliquées :

Jacques Yvon (PR1)
Philippe Marion (PR1)
Emmanuelle Montargès-Pelletier (CR2)
Marie-Claude Rouillier (IR)
Odile Barrés (IR)
Isabelle Bihannic (IR)
Robert Joussemet (IR)
Frédéric Diot (IE).

Activité LEM 2005

Pour le projet des parcelles expérimentales, des terres de Neuves Maisons ont été prélevées dans le tas « SUD », qui est un mélange de laitiers, de produits de cokerie, de terre et de galets de la Moselle, criblé à 80 mm (voir rapport d'activité 2004). Les analyses réalisées en trois laboratoires distincts montrent de fortes teneurs en HAP (fluoranthène, pyrène, phénanthrène) et métaux lourds (Zn 2647 mg.kg⁻¹ et Pb 669 mg.kg⁻¹).



Figure 1 : Morceaux de matières épurantes (bleues), refus du cribblé à 80 mm, Neuves Maisons.

La présence de blocs bleutés (photos ci-dessus) dans le tas « REFUS », qui constitue en fait le refus du criblage à 80 mm, laisse présager la présence de fortes quantités de produits cyanurés dans les tas « REFUS » et « SUD ». Ces blocs bleutés ont la texture caractéristique des « matières épurantes » usagées, à oxydes de fer résiduels et composés cyanurés bleutés, qui témoignent du procédé d'épuration de HCN et H₂S des gaz de la cokerie. Des prélèvements ont donc été effectués dans ces deux tas afin d'extraire et identifier les produits cyanurés présents dans les échantillons de Neuves-Maisons.

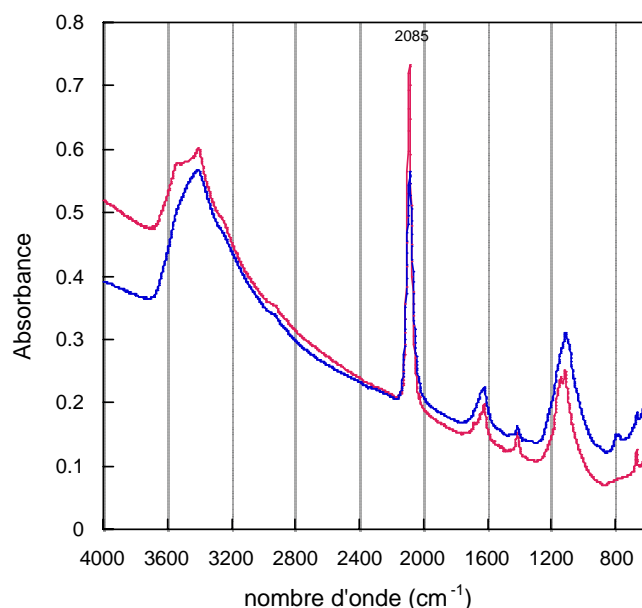


Figure 2 : Spectres FTIR en mode transmission, micro-faisceau de 20 μ m. Echantillons du tas SUD et du tas REFUS.

L'examen par micro-spectroscopie infrarouge confirme par l'observation d'une bande intense centrée à environ 2085 cm^{-1} , la présence de Bleu de prusse dans les différents échantillons prélevés à Neuves Maisons (figure 2). Après tamisage à 4 mm et à 2 mm, la fraction 0-2 mm prélevée dans le tas Sud a été quartée et redivisée en 5 portions. L'extraction des cyanures a été effectuée sur une des portions. La teneur en cyanures totaux est de 2051,3 mg.kg^{-1} , pour l'échantillon du tas SUD. Lors de prélèvements antérieurs (Bail industrie) en 5 positions différentes sur le tas criblé à 80 mm « SUD », les teneurs en cyanures totaux ont été déterminées et s'élèvent en moyenne à $2588 \pm 1339 \text{ mg.kg}^{-1}$. Il y a donc une bonne correspondance entre les valeurs déterminées sur l'échantillon LEM et les valeurs antérieures.

La distribution des cyanures est la suivante :

Cyanures totaux :	2051,30	mg.kg^{-1} .
Cyanures « aisément libérables », norme française X31430 :	15,23	mg.kg^{-1}
Weak Acid Dissociable ou WAD, norme US 4500-CN :	27,65	mg.kg^{-1}
Cyanures « libres » (colorimétrie directe):	0,34	mg.kg^{-1}
Thiocyanates (colorimétrie):	3,47	mg.kg^{-1}

La plus grande partie des cyanures apparaît donc fortement complexée. Ce résultat n'est pas étonnant quand on sait que la majorité des cyanures contenus dans les matières épurantes d'anciennes usines à gaz ou de cokeries est formée de ferrocyanure ferrique, Bleu de Prusse.

Des analyses complémentaires devraient fournir des informations sur la spéciation des cyanures notamment par spectroscopie Mossbauer (ferro-cyanures).

Perspectives LEM

L'étude des terres de Neuves-Maisons qui a débuté par l'extraction des cyanures se poursuit actuellement par l'identification des phases minérales majeures.

1/Parcelles : dans le cadre du projet parcelles l'action du LEM est orientée vers la détermination minéralogique des terres de Neuves Maisons, en conditions initiales et au cours des différents traitements appliqués (désorption thermique, phytoremédiation, bioremédiation). L'identification des phases minérales se fera en fonction de la distribution granulométrique (fractions à définir lors du tamisage), par diffraction des rayons X (phases majeures cristallisées), par spectroscopie infrarouge, et par microanalyses (microscopies électroniques à transmission et à balayage). Ces identifications minéralogiques seront complétées par la recherche des porteurs de contaminants métalliques (Zn, Pb). La détermination des phases porteuses pourra être corrélée aux résultats obtenus par extractions séquentielles (LIMOS).

2/Lysimètres : Comme pour les parcelles, l'action du LEM sera concentrée sur la détermination minéralogique et l'identification des phases porteuses de métaux lourds. Les échantillons concernés ici seront les particules et colloïdes récupérés dans les lysimètres (la taille des solides récupérés dépendant de la taille des pores du lysimètre). Les techniques de microscopies électroniques pourront être complétées par des techniques de micro-fluorescence associées au rayonnement synchrotron, qui offrent de plus faibles limites de détection, et la possibilité d'identifier le statut chimique des polluants métalliques (micro-XANES).

Dans le cadre du Groupe « Transport et Modélisation »

Les objectifs du groupe « Transport et Modélisation » sont d'étudier le transport des polluants (principalement les HAP) dans les terres polluées afin de quantifier et prévoir les flux risquant d'atteindre des cibles sensibles telles que la ressource en eau. En plus des travaux développés par les équipes des laboratoires impliquées dans ce groupe (LAEGO, LIMOS, LSE, LSGC), un travail en commun a été initié en 2005.

Les différentes approches développées concernent toutes l'étude du transport de polluants en milieux poreux saturé ou non, prenant en compte le couplage entre l'hydrodynamique, la dispersion et les interactions physico-chimiques et biologiques. Elles portent sur différents aspects développés dans les fiches présentées par les laboratoires. L'équipe du LAEGO développe des méthodes de visualisation et de mesures par techniques optiques en cellule de Hele Shaw pour étudier le transport d'un soluté inerte à propriétés physico-chimiques variables, en vue d'aborder la modélisation de la diffusion non classique dans des milieux hétérogènes multi-échelles. L'équipe du LIMOS travaille sur la modélisation des équilibres de solubilité des HAP dans les phases aqueuses et le partage avec les phases organiques naturelles ou anthropiques, ainsi que sur l'étude de la lixiviation et de la diffusion des HAP dans des milieux poreux naturels en milieu saturé en eau. Après avoir étudié le transport des HAP en colonne saturée, l'équipe du LSGC travaille en partenariat avec le LSE sur l'étude expérimentale et la modélisation des processus en milieux poreux instaurés (couplage interactions-transport).

Le groupe de travail qui a démarré en 2005 s'est donné deux objectifs principaux :

- la définition d'un système commun (géométrie, conditions aux limites, écoulement etc.) qui constituera une base pour la modélisation,
- la présentation et l'intercomparaison des codes de calculs utilisés (codes maisons ou commerciaux).

La définition du système à modéliser est en voie de finalisation et servira de base pour le travail qui sera développé sur les parcelles et les lysimètres. Les codes utilisés ont été présentés et discutés, l'intercomparaison sera faite en 2006.

III - Groupe « Transport des polluants »

Résumé des travaux 2005

Les objectifs du groupe « Transport et Modélisation » sont d'étudier le transport des polluants (principalement les HAP) dans les terres polluées afin de quantifier et prévoir les flux risquant d'atteindre des cibles sensibles telles que la ressource en eau. En plus des travaux développés par les équipes des laboratoires impliquées dans ce groupe (LAEGO, LIMOS, LSE, LSGC), un travail en commun a été initié en 2005.

Les différentes approches développées concernent toutes l'étude du transport de polluants en milieux poreux saturé ou non, prenant en compte le couplage entre l'hydrodynamique, la dispersion et les interactions physico-chimiques et biologiques. Elles portent sur différents aspects développés dans les fiches présentées par les laboratoires. L'équipe du LAEGO développe des méthodes de visualisation et de mesures par techniques optiques en cellule de Hele Shaw pour étudier le transport d'un soluté inerte à propriétés physico-chimiques variables, en vue d'aborder la modélisation de la diffusion non classique dans des milieux hétérogènes multi-échelles. L'équipe du LIMOS travaille sur la modélisation des équilibres de solubilité des HAP dans les phases aqueuses et le partage avec les phases organiques naturelles ou anthropiques, ainsi que sur l'étude de la lixiviation et de la diffusion des HAP dans des milieux poreux naturels en milieu saturé en eau. Après avoir étudié le transport des HAP en colonne saturée, l'équipe du LSGC travaille en partenariat avec le LSE sur l'étude expérimentale et la modélisation des processus en milieux poreux instaurés (couplage interactions-transport) .

