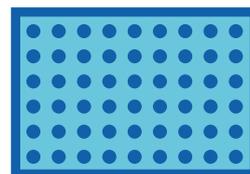
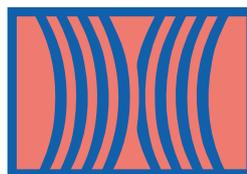
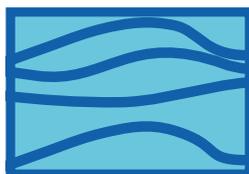


COMMUNICATIONS ORALES

5^e RENCONTRES NATIONALES

de la Recherche sur
les sites et sols pollués

04 et 05 février 2025 - Paris



Recueil des résumés

En partenariat avec :



Ce document est édité par l'ADEME

ADEME

20, avenue du Grésillé
BP 90406 | 49004 Angers Cedex 01

Coordination technique : Yves Duclos, Maëva Stranart et Barbara Segré

Création graphique : Caracter

Dépôt légal : ©ADEME Éditions, octobre 2025 - Cet ouvrage est disponible en ligne <https://librairie.ademe.fr/>

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite selon le Code de la propriété intellectuelle (art. L 122-4) et constitue une contrefaçon réprimée par le Code pénal. Seules sont autorisées (art. 122-5) les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé de copiste et non destinées à une utilisation collective, ainsi que les analyses et courtes citations justifiées par le caractère critique, pédagogique ou d'information de l'œuvre à laquelle elles sont incorporées, sous réserve, toutefois, du respect des dispositions des articles L 122-10 à L 122-12 du même Code, relatives à la reproduction par reprographie.

Sommaire

1A	Nouvelles approches et outils de caractérisation in situ	p. 04
1B	Outils de traitement et de cartographie des données	p. 32
2A	Transferts gaz du sol/air intérieur et mesures constructives	p. 64
2B	Transfert des pollutions dans les sols	p. 88
3A	Approches intégrées de l'évaluation des risques environnementaux	p. 107
3B	Nouvelles approches méthodologiques pour l'évaluation de la toxicité et ecotoxicité des polluants	p. 124
3C	Outils d'évaluation de l'exposition et des impacts sur le vivant	p. 147
4A	Repousser les limites des traitements biologiques	p. 174
4B	Injection de fluides pour la mobilisation des phases pures	p. 198
4C	Applications innovantes de traitements des pollutions organiques	p. 219
4D	Nouvelles approches pour la gestion des sites pollués par des PFAS	p. 235
5A	Compatibilité des indicateurs environnementaux dans la gestion des sites pollués	p. 263
5B	Nouvelles opportunités pour de nouveaux usages des fonciers délaissés	p. 285
6A	Enjeux environnementaux et sanitaires de la requalification des friches à risque de pollution	p. 312
6B	Démarches participatives des citoyens et des acteurs impliqués dans la gestion des sites pollués	p. 329

Atelier 1A

Nouvelles approches et outils de caractérisation in situ

Imagerie des flottants dans un sol alluvionnaire anthropisé 5

Comparaison entre approches traditionnelles et diagraphies utilisées pour les hydrocarbures et la lithologie

Analyse combinée chimique et minéralogique XRF-XRD sur site : application sur la mine d'Abbaretz (As) 13

Phytoscreening et appareils de mesure terrain 20

Phytoscreening appliqué aux hydrocarbures, COV et métaux, et couplage aux instruments de terrain

Développement de la dendrochimie appliquée aux sites pollués 27

Approche multi techniques pour l'analyse des traceurs et co-traceurs des polluants cerne par cerne

Imagerie des flottants dans un sol alluvionnaire anthropisé

Comparaison entre approches traditionnelles et diagraphies utilisées pour les hydrocarbures et la lithologie

Antonin VAN EXEM*¹, Audrey CHEREAU¹, François-Joseph ROUDAUT¹, Mohamad DHAINI ¹, Véronique LANGARD², Deborah JOHNSTON², Eric DONDAINE³, Philippe KASSEM³.

¹ Tellux, 11 rue du Moulin à Poudre - 76150 Maromme, France

² TotalEnergies, 2 place Jean Millier, 92400 COURBEVOIE, France

³ TotalEnergies, Tour Michelet, 24 cours Michelet, 92069 PARIS La Défense 10, France

* Contact : Antonin VAN EXEM antonin.vanexem@tellux.fr

Résumé

La caractérisation de la pollution des sols est une tâche complexe et coûteuse car elle dépend de plusieurs facteurs : l'hétérogénéité du sol, le type d'analyses des paramètres du sol, la résolution, la vitesse d'acquisition et, bien sûr, la représentativité des résultats acquis. Tout l'enjeu avant le lancement des travaux est d'optimiser l'ensemble de ces facteurs. Sur un chantier stratégique au cœur d'une grande Métropole française, TotalEnergies a opté pour un déploiement simultané de méthodes conventionnelles et plus innovantes aussi afin de comparer ce que chacune apporte, les éventuelles différences, leurs avantages et inconvénients tout en cherchant à obtenir la répartition précise de la pollution dans le compartiment sol. Il s'agit de méthodes visant (i) à réduire les délais d'analyse et à obtenir des informations terrain pour piloter les investigations, (ii) à améliorer la connaissance sur la composition du sol et (iii) à améliorer la résolution des données. A l'issue de cette étude, les informations produites par les différentes techniques sont comparées dans une approche multi proxy (flottant, lithologie) et quantitative. Les résultats obtenus avec l'imagerie hyperspectrale, en regard des autres méthodes, ouvrent les perspectives d'une optimisation des diagnostics sur les sols hétérogènes par (i) une détection sur site des zones impactées, (ii) une amélioration de la représentativité des concentrations en contaminants, (iii) une corrélation spatiale sous forme d'images des marqueurs de la lithologie et des concentrations et (iv) une réduction des incertitudes verticales pour produire des informations robustes en vue de la gestion de site impacté.

Introduction

Le site d'étude est un ancien site de stockage de carburants sur les rives d'un cours d'eau en France. Le sol alluvionnaire du site est sablo-argileux et très hétérogène. Les remblais sont identifiés de 0,5 à 2 m d'épaisseur sur la majorité du site. Les teneurs en HCTs sont analysées sur douze forages d'une profondeur moyenne de 6 mètres à l'aide de quatre techniques différentes lors de 3 semaines d'acquisition :

1. investigations sur le terrain (signes organoleptiques et détecteur à photo-ionisation - PID),
2. analyse des hydrocarbures en laboratoire,
3. analyse directe par fluorescence induite par laser (LIF),
4. imagerie infrarouge hyperspectrale.

Après une présentation succincte des technologies mises en œuvre et du mode opératoire de la solution Tellux, les résultats sont présentés afin de conclure et proposer des perspectives pour l'utilisation de l'imagerie hyperspectrale.

Matériel et méthodes

L'imagerie hyperspectrale, les diagraphies et les méthodes traditionnelles auxquelles elle est comparée

Qu'est-ce que l'imagerie Hyperspectrale appliquée à la caractérisation d'une pollution aux hydrocarbures ?

Sous une caméra hyperspectrale infrarouge (mesures dans le domaine 1000 à 2500 nm), chaque pixel de l'image comporte 288 bandes spectrales, la résolution spectrale est d'environ 5 nm. La taille des pixels correspond à la résolution spatiale de l'image, ces pixels mesurent environ 0.25 mm de côté. L'imagerie est réalisée sur un carottage sous gaine, celui-ci est ouvert en deux dans la longueur pour mesurer une tranche de sol non remanié au centre du sondage.

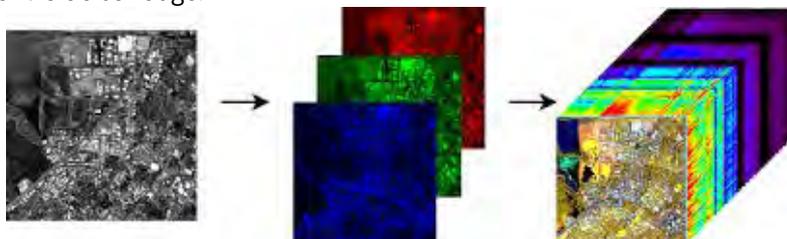


Figure 1 : Image noir et blanc, image couleur « RGB », image hyperspectrale

Le traitement des données est réalisé par une méthode d'apprentissage statistique (intelligence artificielle) afin d'identifier les variations des différents paramètres qui caractérisent les sols. Pour ce cas d'étude, les 2 paramètres mesurés et comparés à d'autres méthodes sont :

- le log lithologique par IA avec l'identification de 3 faciès,
- les concentrations en mg/kg d'hydrocarbures totaux (HCT) grâce à la calibration de l'imagerie hyperspectrale.

Le log lithologique par IA est obtenu par une méthode de traitement de données non supervisée (sans échantillon d'étalonnage, Dhaini et al., 2023¹). Ce traitement de données est utilisé pour entraîner un réseau de neurones à reconnaître les principaux composants de la lithologie afin d'identifier automatiquement des faciès. Pour les concentrations en HCT, les zones des données hyperspectrales où sont réalisées des

¹ M. Dhaini (2023), *End-to-End Convolutional Autoencoder for Nonlinear Hyperspectral Unmixing*

prélèvements d'échantillon pour analyses COFRAC sont exploités à l'aide d'une méthode d'apprentissage supervisée (M. Dhaini et al., 2024²) afin de produire les images calibrées des concentrations en HCT.

Le banc d'analyse par imagerie hyperspectrale de Tellux est proposé sous forme d'une solution appelée Hyperscan™. Le mode opératoire de la solution Hyperscan™ est le suivant :

- Ouvrir les carottages en deux
- Faire une image hyperspectrale
- Traiter les données en première approche pour détecter les polluants organiques en temps réel (semi-quantitatif)
- Définir la stratégie d'échantillonnage
- Envoyer les échantillons en laboratoire d'analyses
- Caractériser la lithologie à partir de l'imagerie
- Réceptionner les résultats du laboratoire et entraîner un modèle IA
- Produire des résultats quantitatifs HCT

Les méthodes auxquelles sont comparés les résultats de l'Hyperscan™ sont :

- **Pour la lithologie :**
 - Le log géologique de terrain ("litho") correspondant aux lithologies (ou faciès) selon des figurés définis par les géologues,
 - et deux enregistrements des paramètres physiques du sol, les diagraphies :
 - le *Cone Penetrating Tool* (CPT) qui mesure la pression de pénétration dans le sol en kPa,
 - l'*Hydraulic Profiling Tool* (HPT) qui mesure la pression d'injection d'eau dans le sol (ml/min) pour calculer la perméabilité
- **Pour les hydrocarbures :**
 - les investigations de terrain (signes organoleptiques et PID),
 - la diagraphie *Laser induced fluorescence* (LIF) qui consiste à réceptionner le signal de lumière émis dans le sol par une fibre optique montée sur une perche métallique. Le résultat est exprimé en % converti en teneur en hydrocarbures,
 - les analyses HCT en laboratoire (GC-MS de laboratoire COFRAC) avec des prélèvements intentionnellement effectués en continu sur les carottages (donc plus que préconisé par la norme SSP), exprimés en mg/kg HCT C10-C40.



Une répartition des différentes méthodes utilisées sur ce site est représentée Figure 2 : on dispose d'analyses en laboratoire pour tous les sondages, des carottages avec imagerie hyperspectrale (12), des diagraphies HPT/CPT (3) et des diagraphies LIF (9).

Figure 2 : Site d'étude avec répartition des sondages pour lesquels une comparaison entre méthodes a été effectuée

Trois sociétés différentes sont intervenues pour mettre en œuvre ces méthodes, le bureau d'étude en charge du diagnostic (description géologique et analyse laboratoire), une entreprise de géotechnique pour les méthodes *direct push* (LIF, HPT, CPT) et Tellux pour l'imagerie hyperspectrale. Toutefois, la solution Hyperscan™ est proposée à la location et ne nécessite pas la présence d'une équipe Tellux sur site.

² M.Dhaini et al. (2024), Contrastive learning for regression on hyperspectral data

Résultats et discussion

Comparaison des résultats de lithologie des sols

La comparaison des méthodes pour l'analyse lithologique est représentée sur les 3 sondages où les données CPT/HPT ont été mesurées Figure 3.

- Le log « litho » correspond aux relevés géologiques réalisés par le bureau d'étude sur le terrain
- L'image en « fausse couleur » est une photographie (infrarouge) produite par l'imagerie
- Le log « log IA » présente la caractérisation de la lithologie à partir de l'imagerie
- La profil « HPT » présente les données de perméabilité apparente obtenue par un méthode direct push

Le log litho distingue 4 faciès : Remblais, Sable, Argile/Sable et Argile. Le log IA identifie 3 faciès principaux (argile, sable et indéterminé (remblais/sable)). Le profils HPT souligne la présence d'argiles mais ne distingue pas les sables ou les remblais.

La comparaison des résultats montre une bonne correspondance pour les deux premiers sondages mais une différence importante sur le troisième sondage où le log « litho » ne correspond pas à l'imagerie et aux données HPT/CPT. Les profils HPT (Hydraulique) et CPT (pression) montrent une baisse de perméabilité et une résistance accrue du sol en phase avec le faciès d'argile détecté par le log IA et décrit par le géologue sur le terrain sur les sondages S1 et S2. L'imagerie et les données HPT et CPT concordent sur la présence d'argiles dans les 3 sondages.

L'analyse de la lithologie par imagerie permet donc de distinguer d'avantage de lithologies que les mesures HPT et CPT et prévient les erreurs de description géologique réalisée sur le terrain.

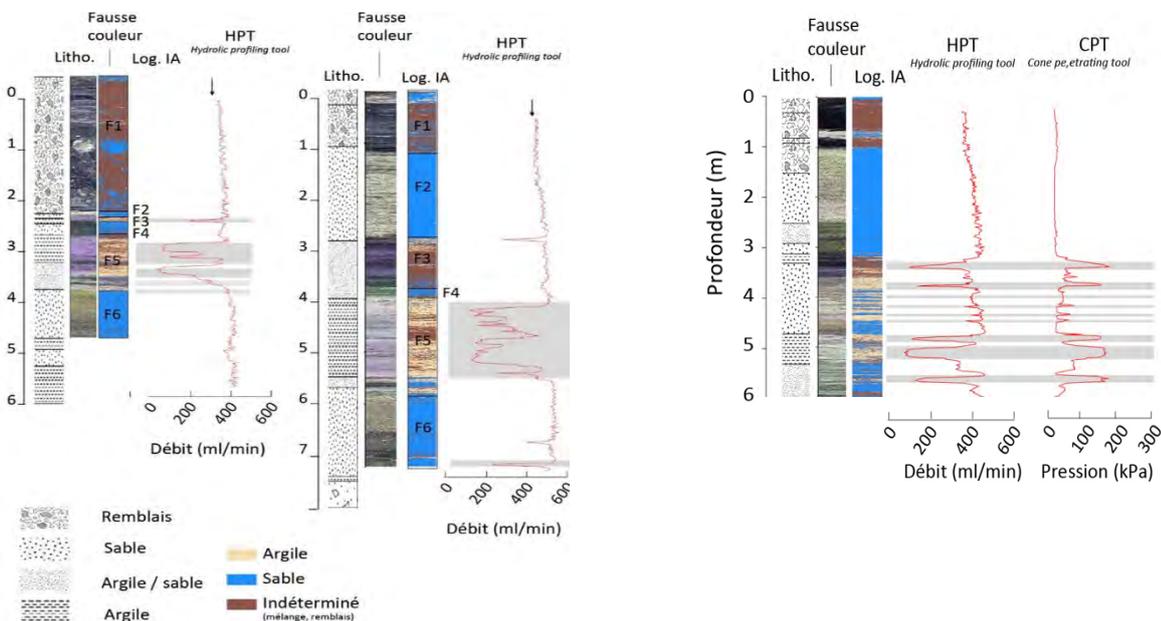


Figure 3 : Comparaison des techniques utilisées pour la lithologie sur les sondages S1, S2 et S3. Description terrain par le bureau d'étude (4 lithologies), image fausse couleur, log. IA (3 lithologies) et log HPT (ml/min à convertir en perméabilité)

Comparaison des résultats de quantification des HCTs

Les résultats HCT par imagerie sont obtenus en 2 temps : un premier résultat semi-quantitatif est obtenu sur chantier. Le second résultat est une image HCT quantitative en mg/kg. Celle-ci est produite par étalonnage de l'image sur des zones prélevées pour réaliser des analyses COFRAC. La Figure 4 montre (i) les concentrations

moyennes des images HCT quantitatives pour les échantillons prélevés et utilisés pour la calibration (n=39) et (ii) les échantillons prélevés et analysés par le bureau d'étude (n=68). Les échantillons de Tellux représentent un prélèvement d'une longueur de 10 à 30 cm de carottage alors que les prélèvements du bureau d'étude représentent 70 cm à 1 m. Malgré la faible représentativité des mesures en laboratoire sur des intervalles aussi épais et hétérogènes, la correspondance avec la moyenne des valeurs HCT par imagerie est bonne. On illustre figure 6 cette problématique d'échelle sur 2 échantillons clés.

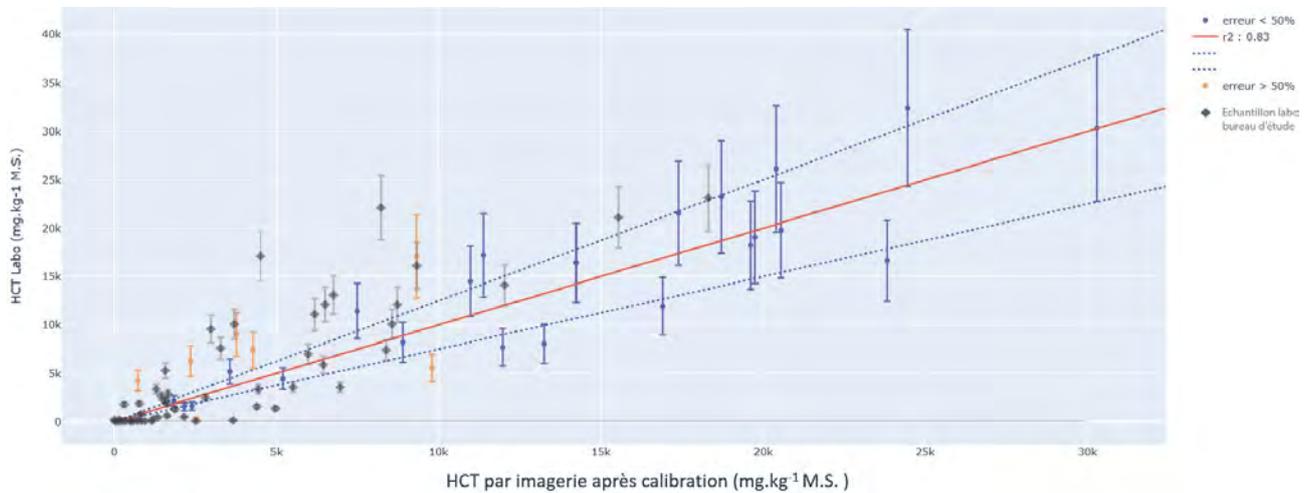


Figure 4 : Calibration des résultats prédits par l'imagerie hyperspectrale en regard des hydrocarbures totaux mesurés en laboratoire (en rouge). Echantillons satisfaisants en bleu, en orange échantillons avec une erreur >50%, et r² le coefficient de régression à partir de l'ensemble des échantillons utilisé pour la calibration. En gris les échantillons prélevés par le bureau d'étude ont été ajoutés.

On se focalise sur les résultats de 2 forages d'intérêt pour comparer les 3 techniques (Figure 5).

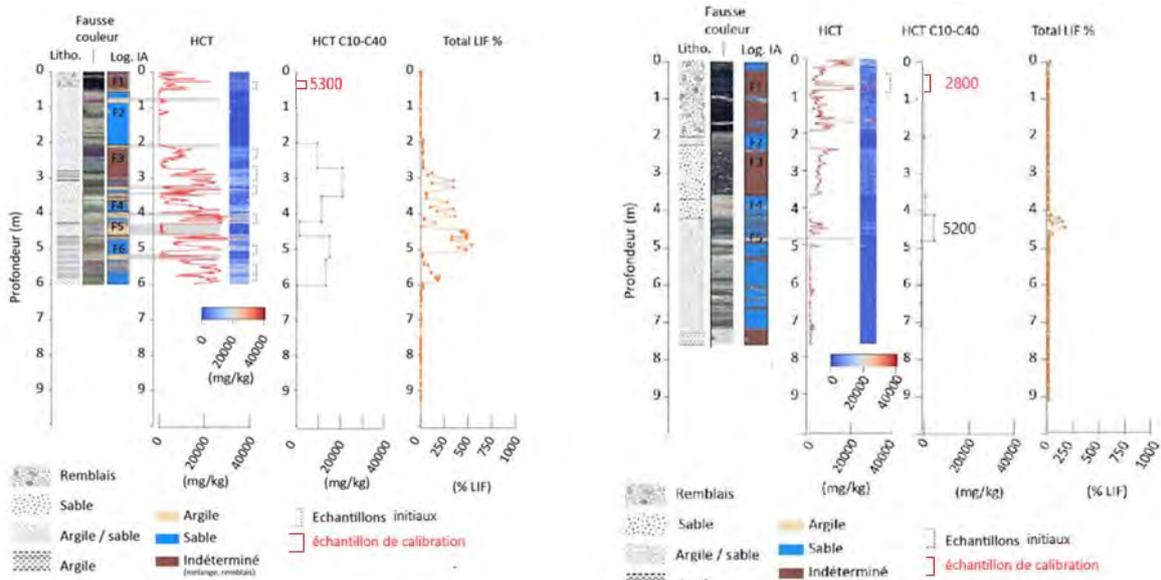


Figure 5 : Comparaison des techniques utilisées pour la quantification des composés dans les sols sur les sondages S6 et S7

Le sondage S6 est fortement impacté, le sondage S7 moins, La comparaison des 3 approches montre que :

- Les teneurs en HCT par imagerie et par analyse laboratoire présentent les mêmes concentrations (0 et 20 000 mg.kg⁻¹),
- Les analyses HCT par imagerie et LIF présentent les mêmes variations à haute-résolution,
- L'imagerie détecte des HCT dans les remblais, sur l'intervalle 0-1m/sol alors que le LIF ne les détecte pas, ces teneurs ont été confirmées par le laboratoire (5300 mg.kg⁻¹ et 2800 mg.kg⁻¹).

Tableau 1 : Comparaison des valeurs obtenues sur les intervalles 0-1 m/sol des sondages S6 et S7

	Détection HCT par imagerie terrain (semi-quantitatif)	LIF temps réel	Analyse labo terrain	Analyse labo ajoutée pour calibration de l'imagerie	HCT par IA après calibration
S6 intervalle 0-1m	1140 mg.kg ⁻¹	0	Pas prélevé	5300 mg.kg ⁻¹	4700 mg.kg ⁻¹
S7 intervalle 0-1m	1700 mg.kg ⁻¹	0	Pas prélevé	2800 mg.kg ⁻¹	8900 mg.kg ⁻¹

Les variations de concentration en HCT mesurés par l'imagerie calibrée sur les données COFRAC en comparaison des analyses laboratoires faites par le Bureau d'Etude sur des intervalles de 70cm à 1 m (figure 4) peuvent s'expliquer en partie par la différence de résolution entre les techniques. Sur la figure 6, les zones prélevées pour la calibration sont représentées en pointillés avec une correspondance de l'image HCT sur laquelle les valeurs ont été moyennées.

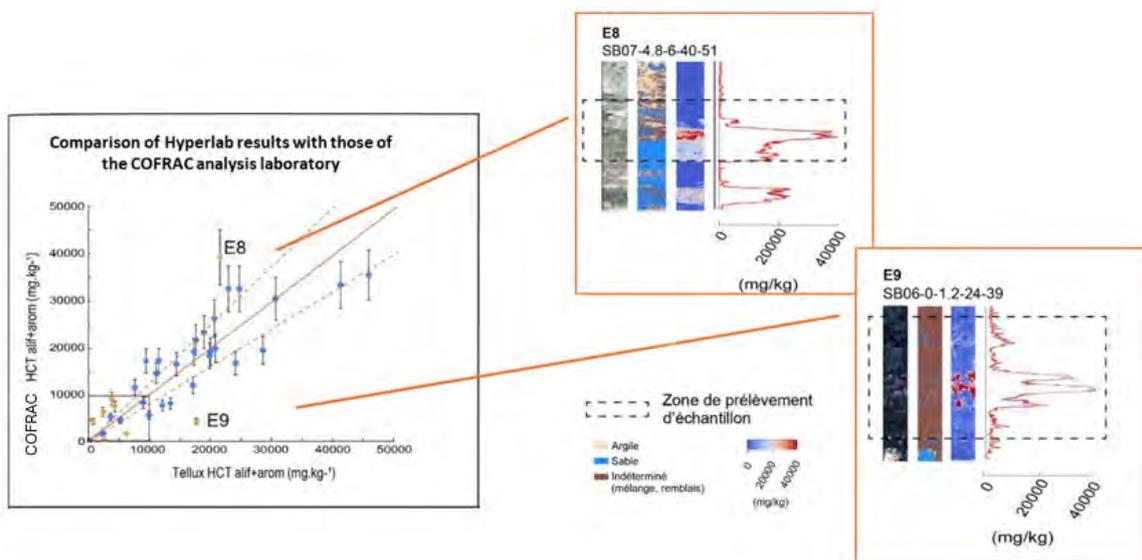


Figure 6 : Les images hyper-spectrales sont moyennées au niveau des zones de prélèvement d'échantillon pour être comparées aux résultats d'analyse COFRAC. L'hétérogénéité des prélèvements explique des écarts significatifs entre les deux techniques.

L'échantillon 8 présente une sous-estimation liée au prélèvement d'un échantillon (300g) sur deux zones, l'une contaminée et l'autre non (figure 6). La concentration de l'analyse COFRAC correspond à la zone contaminée (40 000 mg/kg) ce qui signifie que la prise d'essai (10g) a été réalisée dans la partie contaminée du prélèvement. L'échantillon 9, au contraire, montre une surestimation liée à un « effet pépite » dans le prélèvement de l'échantillon. Cette fois la prise d'essai n'a pas (ou peu) inclus ces pépites d'hydrocarbure ce qui créé l'écart entre le résultat laboratoire et les résultats obtenus par imagerie.

Combinaison des résultats de lithologie des sols et de quantification des HCTs par imagerie

L'imagerie hyperspectrale permet une étude multi-proxy sous forme d'images et offre une représentation précise des interactions polluants matrices. Sur la figure 7, les faciès argileux représentés en beige expliquent la distribution des hydrocarbures :

- Les marqueurs à haute résolution du log IA et les concentrations en HCT montrent qu'il n'y a pas d'hydrocarbures dans les faciès argileux,
- Les lentilles d'argiles sont des barrières de perméabilité qui conditionnent la répartition du flottant,
- la caractérisation des argiles à l'échelle du site permettra d'expliquer la répartition du flottant.

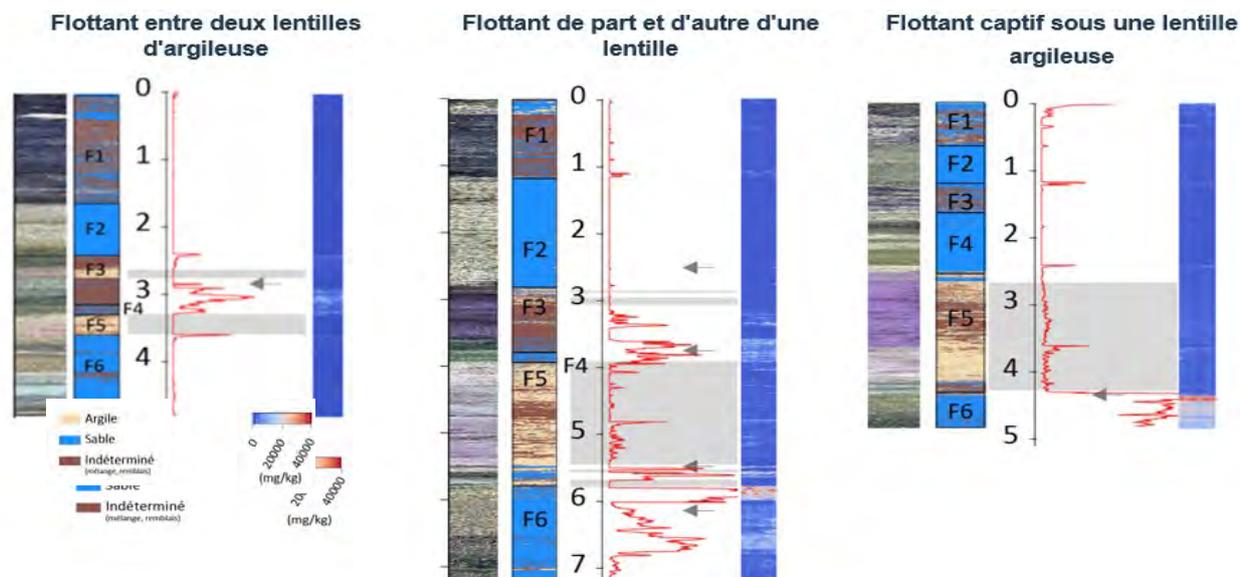


Figure 7 : Les 3 cas de figures d'interactions du flottant avec les lentilles d'argile sur ce projet : à gauche hydrocarbures sont captifs entre deux lentilles, au milieu hydrocarbures au-dessus et au-dessous de la lentille d'argile, à droite, hydrocarbures bloqués sous une lentille d'argile

Conclusions et perspectives

L'objectif de mettre en œuvre l'ensemble de ces techniques était de comparer la plus-value de chacune. On a établi que :

1. Les informations fournies par l'imagerie hyperspectrale sur site sont cohérentes avec les autres techniques, quantitativement avec les concentrations HCT en mg/kg et qualitativement avec les marqueurs à haute-résolution
2. L'apport de l'imagerie sur le terrain est de permettre une stratégie d'échantillonnage efficace, dans cette étude des prélèvements ont pu être réalisés dans les remblais et ont confirmé la présence d'hydrocarbures (jusqu'à >5000mg/kg)
3. La description lithologique obtenue par imagerie et intelligence artificielle est cohérente avec les informations des autres techniques de caractérisation du sol, elle permet d'affiner la description faite sur le terrain (passées argileuses dans ce cas de figure) et de s'affranchir des erreurs humaines dans la retranscription,
4. Les images HCT et les données COFRAC utilisées pour les calibrer donnent des corrélations statistiques élevés ($r^2=083$, $n=39$) avec des écarts résiduels en partie expliqués par la différence de résolution entre les pixels d'une image et la taille des prélèvements d'échantillon
5. L'approche multi-proxy sous forme d'image 2D des sondages permet d'interpréter la présence de flottants au regard des paramètres géologiques et les structures lithologiques renseignent sur la distribution du flottant à l'échelle du site.

Ce cas d'étude prouve que l'imagerie hyperspectrale est adaptée à la gestion durable des sols impactés et peut contribuer au réaménagement des zones impactées en améliorant leur caractérisation dans le cas de pollution par les hydrocarbures, ici dans les sols alluvionnaires. Tellux poursuit le déploiement de cette approche pour des acteurs du secteur de la dépollution avec plusieurs mises en œuvre possibles depuis la phase de diagnostic jusqu'à la phase travaux. Les perspectives de recherche portent sur le calcul des incertitudes sur les concentrations selon les lithologies et l'hétérogénéité.

Remerciements

Tellux tient à remercier TotalEnergies et RETIA pour la mise à disposition du matériel de cette étude et pour l'opportunité d'en partager les résultats. Nos remerciements vont également à l'ADEME qui finance ces premières années de développement des solutions de diagnostic environnemental combinant l'imagerie hyperspectrale à l'intelligence artificielle.

Analyse combinée chimique et minéralogique XRF-XRD sur site : application sur la mine d'Abbaretz (As)

Sylvain DELCHINI^{1*}, Emma JOSSE¹, Henry PILLIERE², Valérie GUERIN¹, Nicolas MAUBEC¹, Cédric DUEE¹, Aurélien BORDENAVE¹, Luca LUTTEROTTI³, Thomas RIEGLER⁴

¹ : Bureau de Recherches Géologiques et Minières, BRGM, 3 avenue Claude-Guillemin, 45060 Orléans,

² : TerrAnalytiX, 3 rue des Meuniers, 45150 Jargeau,

³ : Dipartimento di Ingegneria Industriale Università di Trento via Sommarive, 9, 38123 Trento (Italia),

⁴ : Eramet Ideas, 1 avenue Albert Einstein, 78190 Trappes, France

* contact : s.delchini@brgm.fr

Résumé

L'arsenic est un élément toxique courant dans les matières premières minérales. Il peut être mobilisé lors de la phase d'exploitation minière, les opérations métallurgiques, ou au cours de l'histoire après-mine au travers de l'évolution des résidus miniers laissés sur site exposés aux agents atmosphériques. La compréhension des phénomènes de mobilisation de l'arsenic est donc d'importance au vu des problèmes environnementaux et sanitaires. La stabilité/solubilité des déchets solides contenant de l'arsenic dépend ainsi de la cristallinité et de la nature des phases contenant de l'arsenic d'où l'importance de caractériser à la fois la chimie et la minéralogie des résidus miniers.

Pour répondre à ce besoin, le Benchtop Analyser, un instrument transportable permettant de réaliser des analyses combinées XRF-XRD a été déployé sur l'ancien site minier d'Abbaretz

L'acquisition rapide des données et leur traitement grâce au développement d'un logiciel (LUXREM) associé à une base de données cristallographique adaptée a permis de caractériser simultanément la chimie et la minéralogie des résidus en temps réel (< 30 min). Il est possible de les classer en 3 groupes en fonction notamment des teneurs en As et des phases minérales porteuses (kaolinite, Hydrous ferric oxyhydroxides (HFO) ou Hydroxide Ferric Arsenates (HFA)). Les résultats obtenus démontrent l'efficacité de cet équipement combiné par comparaison aux approches conventionnelles de caractérisations utilisées en laboratoire. Ils ouvrent de nouvelles perspectives pour des analyses rapides et précises, offrant des informations chimiques et cristallographiques dans divers domaines d'application pour évaluer les possibles mobilisation d'un élément tel que l'arsenic en fonction des conditions géochimiques propre au site investigué.

Introduction

Les sites miniers abandonnés contiennent de grandes quantités de déchets caractérisés par de fortes concentrations en métaux et métalloïdes tels que As, Cd, Pb, Cu, Sb, Ni, Cr et Zn contenus dans les résidus miniers et/ou les résidus de fonderies. La dispersion de ces polluants dans l'environnement sous forme de particules solides par l'érosion éolienne et hydrique entraîne une contamination des milieux. En raison des risques potentiels posés par la contamination des sols et des ressources en eau, et d'un besoin d'optimiser la gestion des sites miniers abandonnés, la caractérisation de la pollution inorganique directement sur site en temps réel est un enjeu important pour aider au diagnostic et ainsi améliorer les décisions en matière de surveillance environnementale et de travaux. L'évaluation des risques liés au métaux et métalloïdes dépend, au-delà de leurs concentrations dans les milieux, de leur mobilité qui est liée, entre autre à leur minéralogie.

Récemment, le développement d'instruments transportables sur site permettant d'effectuer simultanément une acquisition et une analyse combinées de données de diffraction des rayons-X (XRD) et de fluorescence des rayons-X (XRF), offrent de nouvelles perspectives analytiques rapides et précises pour obtenir des informations chimiques et minéralogiques (Bortolotti et al., 2017). Ces deux techniques analytiques sont complémentaires car l'une, la XRD, permet l'identification et la quantification des minéraux, tandis que l'autre, la XRF, permet d'identifier les éléments chimiques présents. L'association de ces données apporte des éléments d'informations sur la présence éventuelle de substitutions chimiques au sein des minéraux. Le couplage de ces deux méthodes en une seule étape d'acquisition constitue donc le chaînon manquant entre l'analyse élémentaire et les minéraux constitutifs. Un instrument d'analyse à rayons X innovant (appelé ci-après Benchtop Analyser) a été développé dans le cadre des projets SOLSA (H2020 SOLSA : G.A. No. 689868 & EIT SOLSA DEM'UP) permettant d'effectuer rapidement (< 30 min) une acquisition combinée XRF-XRD et de traiter les données à l'aide d'un logiciel unique (LUXREM, Herbelin et al., 2023). Le déploiement de cet instrument sur site a pour objectif d'identifier et quantifier les signatures chimique et minéralogique caractéristiques des sites d'étude ciblés en déterminant les éléments polluants et leurs phases porteuses sur une grande quantité d'échantillons (30 à 40 échantillons / jour).

Afin de tester et valider cette nouvelle approche d'analyses combinées XRF-XRD sur site en temps réel, le Benchtop Analyser a été déployé sur l'ancien site minier à étain (Sn) d'Abbaretz (44), caractérisé par des teneurs importantes en As dans les résidus miniers, et un drainage acide minier (DMA).

Matériels et méthodes

Contexte de l'ancien site minier d'Abbaretz

L'ancienne mine d'étain d'Abbaretz (Figure 1) appartient au permis d'exploration (PER) de Beaulieu qui couvre une superficie de 278 kilomètres carrés sur une région riche en étain, à 40 kilomètres au nord de Nantes.

La minéralisation d'étain à Abbaretz est très étroitement associée à la mise en place du leucogranite de Nozay de type-S daté de 315 Ma, qui intrude les métasédiments Ordovicien inférieur (480 Ma) à Silurien moyen (425 Ma) du synclinal de Nozay. Le leucogranite de Nozay présente une forme allongée de direction E-W, similaire à la direction principale de déformation des roches métasédimentaires en lien avec une mise en place synkinématique lors de l'orogène Varisque.

La minéralisation composée de cassitérite (oxyde d'étain) est disséminée dans des veines de quartz dans le granite de Nozay, ainsi qu'à leur périphérie où les veines de quartz forment un réseau anastomosé orientées est-ouest et plongeant de 30 à 45° vers le sud. Les veines de quartz à cassitérite présentent des halos d'altération et sont principalement associées à de la muscovite, de la tourmaline et de la kaolinite. En moindre proportion, de l'arsénopyrite, de la pyrite et plus rarement de la chalcopryrite ont été identifiés (Chauris, 1980).

Les premières traces d'exploitation de l'étain dans ce secteur remontent à l'âge de bronze et à l'époque romaine comme en témoignent les anciennes tranchées retrouvées. Plus récemment, la Société Nantaise des Minerais de l'Ouest (SNMO) a exploité le principal gisement d'Abbaretz sur le site du Bois-Vert en deux périodes : 1920-1926 (exploitation souterraine) et 1951-1957 (exploitation à ciel ouvert). Au cours de cette dernière période, environ 2 700 tonnes d'étain ont été extraits d'une mine à ciel ouvert de 900 mètres de long et jusqu'à 70 mètres de profondeur.

Suite à cette exploitation minière, le site du Bois-Vert présente deux terrils de stériles et de résidus de traitement de minerais issus de l'exploitation à ciel ouvert de la mine (Figure 1). Ces résidus, soumis aux eaux météoriques, génèrent un drainage minier acide chargés notamment en As, Co et Ni sur le site. Un plan de gestion a été élaboré par le DPSM (Département Prévention et Sécurité Minière du BRGM) dans l'optique de maîtriser ce DMA qui passe par l'amélioration de la connaissance des résidus miniers : origine des métaux et métalloïdes observés dans le DMA, teneurs en sulfures résiduels.

Dans ce cadre, en septembre 2023, une campagne de terrain a été réalisée dans le but de tester la solution LuxREM directement sur l'ancien site minier d'Abbaretz. Ce dernier a été déployé sur les résidus miniers, différents échantillons y ont été analysés sur site en temps réel en mode opérationnel pour caractériser leur chimie et leur minéralogie.

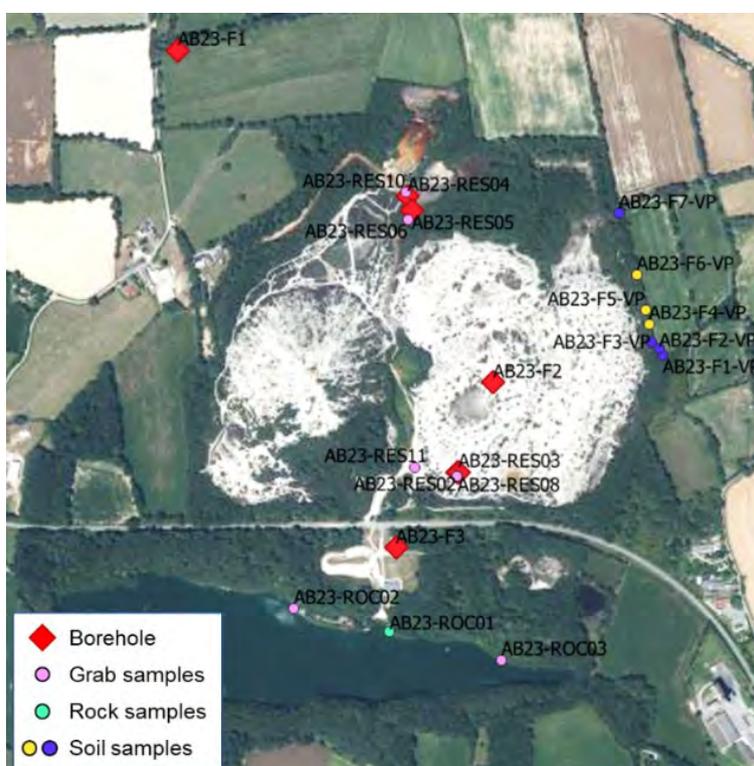


Figure 1 : Carte satellite de l'ancienne mine d'Abbaretz sur le site du Bois-Vert avec la position et la nature des échantillons analysés avec l'instrument combiné XRF-XRD

L'instrument combinée XRF-XRD

L'instrument combiné XRF-XRD de terrain est muni d'une source au cobalt ($K\alpha_1= 1,78897 \text{ \AA}$ et $K\alpha_2= 1,79285 \text{ \AA}$) pour la XRD et d'une source au molybdène pour l'XRF (Figures 2A et B). Il est équipé de deux détecteurs spécifiques et indépendants pour chacune des deux techniques, à savoir un détecteur CPS180 (Curved Position Sensitive) dans la gamme $5 \leq 2\theta \leq 120^\circ$ pour la XRD et d'un détecteur SDD (Silicon Drift Detector) pour l'XRF permettant l'analyse des éléments légers jusqu'au Mg. La configuration géométrique de cet appareil permet la mesure simultanée des signaux XRF et XRD selon l'approche développée par Maestracci et al. (2023 ; Figure 2C). Les paramètres de tension et de courant utilisés sont respectivement de 45 kV et 0.3 mA pour l'XRD et de 30 kV et 15 μA pour l'XRF pour un temps d'analyse de 15 minutes sur des échantillons préparés sur site sous la forme de poudre ($< 100 \mu\text{m}$).

Le traitement combiné XRF-XRD a été réalisé avec le logiciel LUXREM (Figure 2C). Pour les données XRD acquises, la méthode de traitement est basée sur l'approches algorithmiques. « Full Pattern Search Match » (FPSM, Lutterotti et al., 2019) qui permet de rechercher automatiquement les phases à l'aide d'une base de données cristallographique et de quantifier leurs proportions. Le traitement des données XRF repose sur la décomposition automatisée des spectres acquis avant d'identifier les éléments chimiques présents et de quantifier leurs proportions en s'appuyant sur une calibration interne réalisée à partir de matériaux de référence certifiés (standards).

Afin d'optimiser le processus de recherche de phases et la quantification chimique et minéralogique, une base de données cristallochimiques adaptée au site d'Abbaretz a été construite et utilisée dans le logiciel LUXREM. Cela permet de restreindre le nombre de phases et d'ajuster leur composition chimique à partir de la connaissance des substitutions chimiques potentielles, et leurs variations aux seins des phases obtenues par des micro-analyses en laboratoire (MEB-EDS, microsonde).

Au final, le traitement automatisé des données est réalisé en moins de 15 min, soit un temps total d'acquisition et de traitement de 30 min par échantillon directement sur site.

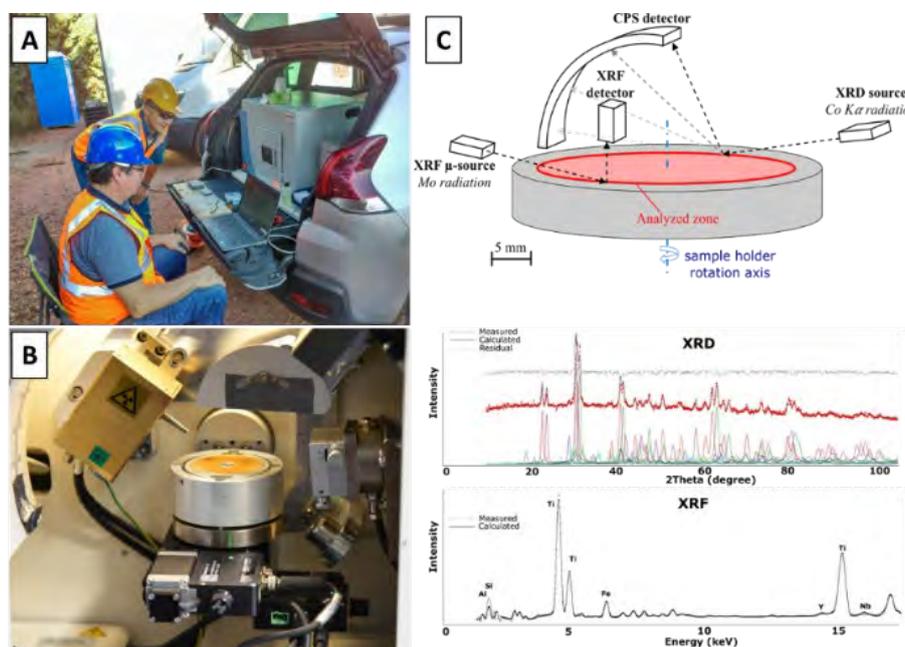


Figure 2 : (A) Instrument d'analyse combinée XRF-XRD sur le site d'étude. (B) Photographie présentant la partie analytique. (C) Schéma de la configuration instrumentale permettant l'acquisition des signaux XRF & XRD en simultanée (Herbelin et al., 2023, modifié de Maestracci et al., 2023)

Résultats et discussion

Les analyses combinées XRF-XRD réalisées avec le Benchtop Analyser sur les résidus miniers d'Abbaretz ont permis de caractériser la chimie et la minéralogie de 35 échantillons. Les résultats obtenus permettent de classer les résidus miniers en 3 groupes.

Les groupes 1 et 2 sont principalement composés de K (1,5 – 4 %), Si (24 – 40 %) et Al (6 – 15 %) dont les teneurs varient selon les échantillons. La différence entre ces deux groupes se trouve dans les teneurs en As, Fe et S. Le groupe 1 présente des teneurs en As inférieures à 0,05 %, associées à des teneurs en Fe (< 3,5 %) et en S (< 0,1 %) faibles, tandis que le groupe 2 possède des teneurs en As plus élevées qui varient entre 0,05 % et 1 %, avec des teneurs en Fe (2 – 7 %) et en S (< 0,8 %) légèrement plus fortes.

Le quartz, la muscovite, la tourmaline (schorl-dravite) et la kaolinite sont les principaux minéraux identifiés dans les échantillons qui composent les groupes 1 et 2, ce qui est cohérent avec les résultats des compositions chimiques. Les variations de proportion de ces minéraux sont également en accord avec les variations chimiques mesurées. Les fortes teneurs en Si sont associées à des fortes proportions en quartz (> 70 %), tandis que les teneurs les plus élevées en K (~ 4 %) et/ou Al (~ 25 %) sont corrélées à des proportions importantes en muscovite (> 50 %) et/ou kaolinite (> 40 %). Les variations de teneurs en Fe sont principalement liées à la variation de la proportion de tourmaline dans les échantillons et en moindre mesure avec la muscovite qui contient du Fe en substitution avec l'Al. Aucune phase majoritaire porteuse de l'As n'a été identifiée, ce qui n'est pas étonnant étant donné les proportions en As mesurées (< 1 % pour les 2 groupes). Cependant, dans les groupes 1 et 2 les analyses microsondes utilisées pour ajuster la composition chimique (en substitutions dans la structure cristalline ou en adsorption au niveau des charges de surfaces) de la base de données cristallographiques ont permis de montrer que les principales phases porteuses de l'As sont la kaolinite, accompagnée en très faibles proportions par les hydroxydes de fer (Hydrous ferric oxyhydroxides (HFO) type goethite) et les arsénates de fer (Hydroxide Ferric Arsenates (HFA) type scorodite) disséminés dans les échantillons. À partir de cette base de données cristallographique, le traitement combiné automatisé des données XRF et XRD via LUXREM permet de quantifier l'As dans les échantillons analysés. Les résultats obtenus montrent que la différence de proportion en As entre les groupes 1 (< 0,05 %) et 2 (0,05 % et 1 %) est liée (1) à une proportion plus importante de kaolinite, et/ou (2) à une proportion plus importante de HFO et HFA.

Le troisième groupe se caractérise par des teneurs en As élevées à très élevées comprises entre 1 % et 24 %, associées à une augmentation des teneurs en Fe (4,5 – 14 %) et en S (0,1 – 9 %), tandis que les teneurs en K (0,15 – 2,2 %), Si (3 – 25 %) et Al (1 – 12 %) diminuent. La diminution des teneurs en K, Al et Si s'explique par la présence en plus faibles proportions du quartz, de la muscovite, de la tourmaline et de la kaolinite. L'augmentation des teneurs en As, Fe et S, est quant à elle liée à la présence importante de minéraux de type HFA et HFO tels que la scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et la goethite issue de l'oxydation des sulfures primaires, notamment de l'arsénopyrite localement identifiée dans certains échantillons. En effet, sous l'effet des eaux météoriques les minéraux primaires de type sulfures s'altèrent en oxydes avec émission de protons ce qui génère un drainage minier acide chargé notamment en As. Ce processus s'accompagne de la néoformation de minéraux secondaires tels que les HFA et les HFO également porteurs d'As.

Afin de montrer la fiabilité de cette approche innovante, 20 échantillons sélectionnés ont été analysés en laboratoire avec des équipements conventionnels pour caractériser la chimie (XRF pour les éléments majeurs et ICP-AES pour les éléments traces) et la minéralogie (XRD avec la méthode d'affinement Rietveld).

Pour les analyses chimiques, la comparaison entre les résultats laboratoires et les analyses sur site avec le combiné XRF-XRD avec LuxREM pour le Fe, le S et l'As, qui constituent les principaux éléments entrant dans la composition des HFA et HFO, montre une bonne corrélation avec un coefficient R^2 de 0,97 (Figure 3A).

Pour la minéralogie, le coefficient R^2 est de 0,95 ce qui montre également la bonne corrélation entre les données de laboratoire et la solution LuxREM.

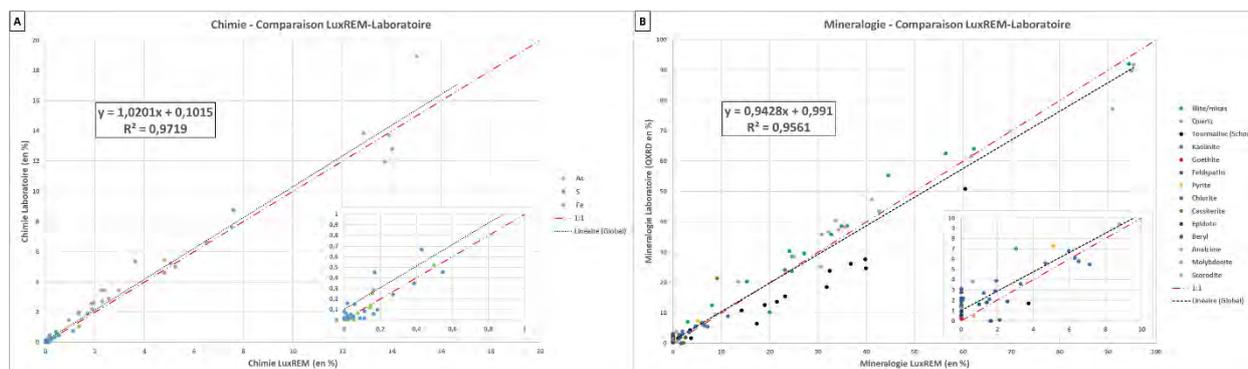


Figure 3 : (A) Proportions chimiques calculées par le logiciel LUXREM et comparées aux résultats de laboratoire obtenue par XRF sur perle pour les éléments majeurs et ICP-MS pour les éléments traces. (B) Proportions minéralogiques calculées par le logiciel LUXREM et comparées aux résultats de laboratoire obtenue par XRD.

Conclusions et perspectives

La gestion des résidus miniers issus de l'exploitation d'anciennes mines peut s'avérer compliqué de par la forte variabilité chimique notamment des éléments polluants et la faible quantité d'analyses chimiques réalisables sur de grandes surfaces. De plus ces analyses chimiques sont rarement corrélées aux variations minéralogiques qui apporteraient une information complémentaire permettant de mieux comprendre les transformations physico-chimiques des matériaux et ainsi contribuer à l'élaboration de modèles prévisionnels robustes (évolutions des polluants, transformations minéralogiques au cours du temps, etc.). La possibilité de réaliser des analyses couplée chimie-minéralogie en temps réel directement sur site permet d'optimiser la campagne d'échantillonnage et de réduire les coûts d'analyses et délais de traitement des données. Les résultats présentés dans cette étude avec le Benchtop Analyser capable de réaliser des analyses combinées XRF-XRD rapidement (< 30 min par échantillon) montrent l'intérêt de ce type d'analyse, à la fois chimique et minéralogique pour quantifier les teneurs en éléments chimiques ici l'As, ainsi que l'identification de leurs phases porteuses correspondant principalement ici aux HFA (type scorodite) et HFO (type goéthite avec de l'As en adsorption).

D'autres cas d'application pourraient être envisagés pour le Benchtop Analyser comme son déploiement sur des grands chantiers pour la caractérisation de matériaux excavés (TEX) sur site afin d'apporter une capacité de décision en temps réel (optimisation d'échantillonnage, réduction des coûts d'analyses, suivi de process, contrôle qualité etc.). La caractérisation de ces TEX est un enjeu car elle permet de les orienter vers les bonnes filières réduisant ainsi les surfaces de stockage temporaire sur les sites de travaux ou le recours à des sites de dépôt intermédiaire. Elle permettrait également d'identifier sur des critères chimique et minéralogique les matériaux réutilisables ou ceux qui sont à risques sur le moyen-long terme tel que des TEX porteuses de pyrites pouvant avoir des conséquences environnementales importantes, en plus de générer un coût économique non négligeable pour le maître d'ouvrage.

Références

Bortolotti, M.; Lutterotti, L.; & Peponi, G. Powder Diffraction, 2017. Combining XRD and XRF analysis in one Rietveld-like fitting. 32(S1), S225-S230. doi:10.1017/S0885715617000276

Chauris, L. Éditions du B.R.G.M., 1980. Les Gisements d'Abbaretz et de Saint-Renan (Massif armoricain) : Sn, W. 26e CGI (Congrès géologique international), Paris.

Gražulis, S.; Daškevič, A.; Merkys, A.; Chateigner, D.; Lutterotti, L.; Quiros, M.; Serebryanaya, N.R.; Moeck, P.; Downs, R.T. and Le Bail, A.; Nucleic acids research, 2012. Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. 40(D1), pp. D420-D427.

Herbelin, M., Delchini, S., Pillière, H., Lutterotti, L., Nicco, M., Dia, M., Le Guen, M & Riegler, T. Materials Proceedings, 2023. Fast and Cost-Effective Quantitative Assessment of the Chemical and Mineral Composition of Heavy Mineral Sands Ores: Application of the New SOLSA Combined XRF-XRD Analytical Solution to the Grande Cote Operation Ti-Zr Mine. 15(1), 41. <https://doi.org/10.3390/materproc2023015041>

Lutterotti, L., Matthies, S., Wenk, H.R., 1999. MAUD: a friendly Java program for material analysis using diffraction. IUCr: Newsletter of the CPD 21 (14–15).

Lutterotti, L.; Pillière, H.; Fontugne, C.; Boullay, P.; and Chateigner, D. J. Appl. Cryst., 2019. Full-profile search–match by the Rietveld method, 52(3), 587-598. <https://doi.org/10.1107/S160057671900342X>

Maestracci, B.; Delchini, S.; Chateigner, D.; Pilliere, H.; Lutterotti, L. and Borovin, E.. J. Geochem. Explor, 2023. Simultaneous combined XRF-XRD analysis of geological sample: New methodological approach for on-site analysis on New-Caledonian Ni-rich harzburgite. p.107250.

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet européen SOLSA DEM'UP (<https://solsa-dem-up.eu/en>) cofinancé par l'institut européen d'innovation et de technologie (EIT). Cet organisme de l'Union européenne reçoit le soutien du programme de recherche et d'innovation Horizon Europe de l'Union européenne.

Les auteurs remercient le Département Prévention et Sécurité Minière (DPSM) pour l'accès au site d'Abbaretz, son soutien dans ce travail, ainsi que le personnel des laboratoires BRGM pour les analyses réalisées.

La mairie d'Abbaretz et la DREAL Pays-de-Loire qui ont permis ces travaux de recherche sont également remerciées.

Phytoscreening et appareils de mesure terrain

Phytoscreening appliqué aux hydrocarbures, COV et métaux, et couplage aux instruments de terrain

Sébastien KASKASSIAN^{1*}, Maria AGUDELO¹, Michel CHALOT², Catherine LORGEUX³, Pierre FAURE-CATTELOIN⁴, Christophe GEANTET⁵, Chantal LORENTZ⁵, Stéphane FIEVET⁶

¹: TAUW France, 91-93 Boulevard du Parc d'Artillerie, 69007 Lyon, s.kaskassian@tauw.com, m.agudelo@tauw.com

²: Laboratoire Chrono-Environnement (LCE), 4 place Tharradin, 25211 Montbéliard, michel.chalot@univ-fcomte.fr

³: GeoRessources, Faculté des Sciences, Campus Aiguillettes, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex, catherine.lorgeoux@univ.lorraine.fr

⁴: LIEC, Université de Lorraine, Faculté des Sciences et Technologies, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex, pierre.faure@univ.lorraine.fr

⁵: IRCELYON, 2 avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex, christophe.geantet@ircelyon.univ-lyon1.fr, chantal.lorentz@irelyon.univ-lyon1.fr

⁶: WESSLING France, 40 rue du Ruisseau, 38070 Saint-Quentin-Fallavier, stephane.fievet@wessling.fr

Résumé

Le phytoscreening permet la détection de certains composés à l'aide des arbres utilisés comme bio-indicateurs. Le projet PHYTOCARB vise à consolider les connaissances de phytoscreening pour les COV et métaux et à élargir le champ d'application aux HAP et hydrocarbures ainsi que tester l'applicabilité d'analyseurs de terrain. Une première phase d'échantillonnage d'arbres est réalisée, sur des sites expérimentaux dont la pollution est connue, pour consolider les protocoles les plus adaptés à la caractérisation de la pollution. Ensuite, les protocoles analytiques les plus pertinents sont mis en œuvre sur des sites réels pour évaluer l'applicabilité du phytoscreening. Les résultats obtenus mettent en évidence que le phytoscreening est applicable à la recherche des COHV, certains métaux et les HAP légers. Cependant, les résultats concernant les BTEX et les hydrocarbures pétroliers ne permettent pas de démontrer l'application du phytoscreening à la recherche de ces types de molécules. Les analyseurs de terrain (XRF pour les métaux et GC Torion® pour les COV et HAP légers) permettent l'obtention de résultats similaires à ceux obtenus au laboratoire. De futures campagnes de prélèvement et analyses devraient permettre d'affiner les protocoles applicables à l'utilisation *in situ* des analyseurs de terrain et d'approfondir les raisons concourant à l'absence de détection des BTEX et hydrocarbures pétroliers.

Introduction

Certaines espèces d'arbres prélèvent des polluants organiques et des éléments traces métalliques présents dans les sols. Ils peuvent donc être utilisés comme bio-indicateurs. La technique de phytoscreening a de nombreux avantages : application rapide et peu coûteuse, notamment dans des zones d'accès difficile, équipement réduit et manuel. Elle consiste à prélever des carottes des cernes extérieures des arbres avec un marteau sondeur équipé d'une pointe creuse et d'un maillet, après avoir retiré l'écorce avec un écorceur (Figure 1).

Le projet PIT [1] a permis de synthétiser des retours d'expérience, notamment l'intérêt du phytoscreening pour identifier les COHV et certains métaux. Il indique également que l'analyse par GCxGC-MS est la méthode de référence pour l'analyse des HAP et des hydrocarbures pétroliers dans les cernes de bois. Cependant, la disponibilité limitée au sein des laboratoires académiques et commerciaux de cet outil analytique, reste un verrou pour permettre une application large du phytoscreening. Des essais s'appuyant sur des techniques de GC-MS 1D, plus classique, avec ou sans fractionnement préalable, sont nécessaires.

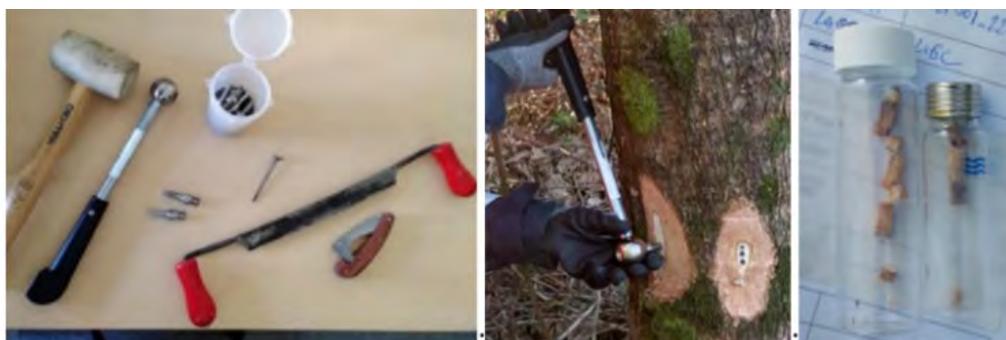


Figure 1 : Matériel et technique d'échantillonnage pour le diagnostic par phytoscreening

L'ADEME, via le programme GESIPOL, soutient le projet PHYTOCARB, proposé par le consortium constitué de TAUW, le LCE, GeoRessources, le LIEC, l'IRCELYON et WESSLING, visant à consolider les connaissances du phytoscreening pour certains polluants (COV et métaux) et à élargir le champ d'application de cette méthode aux hydrocarbures lourds (HAP et alcanes C > 10). La pertinence d'analyseurs de terrain et un transfert de technologie pour faire émerger une offre analytique par un laboratoire acteur des sites et sols pollués sont également étudiés.

Matériel et méthodes

Une première phase d'échantillonnage d'arbres a été réalisée, sur des sites expérimentaux dont la pollution est connue, pour consolider les protocoles les plus adaptés à la caractérisation de la pollution (métaux, COHV, BTEX ou HAP). Les méthodes d'analyse testées pour chaque famille de polluant sont explicitées dans le Tableau 1. De plus, des essais de dopage d'échantillons de bois par des HAP et hydrocarbures pétroliers ont pour objectif de comparer plusieurs méthodes analytiques. Ensuite, les protocoles analytiques les plus pertinents ont été mis en œuvre sur des sites réels pour évaluer les limites d'application du phytoscreening.

Famille de polluant	Métaux	COHV, BTEX et HC C5-C10	HAP et hydrocarbures
Préparation de l'échantillon	Calcination des carottes et reprise des cendres dans une solution de minéralisation.	Extraction des composés volatils des carottes par augmentation de la température	3 protocoles d'extraction : <ul style="list-style-type: none"> • Méthode ASE (hexane / toluène) [1] • Méthode ASE (dichlorométhane) [2] • Extraction à l'éther de pétrole
Méthode d'analyse au laboratoire	ICP-MS et ICP-AES	GC-MS/FID	Après extraction : GCxGC-ToF Après extraction et fractionnement : GC-MS [3] [4]
Méthode d'analyse in situ	LIBS [5] et XRF [6]	GC Torion® [7]	GC Torion® (HAP et hydrocarbures légers)

Tableau 1 : Méthodes de préparation et d'analyse des échantillons de bois

Résultats et discussion

Test de méthodes analytiques pour les hydrocarbures

Différentes méthodes et solvants pour l'extraction des hydrocarbures C10-C40 et HAP ont été testés lors d'essais préliminaires sur des échantillons de bois provenant d'un site pollué afin de déterminer la méthode d'extraction et le solvant les plus adaptés :

- Méthode ASE (hexane / toluène),
- Méthode ASE (dichlorométhane),
- Extraction à l'éther de pétrole.

Les résultats obtenus par GC-MS et GCxGC-ToF suite aux différentes extractions ont permis de choisir la méthode ASE (dichlorométhane) comme la plus adaptée à l'extraction de ces composés. Cette méthode permet l'extraction d'un nombre de molécules élevé et le dichlorométhane permet d'obtenir des blancs plus propres et une meilleure qualité chromatographique.

Afin de tester la capacité des méthodes analytiques GC-MS et GCxGC-ToF à détecter les hydrocarbures C10-C40 et les HAP, des dopages d'échantillons de bois non exposés ont été réalisés par contact avec des solutions connues (pétrole et goudron de houille) :

- Dopage de l'extrait de bois : tester l'effet de la matrice sur le fractionnement et le signal (dopage après extraction) ;
- Dopage du bois : vérifier que tous les composés sont bien récupérés après extraction et fractionnement (dopage avant extraction).

Les analyses ont montré l'absence d'interférence de la matrice bois et des étapes préparatives (extraction/fractionnement) pour la détection des composés dopés. Ces méthodes analytiques sont donc capables de détecter les hydrocarbures et les HAP présents dans le bois :

- GC-MS : nécessite une étape de fractionnement supplémentaire mais est similaire aux techniques déjà disponibles chez certains laboratoires commerciaux,
- GCxGC-ToF : permet de s'affranchir de l'étape de fractionnement mais est une technique peu disponible chez les laboratoires commerciaux.

Ces méthodes ont été utilisées pour analyser des échantillons de bois prélevés au droit d'un site pollué aux hydrocarbures pétroliers (« mare » de pétrole située au pied de certains arbres appelés « ZP »). Les analyses ne permettent pas de mettre en évidence des différences significatives (intensité et signature des fractions aliphatiques ou aromatiques) entre les arbres situés en zone polluée (ZP) et ceux situés en zone non polluée (ZNP) (cf. Figure 2, tronquée à C14 tenant compte des pertes potentielles des hydrocarbures semi-volatils lors des étapes de préparation). La poursuite des travaux devrait permettre d'orienter la méthode analytique la plus adaptée.

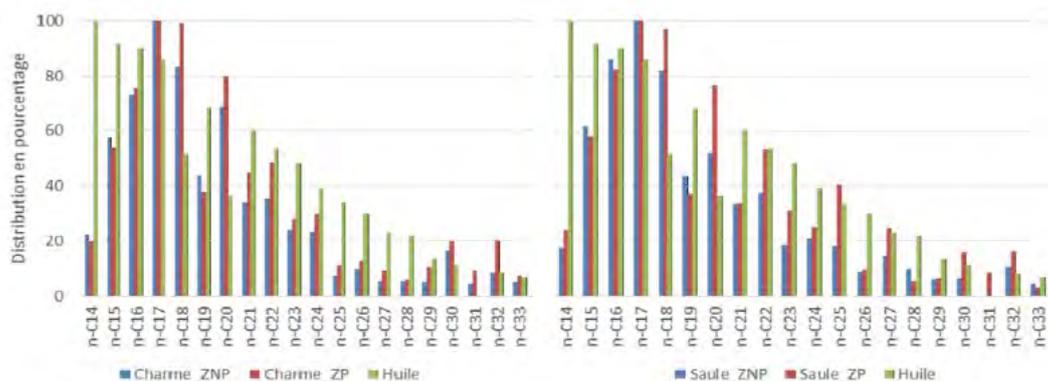


Figure 2 : Distribution des n-alcane (aire sous la courbe de chaque classe rapportée au pic le plus intense) dans l'huile du site (site PEC), le charme (gauche) et le saule (droite) situés en ZP et ZNP obtenus par GC-MS après fractionnement (fraction aliphatique)

Analyseurs de terrain

L'application des analyseurs de terrain pour les échantillons du phytoscreening ont mis en évidence les résultats suivants :

- **Métaux :**

- Préparation des échantillons : les échantillons de bois sont séchés à l'air libre (XRF et LIBS) et broyés pour l'analyse XRF (hachoir à lame) ;
- LIBS : le LIBS ne détecte pas les métaux présents dans les échantillons de bois exposés (LQ trop élevé) ;
- XRF : le XRF de terrain permet de quantifier correctement certains métaux présents dans le bois (Cu, Mn, Zn, les plus mobiles sont ceux transférés dans les arbres – Figure 3), d'autres sont en concentrations trop faibles (Cd, Pb, Sn, Al) ou non corrélés aux données en laboratoire (Cr et Fe). Au vu de la rapidité de la mesure au XRF (90 secondes), différents protocoles de préparation et de mesure sur site sont en cours d'évaluation (mesure directe sur le tronc, mesure après broyage sur site d'échantillon frais, etc.) ;

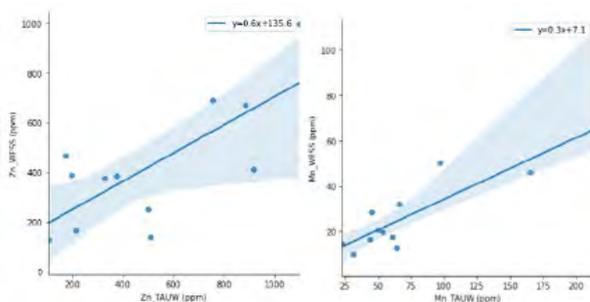


Figure 3 : Comparaison des analyses de laboratoire (WESS : ICP-MS après calcination et minéralisation) et de terrain (TAUW : XRF sur échantillon séché et broyé) pour la recherche des métaux (Zn à gauche, Mn à droite) dans les échantillons de bois exposés (Site VCH)

- **COHV et HAP légers :**

- Préparation des échantillons : conditionnement dans des flacons head-space, chauffage du flacon à 60°C pendant au moins 6 min, exposition de la fibre SPME 5,5 minutes à 60°C et 5,5 minutes à température ambiante ;
- GC Torion® : la plupart des COHV sont bien détectés par le GC Torion® et en proportions comparables à celles des analyses réalisées en laboratoire. Les HAP légers ainsi que quelques hydrocarbures légers sont également détectés par le GC Torion®. De nouvelles campagnes d'investigation sont prévues afin d'étudier l'applicabilité du GC Torion® comme analyseur sur site (COHV et HAP) permettant d'orienter le plan d'échantillonnage d'un diagnostic phytoscreening.

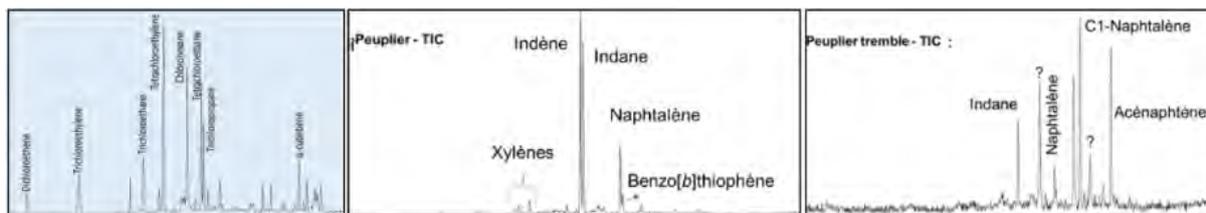


Figure 4 : Spectres obtenus par GC Torion® sur des échantillons de bois exposés (site COHV à gauche, site HAP au centre et à droite)

Application du phytoscreening comme outil de diagnostic

Les résultats obtenus à ce jour confirment les connaissances quant à l'applicabilité du phytoscreening pour cartographier la pollution en COHV et en certains métaux. La Figure 5 corrobore fidèlement la répartition spatiale de la pollution d'un site dont les sols et les gaz du sol (horizon 0-1m) sont impactés par les COHV grâce à l'échantillonnage d'une variété d'essences d'arbres présents sur site (charmes, chênes, frênes, saules, peupliers et érables) sans déceler une tendance associée aux essences échantillonnées.

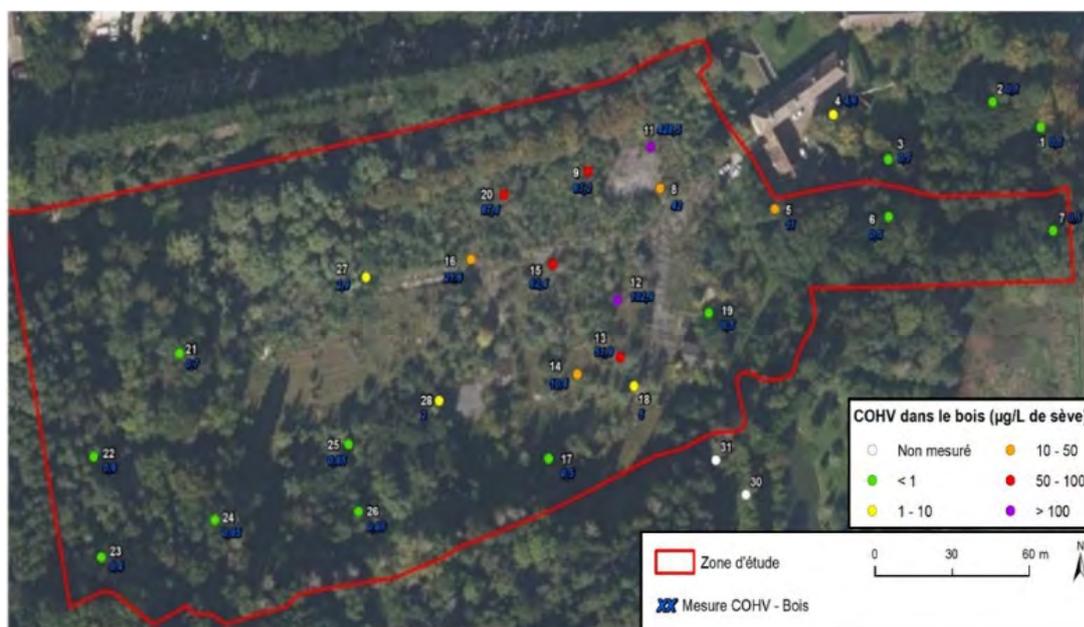


Figure 5 : Cartographie des résultats du diagnostic par phytoscreening sur un site pollué aux solvants chlorés (site SER)

Les investigations réalisées au droit de différents sites pollués aux HAP montrent des résultats encourageants : détection de certains HAP dans le bois (HAP légers : naphthalène, acénaphthylène, acénaphthène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène et pyrène). La poursuite des travaux sur les HAP se focalisera sur la détermination des causes de l'absence de détection des HAP lourds et établir une corrélation quantitative entre les concentrations dans le bois et dans les sols.

D'autre part, l'application du phytoscreening à la détection des BTEX n'a pas pu être démontrée. Plusieurs sites ont été investigués mais aucune détection significative des BTEX n'a été mise en évidence dans les arbres malgré des teneurs importantes de ces polluants dans les autres matrices (sol, eaux souterraines et/ou gaz de sol, cf. Tableau 2) et bien que d'autres composés volatils (COHV par exemple) aient été détectés en concentrations significatives dans les toutes les matrices de ces sites, y compris les arbres.

Echantillon	BTEX dans les arbres (µg/L de sève)	BTEX dans les sols (0-1 m ; mg/kg MS)	BTEX dans les eaux souterraines (µg/L)	BTEX dans les gaz de sol (µg/m ³)
SER002	0,2	<0,5	-	-
SER006	<2,4	<0,5	21 000	<52,9
SER007	<2,4	<0,5	550	-
SER008	1,1	0,357	-	253
SER011	<2,4	<0,5	0,8	-
SER014	<2,4	0,74	-	3 111
SER015	<2,4	5 790,6	-	76 342
SER016	<2,4	1 068,4	-	233
SER025	<2,4	<0,5	1,1	<85,5

Tableau 2 : Résultats en BTEX (somme) dans les arbres, les sols et les eaux souterraines (site SER)

Conclusions et perspectives

Les résultats d'analyse des polluants sur les échantillons d'arbres indiquent que le phytoscreening est adapté à la mesure (détection et quantification relative) de certains polluants présents dans le milieu souterrain (sol, nappe, gaz du sol) : COHV, certains métaux et les HAP légers. La poursuite des travaux sur les COHV et les métaux s'attachera à identifier les limites d'application (essence d'arbre, corrélations quantitatives arbres vs. autres milieux).

Cependant, les méthodes d'extraction et d'analyse testées n'ont pas permis de démontrer l'application du phytoscreening pour la recherche de BTEX et d'hydrocarbures pétroliers. Les essais en cours sur la comparaison de méthodes analytiques doivent permettre de guider les protocoles les plus adaptés. D'autre part, de nouveaux essais sont planifiés afin de déterminer les causes de l'absence de détection des BTEX (biodégradation au niveau du système racinaire [8]) et des hydrocarbures pétroliers (faible taux de transfert sol / arbre, biodégradation au niveau du système racinaire [9], difficulté de détection par rapport à un bruit de fond élevé).

Sous réserve d'étapes de préparation des échantillons de bois, les analyseurs de terrain permettent d'anticiper un gain lors de diagnostics phytoscreening : détection et semi-quantification pour certains métaux (XRF après séchage et broyage grossier) et COHV – HAP légers (GC Torion® après mise en température). De par la rapidité des protocoles de prélèvement du phytoscreening (jusqu'à 40 arbres par jour), de prochaines investigations sur site doivent permettre d'évaluer les contraintes d'application opérationnelle (durée et complexité de préparation des échantillons, mesures sur carottes de bois ou directement sur le tronc, etc.)

Références

- [1] ADEME. Chris Balouet et Michel Chalot (2015). Pollution investigation by trees (PIT), methodological guide. 72 pages.
- [2] Biache C., Lorgeoux C., Saada A., Colombano S., Faure P., 2017, Fast method to quantify PAHs in contaminated soils by direct thermodesorption using analytical pyrolysis, *Talanta*, 166, 241-248
- [3] Abuhelou F., Mansuy-Huault L., Lorgeoux C., Catteloin D., Collin V., Bauer A., Jaafar Kanbar H., Gley R., Manceau L., Thomas F., Montargès-Pelletier E., 2017, Suspended particulate matter collection methods influence the quantification of polycyclic aromatic compounds in the river system, *Environmental science and pollution research international*, 24, 28, 22717-22729.
- [4] Tchang-Tchong L., Michels R., Beccaletto L., Bossennec C., Lorgeoux C., Faure P., 2023, Geological and geochemical constraints to the reconstruction of the early paleothermal conditions of the Upper Rhine Graben, *Marine and Petroleum Geology*, 151, 106202
- [5] Kamil, Z.J., Zoory, M.J. & Mohamad, H.J. LIBS technique for plant mineral ratio analysis and environmental and agricultural importance: a comprehensive review. *Eur. Phys. J. D* 78, 27 (2024). <https://doi.org/10.1140/epjd/s10053-024-00818-6>
- [6] FELLIN, Marco, Martino NEGRI, Federico MAZZEI, et Roberto ZANUTTINI. 2014. «Charactrisation of ED-XRF Technology applied to wooden matrix.» *WOOD RESEARCH* 59 (4): 533-546.
- [7] Tchang-Tchong L., Michels R., Beccaletto L., Bossennec C., Lorgeoux C., Faure P., 2023, Geological and geochemical constraints to the reconstruction of the early paleothermal conditions of the Upper Rhine Graben, *Marine and Petroleum Geology*, 151, 106202
- [8] Wilson J, Bartz R, Limmer M, Burken J. Plants as bio-indicators of subsurface conditions: impact of groundwater level on BTEX concentrations in trees. *Int J Phytoremediation*. 2013;15(9):900-10. doi: 10.1080/15226514.2013.765769. PMID: 23819284.
- [9] Eze, M.O., Thiel, V., Hose, G.C. et al. Bacteria-plant interactions synergistically enhance biodegradation of diesel fuel hydrocarbons. *Commun Earth Environ* 3, 192 (2022). <https://doi.org/10.1038/s43247-022-00526-2>

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier Hélène Roussel, Bastien Collet, Caroline Hussard, Cécile Fabre, Héloïse Thouement, Laurine Pierre, Coralie Gosset, Aurélie Pierrieau pour leur participation à cette étude et leurs conseils.

Développement de la dendrochimie appliquée aux sites pollués

Approche multi techniques pour l'analyse des traceurs et co-traceurs des polluants cerne par cerne

Hugo LOUET¹, Anne-Marie DESAULTY^{2*}, Stefan COLOMBANO³, Philippe LACH⁴, Michel CHALOT⁵

¹ Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), F-45060, Orléans, France, h.louet@brgm.fr

² Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), F-45060, Orléans, France, am.desaulty@brgm.fr

³ Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), F-45060, Orléans, France, s.colombano@brgm.fr

⁴ Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), F-45060, Orléans, France, p.lach@brgm.fr

⁵ Chrono-environnement UMR 6249, Université de Franche-Comté CNRS, F-25000 Besançon, France michel.chalot@univ-fcomte.fr

Résumé

Les sols contaminés par des polluants organiques et métalliques dus aux activités minières et industrielles nécessitent une gestion efficace pour des raisons environnementales, sanitaires et économiques. La dendrochimie, qui utilise les arbres comme bio-indicateurs pour enregistrer la pollution, est une méthode prometteuse pour diagnostiquer ces sols. Le projet GESIPOL ARGOS, coordonné par le BRGM et en partenariat avec TAUW, Chrono-Environnement et l'INRAE, vise à développer une méthode dendrochimique pour mesurer les traceurs de ces pollutions dans les arbres cerne par cerne. Cette méthode peu coûteuse et rapide est adaptée aux zones difficiles d'accès, et permet de comprendre la diffusion d'une pollution à l'échelle d'un site. Durant la première année du projet, des carottes d'arbres prélevées sur le site de Vieux-Charmont ont été analysées, révélant les avantages et limites des techniques utilisées (microdensitométrie, μ EDXRF et LA-ICP-MS). Le programme ARGOS a été développé sur Spyder utilisant le langage python pour traiter les données issues des analyses élémentaires. Les prochaines étapes du projet incluent l'amélioration et le développement des différentes techniques d'analyses bénéfiques au projet, ainsi que le programme ARGOS. Enfin la méthode développée sera testée sur des sites contaminés par des métaux et des composés organiques.

Introduction

La dendrochimie est un outil permettant d'identifier et de dater la pollution sur un site et éventuellement d'en établir l'origine pour déterminer les responsables de celle-ci. Cet outil se base sur l'absorption des nutriments et de certains polluants se trouvant dans le sol par les racines des arbres, mais également sur l'absorption de polluants volatils par les feuilles. Afin de développer cet outil d'analyse dans le cadre de sites et sols pollués, le BRGM, le laboratoire Chrono-Environnement, l'INRAE ainsi que le bureau d'études TAUW collaborent dans le cadre du projet financé par l'ADEME : GESIPOL ARGOS (Micro-Analyse élémentaire et isotopique des cernes des arbres comme outil de suivi chronologique et spatiale des pollutions dans le domaine des sites et sols pollués : Dendrochimie). L'objectif du projet est de développer une méthode validée de caractérisation dendrochimique basée sur une approche multi techniques, permettant la mesure directe et quantitative des traceurs et co-traceurs des polluants cerne par cerne. Le projet ARGOS vise à constituer le premier consortium commercial capable de réaliser à la fois les analyses et les interprétations de dendrochimie en France.

Matériel et méthodes

Dans le cadre du projet ARGOS, un premier site d'étude a été sélectionné afin de développer la méthode. Il s'agit d'un ancien site industriel situé à Vieux-Charmont (Bourgogne-Franche-Comté) La zone échantillonnée dans le cadre de cette étude qui servait pour le stockage des déchets se trouve au milieu du site industriel entre deux anciennes usines (industries horlogère et automobile). La base de données Basol (Site BASOL numéro : 25.0020) et l'étude de Collot et al. (2023) sur le site de Vieux-Charmont montre que les sols de la zone étudiée contiennent des teneurs importantes en Cd, As, Hg, Ni, Pb, Sn, Zn, Cr, Cu et Fe.

De plus, un ancien site minier, présentant une pollution importante en métaux (As, Pb, Cr, Cu, Ni, Ag, Zn, Cd, Hg), a été échantillonné en juillet dernier. Les échantillons ont été préparés et sont en cours de datation et d'analyse.

Les carottes d'arbre des sites d'études ont été prélevées et étudiées selon le mode opératoire développé et utilisé dans le cadre projet ARGOS et présenté dans la Figure 1.

Pour l'étude des métaux les facteurs de bioconcentration étant élevés pour les feuillus (peuplier, bouleau et saule) comparés aux autres essences d'arbre (Migeon et al., 2009), ce sont ces essences, qui sont privilégiées. La technique d'échantillonnage des arbres pour la dendrochimie et la dendrochronologie consiste à prélever une carotte diamétrale passant par le cœur, à hauteur de poitrine (environ 1 m 30 de hauteur), dans une orientation constante en utilisant une tarière de Pressler. Dans l'idéal les arbres échantillonnés doivent être de la même espèce, d'un âge similaire, de la même taille et en bonne santé. Deux carottages par arbres sont souvent nécessaires afin d'obtenir des données significatives et comparables, ces prélèvements sont sans danger pour l'arbre échantillonné lorsqu'ils sont réalisés correctement. Un échantillon témoin, servant de référence, sur un arbre de la même espèce mais dans une zone non polluée est recommandé.

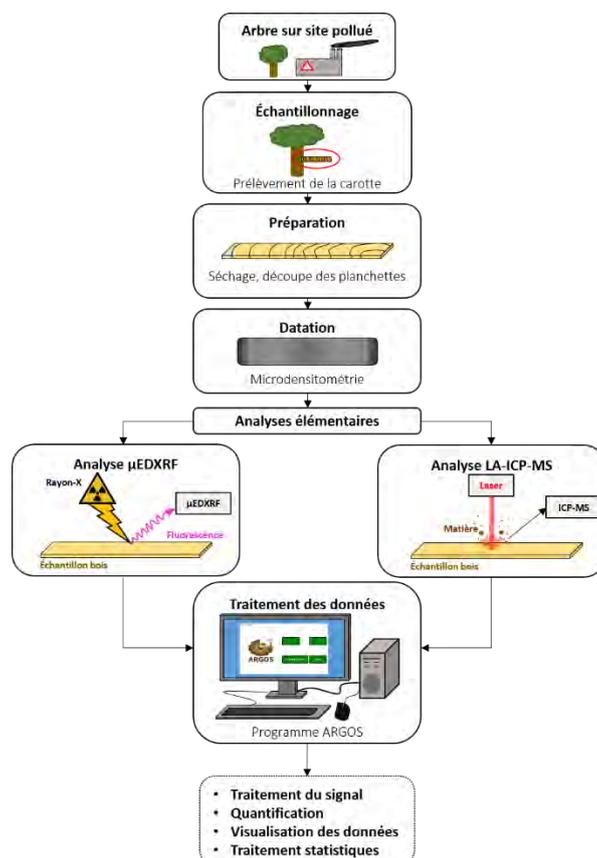


Figure 1 : protocole de prélèvement, de préparation et d'analyse des échantillons développé et utilisé dans le projet ARGOS.

Après le prélèvement, la préparation consiste au séchage de la carotte pendant 2 à 3 jours dans une étuve à 40 °C. La carotte est ensuite découpée en planchette de 2 mm d'épaisseur en utilisant une scie à lames jumelles permettant d'avoir une épaisseur constante le long de la planchette.

Les planchettes sont ensuite analysées par microdensité indirecte aux rayons X qui permet de produire des profils microdensitométriques pour chaque arbre étudié (Polge, 1978). Les différents niveaux de gris observés sur ces profils sont directement liés à la densité de bois permettant ainsi de définir avec précision les limites de cernes annuels de croissance de l'arbre et de qualifier sa réponse aux variations de son environnement.

Des analyses par μ EDXRF et LA-ICP-MS ont été effectuées sur des planchettes de bouleau et de peuplier issues du site d'étude de Vieux-Charmont ainsi que sur les standards externes utilisés en LA-ICP-MS pour la quantification des échantillons. L'analyse par μ EDXRF (pour spectrométrie par microfluorescence X à dispersion d'énergie) est une technique d'analyse non destructive basée sur la réponse de l'échantillon à un rayonnement X. Le spectre d'énergie émis est caractéristique de la composition de l'échantillon avec des raies d'émission spécifiques aux éléments présents et l'intensité de ces raies proportionnelles à leur concentration. Dans le cadre du projet ARGOS, le spectromètre M4-TORNADO-PLUS de la marque Bruker® est utilisé pour les analyses par μ EDXRF. Contrairement à l'analyse par μ EDXRF, l'analyse par LA-ICP-MS (pour spectrométrie à source plasma couplée à un système d'ablation laser) est semi-destructive. Un faisceau laser pulsé (de fréquences et de tailles choisis selon les conditions souhaités) est focalisé à la surface de l'échantillon. Le panache de particule et d'ions généré par l'ablation est ensuite transporté via un flux constant d'hélium gazeux auquel est ensuite ajouté de l'azote (gaz) et de l'argon (gaz) vers un ICP-MS. Ce panache est ensuite ionisé dans un plasma à couplage inductif, et les espèces atomiques sont transportées sous forme d'ions, séparées et analysées en fonction de leurs rapport masse/charge au fil du temps. Dans le cadre du projet ARGOS le laser à source gazeuse Eximer (EXCIted diMER) Argon Fluor Cetac® Excite 193nm, ainsi que l'ICP-MS Agilent® 8900 Triple-Quadripole sont utilisés pour les analyses LA-ICP-MS.

Afin de traiter et fusionner les données obtenues à partir des différentes techniques analytiques obtenues lors du projet ARGOS, un programme informatique a été développé sur Spyder (Scientific PYthon Development EnviRonment) utilisant le langage python. L'application permet de traiter, quantifier et visualiser les données issues des cartographies (ou simple ligne) de LA-ICP-MS, mais également de visualiser les données (quantifiées ou non par le logiciel M4 Tornardo) de l'EDXRF. Enfin il est également possible d'effectuer des traitements statistiques sur les jeux de données LA-ICP-MS et EDXRF et de fusionner les deux. Ce programme informatique est toujours en développement, et le sera tout au long du projet ARGOS.

Résultats et discussion

La datation par microdensitométrie est difficile à établir pour les feuillus (peuplier et saule), car leur limite de cerne est peu marquée.

Concernant l'analyse des standards par μ EDXRF, les résultats obtenus sont cohérents pour la plupart des matrices et éléments (sauf concentrations proche de la limite de quantification et interférences). Concernant l'analyse par μ EDXRF des échantillons prélevés sur le site de Vieux-Charmont, les conditions d'analyses utilisées ont permis de détecter plusieurs éléments chimiques (Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, P, Mn, S et Zn) dont l'étude est d'un grand intérêt pour suivre l'étendu d'une contamination sur un site pollué. Les analyses préliminaires (portant seulement sur quelques échantillons) du deuxième site d'étude ont permis de détecter et de quantifier un élément d'intérêt majeur pour l'étude de ce site : l'arsenic. En effet, cet élément, présent en très faible quantité dans les arbres, est néanmoins observable dans les échantillons prélevés sur le site. Ces résultats sont toutefois préliminaires : la datation n'ayant pas encore été réalisée, il n'est pas encore possible de corrélérer ces résultats avec les données du site (historique du site, piézomètres, pH, etc.). Sur les cartographies obtenues, l'évolution de la concentration en fonction des cernes d'arbres est identifiable et permet donc de suivre l'évolution temporelle de la concentration des éléments chimiques. De plus, on constate des corrélations entre l'évolution de plusieurs éléments chimiques au sein d'un même échantillon, ainsi que des variations de concentrations dû à l'anatomie de l'arbre (transition aubier/duramen). L'analyse par LA-ICP-MS des échantillons de Vieux-Charmont permet de détecter et de quantifier un grand nombre d'éléments (B, Na, Mg, Al, P, S, Cl, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Mo, Cd, Sb, Ba, Hg et Pb) avec des limites de détection très basses (ppm [μ g/g] voir ppb [ng/g]) comparées à celles obtenues en μ EDXRF. Dans les échantillons analysés, comme pour la μ EDXRF on note la présence de corrélation entre certains éléments (par exemple entre Zn, Cd et Pb qui sont des polluants présents sur le site d'étude). De plus, on retrouve également des changements de concentration au niveau de la transition entre l'aubier et le duramen, un facteur important à prendre en compte lors des analyses dendrochimiques. Le nombre d'éléments détectés et quantifiés dans les planchettes de bois est beaucoup plus important en LA-ICP-MS qu'en μ EDXRF, en raison des très bonnes limites de détection en spectrométrie de masse. Les concentrations obtenues pour les deux méthodes d'analyse sont du même ordre de grandeur mais il y a quand même des différences qui devront être corrigées en travaillant sur la quantification en LA-ICP-MS et les standards utilisés. En comparaison, la μ EDXRF a l'avantage d'être rapide, non destructive et permet d'analyser des planchettes de grande taille alors que l'analyse par LA-ICP-MS est semi-destructive, plus difficile de mise en œuvre mais permet d'analyser un grand nombre d'éléments avec une très bonne limite de détection. Ces deux techniques sont donc complémentaires et c'est leur couplage qui va permettre une analyse dendrochimique exhaustive de l'échantillon.

Le programme ARGOS a permis d'obtenir des représentations graphiques des cartographies réalisées, mais également d'obtenir le profil de la concentration des éléments pour chaque ligne analysée et/ou la moyenne de plusieurs lignes. De plus, le programme a également permis de réaliser des traitements statistiques sur les résultats pour les deux techniques d'analyse, ce qui est essentiel pour l'interprétation dendrochimique des résultats. Enfin, il permet également de comparer les résultats des deux techniques d'analyse en comparant l'évolution de la concentration sur un échantillon pour chacune des techniques d'analyse.

Conclusions et perspectives

Afin de développer notre méthode, nous avons travaillé sur des carottes de peuplier et de bouleau prélevées par le laboratoire Chrono-Environnement sur le site de Vieux-Charmont (Bourgogne-Franche-Comté), friche industrielle autrefois soumise à une activité industrielle horlogère et automobile. Ces carottes ont ensuite été préparées, transformées en planchette et datées par l'INRAE puis analysées au BRGM. L'étude de ces planchettes a permis de révéler les atouts et limites de chaque technique d'analyse. La datation par microdensitométrie est difficile à établir pour les feuillus (peuplier et saule), car leur limite de cerne est peu marquée. L'analyse par μ EDXRF a l'avantage d'être rapide, non destructive et de permettre d'analyser des planchettes de grande taille, alors que l'analyse par LA-ICP-MS est semi destructive, plus difficile de mise en œuvre, mais permet d'analyser un grand nombre d'éléments, dont les métaux présents dans les sols du site de Vieux-Charmont et que l'on retrouve dans bon nombre de sites et sols pollués français (Hg, Pb, As, etc.). Le programme informatique ARGOS qui a été développé dans le cadre de ce projet permet de traiter et fusionner les données obtenues à partir des différentes techniques analytiques (analyse rétrospective microdensitométrie, LA-ICP-MS et μ EDXRF), mais aussi de leur appliquer des traitements statistiques.

Dans le cadre du projet, deux campagnes d'échantillonnage ont et vont avoir lieu dans les prochains mois afin de tester la potentialité de la méthode sur un site soumis à une forte contamination métallique et un site soumis à une contamination organique (pollution chlorée). L'échantillonnage de ces sites permettra de perfectionner les méthodes d'analyses mises en place et également d'introduire de nouvelles variables à l'interprétation des résultats (conditions météorologiques, comparaison avec des piézomètres, etc.). De plus, la micro-Tomographie à rayon X sera utilisée afin d'améliorer la datation qui est difficile pour les essences d'arbres étudiées. Des inter comparaisons sont prévues avec d'autres techniques d'analyse (e.g. l'ITRAX pour l'analyse μ EDXRF). Le développement de l'analyse par LA-MC-ICP-MS pour l'analyse isotopique d'élément tel que le plomb permettant de retracer l'origine de la pollution est également envisagé. Enfin, le programme informatique continuera d'être développé et amélioré pour pouvoir notamment implémenté tout au long du projet les différents types de données acquises et utiles pour le projet (données météorologiques, données issues des différentes techniques d'analyses, statistiques, etc.), mais aussi pour leur représentation et leur traitement statistiques.

Remerciement

Merci à Nassim Belmokhtar et Philippe Rozenberg de l'INRAE pour l'échantillonnage et la datation des échantillons ainsi que leur expertise sur le domaine des arbres, à Maria Agudelo et Sébastien Kaskassian de TAUW pour l'échantillonnage et les informations fournies tout au long du projet ARGOS. Merci également à Claire Aupart, Sébastien Perret, Stéphane Gaboreau et toutes les personnes au sein du BRGM qui ont aidé au développement d'ARGOS. Enfin, merci à l'ADEME et en particulier à Helene Roussel pour le soutien fourni au projet.

Bibliographie

Collot, J. et al. (2023). Floristic survey, trace element transfers between soil and vegetation and human health risk at an urban industrial wasteland. *Journal of Hazardous Materials*, 459, 132169. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2023.132169>

Migeon, A. et al. (2009). Metal accumulation by woody species on contaminated sites in the north of France. *Water, Air, and Soil Pollution*, 204(1–4), 89–101. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0029-5>

Polge, H. (1978). Fifteen years of wood radiation densitometry. *Wood Science and Technology*, 12(3), 187–196. <https://doi.org/10.1007/BF00372864>

Atelier 1B

Outils de traitement et de cartographie des données

Calcul de valeurs de fonds pédo-géochimiques sur la Métropole de Lyon avec la méthodologie nationale 33

Carte d'anomalies géochimiques 40

Outil national de valorisation des terres excavées

Premiers fonds pédogéochimiques urbains de la Base de Données des analyses de Sols Urbains - BDSolU 46

Cartorisk 52

Outil de cartographie géostatistique des risques sanitaires pour la reconversion des friches

Forensie environnementale : outils statistique et isotopie 58

Pollution des sols en ETMM à l'échelle d'un territoire en contexte industriel multi-sources

Calcul de valeurs de fonds pédo-géochimiques sur la Métropole de Lyon avec la méthodologie nationale

Baptiste SAUVAGET^{1*}, Hélène DEMOUGEOT-RENARD²

Résumé

Entre 2018 et 2023, une méthode statistique de calcul de valeurs de fonds des sols urbains a été développée par l'équipe du projet « Etablissements de fonds pédo-géochimiques – FGU »¹. Celle-ci est présentée dans la nouvelle version du guide national de détermination des valeurs de fonds à l'échelle d'un territoire, en cours de parution². Sur la même période, au cours de deux études successives^{3,4}, le bureau eOde a pu tester la méthode et l'ajuster sur un grand jeu de données rassemblé dans une base (Geomely) par la Direction du Foncier et de l'Immobilier de la Métropole de Lyon : la base Geomely renfermait les analyses chimiques de 5 948 échantillons de sol à la date de réalisation des études, collectés dans le cadre de projets de construction sur le territoire métropolitain.

Le jeu de données a été divisé en deux sous-ensembles représentatifs des fonds pédo-géochimiques naturel et anthropisé, et des corrections ont été apportées pour réduire l'effet de leur répartition spatiale en grappes (dégrouper) et des valeurs inférieures aux limites de quantification (substitution des valeurs par une méthode originale par discrétisation). Pour chacune des 14 substances analysées dans les sols (As – Ba – Cd – Cr total – Cu – Hg – Mo – Ni – Pb – Sb – Se – Zn – 16HAP – PCB), la limite supérieure interne de la vibrisse a été calculée comme valeur haute des gammes de valeurs, pour définir une « ligne de base » opérationnelle permettant de différencier les fonds pédo-géochimiques entre eux et les anomalies anthropiques. Des lignes de base différentes ont été calculées par entités géographiques cohérentes (EGC), qui partitionnent le territoire en fonction de la géologie et de l'occupation des sols.

Les résultats bruts issus du traitement statistique ont été arrondis par la Métropole de Lyon pour constituer des valeurs locales utilisables dans la pratique, afin de favoriser la réutilisation de terres excavées et la protection de la ressource sol. Une note technique à destination des professionnels pour décrire les conditions d'utilisation de ces lignes de base est en cours d'élaboration.

¹ eOde, 7 chemin de Mont-Riant, CH-2000 Neuchâtel, baptistesauvaget@eode.ch

² eOde, 7 chemin de Mont-Riant, CH-2000 Neuchâtel, helenedemougeotrenard@eode.ch

Introduction

En France, les guides de valorisation des terres excavées hors site⁵⁶ demandent l'estimation de la qualité des sols par comparaison au fond pédo-géochimique, qui comporte lui-même plusieurs niveaux. Le premier niveau, national, rassemble des valeurs seuils libératoires relativement faibles autorisant la réutilisation des terres sur l'ensemble du territoire français (hors France d'outre-mer). Afin de pouvoir valoriser davantage de terres tout en protégeant la qualité chimique des sols urbains, deux autres niveaux sont proposés correspondant à des fonds pédo-géochimiques locaux dont les valeurs peuvent être supérieures aux seuils nationaux. De manière plus générale, ces valeurs locales représentatives des concentrations chimiques « habituelles » des sols d'un territoire urbain ou péri-urbain – quartier, métropole, bassin versant ou région – sont utiles aux gestionnaires de ces zones dans le cadre de la planification urbaine et de la préservation de la ressource sol.

Afin de déterminer ces référentiels locaux, une approche statistique est possible. Elle consiste à calculer une valeur seuil statistique sur un jeu de données représentatif des valeurs de fond. La méthode de détermination de cette « ligne de base » est décrite dans la version actualisée du guide de détermination des valeurs de fond à l'échelle d'un territoire (à paraître), reprise entre 2022 et 2024 par l'ADEME avec le concours du bureau eOde et la participation d'un groupe de relecteurs² : elle consiste à calculer la limite supérieure interne de la vibrisse sur une gamme de valeurs représentatives du fond pédo-géochimique naturel ou anthropisé d'une entité géographique cohérente (EGC). Cette méthode a été établie entre 2018 et 2023 par le BRGM, l'École des Mines de Paris, le bureau eOde et l'INRAE, dans le cadre du projet « Etablissements de fonds pédo-géochimiques – FGU » cofinancé par l'ADEME.

En parallèle, depuis 2010, la Métropole de Lyon rassemble dans une base (Geomely) les données sur la qualité chimique de sols prélevés dans le cadre de projets de construction et d'aménagement menés sur son territoire. Cette base est actuellement l'une des plus fournies des collectivités territoriales françaises, avec près de 6 000 échantillons de sol. Par le projet CARTIFOND soutenu par l'ADEME, le bureau eOde a eu pour mission d'analyser les données de la base pour établir des valeurs de fonds pour la Métropole de Lyon. Ce travail a servi à la fois à déterminer des « lignes de base » pour la Métropole, et à expérimenter les méthodes en cours de développement dans le cadre du projet FGU. L'objectif est de présenter ici les résultats de ces travaux.

Matériel et méthodes

Données d'entrée

La base de données Geomely contenait 5 948 échantillons de sol en juillet 2018. Chacun des échantillons présentait des informations sur le positionnement des points de prélèvement et leur profondeur, les méthodes de prélèvement, les protocoles et les résultats d'analyse, renseignées par une centaine de variables sous format : numérique, catégoriel, ou sous forme de texte libre ou prédéfini à choix en menu déroulant.

Les substances analysées renseignées dans la base sont : dans les échantillons de sol brut et dans les éluats, les éléments traces métalliques As, Ba, Cd, Cr total, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se et Zn ; dans les échantillons de sol brut uniquement, la somme des 16 HAP de la liste US EPA, la somme de 7 PCB, les hydrocarbures totaux (HCT) et les BTEX ; dans les éluats uniquement, les fluorures, l'indice phénol, la fraction soluble, les chlorures et les sulfates.

Positionnement des données

Pour des raisons de confidentialité, le positionnement précis des points d'analyse n'est pas indiqué dans la base. Un maillage a été superposé à la carte du territoire de la Métropole de Lyon, et les données ont été attribuées à une maille carrée de 100 m de côté. Chacune des mailles d'une surface d'1 hectare peut donc contenir un à plusieurs échantillons, sans que leur position XY dans le système de coordonnées de référence soit précisée. Pour les besoins du projet CARTIFOND, des tests menés sur un cas synthétique et un sous-ensemble de données de la base nous ont conduit à positionner aléatoirement les échantillons dans la maille.

Attribution des données aux fonds pédo-géochimiques anthropisé et naturel

Au stade de leur saisie par les bureaux d'étude, les données de la base Geomely ont été classées dans 3 catégories : « bruit de fond géochimique naturel » (BFGN), « bruit de fond géochimique avec apports d'origine naturelle » (BFGAN) et « bruit de fond géochimique avec apports d'origine anthropique » (BFGAA). Les définitions de ces catégories ont été posées antérieurement à celles définies dans le guide national², qui ne distingue que 2 fonds pédo-géochimiques : naturel (FPGN) pour du sol - d'origine naturelle en place ou déplacé (remblais) - qui n'est pas marqué par l'activité humaine, ou anthropisé (FPGA) pour du sol - naturellement en place ou déplacé (remblais) - marqué par une activité anthropique diffuse.