Le groupe de travail qui a démarré en 2005 s'est donné deux objectifs principaux:

- la définition d'un système commun (géométrie, conditions aux limites, écoulement etc.) qui constituera une base pour la modélisation,
- la présentation et l'intercomparaison des codes de calculs utilisés (codes maisons ou commerciaux).

La définition du système à modéliser est en voie de finalisation et servira de base pour le travail qui sera développé sur les parcelles et les lysimètres. Les codes utilisés ont été présentés et discutés, l'intercomparaison sera faite en 2006.

LSGC (2)

Transport de polluants en milieux poreux saturés et insaturés

Intitulé du laboratoire :

Laboratoire des Sciences du Génie Chimique
LSGC CNRS UPR 6811
1, rue Grandville BP20451
54001 NANCY Cedex

Personnes impliquées :

Karim BENHABIB (Doctorant, LSGC - 6 mois)
François DOUCET (projet de fin d'étude ENSIC - 3 mois)
Laurent GIROT (projet de fin d'étude ENSIC - 3 mois)
Valérie GUJISAITE (Doctorante LSGC-LSE)
Steve PONTVIANNE (Technicien)
Michel SARDIN (Professeur, Directeur du LSGC)
Marie-Odile SIMONNOT (Professeur)

1. Objectifs de l'année 2005

Nos objectifs pour l'année 2005 étaient :

- de terminer les travaux entrepris dans le cadre de la thèse de K. BENHABIB portant sur l'étude du transport des HAP en colonne saturée, de la dynamique du terme source, c'est-à-dire la libération de HAP à partir des particules de goudron de houille disséminées dans la terre d'Homécourt,
- d'élargir ces travaux à l'étude du transport de HAP dans des milieux modèles constitués de sable et de particules de goudron,
- d'étudier le transport de HAP et métaux en colonne insaturée, en se basant sur des systèmes modèles : il s'agit de comparer le transport couplé aux réactions chimiques en conditions saturées et insaturées, en se basant sur des systèmes modèles et en allant vers un système réel (terre polluée),
- de développer une approche modélisatrice des transferts en sols pollués ;
- de participer en collaboration avec les autres laboratoires du GISFI à l'élaboration des programmes de recherche utilisant les dispositifs de terrain : parcelles et colonnes lysimétriques.

2. Résultats

2-1. Transport de HAP dans des milieux modèles sable – particules de goudron

Ces travaux complètent ceux présentés dans la thèse de K. Benhabib. Il s'agit (i) de traçage avec des traceurs inerte et réactif dans des milieux poreux constitués de particules de goudrons de houille épuisée après extraction successive à l'eau et (ii) de lixiviation à l'eau de milieu hétérogène constitué de sable et particules de goudron à différents débits. Un excellent accord a été observé entre les résultats expérimentaux et calculés (code CHROMATO) pour le milieu homogène (goudron) et pour le milieu hétérogène à très faible débit. Il serait nécessaire maintenant de mesurer les paramètres des processus cinétiques limitants à débit plus élevé.

2-2. Transport réactif en milieu insaturé

L'objectif est de développer une méthode couplant l'expérimentation et la modélisation pour l'étude du couplage chimie-transport relativement peu étudié jusqu'à présent en conditions insaturées. Notre démarche consiste à étudier comparativement des systèmes modèles en conditions saturées et insaturées. Les travaux de cette année ont porté sur (i) la mise en place du montage insaturé, (ii) les expérimentations en conditions saturées, (iii) la recherche de codes de calcul pouvant être utilisés. Concernant le montage en insaturé, il s'est avéré que le banc expérimental monté en 2004 ne répondait pas à nos attentes car il ne permettait pas l'établissement d'un profil de saturation permanent par le simple suivi visuel de l'avancée du front d'eau. Nous nous sommes donc orientés vers l'achat d'un montage inox développé suite aux travaux du Pr K.U. TOTSCHE et commercialisé : ce montage comprend deux colonnes inox équipées de capteurs (tensiomètres) et l'aspiration en pied de colonne est réglée à partir de la pression mesurée par les tensiomètres. Actuellement nous nous familiarisons avec ce montage pour mettre en œuvre les expériences prévues. En parallèle ont été effectuées les mesures

préliminaires au transport insaturé : mesure de conductivités hydrauliques et de courbes $h-\theta$ (Figure 1) ainsi que les expériences en milieu saturé : traçages, échange d'ions sur un mélange sable-argile, lixiviation de la terre polluée de la friche de Neuves-Maisons. De plus, les codes de calculs disponibles ont été téléchargés : CXTFIT, HYDRUS 1D et sont à l'étude.

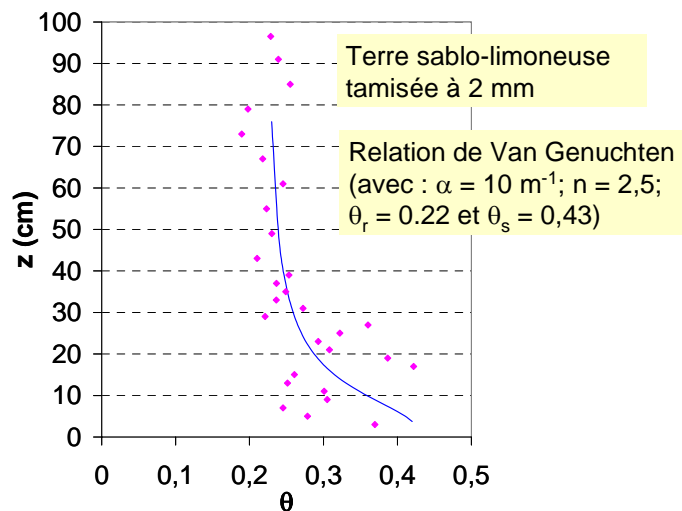


Figure 1 : profil de saturation expérimental et modélisé par la relation de van Genuchten, mesurée sur une terre-sablo-limoneuse tamisée à 2 mm.

2-3. Proposition de stratégies de la modélisation de la biodégradation et biodisponibilité des HAP dans la rhizosphère

Dans le cadre d'un montage de projet ECCO-INSU porté par C. LEYVAL (accepté), nous avons proposé, en collaboration avec M. JAUZEIN, de contribuer à la modélisation de la phytoremédiation des HAP avec deux objectifs : le premier assez général doit aboutir à la proposition d'une méthode pour la modélisation conceptuelle de la biodégradation dans la rhizosphère ; le second sera en relation directe avec les travaux expérimentaux menés et visera à modéliser les processus étudiés sur la biodégradation des HAP.

2-4. Vers une approche globale de la modélisation par les partenaires du GISFI

Un travail de groupe incluant les partenaires du LAEGO, LIMOS, LSE et LSGC dans un premier temps a démarré pour (i) définir des objectifs communs de modélisation : système étudié, écoulement, conditions aux limites, terme source, processus impliqués, vecteurs de transport etc. (ii) mettre en commun les codes de calculs utilisés. C'est une première étape pour la modélisation des processus dans les dispositifs de la station expérimentale d'Homécourt.

3. Thèse, publications, communications, rapport de projets

BENHABIB K. Transport dans les sols de cokerie de HAP issus de particules de goudron de houille. Doctorat INPL, 25 mars 2005.

BENHABIB K., FAURE P., SIMONNOT M.O., SARDIN M. Characterization of the organic matter of two PAH contaminated materials and of the organic compounds transferred into water, soumis à Organic Geochemistry.

BENHABIB K., SIMONNOT M.O., SARDIN M. PAHs and organic matter partitioning and mass transfer from coal tar particles to water, soumis à ES&T

BENHABIB K., SIMONNOT M.O., FAURE P., APPERT-COLLIN J.C., SARDIN M., Transfert en phase aqueuse de HAP issus de particules de goudron de houille prélevées dans un sol de friche industrielle. *Congrès SFGP, Toulouse, 20-22 septembre 2005* (Communication orale). *Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 92 – 2005 ISBN 2-910239-66-7, Ed. SFGP, Paris, France*

GUJISAITE V., SIMONNOT M.O., OUVREARD S., MOREL J.L., Mise au point d'un montage expérimental pour étudier le transport des HAP dans les sols insaturés. *Séminaire de l'Ecole Doctorale RP2E, Nancy, janvier 2005*. (Poster)

BENHABIB K., SIMONNOT M.O., APPERT-COLLIN J.C., SARDIN M., Pertinence du traçage réactif pour la mesure de paramètres globaux dans des échantillons de sols de friche industrielle. *Congrès SFGP, Toulouse, 20-22 septembre 2005*. (Poster)

GUJISAITE V., SIMONNOT M.O., OUVRARD S., MOREL J.L., Mise au point d'une méthode pour étudier la migration des des HAP dans la zone insaturée des sols. *Congrès SFGP, Toulouse, 20-22 septembre 2005.* (Poster)

GUJISAITE V., SIMONNOT M.O., MOREL J.L., OUVRARD S., GAUDET J.P., Study of reactive solute transport and PAH migration in unsaturated soils. *Consoil, Bordeaux (France)3-7 October 2005* (Poster)

DOUCET F., Diffusion de la matière organique dans des grains de goudrons de houille et transport à l'échelle de la colonne : expérimentation et simulation. Rapport de Projet de Fin d'Etudes, ENSIC, juin 2005.

GIROT L., Transport de polluants dans des sols d'anciennes cokeries contaminés par des métaux et des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques. Rapport de Projet de Fin d'Etudes, ENSIC, juin 2005.

4. Thèses encadrées

Valérie GUJISAITE, «Modélisation de la disponibilité des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans les sols de friches industrielles soumis à l'atténuation naturelle», Directeurs : M.O. SIMONNOT – J.L. MOREL – S. OUVRARD (BDI CNRS – Région Lorraine). Soutenance prévue : fin 2006.

5. Animation scientifique (M.O. Simonnot)

- a. Responsabilité du projet GISFI « Transport et Modélisation »
- b. Responsabilité du développement du site Web du GISFI (<http://www.gisfi.prd.fr/>)
- c. Co-animation (avec Pr. MOSZKOWICZ, INSA Lyon) du Groupe Thématique « Traitement des Déchets et des Sites Pollués » de la Société Française de Génie des Procédés.
- d. Participation à l'organisation du Congrès SFGP 2005, responsable de la session « Traitement des déchets, boues, sols pollués », Toulouse, 20-22 septembre 2005

6. Collaborations (GISFI)

- avec le G2R : détermination de la composition de la matière organique en solution et sur les phases porteuses, provenant des particules de goudrons de houille et de la terre d'Homécourt dans le cadre de la thèse de K. Benhabib.
- Avec le LSE : mise en place d'une méthode d'étude des transferts en conditions d'écoulement insaturé permanent, en vue de l'étude de l'influence de différents paramètres, notamment des plantes, sur la biodisponibilité des HAP, dans le cadre de la thèse de V. Gujisaite.
- Avec le LSE : projet « COREM » (ACI CNRS Non pollution – dépollution) : développement de technologies hybrides de traitement de sols comportant des pollutions mixtes.
- Avec le LAEGO, le LIMOS et le LSE : mise en place d'une approche commune de la modélisation du transport des polluants dans les sols de friches industrielles.

7. Projet scientifique

Les perspectives pour l'année 2006 se déclinent en plusieurs volets :

- a. poursuivre et terminer les travaux sur le transport en colonnes insaturées, tant du point de vue expérimental à l'échelle du laboratoire que de la modélisation.
- b. Poursuivre les travaux initiés en commun sur la modélisation et appliquer nos approches aux systèmes expérimentaux de la plate-forme d'Homécourt : parcelles et colonnes lysimétriques.
- c. Continuer à élaborer nos stratégies de recherche sur le changement d'échelle en s'appuyant sur ces dispositifs.

LAEGO

Intitulé du laboratoire :

LABoratoire Environnement, Géomécanique & Ouvrages/ENSG/INPL
Rue du Doyen Marcel Roubault
BP 40
F-54501 Vandœuvre-lès-Nancy

Personnes impliquées :

M.A. BUES, Pr
F. GOLFIER, MdC
C. OLTEAN, MdC
Y. LUCAS, ATER
T. ILINA, Doctorante
J. MAINHAGU, Doctorant Allocataire-Moniteur

Modélisation du transfert de polluants réactifs ou inertes dans les sols et les eaux souterraines

Objectifs dans le GISFI

Quantifier les flux de matière susceptibles de polluer les sols et les eaux souterraines constitue le fil conducteur de nos actions dans le GISFI. La démarche envisagée nous a conduit à l'élaboration d'une stratégie prenant en compte le couplage entre l'hydrodynamique, la dispersion, la biophysico-chimie pour des polluants inertes ou réactifs en écoulement en milieu poreux hétérogène saturé ou non.

D'un point de vue expérimental et à l'échelle du laboratoire, notre choix s'est porté sur un modèle analogue du type Hele-Shaw, afin de visualiser, de mesurer par des techniques optiques les zones polluées et de valider, *in fine*, nos développements théoriques et numériques [Pu 1, Act 1, Th 3].

D'un point de vue théorique et outre les aspects mentionnés dans les perspectives, notre action s'attache principalement à tenter d'estimer la forme du tenseur de dispersion par des techniques de développement asymptotique et changement d'échelle pour des fluides miscibles [Pu 1] ou pour des écoulements diphasiques [Pu 2 & 3, Proc 1 & 2, Th 1 & 2] en milieu multi-échelle.

D'un point de vue numérique, les développements des codes FRIPE (Fluides Réactifs ou Inertes en Poreux hTérogènes) et DISSO3D (DISSolution d'un milieu poreux 3D) intègrent (eront) les avancées détaillées précédemment.

Principaux résultats 2005

Le transport d'un soluté inerte à propriétés physiques variables, dans la configuration cellule Hele-Shaw, nous a conduit aux résultats déclinés ci-dessous.

- La mise en place du banc expérimental et le choix d'un marqueur pertinent nous ont permis de visualiser et de quantifier, après traitement des signaux, l'évolution spatio-temporelle du champ des concentrations lors d'injection d'un polluant miscible à l'eau (méthode PLIF). Deux configurations de ce panache, sous forme d'isoconcentrations réduites, sont présentées sur la figure 1. La caractérisation de la transition (simple digitation → multiple digitations) constituera une avancée quantitative significative.
- L'analyse des champs de concentration montre l'existence de deux régimes : l'un en sortie de l'injection où le transport convectif est prépondérant et l'autre, autour du front d'avancée, où les effets diffusifs le deviennent. Ce résultat ressort également de l'analyse des profils de concentration transversaux (Figure 2).
- Ces profils traduisent également l'existence d'un régime permanent (déplacement du type piston) et de cellules convectives contra-rotatives. La mesure du champ des vitesses par une technique PIV (en cours) confirmera cette interprétation physique.
- Enfin, l'utilisation d'une technique de prise de moyenne volumique devrait nous permettre, avant la fin de l'année, de généraliser la forme du tenseur de dispersion établie initialement [Pu 1] par homogénéisation et développement asymptotique.

Perspectives (en particulier dans le contexte des parcelles et colonnes lysimétriques)

Modélisation de la diffusion non classique dans des milieux hétérogènes multi-échelles [Th 2, Proc 1 & 2]

La diffusion d'un soluté transporté par un liquide à travers un milieu hétérogène illustre de nouveaux phénomènes physiques de comportement dans le cas où l'hétérogénéité du milieu a des échelles multiples. Le résultat le plus connu est la diffusion anormale (*anomalous diffusion*) décrit par un coefficient de diffusion infiniment croissant dans le temps. Si le transport n'est pas conservatif et si il est accompagné par des effets de dégradation naturelle du soluté, le comportement macroscopique du système devient encore plus anormal. Une perte permanente de masse du soluté due à la dégradation d'une part et des apports de masse dus aux flux d'échange entre différentes échelles d'hétérogénéité peuvent se manifester sous forme d'une source avec un signe variable. Les objets de ce type, rencontrés souvent dans la théorie de diffusion-réaction, amènent à des régimes oscillatoires voire chaotiques. L'objectif de ce travail est de détecter la possibilité de formation de ces oscillations en concentration en milieux multi-échelles.

Modélisation du transport de soluté biologiquement actif au sein d'un milieu poreux incluant une phase biofilm [Mast 1]

L'intérêt croissant pour le rôle des biofilms dans les problèmes environnementaux (méthode de biorémédiation, construction de bio-barrières afin de bloquer le transport de polluants) et industriels (corrosion des conduites, bioréacteurs) ont donné lieu à de nombreux travaux sur la modélisation du transport de solutés biologiquement réactifs.

Une première partie de ce travail consiste à étudier sur la base bibliographique la faisabilité d'une étude expérimentale du transport de soluté au sein d'un milieu poreux homogène saturé, confiné dans une cellule bidimensionnelle et incluant une phase biofilm.

Dans une seconde partie, une étude théorique, basée sur la méthode de prise de moyenne volumique, sera menée pour déterminer la forme du tenseur de dispersion dans une telle configuration. Des valeurs du tenseur de dispersion seront ainsi calculées numériquement pour des cellules unitaires représentatives de la géométrie du milieu.

Sur ces deux aspects, outre les évolutions prévues dans nos codes numériques (Cf. rapport 2004 & Fiches Codes), nous tenterons d'appliquer et/ou de développer une technique de **upscaling** pour valider ou appliquer ces résultats à ceux obtenus sur les parcelles et les colonnes lysimétriques.

Publications et valorisation

- [Pu 1] OLTEAN C., FELDER Ch., PANFILOV M., BUÈS M.A. - Transport with a Very Low Density Contrast in Hele-Shaw Cell and Porous Medium: Evolution of the Mixing Zone, **Transport in Porous Media**, 55, 339-360, 2004.
- [Pu 2] LUCAS Y., PANFILOV M., BUÈS M.A. - Prolongation of two phases in the fluid displacement model through a capillary. (Soumis à **C. R. Mécanique**).
- [Pu 3] LUCAS Y., PANFILOV M., BUÈS M.A. - High rate flow through porous media: role of flow non-periodicity. (Soumis à **European Journal of Mechanics / Fluids**).
- [Proc 1] ILINA T., PANFILOV M., BUÈS M.A. - A pseudo two-phase model of colloid transport in porous media. *Poromechanics III*, Eds, Y.N. Abousleiman et al., 431-434, A.A. Balkema, ISBN 04 1538 041 3, (2005).
- [Proc 2] ILINA T., PANFILOV M., PANFILOVA I., BUÈS M.A. - A pseudo two-phase model of colloid transport in porous media. 17^{ième} Congrès Français de Mécanique, CeDeRom n°1033, 29 août-2septembre 2005, UT Troyes.
- [Act 1] MAINHAGU J., OLTEAN C., GOLFIER F., BUÈS M.A. - Écoulement gravitaire en milieux poreux : étude expérimentale. Actes des 7^{ième} Journées d'Étude sur les Milieux Poreux, 26-27 octobre 2005, Bordeaux.
- [Th 1] LUCAS Y. - Comportement macroscopique des écoulements à interface dynamique. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (2005).