Des analyses de variance (ANOVA) pour les 14 substances d'intérêt et une analyse de variance multiple (MANOVA) suggèrent que la catégorie BFGN se différencie le plus systématiquement des 2 autres catégories, BFGAN et BFGAA. Les catégories de sol BFGAN et BFGAA semblent en revanche plutôt assez proches l'une de l'autre. Ces tendances ont conduit à la décision de :

- Regrouper les données des bruits de fonds de remblais naturels (BFGAN) et de remblais anthropisés (BFGAA), pour former le fond pédo-géochimique anthropisé (FPGA) ; 3 721 échantillons sont ainsi attribués au FPGA,
- Traiter séparément les données du fond pédo-géochimique naturel (BFGN = FPGN) ; 2 203 échantillons caractérisent le FPGN.

Gestion des tailles variables d'échantillons (support)

Les échantillons de sol présentent des longueurs de carottes très variables dans les 2 fonds, allant de moins de 0.3 m à 1.9 m, avec une moyenne à 1 m. Les échantillons de sol de tout support ont néanmoins été conservés dans les 2 fonds pour les traitements ultérieurs, compte-tenu de l'influence négligeable de leur support sur les statistiques, et notamment sur la vibrisse supérieure interne utilisée comme ligne de base de référence.

Profondeur d'échantillonnage

Les échantillons attribués au fond anthropisé FPGA ont été prélevés dans les terrains de surface, en moyenne jusqu'à 1.0 – 1.2 m de profondeur. Les échantillons classés dans le fond naturel FPGN sont généralement plus profonds, situés en moyenne à 1.6 – 2.2 m de profondeur. Les échantillons de toutes les profondeurs ont été conservés, étant donné le peu d'influence de la mise à l'écart des profondeurs les plus extrêmes (9.8 m dans le FPGN, 10.5 m dans le FPGA) sur les statistiques.

Gestion des données en grappes (dégrouper)

Le rassemblement dans la base Geomely de données collectées dans le cadre de projets de construction et d'aménagement induit une répartition spatiale en grappes sur le territoire : les données collectées dans les sites d'intérêt sont séparées par de petites distances, les groupes de données ainsi constitués pouvant être très éloignés les uns des autres. Cette organisation peut avoir un effet sur les statistiques, la qualité chimique des sols étant sur-représentée au niveau des sites, sous-représentée en dehors. Un dégroupement a été appliqué aux données afin de corriger cette redondance d'information en pondérant les données. Une fenêtre carrée de 600 m de côté a été utilisée pour calculer des poids de dégroupement pour les données du fond FPGN, de 500 m de côté pour les poids des données du fond BFGA.

Substitution des valeurs inférieures aux limites de quantification

Les fortes proportions de valeurs inférieures aux limites de quantification (<LQ) peuvent influencer les paramètres statistiques calculés sur la substance d'intérêt, notamment la ligne de base. Pour corriger cet effet de censure des données, la méthode de substitution par discrétisation développée par l'équipe du projet FGU et présentée dans le nouveau guide national² a été appliquée dès que 25% des valeurs ou plus étaient censurées. Elle consiste à substituer chaque valeur inférieure à la LQ par « n » valeurs réparties uniformément entre 0 et la LQ et chacune pondérée par 1/n.

Calcul des lignes de base par EGC ou sur tout le territoire

Conformément à la méthodologie mise en place dans FGU, la limite supérieure interne de la vibrisse a été utilisée comme ligne de base pour toutes les substances. La méthodologie a été appliquée sur l'ensemble des données pour la totalité du territoire, puis par entités géographiques cohérentes (EGC) construites à partir de regroupements de faciès géologiques pour le FPGN et d'occupation des sols pour le FPGA (*Figure 1*) :

- Les géodonnées de Corine Land Cover 2012 (CLC12) ont été classées en 3 usages correspondant à 3 catégories « activités urbaines et industrielles », « zones vertes : parcs et jardins, forêts, terres agricoles, etc. » et « cours d'eau »,
- Les formations lithologiques de la carte géologique au 1/50 000 du BRGM ont été classées dans les groupes des « Alluvions » (Fz), « Zones de transition » (NFGy), « Moraines » (Gy+Granit) et « Autres formations ». Ces regroupements ont été établis en concertation avec Blandine Clozel, géologue cheffe de projet au BRGM Auvergne-Rhône-Alpes. Les lignes de base calculées sur ces EGC se révélant très semblables, ce découpage n'a finalement pas été conservé.

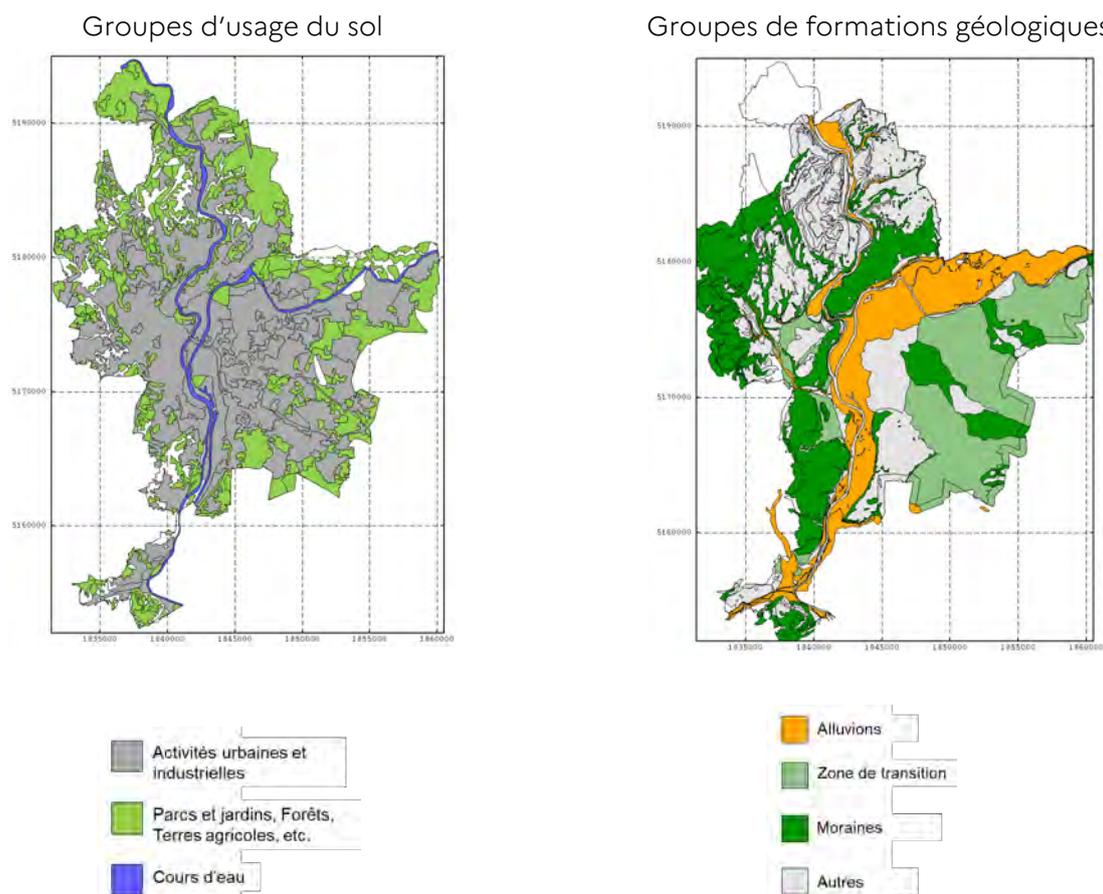


Figure 1 – Localisation des groupes d'usage du sol (gauche) et de formations géologiques (droite), formant les EGC définies sur le territoire de la Métropole de Lyon pour établir les fonds.

Résultats

Les lignes de base retenues par la Métropole de Lyon pour caractériser les fonds résultent d'adaptations pratiques des valeurs de fonds issues du traitement statistique des données :

- Les valeurs calculées par EGC ont été retenues lorsqu'elles apparaissent bien différenciées (cas du cuivre, du plomb et du zinc par exemple),
- La valeur globale calculée pour l'ensemble du territoire a été adoptée lorsque les valeurs par EGC ont été jugées peu différenciées (cas des paramètres Cr total – Hg – Mo – Ni – 16HAP – PCB dans le FPGA et de toutes les substances dans le FPGN),
- La valeur du FPGN a été attribuée à la valeur du FPGA dans les zones vertes (voire au FPGA dans tout le territoire) lorsque cette dernière était inférieure à la première (cas de Ba – Cr total – Ni), en partant de l'hypothèse que les teneurs dans le fond anthropisé doivent être au moins égales à celles du fond naturel.

La comparaison aux valeurs nationales (TEX niveau 1 ou Aspitet niveau 2 (anomalie modérée)) montre que les valeurs locales de nombreuses substances sont égales ou plus élevées que les valeurs libératoires nationales (TEX niveau 1) (cas d'As ou Cd), autorisant davantage de réutilisation de terres excavées. Quelques-unes en revanche sont plus faibles, reflétant ainsi le contexte géologique et d'occupation des sols propre à la Métropole de Lyon.

Conclusions et perspectives

Le projet CARTIFOND représente un premier cas d'application de la méthodologie nationale révisée de détermination des fonds des sols urbains d'un territoire, sur un grand jeu de données. En étant mené en parallèle à la troisième phase du projet FGU, il a non seulement permis de construire un premier référentiel des sols spécifique au territoire lyonnais, mais également de contribuer à l'approfondissement de la méthodologie nationale pour calculer des lignes de base.

Cela a notamment permis de mettre l'accent sur les facteurs limitants de chaque étape de calcul des valeurs de fond et sur les points d'attention principaux tels que les effectifs, les proportions de valeurs <LQ, ou bien encore le besoin de dégroupement spatial.

A l'échelle de la Métropole de Lyon, ces valeurs de référence représentent une première étape dans la prise en compte des fonds pédo-géochimiques locaux dans l'aménagement du territoire, qui pourra être complétée à l'avenir par une mise à jour des valeurs avec les nouvelles données rassemblées dans la base Geomely depuis 2018, ainsi que par une cartographie géostatistique des fonds.

Enfin, avec 12 substances bénéficiant de lignes de base et 2 fonds, naturel et anthropisé, un outil de croisement des différents résultats semble nécessaire pour déterminer rapidement les possibilités de réutilisation des terres et la qualité chimique multi-paramètre d'un sol. Un outil interactif de croisement des différents résultats et de comparaison à des analyses de sols pourrait être développé pour remplir ce rôle en intégrant, si-besoin, le découpage des parcelles cadastrales.

Références

- (1) Charvet, R.; Mougin, C.; Rémy, E. *Sols Urbains, Environnement et Santé. Repenser Les Usages*, Quae.; 2024.
- (2) ADEME. Méthodologie de Détermination Des Valeurs de Fonds Dans Les Sols : Echelle Territoriale. Groupe de Travail Sur Les Valeurs de Fonds. Version Actualisée; A paraître.
- (3) eOde. Projet Cartifond. Cartographie Des Valeurs de Fonds Des Sols de La Métropole de Lyon. Rapport Final; Grand Lyon et Ademe, 2022; p 92.
- (4) eOde. Détermination Des Fonds Pédo-Géochimiques Des Sols Du Grand Lyon (Base de Données Geomely). Etude d'approches Géostatistiques Adaptées à La Cartographie Des Valeurs de Fonds; Grand Lyon, 2020; p 128.
- (5) Coussy, S.; Hulot, C.; Billard, A.; Kaabouch, S.; Dubrac, N. Guide de valorisation hors site des terres excavées issues de sites et sols potentiellement pollués dans des projets d'aménagement; Ministère de la transition écologique et solidaire, 2020; p 60.
- (6) Coussy, S.; Dubrac, N.; Moutier, L. Guide de valorisation hors site des terres excavées non issues de sites et sols potentiellement pollués dans des projets d'aménagement; Ministère de la transition écologique et solidaire, 2020; p 51.
- (7) Baize, D. Teneurs Totales En "Métaux Lourds" Dans Les Sols Français. *Courrier de l'Environnement de l'INRA* **2000**, No. 39.

Remerciements

Nous remercions chaleureusement la Métropole de Lyon nous ayant accordé leur confiance et expertise pour cette étude, et plus particulièrement Pierre Clottes et Julien Correa. Nous remercions l'ADEME pour son appui financier, et tout particulièrement Hélène Roussel pour son soutien indéfectible au projet. Et enfin nous remercions le BRGM et Blandine Clozel pour son expertise en géologie.

Carte d'anomalies géochimiques

Outil national de valorisation des terres excavées

Noémie DUBRAC^{1*}, Stéphane BELBEZE¹, Valérie LAPERCHE¹, Jérémie MELLETON¹, Samuel COUSSY¹

¹BRGM (French Geological Survey), 3, av. Claude Guillemin, 45060 Orléans, France, n.dubrac@brgm.fr, s.belbeze@brgm.fr, v.laperche@brgm.fr, j.melleton@brgm.fr, s.coussy@brgm.fr

Résumé

Dans le cadre de la mise à jour de la méthodologie nationale de valorisation des terres excavées de 2020, une carte nationale d'anomalies géochimique a été mise en place afin d'aider les parties prenantes à valoriser certaines terres excavées non issues de sites et sols pollués sans caractérisation préalable. En 2021, un premier retour d'expérience a permis d'identifier les besoins d'évolution de la carte, qui ont été mis en œuvre en 2022 et 2023. Cette carte a été mise en place à partir de plusieurs sources de données, et un traitement statistique particulier a été déployé afin d'aboutir à une carte dont la résolution est de 3 km. Cette carte est actuellement diffusée sur le visualiseur Infoterre du BRGM et sur l'application TERRASS.

Introduction

Le cadre réglementaire et technique dans le domaine de la valorisation des terres excavées s'étoffe depuis plusieurs années. Associée à la publication des guides de valorisation hors site des terres excavées issues de sites et sols potentiellement pollués ou non dans des projets d'aménagement (Coussy et al., 2020a ; Coussy et al., 2020b), une mise à jour importante des différents outils d'aide à la valorisation des terres excavées tels qu'Hydrotex (Boissard et al., 2018), le guide de caractérisation des terres excavées (Coussy et al., 2020c), ou l'application TERRASS (Dubrac, 2019) a été initiée en 2018.

La carte d'anomalies géochimiques a été réalisée pour le guide de valorisation hors site des terres excavées non issues de sites et sols pollués sorti en 2020. Elle définit des zones (hors anomalies, d'anomalies géochimiques et d'anomalies géochimiques spécifiques) au sein desquelles il est possible de valoriser les terres excavées non issues de sites pollués, sans réaliser d'analyses physicochimiques et sous certaines conditions. Cette carte est fonctionnelle et commence à être utilisée par les parties prenantes. En 2021, un premier retour d'expérience sur cette carte a permis d'identifier les besoins d'évolution de la carte, qui ont été mis en œuvre en 2022 et 2023.

Matériel et méthodes

La littérature scientifique (McBratney et al., 2003) montre qu'un grand nombre de facteurs influe sur la nature d'un sol et les teneurs que l'on y mesure et qu'il est possible de modéliser les teneurs dans les sols avec des méthodes d'interpolation adaptées (krigeage à dérive (KED) ou forêts d'arbres aléatoires (GQRF) et à partir de 7 facteurs : le SCORPAN) :

$$S=f(s,c,o,r,p,a,n)$$

Avec S : la grandeur physique du sol (attribut ou teneur) à modéliser, f : une fonction ou un modèle, s : une mesure des sols connue, c : les conditions climatiques de l'environnement, o : les usages du sol (forêt, effets anthropique, ...), r : relief, topographies, attributs du paysage, p : la lithologie du sol, a : l'âge du sol et n : la position spatiale du point.

En vue d'établir une gestion raisonnée des terres excavées qui ne viennent pas de sites pollués, le BRGM a choisi un modèle hybride KED-GQRF (Ballabio et al., 2024) pour tirer le meilleur des deux modèles et a sélectionné les facteurs les plus adaptés. La première version de la carte d'anomalies géochimiques a ainsi été élaborée en 2019 à partir de 3 sources de données :

- la base de données RMQS de l'INRAE qui donne la qualité (dont les éléments traces métalliques ETM) des sols agricoles et forestiers sur 2 240 sites d'échantillonnage (maille de 16 km x 16 km) à plusieurs profondeurs (0-30 et 30-50 cm),
- la nouvelle carte de lithologie de surface du BRGM avec une résolution de 500 m x 500 m,
- les cartes de zones anomaliques issues de l'inventaire minier du BRGM (données ponctuelles à des échelles variables).

En 2023, ces données ont été complétées par les teneurs en argile et en limons dans les sols à partir des données du programme LUCAS ainsi que la topographie (altitude, pente et direction de pente) avec une résolution de 30 m x 30 m de l'IGN, pour aboutir à la version actuelle de la carte d'anomalies géochimiques. Une première analyse a été réalisée pour estimer les corrélations entre les ETM et la lithologie de surface et aussi entre chacun des 8 ETM. Il n'est pas possible de calculer un coefficient de corrélation entre une teneur en élément et une variable catégorielle comme la géologie mais il est possible d'évaluer l'effet ou non d'un paramètre sur la variance des valeurs.

Globalement, l'étude montre des corrélations de la géologie avec les ETM positives mais peu élevées pour tous les composés (hormis le mercure pour le sub-surface). La lithologie est donc exploitable comme valeur auxiliaire d'interpolation (covariable), ce qui permet d'augmenter la précision des interpolations à des échelles inférieures au maillage de 16 km x 16 km puisque la lithologie est connue à une échelle de 500 m x 500 m.

L'étude montre également que les corrélations entre ETM sont significatives pour certains éléments mais aussi entre les ETM et la topographie et les teneurs en argile et limons. La mise en évidence de ces corrélations positives impose de choisir une méthode de traitement et d'interpolation qui préserve ces liens comme une analyse multivariée qui analyse l'ensemble des variables simultanément. Ces techniques de traitement (CODA) permettent de corriger le biais engendré par la prise en compte de l'ensemble des variables si plusieurs teneurs sont expliquées par le même phénomène.

Suite à ces constats, le traitement a consisté en plusieurs étapes (cf. figure suivante) :

- l'identification et le retrait des données anomaliques hautes et basses (outliers) pour chaque teneur en ETM,
- une analyse des données avec des transformations ILR (isometric log ratio) pour obtenir des variables exploitables statistiquement (ETM-> ILR), (Madani et al., 2020)
- une analyse en composantes principales (ACP) pour corriger le biais engendré par la prise en compte de l'ensemble des variables corrélées (plusieurs teneurs sont expliquées par le même phénomène). On obtient ainsi des nouvelles variables polymétalliques à traiter, appelées composantes (ILR-> Composante). Ces composantes sont décorréélées c'est-à-dire qu'il n'y a pas de relation entre elles et leur traitement n'induit pas de biais. Ces composantes subissent une transformation normale (n-score) pour être exploitables géostatistiquement,
- la modélisation des variogrammes des composantes,
- le co-krigeage à dérive externe et les 100 simulations conditionnelles pour chaque composante. Les covariables utilisées sont la lithologie de surface, la topographie et les teneurs en argile et limons. Les simulations conditionnelles sont une représentation possible de la réalité qui respectent la distribution des données et les statistiques de ces données (en chaque point de mesure, on peut retrouver la valeur mesurée). On obtient donc un grand nombre de situations possibles.
- une transformation inverse (Composante → ILR → ETM) pour estimer les valeurs des variables initiales (ETM) pour chaque simulation.

Le traitement des données d'analyses complémentaires (données minières) a été réalisé de manière similaire :

- homogénéisation et correction des différentes données acquises dans des objectifs différents,
- transformation normale des données pour être exploitables géostatistiquement,
- traitement par forêt d'arbres aléatoires (GQRF),
- transformation inverse pour estimer les valeurs des variables initiales (ETM).

L'ajustement local des valeurs estimées en ETM avec les teneurs issues de l'inventaire minier du BRGM a ensuite été réalisé pour fusionner les 2 traitements :

- affectation du maximum entre les krigeages locaux miniers et celui de la France par ILR pour chaque maille,
- application d'un filtre gaussien pour lisser les limites, la fusion pouvant produire des "sauts" très importants (x 10 000).

Enfin, un traitement statistique des simulations (en ETM) a été réalisé pour calculer des quantiles en chaque point de mesure. Contrairement à la première version où les Q90 avaient été déterminés, *c'est la ligne de base (LB) qui a été recherchée* dans cette version, en cohérence avec les différents groupes de travail nationaux sur les valeurs de fond.

$$LB = Q75 + 1,5 \times (Q75 - Q25)$$

Cela a permis d'obtenir à l'issue de ce traitement complexe, pour chaque maille de 250 m de côté, une teneur pour chacun des 10 ETM.

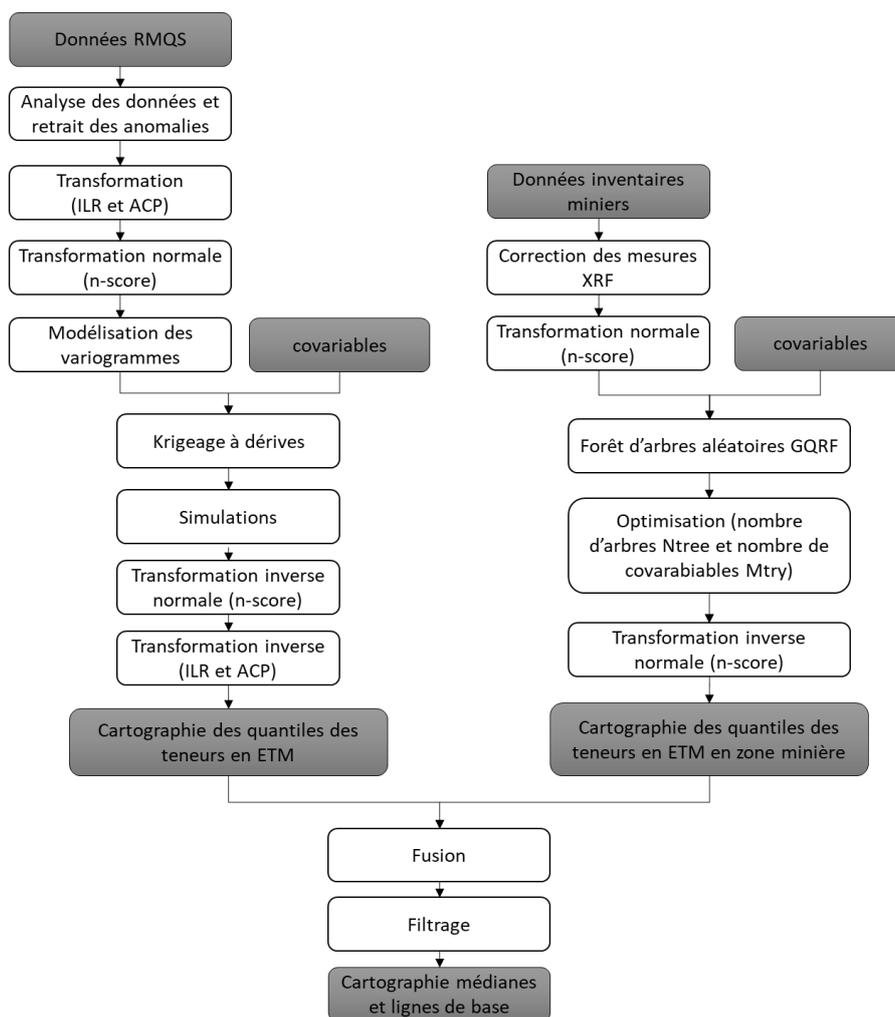


Figure 1 : Représentation des étapes de calcul pour aboutir à une cartographie des lignes de bases pour chaque ETM.

Résultats et discussion

Un traitement informatique a été créé pour automatiser la création des zones d'anomalies géochimiques. Ce traitement est basé sur :

- calcul du facteur d'enrichissement p_i en chaque point et pour chaque ETM et du facteur d'enrichissement intégré NIPI (NIPI pour l'ensemble des ETM),
- création d'un plan de zonage pour obtenir des zones d'anomalies géochimiques et éconduire des points anomaux isolés,
- intégration des zones obtenues précédemment aux zones d'anomalies géochimiques obtenues en 2020,
- utilisation de l'indice de Moran pour déceler les zones à fortes variations et intégration de ces zones aux zones d'anomalies géochimiques spécifiques obtenues en 2020.



Figure 2 : Etapes de construction de la carte d'anomalies géochimiques à partir de l'interpolation des teneurs en ETM

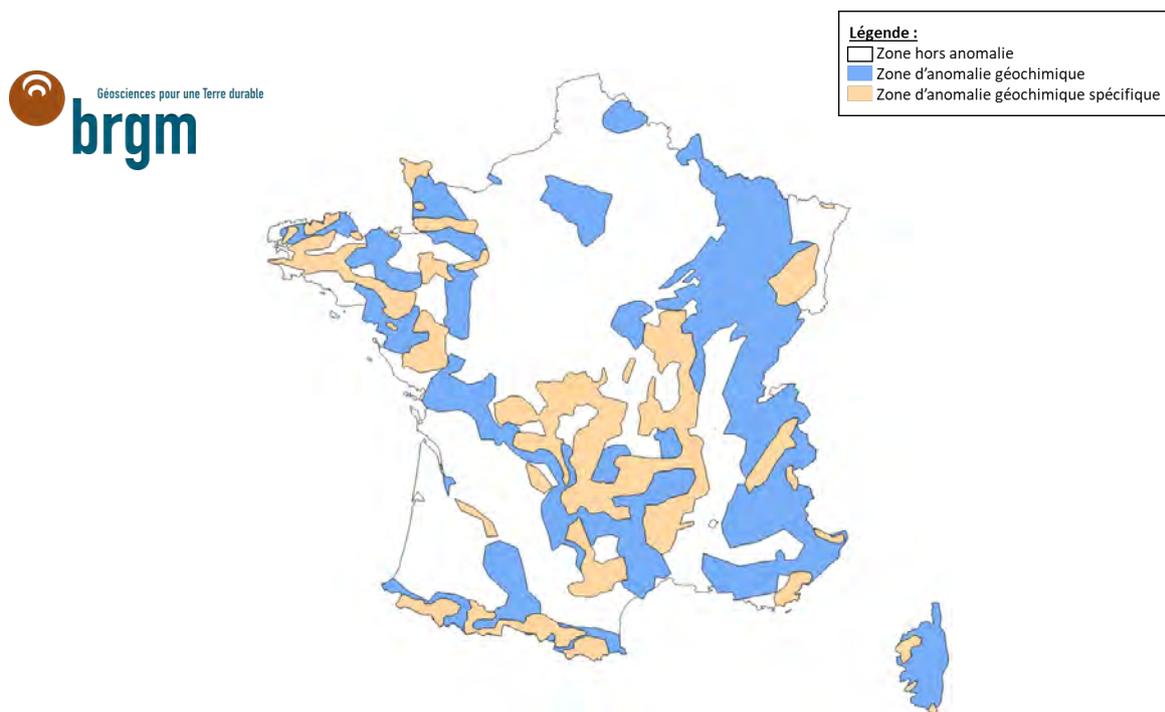


Figure 3 : Carte des anomalies géochimiques en métropole – version 2023 (© BRGM et INRA, Unité INFOSOL, Orléans, 2018)

Conclusions et perspectives

Une page spécifique à la carte des anomalies géochimiques a été réalisée sur le site internet dédié à la valorisation des terres excavées www.tex-infoterre.brgm.fr. Cette page permet d'accéder à la carte (via le visualiseur Infoterre et via TERRASS). Elle recense également l'ensemble des questions formulées au BRGM et leurs réponses dans une foire aux questions (FAQ). Deux vidéos explicatives pour présenter sa construction et montrer un exemple d'utilisation de la carte ont également été intégrées. La notice de la carte, disponible sur le visualiseur Infoterre a également été mise à jour.

Un travail a été effectué par le service informatique du BRGM pour rendre les données de cette carte téléchargeable par le public au format SIG et conformes du point de vue des métadonnées. La carte est ainsi téléchargeable et utilisable d'une manière plus aisée pour l'ensemble des acteurs, ce qui devrait augmenter son utilisation. Le géoservice (WFS/WMS) de téléchargement est le suivant :

http://mapsref.brgm.fr/wxs/infoterre/anomalie_geochimique?

Des travaux de comparaison des résultats (carte pour chaque ETM) avec ceux produits à l'aide d'algorithmes différents par l'INRAE sont envisagés dans le cadre du Gis Sol.

Références

Boissard G. avec la collaboration de Bellenfant G., Blanc C., Guyonnet D., et Merly C. (2018) - Guide d'utilisation de l'outil HYDROTEX - Valorisation hors site des terres excavées dans des projets d'aménagement, version n°3, Rapport final Brgm/RP-60227-FR, 9 fig, 12 tab., 1 ann., 64 p.

Coussy, S., Dubrac, N., Hulot, C. Billard, A., Kaabouch, S. (2020a) - Guide de valorisation hors site des terres excavées issues de sites et sols potentiellement pollués dans des projets d'aménagement. Rapport DGPR

Coussy, S., Dubrac, N., Moutier, L. (2020b) - Guide de valorisation hors site des terres excavées non issues de sites et sols pollués dans des projets d'aménagement. Rapport DGPR

Coussy S., Dubrac, N. avec la participation de Rouvreau L. – (2020c) - Guide de caractérisation des terres excavées dans le cadre de leur valorisation hors site dans des projets d'aménagement et en technique routière pour des projets d'infrastructure linéaire de transport – Cas des terres excavées issues de sites et sols potentiellement pollués. Rapport final. BRGM/RP-69581-FR, 41 p., 7 fig., 6 tab., 1 ann.

Dubrac, N. (2019) – Outil de traçabilité des terres : TERRASS. Journée technique d'information et de retour d'expérience sur la valorisation et le stockage des terres et déchets inertes– 08/11/2019

McBratney, A.B., Mendonça Santos, M.L., Minasny, B. (2003). "On digital soil mapping". *Geoderma*. 117 (1–2): 3–52

Ballabio, C., Jones, A., Panagos, P., 2024, Cadmium in topsoils of the European Union – An analysis based on LUCAS topsoil database, *Science of The Total Environment*, Volume 912, 168710

Madani, N., Carranza, E.J.M. Co-simulated Size Number: An Elegant Novel Algorithm for Identification of Multivariate Geochemical Anomalies. *Nat Resour Res* **29**, 13–40 (2020).

Remerciements

Le BRGM tient à remercier l'unité Info&Sol d'INRAE pour la fourniture des données RMQS et le Ministère en charge de l'environnement pour les subventions liées à ce travail.

Premiers fonds pédogéochimiques urbains de la Base de Données des analyses de Sols Urbains - BDSolU

Jean-François BRUNET^{1*}, Stéphane BELBÈZE¹, Etienne TAFFOUREAU², Cécile Le GUERN³, Hélène DEMOUGEOT-RENARD⁴, Baptiste SAUVAGET⁴, Chantal de FOUQUET⁵, Nicolas SABY⁶, Christine LE BAS⁶, Clément LATTELAIS⁷, Antonio BISPO⁶, Hélène ROUSSEL⁸, Clément ZORNIG¹, Dominique GUYONNET⁹

¹: Unité Sites, Sols et Sédiments Pollués, Direction Eau, Environnement, Procédés et Analyses, BRGM, 3 avenue Claude Guillemin, BP 36009, 45060 ORLEANS Cedex 2, France, jf.brunet@brgm.fr; s.belbeze@brgm.fr; c.zornig@brgm.fr

²: Unité Production Opérationnelle des Projets numériques, Direction du Numérique pour les Géosciences, BRGM, 3 avenue Claude Guillemin, BP 36009, 45060 ORLEANS Cedex 2, France, e.taffourau@brgm.fr

³: Direction régionale Pays de la Loire, Direction des Actions Territoriales, BRGM, 1 rue des Saumonières, BP 92342, 44323 NANTES Cedex 3, France, c.leguern@brgm.fr

⁴: eOde Sàrl, 7 chemin de Mont-Riant, 2000 NEUCHÂTEL, Suisse, helenedemougeotrenard@eode.ch; baptistesauvaget@eode.ch

⁵: Mines Paris, PSL - Centre de Géosciences, 35 rue Saint-Honoré, 77305 FONTAINEBLEAU Cedex, France, chantal.de_fouquet@minesparis.psl.eu

⁶: Unité Info&Sol, Centre INRAE Val de Loire, 2163 Avenue de la Pomme de pin, CS 40001 Ardon, 45075 ORLEANS CEDEX 2, France, nicolas.saby@inrae.fr; christine.le-bas@inrae.fr; antonio.bispo@inrae.fr;

⁷: Laboratoire des écosystèmes et sociétés en montagne, Centre Lyon-Grenoble-Auvergne-Rhône-Alpes, INRAE, 5 rue de La Doua, CS 20244 - 69625 VILLEURBANNE, France, clement.lattelais@inrae.fr

⁸: ADEME 20 Avenue du Grésillé - BP 90406 – 49004 ANGERS cedex 01, h.rousseau@ademe.fr

⁹: Direction Générale Programmes, BRGM, 3 avenue Claude Guillemin BP 36009, 45060 ORLEANS Cedex 2, France, d.guyonnet@brgm.fr

* contact : www.bdsolu.fr - BDSolU@brgm.fr

Résumé

Le projet FGU (Fonds pédogéochimiques Urbains) réalisé au cours de trois conventions entre l'ADEME et le BRGM (2009-2014, 2014-2018, 2018-2022) avait pour principal objectif la détermination de fonds pédogéochimiques anthropisés en milieu urbain sur l'ensemble du territoire national. Ces référentiels sont au cœur des démarches de gestion des sites et sols (potentiellement) pollués, en particulier pour mener à bien les diagnostics des sites potentiellement pollués et valoriser les terres excavées. Pour atteindre cet objectif, une base de données des analyses de sols urbains, BDSolU, a été construite afin d'y bancariser les résultats d'analyses obtenus par divers projets relatifs à des aménagements urbains ou à la détermination de fonds locaux ou régionaux. Au terme de la 3^e convention FGU, la BDSolU compte près de 163 000 analyses pour 4 000 échantillons analysés. Ces travaux ont aussi conduit à la mise au point d'une méthode propre à déterminer les lignes de base des fonds pédogéochimiques anthropisés et à les restituer au public. Depuis 2021, le Groupement d'Intérêt Scientifique Sol (GIS Sol) compte la BDSolU au nombre de ses programmes. Dans ce cadre, les prochains travaux ont pour ambition l'augmentation du nombre d'analyses bancarisées, l'amélioration de l'ensemble de la chaîne de production de résultats et la mise au point de l'interopérabilité entre les données des bases BDSolU et DoneSol d'INRAE.

Introduction

Les agglomérations urbaines, si l'on écarte leur empiètement sur les territoires agricoles, s'étendent sur des sols souvent mal connus ou sur des remblais de qualité douteuse, parfois impactés par des décennies d'histoire et d'activités artisanales et industrielles. Le fond pédogéochimique y est donc fortement anthropisé. Dans un contexte de croissance constante du taux de population vivant en ville, la connaissance de la qualité chimique des sols urbains devient une préoccupation prépondérante, partagée par de nombreux pays. Comme plusieurs d'entre eux, la France a adopté une politique d'encadrement des sites et sols pollués, fondée sur la gestion des risques sanitaires et environnementaux suivant l'usage des milieux. Or, celle-ci ne comprend pas de recueil de valeurs guides permettant de statuer sur l'état des sols. En cas de suspicion de pollution, la démarche commence par la comparaison de l'état du sol considéré à celui des sols « sains » voisins de la zone d'investigation. Il s'agit de différencier, parmi les concentrations de substances observées dans les sols, la part habituellement présente dans la zone, le fond pédogéochimique anthropisé (FPGA), de celle attribuable aux activités du site étudié (MEEM, 2017). De plus, les terres excavées, longtemps considérées comme des déchets une fois franchi le périmètre de leur site d'origine, et déposés en Centre de Stockage de Déchets (CSD), sont peu à peu entrées dans une logique d'économie circulaire. Leur valorisation, fondée sur la compatibilité avec le FPGA du site receveur, est devenue l'objet d'importants enjeux. Pour répondre à ces besoins, l'ADEME et le BRGM ont signé en 2010, 2014, puis en 2018 en partenariat avec INRAE et eOde et avec l'appui de Mines Paris, des conventions pour la détermination des gammes de teneurs habituellement rencontrées pour les principales substances minérales (métaux, métalloïdes) et organiques (hydrocarbures aromatiques polycycliques, polychlorobiphényles, dioxines, furanes) présentes dans les sols urbains (projet Fonds pédogéochimiques Urbains, FGU). En produisant ces FPGA urbains avec la Base de Données des analyses de Sols Urbains (BDSolU) le BRGM vise à aider les aménageurs et les décideurs urbains impliqués dans la gestion des sites (potentiellement) pollués en apportant les données indispensables à l'engagement d'un diagnostic de site ou d'une démarche de gestion des terres excavées. Les informations recueillies peuvent également servir dans le cadre d'interprétations de l'état des milieux, d'aménagements urbain (jardins collectifs, projets d'agriculture urbaine), d'études sanitaires, d'états des lieux préalables à l'implantation d'installations classées, ou d'états des lieux post accident. A partir de 2021, le BRGM a rejoint le Groupement d'Intérêt Scientifique Sol (GIS Sol) pour y poursuivre, en interaction avec INRAE, le développement de la BDSolU et la mise au point de l'interopérabilité des données de leurs bases respectives.

Matériel et méthodes

Collecte des données

Contrairement au programme national d'observation des sols agricoles (Saby et al, 2011), le projet FGU ne comporte pas de campagne de prélèvement et d'analyse des sols en propre. En 2010, pour recueillir les analyses nécessaires à ses travaux, il a d'abord été adossé au projet « Diagnostic des établissements accueillant des enfants et des adolescents, Etablissements sensibles ou ETS » (MTECT, 2022). Ce projet ETS a été déployé par le BRGM pour le ministère en charge de l'environnement entre 2010 et 2021, pour donner suite aux recommandations des Plans Nationaux Santé Environnement PNSE 2 puis PNSE 3 (MSP, 2022). Cette démarche d'anticipation a concerné, 1 359 établissements construits sur des sites superposés ou contigus à un ancien site industriel ou une ancienne activité de service répertorié(e) dans la base de données BASIAS. Les diagnostics réalisés ont compris des prélèvements d'échantillons des sols des établissements et des lieux témoins voisins jugés hors influence d'anciennes activités industrielles. Ces échantillons ont été prélevés en surface (essentiellement de 0 à 5 cm de profondeur en visant l'exposition potentielle des populations susceptibles d'ingérer des particules de terre, en particulier en portant les mains à la bouche. Les analyses ont été enregistrées par le BRGM en vue de déterminer des FPGA de surface dans les grandes agglomérations métropolitaines pour venir en appui à la démarche de diagnostic des sols. En 2014, le besoin de données supplémentaires a conduit à la création de la Base de Données des Analyses de Sols Urbains (BDSolU ; Brunet

et al., 2018) et à élargir la collecte à d'autres projets (aménagement urbains : quartiers Nantais ; Le Guern, 2017, Nantes-Pirmil ; Le Guern, 2023, détermination de référentiels régionaux : GeoBaPa ; Soltracing, 2022, FGU Toulouse ; Belbèze, 2019). BDSolU permet de conserver les informations sur les sols recueillis dans des conditions et selon des protocoles variés : description de lieux de prélèvement (références historiques, occupation du sol), des sondages, des niveaux de sols et des matériaux rencontrés, des modalités d'échantillonnage, des échantillons, des analyses. Des conventions entre le propriétaire des données et le BRGM encadrent les conditions de fourniture des données et les éventuelles contraintes d'utilisation ou de diffusion attachées à leur confidentialité.

Traitement des données

Au terme de la 3^e convention FGU, l'observation des données bancarisées dans la BDSolU a fait apparaître plusieurs zones géographiques métropolitaines présentant un nombre d'analyses suffisant pour y envisager la détermination de valeurs de fond. Les analyses des échantillons dits de surface (0-5 cm ou 0-30 cm) ou profonds (supérieur à 30 cm) sont utilisées selon que le FPGA recherché est respectivement destiné à un diagnostic de l'exposition sanitaire à des polluants du sol, ou à la gestion de terres excavées (ADEME, 2018). Préalablement aux calculs, une étape de sélection des données vise l'obtention de la population la plus représentative possible en fonction de ces deux objectifs (Waldvogel, 2018). Cette étape est rendue nécessaire en raison de la diversité des projets qui contribuent à la BDSolU et des hétérogénéités qui en découlent. Plusieurs niveaux de sélection plus ou moins sévères sont appliqués pour rechercher une population représentative du FPGA visé et présentant l'effectif le plus élevé possible, malgré le nombre encore faible d'analyses bancarisées. Pour chaque niveau, l'étape de calcul transcrite dans un algorithme en langage « R » comprend plusieurs fonctions dont : a) un dégroupement spatial des points de prélèvements distribués irrégulièrement dans les zones géographiques étudiées en raison de l'orientation de certains projets contributeurs et des contraintes de prélèvement en milieu urbain. La méthode de dégroupement spatial retenue, dite par « fenêtres » (Goovaerts, 1997), repose sur la segmentation du territoire étudié en 100 cellules et le comptage du nombre d'échantillons dans chacune d'elles. Le pourcentage moyen d'échantillons dans chaque cellule (idéalement proche de 1) permet l'obtention d'un indicateur de répartition spatiale. Puis, dans chaque cellule, les résultats d'analyse associés aux échantillons sont pondérés par l'inverse du nombre d'échantillons ; b) un test d'Hartigan pour évaluer, pour chaque paramètre, la présence de plusieurs populations (plurimodalité de la distribution des valeurs de concentration ; Hartigan et al., 1985) ; c) le calcul des principales valeurs statistiques (moyenne, médiane, écart type, coefficient de variation, quantiles) et des limites basse et haute de la gamme de concentrations selon les formules respectives des vibrisses inférieure et supérieure internes de Tukey (Tukey, 1977 ; Le Bas et al., 2024). Par souci de cohérence avec les travaux conduits jusqu'à présent par INRAE (Villanneau et al., 2008), le projet FGU a choisi de retenir ces vibrisses calculées selon les équations suivantes : $V_{inf.} = Q1 - 1,5 \times (Q3 - Q1)$ et $V_{sup.} = Q3 + 1,5 \times (Q3 - Q1)$ (avec $Q1$: premier quartile, $Q3$: troisième quartile, $V_{inf.}$: vibrisse inférieure interne, $V_{sup.}$: vibrisse supérieure interne, aussi appelée ligne de base) ; d) la prise en compte des valeurs inférieures à la limite de quantification ou LQ (valeurs < LQ) dites valeurs censurées : substances détectées par les méthodes d'analyse mises en œuvre au laboratoire, mais à des concentrations trop faibles pour être quantifiées de façon fiable. Souvent ignorées ou substituées par des valeurs arbitraires entraînant des biais statistiques (par exemple, 0 ou LQ/2), ces valeurs sont pourtant porteuses d'information. Elles ont donc été prises en compte par discrétisation du calcul de la vibrisse, lorsque le taux de mesures non quantifiées dépasse 25%. Il s'agit, à condition d'introduire un vecteur de poids, de remplacer chaque donnée non quantifiée par k valeurs discrétisées (et non pas simulées) entre 0 et LQ, chacune recevant (pour cette donnée) un poids 1/k. Chaque donnée quantifiée reçoit un poids égal à 1. Ensuite, la vibrisse de Tukey est calculée avec les données pondérées (initiales et reconstituées) (ADEME et al., 2022) ; e) le calcul des sommes de concentration pour certaines familles de substances (16 HAP, PCBi, dioxines et furanes...), lequel prend aussi en compte les concentrations <LQ. Ainsi, dans tous les cas la somme obtenue correspond à la somme de l'ensemble des concentrations et des LQ indiquées. Si au moins l'une des concentrations concernées est <LQ, alors la somme est indiquée comme <LQ. Les limites de quantification des sommes ont été calculées selon le même principe. En outre, les sommes de dioxines et de furanes sont fournies en TEQ OMS 2005. Il s'agit de Quantités Equivalentes Toxiques calculées par pondération des

concentrations de chaque congénère au moyen de Facteurs de Toxicité Equivalente (TEF proposés en 2005 par l'Organisation Mondiale de la Santé) (Migne et Claude).

Restitution

Pour l'instant, le processus de sélection et de calcul sous R ne comprend pas le choix automatisé du niveau de sélection des données le plus pertinent. Ce choix relève d'une analyse au cas par cas des résultats obtenus pour chaque zone géographique, chaque profondeur, et chaque paramètre. Cette analyse prend en compte i) les valeurs de quantiles, et de la ligne de base éventuellement calculée, ainsi que leur stabilité d'un niveau de sélection à l'autre, ii) la fiabilité relative de ces valeurs entre chaque niveau, iii) l'effectif de la population sélectionnée, iv) l'évaluation de la plurimodalité (test d'Hartigan), v) la dispersion de la population sélectionnée au moyen du coefficient de variation (moyenne/écart type), vi) l'allure de l'histogramme de la population sélectionnée, vii) le taux de valeurs inférieures à la limite de quantification, viii) l'éventuelle influence de valeurs anormales dont la présence peut être indiquée par leur apparition sur l'histogramme et la boîte à moustache, ou par l'amplitude des valeurs minimale et maximale. Le niveau de sélection et donc les résultats de calcul les plus pertinents sont ainsi retenus. En outre, un indicateur de fiabilité tient compte de ces principaux critères et est traduit en nombre d'étoiles : * peu fiable, ** moyennement fiable, *** fiable. Les résultats obtenus sont mis à disposition sur le site internet BDSolU.fr. Ils sont accompagnés de l'indice de fiabilité, afin d'aider les personnes qui les consulteront à relativiser les valeurs statistiques fournies. En outre, ces informations sont accompagnées d'un avertissement, principalement pour rappeler qu'elles constituent l'un des outils permettant d'apprécier une situation mais ne sont pas des valeurs officielles et encore moins réglementaires. Pour chaque zone géographique, une page du site web présente : i) un tableau de résultats simplifiés, ii) un fichier PDF présentant le tableau de résultats complet, les histogrammes et les boîtes de Tukey, ainsi que les cartes associées montrant la localisation géographique des points de prélèvement des échantillons de sol analysés, iii) un lien vers un tableau de résultat complet à télécharger au format csv et importable dans un rapport.

Résultats et discussion

Au terme de la 3^e convention FGU, la BDSolU compte près de 163 000 analyses pour 4 000 échantillons analysés, et une méthode de calcul des gammes de concentration de fond, adaptée aux spécificités de la base, a été mise au point puis utilisée pour proposer des valeurs de fond de plusieurs agglomérations urbaines du territoire national. De plus la faisabilité de l'interopérabilité des données de la BDSolU et de la base DoneSol d'INRAE a été démontrée. Les travaux de bancarisation des données dans la BDSolU ont été valorisés dans le cadre d'échanges de données avec d'autres projets et par plusieurs travaux de communication. Le projet FGU Toulouse a été conçu comme une démonstration de l'application de la méthode de détermination des lignes de base des FPGA proposée par l'ADEME en 2018 (ADEME 2018). Sa réalisation a donné lieu à l'utilisation de données recueillies par Toulouse Métropole et de données obtenues lors de campagnes de prélèvements de sols organisées spécialement pour le projet. Mais il a aussi permis de valoriser les données des projets FGU et ETS obtenues sur l'agglomération toulousaine et bancarisées dans la BDSolU (Belbèze *et al.*, 2023 ; Belbèze, 2019). De la même façon, le projet GeoBaPa a donné lieu à un échange d'analyses de sols pour les régions Ile-de-France et Normandie, lequel a contribué à la réalisation d'une cartographie précise de la qualité des fonds pédo-géochimiques du Bassin parisien. Un référentiel public, gratuit et opérationnel a ainsi été constitué pour faciliter et sécuriser les opérations de déblais/remblais en fournissant un cadre transparent et adapté aux pratiques de terrain (Soltracing, 2022).

Conclusions et perspectives

Les travaux de la troisième convention FGU ont permis la mise au point d'une procédure de traitement des données adaptée au contenu de la base BDSolU. En effet, cette procédure repose sur une étape de sélection et de préparation qui prend en compte l'hétérogénéité des données disponibles tout en valorisant les résultats d'analyse inférieurs aux limites de quantification. Une première mise à disposition des lignes de base de FPGA pour les zones géographiques densément représentées dans la base a eu lieu en juin 2024. Le travail accompli permet d'entrevoir une utilisation généralisée des référentiels de la BDSolU au niveau national. Pour autant, cette méthode peut encore être affinée et développée pour plus de fiabilité et de précision. Les tests réalisés lors du projet METOTRASS, associé à la 3^e convention du projet FGU, ouvrent la voie vers l'application d'un filtrage géostatistique des données (Sauvaget, 2019). L'interrogation simultanée des données interoperables de BDSolU et DoneSol sous standard OGC SensorThings fait partie des prochains objectifs pour, à terme, permettre des croisements avec d'autres bases de données en France et à l'étranger. La BDSolU devrait aussi bénéficier des résultats des projets HOUSES (ANR HOUSES, 2022) et ISLANDR (2022) qui développent notamment des algorithmes d'interpolation à partir de données éparses, imprécises ou groupées spatialement. De tels outils permettraient de mieux valoriser ces jeux de données qui reflètent la réalité concrète du terrain. Au cours du projet de la 3^e convention du projet FGU, le système de bancarisation de la BDSolU s'est adapté à l'extension du périmètre d'utilisation des FPGA pour la gestion des sites et sols pollués et des terres excavées, aux besoins et exigences de plusieurs projets fournisseurs ou utilisateurs de données et à la diversité des données recueillies. A l'avenir, il devra encore s'améliorer, évoluer vers plus d'automatisation, et prendre en compte certains polluants dits émergents, comme les substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS). L'effort de bancarisation des analyses de sols urbains représentatifs des FPGA doit être poursuivi par la BDSolU. Il doit permettre de couvrir densément et à diverses échelles les agglomérations de l'hexagone et ainsi de proposer aux aménageurs et planificateurs urbains de précieux outils d'aide à la décision. Afin d'appuyer cet effort, l'ADEME apporte son soutien financier aux collectivités soucieuses de mieux connaître la qualité chimique habituelle des sols de leur territoire, de maîtriser les risques sanitaires associés, de faciliter la reconquête des friches et de promouvoir la valorisation des terres excavées.

Références

- ADEME (2018) Méthodologie de détermination des valeurs de fonds dans les sols : Echelle territoriale (112 p.) et Echelle d'un site (107 p). Groupe de travail sur les valeurs de fonds. <https://urls.fr/Qb0iC8>
- ADEME, BRGM, INERIS, eOde (2022) Etablissement de lignes de base des fonds pédogéochimiques anthropisés. 63 p. 9 annexes. BRGM RP-73692-FR - Annexe 6 Note Mines ParisTech. Vibrisse de Tukey et limites de quantification.
- ANR HOUSES (2022) Rohmer J., Henriot A., Belbèze S., Guyonnet D., de Fouquet C., Romary T., Destercke S., Quost B., Leger J-F., Fargier H., Dubois D., Cazeneuve E., Chabrol C. Harmonized Operation of Uncertainties in Spatialized Environmental Systems. Consortium BRGM-ARMINES-HEUDIASYC-IRIT-HESUS.
- Belbèze, S., Rohmer, J., Négrel, P., Guyonnet, D. (2023) Defining urban soil geochemical backgrounds: A review for application to the French context. *Journal of Geochemical Exploration*, 254, 107298.
- Belbèze S. avec la collaboration de Djemil M., Béranger S. et Stochetti A. (SCM) (2019) Détermination de FPGA - Fonds Pédogéochimiques Anthropisés urbains. Agglomération pilote : TOULOUSE METROPOLE. Rapport final. BRGM/RP-69502-FR, 347 p., 73 fig., 37 tabl., 4 ann.
- Brunet J.-F., Taffoureau E., Bourguin B., Belbèze S. (2018) Établissement de fonds pédo-géochimiques urbains en parallèle à l'Opération ETS du Ministère en charge de l'Environnement. Rapport final. BRGM/RP-67130-FR, 117 p., 12 fig., 2 ann.
- Goovaerts, P. (1997) *Geostatistics for Natural Resources Evaluation*. New York: Oxford University Press.
- Hartigan JA, Hartigan PM (1985) The Dip Test of Unimodality. *Annals of Statistics*, 13, 70–84.
- ISLANDR (2022). Information-based Strategies for LAND Remediation. <https://cordis.europa.eu/project/id/101112889/fr>
- Le Bas C., Brossard M., Brunet J-F., Commagnac L., Beaudou A., Belbèze S., Bellifa M., Boukir H., Dalmaso M., Derrière N., Lattalais C., Le Martret H., Lehmann S., Pickel A., Richer-De-Forges AC., Saby NPA., Schellenberger A., Taffoureau E., Toutain

B., Wurpillot S., Yahiaoui R. (2024) Le système d'information sur les sols de France : capitaliser, analyser, diffuser, aller vers l'open data. *Étude et Gestion des Sols*, 31, pp.59-73. hal-04385617. <https://hal.inrae.fr/hal-04385617v1>

Le Guern C., Baudouin V., Sauvaget B., Pineau-Jamin E., Gaubert, C., Braud R., Desse-Engrand F, Polett S., Menoury A., Bodéré G., Milano E., Conil P., Bâlon P. (2017) Développement d'une méthodologie de gestion des terres excavées issues de l'aménagement de quartiers nantais - Phase 1 : Caractérisation des sols et recensement des sources de pollution potentielles - Rapport final. BRGM/RP-67138-FR, 116 p., 4 ann.

Le Guern C., Baudouin V., Sauvaget B., Dubrac N. (2023) Economie circulaire des terres excavées et transition écologique – accompagnement du projet d'aménagement Pirmil-les-Isles. Rapport final. BRGM/RP-73276-FR, 102 p.

MEEM - Ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer (2017) Méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués
<http://ssp-infoterre.brgm.fr/methodologie-nationale-gestion-sites-sols-pollues>

Migne V., Claude T. Polychlorodibenzo-p-dioxines et les polychlorodibenzo-p-furanes (PCDD/F). INERIS – 213434-2783847-01. 8p. https://www.ineris.fr/sites/ineris.fr/files/contribution/Documents/22_DIOXINES_ET_FURANES_%28PCDD_F%29%20v1.pdf

MSP - Ministère de la Santé et de la Prévention (2022). Deuxième plan national Santé-environnement (PNSE2) - 2009–2013
<https://solidarites-sante.gouv.fr/ministere/documentation-et-publications->

MTECT (2022) Ministère de la Transition écologique de la Cohésion des territoires. Démarche établissements sensibles.
<http://ssp-infoterre.brgm.fr/page/demarche-etablissements-sensibles>

Saby, N.P.A., Marchant, B.P., Lark, R.M., Jolivet, C.C., Arrouays, D. (2011). Robust geostatistical prediction of trace elements across France. *Geoderma* 162, 303–311.

Sauvaget B. (2019) Constitution de référentiels géochimiques locaux pour les sols et proches sous-sols urbains : de la base de données à l'interprétation géostatistique. *Géochimie*. Thèse de doctorat de l'Université Paris sciences et lettres, 2019. Français. (NNT : 2019PSLEM014).

Soltracing (2022) Le projet GeoBaPa. <https://www.brgm.fr/fr/reference-projet-acheve/geobapa-referentiel-meilleure-gestion-terres-issues-btp>

Tukey, J.W. (1977) *Exploratory Data Analysis*. Addison-Wesley. ISBN 9780201076165.

Villanneau E., Perry-Giraud C., Saby N.P.A., Jolivet C., Marot F., Maton D., Floch-Barneaud A., Antoni V., Arrouays D. (2008) Détection de valeurs anomaliques d'éléments traces métalliques dans les sols à l'aide du Réseau de Mesure de la Qualité des Sols. *Étude et Gestion des Sols*, 15(3), 183-200.

Waldvogel M-C., Brunet J-F. (2018) Recommandations pour le prélèvement d'échantillons de sols pour la détermination de valeurs de fonds. Note BRGM – D3E/3SP – JFB-MD n°2018-597.

Remerciements

Nous remercions l'ADEME, le BRGM et le ministère de la Transition écologique et de la Cohésion des territoires pour leur soutien financier au cours des projets porteurs de la BDSolU.

Outil de cartographie géostatistique des risques sanitaires pour la reconversion des friches

David PITAVAL¹, Véronique CROZE⁴, Hélène DEMOUGEOT RENARD², Claire FAUCHEUX³, Baptiste SAUVAGET², Sylvie TRAVERSE¹, Maelle VERGNAUD⁴,

1 : Département R&D, GINGER BURGEAP, 19 rue de la Villette, 69425 LYON Cedex 03, d.pitaval@groupeginger.com

2 : eOde, 7 chemin de Mont-Riant, CH-2000 Neuchâtel, helenedemougeotrenard@eode.ch

3 : Geovariances, 49bis avenue Franklin Roosevelt, F-77210 Avon, fauchoux@geovariances.com, fauchoux@geovariances.com

4 : Element-Terre, 2 rue Charles Fourier, F-95290 Cormeilles en Parisis, veronique,croze@element-terre.solutions, veronique,croze@element-terre.solutions

Résumé

Dans le cadre des démarches référencées dans la norme NFX 31-620 (2018)[1] et celles recommandées dans la méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués (MTES, 2017)[2], l'outil CARTORISK permet de confronter différents scénarios d'aménagement d'un site pollué en fonction de la pollution, tant vis-à-vis des risques sanitaires induits que des économies associées à la gestion des terres à excaver pour la réalisation des infrastructures. Développé par eOde, Geovariances, Ginger-BURGEAP et Element-Terre avec un co-financement ADEME, CARTORISK s'appuie sur le couplage entre la caractérisation des pollutions de sols et sa modélisation géostatistique d'une part et la modélisation des transferts et des risques sanitaires potentiels pour les différents usages envisagés d'autre part. Ce couplage permet de produire différents types de cartographies qui répondent aux besoins évolutifs du processus d'élaboration du plan de gestion et du plan d'aménagement et estime les coûts financiers liés à l'excavation des terres. CARTORISK est un outil d'aide à la décision et, de dialogue entre spécialistes des sites et sols pollués et aménageurs, pour trouver le meilleur plan d'aménagement d'une friche en fonction des risques sanitaires et du budget de dépollution.

Introduction

Plusieurs milliers de sites pollués issus d'activités anciennes sont recensés à l'échelle nationale (base de données BASOL). Les friches qui en résultent représentent des opportunités de renouvellement urbain pour les collectivités qui représente 150 000 ha selon le CEREMA. Ce renouvellement urbain constitué par la reconversion d'anciennes friches est encadré du point de vue de la gestion des pollutions par la norme NFX 31-620 (2018), la méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués (MTES, 2017) et la loi pour l'accès au logement et un urbanisme rénové [3]. Depuis quelques années, les volontés politiques visant le recyclage foncier se sont considérablement accélérées à travers la loi climat et résilience de 2021[4], la loi ZAN du « zéro artificialisation nette » (ZAN) du 20 juillet 2023 [5] fixés par le Gouvernement ou la mise en place du « Fonds vert » dont le succès à contribuer à le prolonger jusqu'en 2027.

A côté de ce cadre de gestion, le maître d'ouvrage public engageant cette reconversion intègre de multiples critères pour programmer l'aménagement et le concevoir (socio-économiques, schémas d'aménagement territorial, besoins d'urbanisme, ...). La gestion du passif environnemental du site, contrainte parmi d'autres, nécessite pour être bien appréhendée le déploiement d'outils qui favorisent la compréhension et l'intégration de ces contraintes par le maître d'ouvrage aménageur.

Ainsi, le projet CARTORISK est une des premières initiatives nationales de développement d'une méthodologie de spatialisation des risques sanitaires prédictive destinée à optimiser les projets de reconversion des friches. Disposer, dans le cadre des études, d'une vision spatialisée des opportunités de réaménagement en fonction du degré de pollution, des risques sanitaires potentiels et des coûts de gestion des potentielles terres excavées, permet une consolidation du plan de gestion. L'intégration des incertitudes spatiales associées aux diagnostics fournit en outre le moyen de tenir compte de ces incertitudes dans les processus décisionnels de la reconversion.

Matériel et méthodes

Après une première phase de développement réalisée entre 2016 et 2019, les travaux réalisés entre 2020 et 2023 ont porté sur l'élargissement des fonctionnalités de l'outil CARTORISK (cf. Figure 1) :

1. Améliorer l'estimation des risques sanitaires à hauteur de bâtiments comportant des sous-sols. La présence de sous-sols dans les projets de construction est une situation très fréquente, qui n'avait pas pu être prise en compte dans la méthodologie précédente. La méthodologie améliorée permet ainsi d'intégrer les caractéristiques des sous-sols dans les calculs de risque et de coûts du projet ;
2. Calculer les surcoûts induits par l'état de pollution des terrains pour les excavations nécessaires aux futures constructions. Ces estimations intègrent la variabilité spatiale de la pollution des sols et sont assorties d'une incertitude du fait de la mise en œuvre de méthodes géostatistiques qui contribuent à l'intégration de la dimension économique dans le choix des projets de réaménagement ;
3. Améliorer la représentation spatiale des risques sanitaires et des incertitudes, pour en faciliter la compréhension par un public large dans le cadre d'actions de communication, et pour en accélérer l'appropriation comme outil décisionnel par les professionnels du réaménagement.

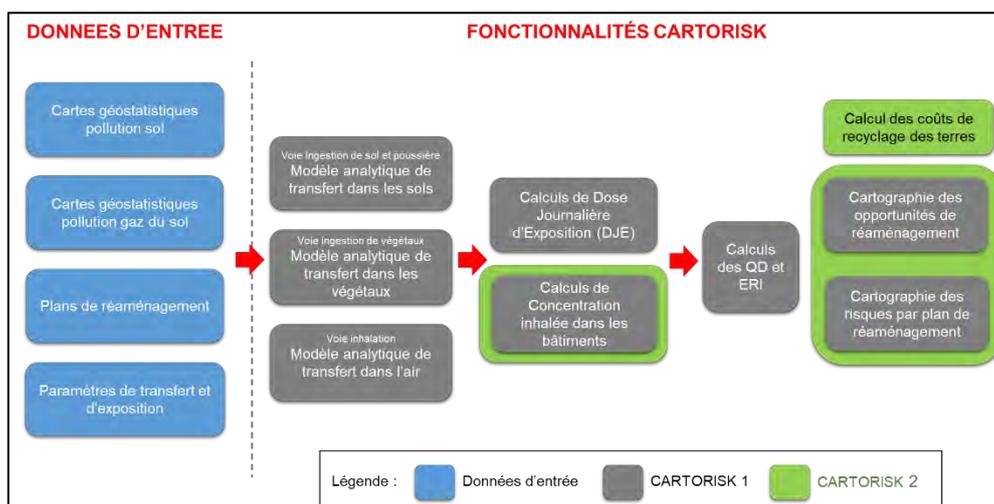


Figure 1 : Schéma des fonctionnalités actuelles de CARTORISK 1 et ajoutées de CARTORISK 2

CARTORISK (logiciel propriétaire) a été appliqué sur deux sites d'essais présentant des pollutions, usages et besoins différents afin de préciser les avantages, limites et l'opérabilité de l'outil et de l'adapter le cas échéant.

Les développements informatiques nécessaires ont été réalisés dans l'environnement et langage de programmation open-source R (www.r-project.org). Les modélisations géostatistiques de la répartition spatiale de la pollution dans le sol ont été menées avec des logiciels de traitement géostatistique que sont Kartotrak ©Geovariances (Geovariances, 2017a)[6] et Isatis ©Geovariances (Geovariances, 2017b)[7]. Il est à noter que les modèles géostatistiques peuvent être générés dans d'autres logiciels, sous réserve de respecter le format d'import de CARTORISK.

Enfin, une consultation a été menée auprès de différents acteurs intervenant dans les projets de réaménagement de friche afin de déterminer le meilleur mode de représentation des cartes d'opportunités et d'aménagement fournies par CARTORISK. Le projet a également été présenté récemment à un public plus large lors d'une journée d'échange organisée en partenariat avec l'ADEME, qui a permis de confirmer l'intérêt des maîtres d'ouvrage pour cet outil.

Résultats et discussion

La démarche CARTORISK comporte deux principales étapes :

1. une étude préliminaire d'analyse des diagnostics pollution conduisant au schéma conceptuel et aux choix structurants de la démarche, à l'image des évaluations quantitatives des risques sanitaires. C'est au cours de cette étape qu'une modélisation géostatistique des polluants d'intérêt est menée ;
2. à partir du modèle géostatistique de la pollution et de l'ensemble des paramètres nécessaires aux calculs de transfert et de risques (caractéristiques physico-chimiques et toxicologiques des polluants, caractéristiques des sols, des aménagements et bâtiments, des budgets espace-temps des populations cibles), la modélisation des transferts, des expositions et des risques sanitaires est conduite avec le logiciel CARTORISK. Les cartographies des risques sanitaires sont alors réalisées intégrant l'ensemble de ces informations. C'est également au cours de cette étape que les calculs des coûts est réalisée.

Le principe de l'outil développé et l'interface avec l'utilisateur sont présentés en Figure 1.

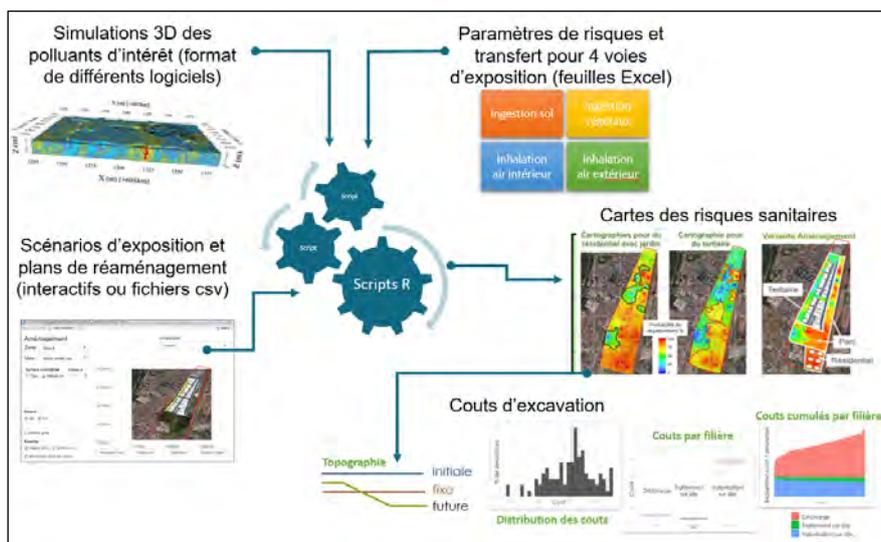


Figure 2 : Méthodologie de CARTORISK

Le test et l'expérimentation de l'outil sur deux sites réels aux caractéristiques contrastées a permis de valider scientifiquement et techniquement la démarche, et d'illustrer ses possibilités d'utilisation.

Le premier site, de grande taille et présentant une pollution aux métaux et aux hydrocarbures à l'origine de risques sanitaires potentiels par ingestion de sol et de végétaux, a permis de déployer la méthode en intégralité en produisant à la fois des cartes d'opportunités de réaménagement et des cartes de risques pour différentes variantes spatiales de reconversion. Ces deux types de cartes peuvent être produits suivant l'état d'avancement du projet de reconversion, pour accompagner les maîtres d'ouvrage dans leurs choix à différents stades du processus décisionnel.

Illustré en figure 2 (à gauche), de telles cartographies de risques sanitaires permettent rapidement d'identifier les zones à enjeux en termes d'aménagement (les zones où l'aménagement est possible ou les zones à risque sanitaire trop élevé). En outre, les résultats obtenus permettent d'identifier les secteurs nécessitant des investigations complémentaires pour certains types d'usage afin de réduire la probabilité d'avoir des niveaux de risques sanitaires non acceptables. Ce site a également servi pour illustrer les coûts de l'excavation des terres liés au terrassement du terrain (cf. Erreur ! Source du renvoi introuvable. à droite) selon les concentrations en HCT et BTEX simulés à partir du traitement géostatistique pour 3 filières d'évacuation suivant leurs seuils d'acceptabilité. L'intérêt de CARTORISK basée sur l'approche géostatistique permet de fournir une estimation du coût total qui tient compte des incertitudes sur la pollution. Par exemple, ici, on estime qu'il y a 80% de probabilité que le coût total soit compris entre 120 et 160 K€.

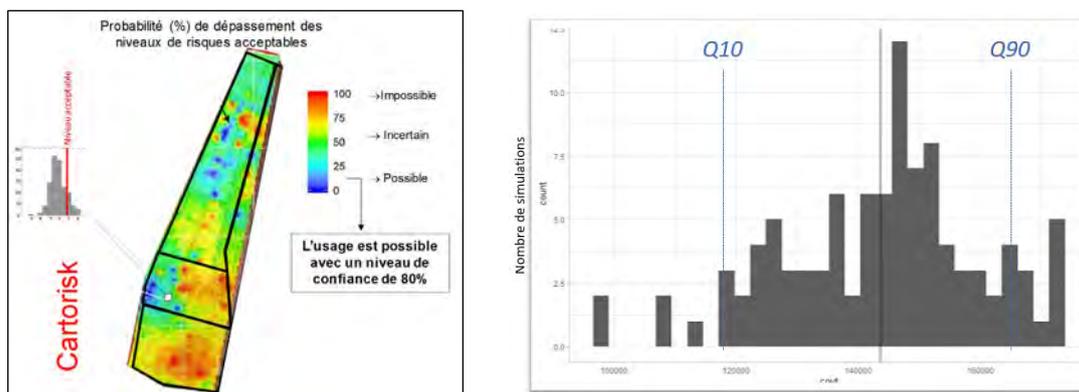


Figure 3 : Carte d'opportunité du risque sanitaire générée sur le site 1 (à gauche) et Coûts liés à l'excavation des terres (à droite)

Le second site, de petite taille et présentant une pollution aux hydrocarbures et solvants chlorés qui a permis de valider la méthode pour les risques sanitaires par inhalation air intérieur.

Enfin, la consultation des maîtres d'ouvrage a permis de recueillir les avis sur différents modes de représentation des cartes de risque présentés en Figure 4. Les développements informatiques ont été conduits pour permettre d'adapter les cartes selon les choix de l'utilisateur.

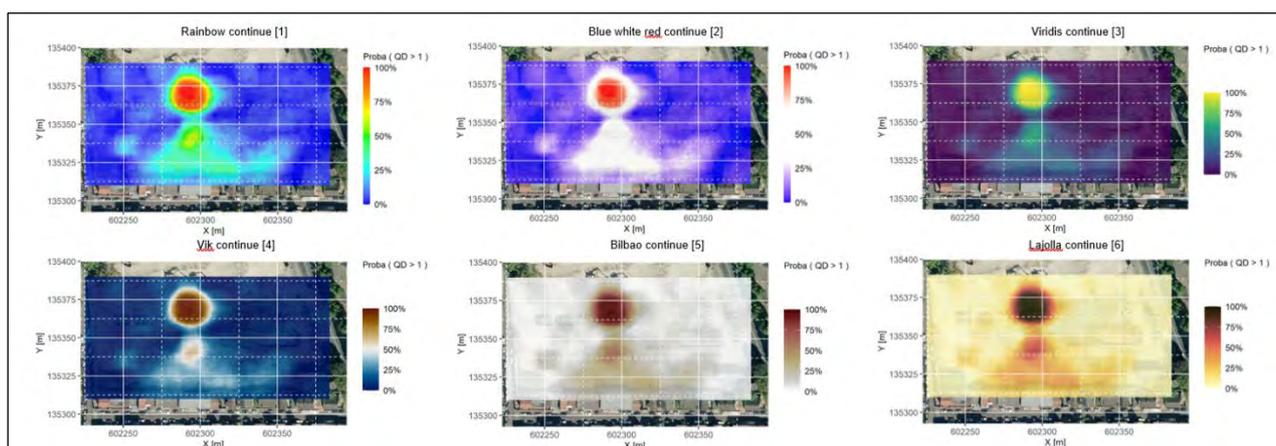


Figure 4 : Cartographie du risque sanitaire selon différentes variantes de couleur

Conclusions et perspectives

La démarche de spatialisations des risques sanitaires développée dans CARTORISK permet de produire différents types de cartes : cartes d'opportunités de réaménagement et cartes de risques pour diverses variantes de réaménagement ainsi que les coûts liés à l'excavation des terres qui tiennent compte des hétérogénéités spatiales et des incertitudes sur la pollution. L'ensemble de ces éléments peuvent être utilisés aux différents stades d'élaboration d'un projet, de la phase amont où les usages et leur positionnement sont encore ouverts (cartographie des opportunités de réaménagement qui permet d'identifier les zones à risques et sans risques mais aussi les zones incertaines sur lesquelles un effort de caractérisation complémentaire peut efficacement améliorer les bilans coûts/avantages des plans de gestion), à la phase aval où le plan de masse définitif a été établi. Ces cartes constituent également un outil de communication, pour mettre en avant sous l'angle du risque sanitaire et de manière intégrée (additivité des risques pour tous les polluants et voies d'exposition) l'effet de mesures de gestion de la pollution (opérations de dépollution).

L'utilisation de modèles géostatistiques de la pollution des sols permet d'intégrer dans les calculs spatialisés des risques l'incertitude induite par la connaissance lacunaire de la pollution et par les hétérogénéités de sa répartition dans le milieu souterrain (sols, eaux, gaz).

L'élaboration du logiciel dédié à la démarche CARTORISK, permettant de « traduire » les modèles géostatistiques de la pollution en cartographies des risques par application de fonctions de transfert et d'exposition, a montré qu'un certain nombre de choix méthodologiques et de structure étaient encore à mener, par exemple : l'intégration des flux de substances volatiles dans le calcul des risques par inhalation et la manière de prendre en compte les flux latéraux dans le cas de sous-sols.

Références

[1] AFNOR, 2018. Norme NF X31-620 : Qualité du sol - Prestations de services relatives aux sites et sols pollués. AFNOR éd., Saint-Denis-La Plaine.

[2] MTES, 2017. Méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués. France.

[3] France, Loi n°2014-366 du 24 mars 2014 pour l'accès au logement et un urbanisme rénové (loi ALUR), Journal officiel du, n°0072, 26 mars 2014, p. 5809.

[4] Loi n° 2021-1104 du 22 août 2021 portant lutte contre le dérèglement climatique et renforcement de la résilience face à ses effets.

[5] LOI n° 2023-630 du 20 juillet 2023 visant à faciliter la mise en œuvre des objectifs de lutte contre l'artificialisation des sols et à renforcer l'accompagnement des élus locaux.

[6] Geovariances, 2017a. Kartotrak User's guide. Version 2017. Avon (France).

[7] Geovariances, 2017b. Isatis User's guide. Version 2017. Avon (France).

Remerciements

Nous remercions chaleureusement toutes les personnes nous ayant accordé leur temps pour partager leur point de vue et expertise ainsi que toutes celles ayant déjà montré leur intérêt pour l'outil durant nos diverses présentations en public. Nous remercions l'ADEME pour son appui financier, et tout particulièrement Hélène Roussel pour son soutien indéfectible au projet.

Forensie environnementale : outils statistique et isotopie

Pollution des sols en ETMM à l'échelle d'un territoire en contexte industriel multi-sources

Marie-Odile KHIAT^{3*}, Franck TORRE⁴, Alain VERON⁵.

Résumé

Dans un contexte industriel historique dense couvrant un territoire vaste, présentant des contaminations croisées en ETMM dans les sols de surface, des outils spécifiques d'analyse à vocation de forensie environnementale ont été sélectionnés et mis en œuvre pour l'établissement d'une Interprétation de l'Etat des Milieux (IEM), dans le but de déterminer les contributions des différentes activités en lien avec la qualité géochimique des sols environnants. Les outils retenus sont le traitement statistique et géostatistique des analyses menées sur la qualité des sols en 44 ETMM et en isotopie du Pb. La mise en œuvre de ces outils a permis la remontée en paternité des pollutions en ETMM enregistrée dans les sols de surface à l'échelle du territoire et la définition des zones d'influence de chaque site industriel historiquement émetteur. Le traitement statistique et géostatistique ainsi que l'analyse de la signature isotopique en Pb dans les sols relèvent de la recherche fondamentale et nécessitent de faire appel à des experts. Dans le cas présent des chercheurs du CNRS ont été mis à contribution. Enfin, une stratégie spécifique doit être bâtie pour le traçage de source, en complément de la méthodologie nationale des sites et sols pollués.

Introduction

Les travaux présentés ont été réalisés pour l'établissement d'une IEM prescrite par Arrêté préfectoral, dans le cadre de la requalification d'un ancien site industriel pour l'aménagement d'un ensemble immobilier.

L'étude historique à l'échelle du territoire a mis en évidence de nombreuses activités industrielles historiques dans le secteur, avec des processus proches ou identiques à ceux qui ont été pratiqués sur le site objet de l'étude (notamment les activités de fonderie de plomb avec des mines et sources d'approvisionnement distinctes des minerais de plomb) ; la voie de transfert des pollutions en ETMM retrouvées dans les sols de surface avoisinants, correspondant aux envois à partir des cheminées des industries qui se sont succédé sur le secteur (fonderies, verrerie, ...) lorsqu'elles étaient en fonctionnement.

Au regard des enjeux dans ce contexte industriel dense et multi-sources, il est apparu nécessaire à la Maitrise d'Ouvrage d'intégrer à l'IEM une approche de forensie environnementale pour discriminer les responsabilités, en identifiant les impacts historiques en provenance du site, des autres contributions industrielles.

³ Ginkgo Advisor, 1 Place Pont Rouge, Genève, mo.khiat@ginkgo-advisor.com

⁴ IMBE UMR CNRS 7263, IRD 237, Aix Marseille Université, Campus St Jérôme, Marseille, franck.torre@univ-amu.fr

⁵ CEREGE, TP-Terre et Planètes, Technopôle de l'Arbois-Méditerranée, Aix-en-Provence, veron@cerege.fr

Nous proposons de présenter dans le cadre de notre intervention l'application des outils de forensie retenus, qui a permis la remontée en paternité de la pollution, en détaillant spécifiquement (1) le traitement statistique et géostatistique de données de qualité des sols de surface en 44 ETMM qui a été réalisé en collaboration avec Franck Torre, Maître de conférences en statistiques environnementales à Aix Marseille Université et (2) l'analyse de la distribution des empreintes isotopiques en Plomb qui a été réalisée en collaboration avec Alain Veron, Chargé de recherche dans l'équipe « Terre et Planètes » du Cerege.

L'IEM a fait l'objet d'une tierce expertise BRGM qui a notamment portée sur le volet de forensie environnementale et ses conclusions.

Matériel et méthodes

Stratégie des investigations

En complément des investigations réalisées pour définir la qualité des milieux et sa compatibilité avec les usages constatés, une stratégie spécifique de caractérisation a été menée, dans un objectif de forensie environnementale :

- Prélèvement de sols naturels non remaniés (dont la signature chimique témoigne de l'accumulation des retombées historiques, avec notamment une répartition centrifuge centrée sur les sources) et de sols dans les jardins des riverains, positionnés selon les données documentaires et historiques et classifiés selon les secteurs par rapport aux émissaires historiques de chaque fonderie⁶.
- Classification des secteurs et types de prélèvement, ainsi que des catégories de sols rencontrées (terrain naturel, remblais avec traces d'apports anthropiques (charbon, ou débris de démolition ou résidus de fonderie)) en tant que critères exogènes dans la base de données pour traitement statistique et géostatistique
- Analyses de type paragenèse (screening 44 ETMM) sur 88 échantillons de sols dont 16 échantillons de caractérisation des sources et 72 échantillons de caractérisation des sols superficiels hors site
- Analyses isotopiques du plomb sur 40 échantillons dont 15 échantillons de caractérisation des sources et 25 échantillons de caractérisation des sols superficiels hors site

Analyse des sols par le CEREGE - CNRS

Les échantillons de sol ont été analysés par les équipes du CEREGE pour la recherche des 44 ETMM par ICP-MS et pour l'analyse des isotopes du Pb par spectrométrie de masse.

⁶ Echantillons de bruit de fond urbain et de bruit de fond naturel (BF), Echantillons chez les riverains (RIV), Echantillons au voisinage de la cheminée rampante et de l'émissaire du site à l'étude (SdM), Echantillons au voisinage de la cheminée rampante et de l'émissaire de la seconde fonderie (Esc), Echantillons des transects centrés sur chacun des émissaires de fonderie (TR), Echantillons des zones où la chasse est pratiquées (CH)

Traitement statistique et géostatistique de données de qualité des sols de surface en 44 ETMM

Le traitement statistique et géostatistique des données a été réalisé par Franck Torre, Maître de conférences en statistiques environnementales à l'AMU qui présentera lors de l'intervention les méthodes appliquées d'ordination⁷ et de partitionnement⁸.

Les premiers traitements ont mis en évidence que les 44 ETMM ne contribuaient pas dans les mêmes proportions à la signature chimique des sources. Après analyse, le travail de traitement des données a été focalisé sur une sélection de 19 ETMM d'intérêt, associés aux sources dans le secteur à l'étude, il s'agit des éléments : Ag, As, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ge, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Tl, V et Zn.

Analyse de la distribution des empreintes isotopiques en Plomb

L'analyse de la distribution des empreintes isotopiques en Plomb a été réalisée par Alain Veron, Chargé de recherche dans l'équipe « Terre et Planètes » du Cerege.

Résultats et discussion

Traitement statistique et géostatistique de données de qualité des sols de surface en 44 ETMM

Les diagrammes de corrélation reporté en figure 1, entre variables projetées selon les axes 1 (Horizontal) et 2 (vertical) expliquent plus de 85 % de la variance de la population analysée.

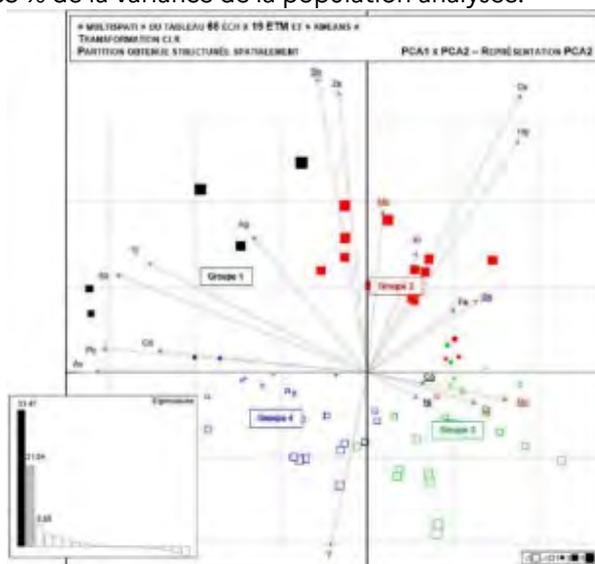


Figure 1 - Résultats de l'ACP « MultiSpati » de 66 échantillons de sols de surface sur les 19 ETMM et « kmeans » - Représentation de PCA2 (après transformation clr)

L'ACP réalisée a abouti à la définition d'une partition structurée spatialement selon 4 groupes distincts. Les éléments chimiques caractérisant significativement les groupes ont été par ailleurs définis par la répartition

⁷ Analyse en composante principale (ACP) et ACP sous contrainte de voisinage (Multispati, article Schneider et al), Transformation des teneurs en ETMM par transformation clr (Centered-log-ratio, package compositions), Graphes des valeurs propres (ade4), Projection des variables sur les directions principales (ade4), Projection des individus et ellipses d'inertie suivant les modalités de variables qualitatives exogènes à l'analyse (ade4) et Technique des individus et/ou variables supplémentaires.

⁸ Classification par moyenne mobiles (fonction kmeans modifiée dans l'article Brewer & Torre), Règle d'arrêt de la division des groupes de partition (règle du coude), Aides à l'interprétation de la partition selon les critères endogènes (teneur en ETMM) ou exogènes (secteur de prélèvement, coordonnées géographiques, nature des sols, géologie, et position de l'échantillons (surface ou profond), Approche intégrée ordination / partitionnement, Partitionnement sur coordonnées factorielles, Cartographie des coordonnées factorielles et Polygones des fréquences associés à chaque ETMM.

des concentrations en 19 ETMM dans chaque groupe, en la comparant à la moyenne générale avec la précision des valeurs significatives à l'échelle de chaque groupe considéré. La répartition géographique des groupes est présentée dans la figure 2.



Figure 2 - Cartographie des Groupes de signature chimique proche, par application d'une méthode de partitionnement, sur fond de carte IGN

Les Groupes 1 et 4 sont cohérents géographiquement, et sont majoritairement et significativement marqués chacun par la signature d'une des deux fonderies : Groupe 1, signature Escalette, très marquée en As, Pb, Cd, Sb et Tl et Groupe 4, signature du site à l'étude, marquée en As, Pb, Cd et V.

Le Groupe 3 est peu cohérent géographiquement et particulièrement marqué en V, qui a également été retrouvé d'une manière prépondérante dans les encroutements intérieurs de la cheminée sur site, non concernée par les activités historiques de fonderie. Ce groupe semble être influencé par une signature de combustion (du site et des autres industries disposant d'une cheminée associée à des fours tel que l'ancienne verrerie par ex). Les éléments Co et Ni (dans le même domaine de l'ACP) constituants par ailleurs des traceurs des activités historiques de verrerie.

Enfin le Groupe 2, constitué à 100% de parcelles de riverains, présente une signature de bruit de fond industriel et de remblais.

Nota : le traitement statistique et le traçage de source induit, basée sur les 44 ETMM n'est pas aussi clair et encore moins avec les 8 ETMM (ce dernier panel ne permettant pas de discriminer les signatures chimiques complexes entre les deux principales zones sources).

Analyse de la distribution des empreintes isotopiques en Plomb

L'analyse de la composition isotopique des échantillons, corrigées de la composante naturelle, a permis de distinguer deux sources principales de plomb connues sur l'emprise d'étude correspondant à la source du Site et la source de l'Escalette (selon le graphique du rapport $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ en fonction du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$). D'autres sources industrielles historiques peuvent contribuer à l'impact mais en l'absence de prélèvements spécifiques les caractérisant (verrerie réaménagée par ex.) il n'est pas possible de les identifier.

Par soucis de complétude, l'analyse des contributions isotopiques des sources du Site à l'étude et du site de l'Escalette, a été complétée par l'analyse plus poussée de la contribution atmosphérique en utilisant également l'isotope ^{204}Pb et par une approche calculatoire induite multi-systèmes. Les travaux réalisés ont

consisté à : (1) discriminer les divers rapports isotopiques afin de valider la pertinence de retenir chaque système, (2) corriger les compositions isotopiques vis-à-vis de la contribution crustale et (3) calculer des contributions relatives des diverses sources anthropiques du plomb en excès, qui est réalisé par la méthode du Pivot de Gauss, avec la combinaison des trois rapports isotopiques retenus ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$).

Sur cette base, les échantillons ont été répertoriés selon 3 contributions génériques : (a) Prédominance de contribution Escalette, (b) Prédominance de contribution du site à l'étude et (c) Contribution de mélange, comme le met en évidence le tableau 1 de synthèse.

Echantillon	Contribution site	Contribution Esc	Echantillon	Contribution site	Contribution Esc
Contribution prépondérante du Site			Contribution prépondérante Escalette		
TM1	93 (± 18)	2 (± 0.5)	S5Z29	0	98 (± 19)
S6Z29 TM1	67 (± 13)	31 (± 6)	S4Z9	19 (± 16)	66 (± 18)
S8Z88 TM1	76 (± 13)	12 (± 7)	S8Z89	23 (± 5)	61 (± 4)
			S3Z2	20 (± 11)	69 (± 8)

Tableau 1 - Contributions prépondérantes relatives en plomb dans les sols du secteur

Nota : l'approche algébrique (par pivot de Gauss) a été complétée par un modèle statistique (Bayésien), qui permet de conforter l'analyse initiale (publication en cours de rédaction).

La distribution des empreintes isotopiques, déterminée par les deux méthodologies d'interprétation développées par le CNRS, montre une large disparité, qui s'explique en partie par la localisation géographique des prélèvements par rapport aux 2 sources. L'influence de la localisation géographique confirme une origine du plomb liée aux envols à partir des cheminées lorsqu'elles étaient en fonctionnement. En revanche la cohérence géographique est perturbée, soit par l'hétérogénéité des sols à l'échelle des parcelles de riverains qui sont de nature variée (remblais) et remaniée, soit par l'existence d'autres sources qui s'apprécient dans le tableau comme un mélange des 2 pôles, soit encore par les 2 phénomènes combinés.

Cette disparité est présentée sous forme cartographique au niveau de la figure 3.

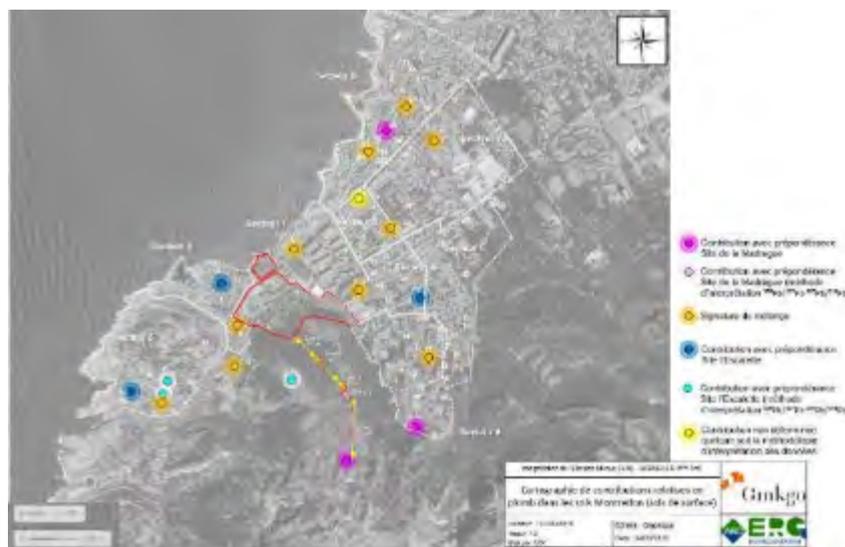


Figure 3 - Cartographie des contributions relatives en plomb dans les sols, basées sur les empreintes isotopiques, sur fond de carte IGN

Conclusions et perspectives

La réalisation de paragenèse (44 ETMM) et le traitement statistique des données, ainsi que l'analyse de la composition en isotope et l'interprétation des contributions relatives ont permis la remontée en paternité des pollutions en ETMM enregistrée dans les sols de surface à l'échelle du territoire et la définition des zones d'influence de chaque site industriel historiquement émetteur.

En cohérence avec la présence de remblais dans les sols et l'historique industriel dense sur le territoire, l'analyse statistique comme l'outil isotopique mettent en évidence que les Groupes de riverains (3 et 2) représentent des ensembles intégrateurs de signatures proches ou mixtes, assimilées à une signature de remblais et de bruit de fond industrielle⁹. Enfin, certains éléments traces sont caractéristiques d'impuretés du charbon signant des impacts potentiels provenant des fumées des cheminées de combustion nombreuses dans ce secteur très industrialisé.

La forensie environnementale nécessite de faire appel à des laboratoires d'analyse de pointe, d'utiliser des outils robustes de traitement statistique et géostatistique et de faire intervenir des experts, dans le cas présent, deux chercheurs : un statisticien de l'IMBE (AMU) et un géochimiste en isotopie du plomb du CNRS (CEREGE). De plus les traitements et analyses des spécialistes doivent être interprétée et mis en perspective avec les données historiques et environnementales à l'échelle du secteur selon une expertise solides en géologie, géochimie et en Sites et Sols Pollués.

Enfin, l'outil « isotopie du Pb » a été intégré aux « fiches techniques innovantes » du BRGM, tout comme « la géostatistique », néanmoins, rappelons qu'il relève de la recherche fondamentale et que l'analyse des contributions peut conduire à des divergences d'avis d'experts.

Références

Rapport ERG Environnement 17LES038Aa/MOK/43044 en date du 24 avril 2020 – Interprétation de l'Etat des Milieux, intégrant les analyses de Franck Torre et de Alain Veron avec références bibliographiques respectives.

Remerciements

Outre les équipes du CNRS et d'ERG Environnement, nous remercions les équipes d'experts du BRGM qui ont mené la tierce expertise de l'étude d'IEM à la demande de la Préfecture des Bouches du Rhône.

⁹ Des remblais d'origine diverse dont des résidus des industries locales ont été apportés au droit des jardins et espaces verts des parcelles privatives comme à l'évidence sur le domaine public contenant notamment des débris de démolition, des mâchefers, cendres, charbon ou des scories d'usine

Atelier 2A

Transferts gaz du sol/air intérieur et mesures constructives

Méthode pour la caractérisation des transferts de polluants gazeux du sol et de l'impact sur la QAI 65

Développements méthodologiques

Prélèvements longues durées dans les gaz du sol et l'air intérieur 73

Projet CARACTAIR

Dimensionnement de systèmes de dépressurisation de sous-sol 78

Projet BARIAIR - Protection des bâtiments contre les intrusions de polluants vers l'air intérieur

Qualité de l'air intérieur : Impact de la biodégradation 83

Méthode pour la caractérisation des transferts de polluants gazeux du sol et de l'impact sur la QAI

Développements méthodologiques

Abed Hawila¹, Marie Lemoine², Thierno M.O. Diallo¹, Nicolas Picard¹, Rémy Gillet², Bernard Collignan¹, Sylvie Traverse²,

¹CSTB, 24 Rue Joseph Fourier, 38000 Grenoble.

²GINGER-BURGEAP, 19 Rue de la Villette, 69003 Lyon.

Résumé

Cet article présente une synthèse des résultats du projet DEMEQAI (GESIPOL 2019). Ce projet offre un cadre de validation supplémentaire à la nouvelle méthodologie de caractérisation des transferts de polluants gazeux des sols vers des environnements intérieurs de bâtiments à construire, développée dans le cadre du projet CAPQAI (GESIPOL 2014). Cette nouvelle méthodologie, associant des mesures de terrain à des calculs analytiques et numériques, se veut être un outil complémentaire de diagnostic, permettant d'anticiper l'impact des pollutions résiduelles sur la Qualité d'air Intérieur (QAI) des bâtiments projetés.

Les travaux du projet DEMEQAI ont consisté à réaliser un ensemble d'expérimentations et de prélèvements in-situ : caractérisation des gaz du sol, mesures de flux de polluants venant du sol à l'aide d'un caisson expérimental représentatif d'un environnement intérieur, caractérisation de la qualité de l'air intérieur d'un bâtiment expérimental représentatif d'une construction réelle, afin de disposer d'un cadre innovant pour la validation de cette nouvelle méthodologie.

Cette étude a également mis en avant la problématique de variabilité spatio-temporelle des concentrations dans les gaz du sol, identifiant le besoin i) d'un réseau d'ouvrages adapté aux hétérogénéités de pollution et ii) d'une analyse du fonctionnement des transferts pour l'interprétation de mesures. Ces résultats confirment l'intérêt de cette nouvelle méthodologie fondée sur la définition de source équivalente, comme outil complémentaire d'interprétation des données de terrain, dans un contexte de pollution résiduelle volatile et d'appréciation de la Qualité de l'Air Intérieur (QAI) prédictive de bâtiments, au regard des risques sanitaires associés. Ces essais ont également apporté un retour d'expérience innovant vis-à-vis de l'influence de la modification des conditions aérauliques dans un bâtiment sur le milieu sous-terrain et sur les possibilités d'évaluation intégrative des transferts vers l'air intérieur.

Introduction

Malgré l'existence d'outils méthodologiques accompagnant la démarche de reconversion des friches urbaines, l'évaluation de l'exposition humaine dans des environnements intérieurs à des substances chimiques provenant du sol reste complexe. Aussi, et afin de sécuriser les projets de reconversion de friches polluées lorsque le sol présente une pollution volatile résiduelle, le développement de nouveaux outils complémentaires permettrait de réduire les incertitudes associées aux méthodes de caractérisation actuelles et d'optimiser la gestion des situations à enjeux.

Le projet DEMEQAI offre un cadre de validation supplémentaire à la méthodologie de caractérisation des transferts de polluants gazeux des sols dans les environnements intérieurs, développée dans le cadre du projet CAPQAI (GESIPOL 2014). Cette méthodologie est testée dans une autre configuration de site réel. Les résultats sont confrontés d'une part aux concentrations mesurées dans les gaz du sol, mais aussi aux concentrations mesurées dans l'air intérieur d'un bâtiment expérimental construit à cet effet et représentatif d'un bâtiment réel, notamment en termes de soubassement et de conditions de ventilation ; ce qui constitue un apport novateur pertinent comme cadre de validation.

Au-delà de la méthodologie développée, les expérimentations conduites sur le site expérimental permettent d'illustrer l'influence de la mise en dépression d'un bâtiment sur les concentrations dans les gaz du sol et les transferts de polluants vers l'air intérieur. Les mesures et méthodes déployées ouvrent la voie vers de nouvelles méthodes d'évaluation des transferts pour des bâtiments existants et apportent des clés de dimensionnement des diagnostics de site vis-à-vis des pollutions gazeuses.

Matériel et méthodes

Dans le cadre du projet précédent (CAPQAI – GESIPOL 2014 - <https://www.ademe.fr/projet-capqai>), une nouvelle méthodologie de caractérisation in-situ des flux de vapeurs (COV) provenant de sites pollués et de leur impact sur la qualité de l'air intérieur (QAI) a été développée (Collignan et al., 2020). Cette méthodologie comprend trois étapes principales :

1. la caractérisation expérimentale in-situ du flux de polluants sous forme de vapeur provenant du sol à l'aide d'un "caisson expérimental" permettant de reproduire des conditions environnementales intérieures représentatives en jouant notamment sur les conditions de renouvellement d'air et de dépression intérieure ;
2. l'évaluation de la "concentration homogène équivalente" de pollution dans le sol associée à une profondeur spécifique, grâce aux résultats de la première étape associés à l'utilisation d'un modèle analytique de transferts des polluants gazeux des sols vers les bâtiments ;
3. l'estimation de la concentration intérieure résultante du polluant dans un bâtiment en tenant compte de ses propres caractéristiques, par utilisation du résultat de l'étape 2, servant de condition limite à un calcul numérique d'évaluation de la Qualité d'air intérieur d'un bâtiment.

Ainsi, cette méthodologie a été testée sur un nouveau site réel dans le cadre du projet DEMEQAI. Les essais ont été mis en œuvre à partir d'un caisson expérimental sur un terrain nu terrassé, permettant ainsi d'évaluer des flux de polluants gazeux venant du sol (figure 1a). Par la suite, des essais ont été entrepris dans un bâtiment expérimental construit sur ce même terrain (figure 1b), disposant de fondations superficielles caractéristiques d'un bâtiment et d'un système de ventilation mécanique.



a) Caisson expérimental installé sur sol nu



b) Bâtiment expérimental

Figure 1 : installations expérimentales in-situ

En parallèle de ces essais, 8 campagnes de caractérisation des gaz du sol ont été mises en œuvre sur un réseau de 11 piézajais, avant, pendant et après ces essais, afin de servir de cadre de confrontation. Ces derniers sont regroupés en doublets, triplets ou quadruplets afin de rendre compte de la qualité des gaz du sol à différentes profondeurs. Les crépines des piézajais sont situées respectivement à 1,5 m, 3 m, 4 m et 6 m. Des ouvrages temporaires (canne gaz sur sol nu avant construction, puis vapor-pin à travers le dallage) ont été également mis en place sur l'emprise du bungalow.

Pour chaque campagne, les conditions météorologiques ont été recueillies, le contrôle d'étanchéité des ouvrages (appréciation des valeurs stabilisées en O₂, CO₂ et COV) et les mesures de perméabilité des horizons situés le long des intervalles crépinés réalisés. Dans les gaz du sol, les prélèvements actifs ont été mis en œuvre sur des supports de type charbon actif. La durée des prélèvements (de l'ordre de 10 à 40 min environ) et la capacité du support adsorbant (CA400/200 ou CA100/200) ont été adaptées aux concentrations attendues au sein de l'ouvrage considéré. Les analyses ont été réalisées par GC-MS.

Dans l'air intérieur, un suivi continu à l'aide d'un détecteur par photoionisation avec une sensibilité au ppb (PID) a été réalisé en complément de mesures ponctuelles sur charbon actif et de mesures intégratives passives sur des supports Radiello®. et de prélèvements actifs ponctuels. Dans l'air intérieur et les gaz sous dallage, un suivi des dépressions et du renouvellement d'air, de la température et de l'hydrométrie a été réalisé.

Les différents paliers de dépression du caisson sur sol nu puis du bâtiment sont présentés dans les tableaux suivants avec les débits provenant du sol induits.

Tableau 1 : Paliers de fonctionnement mis en œuvre lors des essais sol-nu »

n° essai	Dépression intérieure moyenne (Pa)	Débit extrait moyen (l/min)
Pa 0	900	0,97
Pa 1	11,3	1,44
Pa 2	20	2,49
Pa 3	32,6	1,63
Pa 4	43,4	2,83

Tableau 2 : Paliers de fonctionnement mis en œuvre lors des « essais bungalow »

Nom	Dépression intérieure moyenne (Pa)	Débit ventilation moyen (m ³ /h)
ΔP14	14,3	77,6
ΔP21	21,2	99
ΔP28	28,3	118,5
ΔP16	16,2	83,6
ΔP11	11,3	100,1

Pour ce qui concerne l'utilisation de modèles analytiques de transfert des polluants gazeux des sols vers les environnements intérieurs, les modèles développés dans le cadre de l'étude doctorale de T. Diallo (Diallo et al., 2013 ; 2015), tenant compte notamment de différentes typologies constructives (terre-plein, vide sanitaire), ont été utilisés et adaptés aux configurations considérées dans ce projet. Pour la confrontation avec les essais réalisés dans le bâtiment expérimental, ces modèles analytiques ont été associés à un modèle numérique développé au CSTB pour l'évaluation des performances des systèmes de ventilation et la prévision de Qualité d'Air Intérieur (QAI) des bâtiments (MATHIS-QAI, Demouge, 2017).

Résultats et discussion

Ces 8 campagnes ont mis en évidence une forte variabilité spatiale des concentrations. Sur une même campagne de prélèvements et à une même profondeur, les concentrations en TCE peuvent varier de 2 ordres de grandeur entre deux ouvrages distants de seulement une dizaine de mètres. Cette variabilité des concentrations est également observée selon la profondeur de l'ouvrage avec des écarts de 1 à 2 ordres de grandeur entre 1 et 6 m de profondeur. Il a également été observé une variabilité du mélange de polluants dans l'espace (TCE représentant entre 6% et 79% de la charge polluante). Cette variabilité s'exprime également d'un point de vue temporel (concentrations mesurées en 2021 et 2022 de 1 voire ponctuellement 2 ordres de grandeur inférieures aux concentrations mesurées en 2023), à saison équivalente.

Le caractère intégrateur des gaz du sol répond à des enjeux forts de gestion des sites et sols pollués considérant les limites de représentativité des mesures dans les sols. Cependant, les gaz du sol présentent des panaches de pollution induits par des dynamiques complexes en lien avec des phénomènes diffusifs non négligeables par rapport aux transports convectifs usuellement retenus comme majoritaires, pour les panaches dans les eaux souterraines. Ces constats illustrent les incertitudes qui demeurent vis-à-vis de la caractérisation des gaz du sol sur uniquement deux campagnes en périodes contrastées (hiver/été), mettent en avant le besoin i) d'un réseau d'ouvrages suffisant adaptés aux hétérogénéités de pollution et ii) d'une analyse du fonctionnement des transferts pour l'interprétation de mesures.

Avant la mise en dépression du bâtiment expérimental, les concentrations mesurées dans les gaz sous dalle étaient élevées et hétérogènes (684 à 14 605 mg/m³ en TCE). La modification des conditions aérauliques du bâtiment via une ventilation mécanique et une dépression de 11 Pa a provoqué un abattement de près de 80% des concentrations initiales en moins de 48h (voir figure 2 (a)). Ce phénomène est lié à l'apport d'air neuf associé à la mise en dépression du bâtiment. En outre, les hétérogénéités de concentrations dans les gaz sous dalle s'atténuent sans homogénéisation totale en fin d'essai (figure 2 (b)). Ces constats renforcent l'intérêt de déployer des outils complémentaires de caractérisation reposant sur des notions de concentrations équivalentes.

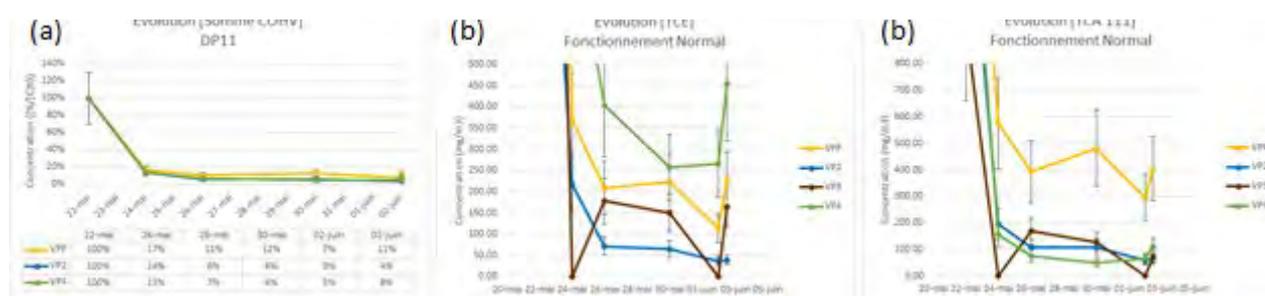


Figure 2 : (a) Evolution relative des concentrations et (b) écarts des concentrations dans les ouvrages sous-dalle pendant le palier de fonctionnement du 22 mai au 2 juin 2023

Lors de la mise en dépression du bâtiment, la dynamique d'évolution de la QAI a été suivie sur de courtes durées afin d'évaluer la dynamique initiale des transferts. La figure suivante illustre ce suivi qui, réalisé à la fois avec des prélèvements permettant la quantification des polluants (charbons actifs et radiello®) et un suivi continu (PID) permet l'évaluation des flux de polluants vers l'air intérieur. Il a permis d'évaluer un flux de polluant maximal par l'interprétation de l'évolution des concentrations. Un suivi sur 11 jours a également permis d'illustrer la limite de l'évaluation des flux à partir des mesures sur les premières heures. En effet, l'épuisement des concentrations dans les gaz sous dalle et l'établissement d'un autre équilibre corrélé à l'apport d'air neuf (convection) permet une évaluation des flux moins sécuritaire et plus réaliste pour des évaluations de risques sanitaires chroniques. Il est cependant à mentionner que l'épuisement des concentrations sous dallage observé dans le cas de ce site atelier est

intimement lié à la surface limitée du bâtiment et à la géométrie du panache de pollution ; cet épuisement ne saurait donc être généralisé.