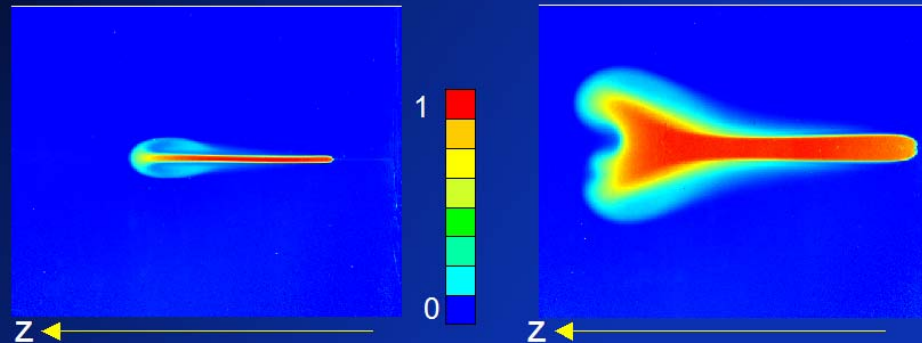
Thèses/Master en cours

- [Th 2] ILINA T. - Modélisation de la diffusion non classique dans les sédiments argileux hétérogènes. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (en cours).
- [Th 3] MAINHAGU J. - Instabilités des écoulements mono- et diphasiques dans une cellule Hele-Shaw. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (en cours).
- [Mast 1] ORGOGOZO L. - Modélisation de soluté biologiquement actif au sein d'un milieu poreux incluant une phase biofilm. Master HGM2 - INPL (en cours).

Résultats expérimentaux

Transition

Écoulement simple digitation - Écoulement multiple digitation



Concentration réduite

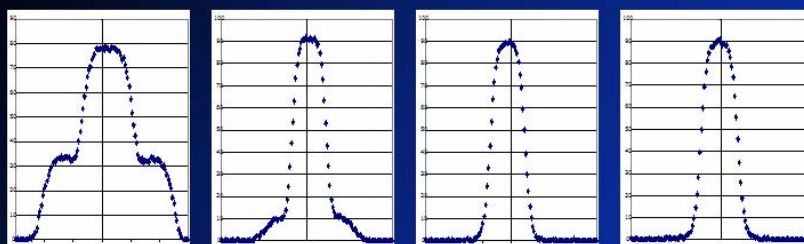
$Q = 0,5 \text{ mL.h}^{-1}$
 $C = 1,5 \text{ g.L}^{-1}$

$Q = 3 \text{ mL.h}^{-1}$
 $C = 1,5 \text{ g.L}^{-1}$

Figure 1 : Deux types d'évolution du panache de polluant (isoconcentrations obtenues après traitement des signaux PLIF)

Résultats expérimentaux

Profils de concentration transversaux au cours du temps :
partie supérieure



2 min

8 min

12 min

16 min

z_1

z_2

z_1

z_2

z_3

Figure 2 : Mise en évidence d'un régime permanent

LIMOS (2)

Intitulé du laboratoire :

Laboratoire des Interactions Microorganismes-Minéraux-Matière Organique dans les Sols, UMR 7137 CNRS-UHP

Université Henri Poincaré - Faculté des Sciences, BP239
54506 Vandoeuvre-les-Nancy Cedex, FRANCE

Personnes impliquées :

Michel JAUZEIN
Ahmed AMER

Objectifs dans le GISFI :

L'objectif est ici la modélisation des équilibres de solubilité des HAP dans les phases aqueuses et de partage avec des phases organiques naturelles (matière organique des sols) ou anthropiques (goudrons de houille) en parallèle d'une étude expérimentale de la lixiviation et de la diffusion des HAP dans des matériaux poreux naturels.

Principaux résultats 2005 :

Dans le cadre de la thèse de Ahmed AMER, un modèle d'équilibre thermodynamique a été développé pour prédire la solubilité dans l'eau et la distribution des HAP entre l'eau et les goudrons de houilles en prenant en compte les variations de propriété de ces phases qui sont rencontrées dans les sols contaminés de friches industrielles de cokerie. Les goudrons contiennent de nombreux composés de propriétés différentes en mélange. Ce type de phase organique constitue généralement un phase non miscible à l'eau dans laquelle les HAP sont partiellement disponibles pour une solubilisation dans l'eau. Ce modèle utilise des paramètres spécifiques pour chaque HAP (volume molaire, paramètre de solubilité, température et entropie de fusion) et des paramètres globaux caractérisant chaque phases (volume molaire, paramètre de solubilité et facteur de structuration apparent) quantifiables à partir des données de la littérature. A l'aide de ces paramètres, il est possible de prédire la solubilité de chaque HAP dans la phase aqueuse (pratiquement égale à celle du composé dans l'eau pure) et le coefficient de partage entre la phase aqueuse et le goudron en présence (variable avec la composition du mélange). Ce modèle est basé sur la théorie de l'ordre ou du désordre mobile développée par P. Ruelle (1991).

Le volume molaire moyen des goudrons peut varier en général entre celui du naphthalène et celui de composés similaires au coronène à savoir de 130 à 250 mL/mol et le paramètre de solubilité de même entre 20 à 23 (J/mL)^{1/2}. Le facteur de structuration de 2 pour l'eau est nul pour les HAP et donc pour des goudrons n'ayant pas de teneurs importantes en composés polaires. Par exemple, les coefficients de partage des HAP entre l'eau et les goudrons s'expriment dans ces deux cas limite, et de manière simplifiée uniquement dépendante du volume molaire :

$$\text{Log}(K_{gw}) = 0,0375.V_m - 1,16 \text{ et } \text{Log}(K_{gw}) = 0,0362.V_m - 1,31$$

Pour illustrer l'utilisation possible de ce type de modèle, nous avons réalisé une simulation de la dissolution d'un goudron composé d'un mélange de 17 HAP différents par de l'eau à l'équilibre thermodynamique. Cette simulation a été réalisée par un calcul itératif explicite en fonction du volume d'eau mis en contact avec 1 mole de goudron. Ainsi, il a été possible d'estimer les variations de concentration de chaque HAP dans l'eau passant au contact du goudron. Après lixiviation avec environ 2800 litres d'eau, le modèle prévoit une précipitation de la plupart des composés résiduels sous forme de solides purs. Avant cette précipitation, l'élimination des composés les plus légers entraîne une augmentation nette des concentrations en solution aqueuse des composés plus lourds.

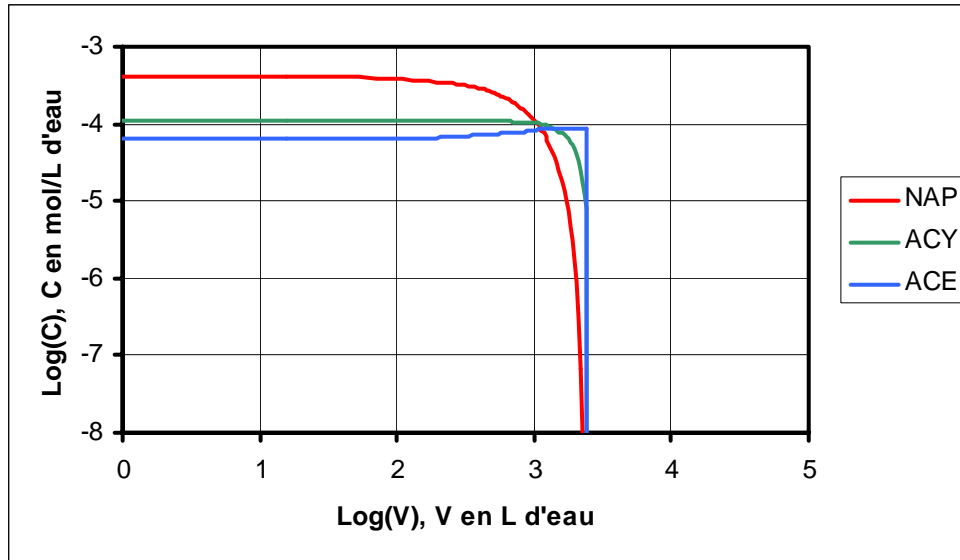


Figure n°1: Simulation de l'évolution des concentrations dans l'eau lors de la lixiviation d'une mole de goudron contenant entre autres HAP 0,3 mole de naphthalène (NAP), 0,2 mole d'acénaphylène (ACY) et 0,2 mole d'acénaphthène.

La figure n°1 illustre la disparition des composés les plus légers. La figure n°2 illustre le comportement de composés plus lourds présents dans le goudron.

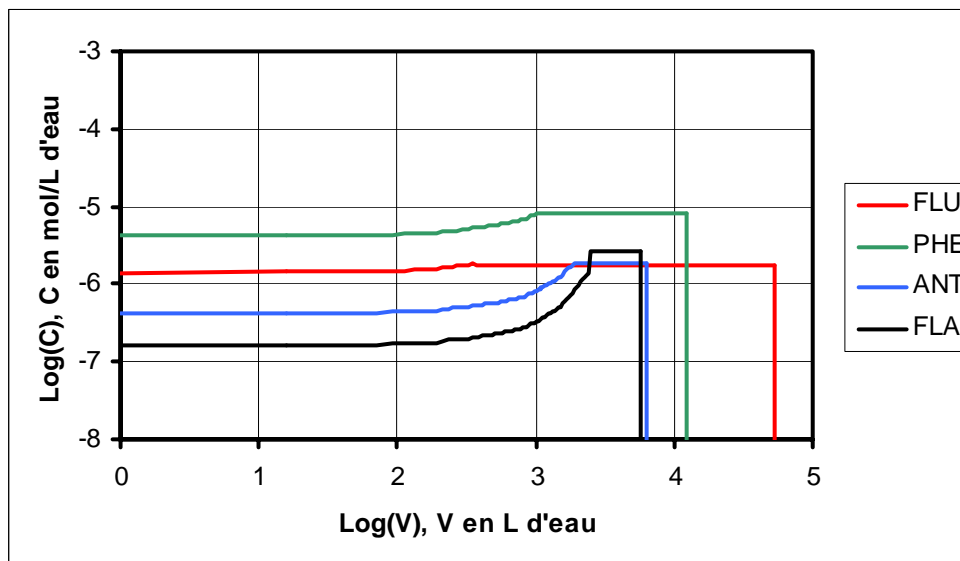


Figure n°2 : Simulation de l'évolution des concentrations dans l'eau lors de la lixiviation d'une mole de goudron contenant entre autres HAP 0,2 mole de phénanthrène (PHE), 0,1 mole de fluorène (FLU), 0,1 mole d'anthracène (ANT), et 0,01 mole de fluoranthène (FLA).

Le phénanthrène et le fluorène précipitent assez tôt car leur teneur initiale dans le goudron liquide initial est plus proche de la saturation. Ils sont donc éliminés à une concentration dans l'eau qui augmente modérément pour atteindre la solubilité du composé solide pur. Les deux autres ont d'abord une concentration dans l'eau qui augmente, puis qui se stabilise lors de leur précipitation. Cette précipitation s'échelonne après évacuation de 370 à 2500 litres d'eau. Ensuite, ils disparaissent du système après dissolution complète après évacuation de quantités d'eau entre 6000 (Fluoranthène) et 60000 litres (Fluorène) en fonction de leur quantité initiale et de leur solubilité dans l'eau. Pour les composés les plus lourds (comme le coronène ou le dibenzo(a,h)anthracène), ils ne sont totalement éliminés qu'après évacuation de plus de 10 millions de litres d'eau !

En conclusion, un modèle est donc disponible pour prévoir la solubilité dans l'eau et le partage des HAP entre une phase aqueuse et des goudrons de houille dont on connaît suffisamment la composition. Cette connaissance des contraintes d'équilibre est un préalable à l'étude des limitations cinétiques qui peuvent apparaître avec les processus lents de diffusion des composés dans le goudron. Ces limitations peuvent engendrer des sur-saturations par rapport aux composés solides purs liées à la diffusion lente au sein du goudron lui-même lors du phénomène de précipitation. Elles peuvent aussi engendrer des sous-saturations dans l'eau par rapport à l'équilibre avec le goudron liées à la diffusion lente vers l'interface goudron-eau et au contact de l'eau en écoulement.

Référence :

P. Ruelle, C. Rey-Mermet, M. Buchmann, H. Nam-Tran, U. W. Kesselring, et P.L. Huyskens, 1991, A new predictive equation for the solubility of drugs based on the thermodynamics of mobile disorder, *Pharmaceutical Research*, Vol. 8, n°7, p840-850.

Perspectives :

Il est envisagé de voir comment intégrer cette approche de modélisation dans les outils existants ou en couplage avec d'autres descriptions comme celle développée au LSGC sur les aspects cinétiques du transfert de matière entre goudron et phase aqueuse en mouvement dans les milieux poreux. Sur la base des données disponibles aujourd'hui et de la mise en place d'expériences lysimétriques, il sera possible de tester cette approche et de mieux en définir les limites conceptuelles et pratiques pour la prévision des transferts et de la transformation des HAP des sols de friches industrielles polluées par les goudrons de houille.

Publications et valorisation :

Michel JAUZEIN et Ahmed AMER, 2004, Conceptual modelling of PAH solubility in tar contaminated soil aqueous phases, *Proceedings of the 2nd International workshop on integrated soil and water protection : risks from diffuse pollution*, édité par D. Halm et P. Grathwohl, TGA, C80, Université de Tübingen, p45-49.

IV - Groupe Gestion des multipollutions

Résumé des travaux de 2005

L'objectif principal du groupe initié en 2005 qui est impliqué dans l'étude de la gestion des multipollutions est d'acquérir des connaissances scientifiques sur le comportement des polluants organiques et minéraux associés dans des sols industriels. Le groupe IV réalise alors la synthèse des résultats acquis par les trois autres groupes du GISFI, en insistant sur leur intégration dans une filière de traitement et de requalification des sites dégradés (Figure 1). Il s'agit de développer une approche intégrée de la dépollution des sols industriels co-pollués. Les étapes prises en compte vont du diagnostic des risques de dissémination des polluants à la remise en état globale du site en vue d'une utilisation ultérieure (requalification). Des étapes intermédiaires sont néanmoins indispensables à une gestion efficace du site. Dans un premier temps, il faut sélectionner et appliquer une technique ou de techniques combinées de traitement. Pour cette phase, la méthode retenue s'inspire du guide édité par l'ADEME (Traitabilité des sols pollués) auquel le GISFI a contribué via le LSE pour la partie concernant la phytoremédiation. Le choix d'une méthode de traitement physico-chimique ou biologique doit être adapté aux objectifs de décontamination visés et à l'usage futur du site. Il faut noter que pour la majorité des sites multipollués, seule l'utilisation en parallèle de différentes techniques de traitement permet d'atteindre les objectifs fixés. Un accent particulier est également mis sur la possibilité de combiner des techniques physico-chimiques (désorption thermique, oxydation par exemple) et des techniques biologiques (biodégradation, phytoremédiation) complémentaires dans un objectif d'optimisation du traitement. La vérification de l'efficacité du traitement des sols multipollués est aussi essentielle que le diagnostic préalable au traitement. Dans ces deux cas, des laboratoires du GISFI appliquent, développent et testent des analyses chimiques couplées à des approches écotoxicologiques. Ces dernières sont un moyen d'obtenir une réponse globale sur la disponibilité des polluants résiduels et leur effets toxiques sur des organismes tests choisis à différents niveaux de la chaîne trophique. Les techniques de traitement physico-chimiques, incontournables pour dépolluer certains sols très fortement contaminés, induisent souvent des pertes de fonctions des sols. Si les niveaux de pollution baissent, les propriétés agronomiques des sols (fertilités physique et chimique) sont régulièrement affectées. De ce fait, les sols traités ne seront pas toujours des supports efficaces pour des plantes. L'étude de la re-fonctionnalisation des terres après traitement est alors une approche complémentaire pour intégrer la filière de gestion des sols dégradés. Ces travaux sur le compartiment « sol » ouvrent la voie vers une réinitialisation des écosystèmes industriels et vers la remise en état ultime des sites dégradés.

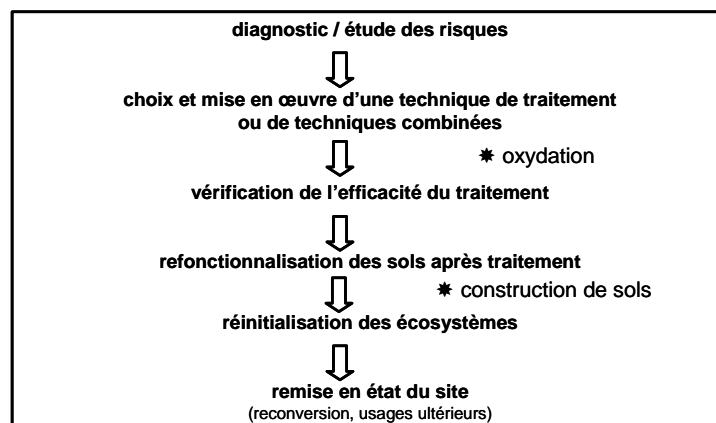


Figure 1. Filière de traitement des multipollutions

Deux exemples choisis dans la filière de traitement des multipollutions sont décrits de manière plus détaillée dans les fiches suivantes. Elles concernent le traitement des sols par oxydation et la construction de sols fonctionnels à partir de terres traitées, de déchets et de sous-produits.

Les perspectives des travaux sur la gestion des multipollutions concernent (i) le traitement des sols multipollués par des procédés combinés, (ii) une validation du guide « Traitabilité des sols pollués » de l'ADEME et (iii) des développements méthodologiques en génie pédologique. A l'étude de nouveaux procédés de gestion des multipollutions, doit s'ajouter une réflexion et des propositions pour une évolution de la réglementation vers une prise en compte accrue du concept de biodisponibilité des polluants.

LSGC (3)

Intitulé du laboratoire :

Laboratoire des Sciences du Génie Chimique
LSGC CNRS UPR 6811
1, rue Grandville BP20451
54001 NANCY Cedex

Dégradation de polluants par procédés d'oxydation avancés

Personnes impliquées :

Marie-Noëlle PONS (Directeur de Recherches CNRS)
Michel SARDIN (Professeur)
Marie-Odile SIMONNOT (Professeur)
Paula Tereza de SOUZA e SILVA (Doctorante)

1. Objectifs de l'année 2005

Après des recherches menées au Brésil sur la dépollution de sols contaminés par du gas-oil, il s'agit ici d'évaluer les potentialités de la réaction de photo-Fenton pour dégrader les HAP présents dans les sols de friches industrielles.

2. Résultats

Les travaux ont consisté à déterminer les conditions optimales de mise en œuvre de la réaction de photo-Fenton pour dégrader les HAP présents dans les sols et à comparer les performances et le coût de cette méthode avec des procédés conventionnels d'oxydation au permanganate de potassium. La réaction de photo-Fenton consiste à générer des radicaux OH \cdot à partir du système (Fe $^{2+}$; H $_2$ O $_2$) sous l'action de la lumière, radicaux qui permettront d'oxyder la molécule organique pour donner CO $_2$ et H $_2$ O. L'objectif visé était dans un premier temps d'étudier les conditions d'oxydation à partir d'un système modèle constitué d'une terre non polluée (terre de Chenevières) contaminée au laboratoire avec du phénanthrène (400 mg kg $^{-1}$). Les variables étaient : la durée de la réaction, le volume d'eau oxygénée, le volume de la solution de Fe II, le pH et la présence ou non de lumière. Les conditions optimales ont été recherchées par des expériences choisies d'après un plan d'expériences 2 $^{5-1}$. Les résultats ont montré la très grande efficacité de ce procédé dans les conditions modèles (Figure 1).