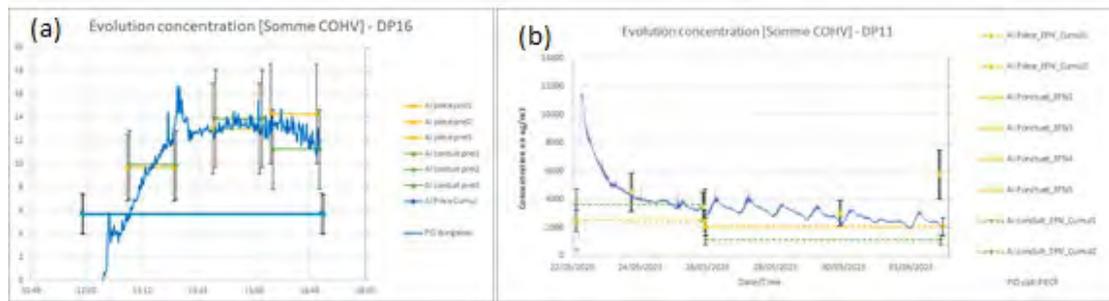


Figure 3 : Dynamique d'évolution de la qualité de l'air intérieur (a) de courte durée avec un couple dépression/débit d'air de 16,2 Pa/ 83,6 m³/h et (b) sur plusieurs jours avec un couple dépression/débit d'air de 11 Pa/ 100 m³/h

Ces essais apportent ainsi un retour d'expérience innovant vis-à-vis de l'influence des conditions aérauliques dans un bâtiment sur les concentrations sous dallage et sur les possibilités d'évaluation intégrative des transferts vers l'air intérieur. Complémentaire à l'évaluation des concentrations dans l'air intérieur, le suivi de la dynamique des concentrations sous différentes conditions de dépression du bâtiment permet une évaluation plus robuste des transferts et permet d'assoir les mesures de gestion pouvant être déployées pour la réhabilitation du bâtiment.

Les expérimentations conduites avec le caisson expérimental ainsi qu'avec le bâtiment expérimental permettent dans les deux cas, de maîtriser et contrôler les débits de renouvellement d'air intérieur ainsi que des niveaux de dépression intérieure. Dans ces conditions, la concentration intérieure en polluant volatil venant du sol, mesurée lors de ces essais tend à se stabiliser de façon asymptotique. L'utilisation de l'équation de conservation de la masse sur une espèce chimique considérée, à partir de la connaissance des concentrations intérieures, permet ainsi d'en déduire le flux de polluant entrant dans ces environnements intérieurs.

La figure 3 montre des exemples de résultats d'évolution des concentrations intérieures expérimentales et calculées à partir du bilan masse. A partir de la connaissance de ces flux et par utilisation de modèles analytiques adaptés aux configurations respectives (caisson expérimental, bâtiment expérimental), notamment en termes de représentativité des interfaces avec le sol, il est ainsi possible de déterminer une "concentration homogène équivalente" de pollution dans le sol associée à une profondeur H considérée et donnant le même flux entrant de polluant.

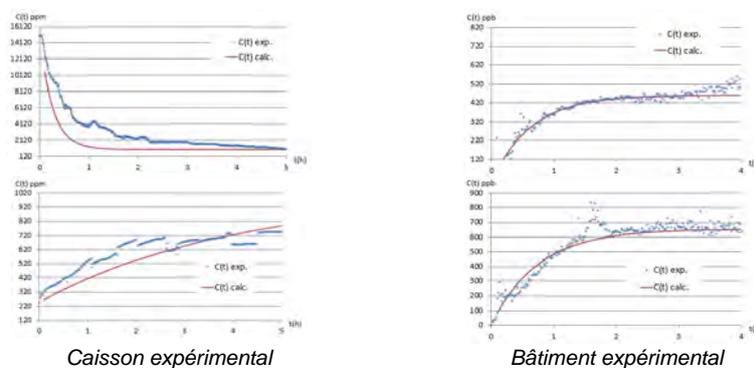


Figure 3 : Exemples d'évolution des concentrations en COSV venant du sol dans les environnements intérieurs (caisson expérimental, Bâtiment expérimental).

Ainsi, ces couples (concentration homogène équivalente de polluant ; profondeur) ont été comparés aux mesures de polluants dans les gaz du sol pour l'ensemble des essais réalisés (figure 4). Il est à noter qu'une étude de sensibilité relative à la valeur du coefficient de diffusion dans les sols a été conduite à partir des résultats des essais menés avec le caisson expérimental. Il s'avère que la valeur de $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ est satisfaisante et correspond à ce que l'on peut trouver dans la littérature [Pennel et al., 2009]. C'est cette valeur qui a été retenue dans la suite des calculs réalisés.

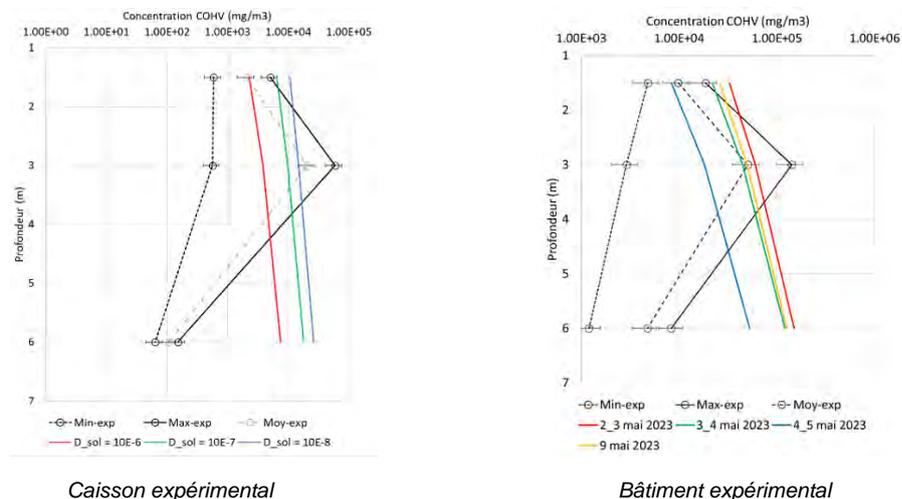


Figure 4 : exemples de comparaison entre les "concentrations homogènes équivalentes" en COHV calculées à certaines profondeurs de sol, à partir des résultats d'essais dans les deux configuration (caisson expérimental, bâtiment expérimental) et les mesures réalisées dans les sols

Cette comparaison montre donc que la méthode inverse proposée permet d'évaluer la concentration d'une source équivalente en fonction de sa profondeur dans le sol qui donnerait le même flux entrant de polluant. Les valeurs obtenues sont notamment représentatives des mesures jusqu'à 3 m de profondeur. L'analyse directe des données expérimentales concluent par ailleurs que les sources se situeraient autour de cette profondeur. Ceci implique que les données expérimentales sont plus faibles pour des profondeurs plus importantes alors que le calcul donne des concentrations homogènes équivalentes qui continuent à augmenter ; ce qui est logique pour donner un flux de polluant équivalent.

Enfin, la connaissance de conditions de sol équivalentes (concentration homogène équivalente de polluant, profondeur) a permis, par calcul numérique, d'évaluer la concentration intérieure sur une longue période (11 jours) et de la comparer aux résultats expérimentaux mesurés sur la même période dans le bâtiment expérimental en fonctionnement représentatif de celui d'un bâtiment (figure 5). Après un temps de stabilisation de l'évolution de la concentration expérimentale, pouvant être liée au temps nécessaire au ré équilibrage convectif-diffusif des concentrations dans les sols après la mise en régime du bâtiment, on constate que les résultats numériques permettent d'obtenir un ordre de grandeur satisfaisant de la concentration intérieure. L'étude de sensibilité réalisée correspond à des conditions de concentration homogène équivalente de sol différentes : issues des résultats des essais avec caisson expérimental, avec le bâtiment expérimental (campagne précédente, début de campagne). On a en effet constaté une variabilité temporelle des concentrations dans les gaz du sol qui rend difficile d'extrapoler des conditions de sols à d'autres séquences temporelles.

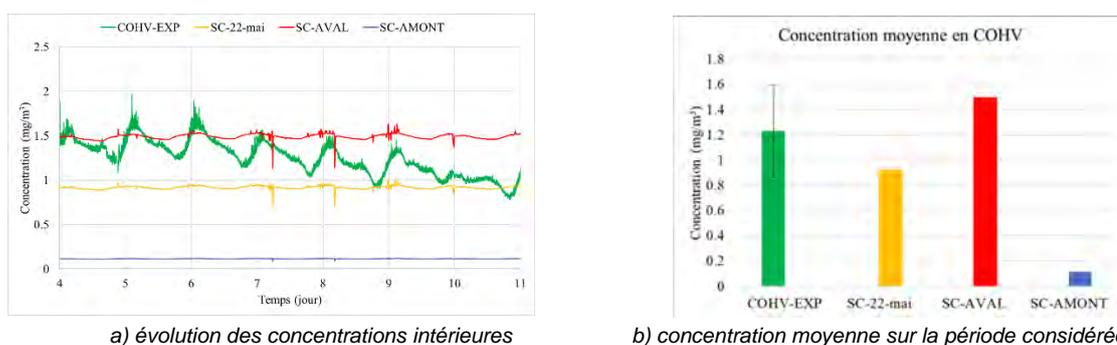


Figure 5 : comparaison entre les mesures expérimentales de concentrations intérieures en COHV venant du sol dans le bâtiment expérimental et les calculs numériques réalisés à partir de la connaissance de conditions de sol équivalentes.

Conclusions et perspectives

Les travaux réalisés dans le cadre du projet DEMEQAI reposent sur des expérimentations conduites sur une plateforme expérimentale où ont été mis en œuvre un réseau dense d'ouvrages dans les gaz du sol/ sous dallage et un bâtiment expérimental, offrant l'opportunité d'entreprendre un suivi fin des concentrations et des transferts sur sol nu dans un premier temps puis avec différents paliers de dépression du bâtiment afin de confronter et valider de la méthodologie de caractérisation des transferts de polluants gazeux des sols vers des environnements intérieurs de bâtiments à construire, initialement développée dans le cadre du projet CAPQAI.

Aussi, ces travaux mettent en exergue la problématique de variabilité spatio-temporelle des concentrations dans les gaz du sol et les incertitudes qui demeurent vis-à-vis de la caractérisation des gaz du sol sur uniquement deux campagnes en périodes contrastées (hiver/été). Ils mettent en avant le besoin i) d'un réseau d'ouvrages suffisant adaptés aux hétérogénéités de pollution et ii) d'une analyse du fonctionnement des transferts pour l'interprétation de mesures. L'intérêt de développer des méthodologies de caractérisation globale basées sur la définition de source équivalente en sort renforcé. De plus, il a été mis en évidence l'intérêt et les limites du suivi des dynamiques d'évolution des concentrations dans l'air intérieur dans des phases où les transferts vers le bâtiment sont maximisés pour une évaluation des transferts vers l'air intérieur d'un bâtiment existant.

Enfin, on montre que des mesures de flux de transfert de polluant gazeux du sol dans un caisson expérimental représentatif d'un bâtiment, associés à des calculs analytiques et numériques, permet *in fine* d'évaluer la qualité de l'air intérieur d'un bâtiment qui serait construit sur ce même terrain. Ces calculs passent par la caractérisation d'une « source homogène équivalente », nécessaire et déterminante à la mise en œuvre des calculs.

Il est à noter que la bonne représentativité de la qualité de l'air intérieur prédictive est dépendante de la représentativité des concentrations mesurées dans les gaz du sol, que cette caractérisation soit issue directement de prélèvements ou bien de l'évaluation utilisant cette nouvelle méthodologie.

Ainsi, cette méthodologie se positionne comme un outil complémentaire pertinent de caractérisation des sols. Néanmoins un enjeu considérable est de disposer d'une caractérisation de sol représentative de conditions permettant d'évaluer un impact dans les environnements intérieurs représentatif au regard de risques sanitaires chroniques ou aigus.

Aussi, l'utilisation de ces résultats dans des modèles d'évaluation de la QAI des bâtiments, permet d'évaluer l'impact de pollution résiduelle des sols sur des environnements intérieurs, en tenant compte de caractéristiques propres de bâtiment et notamment les typologies constructives et de soubassements, le régime de ventilation.

Références

- Collignan B., Lorkowski C., Améon R., 2012. Development of a methodology to characterize radon entry into dwellings. *Building and Environment* 57, 176 – 183, November 2012. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2012.05.002>
- Collignan B., Powaga E., 2014. Procedure for the characterization of radon potential in existing dwellings and to assess the annual average indoor radon concentration. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2014 Jul 7;137C:64-70 <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2014.06.024>
- Collignan B., Diallo T.M.O., Traverse S., Chastanet J., Abadie M., Powaga E., Hulot C., Romani Z., Allard F., Grasset M., 2020. Methodology for the in-situ characterisation of soil vapor contaminants and their impact on the indoor air quality of buildings. *Building and Environment Journal*. 177 (2020) 106900 <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2020.106900>
- Demouge F., 2017. « MATHIS - Guide Technique », CSTB, no EN-CAPE 17053 L-V0.
- Diallo T.M.O, Collignan B., Allard F., 2013. Analytical quantification of airflows from soil through building substructures. *Building Simulation*. 6: 81. <https://doi.org/10.1007/s12273-012-0095-2>
- Diallo T.M.O., Collignan B., Allard F., 2015. 2 D semi-empirical models for predicting the entry of soil gas pollutants into buildings. *Building and Environment* 85 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2014.11.013>
- Pennell K. G., Bozkurt O., & Suuberg E. M., 2009. Development and Application of a Three-Dimensional Finite Element Vapor Intrusion Model, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 59:4, 447-460, <https://doi.org/10.3155/1047-3289.59.4.447>
- BRGM-INERIS (2016). Gestion des sites et sols pollués. Guide pratique pour la caractérisation des gaz du sol et de l'air intérieur en lien avec une pollution des sols et/ou des eaux souterraines. RP-65870-FR - DRC-16-156183-01401A - version 3.0- 25/11/2016
- Holton, C.; Luo, H.; Dahlen, P.; Gorder, K.; Dettenmaier, E.; Johnson, P. C. Temporal variability of indoor air concentrations under natural conditions in a house overlying a dilute chlorinated solvent groundwater plume. *Environ. Sci. Technol.* 2013,47, 13347–13354
- Hosangadi V., Shaver B., Hartman B., Pound M., Kram M.L., Frescura C. 2017. High frequency continuous monitoring to track vapor intrusion resulting from naturally occurring pressure dynamics. *Remediation*, spring 2017
- MTES (2017). Méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués. 19 avril 2017. www.installationsclassees.developpement-durable.gouv.fr/Outils-de-gestion.html
- Traverse S., Schäfer G., Chastanet J., Hulot C., Perronnet K., Collignan B., Cotel S., Marcoux M., Côme J.M., Correa J., Quintard M., Pepin L., 2013. Projet FLUXOBAT, Evaluation des transferts de COV du sol vers l'air intérieur et extérieur. Guide méthodologique. Novembre 2013. 257 pp. Accessible sur www.fluxobat.fr
- Traverse S., Chastanet J., Hulot H., Gleize T., Richez F., Dorffer L., 2017. Projet TEMPAIR – partie 1. Variabilité temporelle des concentrations en PCE dans les gaz du sol et l'air intérieur. Mars 2017

Remerciements

Cette étude a été réalisée dans le cadre du projet DEMEQA cofinancé par l'ADEME (APR Gesipol 2019) et en collaboration entre le CSTB, GINGER-BURGEAP et le Grand-Lyon. La Mairie de La Cote Saint André et l'EPCI Bièvre Isère Communauté, par la mise à disposition du site atelier ont également permis de réaliser les expérimentations in-situ.

Prélèvements longues durées dans les gaz du sol et l'air intérieur

Projet CARACTAIR

S Traverse^{1*}, N.Locoge², T. Leonardis², D.Urupina, E. Eymard-Vernain³, J. Guilhermet³, V. Ricard³, Lemoine M.¹, C. Varlet¹, Gillet R.¹, Aubry S.¹

(1) GINGER-BURGEAP, 19 rue de la Villette, 69425 Lyon Cedex 3 , Corresponding author:
S.traverse@groupeginger.Com

(1) IMT Nord Europe, Institut Mines-Telecom, Univ. Lille, Centre for Energy and Environment, F-59000 Lille, France

(3) TERA Environnement, 628 Rue Charles de Gaulle – 38920 Crolles

Résumé

Un des objectifs du projet CARACTAIR est l'amélioration de la représentativité des prélèvements pour l'évaluation des concentrations de polluants gazeux dans l'air intérieur et les gaz du sol. Les travaux présentés portent sur le développement d'une méthode pratique et rentable d'échantillonnage actif d'une durée de 7 jours à 2 mois tant pour les gaz du sol que l'air intérieur pour les solvants chlorés et les hydrocarbures non méthaniques entre 6 et 10 carbones. La méthode repose sur des prélèvements à bas débit (de l'ordre de 5 ml/min) et des supports adsorbants spécifiques. Les méthodes ont été validées avec succès pour la linéarité et la plage, la répétabilité, la LOQ/LOD, la reproductibilité, la précision et la stabilité. Tant pour l'air intérieur que les gaz du sol, les résultats obtenus permettent d'obtenir en application de la norme ISO 16017-1 des conditions sécuritaires de prélèvement de 20 jours aux volumes de l'ordre de 200 litres. Ces développements ont en outre été testés sur sites réels permettant de confirmer les conditions de mise en œuvre peu contraignantes et de mettre en évidence des durées d'échantillonnages, pouvant atteindre 6 à 8 semaines.

Les développements réalisés fournissent ainsi aux intervenants dans le domaine des sites et sols pollués des outils de diagnostic permettant d'augmenter la représentativité temporelle des concentrations ainsi mesurées.

Introduction

L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) considère la pollution de l'air intérieur comme un enjeu mondial de santé publique. Sur les sites à passif environnemental, l'intrusion de vapeur toxique, essentiellement des composés organiques volatils, depuis les sols vers l'air intérieur de bâtiment constitue une problématique majeure. Afin d'évaluer les risques sanitaires pour les occupants liés à l'intrusion de polluants venant du sol, les prélèvements dans l'air intérieur sont réalisés sur des périodes les plus longues possibles au regard des dispositifs existants (MTES, 2017). Pour les futures constructions, la caractérisation des gaz du sol est généralement menée pour évaluer les transferts vers l'air intérieur.

La variabilité temporelle des concentrations en polluants dans l'air intérieur et dans les gaz du sol, documentée par de nombreux auteurs (Holton et al. 2013, Traverse et al. 2017...), conduit à des recommandations sur le nombre et la durée des campagnes de mesures (Traverse et al. 2013, BRGM-INERIS, 2016, MTES, 2017) en vue d'évaluer les expositions chroniques des populations. Les prélèvements des composés organiques volatils dans l'air intérieur sont réalisés généralement à l'aide de supports passifs de type radiello® sur des durées de quelques jours à 2 semaines maximum en lien avec les recommandations des fabricants (BRGM-INERIS, 2016, Hulot et al, 2017, décret n°2015-1000). Pour les gaz du sol les échantillonnages demeurent aujourd'hui majoritairement ponctuels de quelques heures au maximum. Cependant, ces durées demeurent faibles au regard de la variabilité observée des concentrations. Par ailleurs, l'échantillonnage passif souffre d'une incertitude associée au fait que le débit d'échantillonnage n'est pas régulé et peut dépendre des espèces adsorbées, des niveaux de concentrations rencontrés et des conditions environnementales. Ainsi, il peut être intéressant de disposer d'une méthode d'échantillonnage permettant de réaliser des mesures intégrées sur de longues durées afin de prendre en compte la variabilité temporelle des concentrations et de contribuer ainsi à une évaluation solide des risques chroniques associés à une exposition à long terme aux COV dans les environnements intérieurs.

L'objectif du travail réalisé dans le projet CARACTAIR est de développer une méthode pratique et rentable d'échantillonnage actif d'une durée de 7 jours à 2 mois tant pour les gaz du sol que l'air intérieur pour les solvants chlorés et les hydrocarbures non méthaniques entre 6 et 10 carbonés.

Matériel et méthodes

La stratégie suivante a été adoptée pour les développements :

- (i) **Développer une méthode analytique** pour la détermination des concentrations échantillonnées sur des supports adaptés ;
- (ii) **Evaluer l'efficacité de piégeage** des molécules sur des durées de 8h à 28 jours pour des concentrations de $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ à $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour l'air intérieur et 1 à $100\text{ mg}/\text{m}^3$ dans les gaz du sol ;
- (iii) **Calculer l'incertitude de la méthode** de mesure pour la détermination de la concentration, intégrant l'échantillonnage et la partie analytique ;
- (iv) **Tester la méthode pour chacune des familles de polluants au cours d'une campagne** de plusieurs mois sur deux sites à passif environnemental.

Les polluants ciblés sont ceux couramment rencontrés sur les sites à passif environnemental :

- pour les hydrocarbures non méthaniques : l'hexane, l'heptane, l'octane, le décane, le benzène, le toluène, l'éthyl-benzène, le m,p-xylène, l'o-xylène et le naphthalène ;
- pour les solvants chlorés : le chlorure de vinyle (CVM), le cis-dichloroéthylène (cis-DCE), le trichloroéthylène (TCE) et le tétrachloroéthylène (PCE).

Les supports d'échantillonnage choisis après l'analyse de leur adéquation avec les objectifs recherchés sont pour l'air intérieur des tubes « Triple Lit » remplis de trois lits d'adsorbants de manière à intensifier la rétention des espèces visées. Les triples lits utilisés sont : pour les solvants chlorés remplis des

adsorbants Carbograph 1, Carbopack X et Carboxen 1003 et pour les hydrocarbures les adsorbants Carbograph 2, Carbograph 1 et Carboxen 1003. Pour les gaz du sol, les supports d'échantillonnage choisis sont des tubes en verre à double section remplis de charbon actif (ZM :800 mg et ZC :400 mg).

Pour permettre des durées longues d'échantillonnage, des débits faibles de l'ordre de 5 ml/min ont été recherchés à l'aide de pompes GILAIR. Les développements et l'évaluation des capacités de piégeage ont été réalisés aux laboratoires de TERA Environnement et de l'IMT Nord Europe, les méthodes ont ensuite été testées sur deux sites réels situés dans la Métropole de Lyon préalablement équipés pour permettre le suivi en continu par GC-MS des concentrations dans les environnements intérieurs.

Résultats

Les méthodes d'échantillonnage fiables à long terme à faible débit (environ 5 ml/min) pour la détermination des concentrations en hydrocarbures et solvants chlorés dans l'air intérieur et les gaz du sol ont été développées en laboratoire. Elles ont été validées avec succès pour la linéarité et la plage, la répétabilité, la LOQ/LOD, la reproductibilité, la précision et la stabilité.

La figure ci-dessous illustre les résultats de l'étude de claquage pour le benzène et le n-hexane à des concentrations entre 10 et 70 µg/m³ dans l'air aux conditions ambiantes de température et hygrométrie. Pour la majorité des hydrocarbures et les chloroéthènes, il est mis en évidence l'absence de claquage lors des prélèvements sur triple lit pour des volumes de 160 à 200 litres (dépendant des essais conduits) pour des concentrations inférieures à 100 µg/m³ testées. Par application de la norme ISO 16017-1, le rapport temps/volume sécuritaire de 20 jours/114 L et 200 litres a été établi pour l'échantillonnage à 5 ml/min respectivement des hydrocarbures et des solvants chlorés (hors CVM) dans les gammes de concentrations 1 – 100 µg/m³.

Pour les gaz du sol, les travaux réalisés ont montré l'absence de percée pour tous les composés étudiés dans la plage de 1 à 100 mg/m³, à l'exception du VCM, pour des expériences d'une durée allant jusqu'à 28 jours et a établi, par application de la norme ISO 16017-1, une durée/volume d'échantillonnage sûr de 20 jours/165-187 litres lors d'un échantillonnage à un faible débit de 4 à 7 ml/min respectivement des hydrocarbures et des solvants chlorés testés.

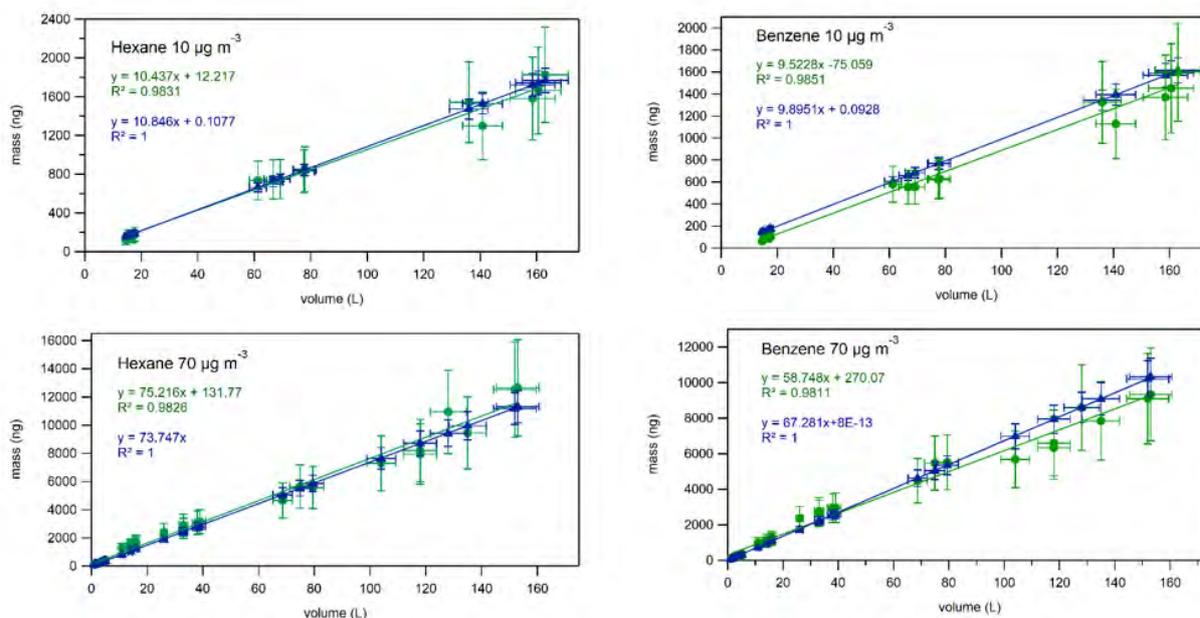


Figure 1 : Résultat de l'étude de claquage pour le benzène et l'hexane sur prélèvements triple lits (bleu : masse dopée, vert : masse analysée par GC MS)

A l'issue des étapes de développement en laboratoire, les prélèvements ont été mis en œuvre sur deux sites ateliers situés dans la métropole du Grand Lyon. La finalité de ces expérimentations consiste à apporter un retour d'expérience en conditions réelles vis-à-vis des prélèvements de longue durée développés dans le projet. Ainsi, pour l'air intérieur, un suivi en continu par GC portable a été réalisé et pour les gaz du sol, des prélèvements ponctuels ont été mis en œuvre en parallèle de prélèvements de longue durée, dits « intégratifs ».

Les figures ci-dessous présentent les résultats obtenus sur le site présentant une pollution par des solvants chlorés pour le trichloroéthylène, dans l'air intérieur (Figure 2) et dans les gaz du sol (Figure 3). Il est mis en évidence une bonne cohérence entre les prélèvements de longue durée allant de 1 à 8 semaines à bas débit (3 à 6 ml/min) tant dans l'air intérieur que dans les gaz du sol.

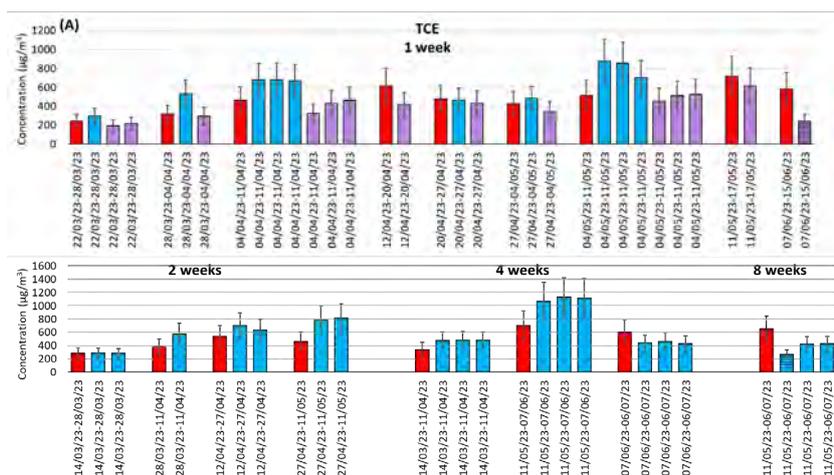


Figure 2 : Comparaison des concentrations moyennes hebdomadaires obtenues dans l'air intérieur sur site réel, sur 4 et 8 semaines pour le Trichloroéthylène, calculées à partir des données d'un GC portable (barres rouges), mesurées sur les tubes triple lits (barres bleues) et des échantillonneurs passifs (barres violettes).

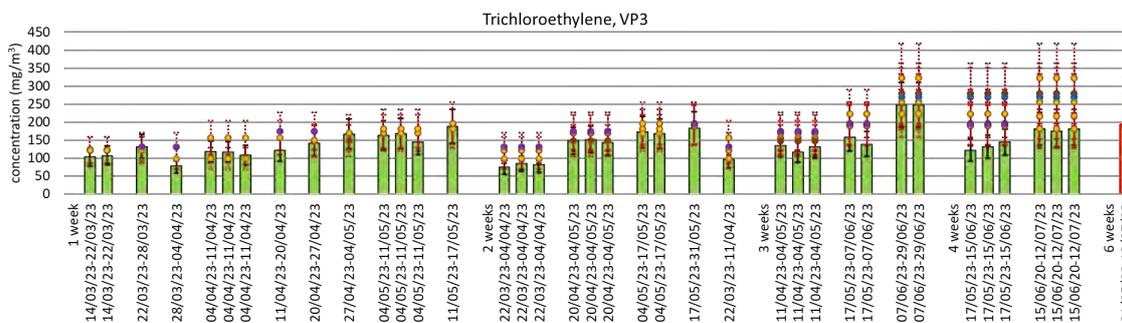


Figure 3 : Comparaison des concentrations hebdomadaires obtenues dans les gaz du sol sur site réel, pour le Trichloroéthylène, calculées à partir des prélèvements hebdomadaires ponctuels (points colorés) et mesurées sur les charbons actifs pour des durées cumulées de 7 jours à 6 semaines (barres vertes)

Il est à mentionner pour les gaz du sol des résultats plus mitigés pour le naphtalène, liés probablement aux connectiques utilisées qui, à des très faibles débits, peuvent avoir un impact lié aux phénomènes de sorption. L'adaptation des connectiques testés sur site réel semble prometteurs. Pour le chlorure de vinyle, les résultats obtenus ne sont pas non plus adaptés aux objectifs recherchés de prélèvements de longue durée. Pour le CVM, des percées des supports adsorbants ont été observés en laboratoire et un couple durée/volume de prélèvement sécuritaire de seulement 63 h/22 litres ont pu être établis. Des travaux complémentaires sont donc à envisager pour cette molécule afin d'atteindre des durées de prélèvements longs.

Conclusions et perspectives

Des méthodes d'échantillonnage fiables à long terme à faible débit (environ 5 ml/min) pour la détermination des concentrations pour 10 hydrocarbures et 4 solvants chlorés dans l'air intérieur et les gaz du sol ont été développées avec succès. Les essais en laboratoire réalisés permettent d'établir par application de la norme ISO 16017-1, le rapport temps/volume sécuritaire de l'ordre de 20 jours pour l'échantillonnage à 5 ml/min des hydrocarbures et solvants chlorés (hors CVM) dans les gammes de concentrations de 1 – 100 µg/m³ dans l'air intérieur et 1 – 100 mg/m³ dans les gaz du sol. Les campagnes de terrain réalisées montrent en outre une bonne cohérence des concentrations intégratives mesurées sur plus d'un mois. Ces résultats permettent ainsi d'apporter aux intervenants dans le domaine des sites et sols pollués de nouveaux outils de diagnostic pouvant être déployés pour lisser les impacts des variabilités temporelles des concentrations en polluant dans l'air intérieur que dans les gaz du sol.

A de tels débits, les connectiques utilisées peuvent avoir une incidence pour les prélèvements de certaines molécules comme le naphthalène, la recherche de matériaux adaptés doit donc se poursuivre. Enfin, des travaux portant sur des méthodes de prélèvements adaptés pour le chlorure de vinyle restent également à réaliser.

Références

BRGM-INERIS (2016). Gestion des sites et sols pollués. Guide pratique pour la caractérisation des gaz du sol et de l'air intérieur en lien avec une pollution des sols et/ou des eaux souterraines. RP-65870-FR - DRC-16-156183-01401A - version 3.0- 25/11/2016

Holton, C.; Luo, H.; Dahlen, P.; Gorder, K.; Dettenmaier, E.; Johnson, P. C. Temporal variability of indoor air concentrations under natural conditions in a house overlying a dilute chlorinated solvent groundwater plume. Environ. Sci. Technol. 2013,47, 13347–13354

Hosangadi V., Shaver B., Hartman B., Pound M., Kram M.L., Frescura C. 2017. High frequency continuous monitoring to track vapor intrusion resulting from naturally occurring pressure dynamics. Remediation, spring 2017

MTES (2017). Méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués. 19 avril 2017. www.installationsclassees.developpement-durable.gouv.fr/Outils-de-gestion.html

Traverse S., Schäfer G., Chastanet J., Hulot C., Perronnet K., Collignan B., Cotel S., Marcoux M., Côme J.M., Correa J., Quintard M., Pepin L., 2013. Projet FLUXOBAT, Evaluation des transferts de COV du sol vers l'air intérieur et extérieur. Guide méthodologique. Novembre 2013. 257 pp. Accessible sur www.fluxobat.fr

Traverse S., Chastanet J., Hulot H., Gleize T., Richez F., Dorffer L., 2017. Projet TEMPAIR – partie 1. Variabilité temporelle des concentrations en PCE dans les gaz du sol et l'air intérieur. Mars 2017

Décret n° 2015-1000 du 17 août 2015 relatif aux modalités de surveillance de la qualité de l'air intérieur dans certains établissements recevant du public

Norme ISO 16017-1, Air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail — Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse sur capillaire Partie 1: Échantillonnage par pompage

Remerciements

Le consortium du projet CARACTAIR (*GINGER BURGEAP, IMT, TERA Environnement, Métropole de Lyon*) remercie l'ADEME, co-financeur du projet.

Dimensionnement de systèmes de dépressurisation de sous-sol

Projet BARIAIR - Protection des bâtiments contre les intrusions de polluants vers l'air intérieur

Juliette CHASTANET^{1*}, Sylvie TRAVERSE¹, Philippe SECHET², Cyrille BONAMY², Aurélie LOUIS-NAPOLEON², Marie LEMOINE¹, Remy GILLET¹,

1: GINGER BURGEAP, organisme et équipe de recherche, adresse, mail de l'auteur

2: LEGI, Université Grenoble-Alpes, Grenoble-INP, CNRS (UMR 5519) BP53, Domaine Universitaire, Grenoble Cedex 9. prenom.nom@univ-grenoble-alpes.fr

Résumé

Les travaux présentés ont été réalisés dans le cadre du projet R&D BARIAIR. Ils s'intéressent aux systèmes de dépressurisation des sous-sols (SDS), un dispositif constructif qui permet de limiter les intrusions de polluants volatils depuis les sols vers l'air intérieur des bâtiments. Ces travaux visent à dimensionner de tel systèmes pour, in fine, améliorer leur efficacité. Pour cela, ont été réalisés des essais sur une plateforme expérimentale mettant en œuvre un SDS en situation contrôlée et des modélisations numériques multiphysiques à différentes échelles. Un outil de dimensionnement des SDS, sous forme d'une solution analytique, a ensuite été développé. Celui-ci permet de définir la géométrie du dispositif et les caractéristiques de l'extracteur d'air adaptées à chaque configuration (selon les caractéristiques du sol et le projet de construction). L'ensemble des résultats sont par ailleurs traduits en termes de recommandations pour le déploiement de ces SDS aux différentes phases de la vie de bâtiment (de la conception à l'exploitation).

Introduction

La qualité de l'air intérieur est reconnue aujourd'hui comme un enjeu mondial de santé publique. La pollution volatile présente dans les terrains du fait d'un passif environnemental peut être une des sources potentielles de sa dégradation. En présence de pollutions volatiles résiduelles dans les sols, les bâtiments sont généralement construits avec des mesures constructives permettant de limiter les impacts sur la qualité de l'air intérieur.

Les travaux présentés ont été réalisés dans le cadre du projet R&D BARIAIR cofinancé par l'ADEME (APR PRIMEQUAL 2019). L'objectif de ce projet est de répondre au besoin grandissant de confiance dans l'efficacité des dispositifs constructifs, au regard de la dynamique forte de reconversion des terrains, des évolutions réglementaires (loi ALUR) et de la préoccupation sociétale sur la qualité de l'air et le changement climatique. Il s'intéresse spécifiquement à une mesure constructive de plus en plus déployée pour les immeubles, couplant une étanchéité par géomembrane et un système de dépressurisation actifs des sols sous dallage (SDS).

Le principe de ce dispositif repose sur la mise en dépression des sols sous la dalle par rapport à l'environnement intérieur du bâtiment. Elle est obtenue grâce à une extraction d'air (naturelle ou mécanique) sous son plancher. Le SDS est généralement couplé à un système d'étanchéité placé au-dessus du système de dépressurisation au niveau de la dalle pour bloquer les flux diffusifs. Pour des grands bâtiments, la mise en dépression doit être mécanique (à l'aide d'un extracteur) et la propagation de la dépression sous dalle est généralement générée par un réseau de drains. Se posent alors les questions suivantes :

- Comment dimensionner et garantir l'efficacité du SDS ?
- Dans un contexte de maîtrise des dépenses énergétiques, quelles sont les consommations associées ?

Pour répondre à ces questions, un outil analytique permettant de dimensionner les SDS a été développé. Celui-ci s'est appuyé sur des expérimentations mettant un œuvre un SDS en situation contrôlée et des modélisations numériques à différentes échelles.

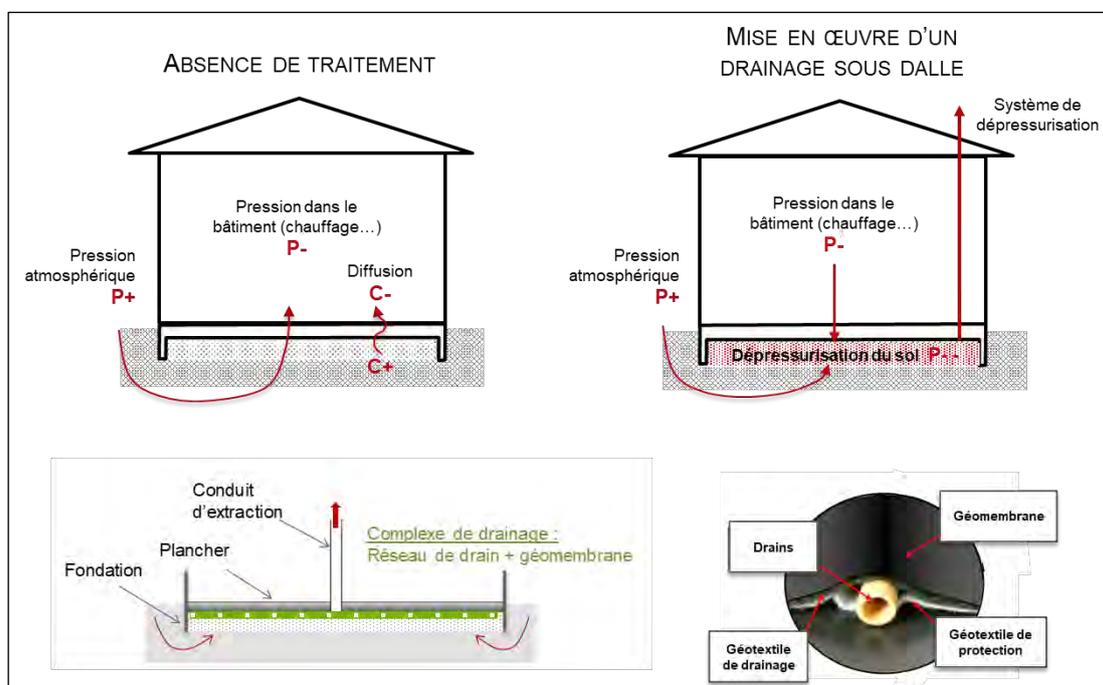


Figure 1 : Principe de système de dépressurisation actif sous dalle

Matériel et méthodes

Le projet s'articule autour de :

- La mise en œuvre d'un système de dépressurisation des sols sur une plateforme expérimentale. Cette plateforme, de superficie 96 m², a été mis en place sur un site orphelin mis à disposition par l'ADEME. Elle est constituée de remblais sur la partie superficielle des sols, de fondations en périphérie, d'un réseau de 14 drains connectés à des collecteurs et un extracteur d'air et enfin d'une géomembrane qui recouvre le dispositif et dont l'étanchéité est assurée au niveau des fondations. La mise en dépression générée par l'extraction d'air est suivi en différents points du système ; pression et débits sont ainsi mesurés dans les sols, les remblais, les drains et les collecteurs. A ces mesures aérauliques sont associées des mesures de polluants volatils à l'état initial et en cours d'extraction. Les essais sur cette plateforme visent à améliorer la compréhension du fonctionnement d'un tel dispositif et fournir un jeu de données permettant la validation de l'outil de dimensionnement ;



Figure 2 : Photo de la plateforme expérimentale

- Des simulations numériques des écoulements de gaz à différentes échelles, de l'échelle locale du drain à l'échelle globale de la plateforme, avec prise en compte de la turbulence quand cela est nécessaire. Ces modélisations ont été conduites au Laboratoire des Ecoulements Geophysiques et Industriels (LEGI) de l'université de Grenoble avec le logiciel multiphysique Openfoam. Ces modélisations visent à améliorer la compréhension des écoulements aux différentes échelles du système (influence des facteurs participant aux pertes de charge, interactions entre drains, ...) et aider à l'interprétation des essais conduits sur la plateforme expérimentale.
- Le développement d'un outil de dimensionnement du SDS (solution analytique sous Excel). Cet outil combine des lois débits-pression dans les milieux poreux (pour les sols, les remblais, le géotextile) et ce même type de loi dans les conduits (pour les drains, collecteur et conduit d'extraction). Il prend en compte la géométrie d'un SDS (réseau de drains connectés à un collecteur) en se basant sur des hypothèses simplificatrices sur les directions d'écoulement, la représentation des crépines de drain et la répartition des pertes de charge dans les drains. L'outil est conçu pour permettre de définir la géométrie du dispositif et les caractéristiques de l'extraction mécanique qui permettent d'assurer l'efficacité du système tout en s'adaptant aux caractéristiques du sol et au projet de construction.

Cet outil a ensuite été mis en œuvre dans différentes situations et, pour chacune d'entre elle, la consommation énergétique du (ou des) extracteur(s) a été calculée.

Résultats et discussion

Parmi tous les essais réalisés sur la plateforme expérimentale (selon différents débits et en sollicitant différentes zones de la plateforme), huit ont été sélectionnés pour la comparaison aux modélisations et à l'outil de dimensionnement. Ces essais ont montré que la dépression est globalement homogène dans les drains et les remblais sous-jacent avec des variations locales pouvant aller jusqu'à quelques dizaines de pourcents. La comparaison des débits et des dépressions au niveau de l'extracteur des différents essais indique que le dispositif a globalement un comportement de milieu poreux (relation débit pression quasi linéaire) : les pertes de charge liées au milieu souterrain semblent ainsi prédominantes vis-à-vis des pertes de charge dans le SDS en lui-même.

Les modélisations numériques multiphysiques à l'échelle du drain mettent en évidence que :

- Les drains perforés (corrugués ou non) peuvent être modélisés par un milieu poreux équivalent, la perméabilité équivalente des drains reste cependant un paramètre de calage à définir pour chaque type de drain
- les perméabilités relatives entre les remblais et le sol joue un rôle important sur la distribution de l'écoulement sous la dalle (et donc sur l'optimisation de la capture des polluants en évitant les chemins préférentiels). Il faut privilégier un remblai plus perméable de l'ordre d'un facteur d'au moins 100 par rapport à la perméabilité du sol pour avoir un champ de pression homogène dans les remblais d'après les calculs
- La comparaison des simulations numériques avec l'outil analytique de dimensionnement permet de valider certaines hypothèses simplificatrices de ce dernier quant aux directions d'écoulement (planéité des lignes de courant dans un plan coupe vertical, écoulement strictement vertical dans les remblais, ...)

A l'échelle de la plateforme, la modélisation numérique permet de reproduire les champs de dépression dans les sols aux abords des drains et les débits mesurés dans le SDS. En particulier, l'alimentation des drains se fait globalement de manière uniforme sur tous les drains, des incertitudes subsistent sur de possibles effets de bords qui rend le modèle imprécis dans les zones les plus éloignées des drains (dans le sol). Ces modélisations sont très coûteuses en ressources numériques (simulation nécessitant plusieurs jours de calcul sur super-calculateur).

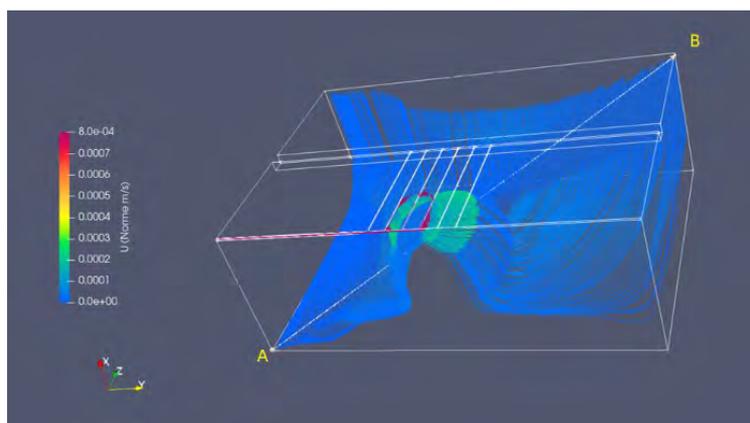


Figure 3 : Modélisation numérique des lignes de courant dans le sol sous un SDS

Si elles ne peuvent pas être utilisées pour des études paramétriques exhaustives ou pour la simulation de l'ensemble des essais réalisés sur la plateforme expérimentale, elles ont cependant permis de valider les hypothèses simplificatrices adoptées dans le modèle analytique.

L'outil analytique, une fois développé, a été comparé aux mesures réalisées sur la plateforme expérimentale. Il montre une bonne corrélation avec les débits et pressions mesurés au niveau du collecteur. La calibration du modèle analytique a consisté à ajuster la perméabilité équivalente des sols et uniquement celle-ci, les autres paramètres du modèle (coefficient de pertes de charge singulières, espacement inter-drains etc.) ayant un rôle mineur sur la calibration du modèle. Les perméabilités ajustées sont dans la gamme des perméabilités estimées sur la plateforme par des essais de pompage au gaz et à partir de l'interprétation globale des mesures débits – pression.

L'outil analytique a ensuite été appliqué à différentes configurations (plusieurs géométries de bâtiments, plusieurs géométries de SDS, plusieurs types de sols) et la consommation énergétique des extracteurs nécessaires a été calculée dans chacune d'entre elle.

Conclusions et perspectives

Dans le cadre du projet BARIAIR, des essais sur une plateforme expérimentale et des modélisations numériques ont permis de mieux appréhender le fonctionnement d'un système de dépressurisation des sous-sols. Une solution analytique a ensuite été développée en se basant sur les deux volets précédents pour la prise en compte d'hypothèses simplificatrices et la validation du modèle. Ce modèle analytique, véritable outil de dimensionnement d'un SDS, permet de définir la géométrie du dispositif et les caractéristiques de l'extraction en fonction des configurations (types de terrain, caractéristiques du bâtiment, ...). Plus largement, les résultats du projet BARIAIR sont traduits en termes de recommandations opérationnelles pour le déploiement des SDS aux étapes de conception, de réception du chantier et de l'exploitation de bâtiments.

Remerciements

Nous remercions l'ADEME pour avoir mis à disposition le site de la plateforme expérimentale et pour sa participation au financement du projet de Recherche & Développement BARIAIR. Nous remercions également TERAGEOS et TERA Environnement pour leur participation aux analyses en laboratoire et à la mise en place de la plateforme.

Qualité de l'air intérieur : Impact de la biodégradation

Projet CARACTAIR

Edith LARUE^{1*}, Juliette Chastanet¹, Sylvie TRAVERSE¹, David Pitaval¹

¹: GINGER BURGEAP, 19 rue de la Villette – 69003 Lyon, e.larue@groupeginger.com

Résumé

Un des objectifs du projet CARACTAIR est l'amélioration des pratiques concernant l'évaluation des expositions chroniques des populations de futurs bâtiments construits sur des sites à passif environnemental. Dans les outils de calcul (solutions analytiques) communément utilisés en France dans le cadre de ces études prospectives, la biodégradation aérobie des hydrocarbures dans les sols n'est généralement pas considérée bien qu'elle participe, dans de nombreux cas, à l'atténuation des impacts de pollutions en présence. La non prise en compte de ce phénomène peut conduire à des interprétations erronées des concentrations mesurées dans les gaz du sol avec pour incidence une estimation biaisée du transfert vers l'air intérieur d'un futur bâtiment. L'intégration de la biodégradation dans la conduite, l'interprétation des diagnostics, ainsi que dans l'évaluation prédictive des impacts des pollutions de sol permettrait de mieux estimer les besoins de gestion du site et en particulier les seuils de dépollution acceptable d'un point de vue sanitaire. Le projet vise ainsi à une amélioration des modèles analytiques de transport de polluant du sol vers l'air intérieur prenant en compte le phénomène de biodégradation afin de développer un modèle qui soit représentatif et accessible aux différents acteurs de la gestion des sites et sols pollués.

Introduction

Aujourd'hui en France, la modélisation des transferts des polluants du sol vers l'air intérieur est généralement réalisée avec des solutions analytiques 1D prenant en compte le transport convectif et diffusif [1]. Le phénomène de biodégradation n'est généralement pas pris en compte bien qu'il participe, dans de nombreux cas, à l'atténuation des concentrations. La non prise en compte de la biodégradation aérobie peut conduire à une prédiction trop sécuritaire des impacts sur la qualité de l'air intérieur. L'intégration de la biodégradation tant dans la conduite et l'interprétation des diagnostics que dans l'évaluation prédictive des impacts des pollutions de sol permettrait pour les sites concernés de mieux estimer les coûts pouvant être nécessaires pour l'atteinte de seuil de dépollution acceptable d'un point de vue sanitaire. La biodégradation peut avoir un effet important sur les transferts de polluants volatils comme en témoignent plusieurs études [2], [3], [4]. Les facteurs d'atténuation entre les gaz du sol et l'air intérieur peuvent être ainsi diminués d'un à plusieurs ordres de grandeur grâce au mécanisme de biodégradation. Plusieurs modèles 1D, 2D et 3D ont été développés pour prendre en compte les différentes complexités liés aux phénomènes de transport réactif [5], [6], [7]. De manière générale, les modèles incluant la biodégradation aérobie optent pour un modèle basé sur la limitation en l'oxygène [8]. Les effets prépondérants impactant l'accès à l'oxygène sont la teneur en eau du sol [9], les effets dus aux hétérogénéités du sol [10], la respiration naturelle liée à la présence de matière organique [11], les

dimensions du bâtiment [12] mais aussi les effets de convection à travers le sol liés à la dépression du bâtiment [12], [13]. En effet, la plupart des modèles analytiques intégrant la biodégradation utilisent – quand le transfert par convection est considéré - l’approche de Johnson & Ettinger [1] pour l’évaluation du flux aéraulique entrant dans le bâtiment, c’est-à-dire que cette convection se fait uniquement via les fissures de retrait périphérique du dallage [1], [5]. Rappelons que cette configuration correspond à un mode de construction spécifique (dallage indépendant) alors qu’en pratique, d’autres modalités de soubassement peuvent être rencontrées, par exemple avec la présence d’un vide sanitaire [14], ou une dalle portée [15]. Dans ce projet, nous proposons un modèle analytique 1D prenant en considération des sources d’oxygène et voies convectives innovantes dans le but d’être mis en œuvre par les acteurs de la gestion des sites et sols pollués.

Matériel et méthodes

Nous basons notre approche sur le modèle de Verginelli et al., 2011 qui est un modèle analytique 1D résolvant des équations de diffusion de vapeurs d’hydrocarbures dans le sol avec une réaction aérobie. Les équations de transport d’oxygène dans le sol sont également résolues en reprenant le principe que l’accès à l’oxygène est limité, i.e. avec un seuil de concentration pour l’activité de biodégradation, appelé $C_{O_2,thres}$. Le schéma modélisé est illustré à la Figure 1. Une source située dans la nappe à L m de profondeur et un du bâtiment localisé au droit de cette source avec une dalle fissurée. Le débit aéraulique à travers la dalle est estimé en suivant le modèle de Johnson & Ettinger. Pour l’oxygène, le modèle repose sur l’égalisation de :

- l’apport en oxygène (flux) exprimé avec un terme diffusif et un terme convectif, ce dernier en lien avec la vitesse du vent à la surface du sol ;
- la demande en oxygène représentée par un modèle d’ordre 1 pour la réaction et qui tient compte de de la respiration naturelle du sol.

L’égalisation de ces deux termes se fait de manière itérative en ajustant la profondeur de la zone aérobie notée L_a sur la Figure 1.

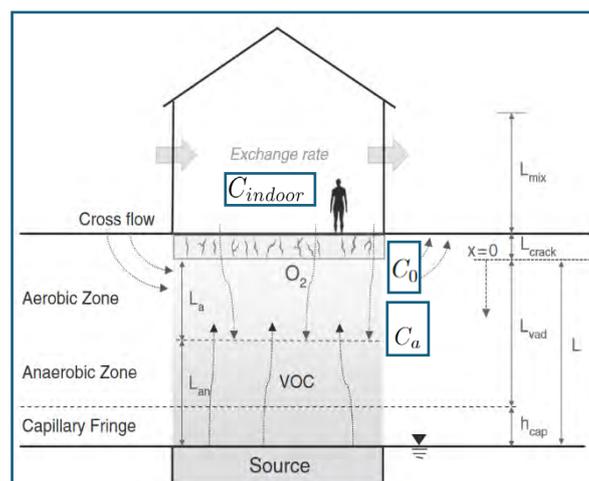


Figure 1 : Schéma des transferts dans le modèle de Verginelli et al., 2011.

Le modèle (version a) a d’abord été codé puis comparé aux résultats de la publication de Verginelli et al. pour validation. Une fois validé, l’expression d’apport en oxygène est modifiée selon la formulation proposée par Verginelli et al., 2014 ; dans celle-ci l’apport en oxygène se fait uniquement par diffusion et les autres éléments du modèle (modèle aéraulique de Johnson & Ettinger, demande en oxygène sur la

base d'une réaction d'ordre 1, etc.) sont inchangés par rapport au modèle de Verginelli et al, 2011. Comme lors de l'étape précédente, ce modèle (version *b*) est également codé pour comparaison aux résultats des articles précités et au modèle précédent. Enfin, nous proposons une nouvelle version du modèle avec la modification :

- du débit aéralique en adoptant la formulation proposée par Diallo, 2015 [16] modifiée dans la configuration d'une dalle portée ;
- de l'apport en oxygène qui prend en compte la diffusion et la convection dans le sol.

Ce modèle est comparé aux 2 modèles précédents à travers des tests de sensibilité sur l'effet de la concentration à la source, la profondeur de la source et la taille du bâtiment, entre autres. Ces tests mesurent l'évolution du coefficient d'atténuation α qui correspond au rapport entre la concentration dans l'air intérieur du bâtiment et celle à la source. Le modèle analytique 1D développé est aussi comparé à une modélisation numérique 2D des transferts gazeux (réalisée avec le logiciel Modflow-Surfact) pour différents taux de biodégradation et types de sols.

Résultats

La Figure 2 illustre l'évolution de α (rapport entre la concentration dans l'air intérieur du bâtiment et celle à la source) pour les trois modèles, en noir le modèle de Verginelli et al., 2011, en rouge le modèle de Verginelli et al., 2014 et en vert le modèle proposé à l'issue du projet (noté Ginger 2024 sur la figure suivante). La profondeur de la source est ici fixée à 3 mètres. Le tableau sur la gauche illustre les valeurs des flux d'oxygène et d'hydrocarbure dans le sol. On peut voir que l'atténuation estimée avec le nouveau modèle est similaire à celle des autres modèles pour les faibles concentrations mais diffère des autres modèles pour les fortes concentrations. Les valeurs de L_a (profondeur de la zone aérobie) diffèrent également aux fortes concentrations selon les modèles.

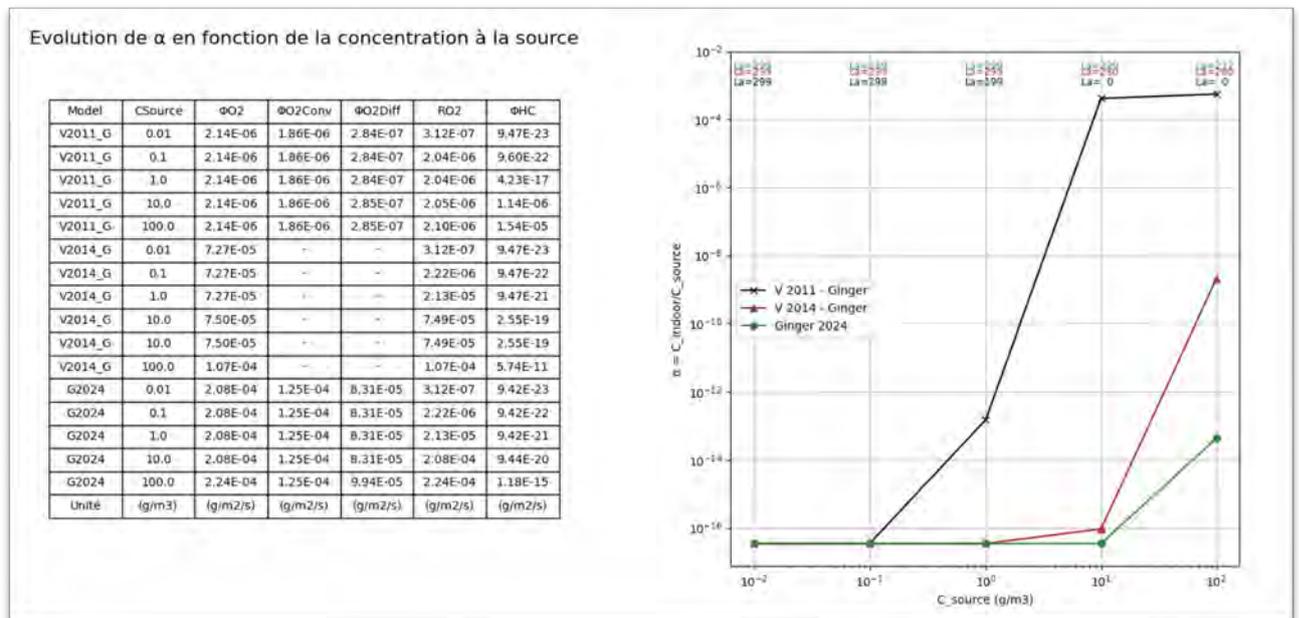


Figure 2 : Évolution du coefficient d'atténuation en fonction de la concentration à la source (en noir le modèle de Verginelli et al 2011, en rouge le modèle de Verginelli et al 2014 et en vert le nouveau modèle proposé GINGER 2024. Source projet CARACTAIR.

La comparaison avec un modèle numérique 2D (CFD) illustrée ci-dessous montre des flux d'hydrocarbures vers le bâtiment dans les mêmes ordres de grandeur entre le modèle numérique 2D et le modèle analytique développé. Le flux d'hydrocarbures vers l'air intérieur du bâtiment est très

dépendant de la constante de biodégradation λ , dans la Figure 3 ci-dessous, le λ à $1e^{-11} \text{ j}^{-1}$ correspond à l'absence de biodégradation aérobie. Ainsi, la présence de biodégradation peut conduire, d'après ces modélisations, à une atténuation des flux de polluants volatils de 1 à plusieurs ordres de grandeur et ce en fonction de la constante de biodégradation retenue.

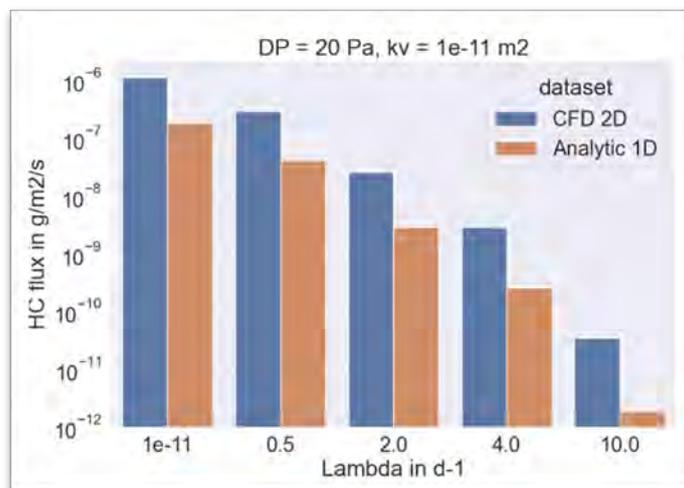


Figure 3 : Évolutions des flux d'hydrocarbures vers l'air intérieur avec le taux de biodégradation λ calculés avec un modèle CFD 2D et le modèle analytique 1D développé par GINGER

Conclusions et perspectives

De manière générale, le modèle analytique développé dans le cadre du projet CARACTAIR suit la même tendance que le modèle de Verginelli et al., 2014, ce qui indique que notre approche est cohérente avec la littérature. La comparaison de ce modèle avec le modèle CFD montre également une bonne cohérence des résultats. Le modèle sera ensuite comparé à des mesures expérimentales réalisées sur des sites pollués. Cette comparaison et les différents tests de sensibilité sur le modèle permettront de mettre en évidence les paramètres majeurs nécessaires à la calibration du modèle et seront traduits en recommandations vis-à-vis, d'une part, de la conduite des diagnostics pour la caractérisation des gaz du sol et, d'autre part, de la mise en œuvre de modèle de biodégradation dans les calculs de transfert de pollution gazeuse vers l'air intérieur. Il est visé en fin de projet, que ce modèle soit intégré dans une interface pour son utilisation par les professionnels de la gestion des sites et sols pollués.

Références

- [1] P. C. Johnson et R. A. Ettinger, « Heuristic model for predicting the intrusion rate of contaminant vapors into buildings », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 25, n° 8, p. 1445-1452, août 1991, doi: 10.1021/es00020a013.
- [2] G. DeVuall, R. Ettinger, et J. Gustafson, « Chemical Vapor Intrusion from Soil or Groundwater to Indoor Air: Significance of Unsaturated Zone Biodegradation of Aromatic Hydrocarbons », *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, vol. 11, n° 4, p. 625-641, juill. 2002, doi: 10.1080/20025891107195.
- [3] U. Fischer, R. Schulin, et M. Keller, « Experimental and Numerical Investigation of Soil Vapor Extraction », *Water Resources Research*, vol. 32, n° 12, p. 3413-3427, 1996, doi: 10.1029/95WR02668.
- [4] M. A. Lahvis, A. L. Baehr, et R. J. Baker, « Quantification of aerobic biodegradation and volatilization rates of gasoline hydrocarbons near the water table under natural attenuation conditions », *Water Resources Research*, vol. 35, n° 3, p. 753-765, 1999, doi: 10.1029/1998WR900087.
- [5] L. D. V. Abreu, « A transient three dimensional numerical model to simulate vapor intrusion into buildings - ProQuest », 2005. Consulté le: 6 septembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.proquest.com/openview/b434173fabf994b1a37f1?pq-origsite=gscholar&cbl=18750&diss=y>
- [6] Y. Yao, R. Shen, K. G. Pennell, et E. M. Suuberg, « A Review of Vapor Intrusion Models », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, n° 6, p. 2457-2470, mars 2013, doi: 10.1021/es302714g.
- [7] I. Verginelli et R. Baciocchi, « Modeling of vapor intrusion from hydrocarbon-contaminated sources accounting for aerobic and anaerobic biodegradation », *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 126, n° 3-4, p. 167-180, nov. 2011, doi: 10.1016/j.jconhyd.2011.08.010.
- [8] I. Verginelli et Y. Yao, « A Review of Recent Vapor Intrusion Modeling Work », *Groundwater Monitoring & Remediation*, vol. 41, n° 2, p. 138-144, 2021, doi: 10.1111/gwmr.12455.
- [9] G. B. Davis, J. L. Rayner, M. G. Trefry, S. J. Fisher, et B. M. Patterson, « Measurement and Modeling of Temporal Variations in Hydrocarbon Vapor Behavior in a Layered Soil Profile », *Vadose Zone Journal*, vol. 4, n° 2, p. 225-239, 2005, doi: 10.2136/vzj2004.0029.
- [10] M. G. Trefry, J. Öhman, et G. B. Davis, « A simple numerical approach for assessing coupled transport processes in partitioning systems », *Applied Mathematical Modelling*, vol. 25, n° 6, p. 479-498, mai 2001, doi: 10.1016/S0307-904X(00)00063-9.
- [11] G. E. DeVuall, « Indoor Vapor Intrusion with Oxygen-Limited Biodegradation for a Subsurface Gasoline Source », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, n° 9, p. 3241-3248, mai 2007, doi: 10.1021/es060672a.
- [12] L. D. V. Abreu et P. C. Johnson, « Simulating the Effect of Aerobic Biodegradation on Soil Vapor Intrusion into Buildings: Influence of Degradation Rate, Source Concentration, and Depth », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, n° 7, p. 2304-2315, avr. 2006, doi: 10.1021/es051335p.
- [13] I. Verginelli et R. Baciocchi, « Modeling of vapor intrusion from hydrocarbon-contaminated sources accounting for aerobic and anaerobic biodegradation », *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 126, n° 3-4, p. 167-180, nov. 2011, doi: 10.1016/j.jconhyd.2011.08.010.
- [14] M. F. W. Waitz, J. I. Freijer, P. Kreule, et F. A. Swartjes, « The VOLASOIL risk assessment model based on CSOIL for soils contaminated with volatile compounds », National Institute of Public Health and the Environment, 1996. Consulté le: 7 février 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/715810014.html>
- [15] J. Bakker, J. P. A. Lijzen, et H. J. van Wijnen, « Site-specific human risk assessment of soil contamination with volatile compounds », 2009.
- [16] T. M. O. Diallo, « Impact des polluants gazeux du sol sur la qualité de l'air intérieur des bâtiments », 2015.

Remerciements

Le consortium du projet CARACTAIR remercie l'ADEME, co-financeur du projet.

Atelier 2B

Transfert des pollutions dans les sols (en zone non saturée/saturée)

Infiltration des eaux pluviales et pollutions résiduelles dans les sols 89

Projet INFUSE

Anticiper le relargage des ETM des sédiments gérés à terre 95

une nouvelle méthodologie basée sur des tests d'altération contrôlée

Pilot scale monitoring of three phase displacement 99

Responding to water level fluctuations and pumping: 3D three-phase flow experiments and simulations

Apport de la modélisation pour la gestion d'une pollution 102

Ou l'estimation de la durée d'atténuation de source aide au choix et dimensionnement du traitement

Infiltration des eaux pluviales et pollutions résiduelles dans les sols

Projet INFUSE

Marie LEMOINE¹, Sofia BOUARAFA², David PITAVALL¹, Jean-Marie COME¹, Somar KASKA², Corinne LE GAL LA SALLE², Jean-Paul MOURIER³, Jean-Michel MONIER⁴, Paul FOSSE⁴, Marie FRASCONE⁵

1: GINGER-BURGEAP, Département R&D, 19 rue de la Villette 69425 Lyon Cedex 03, m.lemoine@groupeginger.com

2: Laboratoire Chrome, Université de Nîmes, rue du Dr Salan 30021 Nîmes Cedex 01, corinne.legallasalle@unimes.fr

3: GINGER CEBTP, Département R&D, 16 All. Prométhée, 28000 Chartres, jm.come@groupeginger.com

4: HYDREKA, Département R&D, 51 Avenue Rosa Parks, 69009 Lyon, jmonier@hydreka.fr

5: GRAND LYON, Département R&D, 51 Avenue Rosa Parks, 69009 Lyon, jmonier@hydreka.fr

Résumé

Le projet INFUSE, co-financé par l'ADEME (2022-2025), vise à développer une méthodologie permettant d'évaluer les risques associés à l'infiltration des eaux pluviales dans des sols présentant des pollutions résiduelles. Ce projet met en œuvre une approche intégrée pour étudier les mécanismes de transfert et de relargage des contaminants depuis les sols urbains jusqu'aux eaux souterraines, avec d'une part, un volet expérimental via une noue d'infiltration instrumentée pour le suivi des paramètres physico-chimiques et la caractérisation des eaux pluviales entrant dans l'ouvrage, des eaux gravitaires en zone non saturée et des eaux souterraines et d'autre part, un volet de modélisation analytique et numérique 3D. A ce stade, les résultats expérimentaux rendent déjà compte du rôle de filtre et/ou d'accumulateur d'éléments chimiques.

Introduction

Aujourd'hui, les grandes métropoles souhaitent favoriser l'infiltration des eaux pluviales au plus près de la source, et désimperméabiliser les sols urbains, souvent dégradés. Néanmoins, cette politique d'aménagement n'est pas sans risque pour la qualité des eaux souterraines. Bien qu'elles n'aient pas été définies spécifiquement pour répondre à cet enjeu, les valeurs ASPITET et valeurs seuils ISDI sont utilisés comme valeurs de référence de la qualité des sols vis-à-vis de l'infiltration. En cas de dépassement des valeurs seuils, l'infiltration au plus près de la source est généralement écartée.

Le projet INFUSE cherche à répondre au déficit de méthodologies dédiées en développant un outil d'aide à la décision. Le projet INFUSE comprend un volet expérimental, via un suivi sur 12 mois (*en cours*) d'une noue d'infiltration construite sur des sols présentant des impacts résiduels (MTX, HCT, HAP). Elle est instrumentée pour suivre des paramètres physico-chimiques susceptibles de modifier la mobilité des polluants et caractériser les eaux pluviales entrant dans l'ouvrage, les eaux gravitaires en ZNS et les eaux souterraines. Il comprend également un volet de modélisation analytique et numérique 3D (*à venir*), visant à construire un outil d'aide à la décision, permettant d'évaluer les transferts de polluants depuis les sols vers la nappe en tenant compte des paramètres mesurés lors des diagnostics et du système d'infiltration.

Matériel et méthodes

Le site pilote est situé en milieu urbain. Des études préalables de la qualité des sols ont mis en évidence des lithologies perméables, compatibles avec l'aménagement d'un ouvrage d'infiltration (sables, limons argileux et graves principalement). Au droit de l'ouvrage expérimental, des indices organoleptiques de pollution ont été constatés. Des analyses en laboratoire ont montré des impacts résiduels en métaux, HAP et HCT. Les métaux concernés (As, Cd, Hg, Pb, Se et Zn) présentent jusqu'à 2 mg/TN des concentrations sur brut dans la gamme des fortes anomalies naturelles ASPITET voire supérieures à ces gammes (Cu). Les HAP et HCT sont quantifiés à l'état de traces (respectivement jusqu'à 37.7 mg/kg MS et 90.1 mg/kg MS).

Sur la base d'une enquête réalisée auprès de différentes métropoles françaises, il a été mis en évidence qu'en terme d'ouvrages d'infiltration, les ouvrages à ciel ouvert de type noue étaient largement privilégiés. Le volet expérimental a donc, dans un premier temps, consisté à mettre en œuvre une étude hydraulique (essais Porchet) et hydrodynamique (méthode BEST) puis à dimensionner et construire une noue d'infiltration (10 m x 6 m) permettant de recueillir les eaux de ruissellement issues de trois surfaces distinctes (325 m² d'espaces verts, 348 m² de toitures, 860 m² de voies de circulation).

Dans le but de mieux appréhender les mécanismes d'écoulement et de transport et leurs facteurs déterminants, notamment la sorption et le relargage des polluants entre les différentes phases en ZNS, le suivi se décline en trois axes:

- Suivi des niveaux d'eau, pour évaluer les volumes d'eau entrant dans l'ouvrage d'infiltration suite à un épisode pluvieux, suivre en temps réel l'évolution de l'alimentation du drain ZNS en eau, et évaluer l'impact quantitatif de l'infiltration en aval de l'ouvrage ;
- Suivi de la qualité des eaux, pour établir un bilan quantitatif des composés d'intérêt lors du processus d'infiltration dans la ZNS, puis en aval de l'ouvrage dans la nappe souterraine et préciser ainsi la (re)mobilisation des composés résiduels présents dans les sols et/ou la sorption de composés présents dans les eaux de ruissellement.
- Suivi des paramètres physico-chimiques afin d'identifier les paramètres influents sur la mobilité des polluants dans la ZNS.

La figure suivante présente une schématisation de la plateforme expérimentale.

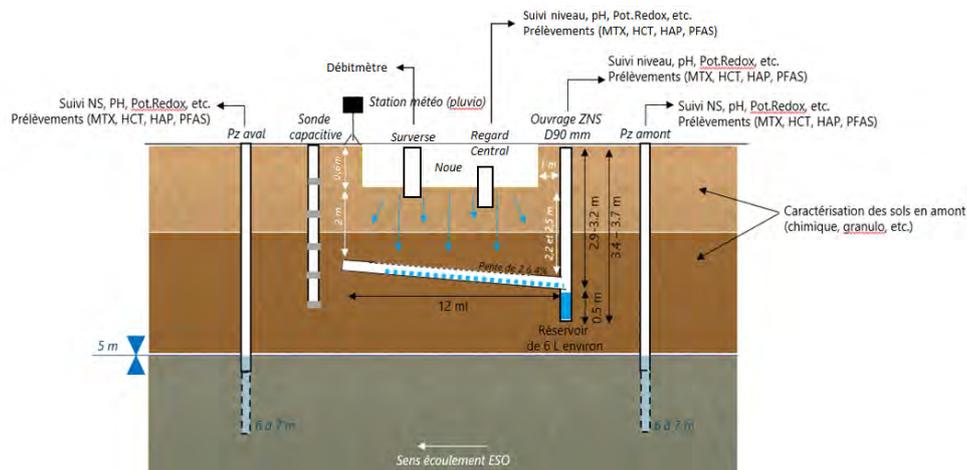


Figure 1 : Plateforme expérimentale INFUSE : noue d'infiltration et instrumentation de suivi

Résultats et discussion

Le suivi des épisodes pluvieux a débuté en janvier 2024. Les premiers épisodes ont permis de vérifier les performances de l'ouvrage ZNS vis-à-vis de la collecte d'eau en zone non saturée. Les volumes d'eau nécessaires aux prélèvements et analyses sont satisfaisants. Ces premiers épisodes ont également permis d'ajuster la programmation des préleveurs en fonction du transfert des eaux dans les différents milieux (ruissellement, infiltration en ZNS, atteint de la nappe) comme l'illustrent les graphiques suivants issus de l'épisode pluvieux du 10 mars 2024 (pluviométrie entre 0h et 9h, 17,2 mm, 0,03 mm/min).

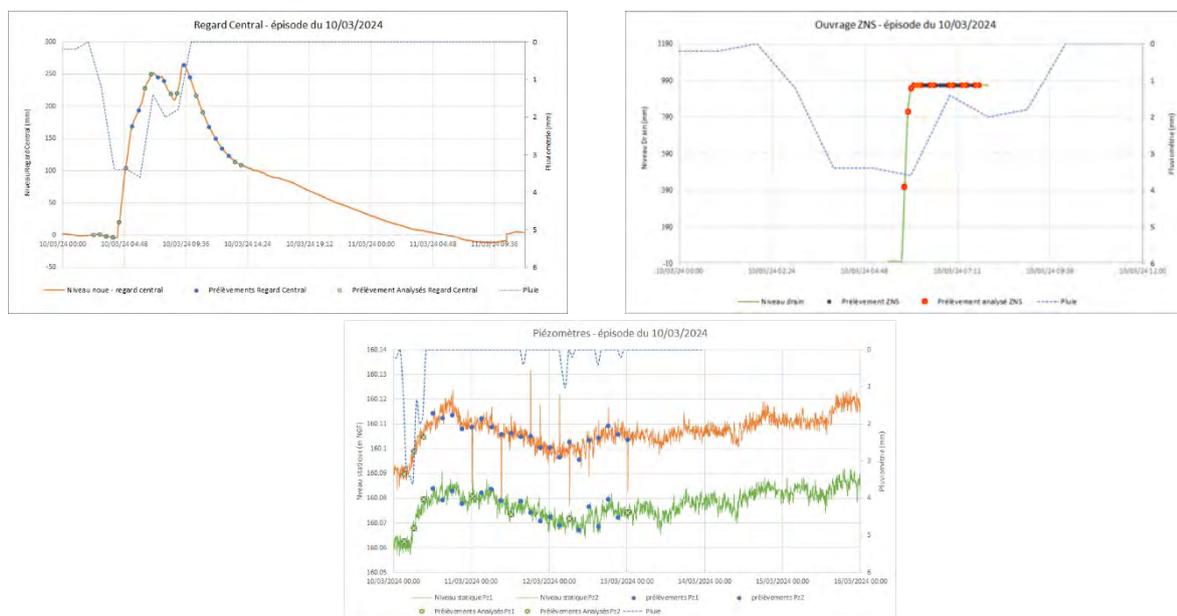


Figure 2 : Synchronisation des prélèvements et des niveaux des différents ouvrages

Les analyses des échantillons prélevés lors de cet épisode mettent en évidence deux principaux résultats.

Dans les eaux de ruissellement, seuls 3 des 12 métaux recherchés ont été quantifiés : le Baryum (Ba), le Cuivre (Cu) et le Zinc (Zn). La caractérisation des eaux de ruissellement des voiries et des toitures met en évidence le fait que le Baryum (Ba) et le Cuivre (Cu) proviennent majoritairement des voiries, tandis que le Zinc (Zn) est principalement issu des toitures. En outre, on note qu'après environ 12 mm de pluie, le Baryum (Ba) et le Cuivre (Cu) ne sont plus quantifiés dans les eaux de voiries. En revanche, le Zinc (Zn) est quantifié dans les eaux de toitures jusqu'à la fin de l'épisode ; sa concentration augmente avec l'intensité des précipitations. Les concentrations en Baryum (Ba) et Cuivre (Cu) dans les eaux de voiries résulteraient d'un lessivage, alors que le Zinc (Zn) des eaux de toitures proviendrait de l'érosion des matériaux de toiture et/ou des conduites d'acheminement, qui se poursuit tout au long de l'épisode pluvial. Les HAP et HCT (C10-C40) sont également quantifiés et ce, principalement dans les eaux de ruissellement des voiries. Leurs concentrations sont corrélées à l'intensité des précipitations, indiquant un processus de lessivage accru sous une pluie intense.

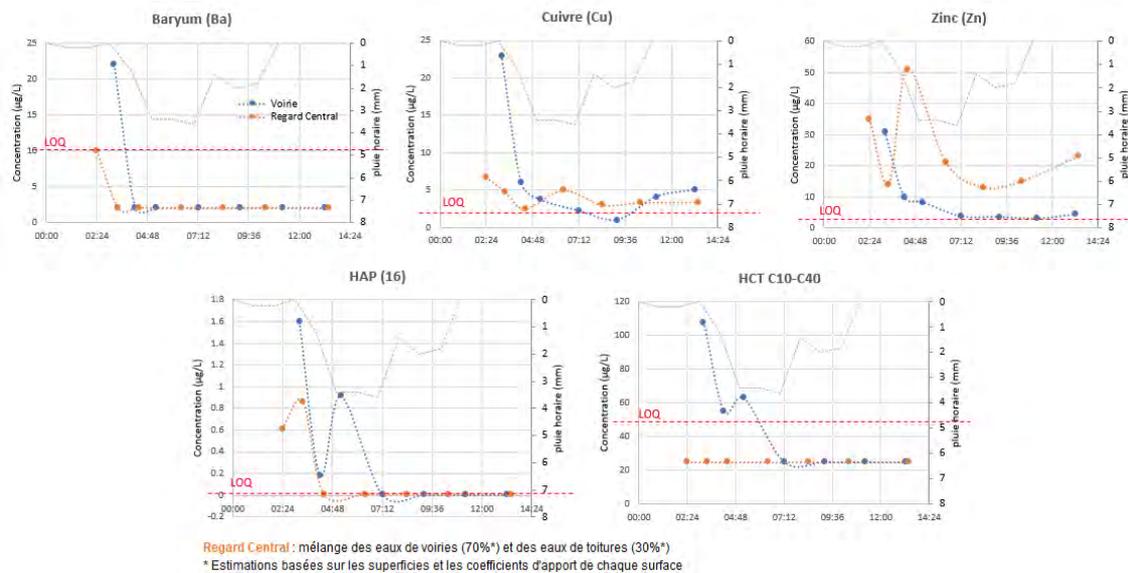


Figure 3 : Evolution des concentrations des MTX, HAP et HCT dans les eaux de ruissellement lors de l'épisode du 10/03/2024

Dans la ZNS, différents comportements sont observés selon les composés considérés. Certains composés initialement présents dans les sols de la zone non saturé comme l'Arsenic (As), sont quantifiés dans les eaux gravitaires (drain ZNS). Les concentrations mesurées sont supérieures aux concentrations mesurées dans les eaux de ruissellement, suggérant un phénomène de lessivage et donc de transfert vers les eaux souterraines. A noter que les concentrations en Arsenic dans les eaux gravitaires augmentent tout au long de l'épisode. En revanche, d'autres composés tel que le Cuivre (Cu) et le Zinc (Zn) présentent des concentrations dans les eaux gravitaires inférieures aux concentrations dans les eaux de ruissellement. Les sols agirait comme un filtre, les mécanismes de sorption seraient prédominants. L'évolution des concentrations des métaux entre le premier et le dernier échantillon (sur une période de 35 minutes d'infiltration) montre un abattement allant jusqu'à 40 % pour certaines molécules telles que le molybdène et le baryum.

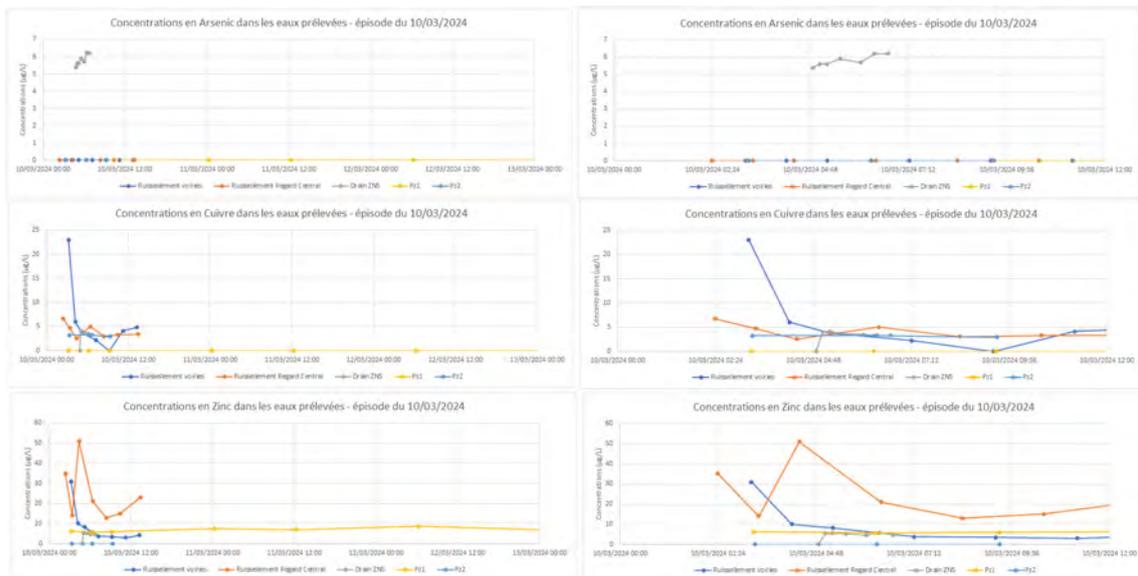


Figure 3 : Evolution des concentrations des MTX, HAP et HCT dans les eaux gravitaires lors de l'épisode du 10/03/2024

		Pluie 10/03/2024		
		Concentrations (µg/L)	[ZNS - Ruiss.] (µg/L)	% de variation par rapport au Ruiss. Entrant
Antimoine (Sb)	Ruiss.	<5		
	ZNS	7.59	>2.59	>52%
Molybdène (Mo)	Ruiss.	<2		
	ZNS	5.20	>3.2	>160%
Baryum (Ba)	Ruiss.	10.00		
	ZNS	17.43	7.43	74%
Cadmium (Cd)	Ruiss.	0.12		
	ZNS	0.62	0.5	419%
Arsenic (As)	Ruiss.	<5		
	ZNS	5.80	>0.8	>16%
Culvre (Cu)	Ruiss.	4.09		
	ZNS	3.63	-0.45	-11%
Chrome (Cr)	Ruiss.	<2		
	ZNS	<2	0	0%
Zinc (Zn)	Ruiss.	24.57		
	ZNS	5.18	-19.39	-79%

Rouge: désorption
Vert: sorption

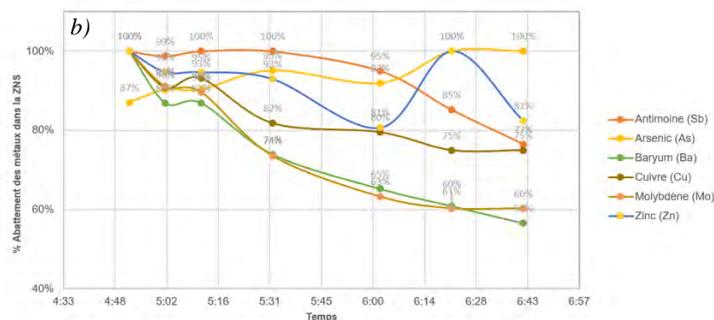


Figure 4 : a) Pourcentage de sorption et de désorption des métaux entre le ruissellement et les eaux de la ZNS
b) Courbes d'abattement des métaux dans la ZNS au cours de l'épisode du 10/03/2024

En ce qui concerne les HAP et HCT (C10-C40), bien que quantifiés dans les eaux de ruissellement, leurs concentrations dans les eaux gravitaires restent inférieures aux limites de quantification, suggérant que les ~2 mètres de ZNS au-dessus du drain jouent un rôle de filtration efficace pour ces composés.

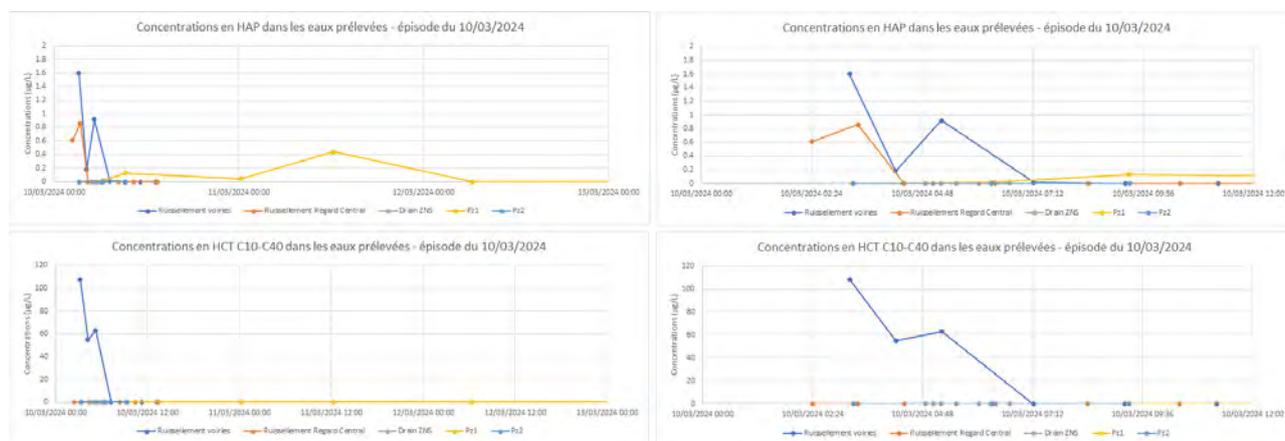


Figure 5 : Evolution des concentrations des MTX, HAP et HCT dans les eaux de ruissellement lors de l'épisode du 10/03/2024

Concernant l'impact de l'ouvrage d'infiltration sur la nappe souterraine en aval, aucune conclusion définitive n'a pu être tirée jusqu'à présent. Des investigations complémentaires sont en cours, incluant l'installation de nouveaux piézomètres pour encadrer l'ouvrage et mieux comprendre le sens de l'écoulement, fortement influencé par la proximité du Rhône sur la zone d'étude.

Conclusions et perspectives

À ce stade, les données disponibles ne permettent pas encore de tirer de conclusions sur les transferts. D'ici décembre 2024 (fin du suivi), six épisodes pluvieux supplémentaires seront caractérisés. Les résultats de ce suivi fourniront une base solide pour estimer les flux volumiques et massiques transitant entre la noue et le drain ZNS (situé à environ 2 m du fond de la noue), puis entre le drain et la nappe souterraine (environ 4 m). Ces données, combinées à une analyse des conditions environnementales (intensité de la pluie, teneur en eau du sol, température de l'eau et de l'air, pH du ruissellement, potentiel Redox, etc.), permettront d'identifier les scénarios maximisant le risque de relargage des polluants et guideront des recommandations concernant la faisabilité de l'infiltration dans des sols urbains présentant une pollution diffuse générée par un historique industriel. Les résultats de ce travail permettront *in fine* de calibrer les paramètres de transfert dans le modèle numérique qui sera développé, notamment le coefficient de diffusion/dispersion, et de modéliser chaque composé en prenant en compte ses propriétés intrinsèques telles que sa solubilité, son coefficient de distribution K_d et/ou son potentiel de biodégradation. Cette calibration se basera sur l'évolution des concentrations observées au cours des trois étapes d'infiltration : dans le ruissellement d'eau en surface, dans la ZNS et dans la nappe.

Remerciements

Cette étude a été réalisée dans le cadre du projet INFUSE cofinancé par l'ADEME (APR GESIPOL 2020) : GINGER BURGEAP, GINGER CSTB, Laboratoire Chrome – Université de Nîmes, HYDREKA, GRAND LYON.

Anticiper le relargage des ETM des sédiments gérés à terre

une nouvelle méthodologie basée sur des tests d'altération contrôlée

Aline Coftier^{1*}, Nicolas Devau², Philippe Bataillard³, Samuel Coussy⁴

^{1*} : Unité Sites, Sols et Sédiments Pollués, BRGM, 3 av. Claude Guillemin - BP 36009 - 45060 ORLÉANS Cedex 2, a.coftier@brgm.fr

² : Unité Gestion de la ressource en eau, BRGM, 3 av. Claude Guillemin - BP 36009 - 45060 ORLÉANS Cedex 2, n.devau@brgm.fr

³ : Direction de l'Eau, de l'Environnement, des Procédés et Analyses, BRGM, 3 av. Claude Guillemin - BP 36009 - 45060 ORLÉANS Cedex 2, p.bataillard@brgm.fr

⁴ : Unité Sites, Sols et Sédiments Pollués, BRGM, 3 av. Claude Guillemin - BP 36009 - 45060 ORLÉANS Cedex 2, s.coussy@brgm.fr

Résumé

En France, la gestion à terre des sédiments est vouée à augmenter suite à l'entrée en vigueur, depuis le 1^{er} janvier 2025, de l'article 85 de la loi du 20 juin 2016 sur l'économie bleue interdisant l'immersion des sédiments considérés comme pollués. Or, les sédiments anoxiques, lorsqu'ils sont amenés à terre et placés en conditions oxydantes, sont réactifs. Cette réactivité peut avoir des conséquences sur la mobilité des métaux et métalloïdes (ETM). Pour augmenter la quantité de sédiments gérés à terre, il est donc essentiel de disposer de méthodes permettant d'anticiper les relargages d'ETM pouvant résulter de ces transformations. Cette étude propose une méthode interdisciplinaire, combinant expérimentation en cellules humides et modélisation, pour anticiper l'évolution géochimique des sédiments. Elle montre que, pour un ETM donné, les mécanismes géochimiques sont les mêmes pour tous les sédiments testés mais que les variations de leur intensité peuvent conduire à des résultats différents selon les sédiments.

Introduction

Chaque année, l'activité de dragage en France déplace environ 1,8 million de m³ de sédiments dans les rivières du domaine public fluvial (CEREMA, 2021) et environ 50 millions de m³ dans les milieux portuaires et estuariens (CEREMA, 2020). Environ 40 % des sédiments fluviaux sont gérés sur terre. Pour les sédiments marins, seuls quelques pour cent du volume total dragué sont amenés à terre, mais cela représente des centaines de milliers de m³, en raison des énormes volumes concernés. Ces quantités devraient encore augmenter dans les années à venir suite à l'entrée en vigueur, depuis le 1^{er} janvier 2025, de l'article 85 de la loi du 20 juin 2016 sur l'économie bleue interdisant l'immersion des sédiments considérés comme pollués.

Sauf application spécifique, il n'existe pas en France de guide méthodologique national spécifique aux sédiments de dragage permettant de valoriser à terre ces matériaux tout en assurant l'innocuité environnementale et sanitaire de l'opération. Les sédiments sont notamment exclus des guides de valorisation des terres excavées en raison de leur réactivité chimique probable, provoquée par leur soudaine exposition aux conditions atmosphériques oxydantes. Plusieurs études ont effectivement montré que l'oxydation, consécutive à leur dépôt à terre, de sédiments de dragage contaminés par des métaux favorisait le relargage

de certains de ces éléments tels que le Zn ou le Cd (Stephens et al., 2001; Cappuyns and Swenneb, 2005; King et al., 2006; Hartley and Dickinson, 2010).

Pour augmenter la quantité de sédiments gérés à terre, il est donc essentiel de disposer de méthodes permettant de quantifier les niveaux de libération de contaminants pouvant résulter de ces transformations biogéochimiques. Les méthodes actuelles ne sont pas adaptées. Elles sont généralement basées sur des tests de lixiviation en batch, comme la norme EN 12457-2, qui visent à atteindre un équilibre solide/solution après 24 heures de contact, ou, plus rarement, sur des tests en colonne, comme la norme EN 14405, qui visent à épuiser le pool soluble en éluant l'échantillon solide à une vitesse constante. Les contraintes imposées lors de ces tests sont toutefois éloignées des conditions environnementales rencontrées sur le terrain et ne permettent pas la mise en place de conditions physico-chimiques favorisant les processus biogéochimiques, catalysés par l'activité microbologique, qui contrôlent le relargage des métaux sur une longue durée.

L'étude proposée ici vise à comprendre et à prédire la dynamique de libération à long terme des éléments traces métalliques et métalloïdes (ETM) à partir d'un panel de sédiments variés.

Matériel et méthodes

Cette étude repose sur des essais de vieillissement accéléré en cellules humides, décrits dans la norme ASTM D 5744 – 96 et adaptés pour les sédiments. Il s'agit d'une méthode d'altération cinétique, qui consiste à soumettre des échantillons solides à des périodes successives d'humidification et de séchage afin d'accélérer la vitesse d'altération naturelle et la formation de phases minérales secondaires. Elle permet de collecter et d'analyser les lixiviats tout au long de l'expérience. Les conditions expérimentales sont similaires à celles observées en conditions réelles dans les sédiments mis en dépôt mais avec des cycles d'humidification-séchage plus rapides. Chaque cycle d'humidification-séchage dure 7 jours et se décompose en 3 étapes : (1) circulation d'air sec à travers l'échantillon pendant 3 jours, (2) circulation d'air humide (100%) pendant 3 jours, (3) saturation en eau pendant le 7^{ème} jour avant la collecte des lixiviats pour analyse. Le protocole comprend 20 cycles, de sorte que la durée totale du test est de 4 mois. Dans le cadre de cette étude, sept sédiments différents, d'origine marine (MR1 à 4) et continentale (LD1 à 3), présentant des caractéristiques physico-chimiques variées, ont été soumis à ces essais de vieillissement.

Ces essais sont couplés à une modélisation thermo-statistique, qui prend en compte les processus géochimiques et permet de décomposer les séries temporelles de l'essai d'altération contrôlée. Cette modélisation permet de prédire les concentrations en ETM dans les lixiviats et d'identifier les paramètres géochimiques (par exemple, le pool d'ETM associés à la matière organique, les oxydes de Fe et d'Al, etc.) jouant un rôle significatif pour expliquer l'évolution des concentrations en ETM au cours de l'essai. Le cadre de modélisation développé comporte 3 étapes : (1) le prétraitement des données, incluant le calcul de la spéciation des métaux dans chaque solution de lixiviation pour chacun des 7 métaux/métalloïdes (réalisé avec le code géochimique phreeqc), (2) la modélisation des données, par régression non linéaire multiparamétrique basée sur l'utilisation de « splines » adaptée pour pouvoir traiter les spécificités des résultats de nos expériences (autocorrélation temporelle des données, variabilité inter-sédiments, nature ordinale et cardinale des paramètres explicatifs, etc.) et (3) le post-traitement des données, incluant un diagnostic du modèle (robustesse et efficacité) et le calcul de la part de variance expliquée par chaque paramètre d'entrée du modèle.

Résultats et discussion

De manière générale, les concentrations en ETM dans les lixiviats diminuent au cours de l'expérience, sauf pour certains couples sédiment/ETM. Cependant, la forme et la pente de la courbe de percée varie en fonction du couple sédiment/ETM. Le modèle prédit avec précision les changements de concentration dans les lixiviats pour l'ensemble des ETM (R^2 compris entre 0,88 et 0,96), avec toutefois une légère surestimation pour certaines mesures.

A titre d'illustration, les courbes de percée obtenues pour l'arsenic dans le cadre des expériences de vieillissement en laboratoire sont présentées en Figure 1. Pour les 7 sédiments testés, la concentration dans les lixiviats montre une diminution rapide pendant les 3 à 5 premiers cycles d'expérience, puis, passée cette décroissance initiale, les courbes de percée diffèrent en fonction des sédiments : les concentrations dans les lixiviats sont stables pour 2 sédiments marins (MR3, MR4) et 2 sédiments continentaux (LD1, LD2), les concentrations sont instables pour le sédiment marin MR1, et les concentrations augmentent pour le sédiment marin MR2 et le sédiment continental LD3, de manière plus marquée pour le sédiment MR2 que le sédiment LD3. Le modèle prédit avec précision les variations de la concentration d'As dans les solutions de lixiviation pour presque tous les sédiments ($R^2 = 0,92$) et permet d'identifier les principaux paramètres liés aux concentrations en As dans les solutions de lixiviation. La connaissance de ces paramètres explicatifs, couplée à l'analyse globale de l'ensemble des résultats acquis dans l'étude, permet d'établir qu'un même chemin réactionnel contrôle la concentration en As dans la solution porale des 7 sédiments : (1) Dissolution des sulfures induite par les conditions aérobies, (2) Oxydation du Fe(II) et précipitation d'oxydes de fer, (3) L'As libéré par la dissolution des sulfures s'adsorbe sur les oxydes de fer précipités. Il en résulte que les concentrations en As dans la solution diminuent ou restent basses après plusieurs cycles. C'est ce qui se produit pour les sédiments MR3, MR4, LD1 et LD2, ainsi que pendant les premiers cycles pour les autres sédiments. La variabilité des concentrations en As constatée pour ces derniers en seconde partie d'expérience s'explique par une augmentation du pH plus marquée pour l'échantillon MR2, conduisant à une désorption de l'As, et par une compétition plus importante du COD et de l'As dans les réactions de sorption pour LD3 et dans une moindre mesure MR1.

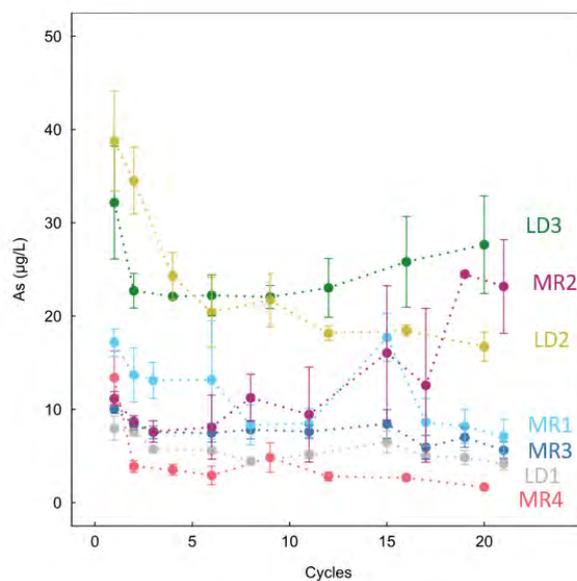


Figure 1 : Evolution des concentrations en As dans les lixiviats collectés au cours de l'expérience de vieillissement en cellules humides.

Conclusions et perspectives

En France, la gestion à terre des sédiments va augmenter en lien avec la loi sur l'économie bleue.

Les sédiments sont des matrices évolutives et, lors de leur valorisation à terre, il est important de prendre en compte ce potentiel évolutif afin d'éviter des impacts indésirables non anticipés sur la ressource en eau. Cette étude propose une méthode interdisciplinaire, combinant expérimentation et modélisation, pour anticiper l'évolution géochimique des sédiments. Elle montre que, pour un ETM donné, les mécanismes géochimiques sont les mêmes pour tous les sédiments testés mais que les variations de leur intensité peuvent conduire à des résultats différents selon les sédiments.

Le modèle prédictif développé au cours de cette étude pourrait donc être utilisé pour une grande variété de sédiments afin d'anticiper l'évolution de la mobilité des ETM au cours du vieillissement des sédiments. A ce stade, il nécessite cependant l'acquisition de données expérimentales additionnelles pour être opérationnel sur une gamme plus large de sédiments.

Références

Cerema, 2020. Enquête dragage 2017 - Enquête nationale sur les dragages des ports maritimes. Collection : Données. ISBN: 978-2-37180-483-8.

Cerema, 2021. Rétrospective des dragages fluviaux en France - Période 2011-2017. Collection Données. ISBN: 978-2-37180-537-8.

Cappuyens, V. et Swennen, R., 2005. Kinetics of element release during combined oxidation and pHstat leaching of anoxic river sediments. *Applied Geochemistry*, 20(6):1169– 1179.

Hartley, W. et Dickinson, N. M., 2010. Exposure of an anoxic and contaminated canal sediment: Mobility of metal(loid)s. *Environmental Pollution*, 158(3) :649 – 657.

King, R. F., Royle, A., Putwain, P. D., et Dickinson, N. M. 2006. Changing contaminant mobility in a dredged canal sediment during a three-year phytoremediation trial. *Environmental Pollution*, 143(2) :318 – 326.

Stephens, S. R., Alloway, B. J., Parker, A., Carter, J. E., et Hodson, M. E., 2001. Changes in the leachability of metals from dredged canal sediments during drying and oxidation. *Environmental Pollution*, 114(3) :407–413.

Remerciements

Cette étude a été financée par le Bureau de la Planification et de la Gestion des Déchets (BPGD), Direction Générale de la Prévention des Risques (DGPR), MTEECPR. Le BRGM remercie également les gestionnaires de sédiments ayant fourni les échantillons nécessaires à l'étude.

Pilot scale monitoring of three phase displacement

Responding to water level fluctuations and pumping: 3D three-phase flow experiments and simulations

Amir Alamooti¹, Stéfan COLOMBANO¹, Fabien LION¹, Behshad KOOHBOR², Maxime COCHENNEC¹, Jacques DEPARIS¹, Clément ZORNIG¹

1: BRGM, Orléans, France

2: University of Lorraine, Nancy, France

Résumé

A pilot-scale experiment investigated fluid movement (air, diesel, water) in a 3D, three-phase system. The experiment simulated water table fluctuations by manipulating water levels. Diesel was pumped from designated wells, and piezometric wells monitored subsurface fluid levels. Geophysical and Time Domain Reflectometry (TDR) measurements tracked these processes. A 3D, three-phase numerical model was used to evaluate fluid migration within the soil.

Introduction

Light Non-Aqueous Phase Liquids (LNAPLs), such as petroleum oil, gasoline, and diesel fuel, are contaminants less dense than water that remain mostly undissolved, posing significant challenges for site investigation, evaluation, and remediation, and posing health and ecological risks even at low exposure levels. Remediating LNAPL-contaminated sites is costly and difficult due to their persistent subsurface contamination. Understanding the behavior of LNAPL movement is crucial for environmental assessment and groundwater quality management (Koohbor et al., 2023). The objective of SPODGE-JUNON project is to improve the diagnosis of soil and groundwater polluted by hydrocarbons.

Matériel et méthodes

The experiments were performed in PluriMetric Pilot (PMP) at BRGM site in Orléans (see Figure 1). It has a 67.4 m³ sand-filled tank (L: 5.2 m, W: 3.6 m, H: 3.6 m) with sand of 0.7-1.3 mm particle size and 285 Darcy permeability. The setup included 8 injection wells, three central pumping wells, and 12 piezometers. Water was injected at 2 m³/h to saturate up to 2.61 m depth, creating a water table of almost 2 m. Diesel was pumped out at 60 L/h for eight hours daily, then allowed to redistribute. This created a cone of depression, reducing diesel thickness to 0.2 m. These experiments were monitored using geophysical methods by measuring the resistivity and permittivity of the medium to have a better understanding about LNAPL/water and LNAPL/air interfaces. To simulate fluids movement, three-phase flow modeling in a 3D system was performed. The continuity equation was coupled with generalized Darcy's law, and relative permeability exponents and entry pressures were estimated using experimental data.



Figure 1 PluriMetric Pilot at BRGM site

Résultats et discussion

The cone of depression observed in piezometric wells has been accurately represented by numerical simulations. Figure 2 illustrates the 3D distribution of diesel after eight hours of pumping, followed by 16 hours of cessation and redistribution. Subsequently, the saturation results will be compared with data obtained from Time Domain Reflectometry (TDR) measurements. Complex electrical resistivity simulations will be conducted to integrate with the multiphase flow in the system, aiding in the improved characterization of pollution distribution in subsurface soil. With this validated model, various remediation and pollution scenarios can be further explored.

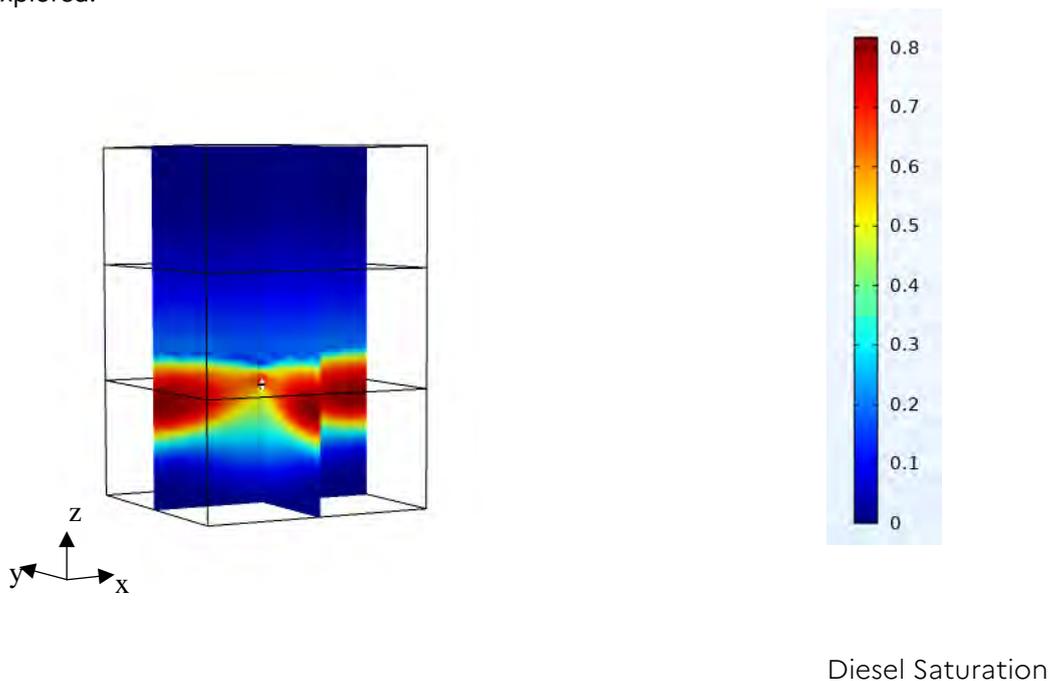


Figure 2 : Distribution of diesel in system after 8 hours of pumping and 16 hours of cessation

Conclusions et perspectives

The developed model improves our understanding of subsurface displacement mechanisms, allowing prediction of phase saturation distribution within porous media. It also facilitates investigation of various injection/recovery scenarios. Next, we will couple geophysical data with the flow data to create a more comprehensive picture of fluid movement.

Références

Koohbor, B., Colombano, S., Harrouet, T., Deparis, J., Lion, F., Davarzani, D., & Ataie-Ashtiani, B. (2023). The effects of water table fluctuation on LNAPL deposit in highly permeable porous media: A coupled numerical and experimental study. *Journal of Contaminant Hydrology*, 256, 104183.

Remerciements

The authors also gratefully acknowledge the financial support provided to the PIVOTS project by BRGM and the "Région Centre – Val de Loire" and the European Regional Development Fund.

Apport de la modélisation pour la gestion d'une pollution

Ou l'estimation de la durée d'atténuation de source aide au choix et dimensionnement du traitement

Juliette CHASTANET¹, David PITAVAL¹, Jacques VILLEMAGNE¹, Jean-Marie COME¹

¹: GINGER Burgeap, ZAC des Hauts de Couëron 3, 24 quater rue Jan Palach, 44220 Couëron, j.chastanet@groupeginger.com

Résumé

Dans ce retour d'expérience sur un site pollués par du DNAPL (Dense Nonaqueous Phase Liquid), une approche originale basée sur la prise en compte de la durée d'atténuation de la source et du panache a été adoptée lors du choix de la solution de gestion et de son dimensionnement. Une modélisation numérique prenant en compte l'ensemble des mécanismes qui pilotent l'évolution d'une source de type DNAPL et son panache a été conduite (dissolution, convection, dispersion, adsorption, biodégradation). Le modèle calé sur les données de diagnostic est utilisé pour simuler différents scénarios de traitement. Outre l'efficacité des solutions de gestion, la durée nécessaire à l'atténuation de la pollution (selon un critère qualité fixé par arrêté préfectoral sur un ruisseau situé en aval et en prenant en compte les incertitudes) est calculée et intégrée au bilan coûts-avantages lors du plan de gestion. Les simulations ont permis de mettre en évidence la prépondérance relative des différentes sources, d'écarter les solutions de gestion jugées non efficaces et de classer les solutions selon la durée nécessaire à l'atteinte de l'objectif de l'arrêté préfectoral. Le mode de gestion choisi, un confinement des sols impactés par du DNAPL, a ensuite été dimensionné en s'appuyant sur la modélisation (géométrie des parois, pertinence de portes filtrantes, gestion de l'effet barrage, ...).

Introduction

Sur un site industriel, une pollution par des composés organo-chlorés est suivie depuis plusieurs dizaines d'années générant un panache dans les eaux souterraines à l'aval hors site et un impact sur le ruisseau situé à 400 mètres du site. Alors qu'une source de pollution est présente sur site, le panache qu'elle génère est traité en limite de site par une barrière passive réactive (BPR) depuis plus d'une dizaine d'années. En 2019, du produit pur (DNAPL) a été découvert hors site en profondeur, produit composé de solvants chlorés qui a probablement migré par gravité à l'extérieur du site et s'est accumulé dans des dépressions du substratum. Dans le cadre de la gestion de cette pollution, l'exploitant du site a souhaité qu'une étude soit réalisée afin de préciser l'efficacité des différentes solutions de gestion envisagées et la durée nécessaire pour l'atteinte de l'objectif de qualité imposé par arrêté préfectoral (AP) dans le ruisseau.

L'originalité de la démarche tient dans la nécessité d'évaluer la durée nécessaire à l'atteinte de l'objectif de qualité. Pour répondre à cette question, une modélisation numérique qui prend en compte l'ensemble des mécanismes qui régissent l'atténuation de la source de pollution et du panache était nécessaire (dissolution sélective des polluants qui la composent, convection, dispersion, etc.). A partir de celle-ci, différentes solutions de gestion ont été simulées et, pour chacune, le temps de stabilisation du panache résiduelle a été calculé. La durée d'atténuation a été intégrée dans les critères du bilan cout-avantage (BCA). Enfin la modélisation a servi pour le dimensionnement de la solution de gestion retenue à l'étape du plan de conception de travaux (PCT).

Matériel et méthodes

Le modèle a été construit avec le logiciel Modflow-Surfact en suivant les recommandations des guides CIDISIR [1] et MACAOH [2], il simule les écoulements souterrains et le transport de polluants dissous et intègre :

- la lithologie : 1 à 2 mètres de limons en tête et des alluvions (graves) d'épaisseur variable. La géométrie de la base du modèle respecte les variations de la côte du toit du substratum qui joue un rôle déterminant sur la répartition du DNAPL. Elle a été estimée à partir de mesures géophysiques et de forages d'observation. En particulier, une dépression de 2 à 3 mètres par rapport au contexte environnant au droit de la source de DNAPL est représentée
- les sources de pollution :
 - Les flux dissous résiduelle issus du site et traités par la BPR
 - La zone source hors site au droit d'une cuvette formée par le substratum, sous forme de DNAPL immobile. L'extension de cette source, sa quantité et sa composition ont été estimées à partir d'analyses sur les sols, de mesures d'épaisseur de « coulant » (DNAPL mobile) sur des piézomètres et des volumes de DNAPL pompés (solution de gestion adoptés en urgence suite à la découverte du produit pur). La variabilité spatiale de la saturation en DNAPL dans cette source hors site est comprise entre 1 et 76%. La source est composée de 5 composés appartenant aux familles des solvants chlorés et des hydrocarbures.
- les mécanismes qui pilotent l'atténuation de la source : dissolution sélective du DNAPL, convection, dispersion, adsorption et biodégradation des composés dissous
- un régime d'écoulement permanent et un régime transitoire pour le transport des composés dissous.

Le modèle d'écoulement a été calé sur une situation piézométrique moyenne (mars 2019). Les concentrations des composés dissous dans les eaux souterraines et dans le ruisseau sont calées sur les mesures réalisées entre 2019 et 2020 (état initial pour le modèle). Les paramètres « physiques » ajustés lors de ce calage sont les perméabilités, le coefficient cinétique de dissolution, le rapport de perméabilité horizontale et verticale et les dispersions longitudinale et transversale. Des tests de sensibilité sur ces paramètres considérés un à un ont été réalisés afin d'évaluer la sensibilité de ceux-ci sur les résultats du modèle. Par ailleurs, les incertitudes inhérentes au travail de modélisation ont été évaluées (incertitudes liées à la connaissance des sources de pollution, incertitudes associées aux paramètres de modélisation, ...).

Une fois le modèle calé, des simulations prédictives sont réalisées sur environ 80 ans (de 2020 à 2100). Deux types de simulations ont été conduites :

- A l'étape du plan de gestion, six scénarii de gestion ont été simulés :
 - Atténuation naturelle de la source de DNAPL (situation dite « de référence »)
 - Pompage du coulant
 - Excavation
 - Piège hydraulique
 - Traitement in situ (sur la base d'une hypothèse d'abattement de volume de DNAPL de 95%)
 - Confinement de la source.

Pour chacun, l'évolution temporelle des concentrations au droit du ruisseau est simulée. Sont vérifiés ensuite la durée nécessaire pour la stabilisation du panache résiduelle après mise en place du mode de gestion et l'atteinte (ou non) de l'objectif de qualité dans le ruisseau. Les incertitudes de modélisation sont prises en compte pour évaluer la fiabilité du résultat pour chaque scenarii. A l'issue de ces simulations, un bilan coûts – avantages est réalisé avec, en complément des critères généralement adoptés, la prise en compte d'un critère « délai d'atteinte des concentrations dans le ruisseau ».

- A l'étape du PCT, alors que le confinement de la source DNAPL est envisagé, des simulations sont conduites pour fournir des éléments de dimensionnement (géométrie du confinement, confinement total versus partiel, effet barrage, ...).

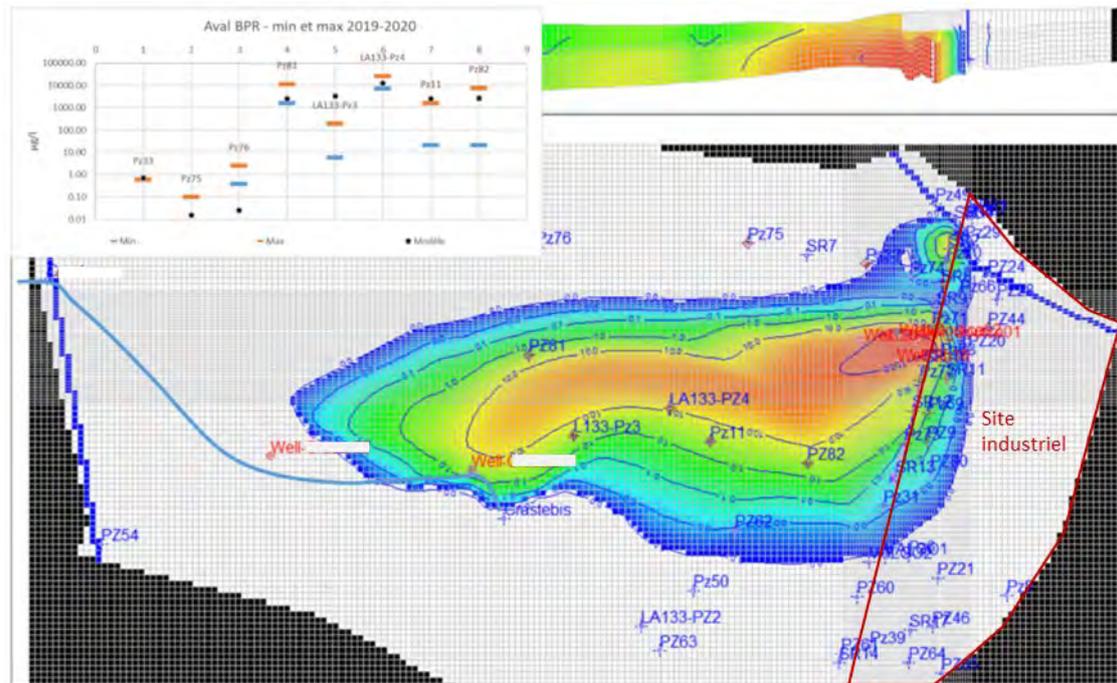


Figure 1 : Concentrations du composé le plus soluble modélisées (point noir), comparées aux valeurs minimales (en bleu) et maximales (trait orange) observées sur les piézomètres à l'aval

Résultats et discussion

Efficacité des scenarii de traitement envisagés sur la source DNAPL (étape plan de gestion)

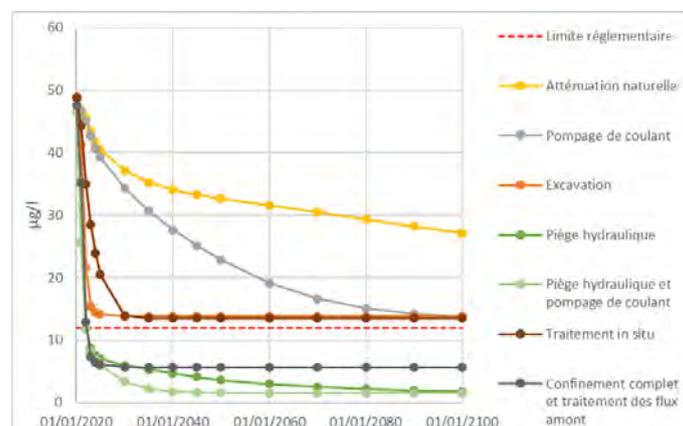


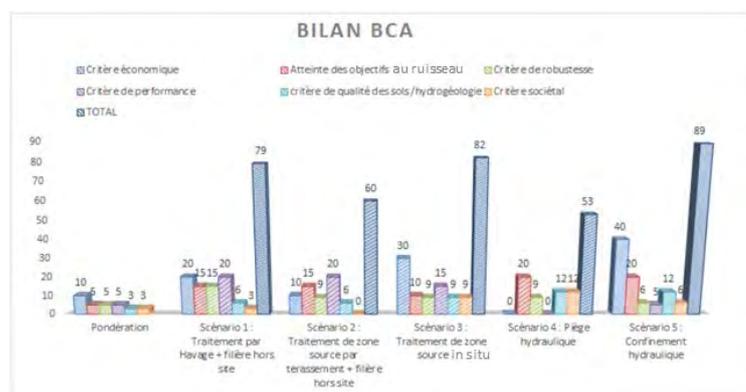
Figure 1 : Evolution des concentrations en composé le plus soluble dans le ruisseau suite aux différentes mesures de gestion

En considérant le composé le plus soluble (composé le plus impactant en comparaison à sa valeur réglementaire), les résultats des simulations appellent les commentaires suivants :

- Dans les conditions naturelles d'atténuation, la concentration au ruisseau n'atteint pas l'objectif de qualité pour le composé le plus soluble (fixé à 12 µg/l) en 2100. L'épuisement du volume de DNAPL est de l'ordre de 1% par an les 10 premières années et diminue ensuite. Après 80 ans, 40% de la masse de DNAPL a été dissoute.
- La récupération de DNAPL mobile par pompage ne permet pas d'atteindre la concentration cible de 12 µg/l au ruisseau. En revanche le pompage du DNAPL mobile de la source permet de réduire nettement la concentration sur le long terme. Le gain sur la qualité des eaux souterraines et du ruisseau est significatif
- L'excavation de la zone source de DNAPL hors site conduit à une rapide diminution des concentrations qui se stabilisent après 3 à 5 ans. Ce temps représente le temps nécessaire au panache déjà présent à l'état initial pour s'évacuer vers le ruisseau. On constate cependant que la concentration au ruisseau reste légèrement supérieure à l'objectif de 12 µg/l (environ 15 µg/l). Par conséquent, il semble que les flux issus de l'amont seuls participent de manière importante à l'impact dans le ruisseau
- La mise en place d'un piège hydraulique, assuré par un dispositif de pompage et de réinjection des eaux traitées (avec ou sans pompage de « coulant ») permet de réduire la concentration dans le ruisseau à un niveau acceptable vis-à-vis du seuil fixé par AP dans un délai de 2 à 3 ans environ. Les scénarii avec ou sans pompage de « coulant » donnent des résultats assez proches, notamment sur le court terme (la durée d'atteinte de la concentration au ruisseau est similaire). L'incidence du dispositif de pompage/injection est donc prépondérante sur celui du pompage du DNAPL mobile. Ce dernier a néanmoins un effet positif à moyen terme puisqu'il permet d'atteindre l'asymptote de concentration plus rapidement
- Le traitement in situ ne permet pas d'atteindre la concentration cible. Comme pour le scénario excavation, la persistance de concentrations légèrement supérieures à la concentration cible (15 vs 12 µg/l au ruisseau) est due aux flux concentrés issus de la BPR. Sur le long terme, les résultats de ces 2 scénarios sont donc équivalents. On peut remarquer que le temps pour atteindre la stabilisation des concentrations est de l'ordre de 10 ans, soit le double de celui observé sur le scénario excavation. Cela provient de la source résiduelle existante après le traitement in situ.
- Le confinement complet de la source associé à un traitement des flux dissous amont permet un abattement rapide des concentrations au ruisseau, l'objectif de concentration étant atteint après environ 3 ans
- Quelques soit le scenario, la prise en compte des incertitudes sur les paramètres de modélisation (perméabilité, cinétique de dissolution, rapport de perméabilité horizontale / verticale, ...) engendrent des modifications mineures – inférieures à 20% - sur les concentrations prédites au droit du ruisseau. Plus généralement, les conclusions sur chaque scenario sont mises en perspective vis-à-vis des incertitudes relatives à la connaissance de la source.

L'étude de l'évolution des concentrations du composé le plus impactant au regard de sa valeur réglementaire, réalisé avec le modèle numérique a montré que les flux transitant en limite aval du site (issus de la BPR) contribuaient à environ 30% des concentrations au ruisseau. Par conséquent, ces flux maintiennent un impact en composé le plus soluble (avec une concentration supérieure au seuil réglementaire fixé à 12 µg/l). Il apparaît donc nécessaire de réduire ces flux pour atteindre l'objectif de qualité même en cas de suppression totale de la source de DNAPL situé hors site. Les travaux envisagés ont ainsi intégré un dispositif de traitement de ces flux amont. Fort de ces modélisations, un bilan cout-avantage a été réalisé. Parmi les critères de ce bilan, « la durée nécessaire à l'atteinte de l'objectif au ruisseau » a joué un rôle important dans le choix de la solution.

Figure 1 : Bilan couts-avantages



Aide au dimensionnement du scénario retenu (étape PCT)

En complément, l'étude du confinement des sols impactés par la présence de DNAPL hors site (solution de gestion retenue) a montré qu'une paroi imperméable au droit de la source DNAPL associée à une réduction des flux amont de 75% permettrait d'atteindre l'objectif de qualité fixé au niveau du ruisseau dans un délai d'environ 3 ans après travaux. Cet objectif peut également être atteint avec les ouvertures (ou « portes ») considérées au niveau de la paroi imperméable sous réserve de la mise en place d'un traitement des flux sortants (environ 18 m³/j à traiter) permettant un taux d'abattement de 80%. Le délai pour passer en dessous du seuil réglementaire est alors estimé entre 5 et 15 ans.

Par ailleurs, la mise en place de la paroi imperméable avec ou sans les ouvertures va entraîner une modification locale des écoulements et des niveaux de la nappe. Suite aux différentes configurations simulées, les résultats du modèle montrent que le risque d'inondation (en lien avec la remontée de nappe en amont du confinement) n'est pas à exclure et qu'une étude hydrogéologique complémentaire est nécessaire pour préciser les perméabilités dans la zone amont du confinement et, si nécessaire, d'appréhender les débits en jeu à gérer pour éviter cet effet barrage.

Conclusions et perspectives

Sur ce site où des sources de pollutions sont présentes (flux de polluants dissous en limite aval du site, source de DNAPL qui a migré hors site), une modélisation numérique prenant en compte l'évolution temporelle des sources selon différentes modalités de gestion a été réalisée. Cette modélisation a permis d'évaluer l'efficacité des différents modes de gestion envisagés et la durée nécessaire pour l'atteinte de l'objectif de qualité des eaux superficielles à l'aval du site dans chaque scénario de gestion et en prenant en compte les incertitudes. Cette notion de « durée nécessaire à l'atteinte de l'objectif » a été intégrée dans le bilan coûts-avantages, un critère original mais déterminant pour le choix de la solution de gestion. Les simulations ont mis en évidence que le seul traitement de la source DNAPL en aval du site n'est pas suffisant pour atteindre l'objectif de qualité des eaux superficielles à l'aval du site. Une solution de traitement par confinement de la source de DNAPL associée au traitement des flux en amont a été finalement adoptée. La modélisation a permis alors d'aider au dimensionnement de ce confinement et d'estimer approximativement la durée nécessaire à l'atteinte de l'objectif de qualité du ruisseau à l'aval.

Références

[1] CIDISIR - CÔME J.M, BURGHOFFER P., DANQUIGNY C., EMONET-GAUTHIER A., GETTO D., HAESELER F., KASKASSIAN S., LE ROUX F., QUINTARD M., RAZAKARISOA O., SCHAEFER G., 2005. CIDISIR, Quantification des cinétiques de dissolution sur sites réels - hydrocarbures pétroliers et dérivés halogénés -, Guide méthodologique, Programme RITEAU/Ministère de la Recherche, 72 p.

[2] MACAOH – Organo-chlorés / Modélisation de leur devenir dans les aquifères. Collection ADEME « connaître pour agir » – avril 2017. Programme MACAOH (Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés), Côme J.-M., Quintard M., Schafer G., Mosé R., Delaplace P., Haeseler F.

Remerciements

Nous remercions ARKEMA pour avoir accepté la diffusion des données et résultats des différentes études concernées par cette présentation.

Atelier 3A

Approches intégrées de l'évaluation des risques environnementaux

Retour d'expérience sur l'applicabilité et l'opérationnalité de la norme TRIADE 108

Le projet TRIPODE

Nouveaux éléments pour optimiser l'approche TRIADE 112

Diagnostiquer la santé d'un sol sur la base de la chimie,
de l'écotoxicologie et de l'écologie

Diagnostic écologique des sols contaminés : utiliser les traits fonctionnels des bactéries et invertébrés 118

Retour d'expérience sur l'applicabilité et l'opérationnalité de la norme TRIADE

Le projet TRIPODE

Benjamin Pauget¹, Nicolas Manier², Valérie Bert², Nicolas Pucheux (Coord.)²

¹ TESORA, 41 Rue Périer, 92120 Montrouge ;

² INERIS, Rue Jacques Taffanel, 60550 Verneuil-en-Halatte

Contact : benjamin.pauget@tesora.fr

Résumé

Il existe un besoin de caractérisation des risques environnementaux pour les sites et sols pollués. L'utilisation des concentrations totales seules peut conduire à une surestimation du risque pour les écosystèmes. Ainsi l'utilisation d'une batterie d'indicateurs (indicateurs de mobilité, de biodisponibilité, de toxicité des polluants dans le sol, de biodiversité...) suivant une stratégie définie, permet de calculer une note intégrative plus robuste et réaliste du risque environnemental. Cette note peut être calculée selon la méthodologie TRIADE (norme ISO 19204 en révision). Cependant, il existe un besoin de clarifier et d'optimiser l'opérationnalité de cette méthodologie pour dynamiser sa mise en application par les différents acteurs de la gestion des sites à passifs environnementaux. L'étude conduite dans le projet Tripode a permis de mettre en évidence que même si un site présente une contamination en éléments métalliques dans ses sols, le risque environnemental de cette contamination peut être acceptable pour un usage environnemental (zone naturelle...).

Introduction

De nombreuses friches présentent une situation de blocage de reconversion d'usage lorsque la valeur du foncier est dégradée (site orphelin, milieu rural ou de faible activité socio-économique). Il existe pourtant plusieurs voies de valorisation en dehors de la réalisation d'habitations ou de zones d'activités. Ainsi, certaines friches peuvent trouver une seconde vie à travers des projets de revégétalisation favorisant la biodiversité et leur intégration dans le paysage. Le blocage vient alors de la difficulté à se prononcer vis-à-vis du risque que les contaminants présents dans les sols représentent pour les écosystèmes.

Le projet TRIPODE a pour objectif de fournir aux acteurs des sites et sols pollués un outil opérationnel d'évaluation du risque pour les écosystèmes (ERE). Pour cela, il prévoit d'améliorer la méthode décrite dans la norme ISO 19204 (approche TRIADE de la qualité du sol – en révision) et d'assurer son opérationnalité. Un second objectif porte sur la formulation des recommandations d'aspect pratique ayant trait à la mise en application de la norme et à destination des bureaux d'études. Le but est d'assurer la transférabilité de la norme aux acteurs de l'évaluation des risques sanitaires et environnementaux pour garantir son opérabilité et son acceptabilité par les maîtres d'ouvrages et l'administration.

Matériel et méthodes

La méthodologie TRIADE est une méthodologie d'évaluation des risques pour les écosystèmes décrite dans la norme ISO 19204-2017. C'est une approche holistique et structurée qui permet de mettre en évidence un risque environnemental lié à la présence d'un ou plusieurs contaminant(s) dans les sols. Cette procédure permet d'identifier et d'évaluer les impacts potentiels sur les écosystèmes terrestres, en prenant en compte les caractéristiques propres au site et les substances chimiques présentes. Cette évaluation repose sur trois piliers (approches) fondamentaux

- L'approche chimique consiste à caractériser et quantifier les contaminants présents dans les sols et le compartiment biologique du site d'étude.
- L'approche écotoxicologique consiste à évaluer les effets toxiques sur les populations d'organismes par la mise en œuvre d'une stratégie d'essais en laboratoire.
- L'approche écologique consiste à évaluer la qualité écologique (biodiversité et fonctionnement) du milieu d'étude. Cette approche va intégrer l'ensemble des voies d'exposition des organismes aux contaminants présents dans les sols.

Une fois ces trois approches réalisées, les données recueillies sont confrontées entre elles après avoir été normalisées pour évaluer le niveau de risque pour les écosystèmes (ERE) associé à la contamination des sols. La démarche suivie pour cette confrontation est de travailler dans une optique de faisceau de preuve (Line of Evidence, LoE). Si les différentes approches apportent des conclusions similaires, l'évaluation du risque environnemental est alors conclusive (absence ou présence de risques). Si des divergences entre les conclusions des différentes approches sont notables il conviendra alors de poursuivre la démarche en effectuant une itération avec des indicateurs plus complexes au sein des trois approches (démarche itérative jusque trois niveaux ou TIERS). Cette démarche itérative permet une gestion optimisée des ressources en fonction des sites étudiés.

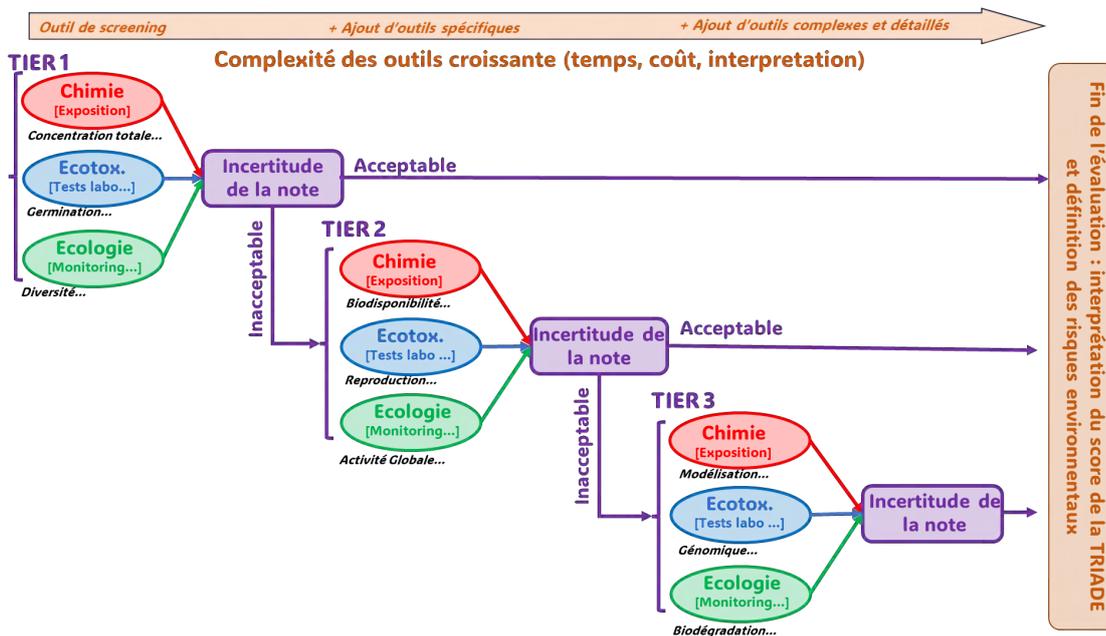


Figure 1 : les trois approches du risque pour les écosystèmes utilisés dans la norme ISO 19204 TRIADE.

Résultats et discussion

Le site d'étude du projet est situé à proximité d'une voie de chemin de fer. Aucune ancienne activité n'est identifiée sur le site dans les bases de données BASOL/BASIAS/SIS. La zone d'étude se trouve dans un périmètre naturel protégé (ZNIEFF2 et Natura2000). Les usages actuels sont fixes et aucune modification n'est prévue, le site étant actuellement en zone naturelle. La zone témoin a été sélectionnée dans une optique de rester sur le site d'étude. Pour évaluer les risques pour les écosystèmes, un ensemble d'indicateurs a été utilisé :

- LoE Chimie : concentration totale (T1), Indice de Préoccupation (T1), Test de lixiviation (eau, T2), Indice SET (escargots, T2) ;
- LoE Ecotoxicologie : Activité de la déshydrogénase (T1), Mortalité (*E. fetida*, T1), Croissance/ reproduction de *C. elegans* (T2), croissance des végétaux supérieurs (2 sp., T2), Indice Oméga3 (T2) ;
- LoE Ecologie : Couvert végétal (T1), Dégradation de la MO (T1), Indice nématofaune (T2), qualité microbiologique (T2).

L'utilisation de l'ensemble de ces indicateurs a permis de réaliser les deux premiers TIER de la méthodologie TRIADE. A l'issue du premier TIER, bien que les LoE Ecotoxicologie et écologie présentent des notes faibles et de niveaux comparables (l'écart type faible traduit une conclusion cohérente pour les deux approches), il est mis en évidence une note forte de la LoE chimie (0,48) liée à une teneur en plomb importante qui conduit à une incertitude inacceptable à ce stade de l'étude lors du calcul de la LoE chimie (Fig. 2). Le calcul de la note de la TRIADE du TIER 1, ne permet donc pas de statuer clairement sur une absence de risque pour les écosystèmes. Les indicateurs du TIER 2 sont donc ajoutés au calcul. Ils apportent des réponses complémentaires aux outils du TIER 1. Dans la LoE chimie, il apparaît que les indicateurs de potentiel toxique (IdP), mobilité (lixiviation) et de biodisponibilité (SET escargot) démontrent une exposition négligeable des organismes et donc une absence de risque. Il est alors estimé que la concentration totale n'est plus pertinente au regard de ces nouveaux éléments. Concernant la LoE Ecologie, une amélioration de la note en T2 est identifiée grâce à la prise en compte de la diversité des nématodes et de la qualité microbiologique. La confrontation des 3 LoE, intégrant les réponses des indicateurs du TIER2, permet de calculer une note globale de TRIADE de 0.18 ± 0.12 . Cette fois, le faible score couplé à un écart type faible, permet de conclure sur une absence de risque environnemental sur la parcelle d'étude pour l'usage naturel en cours.



Figure 2 : calcul des notes des LoE et de la TRIADE pour chaque TIER.

Cependant, bien que la note de TRIADE indique un risque négligeable, une étude approfondie de la LoE Ecologie nous informe qu'un léger dépassement de l'objectif de note de 0,25 (usage naturel), est observé pour 3 indicateurs. Il apparaît alors pertinent de recommander un suivi environnemental (de type bilan quadriennal) et la réalisation de nouvelles mesures d'indicateurs écologiques pour sécuriser l'absence de risques pour les écosystèmes pour un usage naturel.

Conclusions et perspectives

L'utilisation de la TRIADE et d'outils complémentaires (chimie, écotoxicologie, écologie) a permis de démontrer une absence de risques pour les écosystèmes sur un site présentant pourtant une contamination des sols en Pb (120 mg/kg^{-1}). Ainsi la TRIADE permet d'apporter des éléments de réponse permettant non seulement d'optimiser les opérations de gestion des sites à passifs environnementaux mais également de valider et de sécuriser la compatibilité des risques environnementaux avec les usages actuels et/ou futur des sites.

Remerciements

Les auteurs remercient l'ADEME et Cécile Grand pour le soutien apporté à ce projet dans le cadre du dispositif d'aide à la recherche GESIPOL.

Nouveaux éléments pour optimiser l'approche TRIADE

Diagnostiquer la santé d'un sol sur la base de la chimie, de l'écotoxicologie et de l'écologie

Lilian Marchand ^{1*}, Florence Baptist ^{2,3*}, Aurélie Bonin ^{4*}, Eva Bellemain ⁴, Maxime Louzon ^{3,5}, Cécile Grand ⁶, Sylvie Nazaret ⁷, Emmanuelle Oppeneau ¹, Florence Maunoury-Danger ⁸, Aymeric Besse ⁹, Maxime Bouyer ⁹, Nadège Oustrière ⁹, Nicolas Manier ¹⁰, Valérie Bert ¹⁰, Nicolas Pucheux ¹⁰, Benjamin Pauget ¹¹, Jennifer Hellal¹².

¹ SUEZ le LyRE – 15 avenue Leonard de Vinci – 33600 Pessac – France lilian.marchand@suez.com;
emmanuelle.oppeneau@suez.com

² SOLTIS Environnement - 80 Boulevard Franklin Roosevelt – 38500 Voiron – France fbaptist@soltis-environnement.com

³ CRISALID LIVING LAB – 29 avenue Victor Hugo – 38800 LE PONT DE CLAIX - France

⁴ ARGALY - Cleanspace, 354 voie Magellan – Alpespace – 73800 Saint Hélène du Lac – France
aurelie.bonin@argaly.com; eva.bellemain@argaly.com

⁵ Pôle Ecosystèmes, ENVISOL - 2 rue Hector Berlioz – 38110 La Tour du Pin – France m.louzon@envisol.fr

⁶ ADEME - Service Sitésol – Sécurisation et reconversion des friches polluées 20 Avenue du Grésillé –49004 ANGERS - France
cecile.grand@ademe.fr

⁷ UMR1418 - Ecologie Microbienne (LEM) - Université Claude Bernard Lyon 1 - 43 BOULEVARD du 11 Novembre 1918 - 69622 Villeurbanne – France Sylvie.Nazaret@univ-lyon1.fr

⁸ UMR 7360 - Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (LIEC) – CNRS/Université de Lorraine Campus Bridoux, Bât. IBISE, 8 rue du Général Delestraint 57070 Metz – France [florence.maunoury-danger\(@\)univ-lorraine.fr](mailto:florence.maunoury-danger(@)univ-lorraine.fr)

⁹ BORDEAUX METROPOLE - Pôle patrimoine végétal et biodiversité - Esplanade Charles-de-Gaulle 33076 Bordeaux - France
m.bouyer@bordeaux-metropole.fr; ay.besse@bordeaux-metropole.fr; n.oustriere@bordeaux-metropole.fr

¹⁰ INERIS Parc Technologique Alata - BP 2 - 60550 Verneuil-en-Halatte – France nicolas.manier@ineris.fr;
nicolas.pucheux@ineris.fr; valerie.bert@ineris.fr

¹¹ TESORA - 41 Rue Périer, 92120 Montrouge – France benjamin.pauget@tesora.fr

¹² BRGM - Direction de l'Eau, de l'Environnement, des Procédés et Analyses - Unité Géomicrobiologie et Monitoring de l'Environnement - 3 av. Claude-Guillemin - BP 36009 - 45060 ORLÉANS. j.hellal@brgm.fr

Résumé

A ce jour, les diagnostics environnementaux dans le domaine des sites et sols pollués (SSP) évaluent principalement la qualité d'un sol par le biais d'analyses physico-chimiques. Sur cette base, des volumes et surfaces conséquents de sol sont déclarés « pollués » et traités comme tel sans que l'on connaisse réellement leur écotoxicité associée, ni leur potentiel écologique. Or la santé d'un sol ne peut pas être correctement évaluée à la seule aune d'analyses physico-chimiques. Ce diagnostic requiert une approche plus holistique. C'est ce que propose l'approche TRIADE (NF ISO 19204), basée sur trois « éléments de preuve » (LoE) : la physico-chimie, l'écotoxicologie et l'écologie. Le projet DIVA (ADEME GESIPOL – 2022/2025) propose un calcul alternatif à l'approche TRIADE classique pour produire un rendu multiparamétrique illustrant l'état de santé du sol à l'instant T. L'approche TRIADE DIVA permet ainsi à la fois d'estimer un risque pour les écosystèmes mais également de suivre l'évolution de la santé du sol au cours du temps (ex. dans le cadre d'une opération de réhabilitation écologique). Le projet apporte également de nouveaux éléments concernant la place des indicateurs relatifs à l'écologie (à plusieurs niveaux : populationnel, individuel, cellulaire et moléculaire) et à l'agro-pédologie dans les notation TRIADE. Ces travaux permettent d'avoir une vision exhaustive de la « qualité » d'un sol et de sa « santé » lors d'une évaluation des risques environnementaux (ERE).

Introduction

Dans un contexte de transition écologique, la feuille de route écologie circulaire (FREC) émise par le ministère de l'Écologie en 2019 vise entre autres à réduire de 50 % les quantités de déchets non dangereux mis en décharge en 2025 par rapport à 2010 (FREC, 2019). Les sols urbains excavés lors de chantiers peuvent faire partie de ce type de déchets s'ils ne sont pas revalorisés. Cependant, les diagnostics environnementaux actuels sur sols urbains évaluent majoritairement leur qualité à partir d'analyses chimiques réalisées soit sur la matrice sol, soit sur la matrice liquide après extraction à l'eau (lixiviat). Sur cette base, lorsque des terres sont excavées, une partie d'entre elles est éliminée en centre de stockage sans que l'on ne connaisse réellement leur niveau d'écotoxicité associée, ni leur potentiel écologique (*i.e.* capacité de ces sols à exprimer des fonctions et à subvenir aux besoins des usages envisagés : fertilité, stockage du carbone, support de biodiversité etc.). De manière similaire, certaines friches peuvent parfois, malgré leur contamination, accueillir des écosystèmes de transition pouvant avoir une réelle valeur écologique. Dans ce contexte, les méthodologies d'évaluation des risques pour les écosystèmes ne sont généralement pas utilisées. Des incertitudes peuvent alors subsister quant à la meilleure approche de gestion : réhabilitation *in situ*, revalorisation *ex-situ*, etc.. Une amélioration *in situ* de la qualité des sols issus de l'espace urbain via des techniques issues du génie pédologique ou génie écologique peut par exemple être envisagée comme alternative au recouvrement par de la « terre végétale » prélevées dans les ceintures vertes, tout en privilégiant le réemploi de matériaux urbains et favorisant une économie circulaire.

Pour pouvoir mieux appréhender la qualité et la santé d'un sol urbain, ainsi qu'un potentiel risque environnemental pouvant être associé à sa contamination, il est nécessaire de le soumettre à une démarche d'évaluation du risque environnemental (ERE). A ce jour, l'approche TRIADE (NF ISO 19204, 2018) est l'un des outils les plus avancés pour réaliser des ERE sur sols contaminés. Cependant, cette approche est complexe à mettre en œuvre. De plus, si le rôle des analyses chimiques et des tests écotoxicologiques dans la démarche TRIADE pour caractériser la contamination du sol et ses effets sur le vivant est claire, celle des tests relatifs à l'écologie des sols, plus intégratifs, nécessite d'être clarifiée. Quels signaux écologiques recherche-t-on ? Que traduisent ils ? A quels paramètres du sol sont-ils liés ? etc. Enfin, l'approche TRIADE produit une notation qui peut parfois être mal interprétée, notamment dans le cas d'évaluation de l'efficacité de mesures de réhabilitation écologique d'un site contaminé.

Dans la continuité de projets portés par l'INERIS (TRIPODE, TRIPLE, **Pucheux et al. 2017**) et VALHORIZ/BRGM (BIOTUBES), le projet DIVA a pour vocation à proposer un calcul alternatif à l'approche TRIADE classique pour produire un rendu multiparamétrique illustrant l'état de santé du sol à l'instant T. L'approche TRIADE_{DIVA} permet ainsi à la fois d'estimer un risque pour les écosystèmes mais également de suivre l'évolution de la santé du sol au cours du temps. L'objectif du projet est triple :

- Mieux intégrer les paramètres relatifs à l'écologie (et à l'agro-pédologie) du sol dans une démarche TRIADE
- Proposer une méthodologie de calcul permettant d'illustrer la santé d'un sol sur la base d'un approche multiparamétrique (approche basée sur la méthodologie TRIADE)

Matériel et méthodes

Trois sites d'études ont été retenus pour le projet DIVA : les sites de Saint Chamond (42), Pierre-Bénite (69) et Bordeaux (33). Ils ont été investigués lors de trois campagnes d'échantillonnage en 2022, 2023 et 2024.

Le site de Saint-Chamond est un ancien complexe métallurgique de grande envergure en phase de réaménagement depuis 2018. Les parcelles étudiées y ont été créées sous forme d'un mix entre sols issus de l'espace urbain, modérément contaminés aux éléments traces (ET), amendés avec des mélanges de compost vert et d'argile en 2018 dans le cadre d'un précédent projet de R&D : le projet AGREGE. Le site de Pierre-Bénite est une lône localisée dans le complexe industriel de la « vallée de la chimie ». Cet espace est également soumis à une phase de réhabilitation écologique depuis 2018. Les sols de la parcelle DIVA ont été reconstruits à partir de sols urbains faiblement pollués, en mélange avec un compost MIATE réalisé à partir de refus fibreux de papeterie (projet AGREGE, 2018). Le site de Bordeaux se situe lui sur une ancienne mosaïque de sites industriels. Le lieu a abrité pendant plusieurs décennies une entreprise spécialisée dans la peinture et le traitement des métaux. Il en résulte principalement une contamination importante des sols aux éléments traces. En partenariat avec Bordeaux métropole, 4 parcelles y ont été créées en mars 2022 pour le projet DIVA (témoin non amendé et trois parcelles respectivement amendées en biochar, compost et biodigestat).

Sur chacun des sites, le pool d'analyses a été mené comme suit :

- Un sol de référence (REF), correspondant au fond pédogéochimique local, n'étant *a priori* pas soumis à une contamination connue, et présentant un couvert végétal non dégradé. La modalité REF est considérée comme l'objectif ultime à atteindre dans le cadre d'une opération de réhabilitation écologique.
- Un sol témoin contaminé (T) n'ayant subi aucun remaniement avant notre intervention (à l'exception du site de Pierre Bénite où nous n'avons pas de modalité T, ceci dû au fait que l'ensemble des sols contaminés de la zone avaient tous été réhabilités dans le cadre d'activités de R&D antérieures)
- Un ou plusieurs sols réhabilités par ajout d'amendements (trois modalités à Saint Chamond, trois modalités à Bordeaux, une modalité à Pierre Bénite).

Détail des analyses menées dans le cadre du projet :

LoE chimie :

- Concentrations totales en ET
- Biodisponibilité environnementale : concentrations extractibles au CaCl₂, ionomes foliaires *ex situ* (avoine et haricots nains), indice « Phytoac » *in situ*, transferts vis-à-vis de l'escargot (indice SET) *ex situ*.

LoE Ecotoxicologie

- Ecotoxicité sur végétal : germination, croissance racinaire et croissance des parties aériennes supérieures pour une espèce monocotylédone (avoine) et une espèce dicotylédone (haricot nain)
- Ecotoxicité sur animal : indice GERITOXE *ex situ* (escargots, *Cantareus aspersus*), croissance, fertilité et reproduction du nématode *Caenorhabditis elegans*

LoE Ecologie

- Dégradation de la matière organique : dégradation de bandes de cellulose, litter bags de thé vert et de rooibos,
- Microrespiration induite et basale
- Indices nématode de fonctionnalité

- Biomasse microbienne (par fumigation et qPCR)
- Activités enzymatiques : Mesure de l'activité de cinq enzymes et de l'abondance relative de gènes fonctionnels c'est-à-dire codant pour certaines enzymes
- Richesse du sol par ADNe (métabarcoding): bactéries, eucaryotes totaux, champignons, acariens, collemboles, nématodes

Complément Agro-pédologie

- Pack agro-pédologique (C/N, texture, pH, teneur en carbone et azote total, teneur en matière organique (MO), P₂O₅ Olsen, CEC, CaCO₃), analyse Rockeval pour évaluer la stabilité du carbone, fractionnement de la matière organique, densité apparente

Résultats et discussion

Le projet DIVA a permis d'élargir l'utilisation de l'approche TRIADE au-delà du seul diagnostic de l'état d'un sol contaminé, en l'adaptant de manière à pouvoir également monitorer le devenir d'un sol avant/après une opération de réhabilitation. Dans ce cadre, TRIADE_{DIVA} propose un calcul alternatif basé sur la méthodologie TRIADE existante, mais plus simple à mettre en œuvre. Ce calcul ne repose en effet que sur une seule équation alors que la méthode initiale en comporte plusieurs. Par ailleurs, les résultats ne sont plus bornés entre 0 et 1 comme dans l'approche TRIADE mais sont dans la gamme [-1 ; 1]. Plus la valeur produite pour un paramètre est proche de 0, plus ce dernier va renseigner sur une absence d'altération par comparaison à la référence choisie. A l'inverse, plus la note tendra vers -1, et plus le sol sera considéré comme *en meilleur état* que la référence. A l'autre extrémité du gradient, plus la note tendra vers +1, et plus sol sera considéré comme dégradé (comme dans l'approche TRIADE classique).

Le rendu TRIADE_{DIVA} fournit deux types de visuels :

- Le premier fournit une vision synthétique de l'état de santé du sol par comparaison à un état dit « de référence » (local ou issue de la littérature) ou à un état « dégradé » (ex. état initial dans le cadre d'une opération de réhabilitation). La comparaison à l'état de référence traduit le travail qu'il reste encore à faire pour atteindre le niveau de référence, tandis que la comparaison à l'état dégradé traduit ce qui a déjà été obtenu dans le cadre d'une réhabilitation.
- Le second – plus détaillé – prend la forme d'une « diagramme de l'état de santé du sol » qui permet d'illustrer à l'instant T l'état de différentes fonctions et niveaux de biodiversité dans le sol par comparaison à un état de référence ou à un état dégradé, au choix de l'utilisateur (**Fig. 1**).

Le projet DIVA a également permis d'avancer sur l'écologie des sols. La santé d'un écosystème peut être jugée selon trois propriétés : la structure de la communauté d'organismes vivants (i.e. la richesse en espèces et leurs interactions), les fonctions écosystémiques (comme par exemple le recyclage de la matière organique), et enfin sa stabilité face à une perturbation (associée à des notions de redondance fonctionnelle et de complexité des réseaux trophiques). Les résultats du projet ont montré que ces trois propriétés de l'écosystème étaient très fortement dépendantes des conditions physico-chimiques des sols, du niveau de contamination mais également du temps écoulé depuis la réhabilitation écologique sur nos sites.

Ainsi, les sites de Saint Chamond et Pierre-Bénite, peu pollués et par ailleurs très fertiles (e.g. fortes teneurs en azote, phosphore, capacité d'échange cationique élevée) présentent des résultats satisfaisants au regard de la diversité de la faune du sol et des fonctions exprimées (e.g. microrespiration et activités enzymatiques associées aux cycles du carbone, de l'azote, du phosphore et du soufre fortes). A l'inverse, le site de Bordeaux, très pollué et peu fertile (e.g. faibles teneurs en azote, phosphore, capacité d'échange cationique très faible), présente une plus faible diversité spécifique ainsi qu'une fonctionnalité plus limitée. Malgré des divergences fortes entre ces différents sites, ils présentent tous un niveau de stabilité globalement beaucoup plus faible que les trois sites de référence non perturbés au cours de ces 10 dernières années (selon l'indicateur nématodes).

Ces résultats soulignent la nécessité de prendre en compte les conditions physico-chimiques des sols (diagnostic agro-pédologique en complément du diagnostic de pollution) ainsi que la temporalité de la réhabilitation écologique lors de la mise en application de l'outil TRIADE, pour isoler les effets liés

spécifiquement à la contamination de ceux liés à la nature initiale du sol. Ils orientent également sur les critères prioritaires de recherche du site de référence (i.e. absence de perturbation récente, conditions édapho-climatiques similaires, usage visé analogue).

Concernant les indicateurs en tant que tels, le travail réalisé a permis de mettre en lumière des corrélations fortes entre certains indicateurs associés à une fonction donnée (par ex. recyclage de la matière organique) laissant ainsi une marge de manœuvre aux futurs utilisateurs de l'outil dans le choix des techniques employées. Les mesures basées sur l'ADNe semblent par ailleurs prometteuses dans leur capacité à suivre la dynamique de la biomasse microbienne, l'évaluation de la diversité fonctionnelle ou spécifique. Néanmoins, cette approche requiert l'élaboration de référentiels nationaux partagés pour une pleine opérationnalité.

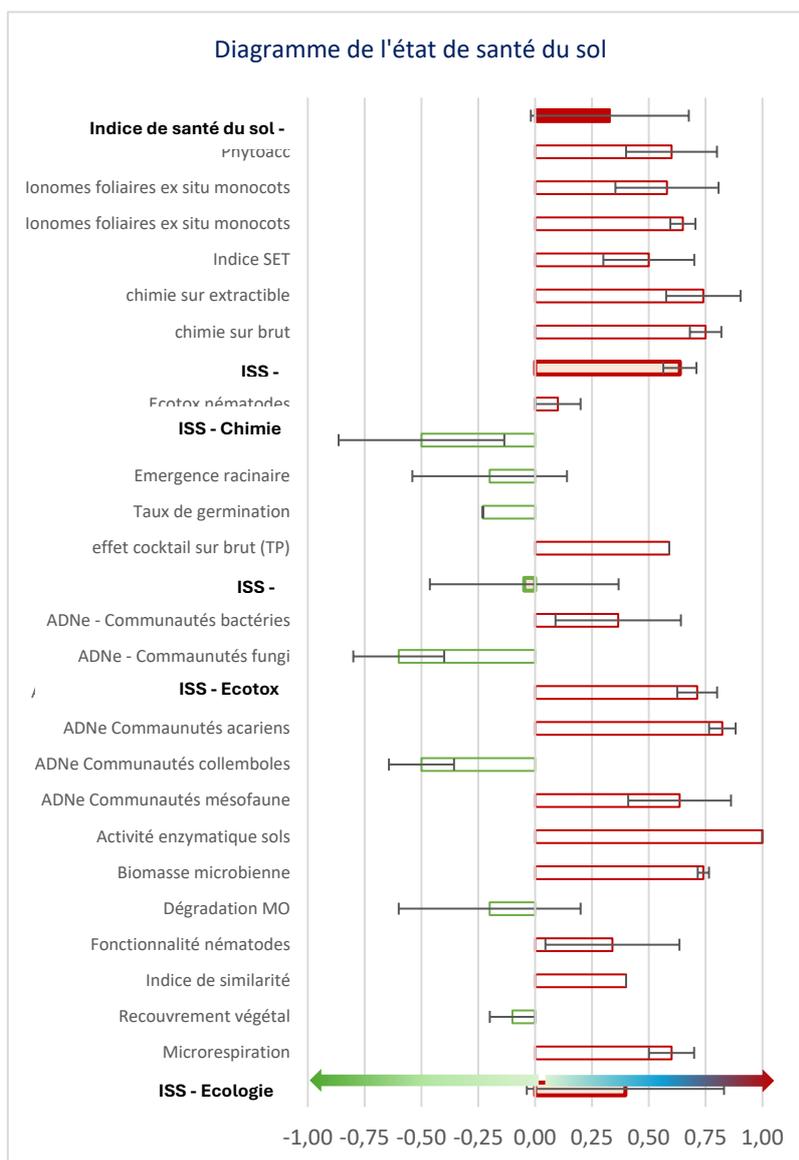


Figure 1 – Exemples d'un « diagramme de l'état de santé du sol » fourni par l'approche TRIADÉ DIVA. La flèche rouge indique l'intensité de la dégradation d'une fonction ou d'un niveau de biodiversité, la flèche verte indique l'intensité de leur amélioration (Ind. = Indice)

Conclusions et perspectives

La méthodologie TRIADE a pour objectif de fournir une information synthétique sur l'impact ecotoxicologique de la chimie d'un sol (ex. pollution dans des sols urbains), ainsi que sur sa capacité à accueillir le vivant. Le projet DIVA propose une simplification des calculs de la TRIADE pour évaluer la santé et la qualité d'un sol. Ces calculs produisent aussi un « diagramme de l'état de santé d'un sol » qui retranscrit l'état des différentes fonctions et niveaux de biodiversité du sol à l'instant T. Le projet a également permis d'apporter des enseignements sur l'influence croisée de la chimie et de l'agro-pédologie du sol sur la réponse des paramètres écologiques dans le cadre d'une ERE. Cette alternative à l'approche TRIADE permet désormais non seulement de diagnostiquer l'état d'un sol contaminé, son risque associé, mais également de monitorer les bénéfices apportés au cours d'une opération de réhabilitation. Dans la continuité de ce projet, il apparaît aujourd'hui nécessaire de définir des gammes de valeurs attendues sur les paramètres ecotoxicologiques et écologiques des sols urbains, notamment en fonction des conditions édapho-climatiques. Ces gammes devront être construites en croisant des gradients de contamination, de fertilité et le temps écoulé depuis la réhabilitation écologique. Une fois établies, elles permettront de mieux cadrer la notion d'*état de référence* (couple habitat/usage), notion primordiale pour réaliser de manière correcte une ERE TRIADE. A l'heure actuelle, le choix de ces états dits *de référence* est encore parfois arbitraire, et peut par conséquent générer des conclusions biaisées.

Références

ISO (2017). "Soil quality - Procedure for site-specific ecological risk assessment of soil contamination (TRIAD approach)." ISO 19204

Jensen, J. and Mesman, M. (2006). "Ecological Risk Assessment of Contaminated Land." 138 p.

Pucheux, N ; Andres, S and Pandard, P. (2017) Méthode normalisée triade d'évaluation du risque pour les écosystèmes du sol au travers d'un cas appliqué. Rapport Scientifique INERIS, 2016- 2017, 61 p.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier Jean Yves Richard (SARPI VEOLIA) et Thomas Pommier (SETEC, anciennement chercheur INRAE au laboratoire d'Ecologie Microbienne - UMR1418) pour leur contribution aux premières phases de ce projet.

Diagnostic écologique des sols contaminés: utiliser les traits fonctionnels des bactéries et invertébrés

Florence Maunoury-Danger^{1*}, Vincent Laderriere¹, Aliénor Duval¹, Margot Jans¹, Delphine Aran¹, Frédéric Boyer², Juliane Capelle¹, Aurélie Cébron³, Anne-Justine Engel¹, Augustine Fulcrand¹, Charlotte Nousse¹, Benjamin Pey⁴, Philippe Usseglio-Polatera¹

¹ LIEC – UMR 7360 CNRS-Université de Lorraine Campus Bridoux, 8 rue du Général Delestraint 57070 Metz – France

² Laboratoire d'Écologie Alpine - UMR5553 CNRS - Université Grenoble Alpes - USMB - 38041 Grenoble Cedex 9 - France

³ LIEC – UMR 7360 CNRS-Université de Lorraine - FST, Bd des Aiguillettes, BP70239, 54506 Vandoeuvre-les-Nancy– France

⁴ Laboratoire Ecologie Fonctionnelle et Environnement - ENSAT, Avenue de l'Agrobiopole, BP 32607 – Toulouse - France

*Contact : florence.maunoury-danger@univ-lorraine.fr

Résumé

La contamination métallique des sols peut entraîner des modifications de la structure taxonomique, mais également du fonctionnement des communautés biologiques. Si des outils évaluant l'état des sols existent déjà, ils sont (i) surtout basés sur des indicateurs physico-chimiques (donc peu aptes à décrire les effets biologiques de la contamination), (ii) souvent focalisés sur l'évaluation de l'effet de pratiques agricoles (donc difficilement transposables au diagnostic écologique de sols contaminés par des activités industrielles) ou (iii) uniquement adaptés à l'évaluation du niveau de toxicité d'un contaminant unique (donc peu aptes à déconvoluer les effets de contaminations plus complexes, dans des sols hétérogènes où de nombreuses communautés interagissent). Évaluer efficacement les conséquences de la contamination métallique du sol, nécessite donc le développement d'outils de diagnostic nouveaux, capables de témoigner efficacement du niveau d'impact écologique des contaminants sur les sols, en basant leur diagnostic sur l'examen simultané de critères taxonomiques (basés sur l'identité et l'abondance des taxons) et fonctionnels (basés sur les traits biologiques des taxons), observés sur plusieurs compartiments biologiques. Dans ce projet, nous proposons le développement d'un outil diagnostique, basé sur une méthode d'apprentissage automatique, utilisant un large panel de métriques calculées sur les communautés d'invertébrés et de bactéries du sol, pour évaluer la probabilité d'un impact significatif sur l'une ou l'autre de ces communautés (i) de la contamination métallique dans son ensemble et/ou (ii) de certains métaux ou sein du cocktail de contaminants.

Introduction

La contamination métallique du milieu entraîne de profondes modifications dans la structure taxonomique des assemblages d'organismes terrestres (Lucisine et al. 2015). Malgré ces modifications de structure taxonomique au sein des communautés, les fonctions qu'elles assurent dans les systèmes ne sont pas obligatoirement altérées (Lecerf et al. 2021, Alric et al. 2021). Une des hypothèses envisageables est celle d'une redondance fonctionnelle (plusieurs espèces peuvent assurer la même fonction) qui permettrait de compenser « fonctionnellement » la régression - voire la disparition - de certaines des espèces assurant une fonction déterminée au sein de la communauté d'origine avant contamination.

Les approches basées sur les traits fonctionnels permettent de faire le lien entre diversité taxonomique, diversité fonctionnelle et fonctionnement de l'écosystème. Les traits sont des caractéristiques bien définies et mesurables, généralement, à l'échelle individuelle et utilisées de manière comparative entre espèces (McGill et al. 2006). Ils sont qualifiés de « fonctionnels » lorsqu'ils concernent des caractéristiques morphologiques, physiologiques, phénologiques et comportementales qui ont un effet indirect sur la « fitness » des organismes (Pey et al., 2014). La prise en compte des traits fonctionnels contribue à une meilleure compréhension des

réponses d'un compartiment biologique (e.g. les invertébrés) aux changements environnementaux naturels ou anthropiques et de l'impact de ces changements sur l'écosystème. Elles ont déjà permis de montrer l'homogénéisation fonctionnelle des communautés d'organismes terrestres entraînée par l'urbanisation (McKinney 2006, Aronson et al. 2016) ou celle de communautés d'invertébrés de cours d'eau entraînée par l'acidification ou une contamination organique (Mondy & Usseglio-Polatera 2014).

De nombreux auteurs ont souligné le besoin de développer des outils de diagnostic capables de démêler plus efficacement les impacts respectifs de multiples pressions sur les communautés (Feld et al. 2016 ; Pistocchi et al. 2017 ; Baattrup-Pedersen et al. 2019; Alric et al. 2021). Or, de tels outils sont encore peu développés pour l'évaluation et la surveillance de l'état écologique des sols. De plus, les indicateurs suivis en routine témoignent essentiellement des conditions physico-chimiques des sols et intègrent peu, pour l'instant, des métriques fonctionnelles ou l'identité des taxons biologiques impliqués. Quant aux outils permettant de caractériser l'impact de contaminants dans les sols, ils sont majoritairement déployés pour quelques espèces modèles, le plus souvent en conditions de laboratoire, éloignées des réalités du terrain. Dans les milieux aquatiques, certains outils reposant sur l'utilisation de combinaisons variées de traits fonctionnels d'un compartiment biologique donné [e.g. les diatomées (Larras et al. 2017), les macroinvertébrés benthiques (Mondy & Usseglio-Polatera 2013) ou les poissons (Dézerald et al. 2020)] ou de plusieurs compartiments biologiques considérés simultanément (Alric et al. 2021), ont déjà prouvé leur efficacité dans l'évaluation du risque d'altération d'origine anthropique. Ces approches ont cependant très rarement été appliquées à l'écosystème sol et n'ont jamais été réalisées en prenant en compte simultanément les communautés d'invertébrés et de bactéries. En effet, ces deux communautés sont fortement impliquées dans la plupart des fonctions biologiques essentielles d'un sol et dans les cycles biogéochimiques : décomposition des matières organiques, structuration et bioturbation des sols, régulation des biocénoses, nutrition des plantes, altération des minéraux ou équilibres gazeux (e.g. Coughlan 1985 ; Zimmer and Topp 1998).

Avec l'invention de l'amplification par qPCR de l'ADN et le développement d'amorces, le séquençage est devenu fondamental pour l'identification des espèces. L'approche, appelée « DNA barcoding » (Hebert et al. 2003) permet l'identification simultanée de plusieurs taxons (Taberlet et al. 2012) à partir de l'analyse des traces ADN laissées par ces taxons dans leur environnement (= ADN environnemental ou ADNe). L'utilisation de l'ADNe permet une analyse non destructive, rapide et standardisée de la distribution des espèces et se montre particulièrement importante dans la détection des espèces rares et/ou de petite taille. Même si cet outil est prometteur dans l'évaluation de la biodiversité, il présente néanmoins de nombreuses limites à son utilisation en routine pour la biosurveillance, notamment concernant les macro-organismes : la représentativité des traces d'ADN dans le sol varie d'un taxon à l'autre, la qualité de l'ADN obtenu n'est pas toujours optimale, les bases de données de références taxonomiques sont souvent incomplètes et leur niveau d'information est très différent selon les taxons.

Dans le projet DiagnoTraits (2021-2025), financé par l'ADEME, en combinant une approche taxonomique et fonctionnelle des communautés de bactéries et d'invertébrés, nous souhaitons répondre à trois objectifs principaux :

1) Identifier les réponses des communautés bactérienne et d'invertébrés du sol aux contaminations

métalliques : nous proposons d'utiliser une approche multi-traités afin de comparer les réponses taxonomiques et fonctionnelles de ces deux compartiments biologiques à la contamination métallique du sol. Nous faisons l'hypothèse que la contamination sélectionne des taxons adaptés à cette contrainte et que ces taxons présentent des caractéristiques fonctionnelles leur permettant de tolérer cette contrainte.

2) Proposer un outil diagnostique : nous proposons le développement d'un outil de diagnostic écologique permettant d'évaluer la probabilité d'impact significatif d'une contamination métallique sur les communautés d'invertébrés et bactériennes des sols. Les modèles constitutifs de l'outil, basés sur une technique de machine learning (forêts d'arbres conditionnels) évalueront la probabilité d'impact significatif de la communauté étudiée par une contamination métallique (ou certains groupes de métaux au sein de cette contamination). Cet outil a pour vocation à être transféré largement à destination des acteurs des sites et sols pollués, à l'issue du projet.

3) Evaluer le potentiel d'identification des invertébrés par l'analyse de l'ADNe du sol : Dans ce contexte de contamination métallique des sols, nous prévoyons de comparer l'efficacité respective de l'identification taxonomique des invertébrés sur des critères morphologiques versus le séquençage de l'ADN environnemental, dans leur capacité à fournir un diagnostic pertinent de la contamination.

Matériel et méthodes

Sélection des sites et caractérisation de la contamination métallique :

Dans la région Grand Est, la contamination métallique des sols est le plus souvent liée à l'importante activité sidérurgique passée. Il s'agit d'une contamination "âgée", c'est-à-dire datant de plusieurs dizaines d'années qui concerne de nombreux sites. On estime à 350 le nombre de friches industrielles en Lorraine, réparties sur une surface de 6 à 8000 ha ("BASOL" 2016 ; DREAL 2018). Du fait de processus variés utilisés dans l'industrie sidérurgique, il existe une grande diversité de situations correspondant à des niveaux de contamination métallique du sol plus ou moins élevés, qui a été prise en compte dans la sélection de 40 sites (incluant des sites non contaminés) caractérisés et échantillonnés au cours du projet.

Afin de caractériser le gradient de pression métallique, plusieurs indices ont été calculés à partir des teneurs totales en métaux, en prenant en compte leur nature, leur gamme de concentrations dans le pool de sites, leur écotoxicité et le fond géochimique. Ces différents indices, ainsi que les variables environnementales permettant de rendre compte du couvert végétal (couvert arboré ou herbacé, biomasse végétale) et des caractéristiques pédologiques des sols (pH, granulométrie, C :N, éléments majeurs...), ont été utilisés pour définir une typologie des 40 sites de l'étude.

Collecte des organismes (bactéries & invertébrés) :

Au sein de chaque site, 3 sous-sites de 16 m² (4m x 4m), présentant des caractéristiques similaires (couvert, niveau de contamination...), ont été identifiés. Sur chaque sous-site, 4 pièges Barber ont été placés pendant 1 semaine afin d'échantillonner la faune épigée et 2 monolithes de sol (25 x 25 x 20 cm) ont été extraits et triés manuellement pour échantillonner la faune endogée. Un échantillon composite de sol a été réalisé afin d'en extraire les traces ADN laissées par les invertébrés dans le sol (ADNe). Un deuxième échantillon composite a été prélevé et tamisé à 2 mm en vue de l'extraction de l'ADN bactérien. Le plan d'échantillonnage a permis la récolte de 480 pièges Barber, 240 monolithes, 120 échantillons de sol pour l'ADNe et 120 échantillons de sol pour l'ADN bactérien.

Identification des organismes :

Pour caractériser les communautés bactériennes, la méthode utilisée, décrite en détail dans Lemmel et al. (2019), consiste en une extraction de l'ADN total à partir des prélèvements de sol congelés, une amplification par PCR de la région V3-V4 du gène codant pour l'ARNr 16S bactérien et un séquençage MiSeq (Illumina), suivi du traitement des séquences et d'une affiliation taxonomique des OTUs grâce à la base de séquences SILVA.

Pour caractériser les communautés d'invertébrés à partir de sol, l'ADN environnemental a été extrait à partir de chaque prélèvement de sol en utilisant le protocole décrit dans Zinger et al. (2016). Cet ADN a été amplifié puis séquencé. Après traitement, l'affiliation des séquences obtenues a été réalisé à partir de bases de références (e.g., Genbank).

Pour caractériser les communautés d'invertébrés récoltées à l'issue du tri des monolithes de sol, et à partir de pièges Barber, les organismes récoltés ont été identifiés sur la base de critères morphologiques classiques, au moyen de clés de détermination taxonomiques.

Etude des traits fonctionnels des communautés identifiées :

Des bases de données, agrégeant l'information disponible sur les traits fonctionnels des invertébrés d'une part et des bactéries d'autres part, ont été élaborées en compilant de l'information déjà disponible dans les bases de données existantes (e.g. BETSI, Bactotraits) et de l'information obtenue par une analyse complémentaire de la littérature. Pour les deux communautés, les traits d'intérêt ont été sélectionnés en fonction de leur rôle potentiel dans la tolérance des organismes à la contamination métallique. Chaque trait est décrit par un ensemble de modalités. Pour chaque taxon, un score est alors alloué à chacune de ces modalités traduisant le degré d'utilisation de cette modalité par ce taxon. Les scores alloués à un taxon sur l'ensemble des modalités d'un trait sont ensuite exprimés en fréquences relatives d'utilisation.

Pour une communauté donnée de bactéries ou d'invertébrés, sur chaque sous-site, un profil moyen pondéré (par une expression de leurs effectifs) est calculé pour chaque trait. L'ensemble de ces profils moyens décrit la structure fonctionnelle de la communauté.

Analyse des données taxonomiques et fonctionnelles et construction des modèles de probabilité d'impact, constituant l'outil diagnostique :

Pour construire l'outil, des modèles seront construits pour chaque communauté (bactéries & invertébrés), pour un diagnostic global de la contamination. Pour un diagnostic plus précis de la contamination métallique, nous explorerons la possibilité de construire des modèles évaluant spécifiquement l'impact sur les communautés invertébrées et bactériennes de certains groupes de métaux (e.g. métaux présentant un mode d'action commun). Chaque modèle sera basé sur une – ou un ensemble de – forêt(s) aléatoire(s) (Breiman 2001 ; Prasad et al. 2006) d'arbres conditionnels (CTF, Conditional Tree Forest), capables d'étudier des relations complexes et potentiellement non linéaires. *Nota bene : cette partie n'est pas encore mise en œuvre au moment de l'appel à communications, mais est l'objectif principal des 6 prochains mois.*

Résultats et discussion

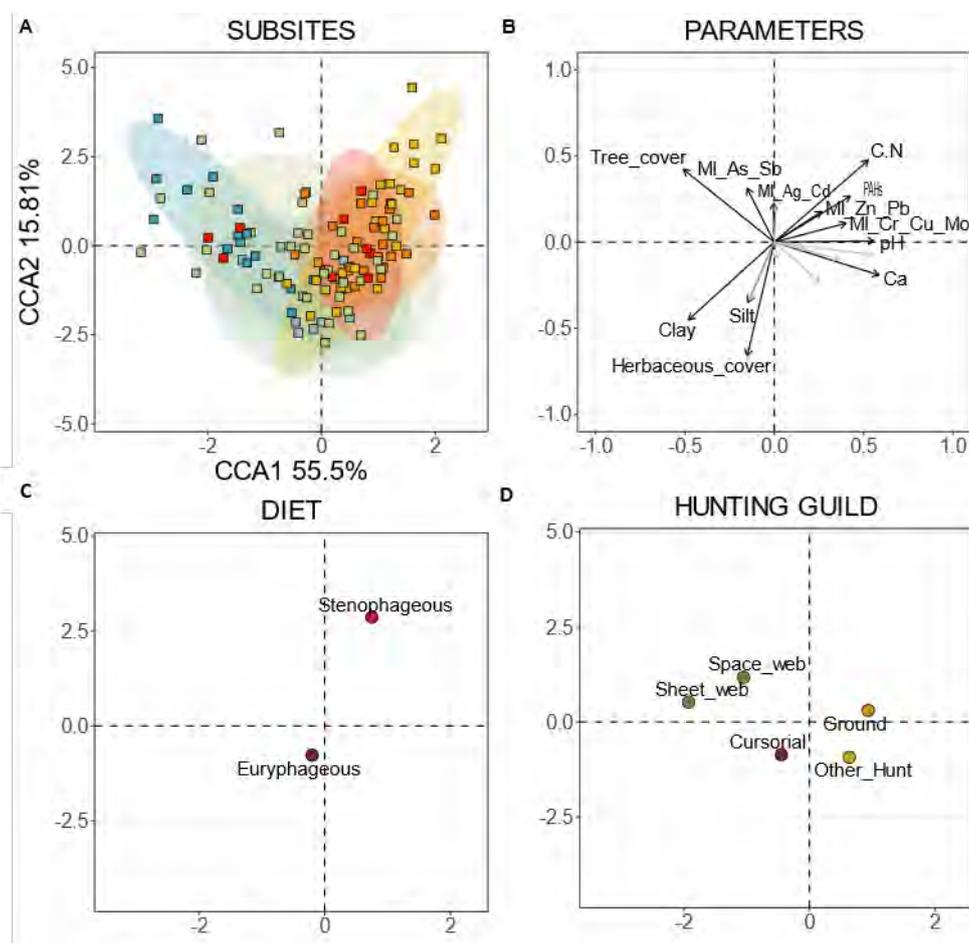


Figure 1 : Analyse canonique des correspondances (CCA) permettant d'étudier les liens entre variables environnementales et structure fonctionnelle des assemblages d'araignées dans 40 sites (= 120 sous-sites) échantillonnés : (A) Positions des communautés des 120 sous-sites dans le premier plan factoriel de la CCA (la gradient de couleur représente le gradient de contamination métallique depuis le moins contaminé en bleu au plus contaminé en rouge), (B) poids canoniques des variables environnementales contribuant à la définition des deux premiers axes factoriels (Perc = pourcentage ; Temp_sol_moy = température du sol, Biomasse_vg = biomasse végétale), (C) Positions dans le premier plan factoriel des modalités décrivant les traits « Régime trophique (DIET) » et (D) « Mode de chasse ».

Les premiers résultats obtenus pour les bactéries et les deux groupes taxonomiques (Araignées, Coléoptères) les plus abondants et diversifiés au sein de nos assemblages faunistiques, ont permis la mise en évidence, dans les deux communautés, de taxons surabondants ou, au contraire, absents dans les milieux contaminés, et d'espèces indicatrices de chaque type de milieu.

Certaines combinaisons de traits paraissent effectivement sélectionnées par la contamination métallique des sols. Par exemple, la figure 1 montre que les araignées des sites contaminés sont plutôt sténophage (i.e. elles consomment une faible diversité de proies) et qu'elles ne construisent pas de toile, mais qu'elles préfèrent se réfugier dans la végétation ou sous l'écorce.

La présentation sera l'occasion de (i) décrire et d'interpréter ces résultats plus en profondeur, en comparant notamment les réponses obtenues pour les deux communautés étudiées, (ii) de détailler la démarche envisagée pour utiliser les données taxonomiques et fonctionnelles dans la construction des modèles constitutifs de l'outil diagnostique. L'utilisation pratique de l'outil nécessitera simplement de l'opérateur la réalisation d'un échantillon de la communauté d'invertébrés et d'un échantillon de la communauté bactérienne selon les protocoles décrits dans le M&M. Il est à noter que, une fois construits et calibrés, les modèles ne nécessiteront aucune mesure physico-chimique sur les sols testés pour être utilisés ; et (iii) de discuter de la pertinence de l'utilisation de l'ADNe comme alternative au prélèvement d'organismes vivants (invertébrés du sol notamment, dont certaines espèces rares sont à haute valeur patrimoniale) dans le cadre de ce type de diagnostic environnemental.

Conclusions et perspectives

Le caractère innovant de ce projet est principalement lié aux points suivants: (i) l'étude simultanée des communautés d'invertébrés et de bactéries du sol, (ii) l'utilisation simultanée, encore rarement appliquée aux sols, d'une approche taxonomique et d'une approche fonctionnelle basée sur les combinaisons de traits sélectionnés au sein des communautés, (iii) le développement d'un outil permettant un diagnostic « multi-critères » de la contamination métallique du sol via deux compartiments biologiques différents, ce qui n'a encore jamais été réalisé sur la base des informations apportées par les bactéries et les invertébrés du sol, en France, comme à l'étranger et (iv) la-comparaison de l'efficacité relative de deux méthodes d'identification taxonomique des invertébrés du sol (méthode « morphologique » versus séquençage des traces ADN laissées dans le sol), dans leur capacité à contribuer à un diagnostic efficace d'une contamination métallique.

Les principales perspectives de ce projet seront de développer l'outil de diagnostic sur une plus large échelle spatiale (passer de l'échelle régionale à l'échelle nationale, par exemple) et d'y intégrer d'autres pressions anthropiques (autres contaminants, tassement des sols ou niveaux de connectivités, par exemple).

Références

- Alric, B., Dézerald, O., Meyer, A., Billoir, E., Coulaud, R., Larras, F., Mondy, C. P., Usseglio-Polatera, P. (2021). How recent diatom-, invertebrate- and fish-based tools can support the ecological diagnosis of rivers in a multi-pressure context: temporal trends over the past two decades in France. *Science of the Total Environment*, 762, 143915.
- Aronson et al. (2016) Hierarchical Filters Determine Community Assembly of Urban Species Pools. *Ecology*, 97, 2952-2963.
- Baattrup-Pedersen, A., Larsen, S. E., Rasmussen, J. J., & Riis, T. (2019). The future of European water management: Demonstration of a new WFD compliant framework to support sustainable management under multiple stress. *Science of the Total Environment*, 654, 53–59.
- Coughlan, M.P., 1985. The properties of fungal and bacterial cellulases with comment on their production and application. *Biotechnol. Genet. Eng. Rev.* 3, 39–109.
- Dézerald, O., Mondy C. P., Dembski, S., Kreutzenberger, K., Reyjol, Y., Chandesris, A., Valette, L., Brosse, S., Toussaint, A., Belliard, J., Merg, M. L., & Usseglio-Polatera, P. (2020). A diagnosis-based approach to assess specific risks of river degradation in a multiple pressure context: insights from fish communities. *Science of the Total Environment*, 734, 139467.
- Hebert PDN, Cywinska A, Ball SL, deWaard JR (2003) Biological identification through DNA barcodes. *Proceedings of the Royal Society of London Series B-Biological Sciences*, 270, 313-321.
- Feld, C. K., Segurado, P., & Gutiérrez-Cánovas, C. (2016). Analysing the impact of multiple stressors in aquatic biomonitoring data: A 'cookbook' with applications in R. *Science of the Total Environment*, 573, 1320–1339. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.06.243.
- Larras F, Coulaud R., Gautreau E., Billoir E., Rosebery J., & Usseglio-Polatera P. (2017) Assessing anthropogenic pressures on streams: A random forest approach based on benthic diatom communities. *Science of the Total Environment*, 586, 1101–1112
- Lecerf A, Cebon A, Gilbert F, Danger M, Roussel H, Maunoury-Danger F. (2021) Plant litter decomposition as an indicator of the ecological balance of contaminated soils. *Ecological Indicators* 125 (2021) 107554.
- Lucisine P, Lecerf A, Danger M, Felten V, Aran D, Auclerc A, Gross EM, Huot H, Morel JI, Muller S, Nahmani J, Maunoury-Danger F. (2015) Litter chemistry prevails over litter consumers in mediating effects of past steel industry activities on leaf litter decomposition. *Science of the Total Environment*. 537, 213-224.
- McGill B.J., Enquist B.J., Weiher E. & Westoby M. (2006) Rebuilding community ecology from functional traits. *Trends in Ecology and Evolution*, 21, 178-185.
- McKinney M (2006) Urbanization as a major cause of biotic homogenization. *Biological Conservation*, 127, 247–260.
- Mondy C.P., Usseglio-Polatera P. (2013) Using conditional tree forests and life history traits to assess specific risks of stream degradation under multiple pressure scenario. *Science of the Total Environment*, 461–462, 750–760.
- Mondy C.P., Usseglio-Polatera P. (2014) Using fuzzy-coded traits to elucidate the non-random role of anthropogenic habitat alteration in functional homogenization. *Freshwater Biology* , 59, 584-600.
- Pey, B., Nahmani, J., Auclerc, A., Capowiez, Y., Cluzeau, D., Cortet, J.Ô., Decaëns, T., Deharveng, L., Dubs, F., Joimel, S., Briard, C., Grumiaux, F., Laporte, M.A., Pasquet, A., Pelosi, C., Pernin, C., Ponge, J.F., Salmon, S., Santorufo, L., Hedde, M., 2014b. Current use of and future needs for soil invertebrate functional traits in community ecology. *Basic Appl. Ecol.* 15, 194–206.
- Pistocchi, A., Udias, A., Grizzetti, B., Gelati, E., Koundouri, P., Ludwig, R., Papandreou A., & Souliotis, I. (2017). An integrated assessment framework for the analysis of multiple pressures in aquatic ecosystems and the appraisal of management options. *Science of the Total Environment*, 575, 1477–1488.
- Taberlet P, Coissac E, Hajibabaei M, Rieseberg LH (2012a) Environmental DNA. *Molecular Ecology*, 21, 1789-1793.
- Zimmer, M., Topp, W., 1998. Microorganisms and cellulose digestion in the gut of the woodlouse *Porcellio scaber*. *J. Chem. Ecol.* 24, 1397-1408.

Remerciements

Les auteurs remercient les pôles « terrain », « chimie » et « vivant » ainsi que le service de gestion du LIEC pour leur soutien technique et administratif. Ces travaux sont inclus dans le programme scientifique du Consortium de recherche GISFI dédié à la connaissance et au développement des technologies de requalification des territoires dégradés (<http://www.gisfi.univ-lorraine.fr>).

Atelier 3B

Nouvelles approches méthodologiques pour l'évaluation de la toxicité et écotoxicité des polluants

Évaluation de la neurotoxicité des contaminants des sites et sols pollués 125

Apport de la modélisation de données à l'évaluation du risque
pour le cerveau

Ecotoxicity of PFAS in soils to *aporrectodea caliginosa* 131

Effets sur la santé des composés aromatiques polycycliques oxygénés 137

Mobilité et toxicité des CAP de sols historiquement contaminés 142

Rôle de la disponibilité des composés aromatiques
polycycliques dans les réponses écotoxiques

Évaluation de la neurotoxicité des contaminants des sites et sols pollués

Apport de la modélisation de données à l'évaluation du risque pour le cerveau

**Théo MILLE¹, Guillemette LENOIR DE CARLAN², Kevin PAUL², Lyna CHEMEUR¹,
Nathalie GROVA¹, Aurélie DROISSART-LONG², Michèle BISSON^{2*}, Henri
SCHROEDER^{1*}**

¹ NGERE, INSERM U1256, Université de Lorraine, 54500 Vandoeuvre-les-Nancy, France

² INERIS, MIV/ETES, 60550 Verneuil-en-Halatte, France

* Contact : michele.bisson@ineris.fr & henri.schroeder@univ-lorraine.fr

Résumé

Alors que de nombreux travaux sont menés sur les outils et méthodes de caractérisation de la pollution des sols (diagnostic de sites) et sur les modalités de gestion des sites et sols pollués (méthodes de réhabilitation), l'étude des dangers et des effets toxicologiques des substances retrouvées au niveau de ces sites reste limitée. Le but du projet BrainSol a été d'évaluer les effets neurotoxiques de l'exposition à des substances présentes au niveau de sites et sols pollués (hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), métaux, composés organochlorés) en population générale. Le projet a permis le développement d'une méthodologie innovante reposant sur la modélisation des données, d'une part pour caractériser les expositions aux sites et sols pollués, les scénarii d'exposition et les niveaux d'exposition, et d'autre part les effets neurotoxiques des substances seules ou en mélange. Les résultats relatifs à l'exposition ont permis d'identifier les HAP, le plomb et le cadmium comme étant les composés les plus préoccupants en matière de risque au niveau des sites et sols pollués. Des formalismes de type Adverse Outcome Pathway de la neurotoxicité de ces substances ont été construits et ont permis d'identifier une effet neurotoxique commun qui sont des troubles cognitifs liés à la mémorisation et aux émotions. Ces démarches de modélisation constituent des approches prometteuses en matière d'évaluation du risque sanitaire au niveau des sites et sols pollués.

Introduction

Les populations humaines sont exposées de manière continue à une multitude de substances par différentes voies d'exposition. La démarche d'évaluation des risques sanitaires (ERS) est utilisée pour chaque site concerné afin de quantifier les risques liés à la présence de ces substances dans les milieux sols, eaux et air pour une population (1,2) afin de prévenir le risque sanitaire que peut induire cette exposition. Cette démarche se déroule conventionnellement en quatre étapes : la caractérisation du site, la définition des relations dose-effet et dose-réponse, l'évaluation de l'exposition et la quantification des risques. Malgré tout, la démarche d'évaluation des risques sanitaires (ERS) telle qu'elle est actuellement pratiquée en France dans le cas des sites et sols pollués reste basée sur une approche substance par substance pour un certain nombre de produits considérés comme représentatifs d'un site donné sans prendre en compte l'ensemble des substances présentes sur le site ni les synergies potentielles. Quel que soit le contexte réglementaire, les effets neurotoxiques de l'exposition à des substances prises seules ou en mélange restent très peu pris en compte, et encore plus dans le cas des effets neurodéveloppementaux liés aux expositions survenant lors des phases sensibles du développement cérébral que sont la grossesse et les premières années de la vie postnatale.

L'objectif du projet BRAINSOL a été de caractériser les effets neurotoxiques et neurodéveloppementaux d'une exposition à des substances seules ou en mélange dans un contexte d'exposition relevant de sites et sols pollués liés à des activités industrielles par une approche uniquement qualitative, déroulée aux différentes étapes de l'ERS. La méthodologie qui a été retenue pour la caractérisation du risque lié aux effets neurotoxiques dans le projet BRAINSOL a été celle des *Adverse Outcome Pathway* (AOP). Cette démarche conceptuelle qui est basée sur la formalisation des données pertinentes disponibles permet de mieux appréhender les voies mécanistiques menant aux effets neurotoxiques à partir des cibles biologiques potentielles d'interactions avec les substances et apporte ainsi de nouvelles connaissances quant à la caractérisation de ces effets et de leurs effets initiateurs (3,4). De plus, cette approche peut permettre d'aborder la caractérisation du risque neurotoxique pour une substance seule ou plusieurs au sein d'un mélange, et ainsi apporter de nouvelles connaissances quant à la dynamique des mélanges telle que définit dans le concept récent d'exposome.

Matériel et méthodes

L'objectif du projet BRAINSOL était d'évaluer les effets neurotoxiques qui peuvent être attendus lors de l'exposition à des substances seules ou en mélange représentative de situations rencontrées sur des sites pollués. Trois familles de substances rencontrées dans ce type de situation ont été identifiées comme d'intérêt dans le cadre du projet BrainSol : les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP au nombre de 6 : benzo(a)pyrène (BaP), pyrène, phénanthrène, fluorène, naphthalène, anthracène), les métaux (plomb (Pb), cadmium (Cd), mercure, manganèse) et les composés organochlorés (tri et tétrachloroéthylène). L'approche utilisée et les résultats visés sont purement qualitatifs et ont pour objectif d'être représentatifs de situations communément rencontrées pour trois types de populations exposées : la population adulte, les femmes enceintes (fœtus) et les enfants en bas âge. Ce projet basé uniquement sur des approches de modélisation a été établi comme il est présenté sur la figure 1 d'une part la caractérisation des expositions aux sites et sols pollués, les scénarii d'exposition et l'appréciation des niveaux d'exposition, et d'autre part celle des effets neurotoxiques de substances présentes au niveau de sites et sols pollués et identifiées comme prioritaires sur la base de la modélisation des expositions.

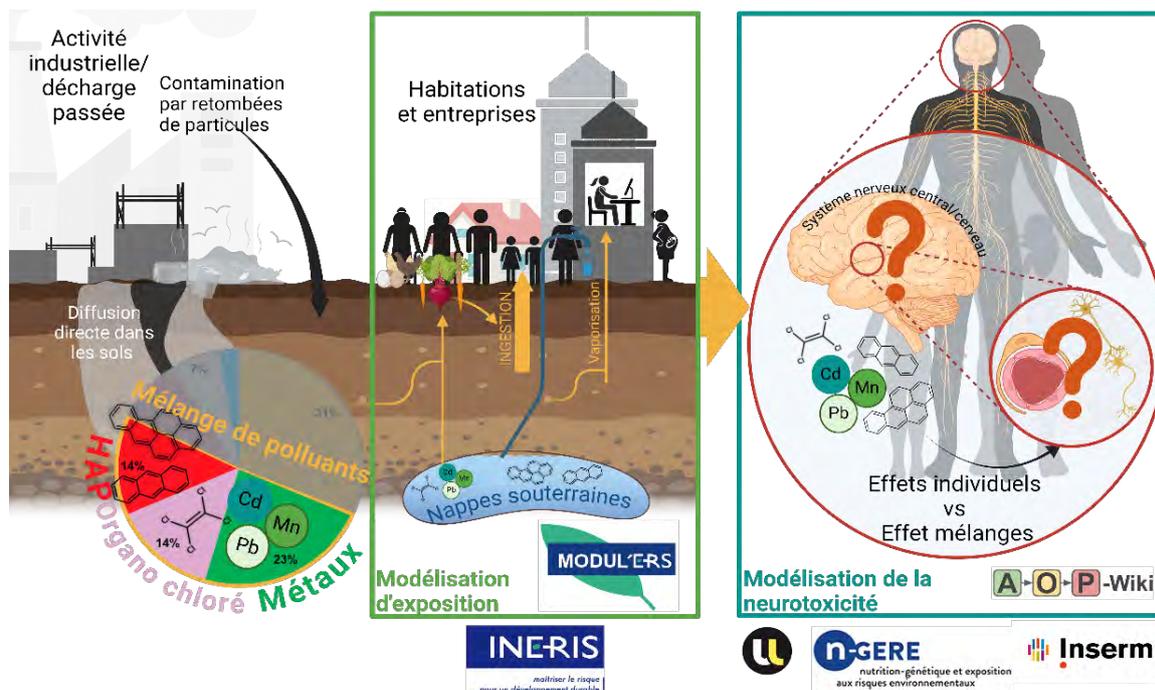


Figure 1 : méthodologie du projet BrainSol

La caractérisation des expositions a été réalisée en utilisant l'outil MODULER's développé par l'Ineris qui permet de modéliser les transferts des polluants d'une matrice source vers les matrices d'exposition et d'estimer aussi bien l'exposition multimédia, voie par voie que l'exposition globale des personnes aux substances en intégrant les différentes voies possibles. L'étape préalable à la modélisation a été la réalisation d'un schéma conceptuel permettant de formaliser les liens existants entre les populations cibles avec leurs caractéristiques propres relatives à l'exposition aux substances polluantes (les enjeux), les transferts de ces polluants par des voies directes (contact et/ou diffusion avec ou à partir du sol) ou indirectes (chaînes alimentaires) et les sources de contamination que sont les différents compartiments définis au niveau du sol. Différents jeux de données relatifs aux substances extraits des études sites et sols pollués réalisées ces dix dernières années sur divers sites répartis aléatoirement sur tout le territoire national ont été utilisés pour alimenter l'outil jusqu'à l'étape « *détermination des doses et concentrations d'exposition* » pour les populations adultes et enfants pour les substances identifiées. Les sites ont été préalablement anonymisés dans les bases de données afin de préserver la confidentialité des données.

La modélisation des effets neurotoxiques a été réalisée en appliquant la méthodologie établie par l'OCDE pour construire les AOP sur la base des données textuelles établies comme pertinentes et recueillies selon une méthodologie systématique de fouille et d'analyse de données textuelles développée au laboratoire et basée sur l'utilisation de l'outil d'analyse de données bibliométriques VosViewer. Les données utilisées pour la construction des AOP ont été retenues en fouillant les bases de données bibliographiques reconnues en biologie telles que Pubmed, Web of Science ou Google Scholar, mais aussi les bases de données et les rapports des agences réglementaires (US EPA, ATSDR, EFSA, ECHA, Anses, ...) ainsi que l'AOP-wiki de l'OCDE. Un corpus bibliographique a ainsi été construit pour chacune des substances considérées avant d'être fouillé et analysé avec l'outil VosViewer dans le but d'identifier les clusters de données relatifs aux différents mécanismes d'action ainsi que les liens entre eux en vue de la construction de l'AOP. Une fois construit, chaque AOP a été analysé selon les recommandations de l'OCDE en vue de sa validation. Au stade actuel de développement du projet BrainSol, cette démarche méthodologique a été appliquée à chacune des substances identifiées comme à étudier en priorité lors de la première phase du projet.

Résultats et discussion

Substances considérées. La modélisation des expositions et la construction des AOP ont été réalisées pour 8 des 12 substances considérées initialement dans le projet BrainSol, que sont les 6 HAP et 2 des 4 métaux (Pb et Cd). Ce choix a été justifié par le caractère préoccupant que représente l'exposition à ces substances très présentes au niveau des sites et sols pollués, les corpus de données bibliographiques concernant la neurotoxicité du Pb et du Cd, le caractère émergent du risque neurotoxique lié aux HAP ainsi que dans le cas de ces derniers, l'exposition à des mélanges de HAP plutôt qu'à un seul d'entre eux.

Modélisation de l'exposition. Le schéma conceptuel propre aux expositions considérées pour BrainSol a été construit sur la base des critères suivants : exposition de la population générale à des sites et sols pollués représentatifs, exposition de 3 populations distinctes (les adultes, les enfants et les femmes enceintes), expositions au niveau de zones urbaines ou rurales, scénario de réhabilitation d'un ancien terrain industriel en activité résidentielle et artisanale. La modélisation avec l'outil MODULER's a été construite en combinant différents modules de calcul et de simulation propre à l'application appliquée aux substances identifiées comme prioritaires au sein du projet BrainSol que sont les 6 HAP préalablement identifiés ainsi que le Pb et le Cd. Le modèle a permis d'établir les concentrations d'exposition à ces substances des trois populations cibles en tenant compte des scénarii d'exposition par inhalation (air et poussières) et ingestion de sols, d'eau et de denrées alimentaires (végétaux et oeufs). Ces concentrations sont dans l'ordre de grandeur de celles calculées sur des sites pollués et ont été mises en perspective avec les niveaux induisant des effets neurologiques et neurodéveloppementaux.

Construction des AOP. Cinq AOP relatifs à la neurotoxicité des polluants retenus dans le projet BrainSol ont été conçus avec des degrés d'avancement et de validation divers. Ces AOP concernent pour 2 d'entre eux les HAP, l'un relatif au BaP seul et l'autre au mélange des 6 HAP retenus pour le projet, pour 2 autres le Pb, l'un concernant un effet neurotoxique identifié en cas d'exposition périnatale et l'autre un effet rapporté chez l'adulte, et pour le dernier conceptualisé tout récemment le Cd. L'analyse des données bibliographiques a permis d'identifier comme effet neurotoxique dans 4 de ces 5 AOP les troubles cognitifs relatifs à l'apprentissage, la mémoire et l'anxiété, et un trouble moteur dans le cas du 5^{ème} AOP qui sont les tremblements essentiels. De façon très intéressante, l'effet neurotoxique lié aux troubles cognitifs a été retenu pour les différentes substances étudiées jusqu'à présent dans le projet, à savoir le BaP et le mélange des 6 HAP, le Pb dans le cas d'une exposition lors de la période périnatale, et le Cd, plus particulièrement dans un contexte de vieillissement cérébral. Bien que les différents AOP mènent à un même effet neurotoxique, l'analyse des données propre à chaque substance a permis d'identifier des mécanismes d'action initiateurs des effets (*Molecular Initiating Event*) différents.

Ainsi, si le mécanisme identifié pour l'action du BaP est son interaction avec le récepteur AhR (Arylhydrocarbon Receptor) et l'activation de la voie de signalisation dépendante de ce récepteur, d'autres HAP présents dans le mélange considéré dans le projet n'interagissent pas avec ce récepteur. Il a été ainsi identifié un autre mécanisme qui peut être activé par ces HAP qui est la voie dépendante du récepteur CAR (Constitutive Androgen Receptor). Les 2 AOP relatifs aux HAP ont ensuite permis de montrer une convergence des mécanismes impactés (l'altération de différents mécanismes liés à la plasticité synaptique) via ces 2 événements initiateurs menant ainsi au même effet neurotoxique. La construction concernant le Pb a permis en plus du mécanisme initiateur déjà identifié dans la base de données AOP-wiki qui est l'interaction au niveau du récepteur NMDA du glutamate, de pointer un 2^{ème} mécanisme initiateur qui est la perturbation de la signalisation via le facteur de transcription SP1 au niveau de l'ADN sous l'effet de ce polluant. L'action du Pb via ce 2^{ème} mécanismes converge également vers le récepteur NMDA au niveau de l'expression des sous-unités constituant le récepteur, plaçant ce récepteur à un carrefour à l'origine de l'enchaînement des événements menant aux troubles cognitifs. Enfin, l'AOP concernant le Cd s'appuie sur 2 autres types d'événements initiateurs qui tous deux mènent à terme à un effet neurotoxique de type cognitif lié à la neurodégénérescence, phénomène qui prend encore plus d'importance au cours du vieillissement cérébral. Le 1^{er} mécanisme affecté par le Cd est un défaut dans la conformation spatiale d'une protéine des jonctions serrées au niveau de la barrière hémato-encéphalique qui aboutit via des désordres au niveau astrocytaire, à

un influx de calcium dans les cellules, et le 2^{ème} la capacité du Cd à se substituer au calcium sous sa forme ionique et pénétrer ainsi dans les cellules via le canal calcique du récepteur NMDA du glutamate et via les canaux calciques voltage-dépendants, activant ainsi les mécanismes d'excitotoxicité aboutissant à la neurodégénérescence. Ces différentes constructions montrent donc que l'exposition à différents polluants retrouvés au niveau des sites et sols pollués peuvent mener à un même type d'effet neurotoxique via des voies mécanistiques proches mais activées au travers d'interactions de chaque polluant avec des cibles initiatrices différentes. Enfin, il faut indiquer que le 5^{ème} AOP qui concerne le plomb, a mis en évidence un effet toxique de cette substance sur la motricité et sa capacité à induire des tremblements essentiels basé sur un événement initiateur lié à l'altération de la liaison de la protéine SP1 sur l'ADN et la myélinisation des cellules de Purkinje au niveau du cervelet. Cet AOP encore à l'état préliminaire a ainsi permis d'identifier un autre effet neurotoxique de l'exposition au Pb qui semble d'après les éléments bibliographiques analysés plus concerner l'adulte.

Conclusions et perspectives

En conclusion, les éléments de modélisation mis en œuvre dans le projet BrainSol ont permis d'une part de formaliser les scénarii d'exposition à des substances retrouvées au niveau de sites et sols pollués ainsi que les concentrations retrouvées au niveau de ces sites, et d'autre part de proposer un formalisme de type AOP relatif à la neurotoxicité de l'exposition à ces substances que ce soit chez l'adulte ou l'enfant en développement. Le développement de ces différents AOP a permis de mettre en évidence des convergences des effets neurotoxiques de l'exposition à ces substances de nature organique comme inorganique, suggérant la possible potentialisation de ces effets en cas d'expositions multiples (4). Un autre aspect intéressant de ces constructions est de montrer que les interactions des substances rencontrées au niveau des sites et sols pollués peuvent se produire via des mécanismes différents propres à chaque substance mais qui activent ensuite des mécanismes cellulaires qui convergent vers l'émergence d'un même type d'effet neurotoxiques. Enfin, ce type de construction, en particulier celle concernant les HAP, a permis de montrer la capacité des composés de cette famille qui sont historiquement considérés comme peu ou pas neurotoxiques (les HAP de faible poids moléculaire) à induire le même type d'effet neurotoxique que les composés de poids moléculaire plus élevé comme le BaP (5). Ces résultats sont d'autant plus importants que la réalité de l'exposition aux HAP dans la population générale est une exposition à un mélange de HAP plutôt qu'à un seul de ces composés.

Les éléments fournis par le projet BrainSol à son stade d'avancement actuel laissent voir des perspectives des plus intéressantes pour pouvoir mieux caractériser le risque neurotoxique de l'exposition à des substances retrouvées au niveau de sites et sols pollués et appliquer cette démarche à l'ERS de l'exposition à ces substances en population générale. Une première perspective une fois les constructions des différents AOP achevées et validées sera de rapprocher ces différentes constructions de manière à combiner les AOP propres à chaque substance en une construction où les points mécanistiques communs entre eux seront fusionnés. Cette étape est essentielle pour arriver à la prise en compte du risque non pas pour une exposition à chacune de ces substances prises individuellement mais pour une exposition multiple et simultanée à cet ensemble de substances. La perspective suivante sera de rapprocher ces constructions des scénarii d'exposition modélisés et des niveaux d'exposition qui ont été estimés dans une approche quantitative. Plus clairement, il s'agira de déterminer si les effets neurotoxiques identifiés dans les AOP pourraient être induits aux niveaux d'exposition déterminés dans une démarche de prévention du risque au regard des situations observées. Enfin, la 3^{ème} perspective sera de combiner dans cet ensemble d'autres approches de modélisation qui commencent à émerger en ERS. Il s'agit de la modélisation pharmacocinétique à base physiologique (modélisation PBPK) du devenir des substances une fois absorbées dans l'organisme. Cette approche de modélisation largement utilisée dans le domaine du médicament peut permettre de prédire les concentrations internes d'une substance dans les différents compartiments/organes et leur évolution au cours du temps pour une dose de la substance pénétrant dans l'organisme, y compris chez la femme enceinte. La combinaison de 3 approches complémentaires constituera alors un ensemble qui permettra, à partir de l'estimation des concentrations auxquelles la population peut être exposée (modélisation de l'exposition), de déterminer le niveau de

concentration interne y compris dans les compartiments cibles (modalisation PBPK) et le risque pour alors induire l'effet neurotoxique (modélisation AOP).

Le recours aux démarches de modélisation en ERS se veut prometteur et constitue sans aucun doute une avancée majeure pour prévenir les risques, ici le risque de neurotoxicité en population générale exposée à des sites et sols pollués, ainsi que pour la gestion des sites et sols pollués et leur remédiation en vue du reclassement et de la reconversion des sites. Enfin, ces démarches de modélisation qui s'appuie sur des corpus de données contenant sans aucun doute un grand nombre de données disponibles insuffisamment exploitées représentent des approches novatrices en toxicologie environnementale et ERS, y compris à l'échelon de la gestion du risque, et ont toute leur place dans le champ des nouvelles méthodes alternatives à la recherche basée sur l'expérimentation animale.

Références

1. Introduction à la méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués (<https://www.ecologie.gouv.fr/sites-et-sols-pollues>)
2. Méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués. Note du 19 avril 2017 relative aux sites et sols pollués, Mise à jour des textes méthodologiques de 2007. (https://www.ecologie.gouv.fr/sites-et-sols-pollues#scroll-nav_2)
3. OCDE, The adverse outcome pathways development program workplan (<https://www.oecd.org/chemicalsafety/testing/projects-adverse-outcome-pathways.htm>)
4. Spinu N., Bal-Price A., Cronin M.T.D., Enoch S.J., Madden J.C., Worth A.P., Development and analysis of an adverse outcome pathway network for human neurotoxicity. Archives of Toxicology, 2019, 93:2759-2772.
5. Mille T., Graindorge P.H., Morel C., Paoli J., Lichtfouse E., Schroeder H., Grova N., The overlooked toxicity of non-carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons. Environmental Chemistry Letters, 2024, <https://doi.org/10.1007/s10311-024-01719-1>

Remerciements

Ce travail a été soutenu par des financements de l'ADEME (projet BRAINSOL 1972C0031, projet AOP-HAP, 2172D0215)

Ecotoxicity of PFAS in soils to *Aporrectodea caliginosa*

Louise DELOR^{1*}, Maxime LOUZON², Céline PELOSI³, Eric MICHEL³, Géraldine MAILLET⁴, Eric BRANQUET¹, Hugo CARRONNIER¹

¹VALGO, Tour Franklin, 100-101 terrasse Boieldieu, 92800 Puteaux, France, louise.delor@valgo.com

²Ecosystem Department, ENVISOL, 2 Rue Hector Berlioz, 38110, La Tour Du Pin, France, m.louzon@envisol.fr

³UMR INRAE/Avignon Université EMMAH (Environnement Méditerranéen et Modélisation des Agrohydro-systèmes), 228 Route de l'Aérodrome, 84000, Avignon, France, eric.michel@inrae.fr

⁴TOXEM, 12 Rue des Quatre Saisons, 76290, Montivilliers, France, geraldine.maillet@toxem.fr

Résumé

Les substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS) sont des composés persistants massivement utilisés dans les mousses anti-incendie. La contamination des sols par les PFAS constitue une préoccupation environnementale majeure, et il y a un manque de données sur leurs mécanismes d'action écotoxicologiques, ainsi que sur les concentrations induisant des effets néfastes, en particulier pour les organismes non ciblés, notamment dans le cas des mélanges de PFAS. Cette étude contribue à combler ces lacunes en évaluant et en modélisant les effets des PFAS (seuls et en mélanges pour le PFOS et le PFOA à différentes concentrations environnementales) sur les vers de terre endogés juvéniles d'une espèce représentative dans les sols européens (*Aporrectodea caliginosa*) à différents niveaux d'organisation biologique (individuel et sub-individuel). Les résultats ont montré pour la première fois des forts effets écotoxicologiques combinés des PFAS sur la survie des vers de terre, la croissance et la stabilité génomique, notamment avec l'induction de cassures de l'ADN associées à des niveaux non anormaux de lésions oxydatives de l'ADN. Nos résultats ont démontré des effets significatifs dès 0,3 mg. kg⁻¹sol sec.