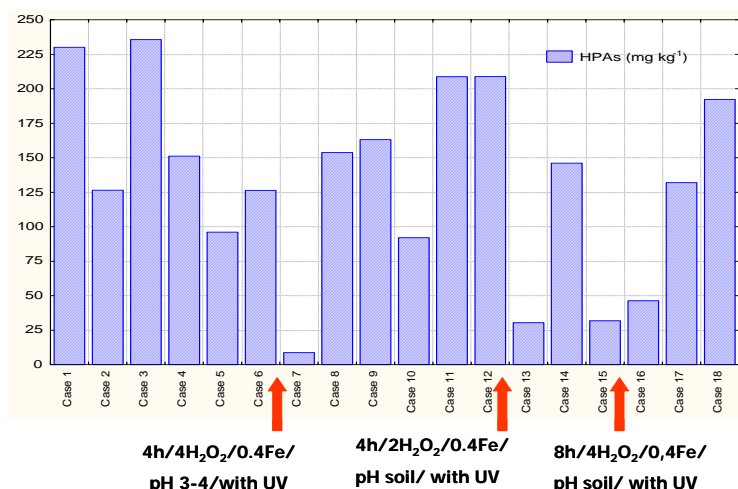


Figure 1 : concentration en phénanthrène atteinte avec la réaction de photo-Fenton mise en œuvre dans les 12 cas indiqués par le plan d'expériences. Dans les 3 cas mentionnés, la concentration est inférieure à 50 mg kg $^{-1}$ (critère québécois).

3. Publications et communications

DE SOUZA e SILVA P.T., SIMONNOT M.O., PONS M.N., DA SILVA V.L., MOTTA M., SARDIN M. Degradation of phenanthrene in a French soil utilizing Fenton and Photo-Fenton processes. *The 2nd European Conference on*

oxidation and reduction technologies for ex-situ and in-situ treatment of water air and soil (ECOR-2). Göttingen (Germany), July, 12-15 2005 (Poster)

DE SOUZA e SILVA P.T., SIMONNOT M.O., PONS M.N., DA SILVA V.L., MOTTA M., SARDIN M., Remediation of a phenanthrene-contaminated soil using Fenton and Photo-Fenton reagents. *SUITMA, Cairo Egypt, 17-25 November 2005 (Poster)*

4. Thèses en cours

DE SOUZA e SILVA Paula Tereza. Dépollution de sols par procédés d'oxydation avancés. Thèse en co-tutelle entre l'INPL (Dir. M.SARDIN) et l'Université du Pernambucco (Brésil) (Dir . DA SILVA V.L.)

5. Perspectives

Les recherches sur l'oxydation au permanganate sur le système modèle sont en cours. Il s'agit maintenant de tester ces méthodes avec les terres polluées provenant des friches et à évaluer la faisabilité et le coût du traitement. Ces travaux pourront être poursuivis dans l'avenir à plus grande échelle sur les dispositifs lysimétriques de la station d'Homécourt.

LSE (2)

Intitulé du laboratoire

Laboratoire Sols et Environnement
INPL(ENSAIA)/INRA
2 avenue de la Forêt de Haye
BP 172
54505 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex

Reconstitution de sols sur friches industrielles

Personnes impliquées :

Clémence LEFORT (Stagiaire de DEA)
Jean-Louis MOREL (Professeur, Directeur du LSE, Président du GISFI)
Stéphanie OUVRARD (Chargée de recherche INRA)
Christophe SCHWARTZ (Maître de Conférences)
Geoffroy SERE (Doctorant)

1. Objectifs de l'année 2005

Les objectifs de recherche du LSE en relation avec le GISFI s'articulent sur deux axes forts que sont le comportement des HAP seuls ou en présence de polluants métalliques d'une part et le programme de reconstitution de profil sur friches industrielles d'autre part. Le second objectif est plus particulièrement décrit dans cette fiche et s'intéresse à un procédé innovant de requalification des friches industrielles utilisant la mise en place de profils de sols construits à partir de terres industrielles traitées, de sous-produits industriels et de déchets. Divers aspects sont étudiés : (i) l'efficacité du procédé à recréer un sol assurant sa fonction alimentaire de support de végétation, (ii) la possibilité de « confiner » les pollutions résiduelles des terres en place supports de la construction de sol et (iii) la prédiction de l'évolution pédogénétique d'un Technosol.

2. Principaux résultats - Reconstitution de profils de sols sur friches industrielles

(Travaux concernés : Thèse Cifre G. Séré, et DEA C. Lefort, collaboration TVD, EPFL, Bail Industrie)

Le programme de recherche «Reconstitution de sol sur friche industrielle à l'aide de déchets et produits dérivés» s'est poursuivi en parallèle sur le dispositif de parcelles lysimétriques (2^{ème} tranche) de la plate-forme expérimentale d'Homécourt et en conditions contrôlées de laboratoire.

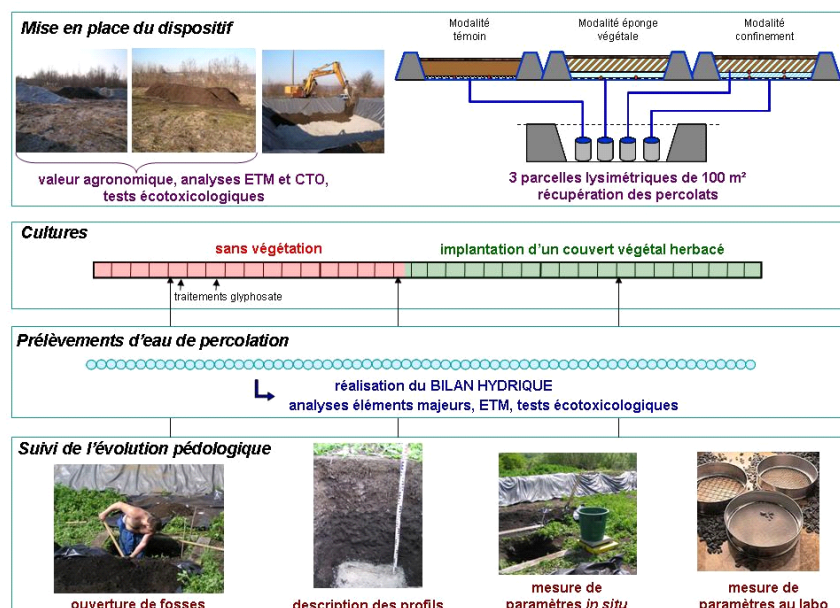


Figure 1. Description du protocole expérimental de construction de sols *in situ*

Des fosses pédologiques, des mesures et analyses *in situ* ont été réalisées en mai 2005. Ce travail a permis de mettre en évidence une évolution pédogénétique précoce des sols construits. Un couvert végétal a été implanté afin de savoir si les sols construits sont aptes à être le support de plantes et d'évaluer l'effet de cette végétation sur l'évolution des profils de sols. La recherche a également été menée au laboratoire, en conditions contrôlées, dans une démarche de pédologie prospective. La réactivité des matériaux parents des sols construits a été mesurée (Figure 2). L'évolution dans le temps des matériaux constitutifs des Technosols a été simulée à l'aide d'expérimentations en chromatographie éluoto-frontale. Enfin, l'impact écotoxicologique des matrices solides et des percolats a été intégré dans l'évaluation du procédé.

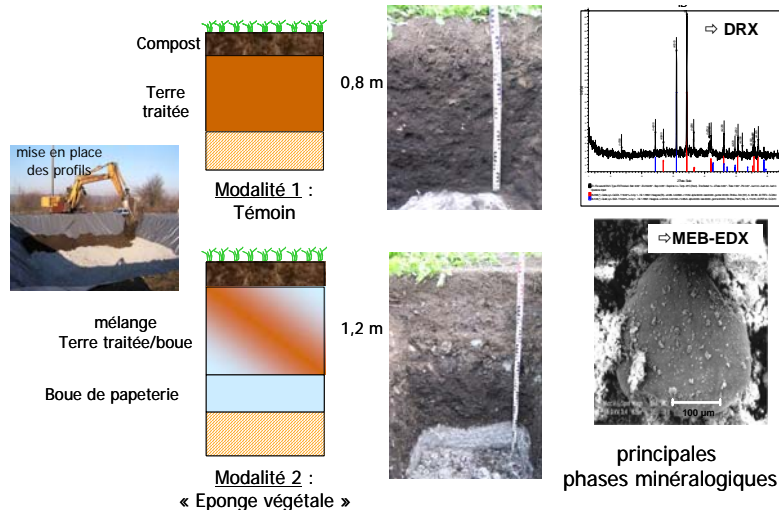


Figure 2. Construction de sols : étudier et modéliser les processus pédogénétiques et l'évolution de sols reconstitués (Technosols)

Pour les sols construits avec des composts de déchets verts, des terres de désorption thermique et des sous-produits papetiers, le processus pédogénétique dominant est la décarbonatation (Figure 3). Ceci montre une analogie avec des matériaux calcaires naturels. L'ensemble des résultats a permis d'établir les premiers stades de la pédogénèse des Technosols.

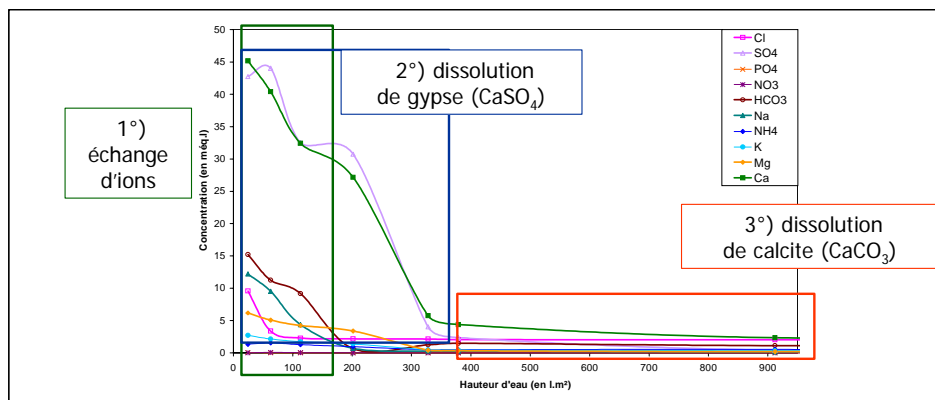


Figure 3. Courbes de percée des principaux anions et cations sous un profil de sol construit

3. Perspectives

Les perspectives des travaux sur la construction de sols sont d'obtenir des développements méthodologiques en génie pédologique. Les observations et caractérisations des profils de sols construits sur les dispositifs lysimétriques *in situ* permettront d'avoir un recul de trois ans sur l'évolution de terres traitées en mélange avec des déchets et sous-produits. Ces résultats vont contribuer à l'élaboration d'un modèle prédictif de la pédogénèse des Technosols. Ce modèle doit trouver des applications dans les choix à faire pour construire des sols fonctionnels et en particulier des supports de végétation pérennes.