Introduction

Les substances per et polyfluoroalkylées (PFAS) sont une famille de plus de 10 000 composés fabriqués par l'Homme. Ils sont caractérisés par une chaîne carbone-fluor hydrophobe très stable et par un groupement hydrophile leur conférant des propriétés tensioactives et une grande résistance à la dégradation. En raison de leurs propriétés physico-chimiques intéressantes, les PFAS sont massivement utilisés dans l'industrie, les biens de consommation et particulièrement les mousses anti-incendie. Ces composés sont persistants, bioaccumulables et toxiques et la contamination des sols consécutive à leur utilisation constitue une préoccupation environnementale majeure (ITRC., 2022). Les impacts de ces composés et particulièrement du PFOS et du PFOA sur la santé humaine ont été largement étudiés mais il existe un manque de connaissances tant sur leurs mécanismes écotoxicologiques que sur les concentrations qui induisent des effets néfastes et notamment sur les organismes non ciblés et dans le cas des mélanges de PFAS (Gongalsky., 2021).

La plupart des études portant sur les effets écotoxicologiques des PFAS ont été réalisées sur les vers de terres épigés *Eisenia fetida* (Xu et al., 2013). Cependant, cette espèce s'est révélée moins sensible que d'autres espèces plus représentatives des sols naturels européens, comme le ver endogé *Aporrectodea caliginosa* (Pelosi et al., 2013). Dans la littérature scientifique, seulement une étude a évalué la survie de ce ver à l'état adulte (Zareitalabad et al., 2013) et aucune donnée ne porte sur les individus juvéniles, a priori plus sensibles

(Booth O'Halloranl., 2013). Enfin, si des données et des connaissances écotoxicologiques peuvent être trouvées sur le PFOS et le PFOA, très peu de données sont disponibles sur la toxicité combinée de ces composés, alors qu'ils sont couramment trouvés en association dans les sols à des concentrations allant de 0.01 mg.kg⁻¹ à plusieurs centaines de mg.kg⁻¹ (Brusseau et al., 2020).

Pour répondre à ce manque de connaissance, l'étude réalisée vise à évaluer l'écotoxicité du PFOS et du PFOA seuls et en mélange sur la survie et la croissance des spécimens juvéniles de *A. caliginosa*. Elle vise également à explorer les mécanismes d'action de ces polluants en évaluant les effets génotoxiques et les lésions oxydatives causées par la perturbation de l'homéostasie RedOx en utilisant le test des comètes et le test des comètes modifié à débit moyen avec des mini-gels (Slyskova et al., 2014; Muruzabal et al., 2021).

Matériel et méthodes

Des vers de terre *Aporrectodea caliginosa* juvéniles ont été exposés pendant 28 jours à 5 concentrations de PFOS et de PFOA seuls et à 8 concentrations de PFOS et de PFOA en mélanges dans du LUFA 2.2 (tableau 1). Chaque condition a été réalisée en 4 répliques.

La survie (taux de survie moyen (%), concentration létale 50 (CL50)) et la croissance (changement de poids moyen (%), concentration entraînant 50 % d'inhibition de la croissance (CE50)) des vers ont été analysées.

La génotoxicité des PFAS et la génotoxicité liée au stress oxydant ont été analysées par la réalisation d'un test des comètes couplé à un test des comètes modifié avec inclusion de FpG sur des cellules immunitaires circulantes (coelomocytes). La génotoxicité a été évaluée par la mesure du pourcentage d'ADN dans la queue de la comète (DNA tail) et la génotoxicité liée au stress oxydant par le calcul de la différence de pourcentage d'ADN dans la queue de la comète entre les échantillons avec et sans incubation de FpG (Net FpG).

Les analyses statistiques ont été réalisées avec le logiciel Past® version 4. Les tests de Shapiro-Wilk et de Levene ont été utilisés pour évaluer la normalité et l'homoscédasticité des variances de l'ensemble des données. L'existence de différences significatives a été évaluée par des tests paramétriques (ANOVA suivie du test de Tukey) et non paramétriques (test de Kruskal-Wallis suivi d'un post hoc de Dunn). Les estimations des CL50 et de CE50 ont été modélisées respectivement avec Mosaic_{surv}® et Mosaic_{growth}® (Charles et al., 2017). La méthodologie suivie détaillée dans l'étude de Delor et al., 2023.

PFOS	C0	C1	C2	C3	C4	C5			
	0	0,3	1,7	3,5	6,9	13,9			
PFOA	C0	C1'	C2'	C3'	C4'	C5'			
	0	0,5	2,3	4,6	9,2	18,4			
PFOS + PFOA	C0	C1''	C2''	C3''	C4''	C5''	C6''	C7''	C8''
PFOS	0	0,2	0,3	0,8	1,6	2,4	3,3	6,5	13,0
PFOA	0	0,2	0,4	1,0	2,0	3,0	4,0	8,0	16,0
PFOS+PFOA	0	0,4	0,7	1,8	3,6	5,4	7,3	14,5	29,0

Tableau 1 : Concentrations (en mg.kg⁻¹ sol sec) de PFOS et PFOA (seuls), et PFOS + PFOA (mélange) dans du LUFA 2.2 dans des sols dopés. Un sol control (sans addition de PFAS) a également été utilisé

Résultats et discussion

Cette étude présente pour la première fois les effets du PFOS et de le PFOA en exposition unique et en mélange sur les vers de terre juvéniles *Aporrectodea caliginosa* sur la survie, la croissance (changement de poids) et l'intégrité de l'ADN. A 28 jours, la survie des vers de terre exposés au PFOS a diminué de manière significative à C5 (13,9 mg.kg⁻¹ sol sec), avec une valeur de survie moyenne égale à 75 % et une CL50 de 31,7 mg.kg⁻¹ de sol sec. Pour le PFOA, elle a diminué significativement à partir de C4' (9,2 mg.kg⁻¹ sol sec), avec une valeur de survie moyenne égale à 87,5 % et une CL50 de 15,7 mg.kg⁻¹sol sec. Dans le mélange de PFOS et de PFOA, la survie des vers de terre a diminué de manière significative dès C4'' (3,6 mg.kg⁻¹ sol sec) avec une survie moyenne égale à 67,5 % et une CL50 de 9,91 mg.kg⁻¹sol sec. Dans le sol témoin, une hausse moyenne de 40,5 % du poids des vers de terre a été mesurée. La première concentration de PFOS entraînant une diminution significative du changement de poids des vers de terre par rapport à C0 était C3 (3,5 mg.kg⁻¹ de sol sec), avec une valeur moyenne égale à -21,2 %. La CE50 était égale à 6,75 mg.kg⁻¹ sol sec. Pour le PFOA, le changement de poids moyen a diminué significativement dès C3' (4,6 mg.kg⁻¹ sol sec), avec une moyenne égale à 3,2 %. La CE50 étaient égale à 11,72 mg.kg⁻¹sec. Dans le mélange de PFOS et de PFOA, le changement de poids moyen a diminué de manière significative dès C5'' (5,4 mg.kg⁻¹ sol sec) avec une moyenne égale à -18,7 %. La CE50 était égale à 4,07 mg.kg⁻¹ de sol sec.

Trois des cinq concentrations de PFOS testées (C1 ou 0,3 mg.kg⁻¹sol sec, C3 ou 3,5 mg.kg⁻¹ sol sec, C5 ou 13,9 mg.kg⁻¹sol sec) ont fait l'objet d'une analyse de génotoxicité. Une augmentation significative du pourcentage du DNA tail a été observée à C1 et C3 par rapport à C0. Pour le PFOA, le potentiel génotoxique des concentrations C1', C3' et C5' (0,5 mg.kg⁻¹sol sec, 4,6 mg.kg⁻¹sol sec, 18,4 mg.kg⁻¹sol sec) ont été analysés. Aucune augmentation significative du DNA tail n'a été observé par rapport à C0. Pour le mélange de PFOS et de PFOA, cinq des huit concentrations (C1'' ou 0,4 mg.kg⁻¹sol sec ; C2'' ou 0,7 mg.kg⁻¹sol sec, C3'' ou 1,8 mg.kg⁻¹sol sec, C4'' ou 3,6 mg.kg⁻¹sol sec, C6'' ou 7,3 mg.kg⁻¹ sol sec) ont fait l'objet d'une analyse de génotoxicité. Une augmentation significative du DNA tail s'est produite à toutes ces concentrations par rapport à C0, à l'exception de C3'' (figure 1). Aucune variation significative du Net FpG n'a été observée en condition d'exposition au PFOS, au PFOA et au mélange de PFOS et de PFOA indiquant l'absence de lésions oxydatives de l'ADN.

Cette étude a montré que les effets génotoxiques se produisent à de très faibles concentrations de PFAS, sans effet dose-réponse, tandis que des effets sur la croissance (changement de poids) et la survie apparaissent à des doses plus élevées et semblent augmenter avec la concentration de PFAS dans le sol. Les effets sur la survie semblent plus marqués pour le PFOA tandis que les autres effets paraissent plus marqués pour le PFOS. Conformément à ce qui a été observé dans la littérature sur *Eisenia fetida* (He et al., 2016 ; Wang et al., 2021), des effets négatifs sur la croissance des vers de terre *A.caliginosa* ont été observés à des concentrations plus faibles en PFAS que pour la mortalité qui semble ainsi être un paramètre moins sensible (Frampton et al., 2006 ; Yasmin et D'Souza., 2010). L'étude réalisée a montré que les effets sur la survie des vers *A.caliginosa* juvéniles apparaissent à des concentrations plus faibles que chez le ver adulte (Zereitalabad et al.,2013) ainsi que sur *E. fetida* (He et al., 2016 ; Wang et al., 2021). Cela souligne l'importance du choix de cette espèce et de jeunes spécimens lors de la réalisation des tests d'écotoxicologie.

Dans la littérature, il a été montré que le PFOS et le PFOA pouvaient induire du stress oxydant ainsi que des dommages à l'ADN chez *E. fetida* à des concentrations plus élevées que celles de notre étude (Zheng et al., 2016 ; Wang et al, 2021). Une hypothèse serait que ces dommages à l'ADN seraient liés à une augmentation du niveau de stress oxydant. La réalisation du test des comètes a montré l'absence de génotoxicité induite par le PFOA et l'induction d'une génotoxicité secondaire à l'exposition au PFOS et au mélange de PFOS et de PFOA, sans effet dose-réponse. Ces résultats suggèrent de forts effets génotoxiques sans seuil du PFOS et un effet neutre ou additif du PFOA pour le mélange des composés. Le test des comètes modifié n'a pas permis de mettre en évidence des lésions oxydatives significatives des purines associées à des cassures de l'ADN, ce qui suggère l'existence d'autres mécanismes non entièrement liés au stress oxydant aux faibles concentrations de PFAS testées. Une hypothèse serait que le stress oxydant est généré à des concentrations plus élevées que celles testées. En diminuant les concentrations d'exposition, d'autres mécanismes pourraient être mis en évidence, tels que des troubles épigénétiques (Kim et al., 2021 ; Xu et al., 2022) éventuellement associés à

l'inhibition des systèmes de réparation de l'ADN, (Luzhna et al., 2013; Chatterjee et Walker., 2017). D'autres études devraient être toutefois conduites pour comprendre d'avantage les mécanismes d'actions toxiques des PFAS.

L'étude conduite a montré un potentiel effet synergique du PFOS et du PFOA sur la mortalité et le changement de poids des vers de terre. Toutefois, aucun effet combiné évident n'a été observé pour la génotoxicité. Les effets significatifs apparaissent à des niveaux de dose variables selon le paramètre étudié. La variabilité de réponse observée qui change selon le niveau d'organisation biologique étudié (individuel ou sub-individuel) pourrait s'expliquer par la multiplicité des effets toxicologiques et des mécanismes d'action toxique. En effet, il a été montré que ces composés agissent par différents mécanismes (stress oxydant, modification de la transcription d'un ou plusieurs gènes, action sur des récepteurs nucléaires, etc.) (Behr et al., 2020 ; Caudeville, 2016 ; Fenton et al., 2021 ; Kim et al., 2021 ; Marques et al., 2022 ; Pierozan et al., 2023) et que les effets toxiques observés pourraient différer en fonction de la concentration du produit testée (induction de la prolifération cellulaire à très faible dose et de la mort cellulaire à forte dose) (Pierozan et al., 2023). Ces hypothèses soulignent la complexité à caractériser les effets biologiques des PFAS en mélange, d'autant que des milliers de ces composés sont présents en association dans l'environnement. A noter que ces études se sont principalement concentrées sur les effets des PFAS sur la santé humaine et que davantage d'études seraient nécessaires pour comprendre les mécanismes d'action écotoxicologiques de ces composés.

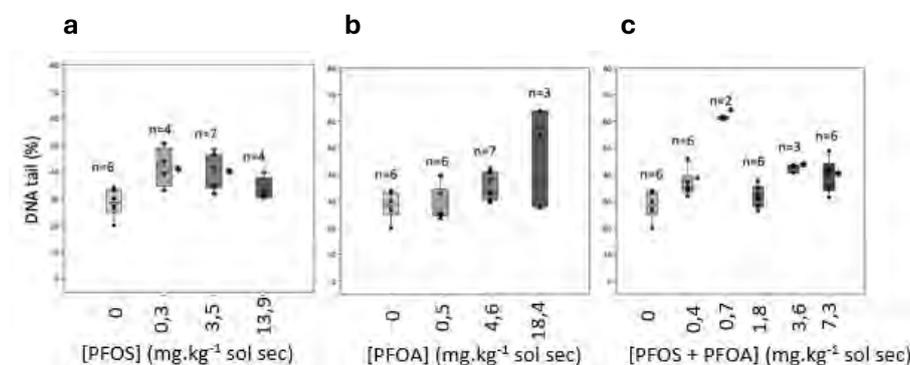


Figure 1 : Pourcentage d'ADN dans la queue de la comète ou DNA tail (%) pour le test des comètes pour (a) le PFOS, (b) le PFOA et (c) le mélange de PFOS et de PFOA. Un astérisque (*) a été appliqué si une différence significative entre la concentration testée et le contrôle CO a été détectée. (n) correspond au nombre de vers considérés pour les analyses statistiques

Conclusions et perspectives

Cette étude a montré pour la première fois l'écotoxicité chronique du PFOS et du PFOA, seuls et en mélange, à des concentrations environnementales pertinentes sur *A. caliginosa*, une espèce de ver de terre ubiquitaire et sensible. Le PFOS et l'association des deux molécules ont induit des effets génotoxiques à partir de très faibles concentrations dans les sols, tandis que de forts effets apparaissent à des concentrations plus élevées pour la survie et la croissance. La toxicité de ces deux composés semble augmenter quand ils sont présents en mélange. Cette étude a mis en évidence une instabilité de l'ADN causée principalement par des cassures de brin sur l'espèce *A. caliginosa*, et a révélé l'absence globale de dommages à l'ADN induits par le stress oxydatif sur les purines. Bien que les lésions oxydatives de l'ADN soient un biomarqueur reconnu et sensible utilisé pour quantifier l'impact du stress oxydatif dans divers organismes (invertébrés et vertébrés), cette étude a montré l'implication d'autres dommages à l'ADN ne pouvant pas être directement et uniquement causés par le stress oxydatif, suggérant d'autres mécanismes d'action toxicologique (par exemple, inhibition des voies de réparation de l'ADN et/ou altérations épigénétiques). Cette étude renforce la pertinence de l'utilisation d'*A. caliginosa* dans les essais écotoxicologiques, d'individus juvéniles et de biomarqueurs génotoxiques pour apprécier l'écotoxicité des PFAS dans les sols. L'écotoxicité des PFAS et leurs effets cocktail sont toutefois encore mal compris et d'autres études sont nécessaires pour comprendre les mécanismes d'actions impliqués chez les invertébrés.

Références

- Behr, A.-C., Plinsch, C., Braeuning, A., Buhrke, T., (2020). Activation of human nuclear receptors by perfluoroalkylated substances (PFAS). *Toxicology in Vitro*, 104700, 0887-2333.
- Booth, L.H., O'Halloran, K., (2013). A comparison of biomarker responses in the earthworm *Aporrectodea caliginosa* to the organophosphorus insecticides diazinon and chlorpyrifos. *Environ. Toxicol. Chem.* 20 (11), 2494–2502.
- Brusseau, M.L., Hunter Andersson, R., Guo, B., (2020). PFAS concentrations in soils : background levels versus contaminated sites. *Sci. Total Environ.* 740, 140017.
- Caudeville, J., (2020). Synthesis of human pathway to poly- and perfluoroalkylated substances (PFAS) and current understanding of health effects. *Environnement, Risques & Santé* 19, 6.
- Charles, S., Veber, P., Delignette-Muller, M.L., (2017). MOSAIC : a web-interface for statistical analyses in ecotoxicology. *Environ. Sci. Pollut. Control Ser.* 25 (12), 11295–11302.
- Chatterjee, N., Walker, G.C., (2017). Mechanisms of DNA damage, repair, and mutagenesis. *Environ. Mol. Mutagen.* 58, 235–263.
- Delor, L., Louzon, M., Pelosi, C., Michel, E., Maillet, G., Carronnier, (2023). Ecotoxicity of single and mixture of perfluoroalkyl substances (PFOS and PFOA) in soils to the earthworm *Aporrectodea caliginosa*. *Environmental pollution.* 335, 0269-7491
- Fenton, S. E., Ducatman, A., Boobis, A., DeWitt, J. C., Lau, C., Ng, C., Smith, J. S., & Roberts, S. M., (2021). Per- and Polyfluoroalkyl Substance Toxicity and Human Health Review : Current State of Knowledge and Strategies for Informing Future Research. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 40(3), 606–630.
- Frampton, G.K., Jaensch, S., Scott-Fordsmand, J.J., Roimbke, J., Van den Brink, P.J., (2006). Effects of pesticides on soil invertebrates in laboratory studies : a review and analysis using species sensitivity distributions. *Environ. Toxicol. Chem.* 25, 2480–2489.
- Gongalsky, K.B., (2021). Soil macrofauna : study problems and perspectives. *Soil Biol. Biochem.* 159, 108281.
- He, W., Megharaj, M., Naidu, R., 2016. Toxicity of perfluorooctanoic acid toward earthworm and enzymatic activities in soil. *Environ. Monit. Assess.* 188 (7), 424.
- ITRC, Interstate Technology Regulatory Council, (2022). Per and Polyfluoroalkylated Substances. Technical and Regulatory Guidance. PFAS Team. <https://pfas-1.itrcweb.org>.
- Kim, S., Thapar, I., Brooks, B., (2021). Epigenetic changes by per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). *Environ. Pollut.* 279, 116929.
- Luzhna, L., Palak, K., Kovalchuk, O., (2013). Micronuclei in genotoxicity assessment : from genetics to epigenetics and beyond. *Front. Genet.* 4.
- Marques, E., Pfohl, M., Wei, W., Tarantola, G., Ford, L., Amaeze, O., et al., (2022). Replacement per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) are potent modulators of lipogenic and drug metabolizing gene expression signatures in primary human hepatocytes. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 115991, 0041-008X.
- Muruzabal, D., Collins, A., Azqueta, A., 2021. The enzyme-modified comet assay: Past, present, and future. *Food Chem. Toxicol.* 147, 111865
- Pelosi, C., Joimel, S., & Makowski, D., (2013). Searching for a more sensitive earthworm species to be used in pesticide homologation tests - A meta-analysis. *Chemosphere*, 90(3), 895–900.
- Pierozan, Paula, Kosnik, Marissa, Karlsson, Oskar., (2023). High-content Analysis Shows Synergistic Effects of Low Perfluorooctanoic Acid (PFOS) and Perfluorooctane Sulfonic Acid (PFOA) Mixture Concentrations on Human Breast Epithelial Cell Carcinogenesis, vol. 172. *Environment International*.
- Slyskova, J., Langie, S.A.S., Gaiv#ao, I., Collins, A.R., Azqueta, A., (2014). *Genotoxicity and DNA Repair. Methods in Pharmacology and Toxicology.* Humana Press, New York, NY.
- Xu, D., Li, C., Wen, Y., Liu, W., (2013). Antioxidant defense system responses and DNA damage of earthworms exposed to Perfluorooctane sulfonate (PFOS). *Environ. Pollut.* 174, 121–127.
- Xu, Y., Lindh, C., Fletcher, T., Jakobsson, K., Engstrom, K., (2022). Perfluoroalkyl substances influence DNA methylation in school-age children highly exposed through drinking water contaminated from firefighting foam : a cohort study in Ronneby, Sweden. *Environmental Epigenetics* 8, 1.
- Yasmin, S., D'Souza, D., 2010. Effects of pesticides on the growth and reproduction of earthworm : a review. *Applied and Environmental Soil Science* 2010, 678360.

Wang, Z., Li, C., Shao, Y., Xue, W., Wang, N., Xu, X., Zhang, Z., (2021). L2021. Antioxidant defense system responses, lysosomal membrane stability and DNA damage in earthworms (*Eisenia fetida*) exposed to perfluorooctanoic acid : an integrated biomarker approach to evaluating toxicity. *RSC Adv.* 11 (43), 26481–26492.

Zareitalabad, P., Siemens, J., Wichern, F., Amelung, W., Georg Joergensen, R., (2013). Dose-dependent reactions of *Aporrectodea caliginosa* to perfluorooctanoic acid and perfluorooctanesulfonic acid in soil. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 95, 39–43.

Zheng, X., Shi, Y., Lu, Y., & Xu, X., (2016). Growth inhibition and DNA damage in the earthworm (*Eisenia fetida*) exposed to perfluorooctane sulphonate and perfluorooctanoic acid. *Chemistry and Ecology*, 32(2), 103–116.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier l'ADEME pour son soutien financier (projet IPANEMA, contrat n° C7-7-7). Ils remercient également la revue *Environmental Pollution* pour la publication de cette étude (Delor et al., 2023).

Effets sur la santé des composés aromatiques polycycliques oxygénés

Michèle BISSON^{1*}, François BRION², Laure KHOURY³, Wend-Kouni KOALA¹, Enrico MOMBELLI⁴, Marc AUDEBERT³, Julien MICHEL-MALFAIT⁵, Sélim AIT AISSA²

1 : ETES, Ineris, BP2, 60550 Verneuil en Halatte, michele.bisson@ineris.fr

2 : ESMI, Ineris, BP2, 60550 Verneuil en Halatte, francois.brion@ineris.fr

3 : Preditox, 31000 Toulouse, marc.audebert@inrae.fr

4 : TEAM, Ineris, BP2, 60550 Verneuil en Halatte, enrico.mombelli@ineris.fr

5 : ISAE, Ineris, BP2, 60550 Verneuil en Halatte, julien.michel@ineris.fr

*Contact : michele.bisson@ineris.fr

Résumé

Les composés aromatiques polycycliques oxygénés (CAP-O) sont mesurés dans les eaux souterraines en aval de sites pollués par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). En l'absence de données suffisantes sur les CAP-O concernant leurs effets sur la santé, des effets toxiques de nature similaire à ceux des HAP (cancérogène et reprotoxique) sont à craindre.

Des essais *in vitro* ont été menés sur 11 CAP-O comprenant des mesures des activités *dioxin like*, (anti)androgéniques et oestrogéniques et des effets génotoxiques. Pour les 3 composés les plus toxiques *in vitro*, des tests sur embryons de poisson zèbre ont été réalisés pour évaluer la toxicité aiguë, les effets tératogènes et les potentiels effets oestrogéniques au cours du développement dans une lignée transgénique. Ces essais ont été complétés par une approche de prédiction *in silico* d'effet menée avec plusieurs techniques (ancrage moléculaire, QSAR).

Nos résultats expérimentaux montrent un mécanisme d'action similaire à celui des HAP en cohérence avec les données de la littérature et les prédictions. Ces données seront complétées avec la campagne de prélèvements sur site qui est en cours mais conduisent déjà à craindre la possibilité d'effets cumulés.

Introduction

Les composés aromatiques polycycliques (CAP) regroupent une large gamme de composés notamment les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les CAP contenant un ou plusieurs hétéroatomes, en particulier, les composés aromatiques polycycliques oxygénés (CAP-O). Dans les pays à forte tradition industrielle, de nombreux sites présentent des sols contaminés par les HAP. Les HAP les plus étudiés comme le benzo(a)pyrène (BaP) sont actuellement classés, par les différents organismes internationaux, comme des cancérogènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction et sont retenus comme polluants prioritaires dans les évaluations de risques sanitaires. Des travaux récents ont montré que d'autres familles de CAP, notamment les CAP-O, étaient également présents sur les sites contaminés par des HAP et pouvaient aussi contribuer à l'impact sur l'Homme et l'Environnement. Actuellement, les CAP-O ne sont pas pris en compte lors de la caractérisation d'un site potentiellement pollué par des HAP ou lors de suivis réglementaires de la qualité des eaux souterraines. Seuls les 16 HAP de la liste de l'US EPA sont considérés alors que leurs effets pourraient se potentialiser avec ceux des CAP-O.

Dans ce contexte, le projet CAP-ORAL a été initié. Il avait pour objectif de mieux caractériser les dangers de 11 CAP-O (Tableau 1) identifiés en aval des sites industriels contaminés par les HAP. Il s'agissait de compléter les données disponibles concernant les dangers de ces substances à l'aide de bioessais et de caractériser les effets d'échantillons environnementaux. Il s'est appuyé sur une démarche intégrative combinant outils analytiques et bioanalytiques *in vitro*, pour apporter des informations nouvelles sur 1) le danger de ces substances pour la santé humaine et 2) l'identification des CAP-O les plus à risque dans les eaux souterraines. In fine, CAP-ORAL a contribué à proposer des recommandations en termes de suivi et de gestion associée à la présence de ces molécules dans les eaux souterraines (Figure 1).

Nom	Dibenzofuranne	9H-fluorénone	Périnaphténone	Antraquinone	2-méthylanthracène-9,12-dione	Naphtacène-5,12-dione	4H-cyclopenta [def] phénanthrène-4-one	Benzo(a)fluorénone	Benzanthrone	Benz(a)anthracène-7,12-dione	Benzo(cd)pyrene
N°CAS	132-64-9	486-25-9	548-39-0	84-65-1	84-54-8	1090-13-7	5737-13-3	479-79-8	82-05-3	2498-66-0	3074-00-8
Abréviation	DBF	FLUone	PERlone	ANTone	MetANT	NAPone	CdefPHE	BaFLUone	BANTone	BaANTone	BcdPYRone

Tableau 1 : Les 11 CAP-O du projet CAP-ORAL

Matériel et méthodes

Ce projet comprenait trois phases, la première consistait en la caractérisation des dangers de 11 CAP-O au moyen d'une batterie de tests complémentaires permettant d'évaluer les principaux effets toxiques compte tenu du mécanisme d'action toxique probable, la deuxième comprend la recherche des mêmes effets sur des échantillons environnementaux représentatifs de CAP-O en mélange. Enfin, la troisième phase correspond à la mise en perspectives des résultats expérimentaux avec les données existantes et les outils de toxicologie *in silico* (Figure 1).

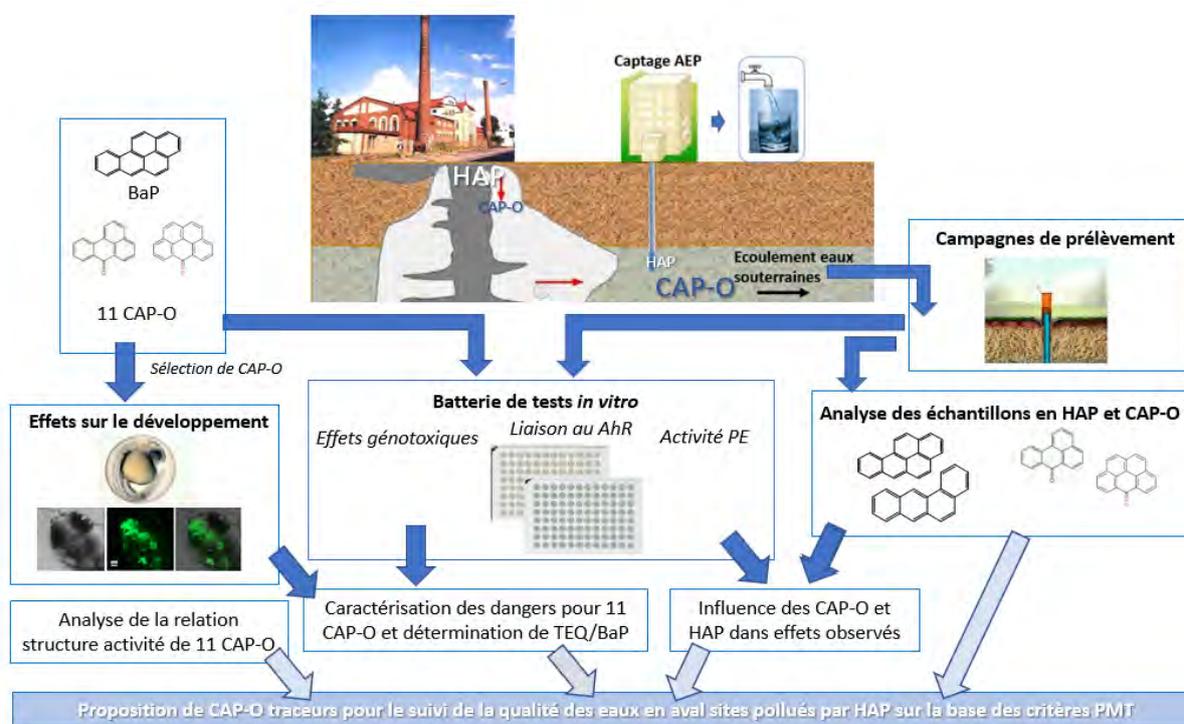


Figure 1 : Représentation des principales phases expérimentales du projet CAP-ORAL.

La caractérisation des dangers des 11 CAP-O a été menée par une batterie de tests. Concernant les tests *in vitro*, chacun des CAP-O a été testé en dose-réponse. La concentration maximale testée, généralement comprise entre 10 et 100 μM , a été déterminée en fonction de la cytotoxicité et/ou de sa solubilité dans le

milieu de culture, puis affinée en fonction des premiers essais, de sorte à pouvoir établir des courbes concentration-réponse et dériver des concentrations d'effet (e.g. concentration induisant 20% d'effet ou EC₂₀). Pour chaque type de tests, une gamme de concentrations du composé de référence du test considéré a été incluse. Les activités dioxin like, (anti)androgéniques et oestrogéniques ainsi que les effets génotoxiques (test de génotoxicité γ H2AX basé sur la quantification de la phosphorylation de l'histone H2AX, Kopp *et al.*, 2019) ont été mesurés *in vitro*. Un facteur d'équivalent toxique a été calculé par modélisation des résultats de chacun des tests.

Pour trois des CAP-O sélectionnés en raison de leur forte réactivité dans les tests *in vitro* (NAPone, BaFLUone et BaANTone), une évaluation de la toxicité aiguë sur le développement a été menée par le test Fish Embryo Toxicity test (FET) sur embryon de poisson zèbre (OCDE 236) pour évaluer les effets tératogènes *via* la mesure de critères de mortalité. Une lignée de transgénique cyp19a1b :GFP a été utilisée pour étudier les effets potentiels sur la signalisation oestrogénique dans le cerveau au cours du développement (test EASZY, OCDE 250). Ces données ont été complétées par la mesure de l'activité enzymatique (EROD) du P450 1A.

La deuxième partie du projet a consisté en la vérification de l'occurrence des CAP-O dans les échantillons environnementaux ainsi que leur toxicité associée au moyen de la même batterie d'essais *in vitro*.

Enfin, une analyse de la littérature a été menée et a été complétée par l'utilisation de prédiction *in silico* au moyen de plusieurs techniques (QSAR, ancrage moléculaire, Kolšek *et al.*, 2014).

Résultats et discussion

L'analyse de la littérature confirme l'existence de plusieurs études, pour certaines de qualité limitée, qui ont donné lieu à une évaluation des effets sur la santé humaine par des organismes reconnus pour le dibenzofurane (US EPA, 1990) et l'antraquinone (IARC, 2013 ; ECHA, 2018, US EPA, 2011). L'antraquinone est classée comme présentant un potentiel cancérigène possible sur la base d'effets observés chez l'animal. Pour les 9 autres CAP-O un nombre restreint de données est disponible. Les HAP induisent leur propre métabolisme via les cytochromes P450 monooxygénase 1A1 (CYP1A1) et en activant le récepteur des hydrocarbures aryliques (AhR). Comme pour les HAP, les substances ayant les poids moléculaires les plus faibles et le nombre de cycles le bas (3 à 4 cycles et en dessous) semblent présenter une toxicité différente de celles présentant 4 cycles et plus qui passerait par le récepteur constitutif des androstanes (CAR) (Goedtko *et al.*, 2021).

Nos données expérimentales montrent qu'un peu plus de la moitié des CAP-O (6/11) se sont révélés des inducteurs du récepteur AhR et des inhibiteurs de cytochromes. Ces résultats suggèrent que les CAP-O auraient un mécanisme d'action similaire aux HAP et sont en cohérence avec les données de la littérature (Misaki *et al.*, 2007, Wincent *et al.*, 2016).

Concernant les effets génotoxiques, les résultats expérimentaux obtenus n'ont montré aucun potentiel génotoxique des 11 CAP-O testés dans les conditions de test réalisées. L'analyse des données de la littérature comprenant l'analyse des résultats obtenus par plusieurs tests indiquent que seuls trois des composés ne présentent aucun effet mutagène ou génotoxique. Pour les autres, les résultats sont souvent insuffisants pour conclure quant à un potentiel génotoxique (Clergé *et al.*, 2023, Durant *et al.*, 1996, Mc Carrick *et al.*, 2019, Moller *et al.*, 1985, Sakai *et al.*, 1985).

Concernant le potentiel perturbateur endocrinien, nos résultats expérimentaux révèlent des effets anti-androgéniques pour 7/11 composés (FLUone, PERlone, MetANT, NAPone, BaFLUone, BANTone et la BaANTone) et d'effets oestrogéniques pour 3/11 composés (NAPone, BaFLUone et BaANTone) lors d'essais réalisés *in vitro* et des effets anti oestrogéniques ont été mesurés pour la NAPone, la BaFLUone et la BaANTone chez l'embryon de poisson zèbre qui sont probablement liés à une interaction croisée négative entre la voie AhR et la voie oestrogéniques. De plus, il a été observé la survenue d'œdèmes péricardiques avec deux des trois composés (BaFLUone et BaANTone), suggérant un effet tératogène chez le poisson zèbre. Ces résultats sur la fonction endocrinienne sont soutenus par les prédictions réalisées avec le logiciel « endocrine disruptome »

qui suggèrent une probabilité de liaison forte sur les récepteurs stéroïdiens (androgènes et oestrogènes) conduisant à des activités androgéniques, anti-androgéniques, oestrogéniques ou anti-oestrogéniques pour les mêmes composés que ceux ayant présentés des résultats expérimentaux positifs. Ainsi, même si les résultats demandent à être confirmés sur des modèles plus proche de la biologie humaine, il semble qu'un effet endocrine soit mis en évidence.

La batterie de tests mise en œuvre est basée sur une approche préliminaire pour l'évaluation de la toxicité des CAP-O. Les résultats expérimentaux obtenus confirment les hypothèses d'effets relativement similaires des CAP-O aux HAP parents. Ces hypothèses seront vérifiées dans la campagne de prélèvement sur site qui est en cours.

Conclusions et perspectives

Les travaux expérimentaux sur 11 CAP-O pris individuellement apportent de nouvelles données relatives à leur toxicité. Comme les HAP et en fonction de leur structure, ces substances présentent un mécanisme d'action passant par la voie AhR et des indices d'effets sur le développement et un potentiel perturbateur endocrinien. La réponse au test de génotoxicité s'est révélée négative. Les prédictions menées *in silico* présentent des résultats cohérents notamment en ce qui concerne le potentiel perturbateur endocrinien de ces substances (activités (anti)-oestrogénique ou (anti)-androgénique). L'ensemble de ces résultats sont en faveur d'un mécanisme d'action des CAP-O similaire à celui des HAP pour des formes chimiques équivalentes.

La phase de prélèvements sur des échantillons environnementaux en aval de sites contaminés par les HAP étant en cours, l'exploitation des prélèvements permettra de compléter les résultats obtenus sur les substances seules. Elle permettra notamment d'identifier le potentiel toxique de l'ensemble de l'échantillon intégrant ainsi le mélange des HAP et CAP-O présents.

Ainsi, ces composés persistants et mobiles présenteraient également une toxicité, notamment sur le développement et la perturbation endocrinienne, qui sera à confirmer par des tests spécifiques plus représentatifs de la biologie humaine comprenant des études chez le rongeur. Selon les résultats de la campagne de prélèvements et le principe de précaution, des mesures de prévention pourraient être proposées. Ainsi, dans une démarche de prévention, il pourrait s'avérer utile de rechercher les CAP-O les plus critiques dans les eaux souterraines de sites contaminés par des HAP.

Références

Clergé, A., Le Goff, J., Brotin, E., Abeillard, E., Vaudorne, I., Denoyelle, C. et al. (2023) In vitro genotoxicity potential investigation of 7 oxy-PAHs. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 64(3), 176–186. Available from: <https://doi.org/10.1002/em.22531>

ECHA (2018) - Anthraquinone - Summary of Classification and Labelling. Harmonised classification - Annex VI of Regulation (EC) No 1272/2008 (CLP Regulation) - ATP 10. European Chemicals Agency.

Goedtke L, Sprenger H, Hofmann U, Schmidt FF, Hammer HS, Zanger UM, Poetz O, Seidel A, Braeuning A, Hessel-Pras S. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Activate the Aryl Hydrocarbon Receptor and the Constitutive Androstane Receptor to Regulate Xenobiotic Metabolism in Human Liver Cells. *International Journal of Molecular Sciences*. 2021; 22(1):372. <https://doi.org/10.3390/ijms22010372>

IARC (2013) - Volume 101 - Some Chemicals Present in Industrial and Consumer Products, Food and Drinking-water - Anthraquinone. International Agency for Research on Cancer.

Kolšek, K., Mavri, J., Sollner Dolenc, M., Gobec, S., & Turk, S. (2014). Endocrine disruptome—an open source prediction tool for assessing endocrine disruption potential through nuclear receptor binding. *Journal of chemical information and modeling*, 54(4), 1254–1267. <https://doi.org/10.1021/ci400649p>

Kopp, B., Khoury, L., & Audebert, M. (2019). Validation of the γ H2AX biomarker for genotoxicity assessment: a review. *Archives of toxicology*, 93(8), 2103–2114. <https://doi.org/10.1007/s00204-019-02511-9>

Misaki, K., Matsui, S., & Matsuda, T. (2007). Metabolic enzyme induction by HepG2 cells exposed to oxygenated and nonoxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chemical research in toxicology*, 20(2), 277–283. <https://doi.org/10.1021/tx060197u>

US EPA (2011) - Provisional Peer-Reviewed Toxicity Values for 9,10-Anthraquinone (CASRN 84-65-1). United States Environmental Protection Agency. 55.EPA/690/R-11/007F

US EPA (1990) Chemical Assessment Summary for Dibenzofuran. Cincinnati.

Wincent E, Le Bihanic F, Dreij K. (2016) Induction and inhibition of human cytochrome P4501 by oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons. *Toxicol Res (Camb)*. 5(3):788-799. doi:10.1039/c6tx00004e

Remerciements

Le projet CAP-ORAL a bénéficié d'un financement de l'ADEME (APR Impact). Il est également soutenu par le Ministère de la Transition Ecologique et de la Cohésion des Territoires.

Mobilité et toxicité des CAP de sols historiquement contaminés

Rôle de la disponibilité des composés aromatiques polycycliques dans les réponses écotoxiques

Coralie BIACHE^{1*}, Imane AABBAR¹, Carole COSSU-LEGUILLE², Céline SIMON², Clément BOJIC²
Catherine LORGEUX³, Jean-François MASFARAUD² and Pierre FAURE¹

¹Université de Lorraine, CNRS, LIEC, F-54000 Nancy, France

²Université de Lorraine, CNRS, LIEC, F-57000 Metz, France

³Université de Lorraine, CNRS, GeoRessources, F-54000 Nancy, France

* contact : C. Biache (coralie.biache@univ-lorraine.fr)

Résumé

La disponibilité de la contamination est un paramètre majeur à prendre en compte dans le suivi de sites pollués car il contrôle la réactivité et la mobilité des contaminants, ainsi que leurs impacts éventuels sur le vivant. C'est particulièrement le cas dans un contexte de pollutions historiques car le « vieillissement » (« aging ») de la pollution tend à diminuer leurs disponibilités. Cependant ce paramètre est rarement pris en compte dans le diagnostic et le suivi de tels sites. Cette étude vise à identifier l'impact de la disponibilité des composés aromatiques polycycliques (CAP) de sols historiquement contaminés sur la toxicité et le transfert en phase aqueuse de ces molécules par le biais d'un traitement thermique modéré qui permet d'augmenter la disponibilité des CAP d'un sol dont la pollution est ancienne (stabilisée). Ces travaux ont mis en évidence qu'une disponibilité accrue induisait une augmentation du transfert des CAP dans la phase aqueuse ainsi qu'une hausse de la toxicité des sols et des lixiviats vis-à-vis des organismes terrestres et aquatiques. Ces résultats soulignent ainsi l'importance de la prise en compte de la disponibilité dans l'évaluation des risques et soulèvent la question de l'évolution de ce paramètre en contexte de changement climatique et notamment de l'augmentation des températures moyennes.

Introduction

La réhabilitation des sites contaminés aux HAP constitue un enjeu environnemental, sanitaire, économique et sociétal de taille. Ces sites, bien souvent anciens ont hébergé des activités industrielles autrefois liées à l'exploitation et à la transformation du charbon telles que la cokéfaction et la gazéification qui ont cessé, pour la plupart, depuis plusieurs décennies. Le goudron de houille, sous-produits de ces activités et principale substance polluante présente dans ces sols de friches, est surtout constitué de composés aromatiques polycycliques (CAP), famille de molécules incluant notamment les HAP et les CAP polaires (CAP-O/N/S-PAC). Si, du fait de la réglementation, le devenir des HAP dans ce contexte a été largement étudié, les travaux portant sur les CAP polaires sont beaucoup moins fréquents. Toutefois, ces derniers révèlent une plus grande mobilité en phase aqueuse que les HAP ainsi qu'un fort potentiel toxique vis-à-vis d'un grand nombre d'organismes

terrestres et aquatiques [1], ce qui souligne la nécessité d'intégrer ces molécules dans les diagnostics et le monitoring de ces sites.

Dans le cas de contaminations historiques, un paramètre majeur à prendre en considération est la disponibilité de la contamination. En effet, celle-ci diminue au cours du temps du fait des processus impliqués au cours de l'atténuation naturelle. Ainsi, malgré une concentration totale en polluant qui reste élevée, le vieillissement (« aging ») de la pollution peut se traduire par une diminution de la mobilisation des polluants et un impact moindre sur les organismes [2].

L'objectif de cette étude est de mieux comprendre le rôle de la disponibilité des CAP d'un sol historiquement contaminé (i) sur la réponse toxique d'organismes terrestres (ii) sur le transfert des CAP en phase aqueuse et (iii) la toxicité associée vis-à-vis d'organismes aquatiques. Ainsi, deux sols historiquement contaminés ayant subis un « vieillissement » naturel (disponibilité en CAP limitée), ont été étudiés. Ces sols ont été modifiés expérimentalement pour (i) augmenter la disponibilité de la contamination (traitement thermique modéré) ou (ii) éliminer la pollution (extraction au solvant). Les modalités « brutes » (sol non modifié) et « chauffées » permettent de comparer différents niveaux de disponibilité tandis que les sols extraits constituent des références sans contaminant. Les paramètres physico-chimiques, les niveaux de contamination et la disponibilité ont été déterminés pour ces trois modalités de sol. En parallèle, des tests d'écotoxicité standardisés (plantes et vers de terre) ont été réalisés sur les sols bruts, chauffés et extraits. De plus, les lixiviats de ces sols ont été caractérisés et leur toxicité vis-à-vis d'organismes aquatiques a été déterminée par le biais de tests normalisés.

Matériel et méthodes

Les sols ont été échantillonnés sur les sites des anciennes cokeries de Homécourt (HOM) et de Thionville (THI), situés dans le nord-est de la France, puis séchés à l'air, tamisés à 5 mm, homogénéisés et quartés.

Les sols bruts correspondent aux sols directement utilisés sans traitement. Les sols chauffés sont les sols dont la disponibilité des CAP a été augmentée par un traitement thermique des sols à 100°C sous argon pendant une semaine [3,4]. Les sols de référence (nommés sols extraits), sans contaminations aux HAP, ont été obtenus par extraction au solvant (dichlorométhane) automatisée (ASE).

Les différentes modalités de sol ont été caractérisées en termes de minéralogie (DRX), texture, teneurs en éléments majeurs et traces (ICP-MS), concentrations en CAP (16 HAP réglementés, 23 CAP polaires - extraction ASE et GC-MS). La disponibilité des HAP a été déterminée par thermodésorption couplée à de l'analyse moléculaire selon Biache et al. 2021 [5].

L'écotoxicité des différents sols a été évaluée au moyen d'essais normalisés d'écotoxicité aiguë, impliquant des invertébrés (*E. fetida* - ISO 11268-1 [6]) et des plantes (*A. sativa* et *B. rapa* - ISO 11269-2 [7]).

En parallèle, les différents sols ont été lixiviés selon la procédure normalisée ISO 18772 [8] (S/L 1/10, 24h à l'obscurité) et les lixiviats caractérisés (paramètres physico-chimiques, teneurs en CAP, éléments majeurs et traces). Différents organismes aquatiques (*Raphidocelis subcapitata*, *Daphnia magna*, *Brachionus calyciflorus*) ont été exposés aux lixiviats selon des tests normalisés afin d'évaluer la toxicité aiguë (ISO 6341 [9]) et chronique (ISO 8692 [10] et ISO 20666 [11]). Au préalable de ces essais, des tests de sorption des CAP sur différents type de contenants (en polystyrène : matériau classiquement utilisé et en verre : matériau relativement inerte vis-à-vis des CAP) réalisés avec du lixiviat de HOM et ont révélé la forte capacité de sorption du polystyrène vis-à-vis des HAP conduisant à une surestimation des concentrations d'exposition. Ainsi, seuls des contenants en verre ont été utilisés lors de tests d'écotoxicité.

Résultats et discussion

Impact des traitements sur la chimie et l'écotoxicité des sols

Les deux sols bruts présentent une distribution en CAP similaire, dominées par des HAP de 3 et 4 cycles aromatiques et une forte concentration totale en CAP (3162 µg/g et 1528 µg/g respectivement dans les sols bruts HOM et THI). Malgré ces niveaux de contamination élevés, les deux sols bruts présentent une toxicité modérée (plante) ou nulle (vers de terre). Au contraire, les sols chauffés présentent une toxicité marquée vis-à-vis des différents organismes terrestres exposés. Les analyses chimiques n'ont révélé aucune modification de la distribution et de la teneur en CAP ou des autres paramètres suivis mais ont toutefois montré une augmentation de la fraction disponible de la contamination. Comme attendu, les sols extraits ont généré des réponses écotoxiques moindres que les sols bruts. Ces éléments suggèrent que (i) la toxicité observée pour les sols bruts et sols chauffés sont exclusivement attribuables à la fraction organique extractible qui contient les CAP. La disponibilité de ces derniers contrôle fortement la réponse toxique des organismes, qui est d'autant plus marquée quand la disponibilité est élevée (cas des sols chauffés).

Impact des traitements sur la chimie et l'écotoxicité des lixiviats

En parallèle, les essais de lixiviation réalisés sur les sols bruts ont conduit à un transfert modéré des CAP en phase aqueuse (c.a. 0,1 ‰), principalement des HAP de faibles poids moléculaires et CAP-polaires, ces derniers représentant 59% et 56% des molécules quantifiées respectivement dans les lixiviats des sols bruts HOM et THI.

Suite au traitement thermique modéré, la mobilisation des CAP dans la phase aqueuse a augmenté d'un facteur 4 (THI) et 5 (HOM) par rapport aux sols bruts avec des concentrations dans le lixiviat passant de 44 à 187 µg/L pour HOM et de 14 à 43 µg/L pour THI. Ces résultats sont donc cohérents avec la hausse de la disponibilité notée dans les sols suite au traitement thermique. Les lixiviats issus des modalités extraites au solvant présentent des teneurs en CAP très faibles (somme des CAP quantifiés c.a. 1 µg/L), en adéquation avec les concentrations faibles mesurées dans les sols. Les réponses écotoxiques sont contrastées en fonction des organismes et varient selon le sol (HOM ou THI).

Lixiviats issus des sols THI : Le lixiviat issu du sol brut THI, a induit une très forte toxicité vis-à-vis des algues avec 100% d'inhibition de croissance. Une diminution de la toxicité du lixiviat a été observée suite à la procédure d'extraction et, étonnamment, suite à la procédure de chauffage.

Une inhibition modérée de la reproduction des rotifères a été observée suite à l'exposition au lixiviat du sol brut THI (inhibition de la reproduction de 32 %). Les procédures d'extraction et de chauffage n'ont entraîné aucun changement significatif dans les niveaux de toxicité par rapport au sol brut THI. L'exposition des daphnies aux lixiviats THI n'a induit aucun effet toxique, quel que soit le sol testé (brut, extrait et chauffé).

Ces résultats suggèrent que dans le cas des sols THI, les effets toxiques observés ne sont pas attribuables à la contamination en CAP. En revanche, ces effets toxiques pourraient être liés à une teneur élevée en anions dans les lixiviats, notamment en sulfate ($[SO_4^{2-}]$: 890 - 1340 µg/L). Il est important de noter qu'une tolérance élevée à la salinité est rapportée pour *Daphnia magna* [12] ce qui est cohérent avec les résultats obtenus.

Lixiviats issus des sols HOM : Les réponses des organismes exposés au lixiviat du sol brut HOM varient avec une forte inhibition de croissance des algues (65%), une inhibition de la reproduction des rotifères modérées (8%) et aucune inhibition de la mobilité des daphnies (Fig. 1). Pour lixiviat du sol extrait, les réponses toxiques sont plus faibles (algues) ou similaires (rotifères et daphnies) au lixiviat issu du sol brut (Fig.1) ce qui indique globalement une faible, voire aucune toxicité héritée du sol HOM hors CAP. Au contraire, le traitement thermique a induit une augmentation significative des réponses toxiques, quel que soit l'organisme étudié. En effet, l'inhibition de la croissance des algues atteint 100 % avec le lixiviat provenant de la modalité chauffée du sol HOM (Fig. 1A). Les concentrations de CAP étant plus de quatre fois supérieures dans le lixiviat du sol chauffé par rapport au lixiviat issu du sol brut, ces observations tendent à mettre en cause les CAP. La

reproduction des rotifères a également été significativement inhibée après une exposition au lixiviat du sol HOM chauffé (Fig. 1B), ce qui révèle un effet inhibiteur induit par les CAP. Même les daphnies, qui s'avèrent peu sensibles aux différents lixiviats testés, ont vu leur mobilité inhibée de 15 % et 50 % respectivement, après 24h et 48h d'exposition au lixiviat issu de la modalité chauffée de HOM (Fig. 1C).

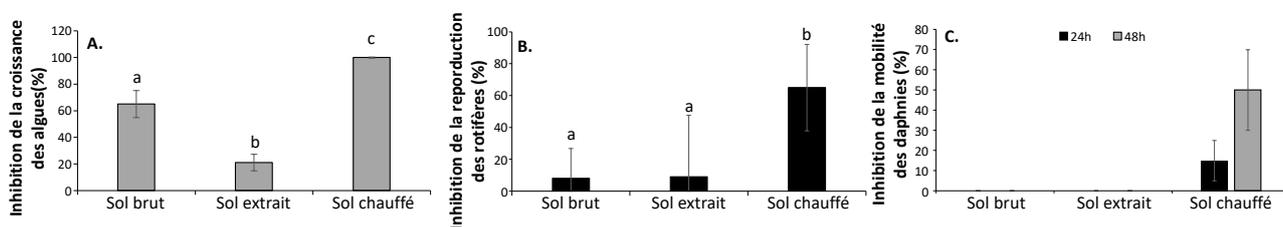


Figure 1 : Inhibition de la croissance des algues (72 h) (A), de la reproduction des rotifères à 48 h (B) et de la mobilité des daphnies pendant à 24 h et 48 h (C) après exposition aux lixiviats du sol HOM. Les données sont données en pourcentage par rapport au contrôle négatif respectif. Les barres d'erreur représentent l'écart type (algues : n=3, rotifères : n=8 et daphnies n=4). Pour les algues et les rotifères, des lettres différentes indiquent des différences significatives ($p < 0,05$) après ANOVA à un facteur et test post-hoc Fisher LSD.

Conclusions et perspectives

Ces travaux montrent que le traitement par chauffage modéré permet d'augmenter la (bio)disponibilité des CAP, sans modifier les autres propriétés physico-chimiques du sol, permettant d'imputer directement les effets toxiques observés à l'augmentation de la disponibilité. Les résultats des tests d'écotoxicité réalisés sur des organismes terrestres ont démontré que les sols historiquement contaminés dont la disponibilité en CAP a été augmentée présentent les réponses écotoxiques les plus élevées. De plus, les lixiviats issus des modalités de sols chauffés sont 4 à 5 fois plus concentrées en CAP que les lixiviats issus des modalités brutes. Le traitement thermique a également été responsable d'une augmentation significative de la réponse écotoxique des organismes aquatiques mais uniquement pour un des échantillons étudiés (HOM). La comparaison avec le lixiviat du sol exempt de CAP (extrait au solvant) a permis d'attribuer les effets toxiques observés à la présence de CAP dans le lixiviat. Pour les autres échantillons (THI), la toxicité observée est très probablement due à l'effet d'une teneur élevée en sel, car aucune différence significative dans les réponses écotoxiques entre les modalités brutes, extraites et chauffées n'a été notée dans ce cas.

Ces résultats soulignent l'importance de prendre en compte le paramètre de disponibilité dans l'évaluation des risques. De plus, et comme déjà souligné par des études antérieures [1], les CAP polaires étant préférentiellement transférés dans le milieu aqueux, ils devraient être suivis au même titre que les HAP dans l'évaluation des risques. Leur teneur dans les lixiviats (12 molécules) était supérieure à celle des HAP (17 molécules) et au regard des études antérieures, il est très probable qu'ils aient participé pour une grande part à l'écotoxicité observée.

Enfin, les résultats soulignent que la présence des sels solubles peut rendre difficile les interprétations quant à l'attribution de l'effet toxique à la présence d'un ou plusieurs contaminants connus.

Cette étude a clairement mis en évidence l'impact toxique d'une contamination complexe par les CAP, à la fois sur le milieu terrestre et aquatique. Cependant, la manière dont les différentes familles de molécules agissent au travers d'éventuelles interactions toxiques et écotoxiques (par exemple additivité, antagonisme, synergie...) reste inconnue. D'autres études visant à identifier les effets et les mécanismes d'action de fractions spécifiques de la contamination par les CAP sont actuellement en cours.

Références

- [1] S. Lundstedt, P.A. White, C.L. Lemieux, K.D. Lynes, I.B. Lambert, L. Öberg, P. Haglund, M. Tyskling. *Ambio* 36 (2007) 475–485.
- [2] M. Alexander. *Environmental Science and Technology* 29 (1995) 2713–2717.
- [3] C. Biache, C. Lorgeoux, S. Andriatsihoarana, S. Colombano, P. Faure. *Journal of Hazardous Materials* 286 (2015) 55–63.
- [4] M. Usman, A. Chaudhary, C. Biache, P. Faure, K. Hanna. *Environ Sci Pollut Res* 23 (2016) 1371–1380.
- [5] C. Biache, C. Lorgeoux, S. Colombano, A. Saada, P. Faure. *Talanta* 228 (2021) 122235.
- [6] AFNOR, ISO 11268-1 - Qualité du sol - Effets des polluants vis-à-vis des vers de terre — Partie 1 : Détermination de la toxicité aiguë vis-à-vis de *Eisenia fetida*/*Eisenia andrei* (2015).
- [7] AFNOR, ISO 11269-2 - Qualité du sol - Détermination des effets des polluants sur la flore du sol - Partie 2 : Effets des sols contaminés sur l'émergence et la croissance des végétaux supérieurs (2013).
- [8] AFNOR, NF ISO 18772 - Qualité du sol - Lignes directrices relatives aux modes opératoires de lixiviation en vue d'essais chimiques et écotoxicologiques ultérieurs des sols et matériaux du sol, (2014).
- [9] AFNOR, ISO 6341 - Qualité de l'eau - Détermination de l'inhibition de la mobilité de *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea)- Essai de toxicité aiguë (2012).
- [10] AFNOR, ISO 8692 - Qualité de l'eau - Essai d'inhibition de la croissance des algues d'eau douce avec des algues vertes unicellulaires (2012).
- [11] AFNOR, NF ISO 20666 - Qualité de l'eau – Détermination de la toxicité chronique vis-à-vis de *Brachionus calyciflorus* en 48h, (2009).
- [12] G.S. Schuytema, A.V. Nebeker, T.W. Stutzman. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 33 (1997) 194–198.

Remerciements

Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet ImOTEP soutenu par l'ANSES et financé par l'ADEME et la Région Grand Est. Ces travaux sont inclus dans le programme scientifique du Consortium de recherche GISFI dédié à la connaissance et au développement des technologies de requalification des territoires dégradés (<http://www.gisfi.univ-lorraine.fr>). Les auteurs remercient le GISFI pour l'accès au site expérimental (Homécourt) et le soutien technique. Ce travail a été réalisé en partie avec les ressources (i) du Pôle de compétences en chimie analytique environnementale, ANATELo, laboratoire LIEC, UMR 7360 CNRS – Université de Lorraine grâce à l'assistance technique de Maximilien Beuret, Géraldine Kitzinger et Hervé Marmier et (ii) du Pôle de compétences en biologie environnementale ANATELo, laboratoire LIEC, UMR 7360 CNRS – Université de Lorraine. Une partie de cette étude a été réalisée grâce à la Plateforme Phytotronique Expérimentale de Lorraine PEPLor, Université de Lorraine, France. Les auteurs remercient Caroline Hussard de la plateforme de géochimie organique ANATELo pour l'aide technique apportée (GeoRessources-ANATELO- Université de Lorraine - CNRS–<http://georessources.univ-lorraine.fr/fr/content/geochimie-organique>). Enfin, les auteurs remercient également Alexandre Ockler d'ArcelorMittal pour avoir fourni les échantillons de sol.

Atelier 3C

Outils d'évaluation de l'exposition et des impacts sur le vivant

Jardinage sur SSP : impacts sur la santé 148

▶ L'exemple du jardinage potager pour une approche systémique des impacts sur la santé

Prédiction de la biodisponibilité des PCB-NDL dans les sols 151

vers la validation d'un test *in vitro* de bioaccessibilité, étude du rTi-PBET

Bioaccessibilité des métaux/métalloïdes dans les sols 157

Un indicateur pertinent en santé-environnement

Better diagnose contamination in industrial territories: new approach using available fractions of potentially toxic elements 163

Étude de la phytodisponibilité, de la disponibilité environnementale et de la bioaccessibilité des éléments potentiellement toxiques sur le territoire minier et industriel de St-Etienne (Loire)

Analyse multi-échelle de l'impact du lithium sur les microorganismes 169

Jardinage sur SSP : impacts sur la santé

L'exemple du jardinage potager pour une approche systémique des impacts sur la santé

Eugénie ALBERT, Univ Rennes, EHESP, Inserm, Irset (Institut de recherche en santé, environnement et travail) - UMR_S 1085, F-35000 Rennes, France, French Agency for ecological transition F-49004, Angers, France

Anne ROUE-LE GALL, Univ Rennes, EHESP, CNRS, ARENES-UMR 6051, 35000 Rennes, France
Philippe GLORENNEC Univ Rennes, EHESP, Inserm, Irset (Institut de recherche en santé, environnement et travail) - UMR_S 1085, F-35000 Rennes, France

Résumé

Les méthodes de référence pour l'évaluation des effets des sites et sols pollués (SSP) sur la santé sont fondées sur le risque, particulièrement le risque chimique. Pourtant, une revue de littérature a permis de synthétiser les risques mais aussi les bénéfices sanitaires du jardinage potager. Une enquête dans les jardins collectifs rennais a complété cette revue des effets de l'ensemble des expositions liées au jardinage potager (exposome potager), notamment sur les aspects économiques. Ces résultats permettent de construire un modèle mixte (qualitatif et quantitatif) des effets du jardinage potager sur la santé ; ce modèle a été testé sur un cas fictif avec des pollutions et usages plausibles. Ce cas qui sera présenté lors des journées sites et sols pollués constitue une preuve de concept d'une évaluation intégrée des risques et bénéfices sanitaires du jardinage sur un sol pollué.

Introduction

L'outil principal pour la prise en compte des effets sur la santé des sites et sols pollués (SSP) est aujourd'hui l'évaluation des risques sanitaires (ERS). Découlant d'une logique historique de sécurité sanitaire (1), l'ERS se concentre sur les risques encourus, sans prendre en compte les éventuels bénéfices rendus par une activité ou leur perte éventuelle en cas d'interdiction de cet usage sur un SSP. Afin de mener des évaluations plus complètes et donc de soutenir des prises de décision intégrant la globalité des aspects sanitaires, nous avons élaboré un modèle conceptuel des liens entre jardinage et santé (cf. Figure 1) (2). Ainsi, selon une approche de santé environnementale, les bénéfices et risques inclus dans le modèle couvrent tous les déterminants de santé participant à l'exposome du jardinier.

L'objectif de ce travail est maintenant de tester ce modèle sur un cas vraisemblable de jardinage en contexte de contamination pour montrer la faisabilité (preuve de concept) de l'évaluation intégrée des impacts sur la santé du jardinage potager, applicable dans les contextes SSP.

Matériel et méthodes

Le modèle conceptuel sera testé pour plusieurs scénarios vraisemblables, à dire d'expert, de contaminations du sol en métaux lourds et HAP. Le modèle prend en compte les conditions de jardinage et mécanismes qui sous-tendent les impacts sur la santé : pour chacun des scénarios de contamination, nous testerons la modification des impacts sur la santé en fonction des caractéristiques socio-démographiques de la population et du contexte de jardinage (taille et type de jardin, motivations à jardiner,...). Une analyse de sensibilité sera conduite pour vérifier l'influence des différentes caractéristiques et des différents contextes. Les impacts pris en compte couvrant des données quantitatives et qualitatives, une approche mixte intégrant ces deux types de données sera employée.

Résultats et discussion

Les résultats attendus sont des profils semi-quantitatifs intégrés d'impacts sur la santé, selon les scénarios de contamination des sols, pour un contexte de jardinage donné. Ces résultats pourront ainsi enrichir le modèle proposé, discutés par rapport aux résultats d'une ERS seule et utilisés comme point de comparaison pour des modélisations sur d'autres sites.

Conclusions et perspectives

Ce travail permet de tester l'intérêt, la faisabilité et les limites d'une approche plus globale des effets sur la santé d'un usage sur un site pollué, en prenant l'exemple du jardinage potager. Les perspectives sont l'enrichissement du modèle au fur et à mesure que les connaissances sur les différents liens entre jardinage et santé s'étoffent, l'utilisation dans l'évaluation *a priori* de différents scénarios de décontamination et l'intégration des impacts sur l'environnement au même titre que les impacts sur la santé. Par ailleurs, cette démarche de modélisation pourrait être appliquée à d'autres usages présents sur SSP.

Références

1. Ministère de la Prévention. Ministère de la Santé et de la Prévention. 2023 [cité 24 nov 2023]. Sécurité sanitaire. Disponible sur: <https://sante.gouv.fr/prevention-en-sante/securite-sanitaire/>
2. Albert E, Roué-Le Gall A, Glorennec P. Leisure gardening and health: an overview of reviews in developed countries to inform integrated environmental health impact assessments. *Environmental Advances*. juill 2024;16:100538.
3. Briggs DJ. A framework for integrated environmental health impact assessment of systemic risks. *Environmental Health*. 27 nov 2008;7(1):61.

Remerciements

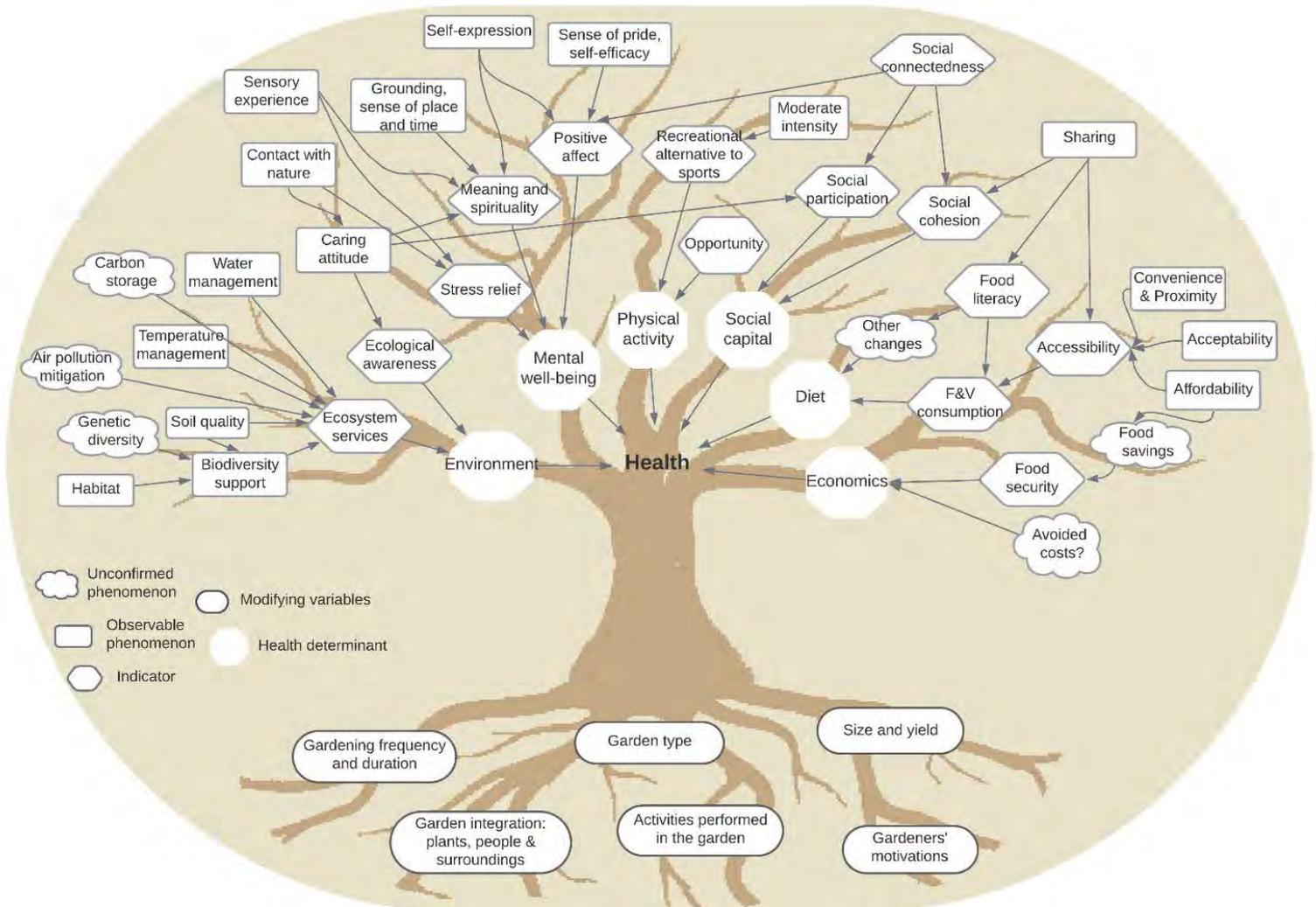
Pr Camille DUMAT, Pr Christophe SCHWARTZ, M. Franck MAROT.

Ville de Rennes, Association des jardins familiaux de la ville de Rennes.

Avec le soutien de l'Ademe et de la région Bretagne.

Titre en anglais : Gardening on contaminated land: towards an integrated, environmental health impact assessment

Figure 1: Schéma conceptuel des interconnexions entre effets du jardinage et impacts sur la santé via 6 déterminants de santé. D'après Albert et al. 2024. (2)



Prédiction de la biodisponibilité des PCB-NDL dans les sols :

Titre synthétique :

Prédiction *in vitro* de biodisponibilité des PCB-NDL dans les sols par le test rTi-PBET

vers la validation d'un test *in vitro* de bioaccessibilité, étude du rTi-PBET

Ronagul Turganova^{1,2}, Claire Soligot-Hognon¹, Pamela Hartmeyer¹, Stefan Jurjanz¹, Matthieu Delannoy¹

¹ Université de Lorraine, INRAE, Laboratoire Animal et Agroécosystèmes, Nancy F-54000, France

² Al-Farabi Kazakh National University, Faculty of Biology and Biotechnology, Almaty 050040, Kazakhstan

Résumé

L'évaluation de la biodisponibilité relative (RBA) des PCB est essentielle pour gérer les risques sanitaires et la contamination des sols. En particulier, la RBA permet d'affiner l'estimation de l'exposition humaine aux contaminants présents dans les sols pollués, ce qui est crucial pour une évaluation des risques sanitaires (ERS) précise. Toutefois aucun test n'est pour le moment validé pour prédire cette RBA, nécessitant des expérimentations animales coûteuse et posant des questions éthiques pour ces polluants, contrairement aux éléments potentiellement toxiques (ETP). Cette étude compare la RBA de quatre congénères NDL-PCB (101, 138, 153 et 180) en utilisant la méthode *in vitro* rTi-PBET et une réutilisation de données d'essais *in vivo* sur porcelets. Neuf échantillons de sol français et un échantillon de référence BCR481 ont été analysés. Les résultats montrent une similitude entre les mesures *in vivo* et *in vitro* pour les PCB 101, 138 et 153, sans différences significatives ($p > 0,2$). Cependant, pour le PCB 180, une différence significative ($p = 0,003$) indique que le test *in vitro* pourrait être moins précis. Ces premiers résultats sur un nombre limité d'échantillons suggèrent que la méthode rTi-PBET est fiable pour les PCB 101, 138 et 153, mais nécessite des améliorations pour le PCB 180. Les pistes d'amélioration de ces tests sont les modalités d'activation de la résine Tenax ainsi qu'une gamme plus large de sols, notamment en teneur en matière organique. En intégrant ces résultats, la méthode rTi-PBET peut améliorer la précision des ERS en tenant compte de la bioaccessibilité des contaminants, contribuant ainsi à une gestion plus efficace des sites et sols pollués.

Introduction

Les polychlorobiphényles (PCB) sont des polluants organiques persistants, interdits par la Convention de Stockholm en 2001 en raison de leur toxicité. Ils contaminent les sols et diverses matrices du fait de leur stabilité environnementale et leur hydrophobicité. La majorité des PCB dans les sols est bioaccumulée et persiste longtemps, posant des risques sanitaires majeurs, notamment par l'exposition alimentaire. Ces risques incluent des cancers et des effets sur les systèmes reproducteurs, immunitaire et endocrinien. Les enfants sont particulièrement vulnérables.

L'évaluation des risques sanitaires (ERS) pour l'ingestion de sols contaminés suppose souvent une biodisponibilité de 100 %, ce qui est irréaliste. Les méthodes *in vivo*, bien que contraignantes et soulevant des considérations éthiques majeures, sont utilisées pour évaluer la biodisponibilité relative (RBA). Les essais *in vitro*, comme le TI-PBET, offrent une alternative économique et contrôlée, simulant les conditions gastro-intestinales humaines. Ces essais ont montré des corrélations prometteuses avec les données *in vivo* pour certains contaminants organiques (Li et al., 2015). Toutefois une sous-estimation des niveaux de biodisponibilité est souvent notée, faisant que ces tests nécessitent toujours des ajustements et développements.

Ainsi, Afin d'améliorer la précision des ERS, il est essentiel de continuer le développement des outils et des méthodes pour mieux caractériser les expositions humaines, notamment en intégrant la notion de biodisponibilité par la bioaccessibilité orale. Si le test normé UBM (ISO, 2019) permet une estimation plus réaliste de l'exposition en ajustant la concentration totale de contaminants à la seule fraction biodisponible. Toutefois, ce test est actuellement limité à trois éléments métalliques (As, Cd et Pb) (Caboche, 2009) limitant son application aux seuls éléments traces métalliques.

Cette étude vise à évaluer la bioaccessibilité des PCB-NDL (101, 138, 153 et 180) dans des sols français en utilisant un test *in vitro* le rTI-PBET et à comparer ces résultats avec des données *in vivo* préalablement obtenus (Delannoy et al., 2015).

Matériel et Méthodes

Échantillonnage de sol et biodisponibilité relative

Les échantillons de sol de cinq zones historiquement contaminées en France (Saint-Cyprien, Korsec, Lyon, Ploufragan, Reverdy) ont été réalisés par le laboratoire L2A de 2012 à 2014. Ces sols contiennent des niveaux élevés de PCB en raison de fuites de transformateurs et de déchets industriels entre 1998 et 2008 (voir BASOL, MEDDE). Pour les détails sur l'échantillonnage et les méthodes et études de biodisponibilité relative, voir Delannoy et al., (2015).

Qualité des produits chimiques

Les PCB marqués au ^{13}C (Cambridge Isotope Laboratories, Inc) ont été utilisés pour la quantification analytique. Les solutions de stock standard ont été préparées dans du toluène (pureté 99%) avec des standards de calibration allant de 0 à 20 ng/mL. Les enzymes et les sels biliaires ont été achetés chez Sigma-Aldrich. Les solvants (acétone, toluène, hexane) de grade Pesticide résidue provenaient de Sigma-Aldrich. L'adsorbant poreux Tenax® a été activé avec de l'acétone et séché à 60°C avant utilisation. 500 mg de Tenax® ont été scellés dans des sachets de thé.

Qualité des blancs

Les blancs ont été préparés sans échantillons de sol, en ajoutant des étalons internes aux solutions digestives. Les niveaux de détection des congénères de PCB dans les échantillons blancs étaient inférieurs à 0,005 µg/g avec une récupération moyenne de 96%.

rTi- PBET

Le test de bioaccessibilité a été réalisé selon le protocole général de PBET de Ruby et al. (1996), avec une version mise à jour utilisant la résine Tenax® dite de Ti-PBET (Chen et al., 2020 ; Li et al., 2017). Les proportions présentes dans ces deux dernières publications ont été utilisées. Ce test simule les processus d'ingestion humaine en deux étapes : gastrique et intestinale. Une solution alimentaire a été préparée en ajustant le pH à 2,5 avec du HCl à 35 % en ajoutant divers composants d'une solution alimentaire (amidon de pomme de terre, tryptone, extrait de levure, caséine, etc.). La solution gastrique comprend du malate de sodium, du citrate trisodique, des acides acétique et lactique, et de la pepsine, avec un pH ajusté à 2,5. Les solutions ont été mélangées pendant 4 heures. Le sol avec les solutions digestives et gastriques a été agité pendant une heure à 37 °C et 180 tours par minute (phase gastrique, pH = 2,5). Le pH a ensuite été ajusté avec de la soude (NaOH, 2 mmol). La solution biliaire avec sels biliaires (0,07 mg) et pancréatine (0,02 mg), pH=7, a été ajoutée avant de passer à la phase intestinale. La Tenax® a ensuite été ajoutée dans la phase intestinale comme phase complexante, composée d'une résine polymère poreuse. Les vials ont ensuite été soumis à une agitation continue pendant 14 heures à 37 °C et 180 rpm. Le lendemain, la Tenax® a été lavée à l'eau ultrapure, séchée à 60 °C pendant plus de 2 heures, puis extraite trois fois avec de l'acétone par sonication pendant 20 minutes à 37 °C. Les surnageants ont été évaporés à 40 °C pendant 40 ± 5 minutes, condensés et dilués avec du toluène pour analyse en GC-MS/MS (Figure 1).

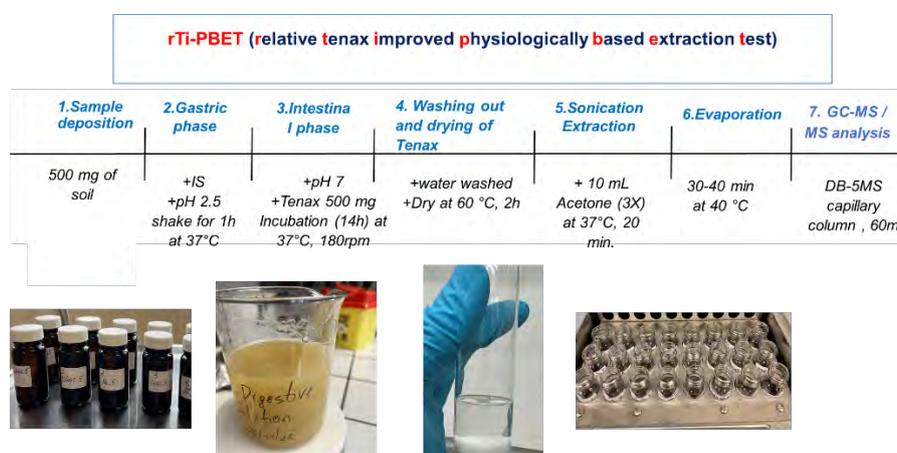


Figure 1 - Les étapes générales du test rTi-PBET

Analyse des PCB

Les congénères de PCB ont été analysés par GC-MS/MS avec une colonne capillaire DB-5MS de 60m. Le programme de température du four de la colonne allait de 110 à 300°C en 35 minutes. Les échantillons ont été injectés en splitless (1 µL). Quatre congénères de NDL-PCB et quatre standards internes (considérés comme 100% bioaccessibles et déposés dans la matrice alimentaire) ont été analysés dans 72 échantillons. Les congénères de PCB ont été identifiés en comparant leur temps de rétention à un mélange de standards de PCB en utilisant les ions fils et parents caractéristiques de fragments de ces molécules. Les fractions bioaccessibles relatives ont été calculés comme le ratio des congénères étudiés et les standards internes.

Résultats et discussion

Le test rTI-PBET, complété par l'ajout de Tenax, a été utilisé pour évaluer la fraction bioaccessible (BA%) de quatre congénères NDL-PCB dans 10 sols. Les résultats détaillés, incluant des intervalles de confiance (IC) à 95 %, sont présentés dans le tableau 1 pour l'ensemble des congénères NDL-PCB. La bioaccessibilité globale des NDL-PCB a dépassé 38 % pour tous les congénères, ce qui est en accord avec les valeurs de biodisponibilité relative (RBA) *in vivo* rapportées comme étant supérieures à 45 % (Delannoy et al., 2015). Cependant, la bioaccessibilité des congénères 101, 138, 153 et 180 varie de manière significative en fonction du type de sol.

Tableau 1 – Valeurs moyennes de la bioaccessibilité (en %) de quatre congénères de NDL-PCB extraits par rTI-PBET dans dix sols (n = 4). Les IC à 95 % ont été dérivés des données de bioaccessibilité.

Localisation des sols	Code	PCB 101	PCB 138	PCB 153	PCB 180
Saint Cyprien	A1	91% [78-104]	107% [86-128]	114% [109-118]	98% [90-105]
	A2	39% [35-43]	51% [44-57]	51% [43-60]	46% [39-52]
Korsec	B1	64% [58-70]	62% [53-71]	60% [51-69]	43% [35-51]
	B2	61% [57-64]	55% [52-58]	53% [49-58]	39% [36-42]
	B3	95% [79-111]	105% [83-128]	110% [87-133]	59% [47-72]
Ploufragan	D	66% [45-87]	57% [26-88]	58% [30-86]	38% [20-56]
Lyon	C	77% [55-99]	73% [50-96]	71% [52-91]	56% [38-75]
	E1	79% [74-85]	90% [86-95]	89% [88-91]	78% [71-85]
Reverdy	E2	92% [87-98]	82% [72-91]	82% [70-95]	68% [63-74]
BCR 481	R	82% [75-89]	75% [62-88]	71% [54-87]	48% [45-50]

Parmi les dix sols étudiés, une bioaccessibilité élevée (>70 %) pour les congénères 101, 138 et 153 a été observée dans six sites : A1, B3, C, E1, E2 et R. Des niveaux de bioaccessibilité modérés (50 % à 60 %) ont été observés dans les sites B1, B2 et D. En revanche, la bioaccessibilité du congoloméat PCB 180 était comparativement plus faible dans les sites A2, B1, B2, D et R, avec des valeurs comprises entre 38 % et 48 %. À l'inverse, les sols B3, C, E1 et E2 ont présenté une bioaccessibilité modérée pour le PCB 180, allant de 50 % à 80 %. Dans les sols ayant une faible bioaccessibilité pour l'ensemble des congénères, le sol A2 (Saint Cyprien) a affiché les valeurs les plus faibles, comprises entre 39 % et 50 %. Les congénères PCB 101 et PCB 180 ont montré une bioaccessibilité particulièrement faible par rapport aux PCB 138 et 153 dans ce sol. En revanche, le sol A1, également de Saint Cyprien, a montré une bioaccessibilité élevée (>91 %) pour tous les congénères, y compris le PCB 180, avec le PCB 153 présentant la bioaccessibilité la plus élevée à 114 %. Ces variations de bioaccessibilité peuvent être attribuées aux niveaux de chloration des PCB et à la teneur en matière organique (MO) des sols. Les congénères moins chlorés, tels que le PCB 101, ont montré une bioaccessibilité significativement plus élevée par rapport aux congénères plus chlorés et lipophiles, tels que le PCB 180. Ces résultats sont cohérents avec les études antérieures sur l'influence de la chloration sur la bioaccumulation et la bioaccessibilité (Oliver & Niimi, 1988 ; Delannoy et al., 2015 ; Lambiase et al., 2022).

Concernant le PCB 101, une bioaccessibilité élevée a également été observée dans les sols C, R, E1, B3 et E2 (70 % à 92 %). Des niveaux de bioaccessibilité modérés (environ 60 %) ont été observés dans les sols B1, B2 et D, tandis que le sol A2 a enregistré la bioaccessibilité la plus faible à 39 %. La fiabilité des mesures de bioaccessibilité *in vitro* obtenues avec le test rTI-PBET a été évaluée à l'aide d'un test t apparié, comparant les résultats *in vitro* aux valeurs de RBA *in vivo*. La Figure 2 illustre cette comparaison pour le PCB 101, en utilisant des intervalles de confiance (IC) à 95 % pour chaque approche.

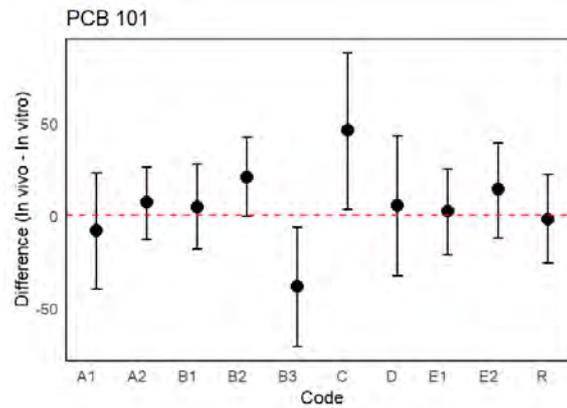


Figure 2 - Différence entre les données *in vivo* et *in vitro* (rTIPBET) par emplacement du sol.

Chaque point sur le graphique représente la différence moyenne entre les mesures *in vivo* et *in vitro*, avec des barres d'erreur indiquant les intervalles de confiance à 95 %. L'axe des abscisses représente les lieux d'échantillonnage, tandis que l'axe des ordonnées exprime les différences en pourcentage entre les ensembles de données. Une ligne rouge en pointillés à $y = 0$ indique l'absence de différence, impliquant un accord complet entre les deux méthodes. Le graphique met en évidence une incertitude considérable, notamment pour le sol de Lyon (codé C), où les mesures *in vivo* étaient significativement plus élevées que les résultats *in vitro*. Dans d'autres lieux, tels que A1, A2, B1, D, E1 et R, les différences étaient moins marquées, avec des intervalles de confiance qui se chevauchent.

La Figure 3 illustre également des comparaisons globales pour les quatre congénères, révélant aucune différence significative de RBA entre les méthodes *in vivo* et *in vitro* pour les PCB 101, 138 et 153, avec des valeurs de p de 0,4, 0,3 et 0,2 respectivement. Ces résultats suggèrent que les méthodes *in vitro* pourraient remplacer de manière fiable les mesures *in vivo* pour ces congénères. Cependant, pour le PCB 180, une différence significative de RBA entre les deux méthodes a été observée ($p = 0,003$), soulignant les limites de l'approche *in vitro* pour prédire avec précision la RBA de ce congénère. Bien que l'analyse des PCB 101, 138 et 153 ait indiqué un accord général entre les données *in vitro* et *in vivo*, des ajustements méthodologiques restent nécessaires pour le PCB 180.

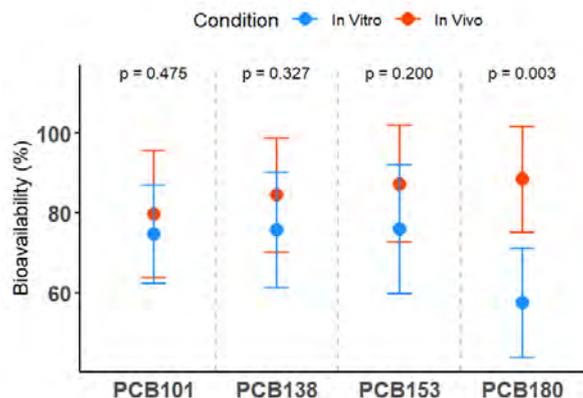


Figure 3 - Comparaison de la biodisponibilité relative *in vivo* et des données de bioaccessibilité *in vitro* dans les limites des valeurs p pour les congénères ND1-PCB (101, 138, 153 et 180). Pas de différence significative à $p > 0,05$ pour les PCB 101, 138 et 153. Différence significative pour le PCB 180 à $p < 0,05$.

Les caractéristiques des sols, en particulier la teneur et la structure de la matière organique, jouent un rôle déterminant dans la variabilité de la biodisponibilité des PCB. Les bioaccessibilités observées reflétaient étroitement les résultats de RBA *in vivo*, les sols contenant une MO moins fortement liée présentant des valeurs de RBA% plus élevées, comme l'illustre le sol A1. De plus, le rapport entre la

teneur en bile et en protéines influence de manière significative le transport des PCB hydrophobes. La bile facilite ce processus en formant des micelles, permettant le transport aqueux des PCB.

Pour améliorer l'exactitude des estimations de bioaccessibilité et les aligner davantage avec les données *in vivo*, des ajustements méthodologiques au test rTI-PBET sont essentiels. En outre, l'exploration de types de résines alternatives, telles que la résine XAD, pourrait améliorer le rapport coût-efficacité et soutenir le développement continu du test TI-PBET en tant qu'outil fiable pour l'évaluation de la bioaccessibilité.

Conclusion et perspectives

L'analyse suggère que la méthode rTI-PBET *in vitro* est comparable aux données *in vivo* pour mesurer la RBA de certains congénères PCB-NDL : PCB 101, 138 et 153. Cependant, une différence significative entre les deux méthodes pour le congénère PCB 180 indique que la méthodologie ne permet pas de prédire la RBA pour ce composé hautement lipophile. Ces résultats montrent qu'il est encore nécessaire d'améliorer le protocole de bioaccessibilité pour mieux refléter les conditions *in vitro*, tout en le testant sur une large gamme de sols afin de valider son efficacité par rapport aux valeurs de RBA *in vivo*. En ce sens, le projet BORG, en testant d'autres modalités d'évaluation de la bioaccessibilité, d'autres résines et complexants, permettra d'améliorer les essais en vue de leur prochaine intégration dans les Evaluations Quantitatives des Risques Sanitaires.

Références

- Caboche, J. (2009). Validation d'un test de mesure de bioaccessibilité: Application à quatre éléments traces métalliques dans les sols : as, Cd, Pb et Sb. Vandœuvre-lès-Nancy, INPL. <http://www.theses.fr/2009INPL049N>
- Delannoy, M., Fournier, A., Tankari Dan-Badjo, A., Schwarz, J., Lerch, S., Rychen, G., & Feidt, C. (2015). Impact of soil characteristics on relative bioavailability of NDL-PCBs in piglets. *Chemosphere*, 139, 393–401. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.06.098>
- ISO. (2019). NF ISO 17924—Qualité du sol—Évaluation de l'exposition humaine par ingestion de sol et de matériaux du sol—Mode opératoire pour l'estimation de la bioaccessibilité/biodisponibilité pour l'homme de métaux dans le sol (17924; Qualité Du Sol).
- Li, C., Cui, X. Y., Fan, Y. Y., Teng, Y., Nan, Z. R., & Ma, L. Q. (2015). Tenax as sorption sink for *in vitro* bioaccessibility measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, 196, 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.09.016>

Remerciements

Les auteurs remercient l'ADEME et Franck Marot d'avoir apporté leur soutien au projet BORG. Les tests de disponibilité environnementale ont été réalisés sur la plateforme de Bio-disponibilité-Bio-activité (plateforme Bio-DA, Université de Lorraine, Vandœuvre-lès-Nancy, France). L'analyse par GC-MS/MS a été réalisée sur la plateforme PASM (Université de Lorraine, Vandœuvre-lès-Nancy, France).

Bioaccessibilité des métaux/métalloïdes dans les sols

Un indicateur pertinent en santé-environnement

Aurélie PELFRENE^{1*}, Madeleine BILLMANN¹, Ronagul TURGANOVA², Matthieu DELANNOY², Corinne HULOT³, Arnaud PAPIN³, Rabia BADREDDINE³, Marie GANTOIS⁴, Marie-Laure MOUCHARD⁴, Ronald CHARVET⁵, Stéphane FIEVET⁶, Benjamin Pauget⁷, Nicolas P.A. SABY⁸, Céline RATIE⁸, Claire FROGER⁸, Antonio BISPO⁸

¹Univ. Lille, IMT Nord Europe, Univ. Artois, JUNIA, ULR 4515 – LGCgE, Laboratoire de Génie Civil et géo-Environnement, F-59000 Lille, France

²Université de Lorraine, INRAE, Laboratoire Animal et Agroécosystèmes (L2A), F-54000, Nancy, France

³Ineris, Parc Technologique Alata 60550 Verneuil-en-Halatte

⁴Ville de Paris, Direction des Espaces Verts et de l'Environnement, Service des Techniques du Végétal et de l'Agriculture, Division Expertises Sol et Végétal

⁵Ville de Paris, Direction de la Transition Écologique et du Climat, Pôle Qualité de l'Environnement, Département pollution des sols

⁶WESSLING France, 40 rue du Ruisseau, 38070 Saint-Quentin-Fallavier

⁷Tesora, 41 rue Périer, 92120 Montrouge

⁸INRAE, Info&Sols, F-45075 Orléans, France

Résumé

La bioaccessibilité orale simulant la digestion humaine est un outil de plus en plus utilisé et reconnu pour affiner l'exposition de l'Homme aux éléments métalliques en lien avec l'ingestion de particules de sol [1]. Le test *in vitro* normé UBM (ISO 17924:2019 [2]) est recommandé dans la méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués, actuellement validé *in vivo/in vitro* pour As, Cd et Pb. Pour As, la Haute Autorité de Santé (HAS ; [3]) recommande de dépister les populations dès lors que la concentration en As bioaccessible est supérieure à 25 mg/kg. Deux études illustrent la pertinence de la bioaccessibilité comme indicateur santé-environnement. La première visait à réaliser une étude statistique de la distribution en As bioaccessible à l'échelle nationale en considérant les sols du RMQS. Ainsi, sur les 353 échantillons considérés, à une exception près, les concentrations bioaccessibles sont inférieures à la valeur seuil de 25 mg/kg, avec une bioaccessibilité moyenne inférieure à 10 %. La seconde étude visait à élargir la portée du test UBM à d'autres éléments métalliques, notamment Cr et Ni. Leur bioaccessibilité montre des valeurs moyennes relativement faibles (< 10 % pour Cr et < 20 % pour Ni), indiquant qu'une part importante de la concentration totale de ces éléments est retenue dans le sol et peu disponible lors de la digestion. Ces résultats, très prometteurs, montrent l'intérêt de prendre en compte ce paramètre dans l'évaluation des risques sanitaires, mais sa validation est nécessaire au préalable par l'essai de biodisponibilité, réalisé sur un modèle porcelet.

Introduction

Dans le cadre de la gestion des sites et sols pollués, l'évaluation des risques sanitaires pour l'Homme, en lien avec l'ingestion de particules de sols contaminées, reste un domaine qui est soumis à de fortes incertitudes. Des divergences existent entre les outils prédictifs d'évaluation des expositions et les expositions réelles des populations. Pour mieux estimer les risques sanitaires et adapter les modes de gestions aux dangers que présentent les sites (multi)contaminés, il est nécessaire de développer des outils et des méthodes pour améliorer la caractérisation des expositions humaines. Il apparaît donc indispensable d'intégrer la notion de biodisponibilité (fraction de contaminant ayant passé les barrières biologiques) par un proxy en déterminant la bioaccessibilité orale (fraction libérée dans les sucs gastro-intestinaux humains et donc disponible pour l'absorption) [4]. Ce paramètre, estimé au moyen du test normé UBM (ISO 17924:2019 ; [2]) et appliqué en tant que facteur correctif de la concentration totale, permet une estimation plus réaliste de l'exposition dans les calculs de risques. Pour illustrer son utilisation, deux études sont présentées.

Plus spécifiquement sur l'arsenic, la HAS a publié en février 2020 une recommandation de bonne pratique à l'intention des professionnels de santé pour le dépistage, la prise en charge et le suivi des personnes potentiellement surexposées à l'arsenic inorganique du fait de leur lieu de résidence. Il s'agit dans ce document de s'intéresser plus spécifiquement à la concentration dans le sol de l'arsenic bioaccessible. Ainsi, lorsque la concentration d'As bioaccessible dans le sol est supérieure à 25 mg/kg, la HAS recommande de dépister les populations et plus spécifiquement de constituer une base de données rassemblant et conservant tous les résultats des évaluations biométriologiques de l'exposition. A ce jour, une évaluation statistique de la distribution spatiale des teneurs en arsenic total des horizons de surface des sols en France, basées sur les mesures des sites RMQS (Réseau de Mesures de la Qualité des Sols), est disponible. L'objectif de la première étude était de réaliser une étude statistique de la distribution des valeurs en As bioaccessible, notamment sur les zones présentant les plus fortes concentrations.

En dépit de nombreux travaux entrepris en France et des recommandations dans la méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués, la bioaccessibilité orale rencontre encore certaines difficultés opérationnelles et des limitations d'utilisation par les différents acteurs, notamment du fait que le test n'est validé *in vivo/in vitro* que pour trois éléments métalliques (As, Cd et Pb). L'objectif de cette seconde étude était d'étendre l'utilisation de la bioaccessibilité à d'autres éléments métalliques, et notamment le chrome et le nickel. Pour y répondre, des expérimentations *in vitro* et *in vivo* (sur le modèle porcelet) ont été mises en place sur des sols présentant une variabilité en termes de degrés de contamination, paramètres physico-chimiques, et contextes (industriel, minier, urbain...) en vue d'évaluer la bioaccessibilité et la biodisponibilité du Cr et Ni.

Matériel et méthodes

Etude sur l'arsenic :

Il s'agissait de disposer d'une collection d'échantillons de sols issus du RMQS et associés à une concentration en arsenic total supérieure à 25 mg/kg. Au total, 353 échantillons de sols (soit environ 15 % du territoire) ont été identifiés comme répondant à ce critère. Ainsi, la gamme de concentrations en As total couverte par ces échantillons est comprise entre 25 et 412 mg/kg. A ces échantillons est associée une base de données renseignant sur leurs paramètres physico-chimiques (i.e. teneurs en argile, limons et sables, CEC, bases échangeables, pH, teneurs en phosphore assimilable, calcaires totaux,

carbone organique, azote total, matière organique et éléments majeurs) ainsi que leur degré de contamination en As.

Au regard du nombre conséquent d'échantillons, la mesure de la bioaccessibilité a été faite selon la démarche suivante : (1) le test simplifié à l'HCl (0,65 % v/v) a été utilisé sur l'ensemble de la population d'échantillons afin de prédire la bioaccessibilité dans les phases gastrique (G) et gastro-intestinale (GI) [5] ; (2) sur une sélection de 50 échantillons parmi les 353, les prédictions obtenues ont été validées au moyen du test UBM normé ISO 17924:2019 [2].

Des analyses statistiques descriptives ainsi qu'une modélisation spatiale ont été réalisées sur la distribution en As bioaccessible. Plus spécifiquement, la distribution spatiale de la teneur en As bioaccessible dans le sol est supposée déterminée par l'influence combinée de l'activité humaine, du climat, de la végétation, du relief et du matériau parental. Dans le cadre de la cartographie à base de modélisation statistique, les propriétés du sol sont prédites spatialement en s'appuyant sur l'établissement d'un modèle statistique qui utilise un ensemble de covariables spatialement exhaustives (approche SCORPAN [6]).

Etude sur le chrome et le nickel :

Au total 41 échantillons de sols ont été collectés représentant 18 sites localisés en France métropolitaine, à la Réunion, en Nouvelle-Calédonie, en Belgique, en Ecosse, en Grèce et en Irlande du Nord. Les caractérisations sur ces sols ont porté sur : (i) la détermination des paramètres physico-chimiques (pH, CEC, teneurs en matière organique, en carbonates totaux, en oxydes de Fe, Al, Mn et en phosphore disponible) et des concentrations en Cr total, Cr (VI) et Ni total, (ii) l'identification des phases porteuses (e.g., carbonates, oxydes/oxyhydroxydes, matières organiques, sulfures), (iii) l'estimation de la bioaccessibilité orale au moyen du test *in vitro* UBM. A l'issue de l'acquisition de ces données, une sélection de 9 sols a été réalisée pour mener les expérimentations *in vivo*. Plus spécifiquement, les expérimentations *in vivo* ont été conduites en 2 temps : (1) évaluation de la relation dose-réponse en considérant 4 formes de références ; (2) réalisation des phases d'exposition des porcelets aux sols sélectionnés.

Résultats et discussion

Etude sur l'arsenic :

Les résultats sur la distribution statistique des concentrations totales en As et des concentrations extraites à l'HCl sont présentés dans la Figure 1. Les valeurs obtenues au moyen du test HCl ont ensuite été introduites dans les équations établies par Pelfrène et al. [5] en vue de prédire les concentrations bioaccessibles dans les phases G et GI classiquement évaluées au moyen du test UBM (Figure 1). Pour ces échantillons, les concentrations totales en As varient de 25 à 412 mg/kg, tandis que les concentrations extraites à l'HCl varient de 0,4 à 118 mg/kg. Après calcul, les concentrations bioaccessibles prédites varient de 0,7 à 76 mg/kg dans la phase G et de 0,7 à 61 mg/kg dans la phase GI. Exprimées par rapport aux concentrations totales, les pourcentages d'As bioaccessible prédits varient de 1,6 à 45 % dans la phase G (médiane à 7,1 %) et de 1,5 à 39 % dans la phase GI (médiane à 6,5 %). De plus, la comparaison des tests sur la sous-population de 50 échantillons met en évidence de très bonnes corrélations entre les valeurs prédites et mesurées et aucune différence significative n'est observée.

Ces résultats mettent en évidence l'intérêt de considérer la bioaccessibilité dans l'évaluation de l'exposition des populations. En effet, à une exception près, les concentrations bioaccessibles prédites

sont inférieures à la valeur seuil de 25 mg/kg. De plus, les pourcentages d'As bioaccessible sont relativement faibles (< 10 % en moyenne).

La majorité des sites sont au droit de zones agricoles, forestières et autres milieux naturels. Ce sont des milieux moins urbanisés avec des sources de pollutions pouvant se différencier des milieux urbains.

Un des objectifs de cette étude consistait à tester la possibilité de réaliser une cartographie des teneurs prédites bioaccessibles de l'arsenic par une analyse géostatistique. Il en ressort que la prédiction spatiale des teneurs moyennes en As bioaccessible dans la phase G (et globalement dans la phase GI également) ne présente pas de structure spatiale modélisable à l'échelle de notre étude. Les résultats de la validation du modèle géostatistique sont très faibles comme cela avait déjà montré pour d'autres contaminants [7].

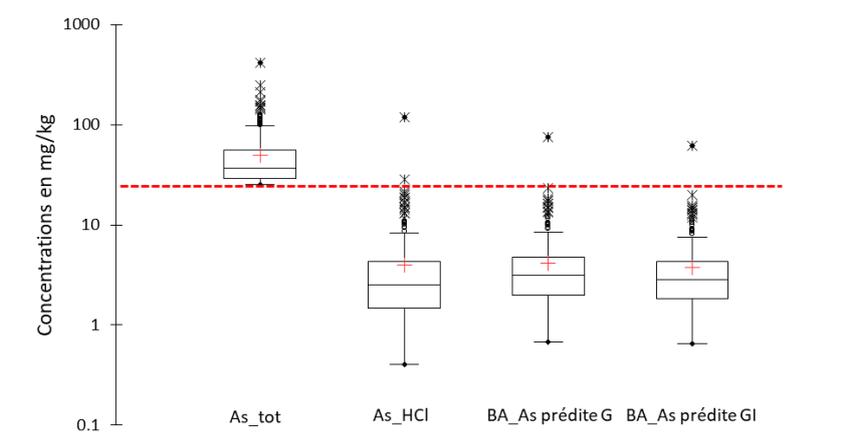


Figure 1. Distribution des concentrations en As (exprimées en mg/kg, n = 353). As_tot : concentrations totales ; As_HCl : concentrations extraites au moyen du test simplifié à l'HCl ; BA_As prédite G et BA_As prédite GI : concentrations bioaccessibles prédites dans les phases G (gastrique) et GI (gastro-intestinale) ; tracé rouge : valeur seuil à 25 mg/kg ; la croix rouge représente la moyenne calculée sur la sélection des sites RMQS.

Etude sur le chrome et le nickel :

Sur les 41 échantillons collectés, les résultats sur leur caractérisation physico-chimique ont permis d'en conserver 27 pour lesquels les concentrations totales en Cr et Ni étaient suffisantes et pertinentes au regard des teneurs rencontrées en gestion SSP et également en vue des essais *in vivo* et la phase de validation *in vitro/in vivo*. La distribution de ces concentrations ainsi que le pourcentage de Cr(VI) est présentée dans la Figure 2.

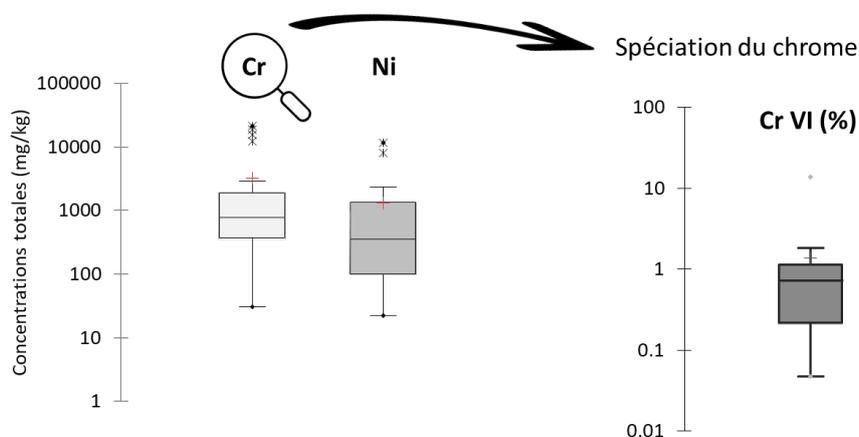


Figure 2. Distribution statistique des concentrations totales en Cr et Ni (en mg/kg ; n = 27) et distribution des pourcentages de Cr(VI) dans les échantillons.

La Figure 3 présente la distribution de la bioaccessibilité en Cr et en Ni dans les phases gastrique (G) et gastro-intestinale (GI) évaluée au moyen du test *in vitro* UBM.

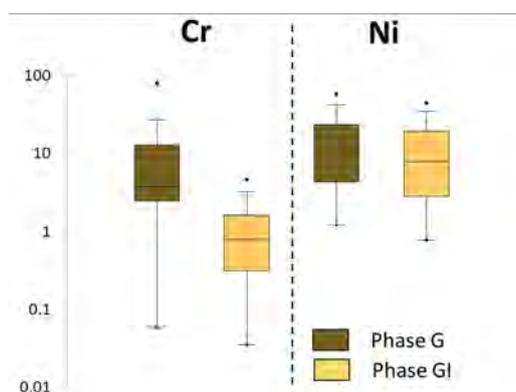


Figure 3. Distribution statistique de la bioaccessibilité orale de Cr et Ni (exprimée en % de la concentration totale ; n = 27) dans les phases gastrique (G) et gastro-intestinale (GI).

Les valeurs de bioaccessibilité de Cr dans les phases G et GI vont respectivement de 0,06 à 80 % (10 % en moyenne et une valeur médiane de 4 %) et de 0,04 à 5 % (1 % en moyenne et une valeur médiane de 1 %). Pour Ni, la bioaccessibilité varie de 1,2 à 58 % (17 % en moyenne et une valeur médiane de 11 %) dans la phase G et de 0,8 à 45 % (13 % en moyenne et une valeur médiane de 8 %) dans la phase GI. D'une manière générale, la bioaccessibilité est légèrement plus élevée dans la phase gastrique, plus acide, que dans la phase gastro-intestinale où le pH est plus proche de la neutralité. Les gammes des bioaccessibilités du Cr et du Ni sont relativement faibles et peuvent dépendre également de l'origine des éléments (classiquement géogène < anthropique) [8].

Conclusions et perspectives

Concernant l'étude sur l'arsenic, les résultats obtenus montrent l'intérêt indéniable de prendre en compte sa bioaccessibilité pour mieux évaluer l'exposition des populations et *in fine* le risque. L'utilisation du test simplifié HCl en première approche fournit une très bonne prédiction de l'As bioaccessible, indiquant l'intérêt d'utiliser ce test en screening sur un jeu important d'échantillons. Ce test est par ailleurs en cours de normalisation à l'ISO (DIS 7303). La réalisation de l'analyse géostatistique n'a pas permis de proposer une cartographie des teneurs prédites bioaccessibles de l'arsenic. Cependant, l'analyse statistique basée sur le RMQS permet de caractériser de manière fine la distribution statistique de cet indicateur aux niveaux national et régional. Avec un seul site dépassant le seuil de 25 mg/kg, cette étude démontre qu'il existe une faible probabilité de dépasser la concentration d'As bioaccessible de 25 mg/kg.

Concernant l'étude sur le chrome et le nickel, en moyenne ces éléments présentent une faible bioaccessibilité, et ce, dans les deux phases, ce qui indique qu'une part importante de la concentration totale des métaux n'est pas disponible en cas d'ingestion de particules de sols contaminés. Ces premiers résultats montrent l'intérêt de prendre en compte la bioaccessibilité du Cr et Ni au lieu des concentrations totales dans la gestion des sites et sols pollués qui pourrait être appliquée en tant que facteur correctif dans les évaluations de risques sanitaires. Ces résultats ont permis de sélectionner 9 échantillons parmi les 27 sols en vue de les exposer aux porcelets. Les résultats sur les expérimentations *in vivo* seront présentés en vue de comparer et déterminer le statut de validation du test UBM avec les données *in vivo* de biodisponibilité.

Références

- [1] Billmann M. et al. (2023). Science of The Total Environment, 896, 165263.
- [2] ISO 17924:2019, Soil quality — Assessment of human exposure from ingestion of soil and soil material — Procedure for the estimation of the human bioaccessibility/bioavailability of metals in soil.
- [3] Haute Autorité de Santé (HAS) (2020). Dépistage, prise en charge et suivi des personnes potentiellement surexposées à l'arsenic inorganique du fait de leur lieu de résidence – Méthode Recommandations pour la pratique clinique, 29 pp.
- [4] Paustenbach D.J. (2000). Toxicology and Environment Health, Part B 3, 179-291.
- [5] Pelfrène A. et al. (2020). Science of the Total Environment 727, 138553.
- [6] McBratney A.B. et al. (2003) On digital soil mapping. Geoderma 117, 3-52.
- [7] Villanneau E. et al. (2011). Science of the Total Environment 409, 3719-3731.
- [8] Billmann M. et al. (2024). Environmental Geochemistry and Health 46, 273.

Remerciements

Les auteurs remercient l'ADEME et tout particulièrement Franck Marot et Hélène Roussel pour leur soutien dans le cadre des projets BAsR et Bioac'ERS, ainsi que le GIS Sol pour l'accès aux échantillons du RMQS et les partenaires scientifiques en France et à l'étranger pour la fourniture d'échantillons de sols.

Better diagnose contamination in industrial territories: new approach using available fractions of potentially toxic elements

Étude de la phytodisponibilité, de la disponibilité environnementale et de la bioaccessibilité des éléments potentiellement toxiques sur le territoire minier et industriel de St-Etienne (Loire)

Rachel Seillier^{1*}, Steve Peuble², Jérémie Riquier³, Olivier Faure⁴, Frédéric Paran⁵, Baptiste Bouillot⁶

¹: Centre SPIN, Mines Saint-Etienne, SPIN, CNRS 5307 - Laboratoire Georges Friedel (LGF), F-42023, Saint-Etienne, France, rachel.seillier@emse.fr

²: Centre SPIN, Mines Saint-Etienne, SPIN, CNRS 5307 - LGF, CNRS 5600 - Environnement, Ville et Société (EVS), F-42023, Saint-Etienne, France, steve.peuble@emse.fr

³: Université Jean Monnet, CNRS 5600 - EVS, F-42023, Saint-Etienne, France, jeremie.riquier@univ-st-etienne.fr

⁴: Centre SPIN, Mines Saint-Etienne, SPIN, CNRS 5600 - EVS, F-42023, Saint-Etienne, France, ofaure@emse.fr

⁵: Centre SPIN, Mines Saint-Etienne, SPIN, CNRS 5600 - EVS, F-42023, Saint-Etienne, France, frederic.paran@emse.fr

⁶: Centre SPIN, Mines Saint-Etienne, SPIN, CNRS 5307 - LGF, F-42023, Saint-Etienne, France, Baptiste.bouillot@emse.fr

Résumé

La fraction totale des éléments potentiellement toxiques (EPT) présents dans les sols, actuellement considérée dans les diagnostics de contamination (identification du "danger" d'un site), ne permet pas d'anticiper leur voies de transferts ainsi que leur accumulation dans des organismes vivants. L'étude des fractions disponibles des EPT, étant réellement mobiles et potentiellement bioaccumulables, permet de mieux identifier les dangers des délaissés urbains, mais n'est pas couramment réalisée. La caractérisation de la disponibilité environnementale (fraction "facilement extractible"), ainsi que de la fraction phytodisponible (accumulée dans les feuilles de plantes) des EPT sur un site du territoire stéphanois, montrent de grandes variabilités avec la fraction totale. Pour faciliter l'étude, l'utilisation d'un indice dérivé d'indices existant, l'excès de danger (ED), est appliquée au site. Le caractère innovant de cet indice, agrégeant l'ensemble des éléments d'intérêts, est son application aux fractions disponibles, permettant la caractérisation du transfert des EPT vers les organismes vivants. Ces résultats permettent d'identifier plus précisément les dangers associés aux métaux/métalloïdes présent dans les délaissés urbains en s'appuyant sur l'étude des fractions disponibles du sol et des plantes.

Introduction

En France, la réhabilitation des délaissés urbains et des friches industrielles, est un enjeu majeur de l'objectif du "zéro artificialisation net"¹. Cet objectif vise à préserver les espaces naturels par le réemploi de terres déjà impactées par l'activité humaine. Les territoires marqués d'un lourd passé industriel, tels celui de Saint-Etienne, sont souvent fortement contaminés, notamment par des Eléments Potentiellement Toxiques (EPT ; e.g. As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Ti, Zn), qui peuvent être transférés vers les écosystèmes et constituer ainsi un risque pour des cibles vivantes (populations humaines ou espèces animales et végétales) (Pucheux, Manier, et Faure 2021). La capacité de transfert des EPT, dont dépend le risque d'exposition d'une population à des contaminants toxiques, est contrôlée par les conditions biogéochimiques du sol comme le pH (Scattolin et al. 2021), la teneur en matière organique ou le type de végétation (Ghosh et Singh 2005). Le danger lié à la fraction "transférable" des EPT est encore peu étudié lors de réalisation de diagnostic de pollution mais peut être caractérisé par l'étude des fractions biodisponibles du sol, telles que la disponibilité environnementale, la phytodisponibilité et la bioaccessibilité. La disponibilité environnementale permet de déterminer la solubilité d'un élément et donc son potentiel de transfert aqueux (Novozamsky, Lexmond, et Houba 1993). La phytodisponibilité, quant à elle, informe sur l'accumulation d'un élément dans les différents organes d'un végétal (Remon et al. 2013). La bioaccessibilité quantifie la fraction d'un EPT assimilée par l'organisme pendant la digestion, permettant ainsi de mieux quantifier l'exposition au danger, notamment pour les populations humaines (Cánovas et al. 2023).

De nombreux auteurs ont proposé l'utilisation d'indices de pollution pour faciliter la caractérisation de la contamination du sol, soit en considérant chaque EPT de manière individuelle, soit en agrégeant tous les EPT dans un seul indice complexe. Pour les indices individuels, l'indice de géo-accumulation (Müller 1969) et le facteur d'enrichissement (Sutherland 2000) sont les plus utilisés. Concernant les indices agrégés, "l'indice de sécurité de contamination" (Pejman et al. 2015) et le "risque écologique potentiel" (Håkanson 1980) sont considérés comme étant les plus pertinents, pour l'évaluation de l'accumulation et du risque écologique (Kowalska et al. 2018). La caractérisation du danger d'exposition aux EPT sur des friches industrielles contaminées par plusieurs EPT, pourrait être facilitée par l'utilisation d'indice agrégeant les teneurs des contaminants. Dans cette étude, une nouvelle approche d'évaluation a été utilisée, reposant sur l'utilisation de l'indice d'excès de danger (ED), dérivé des indices précédents. La particularité de l'approche est d'étendre le calcul de cet indice aux fractions biodisponibles, plus représentatives du danger réel, alors que la majorité des indices sont utilisés uniquement sur les teneurs totales. Deux approches complémentaires ont été suivies pour développer cet indice et en tester l'applicabilité : i/ l'étude des teneurs totales et de la disponibilité environnementale des EPT pour des sites témoins, supposés représentatifs du fond local ambiant et ii/ l'étude des teneurs totales et biodisponibles (disponibilité environnementale, biodisponibilité et bioaccessibilité) sur des friches contaminées du territoire stéphanois (Loire).

¹ Code de l'urbanisme, Article L101-2 – Légifrance

Matériels et méthodes

Campagne de terrain

Deux échelles de travail différentes ont été considérées : celle de l'ensemble du bassin minier et industriel stéphanois (superficie totale de 1 584 km²) se concentrant sur les parcs (péri-)urbains et les sédiments de cours d'eaux, et celle de deux friches industrielles (friches "CHARVIN" et "AKERS"), d'une surface de 8 275 m² et 73 500 m² respectivement. Cette double stratégie a deux objectifs : (i) définir le fond ambiant (par l'analyse de 42 parcs (péri-)urbains et 33 sédiments de cours d'eau) et (ii) mieux quantifier les transferts des EPT sur sites contaminés (par l'analyse de 90 échantillons de plantes et 80 échantillons de sol, par friche).

Les friches étudiées ont été choisies en raison de leur différences en termes de localisation et d'activité industrielle passée. Le site "CHARVIN" a hébergé pendant près de 90 ans des manufactures de cycle et de pièces d'armement ; le site "AKERS" a été occupé pendant près de 180 ans par des activités essentiellement de fonderie et de métallurgie. Sur chacun des sites, des échantillons à la fois, de sol superficiel (0-15 cm) et de feuilles de plantes ont été collectés. Les prélèvements de sol ont été réalisés après identification des zones sans données ou à fortes anomalies d'après le diagnostic initial de contamination déjà réalisé par un cabinet d'étude sur ces friches. Le prélèvement des plantes a été réalisé selon un échantillonnage composite réunissant les feuilles de cinq espèces différentes pour chaque point de prélèvement ; cette stratégie a pour but de constituer un échantillon représentatif de la communauté végétale présente sur site (Pauget et al., 2015).

Analyse et traitement

Les échantillons de sols et sédiments ont été séchés à l'étuve à 60 °C pendant 24 à 72 h. Les sols ont été tamisés à < 2 mm et les sédiments à < 125 µm (correspondant à la granulométrie de la base de données SIGMINES²).

La fraction totale en EPT des sols et sédiments a été extraite par digestion à l'eau régale suivant la norme ISO 11466. La disponibilité environnementale des EPT a été évaluée après extraction dans une solution dans du chlorure de calcium (CaCl₂ : 0,01 M) selon le protocole de Houba et al. (2000). La fraction phytodisponible est obtenue après digestion d'échantillons composites de feuilles selon Pauget et al (2015).

Tous les échantillons, après extraction, sont stockés au réfrigérateur (4 °C) jusqu'à leur analyse, réalisés à l'aide d'un spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS, Agilent 7 800).

Les données récoltées sont ensuite traitées par cartographie numérique sous ArcGIS Pro à l'aide de la méthode de la pondération par l'inverse de la distance. Pour faciliter la lecture des cartes, les données obtenues ont été comparées à la distribution de données témoins, représentatives de sites non contaminés. Pour les teneurs totales en EPT, les données de référence ont été extraites de la BDSolU (<https://www.bdsolu.fr/fr>) ; pour les teneurs extractibles au CaCl₂ et les teneurs phytodisponibles, les données témoins ont été extraites de la base de données du programme ADEME "Bioindicateurs" (<https://ecobiosoil.univ-rennes1.fr/ADEME-Bioindicateur/>). Quatre gammes de valeurs ont été définies à partir de la distribution de ces données de référence (Reimann, Filzmoser, et Garrett 2005) : les teneurs habituelles (valeurs inférieures à la vibrisse supérieure interne de la distribution témoin), les anomalies modérées (valeurs comprises entre la vibrisse supérieure interne et la vibrisse supérieure externe), les

² Données de l'inventaire géologique minier français réalisé par le BRGM (1975 – 1991). SIGMINES est une base de données nationale, regroupant les teneurs naturelles du fond géochimique ambiant sur les territoires cristallins, à partir de l'analyse de colluvions. RP-62960-FR

anomalies fortes (valeurs comprises entre la vibrisse supérieure externe et le maximum de la distribution témoin) et les anomalies extrêmes (valeurs supérieures au maximum de la distribution témoin). Pour chaque fraction étudiée (teneurs totales, disponibilité environnementale et phytodisponibilité) les données brutes de concentrations ont été converties en valeurs "d'excès de danger" (ED) tel que :

$$ED^i = \left(\frac{C_m^i}{C_{Ref}^i} \right) \times k^i$$

C_m : teneur mesurée, C_r : valeur de référence (fond géochimique), k_i : constante de toxicité de l'élément i (k_{As} : 10 ; k_{Cd} : 30 ; k_{Cr} : 2 ; k_{Cu} , k_{Ni} et k_{Pb} : 5 ; k_{Zn} : 1)

Finalement, pour chaque point d'échantillonnage, les excès de danger lié à chaque élément peuvent être additionnés pour construire un indice "d'excès de danger intégré" (EDI) tel que :

$$EDI = \sum_{i=1}^n ED_i$$

La cartographie des EDI permet d'obtenir une représentation synthétique du danger global lié aux EPT, pour chaque fraction considérée (teneurs totales, disponibilité environnementale et phytodisponibilité) sur les sites étudiés.

Résultats et discussion

La figure 1 présente les indices d'excès de danger intégré pour 7 EPT (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn)", construit en considérant les teneurs totales du sol en EPT (Figure 1a), leur disponibilité environnementale (Figure 1b) et leur phytodisponibilité (Figure 1c) sur le site "Charvin. Les résultats obtenus montrent que les trois cartes ne sont pas superposables. De fait, lorsque l'on considère les teneurs totales en EPT (Fig. 1.a), le site étudié peut être considéré comme présentant un excès de danger modéré, par rapport aux sites témoins de la BDSolU ; on peut noter que cet excès de danger présente une distribution homogène sur l'ensemble du site. À l'inverse, lorsque l'on considère la disponibilité environnementale des EPT (Fig. 1b), les valeurs obtenues restent très majoritairement dans la gamme des valeurs habituelles, observables sur des sites non contaminés ; il n'y a donc manifestement pas, ou très peu, d'excès de danger lié à la fraction mobile des EPT. Enfin, lorsque l'on considère la phytodisponible (Fig. 1c), une carte plus nuancée est obtenue : en effet, la végétation d'une grande partie nord du site n'indique aucun excès de danger, par rapport à la végétation de sites témoins non contaminés, alors que la zone sud du site montre des anomalies modérées à fortes, indiquant un transfert anormalement élevé des éléments mesurés.

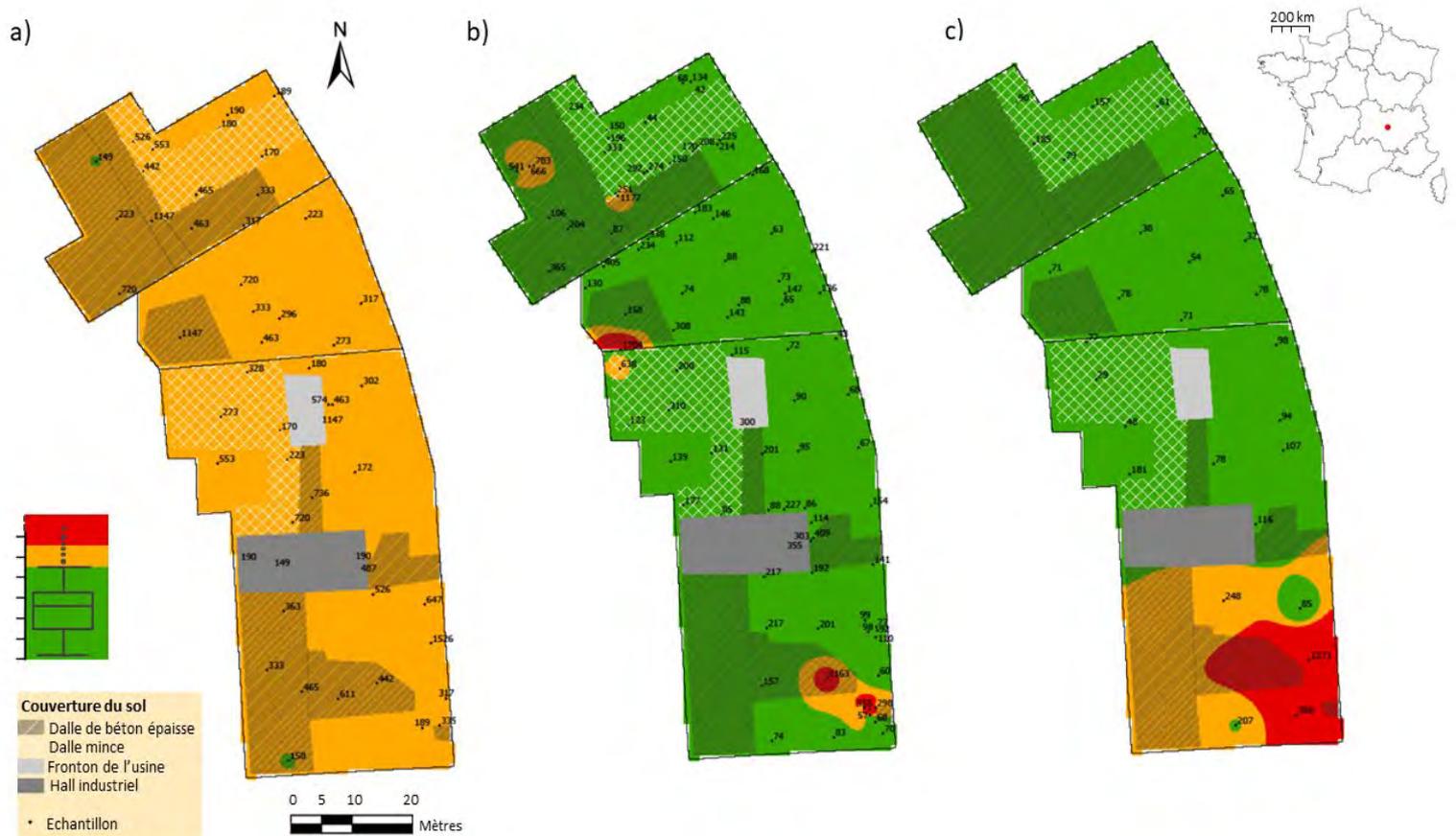


Figure 1 : Cartes d'interpolation de l'indice d'excès de danger (ED) des métaux/métalloïdes pour a) la teneur totale (mg/kg), b) la disponibilité environnementale ($\mu\text{g}/\text{kg}$) et c) la phytodisponibilité (mg/kg) sur une friche (CHARVIN) du territoire de Saint-Etienne, France. La méthode cartographique utilisée est la pondération par l'inverse de la distance. Le diagramme en boîte montre les limites de classe, FI étant la frontière interne et FE la frontière externe.

Conclusions et perspectives

Les premiers résultats présentés dans cette étude montrent que l'estimation du danger associé à un site contaminé n'est pas une tâche triviale. De fait, selon la fraction du sol où ce danger est évalué (teneur totale, disponibilité environnementale et phytodisponibilité), des résultats très différents peuvent être obtenus. Sur le site Charvin, retenu dans cette présentation, l'étude des seules teneurs totales en EPT ne permet pas d'anticiper leurs teneurs disponibles et/ou accumulables dans la végétation du site, et conduisent manifestement à une surestimation des risques. L'utilisation de trois indices de danger intégrés, permettant d'éclairer trois aspects du danger pourrait donc représenter un bon outils d'aide à la décision pour les gestionnaires de site. À ces trois aspects du danger, il pourrait être utile d'en ajouter un quatrième, celui de la bioaccessibilité orale, permettant de mieux évaluer les risques pour la santé humaine ; des analyses sont actuellement en cours pour compléter cet aspect.

Il faut finalement souligner que l'interprétation des résultats analytiques, reposant sur un référentiel national, ne prend pas en compte les éventuelles anomalies naturelles locales. La constitution d'un référentiel à l'échelle du bassin stéphanois est en cours et a pour but d'affiner les seuillages de chaque éléments, proposés pour la cartographie des sites. A terme, l'objectif de ce travail est de recueillir suffisamment de données pour (1) constituer un fond géochimique local robuste et (2) produire un indice de calcul de la contamination pour mieux gérer les délaissés urbains.

Références

- Cánovas, C. R., D. Quispe, F. Macías, B. Callejón-Leblic, A. Arias-Borrego, T. García-Barrera, et J. M. Nieto. 2023. « Potential release and bioaccessibility of metal/loids from mine wastes deposited in historical abandoned sulfide mines ». *Environmental Pollution* 316:120629. doi: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120629>.
- Ghosh, M., et S. P. Singh. 2005. « A Comparative Study of Cadmium Phytoextraction by Accumulator and Weed Species ». *Environmental Pollution* 133(2):365-71. doi: [10.1016/j.envpol.2004.05.015](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.05.015).
- Håkanson, Lars. 1980. « An ecological risk index for aquatic pollution control.a sedimentological approach ». *Water Research* 14(8):975-1001. doi: [10.1016/0043-1354\(80\)90143-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90143-8).
- Houba, V. J. G., E. J. M. Temminghoff, G. A. Gaikhorst, et W. van Vark. 2000. « Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent ». *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 31(9-10):1299-1396. doi: [10.1080/00103620009370514](https://doi.org/10.1080/00103620009370514).
- Kowalska, J. B., R. Mazurek, M. Gąsiorek, et T. Zaleski. 2018. « Pollution Indices as Useful Tools for the Comprehensive Evaluation of the Degree of Soil Contamination—A Review ». *Environmental Geochemistry and Health* 40(6):2395-2420. doi: [10.1007/s10653-018-0106-z](https://doi.org/10.1007/s10653-018-0106-z).
- ministère en charge de l'environnement. 2017. *méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués*.
- Müller, G. 1969. « INDEX OF GEOACCUMULATION IN SEDIMENTS OF THE RHINE RIVER. » *Geo Journal* (2(3)):108-18.
- Novozamsky, I., Th M. Lexmond, et V. J. G. Houba. 1993. « A Single Extraction Procedure of Soil for Evaluation of Uptake of Some Heavy Metals by Plants ». *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. doi: [10.1080/03067319308027610](https://doi.org/10.1080/03067319308027610).
- Pauget, B., Faure, O., Conord, C., Crini, N. & de Vaufleury, A., 2015. In situ assessment of phyto and zooavailability of trace elements: a complementary approach to chemical extraction procedures. *Science of the Total Environment*, 521-522: 400-410
- Pejman, A., G. Nabi Bidhendi, M. Ardestani, M. Saeedi, et A. Baghvand. 2015. « A new index for assessing heavy metals contamination in sediments: A case study ». *Ecological Indicators* 58:365-73. doi: [10.1016/j.ecolind.2015.06.012](https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.06.012).
- Puchoux, N., N. Manier, et O. Faure. 2021. *Identification de friches polluées éligibles à une reconversion écologique*.
- Reimann, C., P. Filzmoser, et R. G. Garrett. 2005. « Background and threshold: critical comparison of methods of determination ». *Science of The Total Environment* 346(1):1-16. doi: [10.1016/j.scitotenv.2004.11.023](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.11.023).
- Remon, E., J. L. Bouchardon, M. Le Guédard, J. J. Bessoule, C. Conord, et O. Faure. 2013. « Are Plants Useful as Accumulation Indicators of Metal Bioavailability? » *Environmental Pollution* 175:1-7. doi: [10.1016/j.envpol.2012.12.015](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.12.015).
- Scattolin, M., S. Peuble, F. Pereira, F. Paran, J. Moutte, N. Menad, et O. Faure. 2021. « Aided-phytostabilization of steel slag dumps: The key-role of pH adjustment in decreasing chromium toxicity and improving manganese, phosphorus and zinc phytoavailability ». *Journal of Hazardous Materials* 405:124225. doi: [10.1016/j.jhazmat.2020.124225](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124225).
- Sutherland, R. A. 2000. « Bed Sediment-Associated Trace Metals in an Urban Stream, Oahu, Hawaii ». *Environmental Geology* 39(6):611-27. doi: [10.1007/s002540050473](https://doi.org/10.1007/s002540050473).

Remerciements

Ce travail a été réalisé avec l'aide de l'école des mines de Saint-Etienne, France, par son financement d'un contrat doctoral et des analyses liés. R. Seillier remercie C.R. Cánovas pour son aide et accueil dans les laboratoires de l'université de Huelva, Espagne, pour la réalisation des tests de bioaccessibilité orale du sol.

Analyse multi-échelle de l'impact du lithium sur les microorganismes

Nicolas Fierling¹, Patrick Billard¹, Flavio Fornasier², Pascale Bauda³,
Damien Blaudez¹

¹ Université de Lorraine, CNRS, LIEC, F-54000 Nancy, France.

² Council for Agricultural Research and Agricultural Economy Analysis, Italie.

³ Université de Lorraine, CNRS, LIEC, F-57000 Metz, France.

Résumé

Le lithium (Li) est devenu en quelques années un métal central dans les stratégies modernes de décarbonisation. L'engouement exponentiel pour ce métal soulève des inquiétudes suite à son relargage de plus en plus important dans l'environnement. Cette étude vise à combler les manques de connaissance concernant l'impact du Li sur les organismes en étudiant la réponse d'un microorganisme modèle eucaryote (*S. cerevisiae*) ainsi que celles de communautés microbiennes telluriques. Nous avons ainsi pu identifier que les systèmes de défense reposent sur l'internalisation du Li et/ou l'export de ce métal en dehors des cellules. A l'inverse, les cibles cellulaires du Li sont majoritairement des régulateurs fonctionnels complexes, conservés chez de nombreux organismes dont l'être humain. Enfin, une analyse des communautés microbiennes a révélé une modification drastique de la diversité des bactéries, où certains genres deviennent prépondérants au détriment d'autres. De plus, en présence de fortes concentrations de Li, un déclin rapide de nombreuses activités enzymatiques, cruciales pour les cycles du carbone, de l'azote et du phosphore, a pu être observé. Ces résultats soulignent l'impact multi-échelle du Li sur les microorganismes, ce qui, *in fine*, pourrait affecter le fonctionnement biologique des sols.

Introduction

Par son importance économique, politique et industrielle, le Li est un métal stratégique, et qui est devenu prépondérant dans les objets du quotidien (principalement dans les batteries). La consommation exponentielle de Li associée à un faible taux de recyclage conduit à un relargage dans l'environnement dont l'impact sur les (micro)organismes reste peu documenté. L'objectif de cette étude est de compléter les connaissances actuelles de l'impact du Li sur les microorganismes par des approches sans *a priori* à l'échelle moléculaire, cellulaire et des communautés.

Matériel et méthodes

Par une approche de délétomique (criblage d'une banque de mutants) nous avons pu étudier les réponses liées au Li à l'échelle moléculaire et cellulaire chez *Saccharomyces cerevisiae*. L'objectif était d'identifier les cibles cellulaires et les mécanismes de résistance au Li. En parallèle, la mise en place d'une expérience en microcosmes nous a permis de tester l'influence d'une gamme de concentrations de Li (0 à 1500 ppm de Li) à l'échelle des communautés. A ce dessein, l'impact de ce métal sur les diversités fonctionnelle et microbienne des communautés bactériennes et fongiques telluriques a été étudié.

Résultats et discussion

De nombreuses fonctions sont impliquées dans la cytotoxicité et la résistance au Li. Les systèmes de transport joueraient un rôle central dans la résistance à ce métal (Figure 1). A l'inverse, des processus de phosphorylation semblent être impliqués dans la cytotoxicité au Li. Les modifications par phosphorylation peuvent réguler l'initiation de la synthèse protéique, qui peut-être délétère en présence d'un stress salin (Goossens et al., 2001; Serrano et al., 2003). Pour approfondir ces résultats, un test de spécificité au Li des fonctions identifiées a été réalisé en comparant la réponse de *S. cerevisiae* en présence d'autres métaux alcalins/alcalino-terreux (Figure 2). Il en résulte que des systèmes de régulation cellulaires complexes, comme les systèmes SAGA et NMD (nonsense-mediated mRNA decay) respectivement impliqués dans la cytotoxicité et la résistance, soient spécifiques au Li. Il est intéressant de noter que les trois mutants (UPF1, NAM7 et NMD2) uniquement sensibles au Li sont impliqués dans la même voie fonctionnelle (Figure 2). En effet, ces trois gènes interviennent dans la voie NMD impliquant la régulation de plus d'une centaine de gènes dont des transporteurs de métaux (Celik et al., 2017; Zhang and Kebaara, 2022).

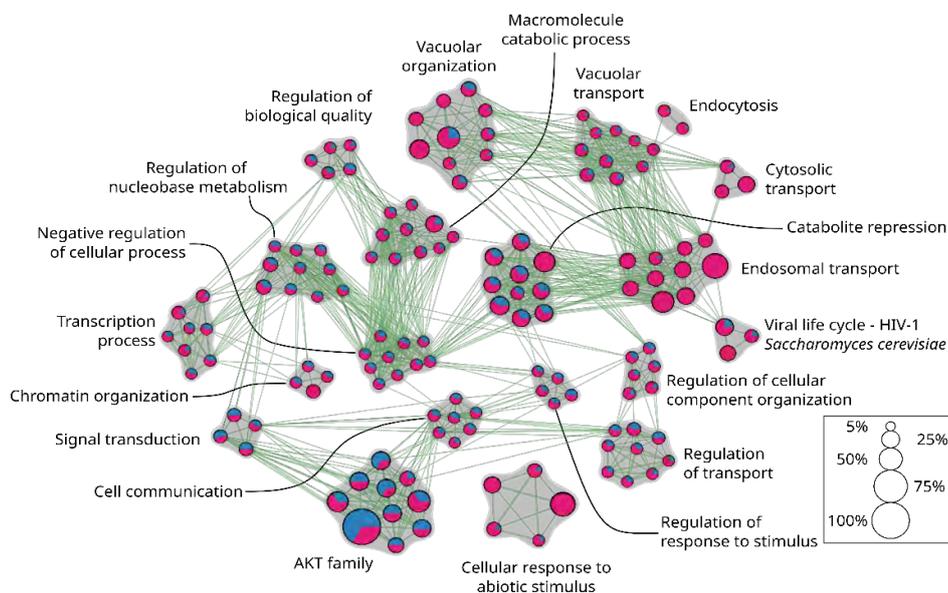


Figure 1 : Analyse d'enrichissement fonctionnel des mutants résistants et sensibles au lithium. La proportion de gènes impliquée dans les phénotypes de résistance (bleu) et de sensibilité (magenta) est représentée par des diagrammes circulaires à l'intérieur de chaque nœud (fonction). La taille de chaque nœud/groupe fonctionnel correspond au nombre de gènes trouvés dans une catégorie donnée divisé par le nombre total de gènes dans cette catégorie et exprimé en pourcentage. Les lignes vertes représentent les chevauchements de gènes entre deux fonctions.

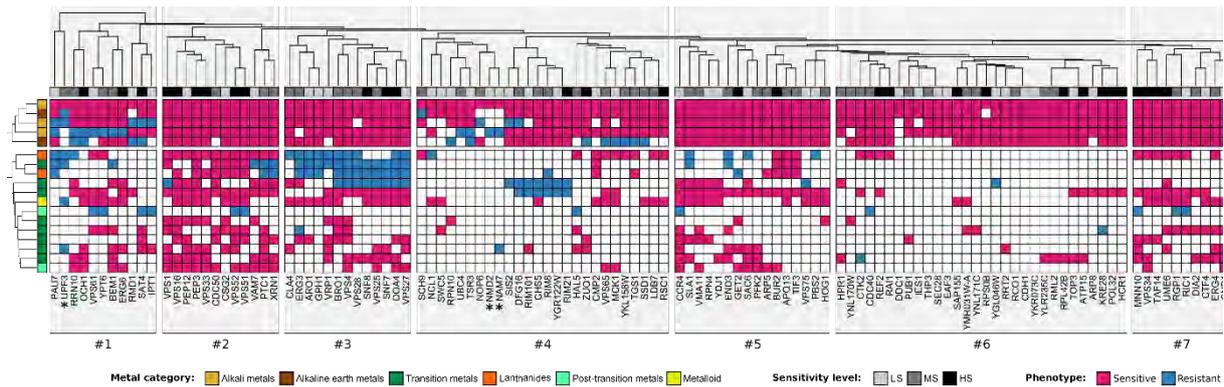


Figure 2 : Comparaison croisée des mutants sensibles au lithium et des autres métaux. L'axe des y correspond aux facteurs de stress métalliques. L'axe des x représente un regroupement hiérarchique des gènes supprimés qui confèrent un phénotype sensible au Li. Les mutants présentant un phénotype de sensibilité ou de résistance sont représentés en magenta et en bleu, respectivement. Les groupes 1 à 8 comprennent des mutants présentant un profil similaire de sensibilité ou de résistance aux métaux. Les astérisques indiquent les trois mutants spécifiquement sensibles au Li. LS : faible sensibilité ; MS : sensibilité moyenne ; HS : sensibilité élevée.

Afin d'appréhender l'impact au niveau des communautés microbiennes du sol, des analyses ont été réalisées après 7 et 28 jours d'exposition au Li. Ainsi, nous avons constaté que le Li a altéré rapidement (7 jours) les activités enzymatiques et ceci dès la plus faible concentration (Figure 3). Ce phénomène a également été reporté en présence de Na et Ca (Frankenberger and Bingham, 1982; Ghollara and Raiesi, 2007; Sritongon et al., 2022; Yang et al., 2020).

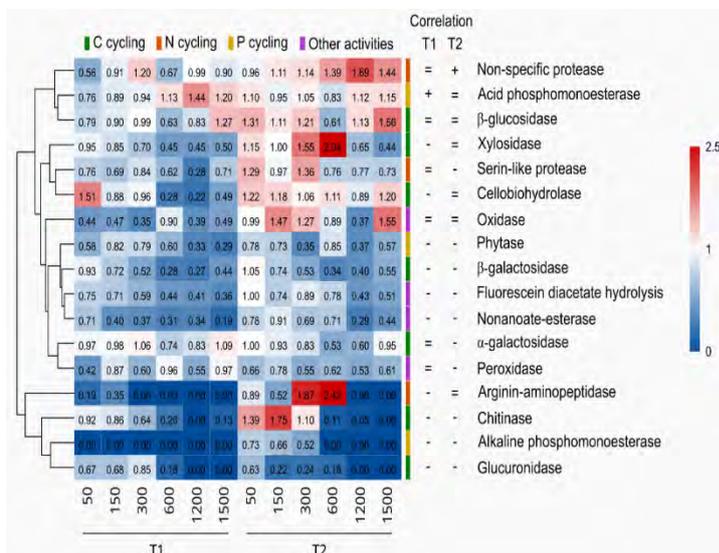


Figure 3 : Activités enzymatiques relatives dans le sol le long d'un gradient de contamination au Li après 7 jours (T1) et 28 jours (T2). L'axe des y représente un regroupement hiérarchique des analyses des activités enzymatiques après l'exposition. L'axe des x correspond aux différentes concentrations de Li. Les activités relatives inférieures et supérieures par rapport à la condition de contrôle sont indiquées en bleu et en rouge, respectivement. Les résultats de la corrélation de Spearman (-, négatif ; +, positif ; =, non corrélé) des activités en fonction du gradient de Li sont reportés dans la colonne de corrélation pour les deux temps d'exposition.

La diversité taxonomique a également été influencée par le gradient de Li. Une analyse par métabarcoding a révélé que certains genres sont plus abondants et d'autres sont moins présents en fonction des concentrations (Figures 4A et B). Les champignons sont majoritairement représentés tout le long du gradient par le genre *Umbelopsis* (Mucoromycota) (Figure 4A). C'est un phylum communément retrouvé dans les sols mais rare, voire absent, en condition saline (Mohamed and Martiny, 2011; Yang et al., 2020). L'impact du gradient a été particulièrement marqué pour les bactéries, où le genre *Alicyclobacillus*, peu représenté à 0 ppm devient majoritaire à 1500 ppm (abondance relative supérieure à 75%, Figure 4B). C'est un genre appartenant aux Firmicutes, un phylum ubiquiste souvent utilisé comme indicateur du stress abiotique dans les sols (Garbeva et al., 2003; Han et al., 2014). La grande majorité des espèces de ce genre ont la particularité de posséder des acides gras et des glycolipides particuliers qui peuvent contribuer à la résistance à différents stress (Ciuffreda et al., 2015; Wisotzkey et al., 1992).

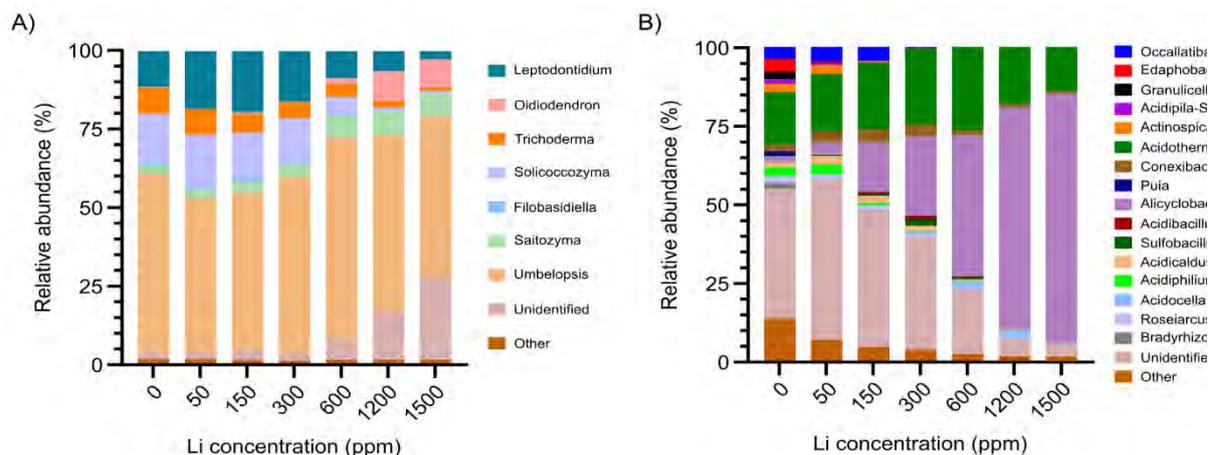


Figure 4 : Composition taxonomique et abondance relative des genres fongiques (A) et bactériens (B) le long d'un gradient de contamination par le Li. Les genres les plus abondants (>1%) sont représentés et la diversité restante a été catégorisée comme Autre ou Non identifiée pour les taxons multi ou non affiliés. Les valeurs sont la moyenne de quatre répétitions indépendantes par concentration.

Conclusions et Perspectives

Ces différentes approches nous ont ainsi permis de (i) révéler les réponses moléculaires et cellulaires liées à une contamination au Li chez un organisme modèle, (ii) de montrer que ce métal émergent affecte à la fois la diversité fonctionnelle et taxonomique microbienne du sol, ce qui pourrait à terme influencer la disponibilité des ressources azotées, carbonées ou phosphorées pour les autres organismes, (iii) d'identifier de potentiels biomarqueurs et/ou bioindicateurs d'une contamination au Li par l'intermédiaire des tests de spécificité métallique.

Références

- Celik, A., et al., 2017. High-resolution profiling of NMD targets in yeast reveals translational fidelity as a basis for substrate selection. *RNA N. Y. N* 23, 735–748.
- Ciuffreda, E., et al., 2015. *Alicyclobacillus* spp.: New Insights on Ecology and Preserving Food Quality through New Approaches. *Microorganisms* 3, 625–640.
- Frankenberger, W.T., Bingham, F.T., 1982. Influence of Salinity on Soil Enzyme Activities. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46, 1173–1177.
- Garbeva, P., van Veen, J.A., van Elsas, J.D., 2003. Predominant *Bacillus* spp. in Agricultural Soil under Different Management Regimes Detected via PCR-DGGE. *Microb. Ecol.* 45, 302–316.
- Ghollarata, M., Raiesi, F., 2007. The adverse effects of soil salinization on the growth of *Trifolium alexandrinum* L. and associated microbial and biochemical properties in a soil from Iran. *Soil Biol. Biochem.* 39, 1699–1702.
- Goossens, A., et al., 2001. The Protein Kinase Gcn2p Mediates Sodium Toxicity in Yeast*. *J. Biol. Chem.* 276, 30753–30760.
- Han, Q.-Q., et al., 2014. Beneficial soil bacterium *Bacillus subtilis* (GB03) augments salt tolerance of white clover. *Front. Plant Sci.* 5.
- Hippchen, B., Röhl, A., Poralla, K., 1981. Occurrence in soil of thermo-acidophilic bacilli possessing ω -cyclohexane fatty acids and hopanoids. *Arch. Microbiol.* 129, 53–55.
- Mohamed, D.J., Martiny, J.B.H., 2011. Patterns of fungal diversity and composition along a salinity gradient. *ISME J.* 5, 379–388.
- Serrano, R., et al., 2003. Salt Stress Proteins Identified by a Functional Approach in Yeast. *Monatshefte Für Chem. Chem. Mon.* 134, 1445–1464.
- Sritongon, N., et al., 2022. The effect of salinity on soil chemical characteristics, enzyme activity and bacterial community composition in rice rhizospheres in Northeastern Thailand. *Sci. Rep.* 12, 20360.
- Wisotzkey, J.D., et al., 1992. Comparative Sequence Analyses on the 16S rRNA (rDNA) of *Bacillus acidocaldarius*, *Bacillus acidoterrestris*, and *Bacillus cycloheptanicus* and Proposal for Creation of a New Genus, *Alicyclobacillus* gen. nov. *Int. J. Syst. Bacteriol.* 42, 263–269.
- Yang, C., et al., 2020. Assessing the effect of soil salinization on soil microbial respiration and diversities under incubation conditions. *Appl. Soil Ecol.* 155, 103671.
- Zhang, Q., et al., 2018. Soil microbial activity and community structure as affected by exposure to chloride and chloride-sulfate salts. *J. Arid Land* 10, 737–749.
- Zhang, X., Kebaara, B.W., 2022. Nonsense-mediated mRNA decay and metal ion homeostasis and detoxification in *Saccharomyces cerevisiae*. *BioMetals* 35, 1145–1156.

Remerciements

Nous remercions le LabEx Ressources 21 pour le financement de la thèse de NF et des travaux associés, et le pôle de compétences en chimie analytique, ANATELo (LIEC), pour les analyses ICP-MS. Ce travail est inclus dans le programme scientifique du consortium de recherche GISFI (Groupe d'Intérêt Scientifique sur les Friches Industrielles).

Atelier 4A

Repousser les limites des traitements biologiques

Application de l'Électroremédiation FENTON Optimisée (EFO) 175

Mise en œuvre de tests de traitabilité sur site

Bioventing : estimation du ratio volatilisation/dégradation 180

Sécurisation des Opérations de BIOVenting par évaluation des cinétiques d'Echanges et de biodégradation (SOBIOVE)

BIO&BIO – biolavage d'hydrocarbures en zone insaturée 186

Résultats finaux et retours d'expériences du Pilote terrain

Combinaison de techniques de bio-traitement passives ou semi-passives applicables aux drainages miniers 192

Application de l'Électroremédiation FENTON Optimisée (EFO)

Mise en œuvre de tests de traitabilité sur site

Philippe OUDIN : SEMACO Environnement / Ecole des Mines Nancy

Résumé

La technologie EFO est une technique d'oxydation chimique in situ en zone saturée basée sur la réaction d'Electrofenton.

Cette technique permet le traitement de tous les composés organiques par oxydation par des radicaux OH créés par voie électrochimique par la réaction de Fenton. Cette approche a été décrite en 2004 par *Mehmet et al* pour son application au traitement des micropolluants persistants dans les eaux usées.

Le but de cette proposition de communication est de présenter la méthodologie des tests réalisés pour l'application de cette technique au traitement des aquifères pollués. Cette étude a été réalisée dans le cadre d'une collaboration de plusieurs années entre l'Université de Lorraine (Ecole des Mines de Nancy et Institut Jean Lamour) et le bureau d'étude certifié en sites et sols pollués SEMACO Environnement (créé en 1999). Les tests de laboratoire ont été réalisés au sein de l'institut Jean Lamour, et les tests sur site par le bureau d'étude SEMACO sur des prélèvements bruts et sur des sites en activité.

Les substances testées ont été les suivantes : COHV, hydrocarbures, produits de traitement du bois et PFAs.

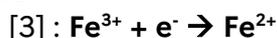
Cette approche a permis la mise en place en 2024 d'une unité de traitement sur un site et la rédaction d'une fiche de technologie innovante par le BRGM².

Introduction

La technologie EFO fonctionne avec le procédé d'oxydation de Fenton afin de dégrader ou minéraliser les polluants.

La réaction de Fenton

Cette réaction de Fenton passe par une oxydation du fer de l'anode^[1], qui réagit ensuite avec le peroxyde d'hydrogène, produit dans le cas de EFO par le réacteur, pour former un radical hydroxyle^[2]. Du Fer II est par la suite régénéré électrochimiquement au niveau de la cathode^[3]. Ce processus est optimisable par modification du courant électrique.

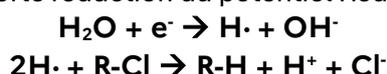


¹ l'actualité chimique - août-septembre 2004 - n° 277-278
<https://ssp-infoterre.brgm.fr/fr/guide/fiches-ssp-techniques-innovantes>²

Durant ce processus, de la magnétite ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$) est produite, dont la structure tétraédrique présente des sites ferriques avec des propriétés particulières, notamment une forte adsorbabilité des oxyanions à la surface de la magnétite et une modification de la configuration de surface de la magnétite et donc de sa réactivité.

La réaction de Fenton crée des radicaux qui peuvent ainsi dégrader les polluants qui facilite leur biodégradabilité sans détruire l'écosystème microbologique du sol.

D'autre part, la déchloration électrochimique du trichloroéthylène (TCE) peut également être réalisée par une autre voie telle que par électrolyse simple grâce à une anode de Fe (déjà présente pour la réaction de fenton), qui induit une forte réduction du potentiel Red/Ox (ORP).



Matériel et méthodes

Essais de laboratoire Electro fenton

Les essais pilotes ont pour objectif :

- La validation de la traitabilité de la pollution
- Définir la représentativité de l'échantillon
- Déterminer les cinétiques de dégradation
- Démontrer la rapidité et la simplicité d'exécution
- Prouver la maîtrise des coûts

Une première série de test a permis de tester plusieurs technologies d'électrodes ainsi que les courants à mettre en œuvre dans un aquifère reconstitué ce qui a permis de tester plusieurs géométries d'électrodes sur différents types d'aquifères reconstitués.

Ces matériaux étant pour la plupart des électrodes brevetées ou en cours de développement, il n'est pas encore possible de communiquer sur ce sujet.

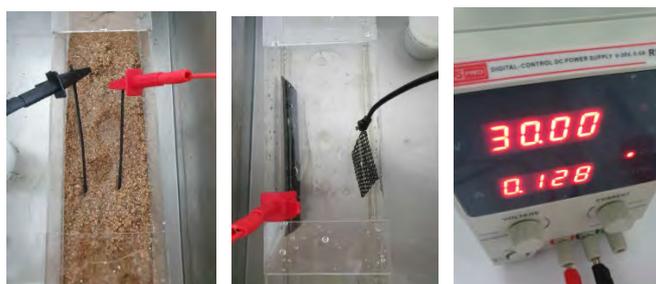


Figure 1 : Photos des tests des électrodes

Principe du système de traitement

La technologie EFO est constituée de plusieurs éléments qui sont :

- L'armoire électrique à laquelle on branche le réacteur et l'électrode de fer ;
- Le réacteur qui produira le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ;
- L'électrode de fer qui fournit la ressource en fer (Fe^{2+}) ;

L'EFO (couple électrode-réacteur et électrode de fer) est placé dans un puits de traitement et est branchée à l'armoire électrique pour être lancée (Figure 3).

La réaction de Fenton dégrade ainsi les composés organiques en produits dont la biodégradation par les microorganismes du sol est facilitée.



Figure 2 : Electrodes utilisées pour l'EFO

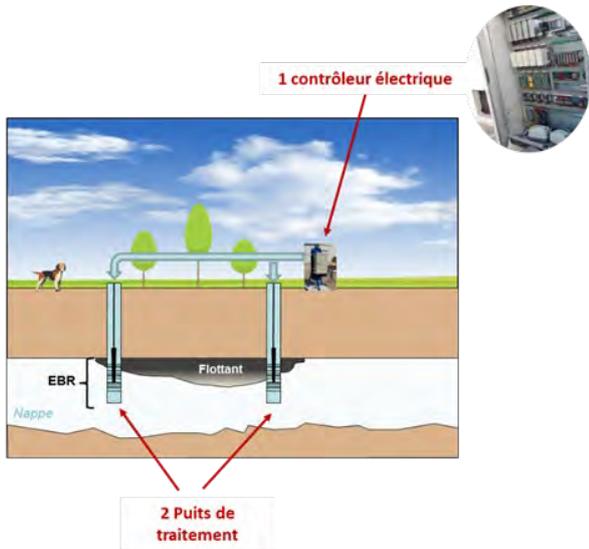


Figure 3 : Schéma de positionnement de l'EFO au niveau d'une nappe à traiter (source SEMACO)

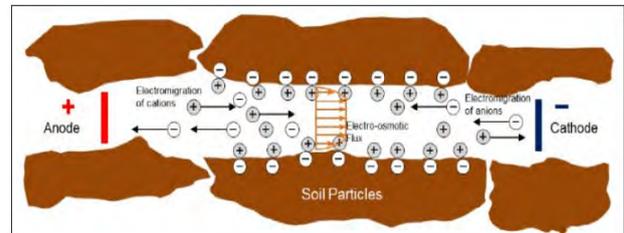


Figure 4 : Schéma d'illustration de la migration «électrique» des particules entre l'anode et la cathode (Source : ELGRESSY International)

Essais pilotes

Afin de limiter au maximum les biais liés au transport des échantillons mais également afin de limiter le transport des échantillons et les risques liés à la manipulation des polluants dans une enceinte universitaire, une unité pilote a été fabriquée par SEMACO afin de pouvoir réaliser les tests sur site.

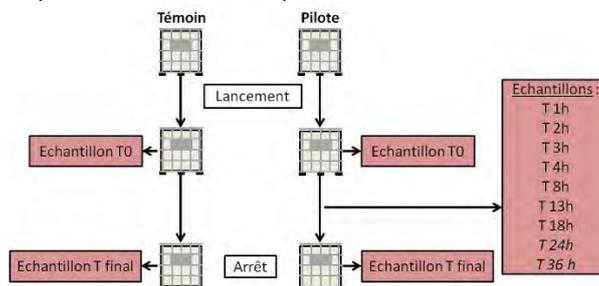


Figure 5 : Méthode des essais pilotes

Des essais pilotes sur site ont été réalisés sur des COHV, des hydrocarbures, des PFAS, et des produits de traitement du bois (propiconazole et tébuconazole) dans des cuves de 60L ou de 1m³. Chaque polluant a été mis en concentration égale dans une cuve témoin (sans traitement) et une cuve avec un EFO. Un ensemble d'échantillons ont été prélevés à intervalle de plus en plus espacés, pour de traitements de 24h à 41h, afin de suivre l'évolution de la concentration en polluant lors du traitement.



Figure 6 : Photos des installations des tests de l'EFO

Résultats et discussion

Résultat des tests sur COHV, hydrocarbures, propiconazole et tébuconazole

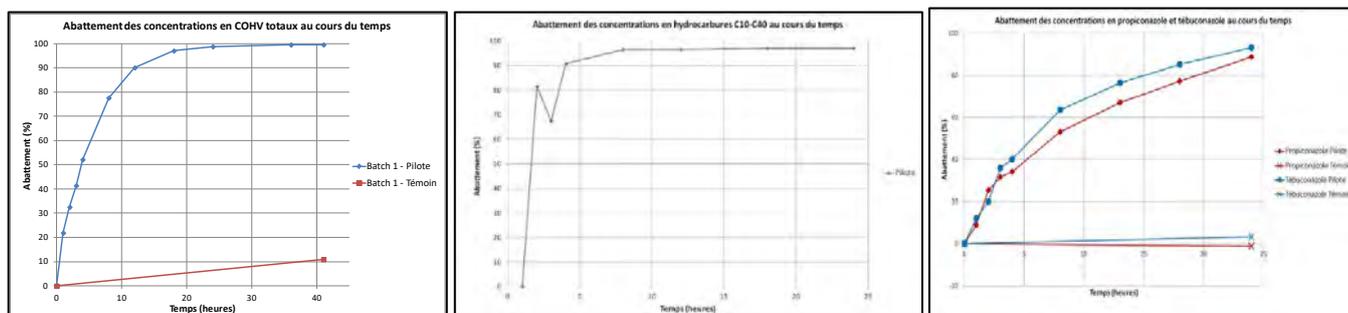


Figure 7 : Graphiques des taux d'abattements des concentrations en polluant COHV, hydrocarbures, propiconazole et tébuconazole (en %) au cours du temps (heures)

Concentrations initiales dans batch de 60 Litres			
COHV	Hydrocarbures*	Propiconazole	Tébuconazole
39 000µg/L	1 000µg/L	7.9 µg/L	0.35 µg/L

Abattements			
COHV	Hydrocarbures*	Propiconazole	Tébuconazole
≈ 90% en 12 heures	≈ 90% en 4 heures	≈ 50% en 8 heures	≈ 60% en 8 heures
≈ 98% en 24 heures	≈ 97% en 18 heures	≈ 90% en 24 heures	≈ 90% en 24 heures

Figure 8 : Tableau de résultat des taux d'abattement au cours du temps pour les polluants COHV, hydrocarbures, propiconazole et tébuconazole

*Augmentation des concentrations en hydrocarbures entre 0 et 1h (pilote) et entre 0 et 24h (témoin).
Possiblement une phase de stabilisation des paramètres après modification des équilibres ?

Pour les COHV, les hydrocarbures et les produits de traitement du bois (propiconazole et tébuconazole), l'abattement des témoins augmente faiblement (jusqu'à 10% pour le témoin des COHV) ou est stabilisé dès le début autour de 0% pour les produits de traitement du bois. A contrario, les abattements des pilotes augmentent très rapidement jusqu'à se stabiliser au-dessus de 90% pour tous. Il y a donc un effet du traitement qui favorise la dégradation des polluants concernés lors des tests.

Résultats des tests sur les PFAS

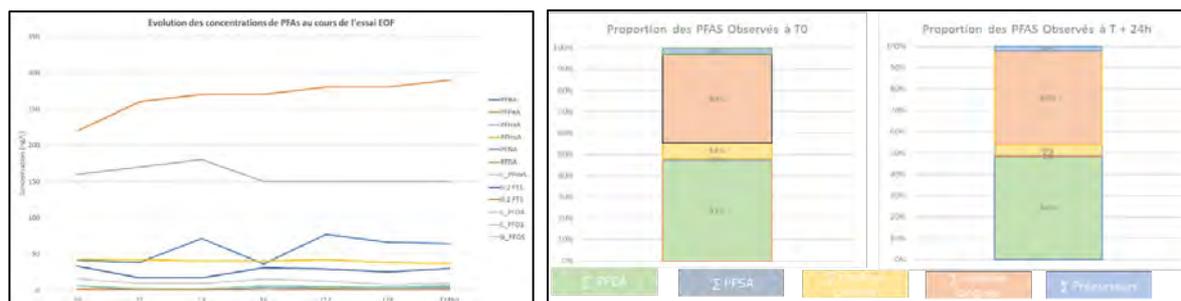


Figure 8 : Graphique d'évolution des concentrations en PFAS au cours du temps et évolution des proportions de différents groupes de PFAS au cours du traitement

L'efficacité de l'EFO sur les PFAS est plus faible que pour les polluants cités plus haut. Les résultats bruts se révèlent peu interprétables du fait de la multiplicité des PFAS et des multiples familles. On peut cependant noter un effet sur quelques PFAS comme le PFOS, et une diminution des précurseurs et des composés à chaîne longue accompagné d'une augmentation des composés à chaîne courte.

Conclusions et perspectives

La technologie se révèle efficace pour le traitement des COHV, les hydrocarbures dissous et en phase, et les produits de traitement du bois (propiconazole et tébuconazole). L'efficacité est quant à elle plus mitigée sur les PFAS ou le temps de contact de 24h semble insuffisant pour l'échantillon brut utilisé contenant à la fois des perfluorés et des hydrocarbures.

Le test sur site permet, quant à lui, la validation de la technique par un suivi sur 4 ans et la maîtrise des coûts. Il a ainsi pu être vérifié que dans un contexte d'aquifère calcaire nécessitant un nettoyage régulier des électrodes à l'acide, ces dernières avaient une durée de vie supérieure à 4 ans.

Ces essais pilotes peuvent être réalisés dans le cadre d'un Plan de Conception de Travaux (PCT) ; essais en laboratoire : code B111 (NF X 31-620-3). Il est encore nécessaire d'évaluer l'efficacité de l'EFO sur des polluants tels que les PCB, les HAP, les pesticides ou composés pyrotechniques (TNT, ADNT, Nitrocellulose). Pour ce faire, des partenariats sont recherchés afin de réaliser des essais sur site.

Références

Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., & Blais, J.-F. (2009). Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des Sciences de l'Eau*, Vol 22 (n°4).

Oudin, P., & Elgressy, E. (2018). EBR as an Advanced Environmental Technology Incorporating Various New Electrochemical Methods Underlying New Frontiers in Groundwater Remediation. *Conférence Contaminated Sites Management in Europe (CMSE)*, Nancy, France.

Oudin, P. (2021). Test de traitabilité de plusieurs polluants persistants (POP) par électro-oxydation : essais comparatifs sur diverses familles de composés (PFAS, HVOCS, PCB). *Conférence INTERSOL 2021*. Gérant – Semaco Environnement & Professeur à l'Ecole des Mines de Nancy.

Oudin, P., & Carronier, H. (2022). Application de l'EBR (Electro-Bio-Remediation) – Protocole de mise en œuvre de tests de traitabilité sur site. *Conférence INTERSOL 2022*.

Remerciements

Université de Lorraine et plus particulièrement l'équipe 304 de l'Institut Jean Lamour pour la mise à disposition de ses infrastructures et pour la patience et la sympathie de tous les membres de l'équipe.

Bioventing : estimation du ratio volatilisation/dégradation

Sécurisation des Opérations de BIOVenting par évaluation des cinétiques d'Echanges et de biodégradation (SOBIOVE)

Edith LARUE¹, Jean-Marie CÔME^{1*}, Jacques VILLEMAGNE², Laurent Thannberger³

¹: GINGER Burgeap, Département R&D, 19 rue de la Villette – 69003 Lyon, e.larue@groupeginger.com

²: GINGER Burgeap, 7 avenue Mercure 31130 Quint-Fonsegrives, j.villemagne@groupeginger.com

³: VALGO, 25 avenue de Larrieu, 31100 TOULOUSE, laurent.thannberger@valgo.com

Résumé

Le Bioventing est l'une des techniques les plus couramment utilisées pour la dépollution des sols [1], [2]. En dépit de ce constat, il persiste un certain nombre de lacunes de connaissances qui impactent directement le choix de cette technique et l'efficacité du traitement, et par conséquent sa durée et son coût [3], [4]. Le verrou technique majeur concerne l'estimation de la part de la volatilisation vis-à-vis de la biodégradation dans les taux d'abattement de la pollution. Dans ce contexte, un consortium comprenant une société d'ingénierie (GINGER, représentée par ses filiales BURGEAP et CEBTP), une entreprise de travaux (VALGO) et deux laboratoires de recherche (IMFT, ITES) ont proposé le projet SOBIOVE dans le cadre de l'APR ADEME/GESIPOL. Le projet comprend des expérimentations sur des colonnes de laboratoire et sur un pilote de quelques centaines de m³. Interprétées et confrontées à différents outils de calcul, ces données ont permis une meilleure compréhension et quantification des mécanismes en jeu dans le Bioventing (dont le principal résultat original est une estimation des bilans de masse respectifs pour la volatilisation et la biodégradation au cours du traitement), dont la synthèse est restituée dans un guide technique [5].

Introduction

Couplage Venting et Bioventing

Les composés organiques volatils présents dans les sols, généralement issus d'une infiltration sous forme de NAPL, ont tendance à se volatiliser dans la fraction gazeuse des pores de la zone non saturée (ZNS). Le Venting, par mise en dépression de la ZNS, induit une circulation d'air et provoque un renouvellement de l'air pollué dans le sol. Ce renouvellement d'air a pour conséquence la modification des dynamiques entre les différentes phases (NAPL, air, eau, sol), en accélérant les cinétiques d'échange du polluant vers la phase gazeuse, permettant ainsi de dépolluer la ZNS. L'air chargé en composés organiques volatils (COV) est récupéré par un puits d'extraction avant d'être traité en surface. Le Bioventing consiste à augmenter les teneurs en oxygène dans la ZNS pour stimuler la biodégradation de polluants organiques dégradables dans des conditions aérobies (en particulier des coupes pétrolières de type essence ou gazole). L'apport d'oxygène est généralement réalisé sous forme d'injection d'air dans des puits, avec cependant des débits d'injection (et d'extraction d'air associés) souvent inférieurs à ceux d'un Venting. De ce fait, le Bioventing, s'il cherche à stimuler la biodégradation, comprend également une part de volatilisation, induite par le dispositif aéraulique d'injection/extraction d'air, lequel accélère les cinétiques d'échange du polluant vers la phase gazeuse. Dans la

littérature, les deux techniques Venting et Bioventing sont souvent associées, du fait d'une conception opérationnelle unique : circulation de l'air dans le sous-sol, en dépit d'objectifs techniques différents : le Venting favorise la volatilisation des composés volatiles, alors le Bioventing vise à améliorer les conditions de biodégradation aérobie des composés biodégradables [6].

Evaluation de l'efficacité des techniques

Le verrou technique majeur du Bioventing concerne l'estimation de la part de la volatilisation vis-à-vis de la biodégradation dans les taux d'abattement de la pollution, cette donnée étant nécessaire au dimensionnement du traitement (nombre/localisation des puits, débits à appliquer, traitement des effluents, ...) et à son optimisation technico-économique (optimum de rendement, atteinte des objectifs, délais, ...). Les guides techniques relatifs au Bioventing sont nombreux, mais la plupart d'entre eux sont anciens, datant de la fin des années 1990 ou du début des années 2000 ((Leeson, Hinchee, 1995; USACE, 2002), ...) [7], [4]. Que ce soit ces guides anciens ou des quelques guides récents ((US-EPA, 2017) [8], guide ESTRAPOL (Vernus et al., 2019) [6]), leur contenu est généralement focalisé sur la mise en œuvre opérationnelle d'un traitement (liste de facteurs limitants, approches stœchiométriques, ...) sans proposer de méthode détaillée pour estimer les bilans de masse pour la volatilisation et la biodégradation. Ces constats semblent corroborer les avis des professionnels (enquête menée auprès de l'UPDS), lesquels attestent que les bilans de masse sont rarement effectués, et sans méthode disponible.

Les techniques usuelles sont basées sur différentes campagnes de prélèvement de sols pour analyses en laboratoire. Cette technique, très dépendante de la distribution hétérogène de la pollution, recèle beaucoup d'incertitudes liées au choix de la zone à sonder ainsi que de l'échantillon faisant l'objet d'analyses en laboratoire, elles-mêmes porteuses d'une incertitude. Une seconde méthode est l'estimation de la masse de polluant biodégradée en se basant sur la masse de CO₂ extraite. Cette approche postule que les conditions de dégradation sont aérobies et que le CO₂ est le métabolite final de la réaction. En fonction des concentrations de CO₂ et grâce à une relation stœchiométrique, il est possible d'estimer un taux de dégradation. Un inconvénient majeur de cette méthode est qu'elle ne permet pas de différencier le CO₂ généré par la biodégradation du polluant, du CO₂ venant de l'atmosphère d'autres composés organiques présents naturellement dans les sols (substances humiques, ...). Certaines études ont employé la méthode de datation du ¹⁴C afin de détecter la biodégradation des produits pétroliers [9], [10], [11], [12], [13]. L'identification grâce au ¹⁴C est utilisée pour confirmer la nature du CO₂, étant donné que celui provenant d'hydrocarbures pétroliers ne contient presque plus de ¹⁴C, alors que celui de la matière humique en contient une concentration proche de celle de l'atmosphère [9].

Afin de proposer une méthode d'évaluation des masses volatilisées et biodégradées au cours d'un Venting et d'un Bioventing, le projet SOBIOVE a mis en place un site pilote et effectué une analyse des concentrations suivies avec une datation de ¹⁴C, afin d'estimer la part de CO₂ provenant de la biodégradation des hydrocarbures. Nous comparons cette nouvelle approche à la méthode usuelle de mesure des concentrations de polluant dans les sols. Nous montrons que cette nouvelle technique permet de mieux apprécier les résultats d'un Bioventing et nous proposons une méthode d'évaluation des masses biodégradées qui puisse être mise en œuvre par les acteurs de la gestion des sites pollués, afin de mieux estimer les capacités de remédiation d'un Bioventing.

Nous faisons également un bilan des gaz à effet de serre (GES) des deux processus, de par l'intérêt croissant du bilan GES des procédés de remédiation [14], [15].

Matériel et méthodes

Description du site pilote et des essais

Le site pilote comprend un puits d'extraction central et 8 puits d'injection périphériques situés à 5 m. Plusieurs piézaires et piézomètres sont également réalisés, pour un suivi de différents paramètres dans la zone non saturée et dans la nappe. Après une étape de caractérisation du site, des essais de Venting, suivis d'une phase de relaxation et d'une phase de Bioventing, sont entrepris avec un suivi régulier des paramètres de pollution, ventilation et biodégradation :

1. Venting, avec un flux d'air important pour favoriser la volatilité et l'élimination des composés légers (C5-C12, éventuellement jusqu'à C16). Cette période a duré 90 j
2. Essai de relaxation : après le Venting, le système a été arrêté, puis nous avons suivi les paramètres pendant 78 j. Cet essai permet d'évaluer la cinétique de retour à l'équilibre du panache gazeux.
3. Bioventing, afin d'optimiser la biodégradation des polluants en apportant de l'oxygène et si nécessaire de l'humidité. Nous avons conservé le même débit de Venting (injection et extraction) mais réduit la durée de fonctionnement quotidienne d'un facteur 10. La durée de cette phase est de 5 mois.

Un bilan GES est mené avec une approche de type ACV (analyse de cycle de vie) simplifiée. L'objectif n'est pas d'élaborer une ACV complète, avec un inventaire détaillé de l'ensemble des processus mis en jeu sur tout le cycle de vie, mais plutôt d'estimer, par un modèle simplifié, les émissions équivalentes de CO₂ et d'évaluer, selon ce critère, le bilan de l'essai pilote SOBIOVE, ainsi que l'intérêt du Bioventing comparé au Venting, ou encore de la volatilisation comparée à la biodégradation.

Suivi et estimation des masses extraites

Des prélèvements afin d'estimer la pollution présente dans le sol sont effectués avant le début de essais, après le Venting et après le Bioventing. La densité des points de sondage est particulièrement élevée afin de maximiser les données lors de l'utilisation d'outils géostatistiques pour la modélisation de la distribution spatiale de la pollution.

Pour l'approche sur les flux gazeux, un suivi au PID et des concentrations en O₂ et CO₂ est effectué tout au long des phases de Venting et de Bioventing. Quatre mesures de ¹⁴C sont effectuées durant les cinq mois de Bioventing et un blanc atmosphérique est également mesuré. Les concentrations en COV mesurées au PID sont converties en masse volatilisée grâce à la mesure du débit d'extraction, de sa durée et d'un facteur de conversion dépendant de la température du sol et de la pression atmosphérique. L'évaluation de la masse de polluant extraite par biodégradation s'appuie sur une équation stœchiométrique prenant en compte le fait qu'une partie du carbone est utilisée pour former de la biomasse [16], [17]. Des hydrocarbures modèles doivent être sélectionnés pour ces différentes conversions, leur choix doit être éclairé par les fractions analysées lors de la caractérisation du site. Dans le cadre du projet SOBIOVE, pour la masse volatilisée, l'hydrocarbure modèle est le C₆H₁₄. Pour la masse biodégradée, deux hydrocarbures modèles sont choisis en fonction de l'évolution des fractions TPH entre l'état initial et l'état final, un aliphatique (C₉H₂₀) et un aromatique (C₁₆H₁₀).

Résultats et discussion

Evaluation des bilans de masse

L'approche basée sur les concentrations dans les sols indique un bilan de masse remédiée variant entre 870 et 1000 kg de TPH C5-C40. La Figure 1 illustre les résultats des analyses de sols obtenus. On observe une diminution de la concentration moyenne de polluant de 33% entre l'état initial et final. Le résultat du bilan de masse intermédiaire, réalisé lors de la période de relaxation, présente un biais probable lié au faible nombre d'échantillons de sols analysés (30 vs 84 pour l'état final et 151 pour l'état initial) et à leur localisation significativement différente par rapport aux campagnes initiale et finale. Ceci illustre les difficultés dans l'établissement d'un bilan de masse robuste par cette méthode.

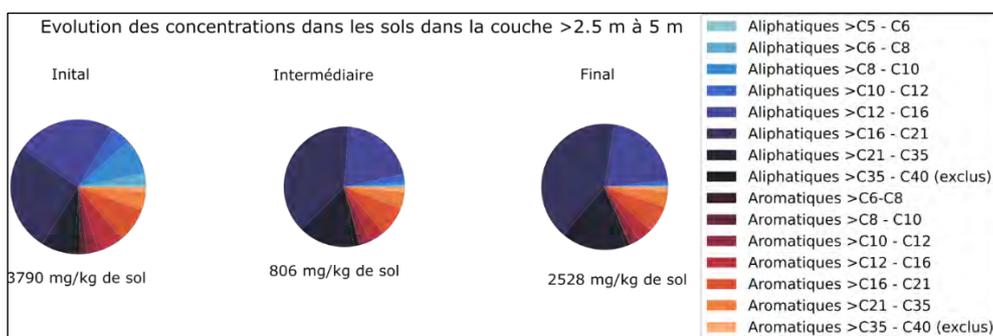


Figure 1 : Concentrations moyennes en TPH C5-C40 dans les sols pour les 3 campagnes (source : projet SOBIOVE).

Les résultats obtenus grâce aux mesures de ¹⁴C montrent que 95 % du CO₂ extrait provient des hydrocarbures. Les résultats obtenus avec l'analyse des flux gazeux sont présentés à la Figure 2, qui illustre l'évolution des masses horaires volatilisées et biodégradées pour les deux phases de traitement, la phase de Venting et la phase de Bioventing.

Pendant la phase de Venting, la cinétique maximale de volatilisation atteint 25 kg/jour ou 20 mg/kg MS/jour pour une cinétique moyenne de 1,5 kg/jour ou 1,3 mg/kg MS/jour. La cinétique moyenne de biodégradation est de 6 kg/jour, soit 5 mg/kg MS/jour. La masse totale volatilisée est d'environ 130 kg pour une masse totale biodégradée d'environ 415 kg, soit un ratio de 24% volatilisée et 76% biodégradée. Si cette phase de Venting favorise en théorie le processus de volatilisation, ce bilan indique ici que la biodégradation représente environ 75% de la masse extraite du système. La cinétique globale moyenne de remédiation (volatilisation + biodégradation) est ici de 7,5 kg/jour.

Pendant la phase de Bioventing, on observe que la biodégradation est nettement prépondérante sur la volatilisation, avec des cinétiques maximales de biodégradation proches de 25 kg/jour ou 20 mg/kg MS/jour. Les cinétiques moyennes de biodégradation sont cependant inférieures, d'environ de moitié, à celles de la phase de Venting (3,3 kg/jour ou 2,7 mg/kg MS/jour). Les cinétiques moyennes de volatilisation sont très faibles (0,13 kg/jour ou 0,1 mg/kg MS/jour), induites probablement par le fait qu'une très large fraction des hydrocarbures légers a été volatilisée lors de la phase de Venting. Sur la durée de la phase de Bioventing, le bilan de masse indique un total de 385 kg d'hydrocarbures biodégradés et 15 kg volatilisés, soit un ratio de 4% volatilisée et 96% biodégradée. La cinétique globale moyenne de remédiation (volatilisation + biodégradation) est ici de 3,4 kg/jour, pour un total de masse remédiée à 945 kg.

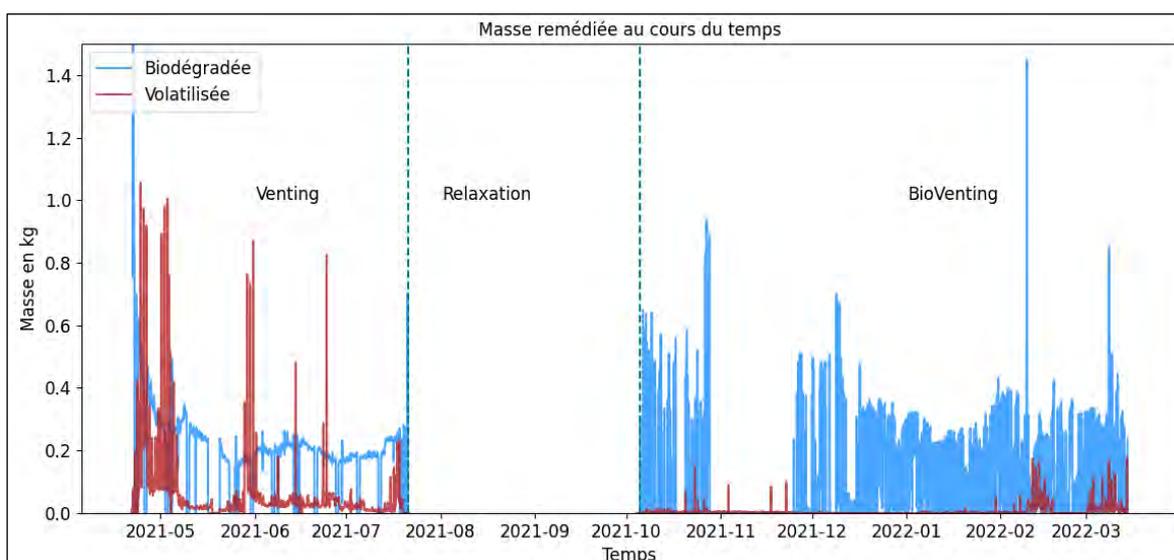


Figure 2 : Evolution à un pas de temps horaire des masses d'hydrocarbures extraites par volatilisation (rouge) et par biodégradation (bleu) (Source : projet SOBIOVE).

Bilan GES

Les résultats des émissions de GES par kg de polluant traité pour les deux techniques montrent que les émissions sont de 7.0 kgCO₂eq/kg de polluant pour le Bioventing contre 10.9 kgCO₂eq/kg de polluant pour le Venting, soit un écart de près de 60 %. Cela est notamment dû au fait que le Bioventing génère une utilisation nettement moindre de charbon actif. Cependant, les émissions issues des réactions de biodégradation génèrent des impacts GES significatifs, qui représentent 42 % des émissions dans le cas du Venting et 84 % dans le cas du Bioventing. Le bilan GES indique par ailleurs une contribution significative du CH₄ : les résultats montrent que les émissions de GES liées au CH₄ sont un peu supérieures à celles liées au CO₂ en dépit des quantités massiques émises de CH₄ très faibles, du fait d'un fort PRG (Pouvoir de Réchauffement Global) du CH₄.

Conclusions et perspectives

L'approche de bilan de masse fondée sur les concentrations dans les sols est issue d'une modélisation géostatistique, dont les résultats sont dépendants des hypothèses de modélisation. Si cette approche géostatistique peut être déclinée par fractions TPH, elle n'est cependant pas capable de produire un ratio entre les masses volatilisées et celles biodégradées. Les résultats du projet SOBIOVE montrent qu'en dépit du nombre relativement important d'échantillons de sols (environ 250 pour une zone de traitement d'environ 400 m³) et la mise en œuvre d'un logiciel de traitement géostatistique, des incertitudes significatives demeurent. En effet, nous avons mesuré dans certaines zones une grande disparité des concentrations mesurées sur des échantillons situés à 1 m ou moins les uns des autres.

L'approche fondée sur le suivi des concentrations gazeuses dans les gaz extraits procure une meilleure représentativité spatiale des indicateurs mesurés, qui sont globaux aux puits d'extraction vs locaux dans les sols (quelques dizaines de g de sol). Elle fournit par ailleurs deux indicateurs formellement représentatifs des masses volatilisées (via le suivi PID « dans les gaz extraits ») et biodégradées (via le suivi d'O₂ et de CO₂ « dans les gaz extraits ») extraites du système. En d'autres termes, on ne s'intéresse pas ici à évaluer ce qu'il y a dans le volume de sol traité, avec des problématiques associées aux hétérogénéités spatiales multi-échelles des variables et des mécanismes, mais uniquement au gaz extrait du système dans un orifice unique qui est le puits d'extraction, et aux mesures de gaz in situ. Dans ce contexte, les incertitudes concernent les paramètres mesurés à l'extraction, les conditions de biodégradation et la maîtrise des conditions aux limites du système. Elles ont été évaluées et sont inférieures à celles évaluées par l'approche usuelle des concentrations dans les sols. Nous recommandons donc cette méthode de suivi afin de savoir calculer la masse biodégradée au fur et à mesure de l'avancement du traitement par Bioventing. La synthèse de ce projet est restituée dans le guide technique du projet ADEME SOBIOVE pour Sécurisation des Opérations de BioVenting par Evaluation des cinétiques d'échanges et de biodégradation [5].

Références

- [1] K. S. Jørgensen, « *In Situ* Bioremediation », in *Comprehensive Biotechnology (Second Edition)*, M. Moo-Young, Éd., Burlington: Academic Press, 2011, p. 59-67. doi: 10.1016/B978-0-08-088504-9.00372-X.
- [2] M. Triozzi, M. S. Binetti, C. Campanale, V. F. Uricchio, et C. Massarelli, « An Integrated Approach to Assess Smart Passive Bioventing as a Sustainable Strategy for the Remediation of a Polluted Site by Persistent Organic Pollutants », *Sustainability*, vol. 15, n° 4, Art. n° 4, janv. 2023, doi: 10.3390/su15043764.
- [3] A. A. Khan et R. G. Zytner, « Degradation Rates for Petroleum Hydrocarbons Undergoing Bioventing at the Meso-Scale », *Bioremediation Journal*, vol. 17, n° 3, p. 159-172, juill. 2013, doi: 10.1080/10889868.2013.807772.
- [4] USACE, « Soil Vapor Extraction and Bioventing », Defense Technical Information Center, 2002.
- [5] J.-M. Côme *et al.*, « SOBIOVE - Sécurisation des Opérations de Bioventing par Evaluation des cinétiques d'échanges et de biodégradation », Guide technique, oct. 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.ginger-burgeap.com/sobiove/> et <https://bibliothèque.ademe.fr/>
- [6] E. Vernus *et al.*, « Projet ESTRAPOL - Essais de faisabilité de traitement de sols pollués », ADEME, Rapport ADEME Expertises, 2019. [En ligne]. Disponible sur: <https://ssp-infoterre.brgm.fr/fr/rapport/projet-estrapol>
- [7] Leeson, A., Hincsee, R.E., 1995. *Bioventing Principles and Practice*. US Environmental Protection Agency.
- [8] US-EPA, 2017. *How To Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites*. US Environmental Protection Agency.
- [9] C. M. Aelion, B. C. Kirtland, et P. A. Stone, « Radiocarbon Assessment of Aerobic Petroleum Bioremediation in the Vadose Zone and Groundwater at an AS/SVE Site », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 31, n° 12, p. 3363-3370, déc. 1997, doi: 10.1021/es960857p.
- [10] T. J. Boyd, M. J. Pound, D. Lohr, et R. B. Coffin, « Radiocarbon-depleted CO₂ evidence for fuel biodegradation at the Naval Air Station North Island (USA) fuel farm site », *Environ. Sci.: Processes Impacts*, vol. 15, n° 5, p. 912-918, mai 2013, doi: 10.1039/C3EM00008G.
- [11] R. B. Coffin *et al.*, « Radiocarbon and Stable Carbon Isotope Analysis to Confirm Petroleum Natural Attenuation in the Vadose Zone », *Environmental Forensics*, vol. 9, n° 1, p. 75-84, mars 2008, doi: 10.1080/15275920801888335.
- [12] K. McCoy, J. Zimbron, T. Sale, et M. Lyverse, « Measurement of Natural Losses of LNAPL Using CO₂ Traps », *Groundwater*, vol. 53, n° 4, p. 658-667, 2015, doi: 10.1111/gwat.12240.
- [13] N. J. Sihota et K. U. Mayer, « Characterizing Vadose Zone Hydrocarbon Biodegradation Using Carbon Dioxide Effluxes, Isotopes, and Reactive Transport Modeling », *Vadose Zone Journal*, vol. 11, n° 4, p. vzj2011.0204, nov. 2012, doi: 10.2136/vzj2011.0204.
- [14] A. B. Braun, A. W. da S. Trentin, C. Visentin, et A. Thomé, « Sustainable remediation through the risk management perspective and stakeholder involvement: A systematic and bibliometric view of the literature », *Environmental Pollution*, vol. 255, p. 113221, déc. 2019, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113221.
- [15] C. Chen *et al.*, « Assessment of site contaminated soil remediation based on an input output life cycle assessment », *Journal of Cleaner Production*, vol. 263, p. 121422, août 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121422.
- [16] Bruxelles Environnement, « Guides de Bonnes Pratiques Bioventing », 2015.
- [17] G. Malina, J. T. C. Grotenhuis, et W. H. Rulkens, « Vapor Extraction/Bioventing Sequential Treatment of Soil Contaminated with Volatile and SemiVolatile Hydrocarbon Mixtures », *Bioremediation Journal*, vol. 6, n° 2, p. 159-176, janv. 2002, doi: 10.1080/10588330208951211.

Remerciements

Le consortium SOBIOVE remercie l'ADEME pour le co-financement du projet.

BIO&BIO – biolavage d'hydrocarbures en zone insaturée

Résultats finaux et retours d'expériences du Pilote terrain

Clotilde JOHANSON¹, Louise DUMOUX¹, Carole MARCON¹, Christophe BARNIER², Camille DECHELETTE², Stéphanie OUVRARD³, Sonia HENRY³, Martin GABORIAU⁴

¹ORTEC SOLEO, 8 ter avenue du Docteur Schweitzer, 69330 Meyzieu

²*WSP GOLDER, 31 rue Gorge de Loup, 69009 Lyon, - christophe.barnier@wsp.com

³Université de Lorraine, INRAE, Laboratoire Sols et Environnement (LSE), 2, avenue de la Forêt de Haye, BP20163 - Vandœuvre-lès-Nancy, 54505, France

⁴SNCF, 6, avenue François Mitterrand, la Plaine Saint Denis Cedex, 93574, France

THEME CIBLE : thème 5 - Approches environnementales des solutions de gestion des sols pollués
FORMAT demandé : communication orale

Résumé

Le projet BIO&BIO, issu d'un appel à projet Gesipol de l'ADEME, vise à développer des solutions techniques de biolavage à l'aide de biosurfactants pour améliorer l'efficacité de la remédiation d'hydrocarbures d'un sol en zone non saturée en agissant sur les facteurs limitants comme la biodisponibilité. Après validation de la production de rhamnolipides par une souche bactérienne non pathogène : *Burkholderia Thailandensis*, et des essais laboratoires pour tester l'efficacité de ces biosurfactants dans le traitement par biolavage des hydrocarbures d'un sol, un pilote terrain a été réalisé pour tester la technique sur site. Les résultats de ce pilote ont permis plusieurs observations : la culture de rhamnolipides en réacteur de 800 L non stérile est validée, leur injection dans le sol n'induit pas de phénomène de lavage du sol (aucun HCT pompé des eaux), mais seulement une remobilisation *in-situ* boostant la biodégradation rapide des hydrocarbures dans le milieu. L'injection du milieu de culture entier (avec notamment les bio-inducteurs) semble avoir généré une production de biosurfactants *in-situ* par les bactéries endogènes, sans implantation de la souche de culture, suivi d'un développement des bactéries capables de biodégrader les HCT. L'oxygénation du milieu ressort comme un facteur clé pour soutenir la prolifération bactérienne. Des abattements en zone de traitement [1,0 – 2,1 m] supérieurs ou égaux à 65 % ont été observés après 1 an de pilote et 4 injections de rhamnolipides.

Introduction

D'après l'inventaire de la base de données BASOL (2018), 45 % des sols pollués français sont impactés par des hydrocarbures aliphatiques et/ou aromatiques. Dans le cas d'impacts par des hydrocarbures pétroliers (composés de densité plus faible que l'eau), la pollution se concentre principalement dans la zone non saturée et la zone de battement de nappe. Pour traiter ces contaminations les techniques biologiques, comme la bioventilation, sont adaptées car ces hydrocarbures sont assimilables par de nombreux micro-organismes du sol. Néanmoins les rendements épuratoires sont rapidement limités par la biodisponibilité des polluants.

Dans ce contexte, le projet BIO&BIO issu de l'appel à projet Gesipol de l'ADEME, vise à développer des solutions techniques de biolavage à l'aide de biosurfactants permettant d'améliorer l'efficacité de la remédiation en tenant compte des facteurs limitants comme la biodisponibilité. Ce projet s'inscrit dans une démarche de recherche appliquée, soutenu par un consortium industriel et académique. Une première phase d'essais laboratoires a permis d'apporter des réponses sur la faisabilité de production de biosurfactants et la mesure de la biodisponibilité des hydrocarbures, suivi d'essais de traitabilité avant de mener un essai pilote terrain développé sur un site pollué du centre-Est de la France.

Matériel et méthodes

La production de biosurfactants (rhamnolipides), leur efficacité en termes de biolavage des sols, et la biodégradation induite des hydrocarbures pétroliers ont été testées en laboratoire, en partenariat avec WSP (anciennement GOLDER) et le LSE (Laboratoire Sols et Environnement), notamment par le développement en batchs de consortiums microbiens indigènes mis en comparaison avec une souche non pathogène : *Burkholderia thailandensis*. La production de rhamnolipides a été démontrée par analyse, mais également par le test de la goutte : observation rapide et adaptée à un suivi terrain, de la formation de biosurfactants.

Plusieurs expériences ont été effectuées au laboratoire d'ORTEC SOLEO pour valider la production de biosurfactants en conditions stériles et non stériles en erlenmeyer, avec ensemencement à partir d'une souche pure, ou par recyclage de 10 % du milieu de culture. Différents milieux de culture ont été testés pour valider le développement de la souche *B. thailandensis* et la production de biosurfactants en vue du passage de l'échelle laboratoire vers un bioréacteur de 800 L.

Des essais de biolavage en batch et en colonnes comparant les biosurfactants de la souche *B. thailandensis* à des surfactants industriels ont été mis en œuvre. Des premiers essais en batch ont été réalisés afin d'étudier les cinétiques de dégradation sur différentes pollutions (pollution diesel et pollution mixte) et selon différents amendements en surfactants (Triton, Tween 80, Rhamnolipides). Des essais en colonne non saturée ont ensuite été réalisés, toujours avec différentes pollutions et surfactants (Triton X100, Tween 80, rhamnolipide et culture microbienne développée dans le projet Bio&Bio), puis des essais en colonne saturée (permettant une meilleure injection à l'échelle du laboratoire) basés uniquement sur une pollution mixte (cas de la zone pilote) et l'utilisation de la culture microbienne développée dans le cadre du projet. Les derniers essais en colonne saturée ont été réalisés dans l'objectif de tester différents paramètres d'injection de la solution de surfactants (débit, dilution, alternance avec injections d'eau) afin d'ajuster les paramètres du pilote.

Dans un objectif de traitement à grande échelle sur site, la souche pure non pathogène a été privilégiée. Un essai pilote terrain a été réalisé sur une durée de 12 mois, selon le schéma de principe suivant, avec pompage des eaux de nappe, écrémage, passage sur biofiltre et ré-injection en zone insaturée avec des solutions de biosurfactants.

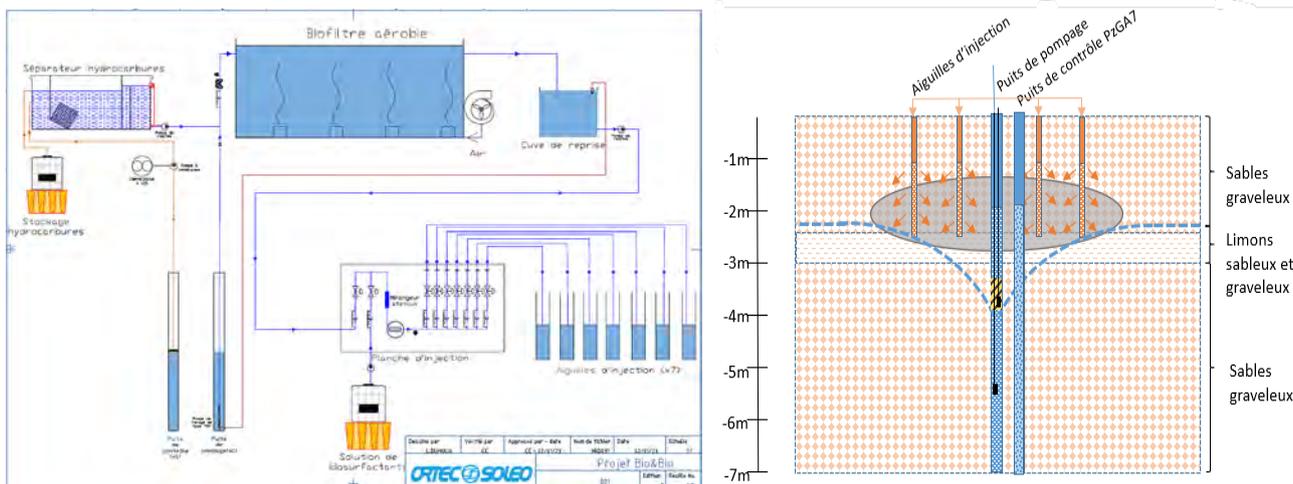


Figure 1 : Schéma de principe du pilote terrain de biolavage de la zone insaturée

L'essai a débuté par une première phase de lavage à l'eau (4 mois) puis 4 injections de la solution de biosurfactants produite par la souche *B. thailandensis* et du milieu de culture ont été réalisés. Suite aux observations terrain (difficultés d'injections, passage en anaérobie des eaux souterraines), une injection d'oxygène dissous (via emploi de peroxyde d'hydrogène dilué) a été réalisée en fin de traitement. Un suivi physico-chimique et analytique a été effectué pour monitorer l'évolution du milieu au cours du biolavage en termes :

- de remobilisation et extraction des hydrocarbures via le dispositif de pompage-écrémage,
- de concentration en pollution dissoute dans les eaux du site,
- de l'évolution biologique du milieu via la concentration en biosurfactants dans les eaux pompées et le suivi biomoléculaire des marqueurs de dégradation des hydrocarbures dans la zone d'essai et en aval de cette zone.
- Suivi des concentrations en hydrocarbures dans les sols de la zone pilote entre les forages initiaux et les forages de réception.

Résultats et discussion

Essais en laboratoire :

Les essais en batch réalisés sur des sols impactés par une pollution diesel et une pollution mixte ont montré une cinétique de biodégradation plus rapide pour la pollution mixte, en conséquence de la masse moléculaire plus faible des hydrocarbures en présence. La teneur résiduelle avec ce type de contamination est beaucoup plus faible, indiquant que la fraction biodisponible est plus élevée. Sur des sols impactés par du diesel, l'utilisation de biosurfactants (rhamnolipides), à la différence des surfactants chimiques (Triton et tween 80) a permis d'augmenter la fraction biodisponible de l'ordre de 70%. Les essais de lavage en colonne ont montré que la biodégradation est le phénomène principal permettant l'abattement des teneurs en hydrocarbures (de l'ordre de 50 % ± 10 %), le lessivage des contaminants étant minoritaire (< 3 % de l'abattement total).

L'abattement en hydrocarbures a été dépendant de la quantité de solution microbienne injectée alors que le débit d'injection (gamme de 0,5 vp³/h à 2 vp³/h) n'a pas eu d'influence sur l'efficacité du traitement. Des essais de biodégradation post lavage ont été réalisés sur certaines colonnes, mettant en évidence une dégradation efficace des hydrocarbures les plus légers, avec des cinétiques plus élevées pour les sols lavés avec une quantité plus importantes de solution de biosurfactants.

³ Volume de pores

Pilote terrain :

L'essai pilote terrain de biolavage des sols en zone insaturée avec injection de rhamnolipides produits par culture de la souche *Burkholderia Thailendensis* a démarré le 12/08/2022 par une première phase de lavage uniquement par les eaux du site, suivi de 4 injections de biosurfactants et du milieu de culture (du 03/01/2023 au 06/04/2023), avant de se terminer sur une phase d'oxygénation du 01/06/2023 au 31/08/2023. Les forages de réception ont été réalisés le 28/01/2024.

Plusieurs résultats ont été obtenus au cours de cet essai.

La production de rhamnolipides en bioréacteur de 800L par culture non stérile de la souche *B. Thailendensis* a été validée et optimisée. Les 4 cultures ont produit entre 415 mg/L et 12 101 mg/L de rhamnolipides sous 8 jours, validant la faisabilité terrain de cette technique de biolavage.

Les injections de ces rhamnolipides ont montré une solubilisation des hydrocarbures *in-situ* (notamment des C10-C12) suivi d'une rapide biodégradation : les hydrocarbures solubilisés n'ont pas été pompés hors du milieu, aucune remobilisation de la pollution n'est observée vers le puits de pompage. De même aucune remobilisation de phase pure à l'aide de ces biosurfactants n'a pu être identifiée.

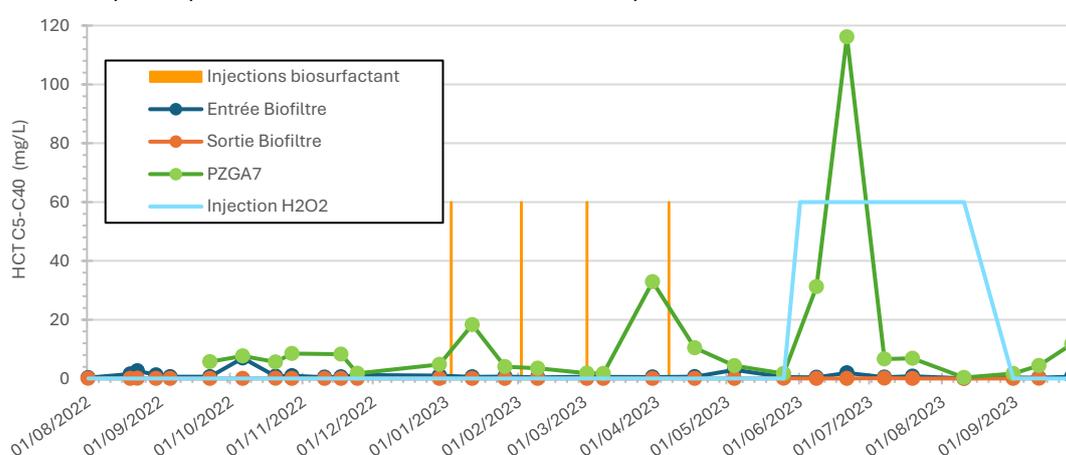


Figure 2 : Mesures des HCT C5-C40 dans les eaux *in-situ* (PzGA7), les eaux pompées (entrée biofiltre) et ré-injectées (sortie biofiltre) au cours des différentes phases de traitement

L'injection de la totalité du bioréacteur, comportant le milieu de culture, nutriments restants, bactéries, rhamnolipides et auto-inducteurs émis par *B. Thailendensis*, semble avoir induit une stimulation des bactéries endogènes productrices de biosurfactants : une production *in-situ* a été mesurée, et une abondance des bactéries productrices de rhamnolipides de 29,9% a été mesurée après 3 injections, avant disparition après changement d'équilibre du milieu (passage en anaérobie). La bactérie injectée n'a pas été retrouvée *in-situ* lors de mesures de biologie moléculaire, mais l'ordre burkholderiales endogène s'est développé.

Le fort développement bactérien *in-situ* a induit une surconsommation d'oxygène et le basculement du sous-sol en anaérobie : des espèces anaérobies se sont développées (notamment les sulfato-réductrices) et un dispositif d'aération a dû être mis en place en fin de pilote. L'oxygénation des eaux injectées et de la zone pilote traitée ressort comme un élément primordial au bon fonctionnement du procédé.

Après oxygénation, les analyses de biologie moléculaire montrent un fort développement des bactéries endogène aérobie capable de dégrader les hydrocarbures (passant de 10% à 34,5%). L'activité bactérienne de biodégradation des HCT est mise en évidence (mesure de l'ARN) durant la totalité du pilote, avec des biomarqueurs spécifiques 10 à 4 000 fois plus concentrés dans la zone pilote qu'en amont hydraulique. L'impact du traitement a été constaté non seulement sur la zone pilote mais également à 32m en aval hydraulique.

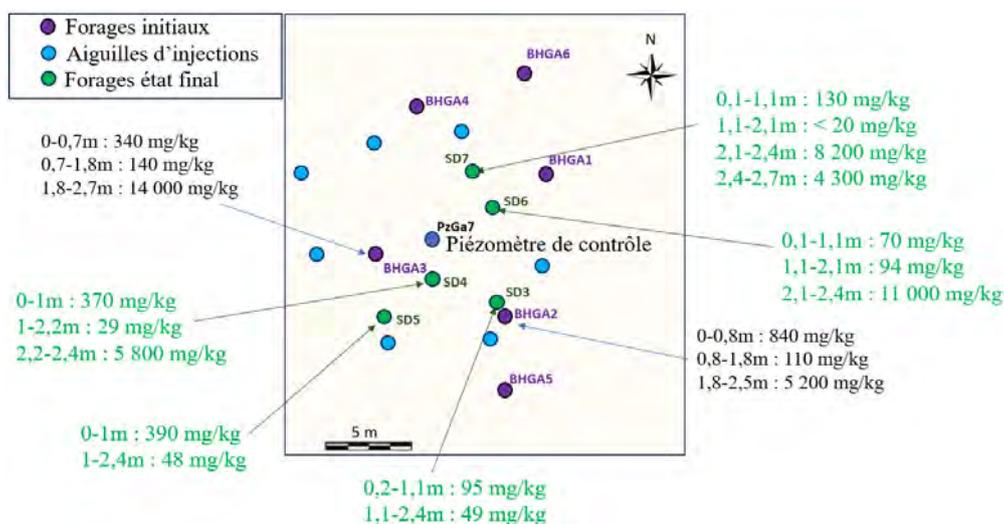


Figure 3 : Plan des forages de la zone pilote et représentation des teneurs en HCT C10-C40 mesurés aux différentes profondeurs

Les sondages de réceptions ont montré l'absence d'indices organoleptiques (odeur, couleur, PID) jusqu'à la zone capillaire, soit environ 2,1 m. Historiquement des odeurs d'hydrocarbures avaient été observées sur l'ensemble de la zone non saturée, avec l'apparition de sables gris dès 1,8 m.

Les résultats d'analyse des sols après traitement montrent une diminution significative des concentrations en hydrocarbures dans la zone insaturée. Les teneurs analysées en début de pilote étaient en moyenne de 370 mg/kg (HCT C10-C40) entre 0 et 0,9m, et 129 mg/kg entre 0,9 et 1,8 m. Les analyses finales montrent des teneurs moyennes de 211 mg/kg entre 0 et 1,1 m, et 48 mg/kg entre 1,1 et 2,14 m. Ces variations représentent un abattement en zone de traitement [1,0 – 2,1 m] de l'ordre de 65 %.

La zone de battement de nappe (2,1 à 2,4m) présente encore de la phase pure, les teneurs mesurées dans les sols à ces profondeurs sont restées du même ordre qu'en début de pilote.

Conclusions et perspectives

Le projet BIO&BIO a permis, par l'intermédiaire d'essais en laboratoire de montrer que la biodisponibilité des hydrocarbures est dépendante du type de pollution (diesel ou mixte), que l'ajout de rhamnolipide augmente d'environ 70% la fraction biodisponible pour une contamination diesel et que dans le cas du biolavage par une solution microbienne contenant des biosurfactants, les abattements des teneurs en hydrocarbures (de l'ordre de 50 % ± 10 %) sont essentiellement dus aux processus de biodégradation (le lessivage représentant moins de 3% de l'abattement total).

Le projet BIO&BIO a également permis de montrer la faisabilité du procédé de biotraitement d'hydrocarbures en zone insaturée à l'aide d'injection de biosurfactants. Les principales informations apprises à l'issue de ce projet sont les suivantes : la production de biosurfactant peut être réalisée en conditions non stériles, donc est validée pour une mise en œuvre sur terrain, de plus l'injection des milieux de cultures ont montré d'une part la non-implantation *in-situ* de la souche cultivée, mais également la stimulation des souches endogènes pour produire des biosurfactants *in-situ*. L'ajout des biosurfactants, dans les essais colonne comme terrain, n'induit pas de remobilisation forte des hydrocarbures compatible avec un lavage des sols, en revanche des polluants sont solubilisés *in-situ* et leur biodisponibilité augmente de sorte que la biodégradation des HCT est rapidement effectuée par les bactéries en présence. Face à la forte stimulation bactérienne, un contrôle des conditions *in-situ* et notamment de l'oxygénation du milieu ressort comme un élément primordial pour le traitement. Les résultats sur les sols montrent des abattements dans la zone insaturée traitée de l'ordre de 65% sur des concentrations initiales en hydrocarbures peu élevées.

Le procédé de biolavage mis en œuvre et la présence des rhamnolipides ont donc permis d'améliorer la bioaccessibilité des hydrocarbures peu biodisponibles (concentrations stables sur 10 ans), et d'entamer leur biodégradation.

Les perspectives de ce projet sont d'appliquer ce traitement à d'autres sites pour optimiser les conditions de mise en œuvre et fiabiliser la technique sur différentes typologies de sols.

Références

[1] Barnier C., Baynal E., Chêne C. Dumoux L, Gaboriau M.Henri S. Ouvrard S.Robln S., 2020, BIO&BIO - OPTIMISATION DES TECHNIQUES DU BIOLAVAGE POUR ATTEINDRE LES HYDROCARBURES PEU

BIODISPONIBLES, 37

Remerciements

Les auteurs adressent leurs remerciements à :

- L'ADEME pour le soutien financier apporté au projet via le financement GESIPOL,
- La SNCF pour la possibilité d'intervenir sur leur site,
- Tous les participants du projet pour leur contribution à ce travail d'intérêt pour le métier des SSP.

Combinaison de techniques de bio-traitement passives ou semi-passives applicables aux drainages miniers

Jérôme Jacob¹ ; Fabienne Battaglia-Brunet², Catherine Jouliau², Corinne Casiot³, Marina Hery³, Camila Diaz-Vanegas³, Maria Garcia-Rios³, Laurent De Windt⁴, Marie Lemoine⁵, Liming Lin⁶

¹ : Unité Déchet et Matière Première, BRGM, 3 av. Claude-Guillemin 45060 ORLÉANS, j.jacob@brgm.fr

² : Unité Géomicrobiologie et Monitoring Environnemental BRGM, 3 av. Claude-Guillemin 45060 ORLÉANS, f.battaglia@brgm.fr, c.jouliau@brgm.fr

³ : HydroSciences Montpellier, Université de Montpellier, CNRS, IRD, Montpellier, France, corinne.casiot-marouani@umontpellier.fr; marina.hery@umontpellier.fr; camila.diazvanegas7@gmail.com

⁴ : Centre de Géosciences, MINES Paris – PSL Univ, 35 rue Saint Honoré 77305 Fontainebleau, laurent.de_windt@minesparis.psl.eu

⁵ : Département R&D, BURGEAP, 19, rue de la Villette 69425 Lyon, m.lemoine@groupeginger.com

⁶ : Laboratoire de Génie de l'Environnement Industriel, IMT Mines d'Alès, 6 avenue de Clavières, 30319 Alès, liming.lin@mines-ales.fr

Résumé

Le projet COMPAS (APR-GESIPOL-2017-COMPAS) a visé à déterminer la combinaison optimale de traitements passifs ou semi-passifs pour réduire l'impact environnemental des drainages miniers acides riches en fer, métaux lourds et arsenic. Les deux principales étapes de traitement biologique testées étaient la sulfato-réduction, permettant d'éliminer les métaux sous forme de sulfures et augmenter le pH de l'eau à une valeur proche de la neutralité et la bio-oxydation induisant la coprécipitation du fer (Fe) et de l'arsenic (As). Un traitement physico-chimique complémentaire utilisant des matériaux calcaires a également été évalué. Le projet a été conduit principalement sur le site minier de Carnoulès, connu pour ses importantes contaminations en Fe, As et zinc (Zn) avec des concentrations typiques respectivement de 1000, 100 et 20 mg/L. Une modélisation biogéochimique a été réalisée pour optimiser les conditions expérimentales. Les résultats des essais en laboratoire et sur site ont montré une efficacité prometteuse, mais des ajustements sont nécessaires pour une application industrielle. En parallèle, une évaluation économique et une analyse du cycle de vie (ACV) ont été menées pour estimer les coûts et l'impact environnemental des différents procédés de traitement proposés. Les conclusions indiquent que des essais à l'échelle démonstrateur sont indispensables pour valider les performances et affiner les paramètres de traitement.