4. Publications et valorisation

Séré, G., Ouvrard, S., Schwartz, C., Payet, C., Renat, J.C., Morel, J.L., 2005, Evolution d'un technosol issu d'un procédé de réhabilitation de friche industrielle – Impacts sur la dynamique des polluants et la qualité des eaux, Communication Orale, Séminaire RP2E

Séré, G., Ouvrard, S., Schwartz, C., Payet, C., Renat, J.C., Morel, J.L., 2005, Soil reconstitution on industrial wasteland using urban wastes and industrial by-products, Communication Orale, Actes du Congrès, Conférence WasteEng 05

Séré, G., Ouvrard, S., Schwartz, C., Renat, J.C., Morel, J.L., 2005, Procédé de valorisation de déchets urbains et industriels pour la réhabilitation de sites dégradés, Poster, Congrès SFGP

Séré, G., Ouvrard, S., Schwartz, C., Renat, J.C., Morel, J.L., 2005, Effectiveness and environmental impact of a soil reconstitution process on degraded site, Communication Orale, Conférence SUITMA, Le Caire, Egypte

Séré, G., Schwartz, C., Florentin, L., Renat, J.C., Morel, J.L., 2005, Description and evolution of technosols : example of reconstituted soils, Poster, Conférence SUITMA, Le Caire, Egypte

5. Thèses

Geoffroy SERE, « Reconstitution de sol sur friche industrielle à l'aide de déchets et produits dérivés », Encadrement : C. Schwartz (LSE), S. Ouvrard (LSE), J.L. Morel (LSE), J.C. Renat (TVD) (bourse CIFRE). Soutenance prévue : fin 2006. (collaboration : Bail Industrie, EPFL ; financement : ADEME, ANRT, Conseil Régional de Lorraine, papetier)

BILAN Publications 2005

Le bilan pour 2005 fait apparaître 11 publications dans des revues internationales parues, 7 soumises et 6 autres types de publications, 2 conférences invitées, 9 communications orales et 13 affiches dans des congrès et réunions scientifiques. Actuellement 11 thèses et 1 master sont préparés dans le cadre du GISFI.

Publications dans des revues internationales (11) :

- CORGIE S C, BEGUIRISTAIN T, LEYVAL C. Differential composition of bacterial communities as influenced by phenanthrene and dibenzo[a,h]anthracene in the rhizosphere of ryegrass (*Lolium perenne* L.). *Biodegradation*, acceptée
- CORGIE S, BEGUIRISTAIN T, LEYVAL C, Profiling 16S bacterial DNA and RNA: difference between community structure and transcriptional activity in phenanthrene polluted sand in the vicinity of plant roots. *Soil Biol Biochem* accepté en novembre 2005.
- DI MARZIO W, SAENZ ME, LEMIERE S, VASSEUR P, 2005. Improved single cell gel electrophoresis assay for the earthworm *Eisenia foetida*. *Environ. Mol. Mutagen.*, sous presse.
- GÉNIN J.-M. R., R. AÏSSA, A GÉHIN, M. ABDELMOULA, O. BENALI, V. ERNSTSEN, G. ONANGUEMA, C. UPADHYAY, C. RUBY Fougèrite and Fe^{II-III} hydroxycarbonate green rust ;ordering, deprotonation and/or cation substitution ;structure of hydrotalcite-like compounds and mythic ferrosic hydroxide Fe(OH)_(2+x) *Solid State Sciences* (2005) 545-572.
- ILINA T., PANFILOV M., BUÈS M.A. - A pseudo two-phase model of colloid transport in porous media. *Poromechanics III*, Eds, Y.N. Abousleiman et al., 431-434, A.A. Balkema, ISBN 04 1538 041 3, (2005).
- JONER EJ, LEYVAL C AND COLPAERT J, Ectomycorrhizas impede phytoremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) both within and beyond the rhizosphere. *Environmental Pollution*, acceptée
- KHALIL HANNA, SERGE CHIRON AND MEHMET A. OTURAN, 2005. Coupling enhanced water solubilization with cyclodextrin to indirect electrochemical treatment for pentachlorophenol contaminated soil remediation, *Water Research*, 39, 2763-2773.
- MINOUFLET M., AYRAULT S., BADOT P.M., COTELLE S., FERARD J.F., 2005, Assessment of the genotoxicity of 137Cs radiation using *Vicia*-micronucleus, *Tradescantia*-micronucleus and *Tradescantia*-stamen-hair mutation bioassays. *J. Environ. Rad.*, 81, 143-153.
- OLTEAN C., FELDER Ch., PANFILOV M., BUÈS M.A. - Transport with a Very Low Density Contrast in Hele-Shaw Cell and Porous Medium: Evolution of the Mixing Zone, *Transport in Porous Media*, 55, 339-360, 2004.
- OUVREARD S., LAPOLE D., MOREL J.L., Root exudates impact on phenanthrene availability. *Water, Air and Soil Pollution – Focus*, sous presse, 2005.
- VIGLIANTI CHRISTOPHE, KHALIL HANNA, CHRISTINE DE BRAUER AND PATRICK GERMAIN, 2005. Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from aged-contaminated soil using complexing agents: Experimental study. *Environmental Pollution*, in Press.

Publications Soumises (7) :

- BENHABIB K., FAURE P., SIMONNOT M.O., SARDIN M. Characterization of the organic matter of two PAH contaminated materials and of the organic compounds transferred into water, soumis à *Organic Geochemistry*. BENHABIB K., SIMONNOT M.O., SARDIN M. PAHs and organic matter partitioning and mass transfer from coal tar particles to water, soumis à ES&T
- BENHABIB, K.; FAURE, P.; SIMONNOT, M.O.; SARDIN, M. Characterization of the organic matter of two PAH contaminated materials and of the organic compounds transferred into water. *Organic Geochemistry* 2005 soumis.
- LEGLIZE P, SAADA A, BERTHELIN J, LEYVAL C, Evaluation of material for the sorption and biodegradation of phenanthrene. *Water Research*, soumis.
- LUCAS Y., PANFILOV M., BUÈS M.A. - High rate flow through porous media: role of flow non-periodicity. (Soumis à *European Journal of Mechanics / Fluids*).
- LUCAS Y., PANFILOV M., BUÈS M.A. - Prolongation of two phases in the fluid displacement model through a capillary. (Soumis à *C. R. Mécanique*).

- PAGNOUT C., FRACHE G., POUPIN P., MAUNIT B., MULLER J.-F., FERARD J.-F. Isolation and characterization of a gene cluster involved in PAHs degradation in *Mycobacterium* sp. strain SNP11: expression in *Mycobacterium smegmatis*. Soumise pour publication.
- PAGNOUT C., RAST C., VEBER A.-M., POUPIN P., FÉRARD J.-F. Ecotoxicological assessment of PAHs and their dead-end metabolites after degradation by *Mycobacterium* sp. strain SNP11. Soumise pour publication.

Autres publications (6):

- BENHABIB K., SIMONNOT M.O., FAURE P., APPERT-COLLIN J.C., SARDIN M. (2005) Transfert en phase aqueuse de HAP issus de particules de goudron de houille prélevées dans un sol de friche industrielle. Acte du « 10ème congrès de la société française de génie des procédés », Toulouse, 20-22 septembre 2005
- DOUCET F., Diffusion de la matière organique dans des grains de goudrons de houille et transport à l'échelle de la colonne : expérimentation et simulation. Rapport de Projet de Fin d'Etudes, ENSIC, juin 2005.
- FAURE P., MANSUY-HUAULT L. & SU X. (2005) Caractérisation moléculaire de la matière organique issue de sols d'une ancienne cokerie (Homécourt, Meurthe et Moselle, France). Corrélation avec les sources potentielles. Acte du congrès « Pollution des sols par des substances organiques d'origine industrielle » Nancy, 6-7 Mai 2004.
- GIROT L., Transport de polluants dans des sols d'anciennes cokeries contaminés par des métaux et des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques. Rapport de Projet de Fin d'Etudes, ENSIC, juin 2005.
- ILINA T., PANFILOV M., PANFILOVA I., BUÈS M.A. - A pseudo two-phase model of colloid transport in porous media. 17^{ième} Congrès Français de Mécanique, CeDeRom n°1033, 29 août-2 septembre 2005, UTTroyes.
- MAINHAGU J., OLTEAN C., GOLFIER F., BUÈS M.A. - Écoulement gravitaire en milieux poreux : étude expérimentale. Actes des 7^{ième} Journées d'Étude sur les Milieux Poreux, 26-27 octobre 2005, Bordeaux.