Introduction

Les eaux acides issues du drainage des mines et des stériles miniers sont des effluents hétérogènes, toujours chargés en polluants inorganiques. Il est estimé que 19 300 km de cours d'eau et 72 000 hectares de lacs et de réservoirs aquatiques sont sérieusement affectés par des effluents miniers à l'échelle mondiale (Johnson and Hallberg 2005). Outre les désordres économiques engendrés, les drainages miniers acides (DMA) induisent des risques pour la santé humaine. Les effets d'une exposition de longue durée aux métaux comprennent des gastro-entérites, irritations pulmonaires, insuffisances rénales et hépatiques. L'exposition chronique à l'arsenic est à l'origine de divers cancers et d'autres pathologies. La contamination des eaux de surface et des sédiments par les sites miniers représente donc un enjeu de santé publique majeur (Li et al. 2014; Farag et al. 2015). Comme de nombreux autres pays européens, la France possède une longue tradition minière remontant au néolithique (Artignan et al. 2008). Dès les années 1980, les contraintes économiques entraînèrent la fin de l'extraction minière en métropole (Castello and Bouchi-Lamontagne 2006). La carte des gîtes minéraux de France inventorie 1400 sites ayant produit du minerai (Altmann et al. 1997). Certains sites miniers, fermés depuis des années, génèrent toujours de très fortes contaminations en métaux et As dans les rivières. Les rejets des anciennes mines dans le milieu naturel, en termes de caractéristiques physico-chimiques, sont soumis à des règles dictées au cas par cas par des arrêtés préfectoraux. En termes économiques, au niveau national, le département Prévention et Sécurité Minière du BRGM assure la gestion d'environ 1800 sites (incluant les mines de charbon), le coût opérationnel associé étant proche de 10 millions d'euros par an. De nouveaux sites rejoignent régulièrement cet ensemble d'ouvrages surveillés, au niveau desquels les drainages sont traités avant rejet dans l'environnement. Les flux d'eau contaminés demeurant difficiles à contrôler, voire impossibles à stopper de façon définitive, il est nécessaire de mettre en œuvre leur traitement sur une durée indéfinie. Ces dispositifs représentent un coût significatif à long terme pour la société, auquel s'ajoute le stockage des déchets solides issus de ces traitements, qui s'accumulent au cours du temps. Les procédés de remédiation des drainages miniers appartiennent à deux grandes catégories : les traitements actifs et passifs. Les traitements actifs, utilisant des réactifs tels que la chaux, sont efficaces mais coûteux, nécessitent de l'énergie et une présence humaine fréquente, et génèrent des volumes élevés de déchets riches en métaux et métalloïdes. En revanche, les traitements passifs tirent parti de la topographie du site pour faire circuler l'eau à travers des réacteurs combinant processus chimiques et biologiques pour consommer l'acidité de l'eau et précipiter les éléments toxiques (Tassé et al., 2003 ; Skousen et al., 2017).

Matériel et méthodes

Une modélisation biogéochimique détaillée des réactions au sein des bioréacteurs a été réalisée pour optimiser les conditions expérimentales des essais pilote. Les réactions chimiques, la cinétique bactérienne d'oxydoréduction et la précipitation des solides ont été modélisées en utilisant le code de transport réactif HYTEC de MINES Paris. Les expériences en batch, où les fluides sont statiques, ont permis de calibrer les réactions en conditions contrôlées, tandis que les réacteurs à flux continu ont simulé les conditions réelles de traitement avec circulation des fluides (Garcia-Rios et al., 2021). La modélisation a intégré les principaux mécanismes d'oxydation microbienne et de précipitation des éléments fer et arsenic dans une gamme de pH acide, et a pris en compte les interactions complexes entre les différents paramètres chimiques et hydrodynamiques. Pilotes Aérobie : Deux pilotes de bio-oxydation d'une capacité de 1 m³ chacun ont été installés sur le site de l'ancienne mine de Carnoulès pour traiter les eaux de drainage minier. Un des réacteurs était rempli de Biofill® plastique, tandis que l'autre contenait un mélange de bois et de pouzzolane. Les réacteurs étaient alimentés en eau par pompage pour maintenir des temps de séjour constant, et une aération active a été assurée par des diffuseurs d'air pour optimiser le transfert d'oxygène (Figure 1). Des analyses physico-chimiques régulières (température, pH, potentiel rédox, conductivité, concentration en oxygène dissous, en fer, arsenic et leurs formes spécifiques) et des prélèvements pour des analyses microbiologiques ont été effectués pour suivre l'évolution des conditions dans les réacteurs et les performances de traitement.

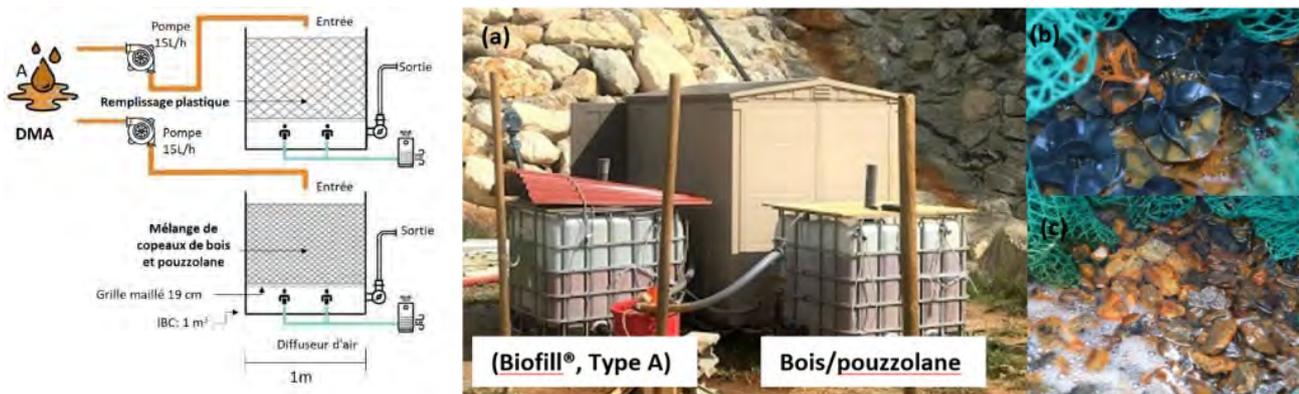


Figure 1 : A gauche, schéma simplifié du dispositif de pilotes aérobies, à droite: Dispositif d'oxydation biologique (a) constitué de deux cuves contenant un garnissage plastique Biofill®, Type A (b) ou bois/pouzzolane (c) alimentées en parallèle par le DMA de Carnoulès (Diaz-Vanegas et al. 2022).

Canal Calcaire : Un canal calcaire ouvert de 80 m de long avec une pente de 4 % a été construit et testé en aval des réacteurs aérobies pour augmenter le pH de l'eau traitée et précipiter les métaux restants. Le canal a été évalué pour sa capacité à maintenir un pH optimal et à réduire les concentrations en Fe et en As sur une durée prolongée. Des mesures de la chimie de l'eau en entrée et sortie du canal ont été réalisées pour évaluer l'efficacité du traitement. Pilote Anaérobie : Un bioréacteur anaérobie de 25 L, utilisant des bactéries sulfato-réductrices (BSR) consommant du glycérol pour réduire le sulfate en sulfures, a été installé sur site pour traiter le drainage minier. Le réacteur a fonctionné en conditions contrôlées pour évaluer sa capacité à éliminer Fe, As et Zn. Les essais ont débuté en laboratoire pour calibrer les paramètres de fonctionnement, puis le réacteur a été installé sur le site minier de Carnoulès où il a opéré pendant 376 jours. Des analyses régulières de la qualité de l'eau, des prélèvements de biofilm, et des mesures de l'activité bactérienne ont été réalisées pour suivre les performances du bioréacteur et optimiser les conditions de traitement. Ce bioréacteur a également été couplé avec un réacteur de bio-oxydation de 2 L positionné en aval (Figure 2).

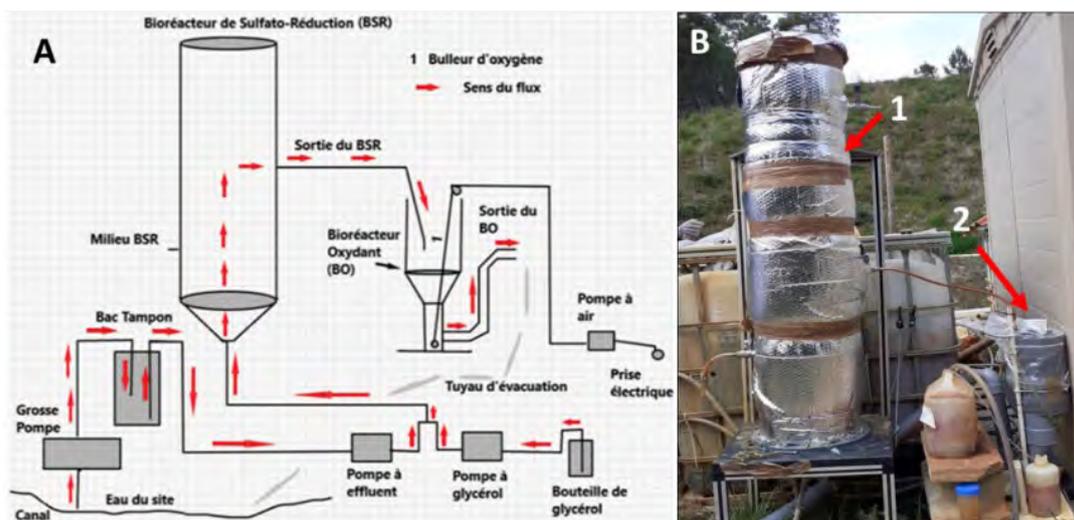


Figure 2 : Traitement couplé BSR-oxydation. A : schéma du dispositif ; B : photographie du dispositif (1) bioréacteur BSR, (2) bioréacteur d'oxydation.

L'ensemble des dispositifs et méthodologies utilisés dans le projet COMPAS ont permis d'évaluer de manière exhaustive les différents processus de traitement, en intégrant des approches expérimentales et modélisations théoriques pour comprendre les mécanismes sous-jacents et optimiser les performances des systèmes de traitement des drainages miniers acides.

Résultats et discussion

Performances des Pilotes Aérobie : Les deux pilotes de bio-oxydation ont montré une capacité élevée à oxyder le Fe et à précipiter l'As. En moyenne, les systèmes ont réussi à oxyder 92 % du Fe(II) présent dans l'eau d'alimentation. De plus, les pilotes ont permis de précipiter 43 % du Fe total et 67 % de l'As (Figure 3). Cependant, les résultats ont également révélé des limitations importantes. Les analyses physico-chimiques ont montré que le pH de l'eau diminuait systématiquement entre l'entrée et la sortie des réacteurs, passant de $4,1 \pm 0,4$ à $2,8 \pm 0,3$, en raison de la précipitation du Fe(III) qui acidifie le milieu. Le pH de l'eau en sortie des réacteurs restant acide, les concentrations résiduelles en Fe et As étaient encore élevées, nécessitant un traitement complémentaire pour atteindre les objectifs de qualité de l'eau. Les boues produites contenaient environ 8 % d'As, principalement sous forme d'As(V), ce qui pose des défis pour la gestion des déchets.

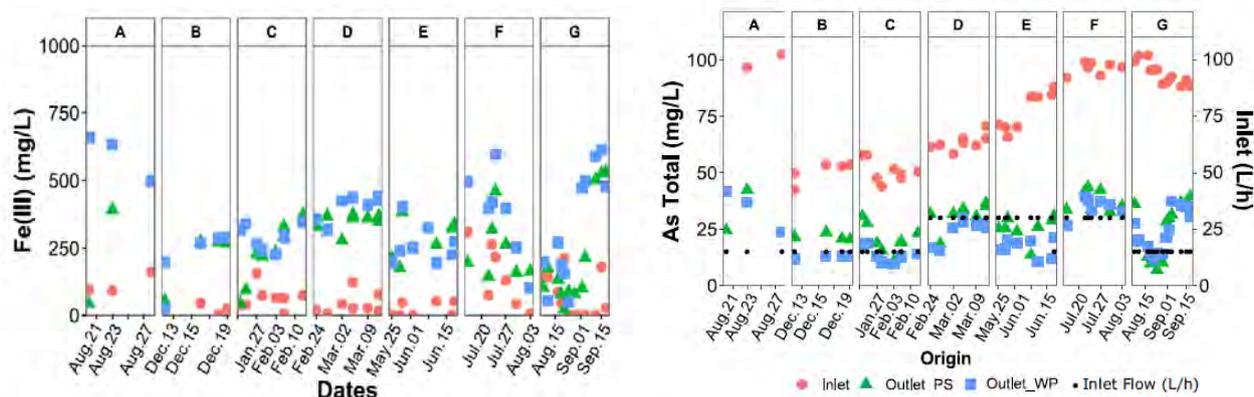


Figure 3 : A gauche, concentration en Fe(III) dans la phase dissoute dans l'eau d'alimentation (inlet) et en sortie des pilotes avec garnissage plastique (PS outlet) ou garnissage bois/pouzzolane (WP outlet) au cours des différentes périodes de fonctionnement. A droite, concentration en As total dissous aux mêmes pointes (Diaz-Vanegas et al. 2022).

Efficacité du Canal Calcaire : Le canal calcaire de 80 m a montré une capacité limitée à maintenir une efficacité de traitement à long terme. Initialement, le canal a permis d'augmenter le pH de l'eau traitée et de diminuer les concentrations en Fe et As. Cependant, cette efficacité a rapidement diminué en raison du colmatage par les précipités de Fe, limitant la durée de fonctionnement efficace à moins d'un mois. Les essais ont démontré que l'eau traitée par les réacteurs aérobies seuls contenait encore une teneur en Fe trop importante pour que le canal calcaire puisse être durablement efficace. Une étape supplémentaire de traitement du Fe en amont du canal calcaire serait nécessaire pour améliorer ses performances à long terme.

Résultats du Pilote Anaérobie : Le bioréacteur anaérobie, utilisant la capacité des BSR, à réduire le sulfate du DMA en sulfures a montré des résultats prometteurs pour l'élimination de Fe, As et Zn qui précipitent sous forme de sulfures métalliques. Le réacteur a fonctionné seul pendant 273 jours, puis en combinaison avec un réacteur aérobie pendant 103 jours supplémentaires. Les essais ont révélé que le bioréacteur seul pouvait réduire les concentrations de Fe, As et Zn à des niveaux inférieurs à 1 mg/L, et amener le pH de l'eau à une valeur proche de la neutralité. Au cours de la dernière phase de l'expérience, en couplage avec le réacteur aérobie, le temps de séjour dans le bioréacteur a pu être abaissé à 5 jours tout en maintenant des performances similaires. Cependant, des défis subsistent, notamment la consommation élevée de glycérol comme source de carbone pour les BSR et la gestion des déchets sous forme de sulfures produits par le réacteur. La gestion et la disposition de ces déchets nécessitent une attention particulière pour éviter toute recontamination des eaux traitées.

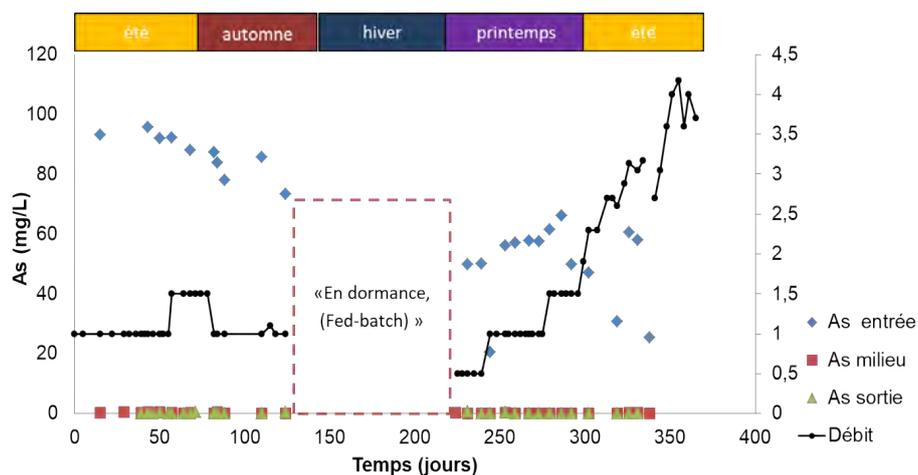


Figure 5 : Bioréacteur BSR, évolution des concentrations en arsenic et du débit d'alimentation.

Des études de préfaisabilité réalisées dans le cadre du projet ont permis d'estimer les coûts d'investissement et d'exploitation de différents scénarii de traitement. Bien que les résultats du projet COMPAS soient prometteurs, le procédé de traitement développé n'est pas encore prêt pour une mise à l'échelle industrielle et nécessiterait des tests à l'échelle démonstrateur pour valider les performances et optimiser les coûts, notamment en raison du volume très important d'un bioréacteur BSR à pleine échelle.

Conclusions et perspectives

Le projet COMPAS a démontré l'efficacité potentielle des traitements passifs et semi-passifs pour réduire l'impact des drainages miniers acides, notamment via la sulfato-réduction et la bio-oxydation. Toutefois, des optimisations sont nécessaires avant une application industrielle. Les défis incluent la gestion du pH, la réduction des coûts d'exploitation, et la gestion des déchets. Des essais à une échelle démonstrateur sont indispensables pour valider les performances. Ces étapes sont cruciales pour développer des solutions durables et économiquement viables pour la gestion des sites miniers contaminés.

Références

Altmann, S., P. Conil, M. Bornuat, J.L. Marroncle, I. Salpeteur, and J. Feraud. 1997. 'Les Résidus Miniers Français, Typologie et Principaux Impacts Environnementaux Potentiels.' BRGM/RR-39503-FR. Orléans: BRGM. http://pmb.brgm.fr/brgm/brgm_broogle_notice.php?id=43520.

Artignan, D., Ph. Baranger, P. Billaud, M. Lansart, and B. Mazenc. 2008. 'L'élaboration des Plans de Prévention des Risques Miniers. Guide méthodologique - Volet technique relatif à l'évaluation de l'aléa "pollution des sols et des eaux"'. BRGM/RP-55143-FR. Orléans: BRGM.

Castello, M., and M. Bouchi-Lamontagne. 2006. *L'après-mine en France*. Rueil-Malmaison Orléans Paris: Editions BRGM.

Diaz-Vanegas, C., C. Casiot, L. Lin, L. De Windt, M. Héry, A. Desoeuvre, O. Bruneel, F. Battaglia-Brunet, and J. Jacob. 2022. 'Performance of Semi-Passive Systems for the Biological Treatment of High-As Acid Mine Drainage: Results from a Year of Monitoring at the Carnoulès Mine (Southern France)'. *Mine Water and the Environment* 41 (3): 679–94. <https://doi.org/10.1007/s10230-022-00885-4>.

F., S., Riva Das, W. H. J. Strosnider, and R. Taylor Wilson. 2015. 'Possible Health Effects of Living in Proximity to Mining Sites Near Potosí, Bolivia'. *Journal of Occupational and Environmental Medicine* 57 (5): 543–51.

Garcia-Rios, M., De Windt, L., Luquot, L., Casiot, C. (2021). Modeling of microbial kinetics and mass transfer in bioreactors simulating the natural attenuation of arsenic and iron in acid mine drainage, *Journal of Hazardous Materials* 405: 124133.

Johnson, D. B. and K. B. Hallberg. 2005. 'Acid Mine Drainage Remediation Options: A Review'. *Science of The Total Environment*, Bioremediation of Acid Mine Drainage: The Wheal Jane Mine Wetlands Project, 338 (1-2): 3-14. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.09.002>.

L., Zhiyuan, Z. Ma, T. Jan van der Kuijp, Z. Yuan, and L. Huang. 2014. 'A Review of Soil Heavy Metal Pollution from Mines in China: Pollution and Health Risk Assessment'. *Science of The Total Environment* 468-469 (January):843-53. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.090>.

Skousen, J., C. E. Zipper, A. Rose, P. F. Ziemkiewicz, R. Nairn, L. M. McDonald, and R. L. Kleinmann. 2017. 'Review of Passive Systems for Acid Mine Drainage Treatment'. *Mine Water and the Environment* 36 (1): 133-53. <https://doi.org/10.1007/s10230-016-0417-1>.

Tassé, N., D. Isabel, and R. Fontaine,. 2003. 'Wood Cadillac Tailings: Designing a Biofilter for Arsenic Control.' *In Proceedings of the Sudbury Mining and the Environment Conference*, Sudbury, ON, Canada., May 2003.

Remerciements

Nous remercions l'ADEME pour son soutien financier, ainsi que tous les partenaires du projet pour leur collaboration et leurs contributions précieuses

Atelier 4B

Injection de fluides pour la mobilisation des phases pures

- Remediation of DNAPL polluted soil by polymer injection** 199
Challenges, Innovations, and the Path Forward
- Utilisation de fluides à seuil comme agent bloquant pour la remédiation de sols pollués** 202
- Enhanced remediation of Inapl-contaminated soil by emulsion** 206
A novel polymer-surfactant-alcohol emulsion for in-situ remediation of diesel-contaminated soil
- Les gels, réactifs innovants pour la dépollution *in situ*** 211
Retours d'expériences de plusieurs pilotes sur site
- Suivi géophysique d'expérimentations multiphasiques relatives à la récupération de solvants chlorés en phase pure dans un milieu poreux saturé par injection de polymères** 214

Remediation of DNAPL polluted soil by polymer injection

Challenges, Innovations, and the Path Forward

Amir Alamooti ^{a,b,c}, Stéfan Colombano ^a, Dorian Davarzani ^a, Azita Ahmadi-Sénichault ^b

a BRGM (French Geological Survey), Orléans 45000, France

b Institut de Mécanique et Ingénierie de Bordeaux (I2M), Arts et Métiers Institute of Technology, CNRS, Talence, 33405, France

c ADEME (Agence de la transition écologique), ANGERS, 49004, France

Résumé

Polymer injection is a well-established method in enhanced oil recovery (EOR) and is gaining interest for soil remediation due to its non Newtonian behavior. However, unlike EOR applications, soil is an unconsolidated medium where gravity forces are more active, and strict environmental standards require precise design for successful field-scale implementation. These challenges underscore the need for innovative, interdisciplinary research to fully unlock the potential of polymer injection in soil remediation.

Introduction

Dense Non-Aqueous Phase Liquids (DNAPLs), such as chlorinated solvents, are denser than water and can form immiscible lenses below the groundwater table when spilled through soil. Polymer solutions, due to their high viscosity, can provide a favorable mobility ratio, improving recovery efficiency while maintaining a stable front in heterogeneous media. They can also deliver other remediation agents like surfactants, nanomaterials, and solvents. However, in DNAPL displacement within soil, gravity plays a significant role when capillary forces are weak, often causing the aqueous (polymer) solution to override the DNAPL-saturated zone. This highlights the need for a blocking zone above the contaminated area or methods to counteract gravity forces. Additionally, residual DNAPL, especially in layered soils, can persist after primary flushing with polymers. It is essential to maintain a favorable mobility ratio to prevent channeling and to mobilize or dissolve residual DNAPL ganglia. In the context of the PAPIRUS project, we have developed innovative solutions to address these challenges, bringing practical remediation strategies for DNAPL-polluted soils into reality.

Matériel et méthodes

To evaluate the efficiency of this technology, a range of experimental and numerical analyses were conducted. The non-Newtonian behavior of polymer solutions, along with other chemical substances such as suspended particles, surfactants, salts, and alcohols, was examined both in bulk and in porous media. Displacement studies were carried out using 1-column (377 mL) and 2D-tank (ranging from 300 mL to 4000 mL) experimental setups, with numerical simulations performed using COMSOL Multiphysics. These tests aimed to assess the behavior of the injected solutions and the recovery efficiency of DNAPL at full saturation in a source zone or at residual saturation, using various solution combinations: polymer (xanthan or CMC), surfactant-polymer (SDBS), surfactant-alcohol-polymer (1-propanol/1-hexanol), and densified polymer (barite or NaI).

Résultats et discussion

The impact of densifying the polymer solution with suspended particles or soluble salts demonstrated that polymer densification can improve the DNAPL recovery factor in an unconfined aquifer by up to four times. Two-phase flow numerical simulations in porous media were used to assess various scenarios during the displacement of DNAPL with polymer solutions. The numerical results show that to overcome gravity forces and to have radial propagation in soil it is necessary to keep the density of polymer solution close to the DNAPL.

To minimize residual DNAPL saturation in the multilayer system, the efficiency of post-injection mixtures of polymer, alcohol, and surfactant was evaluated. Density analysis of samples obtained from displacement experiments in both single-layer columns and multilayer 2D tanks showed that the mobilization mechanism could improve the recovery factor from 91% (achieved by primary flushing) to 99% in 1D columns, and from 86% to 94% in 2D tanks.

Conclusions et perspectives

To properly understand the processes occurring in a real polluted site, experiments must be conducted in an unconstrained aquifer to avoid unrealistically high recovery rates. In such conditions, the effects of gravity forces are more clearly observed. To address this challenge in the field, the density of the polymer solution should be increased using densifiers like soluble salts. Post-injection of alcoholic polymer solutions can help minimize the presence of residual DNAPL in the soil, potentially reducing it to nearly zero saturation. For field applications, the non-Newtonian behavior of the polymer solution in soil must be carefully considered during both the design and numerical simulations

Références

- 1-Alamooti, A., Colombano, S., Davarzani, D., Lion, F., & Ahmadi-Sénichault, A. (2024). Gravity-driven remediation of DNAPL polluted aquifers using densified biopolymer brine solution. *Advances in Water Resources*, 185, 104643. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2024.104643>
- 2- Alamooti, Amir, Stéfan Colombano, Abbas Shoker, Azita Ahmadi-Sénichault, Fabien Lion, David Cazaux, Cédric Marion, Jérôme Lagron, Idriss Sawadogo, and Dorian Davarzani. "Enhancing remediation of residual DNAPL in multilayer aquifers: Post-injection of alcohol-surfactant-polymer mixtures." *Science of The Total Environment* 918 (2024): 170680. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.170680>
- 3- Alamooti, Amir, Stéfan Colombano, Zakari Abdullaziz Glabe, Fabien Lion, Dorian Davarzani, and Azita Ahmadi-Sénichault. "Remediation of multilayer soils contaminated by heavy chlorinated solvents using biopolymer-surfactant mixtures: two-dimensional flow experiments and simulations." *Water Research* 243 (2023): 120305. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.120305>
- 4- Alamooti, Amir, Stéfan Colombano, Sagyn Omirbekov, Azita Ahmadi, Fabien Lion, and Hossein Davarzani. "Influence of the injection of densified polymer suspension on the efficiency of DNAPL displacement in contaminated saturated soils." *Journal of Hazardous Materials* 440 (2022): 129702. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129702>
- 5- Omirbekov, Sagyn, Stéfan Colombano, Amir Alamooti, Ali Batikh, Maxime Cochenne, Yerlan Amanbek, Azita Ahmadi-Sénichault, and Hossein Davarzani. "Experimental study of DNAPL displacement by a new densified polymer solution and upscaling problems of aqueous polymer flow in porous media." *Journal of Contaminant Hydrology* 252 (2023): 104120. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2022.104120>

Remerciements

This study was performed as part of the PAPIRUS project. The authors would like to thank ADEME (French Environment and Energy Management Agency) and BRGM for co-funding the project under the "GESIPOL" program. The authors also gratefully acknowledge the financial support provided to the PIVOTS project by the "Région Centre – Val de Loire" and the European Regional Development Fund. We thank INEOS INOVYN for the assistance provided during the PAPIRUS project, in particular for providing access to the Tavaux site.

Utilisation de fluides à seuil comme agent bloquant pour la remédiation de sols pollués

Antonio RODRIGUEZ DE CASTRO¹, Amine BEN ABDELWAHED¹, Zhansaya AITKHOZHA², Henri BERTIN^{3*}

¹I2M, Arts et Métiers Institute of Technology, CNRS, Esplanade des Arts et Métiers, 33405 Talence Cedex, France

²Université de Lorraine, CNRS, F-54000 Nancy, France

³I2M, CNRS, Esplanade des Arts et Métiers, 33405 Talence Cedex, France

* Contact : henri.bertin@u-bordeaux.fr

Résumé

Ce travail présente une méthode de remédiation de sols pollués par blocage sélectif d'hétérogénéités locales. Le procédé est basé sur l'utilisation de fluides à seuil, solutions concentrées de polymères, qui de part leur rhéologie particulière, circulent préférentiellement dans les pores les plus grands. Lors de la reprise des écoulements l'eau s'écoule préférentiellement dans les pores les plus petits et permet une diversion des écoulements vers des zones peu ou pas accessibles lors des opérations de remédiation.

Des expériences de laboratoire à l'échelle de la carotte et à l'échelle du pore ont été menées pour caractériser cette méthode. Pour cela nous avons utilisé plusieurs échantillons d'un même milieu poreux consolidé synthétique bien caractérisé et des solutions aqueuses de gomme de xanthane pour bloquer les gros pores. L'influence de la concentration en polymère et des conditions d'écoulement nous ont permis de mettre en évidence les effets bénéfiques de la méthode proposée. Des expériences effectuées sur des micromodèles de milieux poreux nous permettent de visualiser les différents phénomènes mis en jeu à l'échelle du pore.

Introduction

La décontamination des sols pollués par des hydrocarbures peu ou pas miscibles avec l'eau constitue un défi important. Parmi les différentes méthodes utilisées sur site les techniques in-situ présentent de nombreux avantages mais ne permettent pas toujours d'atteindre des niveaux de dépollution satisfaisants au vu des objectifs initiaux.

Le travail que nous présentons est focalisé sur la décontamination in-situ de sites pollués par des hydrocarbures ou des solvants chlorés. Les méthodes de remédiation basées sur l'injection de différents produits, tensioactifs, polymères etc. [1], ne permettent pas de balayer la totalité de l'espace poral où se trouvent les polluants à cause des hétérogénéités locales et de la dispersion des tailles de pores. L'injection de solutions de polymères suivie d'écoulements d'eau a permis d'améliorer sensiblement le taux de récupération des polluants. D'autres méthodes telles que l'utilisation de la mousse ont été utilisées pour améliorer le balayage des milieux poreux en bloquant certaines zones au profit d'autres zones non balayées.

Nous proposons ici une méthode nouvelle [2] basée sur le caractère discriminant de l'écoulement de fluides à seuil dû à la distribution des tailles de pores observée sur des milieux poreux homogènes. Un fluide haute viscosité est injecté dans le milieu poreux en envahissant les pores de plus grande taille. L'injection d'eau qui suit la solution de polymères permet de balayer les pores de plus petite dimension où le polymère n'est pas présent.

Matériel et méthodes

Deux types d'expériences ont été réalisées à des échelles différentes en utilisant les mêmes fluides et en observant la même procédure expérimentale (séquences d'injection des fluides).

Echelle de la carotte homogène.

Des échantillons cylindriques ($D = 5\text{cm}$, $L = 10\text{cm}$) d'Aerolith-10 ont été utilisés. Il s'agit de milieux poreux synthétiques obtenus par frittage dont les propriétés pétrophysiques (porosité, perméabilité, distribution des tailles de pores) sont bien documentées dans la littérature et représentatives des milieux rencontrés dans les sols.

Le polluant est une huile minérale de viscosité 30mPaS .

Des solutions de polymère (gomme de xanthane) de différentes concentrations (2000, 4000, 8000ppm) ont été utilisées. Les propriétés rhéologiques de ces solutions sont présentées dans les Figures 1a et 1b. Ces solutions présentent les caractéristiques de fluides à seuil c'est à dire qu'ils se mettent en mouvement une fois un seuil de contrainte atteint. La contrainte exercée sur le fluide dépendant des caractéristiques hydrauliques des pores, le fluide à seuil circulera plus facilement dans les grands pores que dans les petits [3,4].

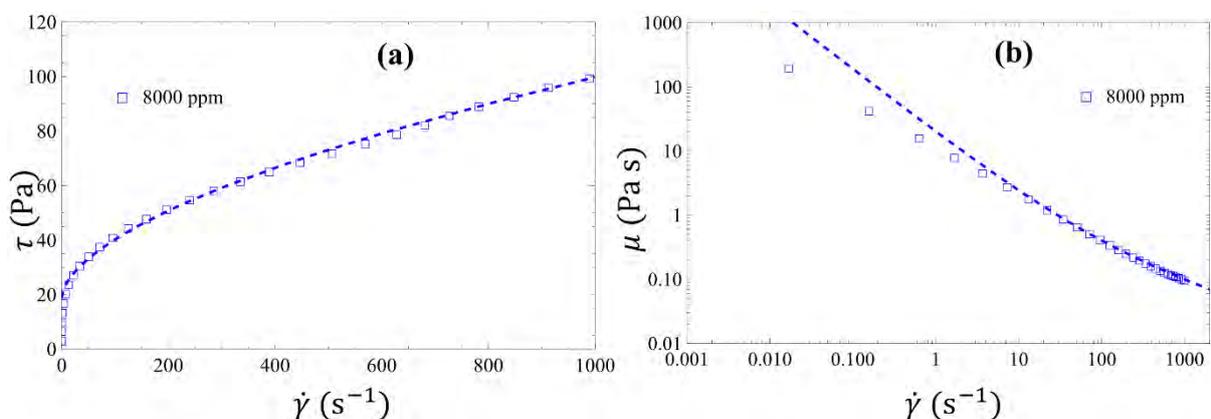


Figure 1: Propriétés rhéologiques mesurées (symboles) et calées sur le modèle de Herschel-Buckley (ligne continue) d'une solution de gomme xanthane ($C=8000\text{ppm}$).

Un montage expérimental constitué d'une pompe volumétrique, d'un capteur de pression différentielle et d'une balance de précision permet l'injection initiale du polluant suivie d'un premier déplacement d'eau pour récupérer le polluant mobile. Le polymère est ensuite injecté dans le milieu immédiatement suivi par une injection d'eau pour déplacer le polluant résiduel.

Echelle du pore, utilisation de micromodèles.

Des micromodèles en verre borosilicaté transparent ($20\text{mm} \times 10\text{mm} \times 0.02\text{mm}$) sont utilisés pour la visualisation directe des écoulements. Les figures 2a et 2b présentent le micromodèle dans son ensemble, le réseau d'injection qui assure une bonne répartition des fluides et un détail des pores. La répartition des tailles de pores présentée en Figure 2b a été obtenue par analyse d'image. La porosité est de 58%, la perméabilité de 2,5 Darcy ($\approx 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ms}^{-1}$) et le volume de pores de $2,4 \mu\text{L}$. Les micromodèles peuvent être mouillables à l'eau ou à l'huile.

Les fluides utilisés eau et huile sont les mêmes que précédemment, les solutions de polymère sont toujours de la gomme de xanthane de concentrations 3000, 5000 et 7000ppm. Des colorants ont été ajoutés pour distinguer chacune des phases présentes dans le micromodèle.

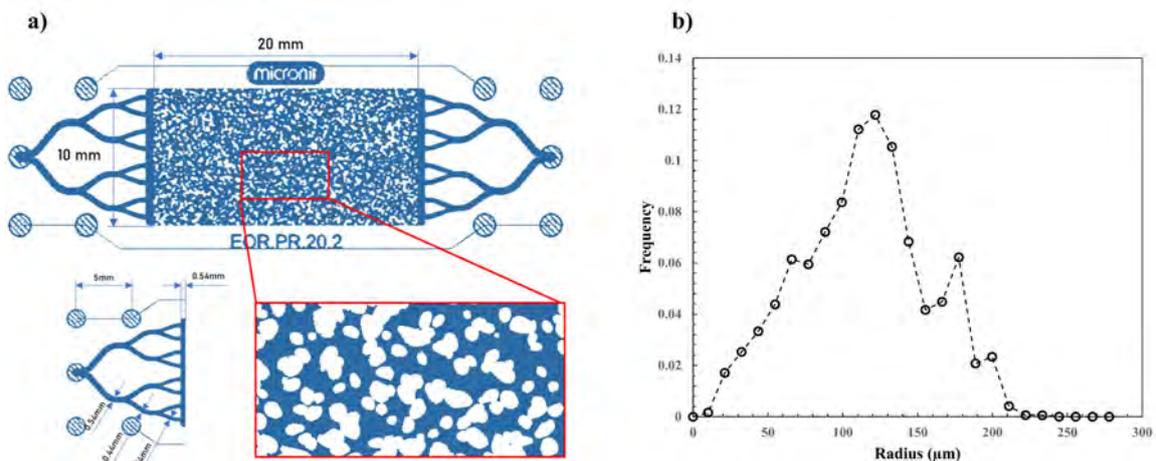


Figure 2 : Le micromodèle et ses caractéristiques.

Le montage expérimental est constitué d'une micro-pompe qui permet de contrôler le débit ou la pression d'injection. Le micromodèle transparent est positionné sous un microscope équipé d'une caméra et connecté à un ordinateur pour enregistrer et stocker les images de l'écoulement. Un traitement des images acquises permet de mesurer les volumes de fluides présents et de définir la répartition des phases en fonction de la taille des pores.

Résultats et discussion

Echelle de la carotte homogène.

Plusieurs séries d'expériences ont été effectuées en faisant varier les débits et les volumes d'injection dans l'objectif de comparer différentes stratégies de remédiation. Il apparaît clairement que la simple injection d'eau ne permet pas de dépolluer le milieu poreux. L'injection de polymère suivie d'injection d'eau effectuée à différentes valeurs du débit a permis de réduire sensiblement les volumes de polluant résiduel. Cette amélioration de la récupération est attribuée au caractère bloquant du fluide à seuil qui permet un meilleur balayage de l'espace poral. Des résultats plus détaillés sont présentés dans la figure 3 (tirée de [2]) qui résume les résultats obtenus à l'issue de plusieurs injections d'eau (WF) et de polymère (PI) au travers des gains de récupération du polluant.

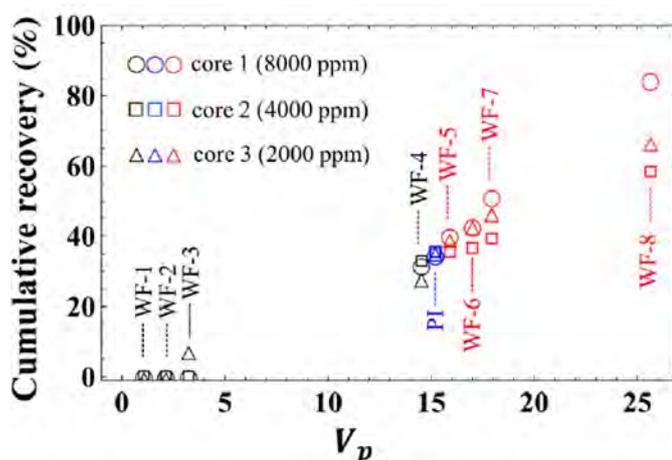


Figure 3 : Récupération de polluant à l'issue des séquences d'injection de l'eau et des solutions de polymères. WF 1-4 correspondent à des WF effectués avec un nombre capillaire croissant, avant l'injection de polymère (PI). WF 5-8 correspondent à des WF effectués avec un nombre capillaire croissant, après PI.

Echelle du pore

Plusieurs séries d'expériences ont été effectuées en faisant varier les débits, les pressions et les volumes d'injection dans l'objectif de comparer différentes stratégies de remédiation. Il apparaît clairement que la simple injection d'eau ne permet pas de dépolluer le milieu poreux. L'injection de la solution de polymère permet dans un premier temps une amélioration de la récupération du polluant en place par effet visqueux tout en se localisant dans les pores les plus gros. La reprise de l'injection d'eau met en évidence l'écoulement dans les pores les plus petits et favorise le balayage du micromodèle. Un exemple de résultat est présenté dans la figure 4 où on distingue les différentes phases en présence et la répartition des phases à l'échelle du pore.

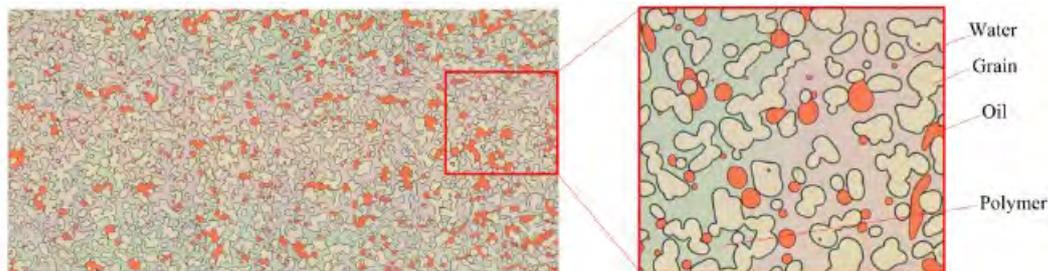


Figure 4 : Exemple d'un micromodèle saturé des différents fluides.

Conclusions et perspectives

Des séries d'expériences ont été menées sur des carottes homogènes et des micromodèles qui mettent en évidence le caractère bloquant de fluides à seuil et favorisent le balayage de l'espace poral en réduisant la saturation résiduelle en polluant. Nous avons pu observer que la concentration en polymère joue un rôle important sur la récupération du polluant. La stratégie d'injection des fluides, débit ou pression imposée, conduit à des résultats différents.

Les perspectives de cette étude concernent l'optimisation des propriétés rhéologiques des solutions de polymère en adéquation avec les stratégies d'injection, taille des bouchons de solution, pression d'injection, etc.

Références

- [1] ATTEIA O., DEL CAMPO ESTRADA, E. & H. BERTIN, Soil flushing: a review of the origin of efficiency variability, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 12 (4) pp. 379 – 389, 2013
- [2] RODRIGUEZ DE CASTRO, BEN ABDELWAHED A. & BERTIN H., Enhancing pollutant removal from contaminated soils using yield stress fluids as selective blocking agents. *J. Contaminant hydrology*. 255, 104142, February 2023.
- [3] RODRIGUEZ DE CASTRO, A., AGNAOU, M., AHMADI-SENICHAULT, A., OMARI, A., Numerical investigation of Herschel-Bulkley fluid flows in 2D porous media: yielding behaviour and tortuosity. *Computers & Chemical Engineering* 140, 106922, 2020.
- [4] TALON, L., ANDERSEN HENNING, A., HANSEN, A., ROSSO, A. Influence of the imposed flow rate boundary condition on the flow of Bingham fluid in porous media, *Phys. Rev. Fluids* 9, 063302, 2024.

Enhanced remediation of LNAPL-contaminated soil by emulsion

A novel polymer-surfactant-alcohol emulsion for in-situ remediation of diesel-contaminated soil

Bexultan SABYRBAY^{1,2,3,*}, Dorian DAVARZANI¹, Christophe DICHARRY³, Sagyn OMIRBEKOV^{1,4}, Fabien LION¹, Mélanie LORTHIOY², Mohamed KRIMISSA², Stéfan COLOMBANO¹

1 BRGM, Orléans 45100, France

2 EDF R&D, Chatou 78400, France

3 CNRS/TOTALENERGIES/UNIV PAU & PAYS ADOUR, Pau Cedex 64013, France

4 Nazarbayev University, Astana 010000, Kazakhstan

* Corresponding author

Abstract

Environmental pollution, particularly soil contamination by light refined petroleum products known as light non-aqueous phase liquids (LNAPL), remains a pressing global issue aggravated by anthropogenic activities. Traditional remediation techniques such as pump-and-treat (PT) have proven inefficient, prompting the investigation of alternative approaches such as injecting shear-thinning fluids like aqueous polymers for in-situ soil remediation. However, challenges persist, including incomplete removal of LNAPL ganglia and limitations associated with injecting high-viscosity fluids into the soil, which can lead soil uplift.

In this study, we developed a new formulation termed COCKTAIL emulsion, which includes xanthan gum (XG), sodium dodecyl sulfate (SDS), and 1-pentanol, a biodegradable alcohol. Batch experiments demonstrated the effective partitioning of 1-pentanol into the diesel phase, promoting LNAPL mobilization/swelling mechanism. The COCKTAIL emulsion exhibited excellent performance in one-dimensional column experiments, achieving up to 100% diesel recovery.

Further studies using a Hele-Shaw cell will delve deeper into the mechanisms of diesel ganglia swelling at a pore scale. This study highlights the effectiveness of combining polymer solution with partitioning alcohol for LNAPL remediation in heterogeneous porous media, offering a pathway toward sustainable soil contamination management strategies.

Introduction

Environmental pollution, notably soil contamination, is one of the urgent problems at present. Light refined petroleum products (gasoline, diesel, engine oil, etc.) which represent light non-aqueous phase liquids (LNAPL) are among the most widely spread environmental pollutants (Charbeneau, 2006; Tomlinson et al., 2017). The primary source of soil and water pollution by petroleum hydrocarbons is anthropogenic activity. These are the activities of enterprises in the oil refining and petrochemical industries, wastewater from industrial enterprises, accidents and fires at oil storage facilities and refineries, and numerous oil spills as a result of malfunctions of pipelines and tankers. Every year, the volume of polluted territories with oil products constantly increases, threatening the world with an ecological catastrophe. Penetration of LNAPL into the soil or groundwater makes it unsuitable for plant, animal, and microorganism life. Therefore, searching for effective ways to dispose of hydrocarbon pollution is critical. One of the most widely known LNAPL remediation methods is pump-and-treat (PT), which is considered inefficient due to prolonged operation and low recovery efficiency of around 60% (Charbeneau et al., 2000; Colombano et al., 2020). Injecting non-Newtonian fluids such as aqueous polymers presents a significant industrial application interest for in situ remediation of contaminated soil, especially for aquifers with significantly high permeability and strong heterogeneity (Hernández-Espriú et al., 2013; Martel et al., 1998; Omirbekov et al., 2023). However, after flushing with the polymer solution, there will still remain some LNAPL ganglia trapped in pore space that cannot be mobilized anymore. In addition, there are some limitations on the use of high-viscosity fluids. For instance, injecting a high-viscosity polymer solution during soil remediation may increase the injection pressure, leading to injection difficulties or soil uplift. Consequently, developing eco-friendly, sufficiently viscous, and biodegradable fluid is highly in demand. Therefore, in this study, we show how the injection of polymer-surfactant-alcohol emulsion can improve the recovery of residual LNAPL (here diesel fuel) in porous media.

Materials and methods

In this study, we prepared a new formulation using biopolymer Xanthan Gum (XG), eco-friendly surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS), and water-insoluble biodegradable alcohol "1-pentanol". This mixture forms a stable emulsion in which the alcohol is dispersed in an aqueous solution. Batch experiments were conducted in small glass vials to test the mechanisms of alcohol partitioning in the presence of aqueous and diesel phases. To evaluate the performance of the emulsion, the recovery of diesel was tested in one-dimensional 30 cm long silica sand-pack columns. A conceptual illustration of the 1D column experiment setup is presented in Figure 1. The 1D column experiments consider different fluid injection methods such as direct and post-injection. The concentration of diesel fuel in the effluent was measured using refractive index analysis. Furthermore, the effectiveness of the emulsion will be assessed using a Hele-Shaw cell to evaluate the diesel displacement mechanism at the pore scale.

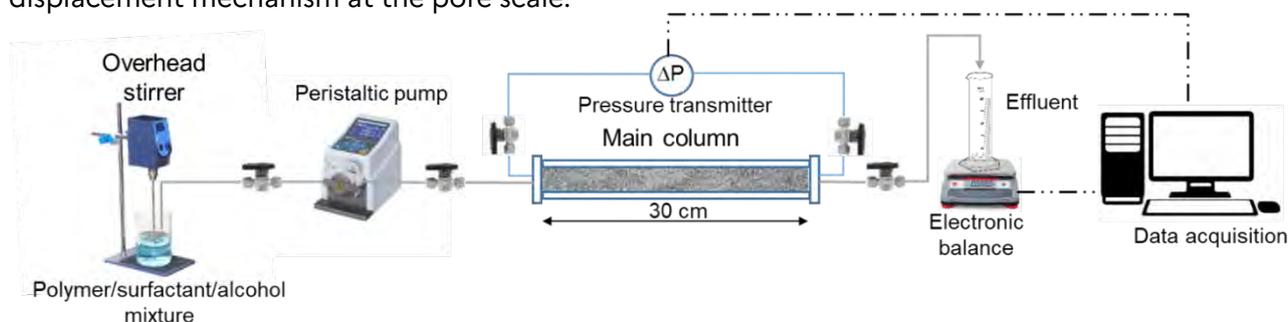


Figure 1: Schematic of the experimental setup for emulsion injection into a sand column

Results and discussion

Batch experiment results demonstrated that water-insoluble 1-pentanol in the presence of aqueous and diesel phases promotes partitioning into the diesel phase. As a result, swelling in the volume of the diesel phase was noted, which is typical for the LNAPL mobilization mechanism. Moreover, when 1-pentanol was mixed with XG-SDS solution, it formed stable cloudy emulsions. The new XG-SDS-1-pentanol emulsion was named "COCKTAIL" due to its cloudy white color. Further, we studied the direct injection of COCKTAIL emulsion (at 50% alcohol content in the mixture) for diesel removal in the 1D column experiments. Figure 2 depicts the diesel removal efficiency results through direct injection for COCKTAIL emulsion and a combination of XG solution at different concentrations (1 and 2 g/L) with SDS (5 g/L) as a function of pore volume (PV). Increasing polymer (XG) concentration in solutions correlates with an increase in the recovery factor, with values of 83.4% and 88.3% for XG concentrations of 1 g/L and 2 g/L, respectively. Nevertheless, after flushing with the polymer solution, residual LNAPL ganglia still remain trapped in pore spaces, hindering further mobilization. Combining SDS surfactant with XG solution significantly enhances LNAPL recovery efficiency compared to injecting XG alone. The addition of SDS at a concentration of 5 g/L (2 CMC) has a more pronounced effect at a higher XG concentrations, resulting in an increase in recovery efficiency of 4.9% for 1 g/L XG and 5.6% for 2 g/L XG. The primary mechanism for enhancing LNAPL recovery by SDS surfactant in XG solutions is the mobilization of contaminants rather than their solubilization (Bernardez & De Andrade Lima, 2021). This implies a reduction in IFT between the XG+SDS solution and diesel oil, facilitating enhanced diesel mobilization. Notably, employing the newly developed COCKTAIL emulsion yields the highest LNAPL recovery results, reaching up to 100%. The primary displacement mechanism during COCKTAIL emulsion injection is the 1-pentanol partitioning into the diesel phase, causing it to swell and mobilize simultaneously (Jeong et al., 2009). Using a viscous polymer solution combined with partitioning alcohol helps overcome soil heterogeneity and facilitates the targeted delivery of alcohol droplets to residual LNAPL in low-permeability areas within porous media.

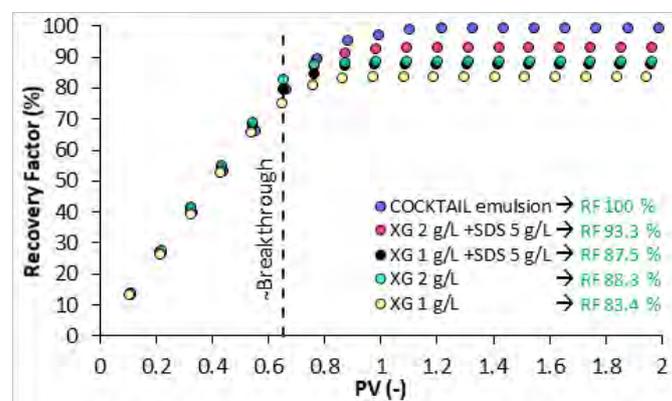


Figure 2: LNAPL production in 1D column as a function of PV through direct-treatment

The remediation of diesel-contaminated porous media using post-conventional methods involved a sequential process of water flooding (WF) followed by COCKTAIL emulsion injection (see Figure 3). The waterflooding step served as the primary phase for the initial removal of pure free product, akin to the pump-and-treat technique. To examine the influence of LNAPL residual saturation on post-treatment using our emulsion, a column experiment was conducted, producing varied residual LNAPL saturations during this stage. The results demonstrated that the recovery factor reached 64.3% and 79% under less favorable and optimal conditions, respectively. The LNAPL residual saturations obtained were 21%, 26%, 29.6%, and 35.7%. Beyond approximately 2 pore volumes of water injection, no further recoveries were observed in the effluent. The low recovery factor in this stage is attributed to the development of capillary and viscous fingering in the porous medium. Following the post-treatment via COCKTAIL emulsion injection, the recovery factors significantly improved, reaching values between 99.9% and 100%. These results underscore the exceptional performance of the newly developed emulsion in eliminating all residual LNAPL after waterflooding. Moreover, the initial LNAPL residual saturation was found to have a non-significant impact on the final recovery rate during COCKTAIL emulsion injection.

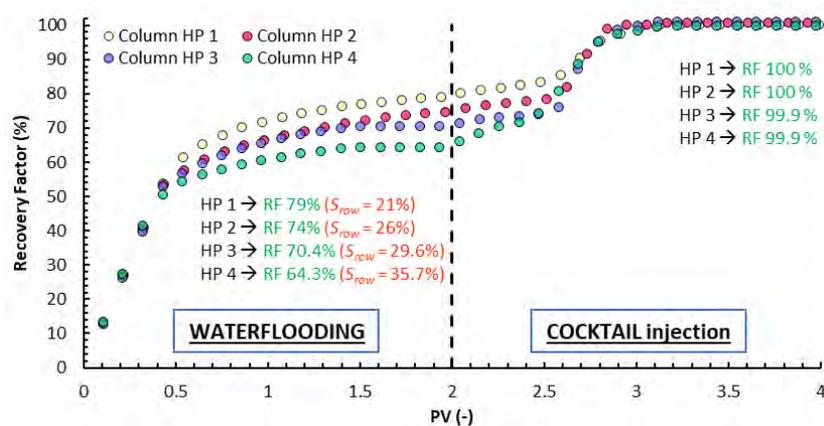


Figure 3 : LNAPL production in 1D column as a function of PV through post-treatment

Conclusions and perspectives

Based on the results obtained the following conclusions can be drawn:

- Utilizing a combination of swelling alcohol and a polymer solution is an effective approach to enhance the recovery of residual LNAPL in heterogeneous porous media.
- The new COCKTAIL emulsion exhibited an improved recovery of 100% during direct treatment in 1D columns.
- Post-injection of COCKTAIL emulsion after waterflooding enhanced diesel removal up to 100%.
- The primary remediation mechanism through COCKTAIL emulsion in porous media is the swelling of residual diesel ganglia, leading to their subsequent mobilization.
- The combination of a polymer solution with partitioning alcohol facilitates targeted delivery of the alcohol to low-permeability areas in porous media, thereby promoting the swelling mechanism.

Future perspectives include studying the swelling mechanism of diesel ganglia at a pore scale using a Hele-Shaw cell. Furthermore, we aim to reduce the alcohol content of the COCKTAIL emulsion to minimize flushing costs.

References

- Bernardez, L. A., & De Andrade Lima, L. R. P. (2021). Microemulsions for remediation of light non-aqueous-phase liquids in aquifer rocks. *Environmental Earth Sciences*, *80*(7), 257. <https://doi.org/10.1007/s12665-021-09548-z>
- Charbeneau, R. J. (2006). Soil and Groundwater Contamination: Nonaqueous Phase Liquids. *Vadose Zone Journal*, *5*(4), 1294–1295. <https://doi.org/10.2136/vzj2006.0101br>
- Charbeneau, R. J., Johns, R. T., Lake, L. W., & McAdams, M. J. (2000). Free-Product Recovery of Petroleum Hydrocarbon Liquids. *Groundwater Monitoring & Remediation*, *20*(3), 147–158. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.2000.tb00280.x>
- Colombano, S., Davarzani, H., Van Hullebusch, E. D., Ignatiadis, I., Huguenot, D., Omirbekov, S., & Guyonnet, D. (2020). Free Product Recovery of Non-aqueous Phase Liquids in Contaminated Sites: Theory and Case Studies. In E. D. Van Hullebusch, D. Huguenot, Y. Pechaud, M.-O. Simonnot, & S. Colombano (Eds.), *Environmental Soil Remediation and Rehabilitation* (pp. 61–148). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-40348-5_2
- Hernández-Espriú, A., Sánchez-León, E., Martínez-Santos, P., & Torres, L. G. (2013). Remediation of a diesel-contaminated soil from a pipeline accidental spill: Enhanced biodegradation and soil washing processes using natural gums and surfactants. *Journal of Soils and Sediments*, *13*(1), 152–165. <https://doi.org/10.1007/s11368-012-0599-5>
- Jeong, S.-W., Ju, B.-K., & Lee, B.-J. (2009). Effects of alcohol-partitioning type and airflow on cosolvent flooding to benzene-LNAPL saturated porous media. *Journal of Hazardous Materials*, *166*(2–3), 603–611. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.102>
- Martel, K. E., Martel, R., Lefebvre, R., & Gélinas, P. J. (1998). Laboratory Study of Polymer Solutions Used for Mobility Control During In Situ NAPL Recovery. *Groundwater Monitoring & Remediation*, *18*(3), 103–113. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.1998.tb00734.x>
- Omirbekov, S., Colombano, S., Alamooti, A., Batikh, A., Cochennec, M., Amanbek, Y., Ahmadi-Senichault, A., & Davarzani, H. (2023). Experimental study of DNAPL displacement by a new densified polymer solution and upscaling problems of aqueous polymer flow in porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, *252*, 104120. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2022.104120>
- Tomlinson, D. W., Rivett, M. O., Wealthall, G. P., & Sweeney, R. E. H. (2017). Understanding complex LNAPL sites: Illustrated handbook of LNAPL transport and fate in the subsurface. *Journal of Environmental Management*, *204*, 748–756. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.08.015>

Acknowledgments

This work was carried out within the framework of the MOBILMOUSSE project. The authors thank BRGM (French Geological Survey), EDF (Électricité de France), and ANRT (Association Nationale de la Recherche et de la Technologie) for co-financing the project. The authors also acknowledge the financial support of the PIVOTS project from the “Region Centrale-Val-de-Loire” and the European Regional Development Fund.

Les gels, réactifs innovants pour la dépollution *in situ*

Retours d'expériences de plusieurs pilotes sur site

Julien Maire¹, Iheb Bouzid¹, Laurent Mansuelle¹, Antoine Joubert¹

¹ SERPOL, Vénissieux, julien.maire@serpol.fr

Résumé

Les gels sont des fluides prometteurs pour répondre aux principaux défis liés à la dépollution *in situ*. En zone non saturée, où la gravité limite les rayons d'injection, la viscosité des gels limite cet effet et permet d'obtenir une propagation horizontale et verticale uniforme dépassant plusieurs mètres, même dans des matériaux très grossiers. Là où le temps de contact entre la pollution adsorbée et le réactif est un enjeu, les gels, grâce à leur viscosité, sont peu mobiles, restant en place plusieurs mois même au sein de nappes très rapides et permettent d'assurer un temps de contact long entre le réactif transporté au sein du gel et le sol. Là où les forces visqueuses de l'eau sont insuffisantes pour déplacer des phases pures (hydrocarbures, solvants chlorés...), les gels ont la capacité de pousser efficacement les gouttelettes de phase vers des points de pompage. Dans tous les cas, les cheminements préférentiels causés par les différences de perméabilité sont moins un problème pour les gels (comportement non Newtonien, rhéofluidifiant) que pour les réactifs liquides classiques. Toutes ces observations sont confirmées par des essais laboratoire et pilotes sur site menés par SERPOL et ses partenaires.

Introduction

La dépollution *in situ* est un défi pour de multiples raisons : L'apport de réactifs injectables, par exemple, est limité en zone non saturée par les faibles rayons d'action qui peuvent être atteints. En zone saturée, le temps de contact entre réactif et sol contaminé peut être réduit à cause de l'élution des réactifs par la nappe. Lorsqu'il s'agit d'aller améliorer la récupération de phases pures (hydrocarbures ou solvants chlorés), une quantité importante de phase reste piégée dans les sols, les forces appliquées par l'eau pompée sur les gouttelettes étant trop faibles pour les déplacer. En outre, la sensibilité des fluides classiques aux hétérogénéités de perméabilité ne permet pas d'imprégner les milieux de façon homogène et prédictible. SERPOL et ses partenaires, grâce au cofinancement par l'ADEME de plusieurs projets R&D collaboratifs sur le sujet, ont eu l'occasion de développer en laboratoire et de valider à l'échelle du pilote sur site, des stratégies de dépollution améliorées grâce à l'utilisation de réactifs sous formes de gel. Ces gels ont en effet plusieurs propriétés intéressantes (viscosité, comportement non Newtonien, etc...) qui sont mises à partie.

Matériel et méthodes

Les résultats présentés seront une synthèse de différentes technologies de traitement à base de gels qui ont été évaluées sur site : (1) L'utilisation d'un gel réactif pour dégrader un polluant persistant au sein d'une nappe circulant très rapidement (10 m/j). (2) L'utilisation d'un gel de mobilisation pour

améliorer la récupération d'hydrocarbures sous une station essence, en cours de pilotage. (3) D'autres applications qui seront mises en pilotage d'ici la tenue de la conférence. Pour tous les pilotes, des stratégies de mesure et de suivi importantes et adaptées à chacun (analyses d'eau, de sol, traçages, tomographie de résistivité électrique...) ont été mises en place pour s'assurer de l'obtention de résultats de qualité. Ces résultats seront présentés. Au total, SERPOL a eu l'occasion d'injecter plusieurs centaines de m³ de gel sur différents sites.

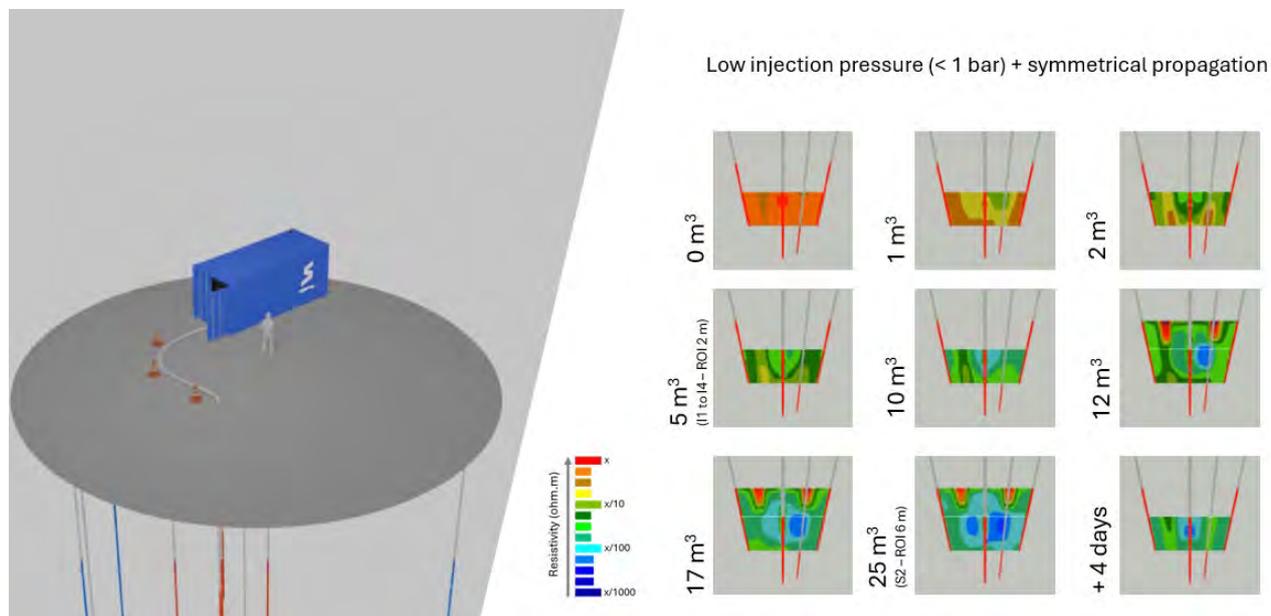


Figure 1 : Propagation du gel dans une zone saturée, visualisée par tomographie de résistivité électrique (nappe circulante à 10 m/j).

Résultats et discussion

Les pilotes terminés ont donné d'excellents résultats. Au sein de la nappe se déplaçant très rapidement, injecter le réactif en une fois sous forme de gel a permis de le propager de façon homogène et de le maintenir en place durant plusieurs mois, assurant le temps de contact nécessaire pour la dégradation de 99 % de la pollution adsorbée au bout d'un mois. Pour le pilote de mobilisation de phase pure en cours, les résultats laboratoire ont d'ores et déjà montré que l'association de gel et de tensioactif permettait non seulement de réduire le piégeage dû aux forces capillaires (effet du tensioactif) mais également de pousser cette phase libérée grâce au gel dont la viscosité est supérieure. Les résultats à l'échelle du pilote seront acquis d'ici la conférence.

Results for the target depth (8-12 m) – 1 month after injection

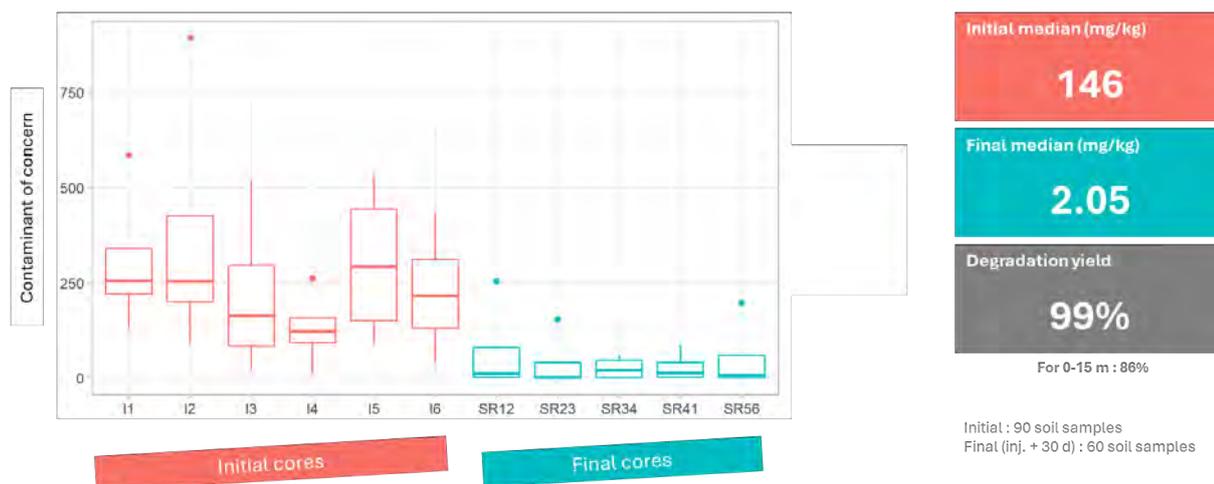


Figure 2 : Résultats de dégradation du lindane par le réactif apporté sous forme de gel (nappe circulant à 10 m/j).

Conclusions et perspectives

Grace à leurs propriétés uniques, les gels sont des fluides très intéressants pour vectoriser de façon homogène des réactifs in situ, assurer un temps de contact long entre les réactifs et le sol contaminé. Ils permettent aussi de mobiliser des phases organiques de façon contrôlée pour améliorer leur pompage, en laissant une saturation résiduelle inférieure aux technologies de pompage classiques.

Références

Livrables des projets GESIPOL FAMOUS, PAPIRUS et ISMIIR.

Maire et al (2024). Gels as Innovative Fluids for In Situ Remediation, Overview of Projects from Lab to Field-Scale. Communication orale à Battelle Chlorinated Conference (Denver, USA).

Remerciements

SERPOL remercie l'ADEME pour le cofinancement des projets de recherche PAIRUS, FAMOUS et ISMIIR, au sein desquels ces technologies en rupture ont pu être développées. SERPOL remercie aussi ses partenaires au sein de ces projets R&D collaboratifs AECOM, BRGM, GENDRY, IC2MP/Univ. de Poitiers, INEOS INOVYN, INP Bordeaux, INTERA and SOLVAY.

Suivi géophysique d'expérimentations multiphasiques relatives à la récupération de solvants chlorés en phase pure dans un milieu poreux saturé par injection de polymères

Jacques DEPARIS¹, Amir ALAMOOTI¹, Henri LIM¹, Fabien LION¹, Behshad KOOHBOR², Stéfán COLOMBANO²

1: BRGM, Orléans, France, j.deparis@brgm.fr

2: HGM, GeoRessources, University of Lorraine, Nancy, France, Behshad.koohbor@univ-lorraine.fr

Résumé

Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet PAPIRUS Géophy (Pompage Assisté par Puits Inclinés avec Récupération par Upwelling et injection de Stabilisants – aspect géophysique) qui a pour but de développer une méthodologie d'estimation des teneurs en polluants de type composés chlorés en phase pure (DNAPL : Dense Non-Aqueous Phase Liquids) par des méthodes indirectes. Seule la partie expérimentale du projet est présentée car la partie terrain n'a pas encore eu lieu. Le but des expériences de laboratoire est de mettre au point des modèles pétrophysiques permettant l'estimation des teneurs en polluants dans le cadre d'écoulement triphasique (eau/DNAPL/gel) à partir des mesures de résistivité complexe et de permittivité.

Introduction

Les liquides en phase non aqueuse (NAPL), par ex. les essences ou les solvants chlorés industriels, représentent une part importante de la problématique des sites et sols pollués. Les polluants étudiés dans la présente étude sont des DNAPL (D : dense) de type chlorés. Les sources de pollution en DNAPL relarguent des polluants en phases dissoute et gazeuse, ce qui peut dans certains cas créer des problèmes sanitaires ou de ressources en eau. Le comportement des DNAPL en milieu poreux est complexe car il met en jeu des écoulements multiphasiques (eau/DNAPL/air). Il est donc primordial de bien caractériser cette pollution avant, pendant et après la dépollution (Atekwana et Atekwana, 2010; Ajo-Franklin et al., 2006).

Parmi le large éventail de propriétés géophysiques existantes, la permittivité diélectrique haute fréquence et la résistivité électrique complexe sont les plus adaptés pour pouvoir évaluer l'évolution des teneurs en polluant. Concernant la permittivité diélectrique haute fréquence, les NAPL auront des contrastes de paramètres physiques importants par rapport à l'eau qu'il remplace lors des opérations de pompage. En effet, la constante diélectrique varie de 2 pour le toluène à 10 environ pour le dichloroéthane, alors que l'eau présente une constante diélectrique de 81 (Ajo-Franklin et al, 2006). L'intérêt pour la méthode de résistivité a émergé étant donné le fait que les NAPL sont des isolants électriques ; les NAPL peuvent provoquer une augmentation de la résistivité quand ils sont sous forme de produit pur et qu'ils déplacent l'eau dans un sol saturé. La polarisation induite est sensible aux propriétés à l'échelle des pores, telles que la granulométrie, la forme des grains, la chimie des surfaces des grains et la distribution de la taille du pore (Scott et Barker, 2003, Titov et al., 2010). Des études en laboratoire ont montré que la relation entre la concentration en

NAPL et la réponse en polarisation induite est linéaire (Revil et al., 2011, Schmutz et al., 2010, 2012, Irvani et al. 2020, 2021, Colombano et al., 2021).

Dans ce travail, nous proposons de réaliser des expériences de laboratoire afin de modéliser le lien entre les teneurs en polluants et les propriétés électriques et diélectriques de matériaux. Ce modèle pétrophysiques sera ainsi utilisé pour les mesures réalisées qui devront être réalisés d'ici la fin de l'année 2024 sur le site expérimental.

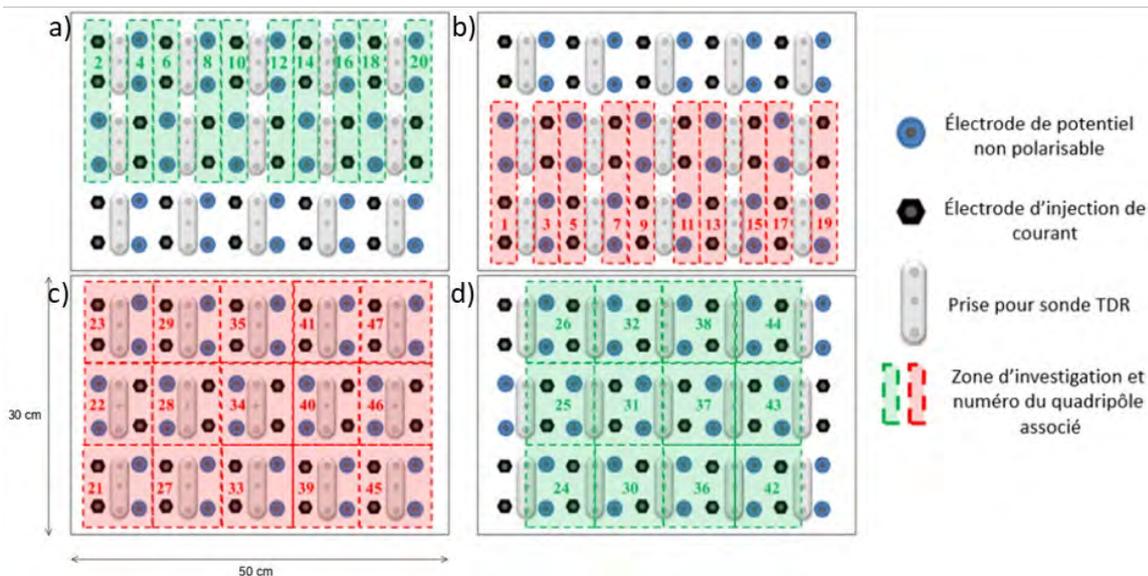
Matériel et méthodes

Le bac 2D a des dimensions de 30 × 50 × 7 cm (hauteur, largeur, profondeur). La figure 1 montre schématiquement l'avant du réservoir. Le corps du bac 2D est constitué d'un matériau résistant aux solvants appelé fluorure de polyvinylidène (PVDF). La paroi avant du réservoir, d'une épaisseur de 0,8 cm, est constituée d'un verre rectangulaire transparent utilisé pour prendre des photos de chaque étape des expériences.

La figure 1 présente la localisation des électrodes pour les mesures de résistivité électrique complexe ainsi que les quadripôles de mesures. Les cercles noir et bleu montrent respectivement la localisation des 30 électrodes de courant et des 30 électrodes de potentiel. Le courant électrique alternatif (AC) est injecté entre deux électrodes de courant en acier inoxydable et la différence de potentiel est mesurée par l'intermédiaire de deux électrodes de potentiel non polarisables fabriquées (Cu/CuSO₄) au BRGM. L'ensemble des électrodes ont été placées à l'extérieur des échantillons afin d'éviter les interférences de flux qui peuvent à leur tour interférer avec les signaux de courant électrique (Maineult et al., 2004). Les électrodes impolarisables ont été fabriquées à partir d'un mélange de 72,75 g d'eau milli-Q (eau ultra-pure), 26 g de CuSO₄ et 1,25 g de gélatine dans 100 g de solution. La céramique poreuse a été utilisée à l'interface des électrodes non polarisables et des milieux poreux saturés. Chaque électrode non polarisable a été connectée au SIPLAB IV avec des câbles blindés. Cette appareil permet de mesurer la dépendance fréquentielle de la résistivité entre 0.001 et 2000 Hz. Pour chaque cycle, 47 mesures sont réalisées, dont 20 configurations de type dipôle-dipôle azimutal (figure 1a et b) et 27 configurations de type dipôle-dipôle équatorial (figure 1a et b). Ces deux réseaux ont été représentés sur la figure 1 respectivement par des ronds et des hexagones. Quinze sondes TDR permettant de mesurer la permittivité diélectrique haute fréquence ont été placées dans la Bac 2D (cf. figure 1).

Le monitoring visuel est assuré par une caméra qui est automatisée pour prendre une photo toutes les cinq minutes lors de la montée du DNAPL et toutes les deux minutes lors de l'injection de xanthane densifié. La caméra digitale utilisée est la Nikon® D810 équipée de lentilles NIKKOR LENS 105 (Nikon®). La résolution de la caméra est de 34 mégapixels. Le but de la prise de photo est de photographier les changements lors de l'écoulement multiphasique dans le milieu poreux et d'estimer la saturation en DNAPL après l'expérience.

Le milieu poreux est constitué principalement d'un sable de marbre dont la taille des grains est comprise entre 0,6 et 0,8 millimètres et dont la perméabilité vaut environ 145 darcy. L'eau du robinet a été dégazée à l'aide d'un réservoir à ultrasons (VWR Ultrasonic Cleaner - USC500D). L'eau est injectée à l'aide de cinq tuyaux situés au fond du réservoir. Cette phase est suivie d'une phase de drainage réalisé par l'injection de DNAPL depuis les cinq ports localisés au fond du bac à l'aide de pompes péristaltiques. Le polluant étudié est un solvant chloré prélevé sur un site de l'usine INOVYN à Tavaux (39). Enfin la phase de dépollution est réalisée par l'intermédiaire de l'injection de xanthane densifiée depuis le port inférieur central (Alamooti et al, 2024).



Résultats et discussion

La figure 2 présente l'évolution temporelle de l'amplitude de la résistivité (à gauche) et de la permittivité (à droite) pendant respectivement la phase de drainage de l'eau, le début de la phase de dépollution et la fin de la phase de dépollution. Ces données sont surimposées sur les photographies correspondantes.

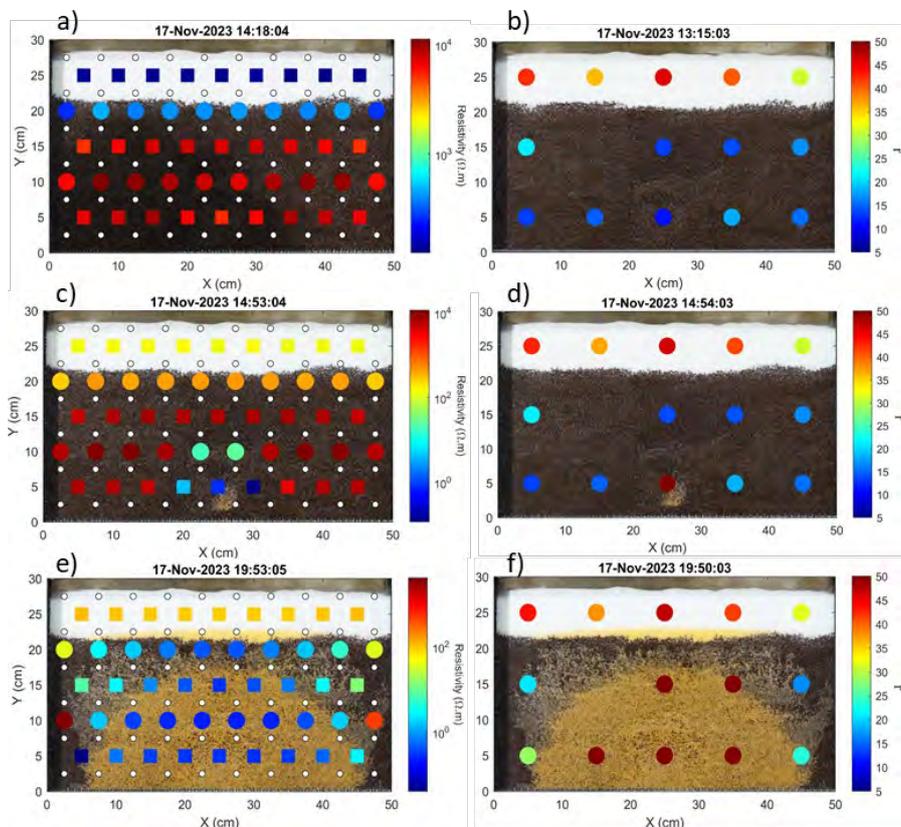


Figure 2 : Séries de photos avec mesures de résistivité (a, c, e) et de permittivité (b,d,f) respectivement pendant la phase de drainage (haut) et le début (milieu) et la fin (bas) de la phase de dépollution. Pour les mesures de résistivité, les ronds représentent les mesure de type dipole-dipole azimutale et les carrés les mesures de type dipole-dipole équatoriale.

Durant la phase d'injection du polluant (Figure 2 a et b), on constate que l'augmentation de la saturation en DNAPL a pour conséquence une augmentation de la résistivité du milieu. En effet, le DNAPL en phase pure n'est pas composé d'ions, le SIP mesure alors une très grande résistivité de l'ordre de $10^4 \Omega \cdot m$. Pour la permittivité relative les valeurs diminuent de 35 en début d'expérience quand le bac est saturé en eau à des valeurs proches de 15 pour les parties saturées en DNAPL.

Durant la phase d'injection de la solution, c et d pour le début de l'expérience et e et f pour la fin de l'expérience, les Figure 2 montrent que la solution est visible depuis la vitre et les outils géophysiques perçoivent également ce nouveau fluide grâce au fort contraste entre les propriétés du xanthane densifié par NaI, le DNAPL et l'eau. La solution de xanthane densifiée est très concentrée en ions sodium (Na^+) et iodure (I^-), la conductivité mesurée est de $2,6 \text{ mS/cm}$ à $20,1^\circ \text{C}$ (résistivité : $3,85 \Omega \cdot m$). On mesure de faibles résistivités associées à la couleur bleue, ce qui est cohérent. On note également que la solution est associée à une très haute valeur de permittivité.

La Figure 3 présente l'évolution temporelle de l'amplitude (a) et la phase (b) de la résistivité pour trois quadripôles centraux. La localisation de ces quadripôles est indiquée sur le schéma du bac. Le code couleur indique la mesure correspondante. Pour la résistivité, durant la phase d'injection, les quadripôles de mesure de bas en haut voient successivement leur résistivité augmenter au fur et à mesure que le niveau de polluant monte sauf pour le quadripôle bleu qui n'est pas en contact avec le polluant. Durant la phase d'injection, la résistivité pour le quadripôle du bas (en rouge) chute aux alentours de quelques ohm mètres. En effet, la solution conductrice est en contact avec le quadripôle. Le quadripôle du centre (en vert) voit ensuite la résistivité diminuer brusquement jusqu'à environ une dizaine d'ohm mètres puis de manière progressive jusqu'à environ quelques ohm mètres.

En ce qui concerne le déphasage, on voit que, pendant la baseline, celui-ci est faible (inférieur à 2 mrad) et stable. La phase d'injection du polluant a pour conséquence d'augmenter le déphasage, comme le montrent des expériences passées

De plus le quadripôle du bas (en rouge) est impacté plus vite que le quadripôle du niveau moyen (en vert). Enfin le quadripôle du haut (en bleu) est peu impacté. Lors de la phase d'injection de polymère, on remarque que le déphasage diminue dès que le polymère arrive au niveau de la zone d'influence du quadripôle de mesure jusqu'à obtenir une valeur négative de l'ordre de -10 mrad . Ces déphasages négatifs restent difficiles à expliquer mais peuvent être induits par les forts contrastes de résistivité lors de la phase de dépollution.

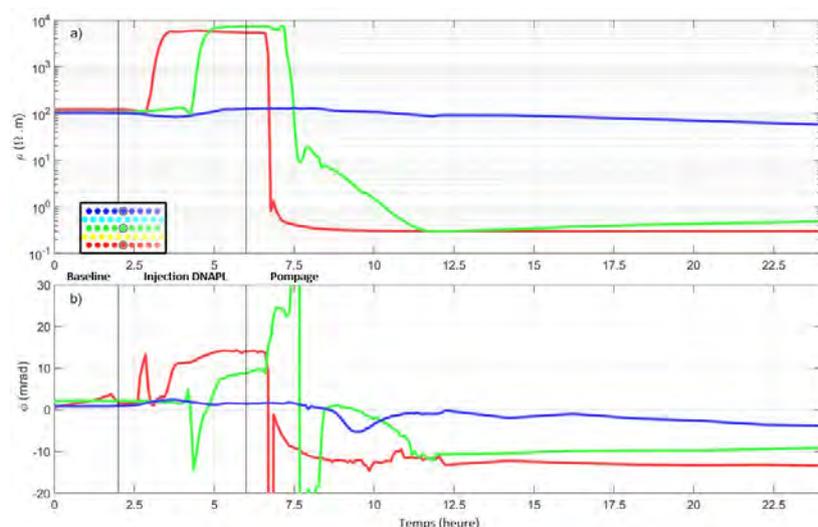


Figure 3 : Evolution temporelle de la résistivité et phase mesurées par les dispositifs équatoriaux centraux pendant l'expérience : a) amplitude, b) phase.

Conclusions et perspectives

Des expériences de récupération de DNAPL à l'aide d'injection de polymère densifié ont été réalisées dans un bac 2D. Ces expériences ont été suivies à l'aide de mesures géophysiques et optique. Les mesures géophysiques (résistivité et permittivité) de DNAPL et gel densifié ont montré un contraste important entre ces deux phases. Le suivi des essais de dépollution par ces méthodes géophysiques a mis en lumière une bonne corrélation entre les déplacements des différentes phases liquides (DNAPL et gel densifié) et les mesures réalisées. Le suivi par méthode géophysique est fiable et encourageant pour un test à l'échelle décimétrique et métrique sur un site pollué. Ces résultats permettront de mettre au point un modèle pétrophysique par l'intermédiaire de modélisation couplé, qui sera ensuite utilisé sur les données terrain qui devront être acquises cette année.

Références

Ajo-Franklin, J. B., Geller, J. T., & Harris, J. M. (2006). A survey of the geophysical properties of chlorinated DNAPLs. *Journal of applied geophysics*, 59(3), 177-189.

Atekwana, E. A., & Atekwana, E. A. (2010). Geophysical signatures of microbial activity at hydrocarbon contaminated sites: a review. *Surveys in Geophysics*, 31(2), 247-283.

Colombano, S., Davarzani, H., van Hullebusch, E. D., Huguenot, D., Guyonnet, D., Deparis, J., ... & Ignatiadis, I. (2020). Comparison of thermal and chemical enhanced recovery of DNAPL in saturated porous media: 2D tank pumping experiments and two-phase flow modelling. *Science of The Total Environment*, 143958.

Iravani, M. A., Deparis, J., Davarzani, H., Colombano, S., Guérin, R., & Maineult, A. (2020). Complex electrical resistivity and dielectric permittivity responses to dense non-aqueous phase liquids' imbibition and drainage in porous media: a laboratory study. *Journal of Environmental and Engineering Geophysics*, 25(4), 557-567.

Revil, A., Schmutz, M., & Batzle, M. L. (2011). Influence of oil wettability upon spectral induced polarization of oil-bearing sands. *Geophysics*, 76(5), A31-A36.

Schmutz, M., Revil, A., Vaudelet, P., Batzle, M., Viñao, P. F., & Werkema, D. D. (2010). Influence of oil saturation upon spectral induced polarization of oil-bearing sands. *Geophysical Journal International*, 183(1), 211-224.

Scott, J. B., & Barker, R. D. (2003). Determining pore-throat size in Permo-Triassic sandstones from low-frequency electrical spectroscopy. *Geophysical Research Letters*, 30(9).

Titov, K., Tarasov, A., Ilyin, Y., Seleznev, N., & Boyd, A. (2010). Relationships between induced polarization relaxation time and hydraulic properties of sandstone. *Geophysical Journal International*, 180(3), 1095-1106.

Remerciements

Cette étude a été réalisée dans le cadre du projet Papyrus et Papyrus Geophy. Les auteurs remercient l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) pour le cofinancement du projet dans le cadre du programme Gesipol. Nous remercions chaleureusement le soutien financier apporté au projet PIVOTS par la Région Centre – Val de Loire et le Fonds Européen de Développement Régional.

Atelier 4C

Applications innovantes de traitements des pollutions organiques

Gestion de la pollution d'une ancienne raffinerie 220

Approche globale combinant des solutions innovantes et optimisées

Traitement des composés organo-nitrés (RDX et TNT) par hydrolyse alcaline 224

Essai en laboratoire et application pleine échelle

Chlorinated Solvent Remediation: A Study on Hydraulic and Reactive Barriers 229

Gestion de la pollution d'une ancienne raffinerie

Approche globale combinant des solutions innovantes et optimisées

Camille Déchelette¹, Barnier Christophe^{1*}, Mathieu Protin¹

¹WSP GOLDER, 31 rue Gorge de Loup, 69009 Lyon, christophe.barnier@wsp.com

Résumé

La préparation du plan de gestion global d'un site nécessite la prise en compte d'un grand nombre de paramètres tel que les volumes et la nature des matériaux à traiter ou les différents niveaux et type de contamination. Ces différents paramètres permettent de sélectionner les technologies en fonction de leur efficacité, les risques associés et les coûts.

Dans le cadre de cette présentation, WSP propose de présenter l'approche globale qui a été appliquée sur un site pour parvenir à une réhabilitation conforme aux objectifs en mettant l'accent sur les technologies innovantes.

Introduction

WSP assiste un client pétrolier dans la préparation du plan de gestion d'une raffinerie de 30 hectares en Normandie, en France. Le site est caractérisé par une forte contamination en TPH (Total petroleum hydrocarbon) dans le sol ainsi que dans des boues stockées dans des lagunes.

Le principal défi en matière de dépollution est le volume élevé de sol et de boues impactées, environ 200 000 m³, et le niveau élevé de contamination (jusqu'à 100 000 mg/kg de TPH, principalement C₂₀-C₄₀). Le vieillissement de la contamination (>50 ans) et la texture fine des sols (principalement limoneux) et des boues étaient également des défis à prendre en compte.

WSP a étudié toutes les solutions de traitement des sols in situ ou sur site afin de limiter le transport de matériaux hors site et l'importation de remblais propres, et donc de réduire l'impact environnemental de l'opération. Cependant, WSP a également pris en compte de nombreux autres paramètres, tels que l'inondabilité d'une partie du site, la présence de forêts et d'espèces animales protégées, et la possibilité de convertir le site en espace naturel ou en ferme solaire.

La stratégie développée par WSP était la suivante :

- Assainissement des sols modérément contaminés (<20 000 mg/kg) à l'aide de biopiles
- Assainissement des sols fortement contaminés par combustion lente ou smoldering
- Mise en évidence de l'immobilité des LNAPL
- Traitement in situ des eaux souterraines quittant le site par une barrière réactive perméable.

La présentation mettra l'accent sur les technologies innovantes et soulignera également l'importance de l'approche globale pour parvenir à une remédiation conforme aux objectifs.

Matériel et méthodes

Bioremédiation :

Les essais de bioremédiation ont consisté en la réalisation d'essais à plusieurs échelles. Les premiers essais ont été réalisés au laboratoire pour vérifier les cinétiques de dégradation atteignables. Ensuite, des essais pilotes sur site ont été réalisés pour confirmer les cinétiques de dégradation sur des volumes de sols plus représentatifs d'un traitement pleine échelle. Les essais pilotes sur site ont notamment intégré le test de biodégradation par landfarming planté de luzerne. Enfin, des essais d'optimisation ont été réalisés à une échelle intermédiaire (fût de 200 L) pour tester l'amélioration du biotraitement par co-compostage.

Smoldering :

Un équipement spécifique a été construit dans le laboratoire du WSP pour les tests de faisabilité. L'équipement est composé d'une colonne de quartz, d'un chauffage pour initier la combustion, d'un thermocouple pour contrôler la combustion et d'un capteur pour contrôler la qualité de l'effluent gazeux. Les essais ont consisté à la mise en colonne de différentes modalités de matériaux (différentes origines, différentes teneurs en eau, différents niveaux de contamination) afin de vérifier dans lesquelles il était possible d'initier et d'entretenir une réaction de combustion. Lors de cette phase expérimentale, la possibilité d'améliorer le paramètre physique qu'est la perméabilité à l'air a également été explorée.

Barrière réactive :

Des essais ont été menés au laboratoire, en colonne, pour trouver/dimensionner une barrière réactive à installer en limite aval du site, cette barrière devant traiter les hydrocarbures au passage de l'eau souterraine. Différentes matrices (charbon actif, organoclay, compost, biochar) ont été testées dans des colonnes de laboratoires. Les essais ont été menés de sorte à différencier les processus de sorption et les processus de biodégradation.

Résultats et discussion

Bioremédiation :

La bioremédiation était une solution initialement exclue par Exxon en raison des caractéristiques des TPH (C₂₀-C₄₀), du vieillissement de la contamination et de la texture fine. WSP a insisté pour effectuer des tests biologiques. Certains tests de faisabilité ont été effectués dans notre laboratoire interne et un test pilote a été réalisé sur le site. L'objectif de ces tests était de vérifier l'efficacité de la méthode et de déterminer l'amendement et le mode d'opération (mélange...) pour obtenir la meilleure cinétique de dégradation.

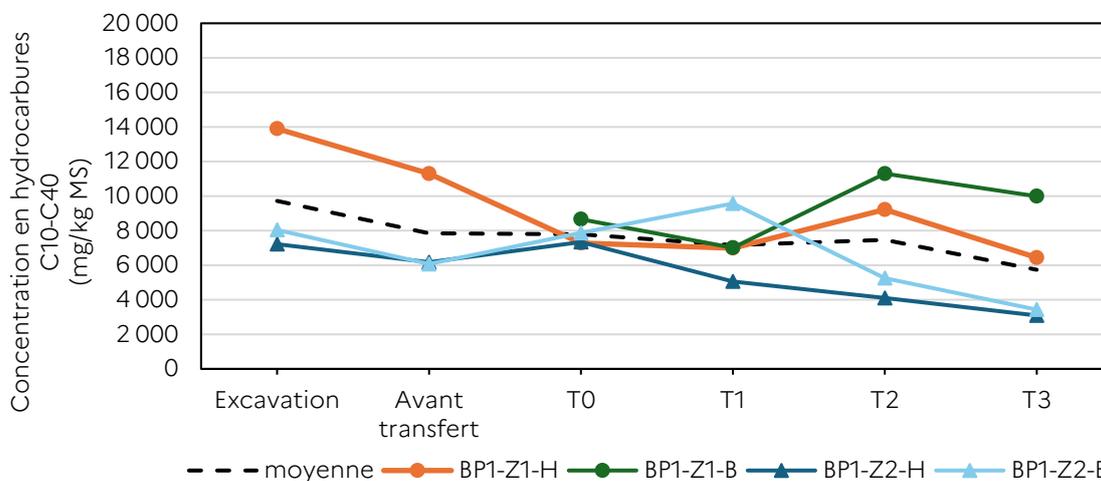


Figure 1: Evolution temporelle de la concentration en hydrocarbures C₁₀-C₄₀ sur les différents essais pilotes de biodégradation réalisés sur site.

Les différents tests ont montré une efficacité très positive et inhabituelle de la biodégradation. La Figure 1 illustre par exemple les résultats de biodégradation en 3 mois dans les essais pilotes sur site.

La caractérisation microbiologique a montré que cette efficacité était induite par la dégradation fongique plus que par la dégradation bactérienne. L'efficacité a été significativement plus élevée pendant les tests de biopile. Le principal paramètre contrôlant la diminution a été le retournement des sols permettant d'augmenter régulièrement la biodisponibilité du TPH. Les essais de co-compostage ont montré que le co-compostage permettait de conserver les cinétiques de biodégradation plus longtemps en diminuant le nombre de retournements mécaniques.

Smoldering :

Le smoldering est une technologie très innovante, jamais testée en France. Des tests préliminaires réalisés par l'université et par une entreprise canadienne ont montré son efficacité pour assainir des sols fortement impactés par le TPH. Les différents tests ont d'abord montré que la perméabilité des sols est suffisante pour injecter la quantité d'oxygène nécessaire au processus de combustion. Ensuite, les tests ont mis en évidence la possibilité de maintenir une réaction de combustion, visible par l'avancé d'un front de température comme illustré dans la Figure 2.

Les essais ont ainsi montré la faisabilité de l'assainissement des sols dont la teneur diminue de 50 000 mg/kg à 8 000 mg/kg. Le bilan énergétique théorique a montré qu'il est possible d'assainir des sols contenant 30 000 mg/kg de TPH mais après séchage à l'air des sols afin de limiter la consommation d'énergie due à l'évaporation de l'eau. Les tests réalisés avec des boues ont montré que cette matrice n'était pas adaptée à la combustion lente

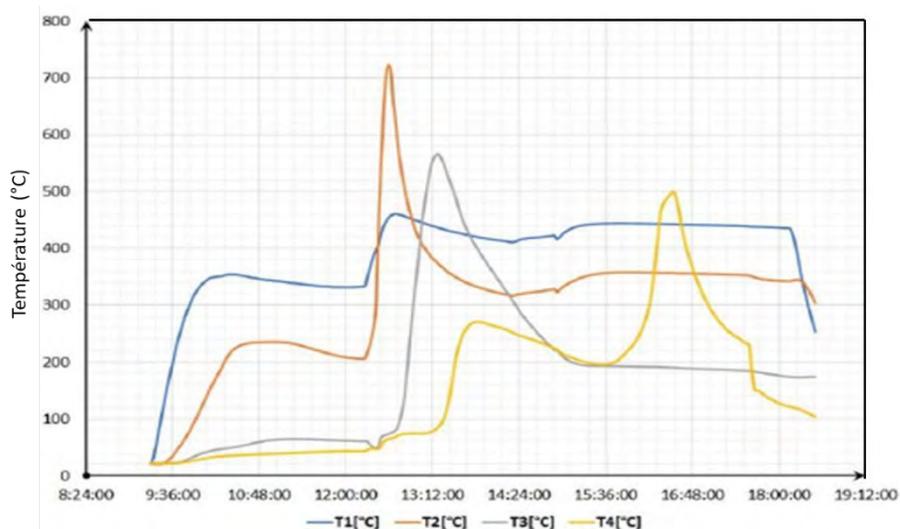


Figure 2 : Evolution temporelle de la température au cours des différents essais de smoldering.

Barrière réactive :

Enfin, les essais de traitement des eaux souterraines ont permis de tester plusieurs matrices et sélectionner la plus adéquate pour être utilisée pour la construction d'une barrière réactive.

Pour le traitement des hydrocarbures dissous, les différents essais ont montré que la zéolithe était particulièrement adaptée pour adsorber mais également pour supporter une biodégradation des hydrocarbures. L'efficacité des différentes matrices est illustrée dans la Figure 3.

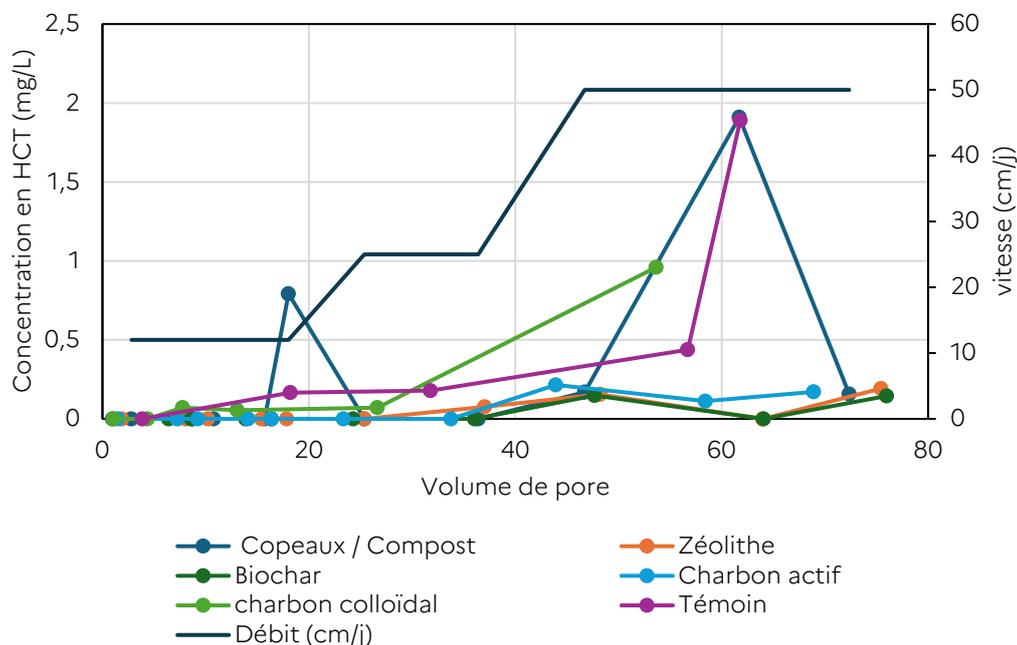


Figure 3 : Evolution des concentrations en Hydrocarbures C10-C40 en sortie de colonne en fonction du volume de pore.

De plus, l'organoclay a montré des capacités importantes pour adsorber les hydrocarbures dissout mais également pour stocker des hydrocarbures sous forme de phase pure en cas de fuite vers l'aval de LNAPL. Les essais ont montré que ce matériau pouvait stocker 110% en masse d'hydrocarbures ce qui les rend très adaptés à l'utilisation recherchée.

Conclusions et perspectives

Les différents essais des technologies de traitement ont permis de montrer que :

- La bioremédiation en biopile avec un retournement des sols au cours de l'essai est très adaptée à la remédiation des sols contenant du TPH dont la teneur en TPH est inférieure à 30 000 mg/kg.
- Le smoldering est adaptée à l'assainissement des sols dont la teneur en TPH est supérieure à 50 000 mg/kg. Cependant, cette technique nécessite de traiter des sols ou résidus avec une très faible teneur en eau.
- La mise en place d'une barrière réactive avec l'application de zéolithe et organoclay permet de gérer le risque de migration vers l'aval de polluants dissous ou sous forme de phase pure.

Plus généralement, la réalisation du plan de gestion sur ce site particulièrement complexe a mis en évidence la nécessité de faire appel à des solutions novatrices, qui doivent être validées lors d'essais de laboratoire, pour pouvoir répondre aux objectifs de gestion.

Traitement des composés organo-nitrés (RDX et TNT) par hydrolyse alcaline

Essai en laboratoire et application pleine échelle

Lotfi DRIDI¹, Boris DEVIC-BASSAGET^{2*}, Olivier IUNG¹, Philippe BLANCHET²

1: GINGER BURGEAP, 143 avenue de Verdun – 82442 Issy-les-Moulineaux, l.dridi@groupeginger.com

2: SARPI REMEDIATION France, 17, rue du Périgord – 69330 Meyzieu, boris.devic-bassaget@veolia.com

Résumé

Cette étude porte sur l'application de l'hydrolyse alcaline comme technique de traitement des terres impactées par des composés énergétiques (TNT, RDX autrement nommé Hexogène). En effet, les composés nitro-aromatiques sont susceptibles de se dégrader rapidement dans des conditions environnementales alcalines (pH élevé).

Des essais de laboratoire en batch ont été réalisés sur des échantillons prélevés sur le site d'étude et impactés en TNT et RDX à des concentrations de respectivement 47 et 1 500 mg/kg MS. Les essais de lixiviation ont montré que le transfert à l'eau des composés énergétiques est important et proche de la solubilité. La détermination des besoins en amendement alcalin a été réalisée pour deux réactifs (chaux hydratée et hydroxyde de sodium). Pour maintenir un pH élevé d'environ 12, deux dosages ont été retenus à 2 et 4 %.

L'application de l'hydrolyse alcaline en laboratoire et en pleine échelle avec un dosage de 2 % en soude a montré des performances remarquables à partir de 28 jours avec dégradation des composés énergétiques (TNT et RDX) ainsi que les produits de dégradation du TNT (4-Amino-2,6-Dinitrotoluène et 2,4,6-Amino-4,6-Dinitrotoluène). Ces performances dépassent généralement 90 % en laboratoire et en traitement pleine échelle. La cinétique de dégradation du TNT est plus rapide que celle observée pour le RDX. L'augmentation des concentrations en nitrites et des nitrates dans certains cas confirme la dégradation alcaline des composés énergétiques.

Introduction et synthèse bibliographique

Dans le cadre des travaux de réhabilitation des terres impactées par des composés énergétiques sur un site localisé dans le Cher (18), la solution de traitement par hydrolyse alcaline a été étudiée. Cette solution représente une alternative à celles souvent appliquées en France comme le confinement et l'enfouissement en décharge.

Les études portant sur l'hydrolyse alcaline en tant que technique de traitement des composés explosifs ont connu leur essor à la fin des années 1990. La dégradation alcaline des composés explosifs secondaires TNT et RDX a été largement étudiée dans les études de laboratoire et sur des démonstrateurs de terrain aux USA. Il a été observé que la chaux hydratée et la soude caustique ont dégradé avec succès les composés explosifs dans les sols fortement impactés.

L'alcalinité obtenue est neutralisée au fil du temps par carbonatation de l'air au contact des sols traités, et par la réaction de l'hydrolyse alcaline sur les composés nitriques. La chimie des sols joue un rôle important dans la réhabilitation des sols impactés par des composés énergétiques par hydrolyse alcaline.

Plusieurs études ont mis en évidence l'efficacité de l'hydrolyse alcaline pour éliminer les composés explosifs dans les sols. En général, le 2,4-dinitrotoluène (2,4-DNT) et les dérivés amino substitués du TNT présentaient des taux de dégradation plus faibles.

En microcosme, les conditions suivantes : 5% massique d'hydroxyde de calcium et 50% massique d'eau, ont montré des temps de demi-vies pour le TNT, le RDX et le HMX de l'ordre de 1 jour à 1 semaine.

Les demi-vies de traitement pour le TNT sont plus courtes que celles observées pour le RDX, tandis que le HMX reste le plus long à se dégrader à pH élevé.

Matériel et méthodes

Essai d'orientation « E2 » - Hydrolyse alcaline en laboratoire

Préalablement au traitement pleine échelle, des essais en laboratoire utilisant plusieurs produits chimiques, catalyseurs et activateurs de pH ont été réalisés sur des sols impactés par des composés nitro-aromatiques.

Le protocole expérimental retenu se base sur une caractérisation initiale des terres impactées, la détermination de la quantité d'amendement alcalin nécessaire pour l'hydrolyse alcaline et l'évaluation des performances en laboratoire.

Pour ces essais, deux réactifs ont été testés : chaux hydratée et hydroxyde de sodium.

L'essai de lixiviation pour évaluer le transfert à l'eau des composés énergétiques a été réalisé avec un agitateur 8 postes pour lixiviation et un rapport L/S=10.