Conférences invitées (2) :

- LEYVAL CORINNE 2005 Bioremédiation des sols et phytoremédiation des sols . Quelles alternatives ?, INTERSOIL 2005, Cité des Sciences, Paris, 19-21 mai 2005
- LEYVAL CORINNE, STÉPHANE CORGIÉ, THIERRY BEGUIRISTAIN, ERIK JONER, 2005 Biodegradation of PAH and microbial diversity and community structures in the rhizosphere and mycorrhizosphere 5th Joint Meeting of COST 631 (Understanding and Modelling Plant-Soil-Interactions in the Rhizosphere Environment) Management Committee and Working Groups "Rhizosphere management in soils contaminated with organic and inorganic pollutants", Cracovie, Pologne, 13-15 mai 2005

Communications orales (9) :

- BENHABIB K., SIMONNOT M.O., FAURE P., APPERT-COLLIN J.C., SARDIN M., Transfert en phase aqueuse de HAP issus de particules de goudron de houille prélevées dans un sol de friche industrielle. **Congrès SFGP**, Toulouse, 20-22 septembre 2005 (Communication orale). Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 92 – 2005 ISBN 2-910239-66-7, Ed. SFGP, Paris, France
- CORGIÉ S., BEGUIRISTAIN T, JONER E, LEYVAL C, Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the rhizosphere and mycorrhizosphere **ConSOIL2005**, Bordeaux 3-7 octobre 2005
- CORGIE STEPHANE, THIERRY BEGUIRISTAIN, FRANÇOISE FONS, CORINNE LEYVAL, Evolution de la diversité bactérienne en fonction de la distance aux racines et de la présence d'un polluant organique (HAP) **2ème Congrès d'Ecologie Microbienne** 9-12 mai 2005 Obernai
- CORGIÉ STÉPHANE, THIERRY BEGUIRISTAIN, JONER ERIK, CORINNE LEYVAL Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and microbial community structure in the rhizosphere of mycorrhizal plants **COST Action 838. managing Arbuscular Mycorrhizal Fungi for Improving Soil Quality and Plant Health** in Agriculture, Final Meeting on Achievements and Future Landscape for Arbuscular Mycorrhiza Research, Dijon France, 2-4 Juin 2005
- LEGLIZE Pierre (1), Alain SAADA (2), Jacques BERTHELIN (1) ,Corinne LEYVAL (1) Impact du

charbon actif sur la biodégradation bactérienne du phénanthrène en vue de l'élaboration de barrières actives. (1) LIMOS UMR 7137 CNRS - UHP Nancy 1, Faculté des Sciences, BP 239, Vandoeuvre les Nancy –Cedex (2)BRGM, BP 6009, 45060 ORLEANS -Cedex 2. **Séminaires de l'Ecole Doctorale RP2E**; 13/01/2005

NORINI Marie-Paule, Thierry BEGUIRISTAIN, Corinne LEYVAL Devenir des HAP et des communautés microbiennes dans la rhizosphère de la luzerne avant et après traitement **2ème Congrès d'Ecologie Microbienne CEM**, 9-12 mai 2005 Obernai

SERE, G., OUVRARD, S., SCHWARTZ, C., PAYET, C., RENAT, J.C., MOREL, J.L., 2005, Evolution d'un technosol issu d'un procédé de réhabilitation de friche industrielle – Impacts sur la dynamique des polluants et la qualité des eaux, Communication Orale, **Séminaire RP2E**

SERE, G., OUVRARD, S., SCHWARTZ, C., PAYET, C., RENAT, J.C., MOREL, J.L., 2005, Soil reconstitution on industrial wasteland using urban wastes and industrial by-products, Communication Orale, Actes du Congrès, **Conférence WasteEng 05**

SERE, G., OUVRARD, S., SCHWARTZ, C., RENAT, J.C., MOREL, J.L., 2005, Effectiveness and environmental impact of a soil reconstitution process on degraded site, Communication Orale, Conférence **SUITMA**, Le Caire, Egypte

Affiches (13) :

BENHABIB K., SIMONNOT M.O., APPERT-COLLIN J.C., SARDIN M., Pertinence du traçage réactif pour la mesure de paramètres globaux dans des échantillons de sols de friche industrielle. **Congrès SFGP, Toulouse, 20-22 septembre 2005.** (Poster)

DE SOUZA e SILVA P.T., SIMONNOT M.O., PONS M.N., DA SILVA V.L., MOTTA M., SARDIN M. Degradation of phenanthrene in a French soil utilizing Fenton and Photo-Fenton processes. **The 2nd European Conference on oxidation and reduction technologies for ex-situ and in-situ treatment of water air and soil (ECOR-2).** Göttingen (Germany), July, 12-15 2005 (Poster)

DE SOUZA e SILVA P.T., SIMONNOT M.O., PONS M.N., DA SILVA V.L., MOTTA M., SARDIN M., Remediation of a phenanthrene-contaminated soil using Fenton and Photo-Fenton reagents. **SUITMA, Cairo Egypt, 17-25 November 2005** (Poster)

GUJISAITE V., SIMONNOT M.O., MOREL J.L., OUVRARD S., GAUDET J.P., Study of reactive solute transport and PAH migration in unsaturated soils. **Consoil, Bordeaux (France)3-7 October 2005** (Poster)

GUJISAITE V., SIMONNOT M.O., OUVRARD S., MOREL J.L., Mise au point d'un montage expérimental pour étudier le transport des HAP dans les sols insaturés. **Séminaire de l'Ecole Doctorale RP2E, Nancy, janvier 2005.** (Poster)

GUJISAITE V., SIMONNOT M.O., OUVRARD S., MOREL J.L., Mise au point d'une méthode pour étudier la migration des HAP dans la zone insaturée des sols. **Congrès SFGP, Toulouse, 20-22 septembre 2005.** (Poster)

LEGLIZE P., SAADA A., BERTHELIN J., LEYVAL C. Adsorption and biodegradation of phenanthrene in activated carbon permeable barrier, a column study **International Biodeterioration and Bioremediation Symposium IBBS 2005** Barcelone

NORINI MARIE-PAULE, THIERRY BEGUIRISTAIN AND CORINNE LEYVAL, Survival and growth of alfalfa (*Medicago sativa* L.) inoculated with an AM fungus (*Glomus intraradices*) in contaminated soils treated with two different remediation technologies (biopile and thermal desorption). **ConSOIL2005** Bordeaux 3-7 octobre 2005.

PAGNOUT C., POUPIN P., FERARD J.-F Isolement d'un groupe de gènes responsable de la dégradation des HAP chez *Mycobacterium gilvum* SNP11 : expression dans *Mycobacterium smegmatis* mc²155. **2^{ième} Congrès d'Ecologie Microbienne.** Obernai 9-12 Mai 2005.

ROKBANI A, BAUDA P, BILLARD P. Analyse de la diversité des transporteurs d'arsenic chez des bactéries du sol. **2^{ième} Congrès d'Ecologie Microbienne.** Obernai 9-12 Mai 2005.

SERE, G., OUVRARD, S., SCHWARTZ, C., RENAT, J.C., MOREL, J.L., 2005, Procédé de valorisation de déchets urbains et industriels pour la réhabilitation de sites dégradés, Poster, Congrès **SFGP**

SERE, G., SCHWARTZ, C., FLORENTIN, L., RENAT, J.C., MOREL, J.L., 2005, Description and evolution of technosols : example of reconstituted soils, Poster, Conférence **SUITMA**, Le Caire, Egypte

SOLFATO P, BAUDA P, BILLARD P . Analyse de la diversité des systèmes de résistance aux métaux et métalloïdes par approche métagénomique. 2^{ème} Congrès d'Ecologie Microbienne. Obernai 9-12 Mai 2005.

Thèses (11)

BENHABIB K. Transport dans les sols de cokerie de HAP issus de particules de goudron de houille. Doctorat INPL, 25 mars 2005.

DE SOUZA e SILVA Paula Tereza. Dépollution de sols par procédés d'oxydation avancés. Thèse en co-tutelle entre l'INPL (Dir. M.SARDIN) et l'Université du Pernambucco (Brésil) (Dir . DA SILVA V.L.)

GUJISAITÉ Valérie, «Modélisation de la disponibilité des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans les sols de friches industrielles soumis à l'atténuation naturelle», Encadrement : M.O. Simonnot, J.L. Morel, S. Ouvrard (BDI CNRS – Région Lorraine). Soutenance prévue : fin 2006.

ILINA T. - Modélisation de la diffusion non classique dans les sédiments argileux hétérogènes. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (en cours).

LUCAS Y. - Comportement macroscopique des écoulements à interface dynamique. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (2005).

MAINHAGU J. - Instabilités des écoulements mono- et diphasiques dans une cellule Hele-Shaw. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (en cours).

MONSERIE Marie-France, « Processus d'agrégation dans les sols anthropisés pollués végétalisés ; conséquences sur la disponibilité des polluants », Encadrement : J.L. Morel, F. Watteau (bourse MENRT). Soutenance prévue : fin 2007

NORINI Marie-Paule - Devenir des polluants minéraux et organiques dans la rhizosphère et la mycorrhizosphère- rôle des champignons mycorrhiziens et dynamique microbienne (en cours).

PAGNOUT C. Biodégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques par *Mycobacterium* sp. SNP11. Soutenance prévue le 01/12/05. co-Dir P POUPIN, J.F. FERARD

SERE Geoffroy., « Reconstitution de sol sur friche industrielle à l'aide de déchets et produits dérivés », Encadrement : C. Schwartz (LSE), S. Ouvrard (LSE), J.L. Morel (LSE), J.C. Renat (TVD) (bourse CIFRE). Soutenance prévue : fin 2006.

VESSIGAUD Sandrine, « Mécanismes de rétention / re-mobilisation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) à partir de matrices issues de sites industriels ». Encadrement : L. Belkessam (CNRSSP), C. Perrin-Ganier et M. Schiavon (LSE/ENSAIA), C. Rollin et S. Denys (INERIS). Ce travail s'inscrit dans le projet GESSICA, résultat d'une collaboration entre le CNRSSP et l'ISSeP. Ce projet est soutenu financièrement par le Fonds Européen de Développement Régional (FEDER) dans le cadre du programme Interreg III, la DIREN Nord Pas-de-Calais, la Région Wallonne et le Fonds d'Industrialisation des Bassins Miniers (FIBM). Soutenance prévue : fin 2006.

Master

ORGOGOZO L. - Modélisation de soluté biologiquement actif au sein d'un milieu poreux incluant une phase biofilm. Master HGM2 - INPL (en cours).