Le dosage de l'amendement alcalin a été effectué avec un agitateur multiposte. Dans chaque bécher, 20 g de sol ont été mis en contact avec la dose de réactif appropriée et 20 ml d'eau. Le mélange est ensuite mis en agitation pendant 30 mn. Le pH et la température ont été mesurés. L'essai a été réalisé en triplicat.

A partir du dosage retenu, les essais d'hydrolyse alcaline en laboratoire ont été réalisés à l'aide d'un malaxeur de laboratoire pour la préparation des différentes conditions expérimentales.

Un suivi analytique a été réalisé au bout de 7 et 28 jours afin d'évaluer la faisabilité du traitement par hydrolyse alcaline. Les composés de dégradation des composés explosifs ont également été analysés.



Figure 1 : Préparation des conditions pour le dosage de l'amendement alcalin

Mise en œuvre du traitement pleine échelle

Sur la base des essais de laboratoire, le traitement pleine échelle a été réalisé moyennant un équipement spécifique Rotomix permettant d'assurer une meilleure homogénéisation et intégration des réactifs avec les sols contaminés.

Le traitement sur site a démarré le 28/08/2023. 31 lots ont été préparés en assurant le mélange des terres contaminées avec le réactif choisi et l'eau pour atteindre les conditions d'alcalinité optimale permettant d'assurer un traitement efficace.

Le monitoring du traitement a été fait sur la base de mesures de pH en fonction du temps sur les différents lots et l'atteinte des objectifs de réhabilitation.



Figure 2 : Répartition des différents lots traités par hydrolyse alcaline

Résultats et discussion

Essai d'orientation « E2 » - Hydrolyse alcaline en laboratoire

Les essais en laboratoire ont été réalisés avec deux réactifs : l'hydroxyde de sodium et la chaux éteinte. Les dosages réalisés pour la détermination des besoins en amendement alcalin pour l'hydrolyse alcaline ont montré qu'un dosage à 2 % pour la chaux éteinte ou la soude permettent d'atteindre des conditions favorables avec un pH d'environ 12 nécessaire pour activer la réaction d'hydrolyse alcaline.

Compte tenu de ces éléments, la quantité de réactif nécessaire pour ce traitement a été jugée acceptable d'un point de vue économique.

Sur la base de ce dosage, différentes conditions expérimentales ont été préparées en fonction de la teneur en eau (15 à 20 %).

Le traitement par hydrolyse alcaline donne des performances remarquables à 7 et 28 jours avec destruction des composés énergétiques en utilisant la soude. Ces performances dépassent généralement 90 % et atteignent même 100 % pour certains composés. De même des taux d'abattement importants pour les produits de dégradation du TNT (4-Amino-2,6-Dinitrotoluène et 2-Amine-4,6-Dinitrotoluène) sont observés. L'augmentation des concentrations en azote global et particulièrement en nitrites confirme la dégradation alcaline des composés énergétiques.

Paramètre	Unité	Témoin - Concentration initiale	(chaux éteinte)	Abattement (%)	C7 - 28j (Soude)	Abattement (%)
Matière sèche	%	98,8	82,9	-	83,7	-
pH-H ₂ O		-	12,6	-	11,5	-
Composés azotés						
Azote Kjeldahl (NTK)	g/kg MS	<5	0,24	-	0,20	-
Nitrate	mg/kg MS	71	30	-	120	-
Nitrite	mg/kg MS	<5	130	-	140	-
Métaux et métalloïdes						
Arsenic (As)	mg/kg Ms	4	4,2	-	4,9	-
Baryum (Ba)	mg/kg Ms	32	33	-	19	-
Cadmium (Cd)	mg/kg Ms	0,1	<0,1	-	<0,1	-
Chrome (Cr)	mg/kg Ms	16	14	-	11	-
Mercure (Hg)	mg/kg Ms	0,06	<0,05	-	<0,05	-
Nickel (Ni)	mg/kg Ms	6	5,5	-	5,7	-
Plomb (Pb)	mg/kg Ms	8,2	8,9	-	6,8	-
Composés énergétiques						
1,3,5-Trinitrobenzène	mg/kg Ms	3,7	<0,050	99	<0,050	99
4-Amino-2,6-Dinitrotoluène	mg/kg Ms	3,1	0,53	83	0,27	91
2-Amino-4,6-dinitrotoluène	mg/kg Ms	0,82	0,095	88	<0,05	94
2,4,6-Trinitrotoluène (TNT)	mg/kg Ms	47	0,35	99	<0,050	99
Hexogène	mg/kg Ms	1500	5,9	99	<0,20	99
Octogène (HMX)	mg/kg Ms	44	3,4	92	0,12	99

Tableau 1 : Abattements calculés pour l'essai d'hydrolyse alcaline

Ces différents essais ont démontré la faisabilité du traitement par hydrolyse alcaline sur les sols impactés par des composés explosifs du site et ont permis de définir les dosages à utiliser pour obtenir des abattements satisfaisants des concentrations en polluants.

Traitement pleine échelle

La mise en œuvre du traitement pleine échelle a été réalisée avec de la chaux vive 0-2 mm en respectant un dosage de 5 % par mesure de sécurité. Ce choix porte sur le conditionnement de la chaux vive en granulé de quelques mm permettant de limiter l'envol des poussières. Une attention particulière aux mesures d'hygiène et sécurité a été apportée au traitement pleine échelle.

Le traitement par hydrolyse alcaline a été mené par voie humide sur les matériaux dont les concentrations étaient supérieures à l'objectif de réhabilitation (51 mg/kg MS pour le TNT et 38 mg/kg MS pour le RDX).

Le mode opératoire appliqué sur site repose sur les étapes suivantes :

- apport d'eau à hauteur de 20 à 25% de la masse de sols ;
- transfert des big-bags de réactifs par la pelle mécanique vers la zone de sol à traiter ;
- mise en route de la brumisation ;
- ouverture du big-bag par le fond, épandage du réactif sur les sols à traiter ;
- mélange et brassage du réactif au rotomix ;
- mise en andains des sols.

La réception des sols mis en traitement a été réalisée par lot d'environ 200 m³.

Après 4 mois, tous les lots ont été réceptionnés avec des concentrations en composés explosifs inférieures aux objectifs de réhabilitation.



Figure 3 : Mise en œuvre du traitement en pleine échelle

Pour certains lots, une durée de 118 jours a été nécessaire pour atteindre les objectifs de réhabilitation principalement pour l'hexogène (RDX) dont la demi-vie de traitement est plus longue que celle observée pour le TNT. Durant cette période, la valeur de pH a été mesurée pour vérifier le besoin d'amendement supplémentaire de chaux. Compte tenu des résultats, aucun amendement complémentaire n'a été réalisé. A T48, la quantification des nitrites (44 mg/kg MS) confirme la dégradation alcaline des composés énergétiques.

		Objectif réhabilitation	Zone 9 Casier 18 - T0	Zone 9 Casier 18 - T14	Zone 9 Casier 18 - T21	Zone 9 Casier 18 - T48	Zone 9 Casier 18 - T96	Zone 9 Casier 18 - T118
Nom du lot			Lot 27					
Date de prélèvement			25/10/2023	09/11/2023	16/11/2023	13/12/2023	13/12/2023	21/02/2024
Volume de chaux ajouté (m ³)			2	2	2	2	2	2
pH			12.50	12.40	12.50	12.50	12.50	12.40
Paramètres	Unité							
Composés azotés								
Nitrates	mg/kg MS	-	-	-	-	16	-	-
Azote Kjeldahl (NTK)	g/kg MS	-	-	-	-	0.84	-	-
Nitrites	mg/kg MS	-	-	-	-	44	-	-
Composés énergétiques								
4-Amino-2,6-Dinitrotoluène	mg/kg MS	-	3.60	10	4.90	5.40	5.00	4.70
2-Amino-4,6-dinitrotoluène		-	<5.0	4.20	0.72	<1.0	1.30	0.36
2,4,6-Trinitrotoluène (TNT)		51	35	230	35	3.90	29	2
Hexogène (RDX)		38	210	330	73	81	120	26

Tableau 2 : Evolution des concentrations après traitement en fonction du temps

Conclusions et perspectives

Les essais en laboratoire ont été décisifs pour mettre en œuvre un traitement par hydrolyse alcaline des terres impactées par des composés explosifs. Ces essais ont permis à la fois de déterminer l'amendement alcalin et valider la faisabilité compte tenu des taux d'abattement enregistrés.

Sur la base des résultats de l'essai de laboratoire, le traitement pleine échelle a été mis en œuvre avec des moyens techniques spécifiques pour l'intégration de la chaux vive moyennant un rotomix (malaxeur à tambour rotatif sur pelle mécanique) et des mesures d'hygiène et sécurité pour la protection des travailleurs.

Au bout de 4 mois de traitement, tous les lots ont été réceptionnés avec des concentrations inférieures à l'objectif de réhabilitation pour le TNT et le RDX. Aucune évolution particulière sur les produits de dégradation du TNT n'a été observée. La quantification des nitrites confirme la dégradation alcaline des composés énergétiques. Le monitoring du traitement a permis de confirmer que la demi-vie de traitement du RDX est plus longue que celle observée pour le TNT.

Références

Heilmann H. M., Wiesmann U. and Stenstrom M. K. (1996) : Kinetics of the Alkaline Hydrolysis of High Explosives RDX and HMX in Aqueous Solution and Adsorbed to Activated Carbon. *Environ. Sci. Technol* (1996), 30, 5, 1485-1492.

Davis J. L., Nestler C. C., Felt D. R. and Larson S. L. (2007) : Effect of treatment pH on the End Products of the Alkaline Hydrolysis of TNT and RDX. *Environmental Quality and Installations Program*. US Army Corps of Engineers. ERDC/EL TR-07-4.

Larson S.L., Davis J.L, Andy Martin W., Felt D. R., Nestler C. C., Brandon D. L., Fabian G. and O'Connor G. (2007) : Grenade Range Management Using Lime for Metals Immobilization and Explosives Transformation. *Environmental Security Technology Certification Program*. US Army Corps of Engineers. ERDC/EL TR-07-5 (91 p).

Felt D. R., Nestler C. C., Davis J. L. and Larson S. L. (2007) : Potential for Biodegradation of the Alkaline Hydrolysis End Products of TNT and RDX. *Environmental Quality Technology Program*. US Army Corps of Engineers. ERDC/EL TR-07-25.

Johnson J. L., Felt D. R., Andy Martin W., Britto R., Nestler C. C. and Larson S. L. (2011) : Management of Munitions Constituents in Soil Using Alkaline Hydrolysis. *Environmental Quality and Installations Program*. US Army Corps of Engineers. ERDC/EL TR-11-16 (50 p).

Salter-Blanc A. J., Bylaska E. J., Ritchie J. J. and Tratnyel P. G. (2013) : Mechanisms and Kinetics of Alkaline Hydrolysis of the Energetic Nitroaromatic Compounds 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) and 2,4-Dinitroanisole (DNAN). *Environ. Sci. Technol* (2013), 47, 13, 6790-6798.

Chlorinated Solvent Remediation: A Study on Hydraulic and Reactive Barriers

Cihan OKUTAN^{1*}, Olivier ATTEIA¹

¹: UMR EPOC, Bordeaux-INP, ENSEGID, Pessac, France

*: Corresponding Author

Abstract

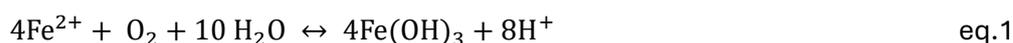
Hydraulic barriers have been operated for many years at polluted sites but have mostly limited performance. These barriers, designed to confine contaminated groundwater to a limited area, are experiencing reduced effectiveness, posing risks of pollution spreading.

To establish the research work, a site contaminated by chlorinated solvents has been selected where a hydraulic barrier has been operated for about 15 years. In the past years, an in-depth investigation has been conducted on this actively functioning hydraulic barrier. This study specifically addresses the observed decline in efficiency, particularly in recent years, as well as the increased frequency of maintenance. The research encompasses a comprehensive analysis of several critical parameters, including the geochemical properties of groundwater, well geometry, pumping dynamics, and aquifer characteristics. The focuses are at two points of view; (1) understanding the clogging mechanisms and chemical reactions that occur around the pumping well, (2) conceptual design of a permeable barrier with reactive materials for the removal of chlorinated contaminants.

Introduction

Chlorinated solvents are widely used in many industrial activities around the world due to their ease of accessibility, low cost, and chemically enduring stability (Kueper et al., 2014). Due to increased usage in the past century, chlorinated hydrocarbons such as tetrachloroethene (PCE), trichloroethene (TCE), and dichloroethane (DCE) are commonly found in soils, surface waters and groundwater. These chemical compounds are released into the environment through industrial processes and waste disposal. Because of their toxicity, they pose serious risks to human health and the environment.

In hydraulic barriers, oxygen is the main element that lead to the iron hydroxide precipitates. The presence of these encrustations can lead to various problems in the wells such as reduced pumping flow and increased maintenance requirements. Management and prevention of iron encrustations include some strategies such as water treatment for reducing iron content, regularly maintenance to remove iron accumulations and the controlling the oxygen enter to the anoxic zone. When the ferrous iron (Fe²⁺) containing groundwater encounters oxygen or oxygen-rich groundwater (or shallow water), hydrous ferric oxides are formed as a result of an oxidation. The equation of the precipitation of iron (III) hydroxide is shown below:



The mixing of oxic and anoxic water is a common process of chemical precipitation (Houben, 2003a, 2003b). Van Beek (2010) has defined this situation as a four-stage mechanism, which are idle equilibrium (phase 1), formation of the drawdown cone (phase 2), stable drawdown cone (phase 3), and filling of the drawdown cone with groundwater from different origins due to pump shutdown (phase 4). Especially during the fourth phase, iron hydroxide compounds formed due to pump shutdown can move towards the bottom of well upon pump reactivation or due to gravitational forces. Additionally, they can adhere to the pump or the well screen slots and remain fixed. In this case, the adhered iron hydroxide will serve as a protective layer for the iron hydroxide deposits that will form with the groundwater mixture when the pumping becomes active again. Bustos Medina et al. (2013) investigated the chemical clogging occurring during inactive and active periods in pumping wells by examining the distribution of pH, dissolved oxygen, electrical conductivity within the well, and how these vary along the wellbore, to study the formation of iron hydroxide deposits resulting from the mixing of anoxic

and oxic groundwater. As a result of the study, it was noted that frequent on/off switching of the pump in wells with iron hydroxide clogging affects the development of the clogging. Phase 3 represents ideal conditions for pumping. However, a continuous pumping system may not be operationally possible.

Concerning chemical treatment, the injection of permanganate solution for treatment of chlorinated solution has been evaluated in many studies. The general equation of permanganate reaction with TCE is (Borden et al., 2010):



Due to the requirement for injection to have direct contact with contamination, injection wells should be installed in a series. The dechlorination reaction could be followed stoichiometrically with the production of Cl^- . In heterogeneous environments where there are areas of low hydraulic conductivity, increasing the injection quantity is necessary to enhance the technical efficiency of permanganate injection. Moreover, success of method is generally achieved in cases where the aquifer's permeability is high. This requires regular injections of TCE and thus maintenance and large amounts of permanganate. Instead of injecting liquid phase (flushing or direct pushing), the controlled release methods which enhance the longevity of oxidants provide stabilization of chemical oxidant while contaminated groundwater passing through the barrier. Several researchers focused on encapsulation of chemical oxidants for environmental remediation (Kang et al., 2004; King et al., 2021; Nzewi et al., 2009).

In this study, experiments were conducted based on two different barrier designs. The first involves investigating the performance decline due to chemical clogging in the existing hydraulic barrier. To this end, research was conducted on possible mechanisms that could cause chemical clogging and the current situation. The second involves examining the transition to permeable reactive barriers as a more resilient solution compared to the existing hydraulic barrier. This includes studying the removal efficiency of TCE concentration through oxidation and reduction and enhancing the longevity of potassium permanganate to ensure stabilization during the contamination's passage through the barrier.

Material and methods

For the analysis of clogging, pumping test between double packer were used that could simply be defined as pumping in the limited test zone between two plugs that provide temporary isolation in place with the packer. It involves determining the hydraulic conductivity value in the test zone with the pumping performed at a constant flow rate after achieving steady-state conditions and the head (determined by pressure) difference measured by the pressure transducer already positioned in the test zone, in a 30 cm long test range limited by two packers. During the pumping tests along the borehole, the vertical distribution of physicochemical properties of groundwater such as dissolved oxygen, conductivity, pH, temperature and concentrations of iron and TCE (trichloroethylene) were measured with the Target Sampler (Atteia et al., 2017). Additionally, the dissolved oxygen concentration in the groundwater, which is possible cause of chemical clogging, was measured using sensor and titration (Winkler) methods. The iron concentration in groundwater samples taken from specific depths was determined using the ICP-OES method, and the TCE concentration was determined using gas chromatography with a PID detector.

For chemical remediation, a column test was conducted using sand as a porous medium. The main objective of the column test was determining the kinetics of oxidation of TCE by potassium permanganate included in xanthan polymer as a retardation material. Before filling the column, 2 g/l solution of xanthan polymer was prepared by adding slowly to deionized (DI) water at room temperature. The solution was constantly stirred (750 r/min) with a magnetic stirrer for 1 h. Then, an amount potassium permanganate (KMnO_4) was measured and added directly to the prepared xanthan solution under constant stirring. The oxidant solution was protected from light and heat differences to avoid any of photodegradation. This resulted in a final polymer concentration of 2000 mg/l and oxidant concentration of 200 mg/l in the solution.

A column was designed with two nested cylindrical volumes; the inner volume containing a polymer oxidant medium and the outer volume containing clean sand. The inner column (approx. ID = 21 mm, L = 86 mm) was packed with 250/500 μm mesh sand saturated with a polymer oxidant solution containing permanganate, while the rest of the column (ID = 90 mm, L = 36 mm) was packed with sand having same particle size with bulk density of 1.42 g/cm^3 and a porosity of 46 %. 2 pore volumes (PV) of DI water were flushed through the column by a peristaltic pump with a flow of 2.17 ml/min. The injection of trichloroethylene (TCE) at a concentration of 5000 $\mu\text{g}/\text{L}$ (1 PV) was carried out considering the delay caused by the pipes in the experimental setup. To test the kinetics of TCE oxidation, the TCE concentration was determined using gas chromatography prior to injection. After the TCE injection, the column was allowed to stay without flow for 4 hours. This waiting period was necessary to examine the potential reactions and oxidative processes of TCE by potassium permanganate in the column. Following the waiting period, around 2 PV of DI water was injected into the column to push the TCE concentration, expected to be oxidized, towards the sampling point. The concentration of unoxidized TCE was measured at the sampling point for evaluation.

Results and discussion

Hydraulic barrier clogging

Figure 1 shows both the hydraulic conductivity calculated from the 8 pumping experiments conducted in A1 well and the chemical/physicochemical properties of the groundwater samples. As expected, concentration of dissolved oxygen shows a decreasing trend by depth. Along the A1 well, in the 11-18 m depth profile, hydraulic conductivity (K) values vary between $4.24 \cdot 10^{-6}$ and $7.54 \cdot 10^{-5}$ m/s, with also a general decreasing trend. Decrease of hydraulic conductivity at the depth of 16 m could be linked to local clogging, possibly result of iron precipitation in the gravel pack and/or pump surface. As with dissolved oxygen, electrical conductivity (EC) and pH show a decreasing trend with depth. pH and EC, both characteristics increase after the depth of 16 m. It would be possible for HCO_3^- (bicarbonate) concentration to influence both pH and electrical conductivity. Bicarbonate ions can buffer the pH of water, thereby stabilizing it, which could result in the observed pH trends. Additionally, because bicarbonate ions contribute to the overall ionic content of the water, they can also affect the electrical conductivity. Therefore, the joint variation in pH and EC could indeed be due to changes in HCO_3^- concentration.

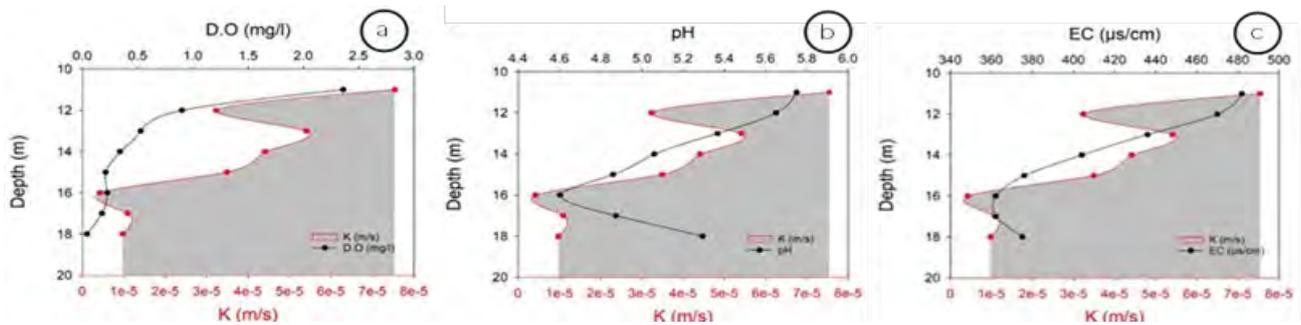


Figure 1 : Hydraulic conductivity and (a) DO, (b) pH and (c) EC correlations with depth on A1 well

Figure 2 represents presence of iron throughout the well A1. The dissolved oxygen concentration is decreasing from 10 to 16 m with anoxic conditions starting around 14 m. However, iron can be found at almost all depths with two high concentrations, at 11 and 17 m. Even the concentrations found between 12 and 16 m should not occur in presence of O₂. This suggests that iron and oxygen are mixed in the well or the gravel pack and that the oxidation reaction is not completed, which is consistent with the important iron oxides precipitation in the pump, tubing and stripping unit.

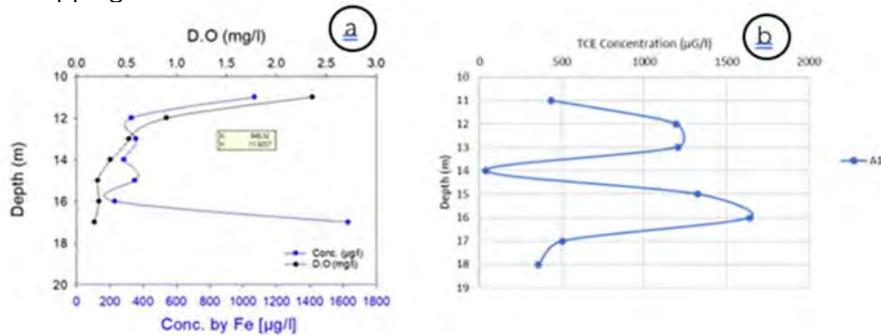


Figure 2 : Concentration of (a) iron by ICP-OES and (b) TCE by GC on A1 well

Based on the results above, the oxygen source causing the formation/precipitation of iron hydroxide was investigated. The presence of oxygen at a depth of approximately 16 m within the formation (about 6 m below the groundwater table) could be due to the presence of oxygen in the well and/or infiltrating water. Therefore, the strategy focused on preventing chemical clogging by cutting off the oxygen entering the well. To block the oxygen coming from the wellhead, a packer was installed above the pump. Additionally, to block the oxygen coming from the unsaturated zone into the gravel pack, surfactant foam was injected starting 50 cm above the packer. However, although two-thirds of the oxygen from the wellhead was successfully blocked, no reduction due to the foam injection was detected. Table 1 presents the different situations that includes pumping situation (scenario A), pumping with packer installation (scenario B) and situation after injection of foam at well A1.

Well	A1		
Depth (m)	12.5		
Scenario	A	B	C
D.O (mg/l)	0.584	0.225	0.220
STD	0.002	0.005	

Tableau 1 : Dissolved oxygen concentration at A1 well

TCE oxidation

Throughout the experiment, the sand medium containing the oxidant solution in the inner column was exposed to approximately 2 PV before the TCE injection, 1 PV during the TCE injection, and 2 PV of DI and solution during sampling. When the monitoring of TCE at the column test was done, TCE concentration upgradient (Co) and sampling point (C) were compared. The injected TCE concentration decreased by approximately 90% compared to the initial concentration by the end of the experiment. The oxidation product MnO₂ was visually attempted to be detected in the column medium at the end of the experiment, but it could not be seen.

Conclusions and perspectives

This study is conducted at a contaminated site to address (1) the performance decline of an existing hydraulic barrier due to chemical clogging and the associated increase in maintenance costs, and (2) reduce contamination concentrations through oxidative reduction methods. The reaction mechanism causing chemical clogging can occur when the cone of depression, created by pumping, brings oxygen-rich groundwater into contact with oxygen-poor but Fe⁺²-rich groundwater. The physicochemical properties of the groundwater were measured to determine dissolved oxygen concentrations vertically. Efforts were made to prevent the contact between oxygen, potentially coming from the wellhead or the unsaturated zone, and dissolved iron ions through the use of a packer and surfactant foam injection. Samples taken after packer isolation showed lower dissolved oxygen concentrations compared to samples without isolation, indicating that oxygen from the wellhead could be blocked, potentially reducing chemical clogging. However, a comparison of dissolved oxygen concentrations in samples taken after packer isolation with those taken after foam injection revealed that foam injection did not contribute to blockage of oxygen, additionally. Although concentrations were lower compared to the non-isolated condition, there was still oxygen transfer from the unsaturated zone, which could lead to iron precipitation.

Oxidation is an effective method for reducing TCE concentration. In a column setup, the use of potassium permanganate together with Xanthan was tested to see if the oxidant remained more stable in the medium for a longer period. In this experiment, a 4-hour residence time was defined for the oxidative reduction of TCE. By extending this period and increasing the interaction time between TCE and the oxidant, the efficiency of the oxidation can be improved. Additionally, the effect of using polymer at different concentrations on the retention time of the oxidant in the experimental zone could be more investigated. Preliminary findings from the pilot study are in progress and will be reported in the final presentation.

Our study reveals that the performance decline in hydraulic barriers due to chemical clogging can be mitigated by understanding the underlying mechanisms. These findings advance the current knowledge in environmental engineering by providing insights into barrier maintenance and efficiency. Furthermore, transitioning to permeable reactive barriers (PRBs) shows promise in enhancing contaminant removal through oxidation and reduction processes. The tests conducted on redox reactions so far have been carried out under laboratory conditions. Future research is planned to be in field scale to enhance the effectiveness and longevity of remediation materials for PRBs.

References

- Atteia, O., Cohen, G., Essouayed, E., & Momtbrun, M. (2017). Localisation des strates contaminées d'aquifères hétérogènes par préleveur ciblé simple ou multi-pompes. *Environnement & Technique*, 370.
- Borden, R., Cha, K. Y., Simpkin, T., & Lieberman, M. T. (2010). *Design Tool for Planning Permanganate Injection Systems*: Defense Technical Information Center. <https://doi.org/10.21236/ADA569542>
- Houben, G. J. (2003a). Iron oxide incrustations in wells. Part 1: Genesis, mineralogy and geochemistry. *Applied Geochemistry*, 18(6), 927–939. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00242-1](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00242-1)
- Houben, G. J. (2003b). Iron oxide incrustations in wells. Part 2: Chemical dissolution and modeling. *Applied Geochemistry*, 18(6), 941–954. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00185-3](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00185-3)
- Kang, N., Hua, I., & Rao, P. S. C. (2004). Production and Characterization of Encapsulated Potassium Permanganate for Sustained Release as an in Situ Oxidant. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(17), 5187–5193. <https://doi.org/10.1021/ie0499097>
- King, N. S., Luster-Teasley, S., & Clark, C. J. (2021). Preliminary Analyses of Controlled Release of Potassium Permanganate Encapsulated in Polycaprolactone. *Journal of Water Resource and Protection*, 13(01), 32–43. <https://doi.org/10.4236/jwarp.2021.131003>
- Kueper, B. H., Stroo, H. F., Vogel, C. M., & Ward, C. H. (Eds.). (2014). *Chlorinated Solvent Source Zone Remediation*. Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-6922-3>
- Nzewi, E., Reddy, G., Luster-Teasley, S., Kabadi, V., Chang, S.-Y., Schimmel, K., & Uzochukwu, G. (Eds.). (2009). *Proceedings of the 2007 National Conference on Environmental Science and Technology*. Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-88483-7>
- Van Beek, K. (2010). *Cause and prevention of clogging of wells abstracting groundwater from unconsolidated aquifers*. Vrije Universiteit.

Atelier 4D

Nouvelles approches pour la gestion des sites pollués par des PFAS

**Mobilization of PFAS
from heterogeneous soils 236**

Desorption by alcohol/bio-polymer mixture

**Optimization of PFOA defluorination
using DMSO/NAOH mixture 242**

**Dégradation sonochimique d'acide
perfluorooctanesulfonique (PFOS)
dans une matrice aqueuse 247**

Bilan énergétique, suivi des paramètres en temps réel, et
potentiel de changement d'échelle

**Etude multi-méthode de la contamination
en composés fluorés (pfas) sur un site
d'entraînement d'extinctions d'incendies 251**

Devenir des PFAS dans un sol structuré 258

Rôle des particules colloïdales et macropores

Mobilization of PFAS from heterogeneous soils

Desorption by alcohol/bio-polymer mixture

Ali Batikh^{1,2,3*}, Stéfan Colombano¹, Maxime Cochenne¹, Dorian Davarzani¹, Arnault Perrault³, Julie Lions¹, Julien Grandclément³, Dominique Guyonnet¹, Anne Togola¹, Clément Zornig¹, Nicolas Devau¹, Fabien Lion¹, Amir Alamooti¹, Sébastien Bristeau¹, Mohamed Djemil¹, Eric D. van Hullebusch²

¹ : BRGM (French Geological Survey), 3 Avenue Claude Guillemin, Orléans, 45100, France

² : Université Paris Cité, Institut de physique du globe de Paris, CNRS, F-75005 Paris, France

³ : COLAS Environnement, 91, rue de la Follieuse, 01700 Miribel, France

*: Corresponding author: a.batikh@brgm.fr

Résumé

La remédiation des sols contaminés par des substances per- et polyfluoroalkyles (PFAS) est une tâche complexe en raison des propriétés uniques de ces composés. Le rinçage in situ du sol à l'aide de solvants a été considéré comme une technique d'assainissement pour les sols contaminés par des PFAS. L'utilisation de fluides non-newtoniens, présentant une viscosité variable en fonction du taux de cisaillement appliqué, peut offrir certains avantages en améliorant l'efficacité du processus, en particulier dans les milieux poreux hétérogènes. Dans ce travail, l'efficacité du mélange alcool/bio-polymère (AP) dans la récupération d'un mélange de PFAS dans le sol a été testée à l'échelle du laboratoire. Le comportement non newtonien de l'AP a été examiné par des mesures rhéologiques, confirmant que l'ajout de l'alcool n'affectait pas le comportement non-newtonien du polymère. La désorption par batch avec l'alcool a montré une récupération des PFAS de plus de 95 %, portée à plus de 98 % avec l'ajout du bio-polymère. Des expériences sur colonne 1D ont révélé des dépassements dans les courbes de percée des PFAS pendant l'injection de l'alcool et le mélange AP, en raison d'une sur-solubilisation. Le mélange AP a permis de récupérer plus que 95 % des PFAS.

Introduction

Les substances per- et polyfluoroalkyles (PFAS) sont des polluants environnementaux persistants en raison de leur utilisation répandue dans des produits tels que les textiles imperméables, les ustensiles de cuisine antiadhésifs et la mousse aqueuse de lutte contre les incendies (AFFF) (Houde et al., 2011). Ces substances chimiques sont connues par leur fortes liaisons carbone-fluor, qui les rendent résistantes à la dégradation chimique et thermique (Sun et al., 2024) et ont été qualifiées de « substances chimiques éternelles ». Les PFAS sont omniprésents dans l'air, l'eau et le sol, et leur présence présente des risques importants pour la santé humaine et les écosystèmes en raison de leur nature bio-accumulative (Brunn et al., 2023). Des études ont montré que les concentrations de PFAS dans les eaux souterraines, les eaux de surface et l'eau potable dépassent souvent les seuils de sécurité fixés par les agences de réglementation telles que l'EPA et l'Union européenne, indiquant des risques sanitaires importants, notamment la toxicité rénale, l'hépatotoxicité et la cancérogène (Johnson et al., 2022; European Commission, 2018; Qian et al., 2017). Le sol est un réservoir critique pour les PFAS, la contamination provenant de sources telles que les rejets industriels, la lixiviation des décharges et l'utilisation extensive d'AFFF dans les opérations militaires et aéroportuaires (Niarchos et al.,

2022). Les concentrations de PFAS signalées dans le sol varient considérablement, mais peuvent atteindre des niveaux alarmants dans les sites contaminés (Dauchy et al., 2017).

La remédiation des sols contaminés par les PFAS est un défi en raison de leur stabilité chimique. Les méthodes traditionnelles ex-situ telles que le traitement thermique, la bio-remédiation et le lavage du sol sont coûteuses et perturbatrices. Le lavage des sols in situ à l'aide de solvants tels que l'alcool est apparu efficace pour la récupération des PFAS dans le cadre d'études en batch et en colonnes (Deng et al., 2015). Cependant, des défis subsistent dans le rinçage du sol in situ en raison de la perméabilité hétérogène, ce qui entraîne la création de voies préférentielles, avec pour conséquence la formation des vastes zones non traitées dans des zones peu perméables. L'utilisation des fluides non-newtoniens, tels que les bio-polymères, peuvent améliorer l'homogénéité de l'injection d'additifs dans des sols hétérogènes, ce qui a conduit à des récentes avancées dans la technologie de rinçages des sols in situ (Omirebekov et al., 2023)

Cette étude vise à évaluer l'efficacité d'un mélange alcool/bio-polymère pour récupérer les PFAS de sols contaminés. Elle implique la caractérisation des propriétés rhéologiques du mélange alcool/bio-polymère, la réalisation d'expériences en batch et en colonne pour évaluer la désorption des PFAS.

Matériel et méthodes

Matériel

Quatre représentants des PFAS, (PFOS, PFOA, PFHxS et PFBS) ont été utilisés pour les expériences de sorption et désorption. L'eau ultra-pure a été obtenue à partir d'un système Milli-Q, des solvants de chromatographie tels que l'acétate d'ammonium, du CaCl_2 pour ajuster la force ionique, de l'alcool et le bio-polymère ont été fournis par Sigma-Aldrich. Le sol utilisé dans cette étude est un sol artificiel composé de 92% de sable de quartz, 5% d'argile minérale et 3% de la matière organique.

Méthodes

Le comportement rhéologique de toutes les solutions préparées a été analysé à l'aide d'un rhéomètre contrôlé Haake Mars 60 Thermo Fisher afin de comprendre l'effet de l'alcool sur le comportement non newtonien du polymère. Chaque concentration de solution du polymère avec et sans l'ajout de l'alcool a été examinée en trois exemplaires. Le taux de cisaillement a été mesuré dans le temps avec la force spécifiée.

Dans les expériences en batch, des tubes en polypropylène de 50 ml ont été utilisés pour tester la sorption et la désorption. Chaque composé PFAS a été mélangé à une concentration de 5 mg/L dans l'eau Milli-Q avec 10mM de CaCl_2 . Des tubes contenant 11,25 g de sol et 25 ml de solution PFAS ont été préparés en trois exemplaires, mélangés sur un agitateur orbital à 160 tr/min pendant différents intervalles de temps. Après les échantillons ont été centrifugés et le surnageant a été analysé par LC-MS/MS. Pour les tests de désorptions, le même sol humide des tests de sorption a été traité avec des solutions de l'alcool sans PFAS, avec et sans le polymère à des différentes concentrations du polymère. Les suspensions ont été mélangées de la même manière, centrifugées et analysées.

Une série d'expériences en colonne 1D a été menée pour déterminer la sorption des PFAS étudiés sur le sol et l'efficacité de chaque solution de rinçage pour la désorption des PFAS. Les colonnes ont été compactées par le sol, leur étanchéité a été testée, puis une injection de l'eau déminéralisée verticalement a eu lieu afin saturer le milieu poreux. Une expérience de traçage non réactif a été réalisée en introduisant 5 PV du traceur pour quantifier la dispersivité et les conditions d'écoulement des milieux poreux. Pour examiner le comportement de sorption de tous les PFAS étudiés, 5 PV d'une solution aqueuse de PFAS avec une concentration de 5 mg/l ont été injectés dans une direction verticale ascendante à un débit de 2 ml/min pour assurer un déplacement stable par rapport à la gravité. Une fois l'injection de sorption terminée, une injection de rinçage a été effectuée en introduisant horizontalement 5 PV de solution exempte de PFAS. Les courbes de percée dans l'effluent pour le traceur et les PFAS ont été représentées graphiquement comme le rapport de la concentration relative (C_0) à la concentration initiale (C) en fonction de la PV injectée.

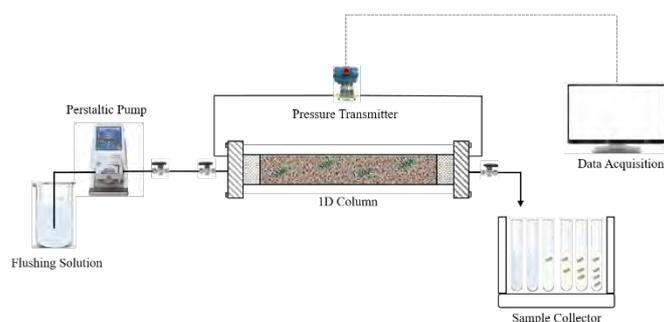


Figure 1 : Dispositif expérimental de la colonne 1D

Résultats et discussion

Comportement rhéologique du mélange alcool/bio-polymère

Le comportement cohérent d'amincissement par cisaillement a été maintenu pour toutes les concentrations de polymère en présence d'alcool. En outre, l'ajout d'alcool n'a pas entraîné de changements substantiels dans les caractéristiques rhéologiques du polymère. Pour toutes les concentrations de polymère, une homogénéité a été observée dans le mélange avec l'alcool, ce qui est cohérent avec les mesures rhéologiques ainsi que les observations rapportées par Flahive et al. (1994).

Expériences de désorption en batch

La figure 2 illustre le pourcentage de récupération totale du PFOA, du PFOS, du PFHxS et du PFBS en fonction des différentes solutions de récupération. Après 24 heures d'agitation dans l'eau, le pourcentage de PFAS désorbés était de $44,5 \pm 2 \%$, $79 \pm 6 \%$, $82 \pm 7 \%$ et $100 \pm 11 \%$ pour le PFOS, le PFOA, le PFHxS et le PFBS, respectivement. La désorption des PFAS du sol est le résultat d'une compétition entre la tête anionique et la queue hydrophobe. Comme le montre la figure 2, la solution d'alcool améliore la récupération des PFAS, en particulier pour le PFOS, puisque son pourcentage de désorption a été multiplié par deux pour atteindre $95,5 \pm 2,5 \%$ par rapport à l'eau. L'effet de l'alcool sur l'amélioration de la désorption des autres PFAS était mineur, les éliminations de l'APFO et du PFHxS ayant augmenté de 15 % pour atteindre $97,5 \pm 4,5 \%$ et $97,9 \pm 1,5 \%$. Cela montre que la solubilité des PFAS dans l'alcool est supérieure à celle de l'eau pure. Ces résultats sont comparables à ceux de la littérature. (Deng et al., 2015) ont utilisé de l'éthanol pour régénérer du charbon actif contaminé par des PFOS et ont découvert qu'après 24 heures, l'éthanol était capable d'éliminer plus de 98 % des PFOS. L'ajout de trois concentrations différentes de bio-polymère à la solution d'alcool a entraîné une augmentation supplémentaire de 3 % de la récupération, atteignant une efficacité de $99 \pm 2 \%$ pour le PFOS, le PFOA et le PFHxS. Ces résultats suggèrent que la concentration du bio-polymère a un impact négligeable sur l'efficacité de l'alcool dans la désorption des PFAS, car le pourcentage de récupération reste constant dans tous les échantillons.

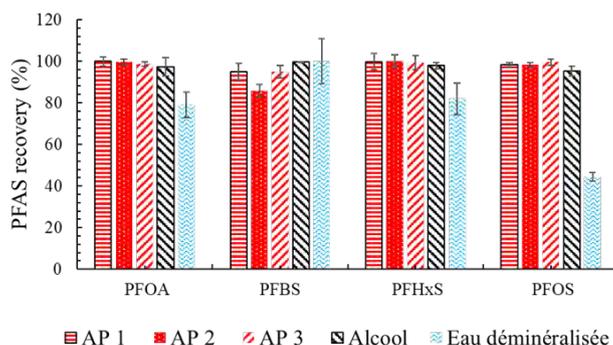


Figure 2 : Pourcentage totale de récupération des PFAS en utilisant différentes solutions de récupérations.

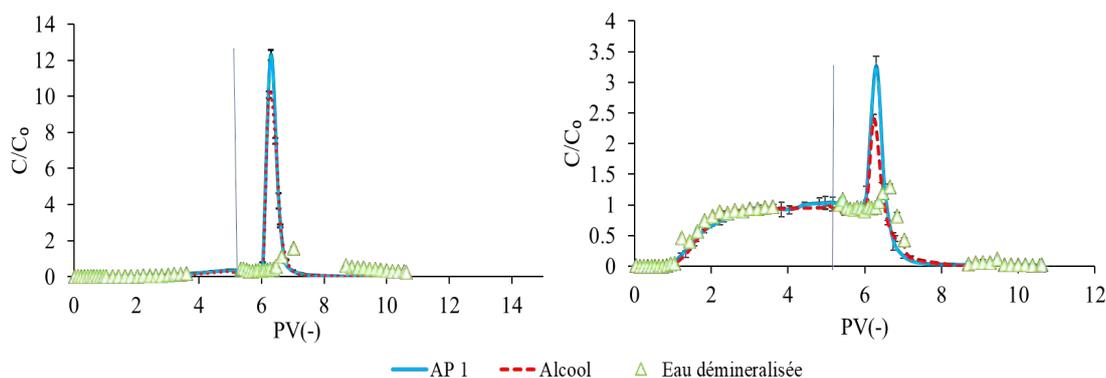


Figure 3 : Courbe de percée pour (a) PFOS, (b) PFOA. La ligne bleue représente la zone transitoire entre l'injection des PFAS et la désorption.

Expériences de sorption et de désorption sur colonne 1D

Comme le montre la figure 3, les concentrations du PFOA et du PFOS après presque 1 PV d'injection de solutions de rinçage ont augmenté dans l'eau et l'alcool avec et sans le polymère. L'intensité et la surface du pic obtenu après le rinçage à l'eau sont devenues plus faibles et plus serrées, tandis que la chaîne carbonée et l'hydrophobicité des PFAS ont diminué. Le temps d'élution des PFAS était plus rapide dans l'alcool avec et sans polymère que dans l'eau. L'effet du temps d'élution était plus marqué pour les PFAS à chaîne plus longue. Le PFOS ($C = 8$) a été élué pour 0,3 PV et le PFOA pour 0,2 PV plus rapidement dans les solutions d'alcool que dans l'eau. Cette percée plus rapide suggère que l'alcool augmente la solubilité des PFAS et renforce les forces de solubilité par rapport aux forces hydrophobes. Lauwers et al. (2023) ont montré que la queue hydrophobe des PFAS peut être solvatée par des solvants organiques tels que l'éthanol, ce qui affaiblit l'interaction hydrophobe.

Comme le montre la figure 4, la récupération des PFAS a augmenté proportionnellement à l'ajout d'éthanol et de polymère à une solution d'eau pure. La présence de 50 % d'éthanol v/v dans la solution d'eau a augmenté le pourcentage de récupération de près de 20 % pour atteindre 94 % pour le PFOA, 85 % pour le PFHxS et 84 % pour le PFOS, à l'exception du PFBS, comme nous l'avons vu précédemment en raison de sa solubilité accrue. La présence du polymère dans l'alcool a permis d'augmenter le pourcentage de récupération à plus de 92 % pour tous les PFAS, et ce mélange représente une solution prometteuse pour le rinçage in situ des PFAS.

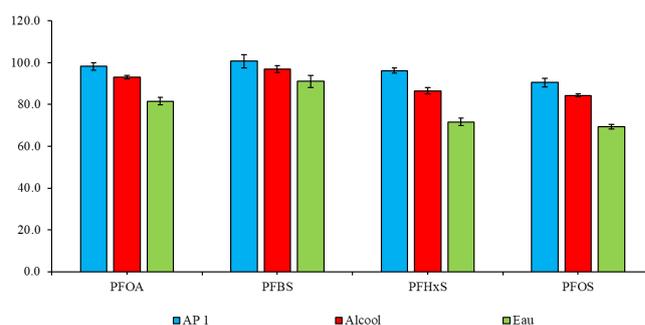


Figure 4 taux de récupération de chaque PFAS

Conclusions et perspectives

Cette étude visait à évaluer l'efficacité du mélange de bio-polymère, avec de l'alcool pour améliorer la récupération de divers composés à chaîne carbonée PFAS dans le sol. A cette fin nous avons démontré que :

- L'alcool n'a pas altéré les propriétés rhéo-fluidifiants du polymère.
- L'alcool a permis de récupérer plus de 95% des PFAS, ce pourcentage étant amélioré pour atteindre plus de 98% en présence du polymère lors des essais en batch.
- L'alcool a amélioré la récupération des PFAS par rapport à l'eau, atteignant 85% pour le PFOS, 94% pour le PFOA et le PFHxS, et 96% pour le PFBS grâce à un mécanisme de su-solubilisation.
- La présence de bio-polymère dans la solution d'alcool a entraîné un déplacement plus uniforme des PFAS et une amélioration des pourcentages de récupération, atteignant plus de 97% pour le PFOA, le PFHxS, le PFBS et 92% pour le PFOS.

Les futures investigations devraient inclure des tests sur des sols caractérisés par une perméabilité plus faible et des niveaux de diversité plus élevés pour évaluer de manière approfondie l'adéquation de la méthode sur une large gamme de types de sols.

Références

- Brunn, H., Arnold, G., Körner, W., Rippen, G., Steinhäuser, K.G., Valentin, I., 2023. PFAS: forever chemicals—persistent, bioaccumulative and mobile. Reviewing the status and the need for their phase out and remediation of contaminated sites. *Environ. Sci. Eur.* 35, 20.
- Cousins, I.T., DeWitt, J.C., Glüge, J., Goldenman, G., Herzke, D., Lohmann, R., Ng, C.A., Scheringer, M., Wang, Z., 2020. The high persistence of PFAS is sufficient for their management as a chemical class. *Env. Sci. Process. Impacts* 22, 2307–2312.
- Dauchy, X., Boiteux, V., Bach, C., Colin, A., Hemard, J., Rosin, C., Munoz, J.-F., 2017. Mass flows and fate of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the wastewater treatment plant of a fluorochemical manufacturing facility. *Sci. Total Environ.* 576, 549–558.
- Deng, S., Nie, Y., Du, Z., Huang, Q., Meng, P., Wang, B., Huang, J., Yu, G., 2015. Enhanced adsorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate by bamboo-derived granular activated carbon. *Adv. Anal. Treat. Technol. Environ. Fate Emerg. Contam.* 282, 150–157.
- Flahive, J.J., Foufopoulos, A., Etzel, M.R., 1994. Alcohol Precipitation of Xanthan Gum from Pure Solutions and Fermentation Broths. *Sep. Sci. Technol.* 29, 1673–1687.
- Houde, M., De Silva, A.O., Muir, D.C.G., Letcher, R.J., 2011. Monitoring of Perfluorinated Compounds in Aquatic Biota: An Updated Review. *Environ. Sci. Technol.* 45, 7962–7973.
- Johnson, G.R., Brusseau, M.L., Carroll, K.C., Tick, G.R., Duncan, C.M., 2022. Global distributions, source-type dependencies, and concentration ranges of per- and polyfluoroalkyl substances in groundwater. *Sci. Total Environ.* 841, 156602.
- Lauwers, A., Vercammen, J., De Vos, D., 2023. Adsorption of PFAS by All-Silica Zeolite β : Insights into the Effect of the Water Matrix, Regeneration of the Material, and Continuous PFAS Adsorption. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 15, 52612–52621.
- Niarchos, G., Ahrens, L., Kleja, D.B., Fagerlund, F., 2022. Per- and polyfluoroalkyl substance (PFAS) retention by colloidal activated carbon (CAC) using dynamic column experiments. *Environ. Pollut.* 308, 119667.
- Omirebekov, S., Colombano, S., Alamooti, A., Batikh, A., Cochennec, M., Amanbek, Y., Ahmadi-Senichault, A., Davarzani, H., 2023. Experimental study of DNAPL displacement by a new densified polymer solution and upscaling problems of aqueous polymer flow in porous media. *J. Contam. Hydrol.* 252, 104120.
- Podder, A., Sadmani, A.H.M.A., Reinhart, D., Chang, N.-B., Goel, R., 2021. Per and poly-fluoroalkyl substances (PFAS) as a contaminant of emerging concern in surface water: A transboundary review of their occurrences and toxicity effects. *J. Hazard. Mater.* 419, 126361.
- Punyapalakul, P., Suksomboon, K., Prarat, P., Khaodhiar, S., 2013. Effects of Surface Functional Groups and Porous Structures on Adsorption and Recovery of Perfluorinated Compounds by Inorganic Porous Silicas. *Sep. Sci. Technol.* 48, 775–788.
- Qian, J., Shen, M., Wang, P., Wang, C., Hu, J., Hou, J., Ao, Y., Zheng, H., Li, K., Liu, J., 2017. Co-adsorption of perfluorooctane sulfonate and phosphate on boehmite: Influence of temperature, phosphate initial concentration and pH. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 137, 71–77.
- Sun, R., Babalol, S., Ni, R., Dolatabad, A.A., Cao, J., Xiao, F., 2024. Efficient and fast remediation of soil contaminated by per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) by high-frequency heating. *J. Hazard. Mater.* 463, 132660.

Remerciements

La recherche qui a conduit à ces résultats a reçu un financement du programme H2020 de l'Union européenne (H2020/2014-2020) sous la convention de subvention n° 101036449. Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet PROMISCES. Les auteurs tiennent à remercier le BRGM (Service Géologique Français), COLAS ENVIRONNEMENT, et l'ANRT (Association Nationale de la Recherche et de la Technologie) pour le cofinancement du projet. Les auteurs remercient également la Région Centre-Val de Loire et le Fonds européen de développement régional pour leur soutien financier au projet PIVOTS.

Optimization of PFOA defluorination using DMSO/NaOH mixture

Raphael Tur^{1,2*}, Stéphanie Betelu¹, Romain Rodrigues¹, Stéfan Colombano¹, Dorian Davarzani¹, Sébastien Bristeau¹, Julien Grandclément², Arnault Perrault², Julie Lions¹, Eric Van Hullebusch³, Ioannis Ignatiadis¹

¹ BRGM, Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Orléans, France

² Colas Environnement, Lyon, France

³ IPGP, Institut de Physique du Globe de Paris, Paris, France

*Contact : r.tur@brgm.fr

Résumé

Les substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS) sont un groupe de composés chimiques synthétiques polluants, utilisés dans diverses applications industrielles (textiles, peinture, etc.) C'est pourquoi Trang et al.¹ ont étudié le traitement en solution aqueuse de l'acide perfluorooctanoïque (PFOA) à une concentration de 36 g/L via l'utilisation d'un mélange de DMSO (solvant polaire aprotique) et NaOH (108 g/L) à faible température (80 – 120°C) et démontré la génération d'anions fluorures (F⁻; 90 % du fluor total), et de sous-produits de dégradation tels que l'acide trifluoroacétique (TFA). Dans la présente étude, la défluorination du PFOA a été étudiée à ~900 mg/L sur une période de 6 jours à une température de 90, 120 et 140°C. La concentration en PFOA a été sélectionnée pour diminuer, de 20 mg/L à 20 µg/L, la limite de quantification du PFOA et de ses sous-produits, tout en permettant les mesures des F⁻. L'influence du rapport volumique DMSO/H₂O et du rapport molaire NaOH/PFOA sur l'efficacité du traitement a été étudiée. Les mesures par chromatographie liquide ultra-haute pression couplée à un spectromètre de masse (UPLC-MS) et par titration potentiométrique des F⁻ ont montré l'abattement total du PFOA à 120 et 140°C, après 6 heures et 1 heure respectivement, avec la génération de F⁻ (80 % du fluor total) et de sous-produits de dégradation (TFA, acide perfluorobutanoïque (PFBA)), à leurs tours dégradés au cours des 6 jours de réaction. Les essais d'optimisation ont montré la nécessité de maintenir au minimum un rapport volumique DMSO/H₂O de 2/1 et un rapport molaire NaOH/PFOA de 21/1 pour assurer une défluorination efficace du PFOA.

Introduction

Les substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS) sont des molécules de synthèse persistantes et omniprésentes dans l'environnement. Présentant au moins un carbone entièrement fluoré et un groupe fonctionnel, il existe une diversité importante de PFAS allant de 5 000 à plus de 40 000 substances différentes. Leur persistance dans l'environnement est due aux propriétés de la liaison C – F (électronégativité importante, haute stabilité chimique, etc.) qui limitent l'atténuation naturelle dans le système sol-sédiment-eau. Cette omniprésence dans ces milieux est le résultat d'une utilisation des PFAS dans de nombreuses industries (ustensiles de cuisine, mousses anti-incendie, peinture et autres) grâce aux propriétés lipophobes, hydrophiles et hydrophobe de ces molécules, ce qui en fait des surfactants très efficaces. Une fois celles-ci dispersées dans l'environnement, leur comportement varie. Les molécules les moins mobiles s'accumulent et constituent des stocks secondaires de PFAS, se diffusant par la suite dans l'environnement. Les molécules plus mobiles s'infiltrent quant à elles vers les eaux souterraines, les lacs, les rivières, etc. Enfin, les récentes études toxicologiques² ont montré que des PFAS telles que l'acide perfluorooctanoïque (PFOA) ou l'acide perfluorosulfonique (PFOS) ont des effets cancérigènes sur l'Homme.

C'est dans l'objectif de répondre à ce type de problématique que le projet européen H2020 PROMISCES a été conçu et lancé pour une durée de 3 ans à partir de mai 2022. Ce projet a pour but de contribuer à une économie circulaire et durable, d'améliorer la protection de la santé humaine et de l'environnement et de surmonter les obstacles posés par la présence de substances hautement persistantes, mobiles et potentiellement toxiques dans le système sol-sédiment-eau. Sous l'égide du BRGM, de Colas Environnement et de IPGP, une thèse a aussi été lancée avec pour objectif de déterminer les mécanismes et cinétiques de dégradation et/ou d'adsorption des PFAS afin de développer de procédés de traitement des PFAS.

Matériel et méthodes

Trang et al.¹ ont étudié le traitement thermique à basse température (80-120°C) du PFOA (36 g/L), en utilisant un mélange de diméthylsulfoxyde, DMSO (rapport molaire DMSO/PFOA de 145/1), d'hydroxyde de sodium, NaOH (rapport molaire NaOH/PFOA de 31/1) et d'eau ultra pure (rapport volumique DMSO/H₂O de 8/1). L'activation du DMSO par le chauffage permet la décarboxylation du PFOA (Figure 1) entraînant l'apparition d'un premier sous-produits instable (INT1). Ce dernier libère un fluor tout en créant un alcène (INT1-INT2). Ce second sous-produit réagit ensuite avec les OH⁻ présents en solution et subit une défluoration progressive (INT2-INT14). Cet INT14 présente un nouveau groupe carboxylique pouvant alors réagir avec le DMSO. Ce cycle de dégradation simplifié se répète donc jusqu'à l'obtention de l'acide trifluoroacétate (TFA).

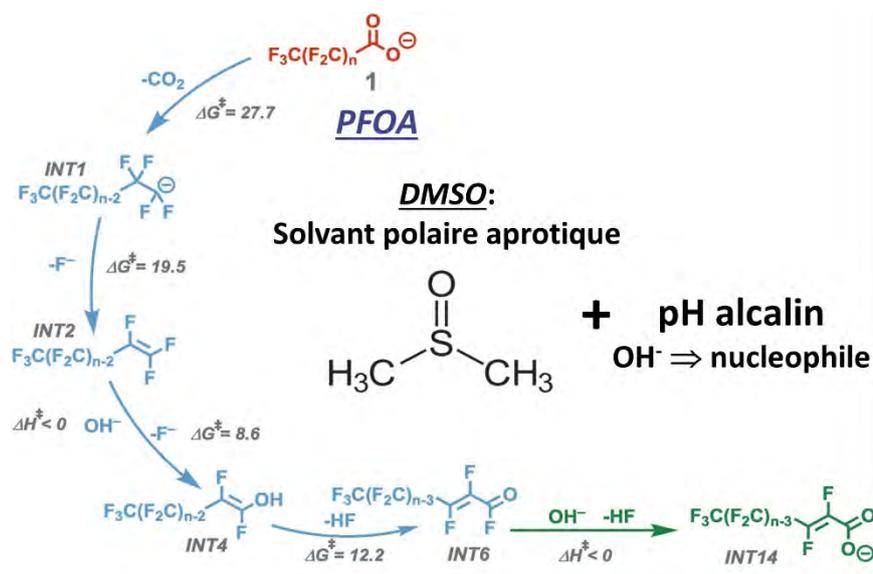


Figure 1: Cycle de dégradation simplifié du PFOA dans un mélange de DMSO et NaOH avec activation par le chauffage à basse température¹

Les conditions expérimentales présentées ci-dessus ont été optimisées dans le but de proposer une solution afin de lutter contre la contamination environnementale du PFOA et son supposé principal sous-produit de dégradation, le TFA. C'est dans cet objectif que le protocole expérimental a été adapté en réduisant la concentration en PFOA à 900 mg/L afin de diminuer la limite de quantification des PFCA analysés de 20 mg/L à 20 µg/L, tout en permettant la mesure du fluor inorganique (F⁻) en solution, produit par la défluoration progressive des PFCA. L'influence du ratio volumique DMSO/H₂O, ainsi que du ratio molaire NaOH/PFOA sur l'efficacité du traitement a été étudiée afin de minimiser le volume de DMSO et la quantité en NaOH tout en optimisant la dégradation du PFOA et de ses sous-produits.

Les mélanges réactionnels obtenus après chauffage à 90°C, à 120°C et à 140°C pendant 6 jours ont été analysés par UPLC-MS pour quantifier le PFOA, l'acide perfluoroheptanoïque (PFHpA), l'acide perfluorohexanoïque (PFHxA), l'acide perfluoropentanoïque (PFPeA), l'acide perfluorobutanoïque (PFBA) et semi-quantifier les sous-produits 325 m/z, 275 m/z, 229 m/z, 225 m/z et 114 m/z (TFA). La titration potentiométrique a été utilisée pour analyser le fluor inorganique (F⁻), grâce à l'utilisation d'une électrode sélective. Le MEB-SDE a permis d'analyser les minéraux fluorés, précipités sur une surface d'or, d'un mélange évaporé de PFOA/DMSO/NaOH (20 µL) après interaction.

Résultats et discussion

La réaction d'abattement du PFOA suit une cinétique de premier ordre. Elle atteint 95 % à 90°C après six jours. L'abattement total est observé après seulement six heures à 120°C et une heure à 140°C (Figure 2). La défluoruration du PFOA et de ses sous-produits atteint 70 % après 6 jours de réaction à 90°C, et 80 % après seulement 18 heures à 120°C et 12 heures à 140°C (Figure 2).

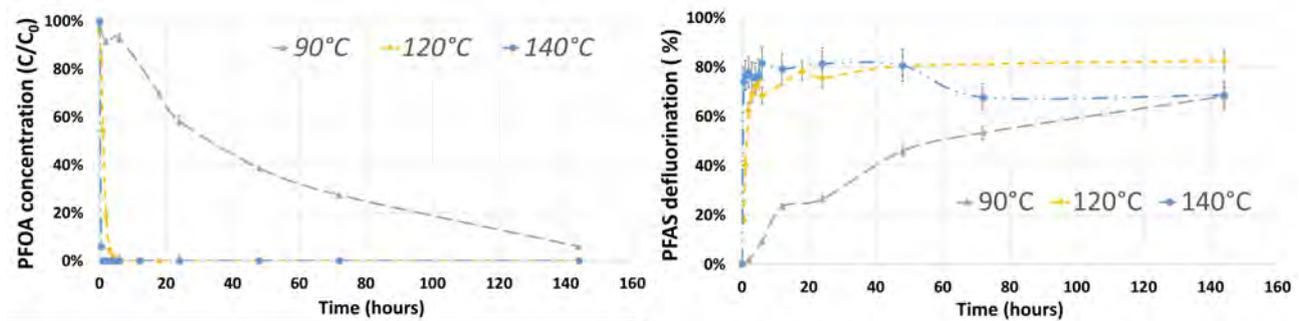


Figure 2 : Evolution de la concentration (C/C_0 en %) et défluoruration du PFOA et ses sous-produits (en %) à 90°C, 120°C et 140°C pendant 6 jours

Le suivi temporel des teneurs en sous-produits (comparées à la concentration initiale en PFOA) par UPLC-MS a permis de montrer la production de PFBA (2 % après 2 heures), PFPrA (2 % après 3 heures) et TFA (12 % après 6 heures). Le PFBA et le TFA sont ensuite totalement dégradés après 12 heures et 144 heures respectivement et le PFPrA partiellement dégradé après 144 heures de de réaction (Figure 3). Les teneurs en PFHpA, PFHxA et PFPeA sont inférieures à la limite de quantification (20 µg/L) après 30 minutes.

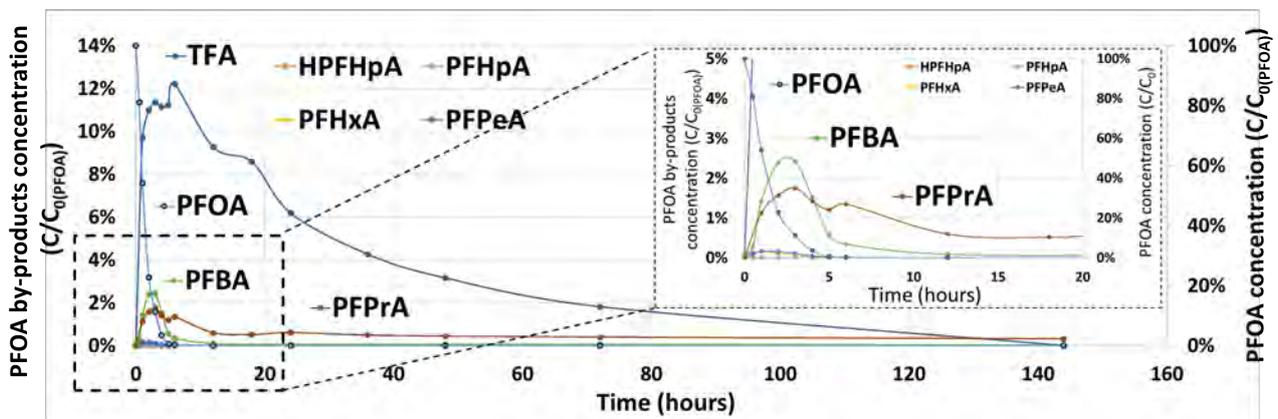


Figure 3 : Evolution de la concentration du PFOA et des sous-produits TFA, PFPrA, PFBA, PFHpA, PFHxA, HPFHpA, PFPeA ($C/C_{0(PFOA)}$ en %) dans le mélange DMSO/NaOH à 120°C pendant 6 jours

Les molécules semi-quantifiées sont produites au cours des 12 premières heures, puis dégradées totalement après 18 heures pour le 325 m/z et partiellement après 6 jours (>90 % de dégradation) pour 225 m/z, 229 m/z et 275 m/z (Figure 4). Cependant, la défluoruration n'a pas dépassé le maximum de 80 % après 6 jours de réaction et laisse penser à la présence d'autres sous-produits récalcitrants en solution. Des études sont en cours afin de les identifier.

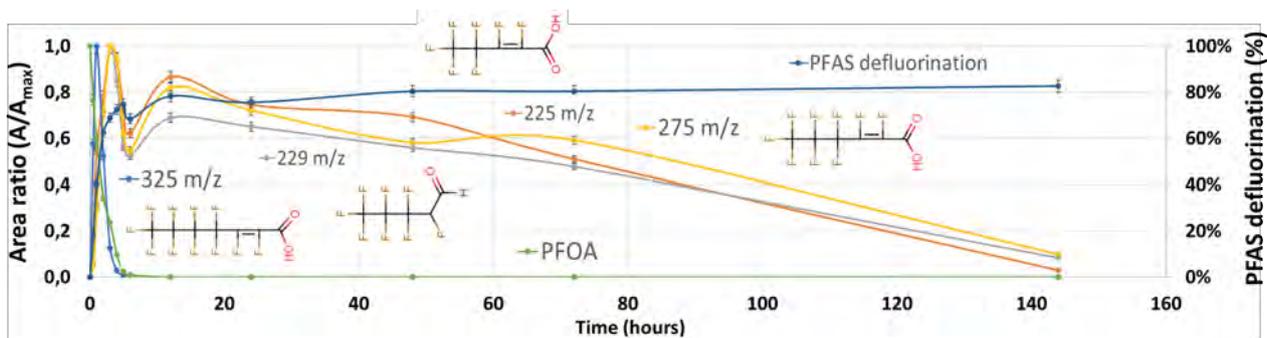


Figure 4 : Défluorination des PFAS et abondance relative du PFOA et des sous-produits 225 m/z, 229 m/z, 275 m/z, 325 m/z dans le mélange DMSO/NaOH à 120°C pendant 6 jours

Les expériences d'optimisation menées à 120°C pendant 72 heures ont mis en évidence la nécessité de maintenir un rapport volumique DMSO/H₂O au moins quatre fois plus élevé et un rapport molaire NaOH/PFOA vingt-et-une fois supérieur pour assurer une défluorination efficace du PFOA tout en minimisant les sous-produits (Figure 5).

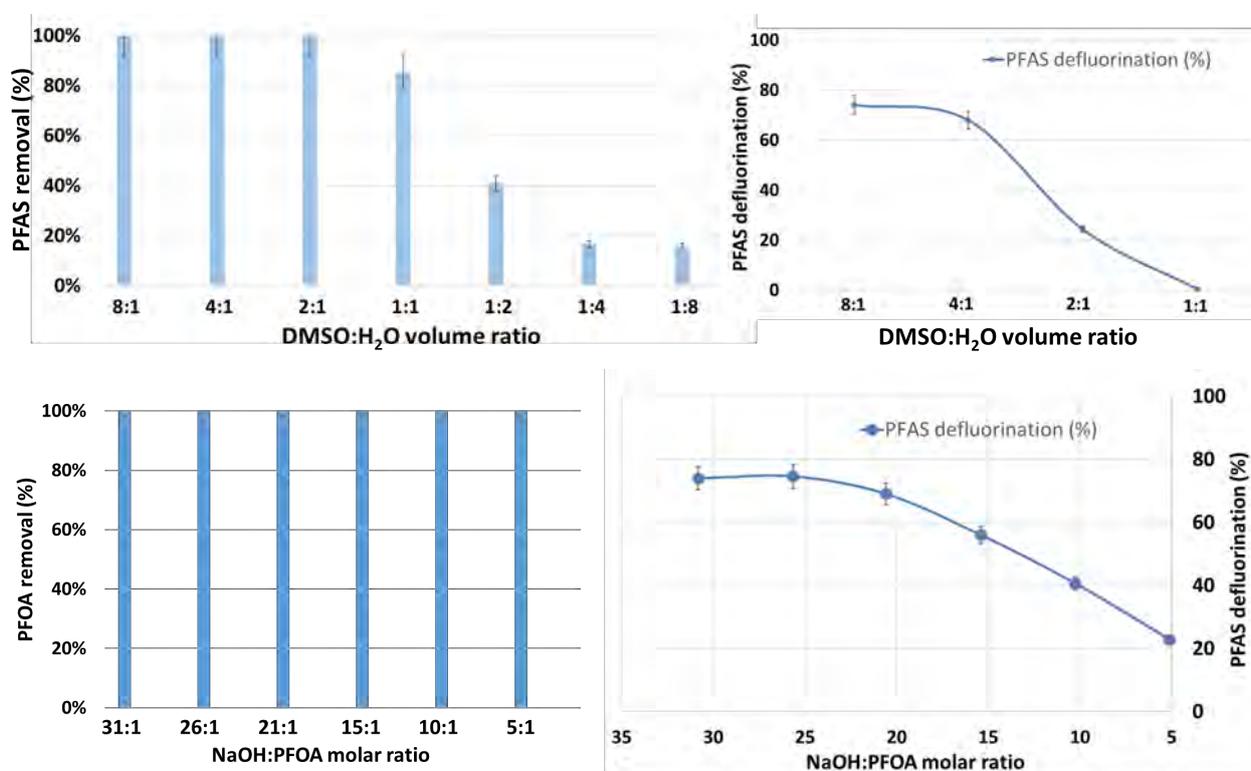


Figure 5 : Influence du rapport volumique DMSO/H₂O et du rapport molaire NaOH/PFOA sur l'abattement PFOA (en %) et la défluorination du PFOA et ses sous-produits (en %) à 120°C pendant 72 heures

Conclusions et perspectives

Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence la dégradation efficace du PFOA et d'une partie de ses sous-produits à 120°C dans un mélange DMSO/NaOH après 6 jours. Les essais d'optimisation ont permis d'identifier des conditions optimales d'abattement du PFOA, avec un rapport volumique DMSO/H₂O au moins quatre fois plus élevé et un rapport molaire NaOH/PFOA vingt-et-une fois supérieur. Ces conditions restent prometteuses pour une application terrain, dans le cas d'une sur-concentration en amont des PFCAs (via des techniques telles que le « foam fractionation », utilisation de résines ou de membranes, etc.) afin de diminuer un maximum le volume d'eau en solution. Ce procédé pourrait être une alternative à des techniques de dégradation plus énergivores, telles que l'incinération à 800°C ou l'hydrothermal alcalin.

Références

1. Low-temperature mineralization of perfluorocarboxylic acids | Science. <https://www.science.org/doi/10.1126/science.abm8868#f2>.
2. Zahm, S. *et al.* Carcinogenicity of perfluorooctanoic acid and perfluorooctanesulfonic acid. *The Lancet Oncology* **25**, 16–17 (2024).

Remerciements

Ce projet a reçu un financement du programme de recherche et d'innovation Horizon 2020 de l'Union européenne dans le cadre de la convention de subvention n° 101036449. Les auteurs remercient également Borensztajn S. pour les analyses au MEB-SDE.

Dégradation sonochimique d'acide perfluorooctanesulfonique (PFOS) dans une matrice aqueuse

Bilan énergétique, suivi des paramètres en temps réel, et potentiel de changement d'échelle

Debabrata Panda^{1,3}, Maxime Cochenec^{1*}, Benjamin Laulier², Stéfan Colombano¹, Sébastien Bristeau¹, Anne Togola¹, Nicolas Devau¹, Julie Lions¹, Eric D. van Hullebusch³

¹ BRGM, F-45060 Orléans, France

² SinapTec, 7 avenue Pierre et Marie Curie, 59260, Lezennes, France

³ Université Paris Cité, Institut de Physique du Globe de Paris, CNRS, F-75005, Paris, France

* Orateur (m.cochennec@brgm.fr)

Résumé

Le traitement par sonochimie d'eau ultrapure et dopée avec de l'acide perfluorooctanesulfonique (PFOS) est conduit en variant les différents paramètres opératoires (concentration en PFOS, température de la solution, densité de puissance, etc.). Le dispositif de sonochimie (générateurs de SinapTec) assure le suivi en temps réel des principaux paramètres, ce qui permet, en le combinant à des analyses calorimétriques, de calculer précisément l'efficacité énergétique de la dégradation/minéralisation du PFOS. La dégradation et la minéralisation ont été mesurées par chromatographie LC MS/MS et par chromatographie ionique, respectivement. La dégradation observée après 180 minutes de sonochimie varie entre 88 et 97 %. La dégradation maximale est observée pour la densité de puissance maximale (270 W L⁻¹) et la fréquence maximale (500 kHz). La température, dans la gamme 25 – 35 °C, n'a pas d'effet significatif sur la dégradation ou la minéralisation. La consommation électrique par unité de volume, et pour un abattement de la concentration d'un facteur 10, est la plus basse rapportée dans la littérature à ce jour (d'un facteur 2), et s'élève à 750 kW h m⁻³. Bien que cette consommation reste élevée, ce travail montre que des gains d'efficacité très importants en termes de consommation d'énergie, le facteur limitant de cette méthode, sont réalisables. L'application de la technique à une matrice plus complexe (eaux souterraines polluées par un mélange de PFAS) fait l'effet de travaux en cours de finalisation.

Introduction

L'acide perfluorooctanesulfonique (PFOS) est l'une des substances per- et polyfluoroalkyles (PFAS) les plus utilisées dans les produits de consommation et les applications industrielles, en raison de ses propriétés chimiques et physiques uniques (Wee et Aris 2023). Le PFOS est lié à de graves problèmes de santé et d'environnement, qui ne se limitent pas à la perturbation endocrinienne, aux malformations congénitales et au cancer (US EPA 2016). La concentration de PFOS dans les eaux souterraines peut atteindre localement jusqu'à 5

mg/L, d'après les dernières données (Zareitalabad et al. 2013; Johnson et al. 2022). Le PFOS est également un des acides perfluorés le plus inerte, et donc difficile à éliminer par les méthodes conventionnelles de traitement des eaux usées en raison de ses caractéristiques physicochimiques. Même si des méthodes d'oxydation avancées telles que l'ozonation (Lin et al. 2012), le traitement électrochimique (Schaefer et al. 2017), la photochimie (Li et al. 2022) et leur approche combinée (Trojanowicz et al. 2018) ont été utilisées pour l'élimination du PFOS, elles ne sont pas encore identifiées comme permettant une minéralisation complète du PFOS (absence de sous-produits de dégradation potentiellement dangereux), contrairement à la sonochimie (Nzeribe et al. 2019). Malgré de nombreux travaux sur l'application de la sonochimie aux matrices fluides contaminées par des PFAS (Sidnell et al. 2022), seul un article présente à notre connaissance une analyse de la consommation électrique à l'aide de mesures calorimétriques et par l'usage de la notion d'EEO (Electric Energy per Order) (Ilic et al. 2023). L'EEO est une grandeur permettant d'exprimer la consommation électrique nécessaire par unité de volume et pour diminuer d'un facteur 10 le polluant. C'est une notion utilisée communément et recommandée par l'IUPAC comme critère pour les comparaisons entre les procédés d'oxydation avancés (Bolton et al. 2001). Ce travail propose une analyse approfondie de l'EEO permettant de servir comme résultats de référence afin de travailler au changement d'échelle. En effet, l'aspect énergivore de ce type de techniques est un frein certain au changement d'échelle.

Matériel et méthodes

L'acide perfluorooctanesulfonique ($C_8F_{17}SO_3K$, PFOS, 99%), l'acétate d'ammonium (qualité HPLC), et le méthanol (qualité HPLC), sont obtenus par Fisher Scientific. Ces produits chimiques ont été utilisés sans étape de purification supplémentaire. Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau ultrapure (Milli-Q). Le générateur, le réacteur, et le logiciel de suivi/commande ont été réalisés sur-mesure par SinapTec (France). Le logiciel permet le suivi en temps réel des paramètres primaires des expériences (fréquence, puissance, etc.).

Le traitement sonochimique a duré 180 minutes pour chaque expérience. La densité de puissance a été variée dans la gamme $150/270 \text{ W L}^{-1}$, pour une fréquence fixe de 500 kHz. Un essai à une fréquence de 22 kHz a été réalisé, pour une densité de puissance de 200 W L^{-1} . La température de la solution a été maintenue à une température fixe dans la gamme $25 - 35 \text{ }^\circ\text{C}$. Enfin, différentes valeurs de la concentration initiale en PFOS ont été testées ($1 \mu\text{g L}^{-1}$ à 5 mg L^{-1}). Le dispositif expérimental est illustré sur la Figure 1. Les prélèvements ont été effectués à différents temps, et la densité de puissance a été adaptée en direct pour compenser la perte de volume associée au prélèvement. Les échantillons ont ensuite été stockés à $2 \text{ }^\circ\text{C}$, avant analyse.

Concernant l'analyse des PFAS par chromatographie LC MS/MS, la limite de quantification est de 20 ng L^{-1} . Le volume d'injection était de $10 \mu\text{L}$ et la phase mobile était un mélange de 2 mM d'acétate d'ammonium dans H_2O (A) et 2 mM d'acétate d'ammonium dans Méthanol (B) à un débit de $0,3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La concentration en ion fluorure (F⁻) a été déterminée par chromatographie ionique à conductivité supprimée avec un système Metrohm IC-940 (Herisau, Suisse). Le système de chromatographie était équipé d'une colonne analytique Metrohm Metrosep A Supp 7 ($4 \times 250 \text{ mm i.d.}$) et d'une colonne de garde Metrosep C Trap1 ($4 \times 30 \text{ mm i.d.}$). La séparation IC a été effectuée à $45 \text{ }^\circ\text{C}$ et l'éluant était constitué de carbonate de sodium $3,6 \text{ mmol/L}$ (Na_2CO_3). Le débit était de $0,8 \text{ ml min}^{-1}$ et le temps d'exécution de 10 minutes.

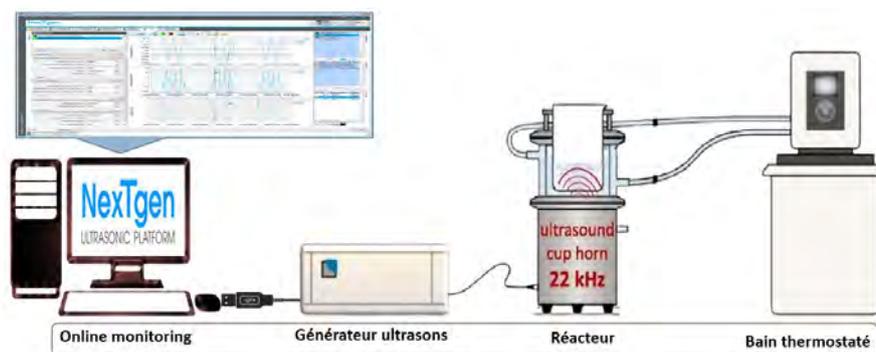


Figure 1 : Schéma du dispositif expérimental.

Résultats et discussion

Les résultats des tests montrent que la température n'a pas d'impact significatif sur la dégradation (cinétique et à la fin de la réaction), sur la gamme étudiée (25 – 35 °C). La fréquence de 22 kHz, qui est généralement considérée comme une « basse » fréquence dans le domaine des ultrasons, n'a pas permis de dégrader efficacement le PFOS. A l'opposée, les tests effectués à 500 kHz ont donné les meilleurs taux de dégradation. En particulier, la densité de puissance maximale (270 W L⁻¹) permet d'atteindre la plus grande valeur de dégradation (97 %). La concentration en ion fluorure au cours du temps est inversement proportionnelle à la concentration en PFOS, ce qui dénote une minéralisation. La balance des composés fluorés permet de déterminer que la minéralisation est > 95 % dans les conditions optimales. L'évolution de la concentration en ion fluorure au cours du temps est donnée dans la Figure 2.

Les analyses calorimétriques ont permis de mesurer un rendement calorimétrique d'environ 30 %. En prenant en compte le coefficient de la cinétique de dégradation de 1^{er} ordre (0,02 min⁻¹), nous obtenons un EEO d'environ 750 kW h m⁻³. Cette valeur est plus de deux fois plus faible que la seule valeur d'EEO disponible dans la littérature (1644 kWh m⁻³) (Ilić et al. 2023). Nous avons pu attribuer ce résultat à la génération d'une cavitation plus intense grâce à la conception unique du réacteur et à l'optimisation appropriée des paramètres de réaction via le système de contrôle intégré.

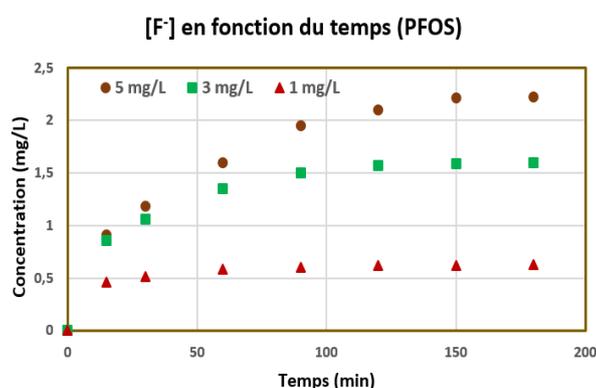


Figure 2 : Concentration en ions fluorure au cours du temps (densité de puissance 270 W L⁻¹ et température de 25 °C), pour trois concentrations initiales différentes en PFOS.

Conclusions et perspectives

La dégradation de PFOS par sonochimie a été étudiée dans la littérature scientifique dans des conditions de laboratoire contrôlées, mais avec des mesures de paramètres manquants, en particulier ceux liés à la consommation électrique. Des études et des expériences supplémentaires sont donc nécessaires pour combler ce manque, et aider à développer la sonochimie des eaux contaminées par des PFAS à l'échelle industrielle. Ce travail a permis de montrer que la consommation d'énergie, et donc l'efficacité, peuvent être estimés précisément, à condition de réaliser des mesures calorimétriques rigoureuses et à calculer des grandeurs comme l'EEO. Nous avons mesuré une consommation électrique de 750 kW h par m⁻³ de solution traitée (sur la base d'une dégradation du PFOS de 90%), ce qui est deux fois moins important que la valeur la plus basse disponible dans la littérature. Bien que cette consommation reste importante, ce travail montre que des gains très significatifs d'efficacité énergétique sont accessibles, alors qu'il s'agit d'un des principaux facteurs limitant le changement d'échelle. Des travaux sont en cours de finalisation concernant l'application à une matrice complexe (eaux souterraines avec un mélange de PFAS à la suite d'une pollution). Des développements sont également en cours afin de pouvoir traiter un flux plus important en jouant sur la densité de puissance.

Références

- Bolton, James R., Keith G. Bircher, William Tumas, et Chadwick A. Tolman. 2001. « Figures-of-Merit for the Technical Development and Application of Advanced Oxidation Technologies for Both Electric- and Solar-Driven Systems (IUPAC Technical Report) ». *Pure and Applied Chemistry* 73 (4): 627-37. <https://doi.org/10.1351/pac200173040627>.
- Ilić, Nebojša, Afrina Andalib, Thomas Lippert, Oliver Knoop, Marcus Franke, Patrick Bräutigam, Jörg E. Drewes, et Uwe Hübner. 2023. « Ultrasonic degradation of GenX (HFPO-DA) – Performance comparison to PFOA and PFOS at high frequencies ». *Chemical Engineering Journal* 472 (septembre):144630. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144630>.
- Johnson, Gwynn R., Mark L. Brusseau, Kenneth C. Carroll, Geoffrey R. Tick, et Candice M. Duncan. 2022. « Global distributions, source-type dependencies, and concentration ranges of per- and polyfluoroalkyl substances in groundwater ». *Science of The Total Environment* 841 (octobre):156602. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156602>.
- Li, Chenguang, Yifei Wang, Yaye Wang, Zunyao Wang, et Qingguo Huang. 2022. « Electrochemical oxidation combined with UV irradiation for synergistic removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) in water ». *Journal of Hazardous Materials* 436 (août):129091. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129091>.
- Lin, Angela Yu-Chen, Sri Chandana Panchangam, Cheng-Yi Chang, P. K. Andy Hong, et Han-Fang Hsueh. 2012. « Removal of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate via ozonation under alkaline condition ». *Journal of Hazardous Materials* 243 (décembre):272-77. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.10.029>.
- Nzeribe, Blossom Nwedo, Michelle Crimi, Selma Mededovic Thagard, et Thomas M. Holsen. 2019. « Physico-Chemical Processes for the Treatment of Per- And Polyfluoroalkyl Substances (PFAS): A Review ». *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 49 (10): 866-915. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1542916>.
- Schaefer, Charles E., Christina Andaya, Aniela Burant, Charles W. Condee, Ana Urriaga, Timothy J. Strathmann, et Christopher P. Higgins. 2017. « Electrochemical treatment of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate: Insights into mechanisms and application to groundwater treatment ». *Chemical Engineering Journal* 317 (juin):424-32. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.107>.
- Sidnell, Tim, Richard James Wood, Jake Hurst, Judy Lee, et Madeleine J. Bussemaker. 2022. « Sonolysis of Per- and Poly Fluoroalkyl Substances (PFAS): A Meta-Analysis ». *Ultrasonics Sonochemistry* 87 (juin):105944. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.105944>.
- Trojanowicz, Marek, Anna Bojanowska-Czajka, Iwona Bartosiewicz, et Krzysztof Kulisa. 2018. « Advanced Oxidation/Reduction Processes treatment for aqueous perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctanesulfonate (PFOS) – A review of recent advances ». *Chemical Engineering Journal* 336 (mars):170-99. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.153>.
- « US EPA Health Effects Support Document for Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) ». 2016.
- Wee, Sze Yee, et Ahmad Zaharin Aris. 2023. « Environmental impacts, exposure pathways, and health effects of PFOA and PFOS ». *Ecotoxicology and Environmental Safety* 267 (novembre):115663. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2023.115663>.
- Zareitalabad, P., J. Siemens, M. Hamer, et W. Amelung. 2013. « Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctanesulfonic Acid (PFOS) in Surface Waters, Sediments, Soils and Wastewater – A Review on Concentrations and Distribution Coefficients ». *Chemosphere* 91 (6): 725-32. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.02.024>.

Remerciements

Ce travail a reçu un financement du programme H2020 de l'Union européenne (H2020/2014-2020) sous la convention de subvention n° 101036449. Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet PROMISCES. Les auteurs tiennent à remercier le BRGM (Service Géologique Français), COLAS ENVIRONNEMENT, et l'ANRT (Association Nationale de la Recherche et de la Technologie) pour le cofinancement du projet. Les auteurs remercient également la Région Centre-Val de Loire et le Fonds européen de développement régional pour leur soutien financier au projet PIVOTS.

Etude multi-méthode de la contamination en composés fluorés (pfas) sur un site d'entraînement d'extinctions d'incendies

Quentin Dubois^a, Anne Briot-Dietsch^b, Hélène Budzinski^a, Laura Duciel^b, Marc-André Delsuc^b, Patrick Pardon^a, Eric Michel^c, Hugo Carronnier^d, Pierre Labadie^{a*}

^aUMR 5805, EPOC, Université de Bordeaux/CNRS, Bordeaux, France

^bCasc4de,67400 Illkirch-Graffenstaden, France

^cEMMAH, INRAE, Avignon Université, Avignon, France

^dValgo, 75008 Paris, France

Contact : pierre.labadie@cnrs.fr

Résumé

Les travaux réalisés lors de cette étude ont pour but de dresser un état des lieux d'un site d'entraînement aux extinctions d'incendies de feu d'hydrocarbures désaffecté, en milieu aéroportuaire où l'utilisation passée d'agents formant un film flottant (AFFF) fluorés est avérée. L'étude s'est en partie focalisée sur la spatialisation de la contamination en PFAS sur une échelle horizontale et verticale par 3 méthodes d'analyses qui se sont révélées complémentaires. Sur les 37 molécules recherchées, les principaux composés retrouvés sont le 6 : 2 FTAB (<0.02-3600ng/g) ainsi que le PFOS (<0.3-1400ng/g, dw). Il a également été détecté des composés appartenant à la famille des acides carboxyliques (PFCAs) et des acides sulfoniques (PFSA) sur l'ensemble des points de prélèvements, ainsi que des fluorotélomères sulfonates (FTSAs) dans 90% des échantillons analysés. L'analyse des horizons les plus profonds a mis en avant une migration des PFAS, allant jusqu'à une [PFAS]_{totale} = 6 000 ng/g dans l'horizon 50-70cm sur un des deux points de prélèvement les plus contaminés. Dans un second temps, des analyses complémentaires, non-spécifiques, par des procédés d'oxydations de type TOP (Total Oxidisable Precursor assay) et de la RMN du fluor (RMN ¹⁹F), ont été utilisées afin d'avoir une meilleure appréhension de l'ampleur réelle de la contamination en PFAS. Ces méthodes ont montré que la contamination en PFAS était plus étendue que ce que montraient les analyses ciblées d'un facteur 3 avec les méthodes d'oxydations et plus de 10 avec la RMN du fluor, méthode non-ciblée qui évalue la [PFAS]_{totale} à plus de 17 000 ng/g sur l'horizon 50-70cm précédemment évoqué et qui met en évidence une pollution organofluorée complémentaire.

Introduction

Les substances poly ou perfluoroalkylés (PFAS) surnommées les « polluants éternels », doivent ce surnom à la stabilité extrême de certains PFAS dans l'environnement (aucun processus de dégradation connu dans le milieu naturel). Ils sont une classe de molécule comprenant plus de 10 000 composés aux propriétés spécifiques. Ces propriétés sont principalement dues à la présence de liaisons Carbone-Fluor (C-F), l'une des plus stables en chimie organique [1]. Elle confère aux PFAS des capacités tensioactives remarquables ainsi qu'une grande stabilité thermique et chimique. De nombreux PFAS présentent un groupement fonctionnel hydrophile, ce qui rend ces molécules amphiphiles. Ces propriétés font que les PFAS sont utilisés dans de nombreux domaines industriels [2].

L'usage intensif de ces composés a entraîné leur dissémination dans l'environnement, et au début des années 2000, leur omniprésence a été mise en évidence [3]. Ces molécules ont, notamment, été détectées dans des régions reculées du globe où l'activité anthropique est faible [4]. Les PFAS ont une toxicité avérée, l'Agence

Nationale de Sécurité Sanitaire (ANSES) a publié en 2015 un compte-rendu des effets toxiques avérés et potentiels des composés fluorés. Ils ont, par exemple, des effets néfastes sur le développement de l'embryon, un effet immuno-toxique et hépatotoxique[5]. Le PFOA a été classé, en 2023, comme substances cancérigènes et possède également des effets immunodépresseurs reconnus, ce qui peut poser problème dans le cadre de l'utilisation de vaccins [6-7].

L'étude de la dissémination des molécules fluorés dans l'environnement nécessite une meilleure compréhension des points d'émission de ces composés. Dans cette étude, il a été proposé de s'intéresser à l'un de ces points de diffusion et d'estimer la contamination du site ainsi que le transfert des polluants vers les horizons de sols les plus profonds. Les sites d'entraînement à la lutte anti-incendie sont reconnus comme étant des points majeurs d'émissions et de diffusion de composés poly- et perfluorés[8-11]. Dans le cadre du projet « Impact des PFAS : devenir et Ecotoxicologie des Mélanges » (IPANEMA), un état des lieux a été réalisé sur l'un de ces sites se situant dans un milieu aéroportuaire, le site étant désaffecté depuis la fin des années 90.

L'étude de la contamination a été spatialisée sur l'ensemble de l'ancien site d'entraînement ; 10 points de prélèvement ont été sélectionnés et, sur chacun de ces points, jusqu'à 4 horizons de sols ont été échantillonnés (0 à 110 cm de profondeur). L'objectif de ces travaux est d'appréhender la contamination sur l'ensemble du site avec : i) la réalisation d'un état des lieux de la contamination présente sur le site, ii) l'observation de la migration éventuelle des PFAS vers les horizons les plus profonds et iii) la réalisation d'un comparatif des méthodes d'analyses globales des organofluorés (Oxydation de composés précurseurs d'acide perfluorés et RMN du fluor) avec les analyses ciblées.

Matériel et méthodes

Dix points de prélèvement ont été effectués pour caractériser la contamination en PFAS, 9 de ces points sont situés directement sur l'ancien site d'entraînement et le dernier est situé à une centaine de mètres du site. Pour 6 points de prélèvements, 4 horizons (0-15, 15-30, 50-70, 90-110 cm) de sols ont pu être collectés, pour les 4 points restants seul 2 à 3 horizons ont pu être collectés.

Analyses ciblées par MS/MS

Les analyses ciblées ont été réalisées selon le protocole proposé par Macorps et al. 2023 [12]. Brièvement, 25-1 000 mg de sols ont été utilisés pour les extractions au micro-ondes avec du méthanol et 50 mM d'acétate d'ammonium en tant que solvant d'extraction. L'extrait est ensuite filtré sur laine de verre, purifié sur cartouche graphite Envi-Carb 250 mg avant injection en LC-MS/MS.

39 PFAS sont suivis lors des analyses ciblées, les acides perfluoroalkylés carboxyliques (PFCAs C₃-C₁₃) et sulfoniques (PFSA C₄, C₆-C₈, C₁₀), les fluorotélomères sulfonates (n : 2 FTSA, avec n=4,6,8 et10), les fluorotélomère sulfonamidoalkyle bétaïne (n : 2 FTAB, avec n=6 et8), le perfluorooctane sulfonamide et ces dérivés (FOSA/FOSAA), le perfluorométhyl cyclohexane sulfonate (PFECHS), les bis (n :2 fluorotélomère) phosphate (n : 2 diPAP, avec n=6 et 8), des éthers perfluoroalkylés (ADONA, GEN-x), deux composés émergents chlorés (9CI-PFONS et le 11-CIPFOUDs) et un fluorotélomère carboxylate le FPePA.

Analyses non ciblées par TOP et dTOP assay

Le protocole d'oxydation TOP assay a été adapté de Macorps et al. 2023 [12] et le protocole de direct TOP (dTOP) assay de Göckener et al. 2021[13]. Le principe de ces méthodes consiste à former des espèces radicalaires qui vont pouvoir oxyder les composés précurseurs d'acides perfluorés (pré-PFAAs) en composés perfluorés dosés lors des analyses ciblées, notamment les PFAS présentant des fonctions acides carboxyliques (PFCAs). La différence entre le TOP et le dTOP assay réside dans la matrice sur laquelle l'oxydation est réalisée. Pour le TOP assay, l'oxydation se fait sur un extrait ayant subi le protocole d'extraction ci-dessus alors que dans le cas du dTOP assay l'oxydation est réalisée directement sur l'échantillon. Les oxydants utilisés lors des expériences sont le persulfate de potassium et la soude. Ces méthodes sont en cours de développement ainsi, le protocole pourrait être amené à évoluer.

Analyses par RMN ¹⁹F

Les spectres ont été acquis sur un spectromètre Bruker Avance I de 600 MHz équipé d'une CryoSonde à résonance quadruple de 5 mm QCI-F. Les extractions des échantillons de sol pour les analyses RMN ¹⁹F ont été réalisées dans du DMSO, sous agitation pendant une nuit à température ambiante. Suite à l'extraction, le surnageant est récupéré et analysé directement. Les acquisitions de RMN ¹⁹F sont réalisées sur une gamme allant de -50 à -220 ppm, Gamme Spectrale des Fluors Organiques (GSFO), correspondant essentiellement à des composés contenant des atomes de fluor liés à un atome de carbone. La quantification est obtenue à partir de l'intégration des pics et d'un étalonnage externe réalisé à partir du PFOS.

Résultats et discussion

1. Analyses ciblées par MS/MS

Les analyses ciblées ont révélé la présence de deux composés majoritaires : le 6:2 FTAB et le PFOS avec des gammes de concentrations variant respectivement entre <0.02-3 600 ng/g et <0.3-1 400ng/g. Il a également été identifiés des composés fréquemment détectés sur les sites contaminés par les AFFF: des PFCAs (abondance relative variant entre 0.5-68% sur l'ensemble des échantillons), des PFSAs (hors PFOS, 0.5-68%), des FTSA (0-30%), du PFECHS (0-8%) et des FOSA/FOSAA (0-7%). La concentration maximale quantifiée pour la totalité des PFAS (Σ PFAS, 6000ng/g) a été retrouvée dans un horizon de sols de profondeur 50-70cm sur le point de prélèvement le plus contaminé (Figure 1).

Les concentrations totales retrouvées (40-3100 ng/g) sont en adéquation avec d'autres études réalisées sur des sites d'entraînement qui ne sont plus utilisés [10], [14]. Sur cette vue aérienne, il est également constaté qu'avec un éloignement du point d'émission de mousses (S4) il y a une diminution de la concentration, cette tendance est également observée dans la littérature [15], [16].

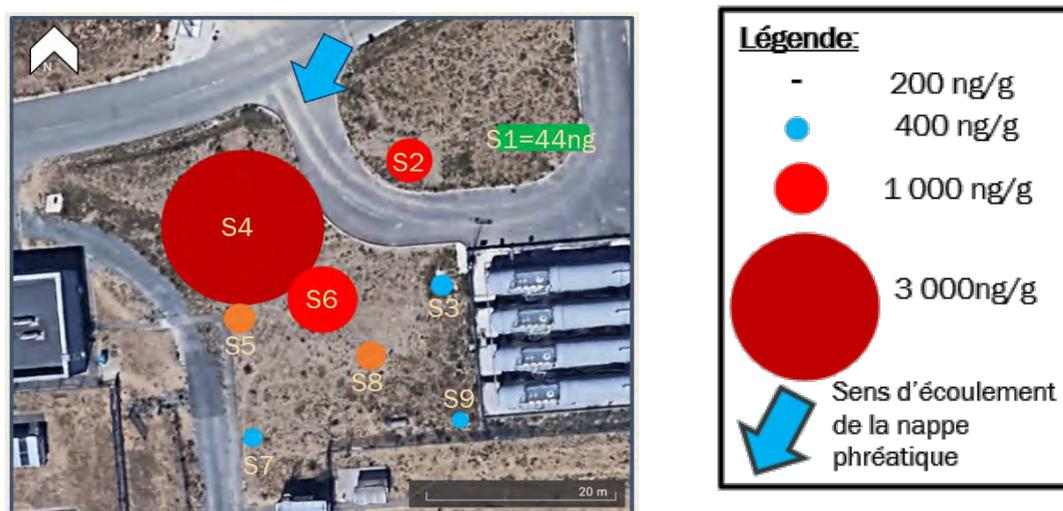


Figure 1 : Vue aérienne du site étudié avec les concentrations totales moyennes en PFAS associées à chaque point de prélèvement

L'examen du profil moléculaire de chacun des points de prélèvement a montré que la répartition des composés n'était pas uniforme et qu'elle variait d'un point de prélèvement à l'autre. Bien que le PFOS et le 6 :2 FTAB soient les deux composés majoritaires sur chacun des points de prélèvement du site d'entraînement, leur proportion relative diffère selon l'emplacement.

L'étude de la contamination, dans les différents horizons de sols, a mis en avant une migration des PFAS vers les horizons les plus profonds, indiquant un phénomène de lixiviation de ces composés. De plus, une étude de 2020 (« Diagnostic environnemental du milieu souterrain » GINGER BURGEAP) a montré que la nappe phréatique située sous l'aéroport était également contaminée. Cependant, ce phénomène n'est pas généralisé sur l'ensemble du site d'entraînement, et sur certains points de prélèvement, la contamination est concentrée dans les horizons supérieurs.

2. Analyses non-ciblées TOP et dTOP assay

Le comparatif entre les deux méthodes a été réalisé sur un échantillon de l'horizon 15-30 cm du point de prélèvement S8 pour le moment, donc les tendances observées ne peuvent pas être généralisées à l'ensemble du site. Une étude sur un plus grand nombre d'échantillons permettra une meilleure comparaison entre ces deux méthodes.

Comparaisons préliminaire TOP et dTOP

Pour l'échantillon testé, les résultats préliminaires des méthodes TOP montrent la présence de pré-PFAAs, précurseurs d'acides perfluorés, non quantifiés précédemment lors des analyses ciblées (pré-PFAAs_{non-ciblées}). Des différences significatives sont observées entre les deux méthodes d'oxydations, le TOP génère 9 fois moins de PFCAs que le dTOP. La différence observée s'explique par l'oxydation dans le dTOP assay de pré-PFAAs_{non-ciblées} ou pré-PFAAs_{ciblées}, qui ne sont pas extraits lors du traitement par le solvant méthanol + acétate d'ammonium du TOP assay.

L'utilisation seule du TOP assay fournit, dans ce cas-là, une sous-estimation de la contamination en composés précurseurs d'acides perfluorés. Cela montre que le TOP assay seul ne permet d'avoir un aperçu global de la contamination d'un milieu, il ne permet d'oxyder que les composés extractibles et non tous les composés, à l'inverse du dTOP. D'ailleurs, la concentration totale en PFAA mesurée par le TOP assay est similaire aux analyses ciblées alors qu'elle est multipliée par 3 avec le dTOP assay (ce qui tend à conforter l'hypothèse d'une oxydation de pré-PFAA non extractibles avec le mélange MeOH/acétate).

Analyse de l'oxydation de quelques précurseurs de PFAA.

Les taux d'oxydation de chacun des pré-PFAAs_{ciblées} ont été calculés pour chacune des méthodes testées, il est apparu que 99% et 97% de la Σ pré-PFAAs_{ciblées}, dans le TOP et dTOP respectivement, sont oxydés. Cependant, dans le cas du dTOP l'oxydation de certains pré-PFAAs_{ciblées} n'est pas totale (Figure 2). Les fluorotéломères sulfonates (FTSAs) ainsi que le Perfluorooctane sulfonamide (FOSA) ne sont pas complètement oxydés, ce qui suggère que ces composés sont des espèces intermédiaires d'oxydation générées lors de l'oxydation. La quantité de précurseurs présents dans l'échantillon pourrait donc être sous-estimée même dans le cas du dTOP. Des tests complémentaires vont être réalisés pour confirmer ces hypothèses.

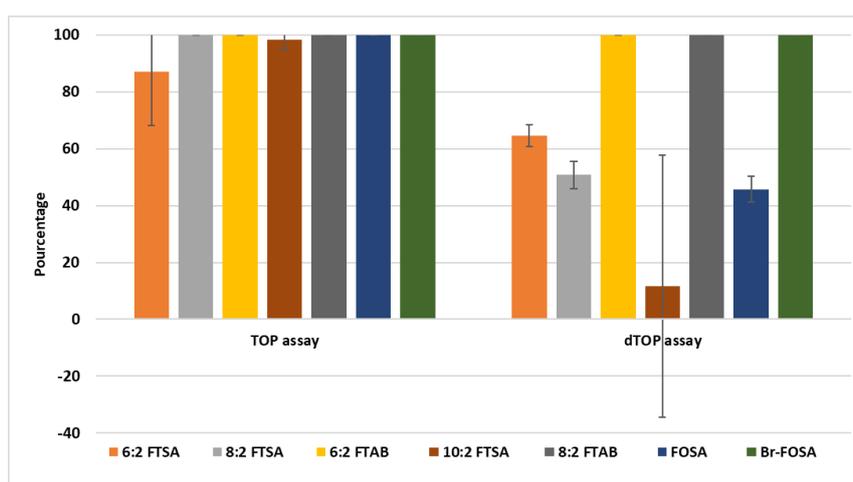


Figure 2 : Taux d'oxydation moyen de chacun des pré-PFAAs_{ciblées} analysés dans l'échantillon

3. RMN du fluor

L'utilisation de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du fluor, en tant que méthode non ciblée, permet d'avoir une vision complémentaire avec une perception plus réaliste de l'ampleur de la pollution fluorée sur le site, même si la différenciation des polluants individuels impliqués n'est pas évidente. Des investigations supplémentaires sont en cours pour tenter de les identifier. En effet, lorsque les espèces présentes dans un échantillon sont structurellement proches, par exemple avec des groupes fonctionnels similaires ou des arrangements atomiques voisins, les signaux RMN correspondants peuvent se chevaucher ou être très similaires empêchant une distinction sans ambiguïté des espèces d'une même série/famille.

Les résultats chiffrés sont exprimés à travers trois grandeurs complémentaires permettant de décrire la pollution d'un échantillon: une teneur minimale en PFAS exprimée en Eq. PFOS (ng/g), reflétant les concentrations en PFAS « classiques » (PFCA, PFSA, PFPA, FASA, FTOH, FTSA, FTCA ou N-alkyl FASA...) évaluées lors des analyses ciblées ; une teneur globale en atomes de fluor soluble (ng/g) complétant la représentation en prenant en compte de manière indissociée tous les polluants fluorés présents ; et enfin, une teneur globale extrapolée en Eq. PFOS (ng/g) visant à simplifier l'interprétation et permettre une meilleure « visualisation » de l'ampleur de la contamination. Par ailleurs, d'un point de vue qualitatif, aucun signal « détectable » correspondant au motif monofluoré -CHF- n'est observé.

Les teneurs obtenues avec la RMN ¹⁹F sont plus élevées que celles obtenues avec les analyses ciblées (Figure 3). Il y a donc une sous-estimation de la quantité de PFAS présent que ce soit avec les analyses ciblées ou avec les analyses de type TOP. Toutefois les tendances des profils de contamination restent cohérentes entre les méthodes, comme le montre le graphique 3.

Par contre si, pour les analyses ciblées, le point de prélèvement le plus contaminé est le 4 avec une concentration max de 6 000ng/g pour les analyses ciblées, avec la RMN ¹⁹F le point de prélèvement le plus contaminé est le 2 avec une teneur extrapolée en Eq. PFOS de 79 000 ng/g à l'horizon 15-30 cm. En comparaison, sur ce point de prélèvement 2, la concentration totale en PFAS mesurée en analyse ciblée dans l'horizon concerné est de 1 700ng/g. Ces écarts significatifs sont essentiellement dû à des composés fluorés non identifiés à ce stade, de profils différents de ceux de PFAS perfluorés « classiques » mais avec des signaux pouvant évoquer des motifs éthers CF₃O-, -OCF₂- ou hydrogénés -CF₂CH₂-.

En ce qui concerne la sensibilité, les techniques d'analyse MS et de RMN diffèrent. La RMN ¹⁹F étant moins sensible certains composés dits classiques peuvent ne pas être détectés car présents sous les limites de détection (LOD) de la méthode. Dans ces cas précis les analyses ciblées, plus sensibles, complètent les résultats en révélant une contamination par ces produits de l'ordre du ng/g.

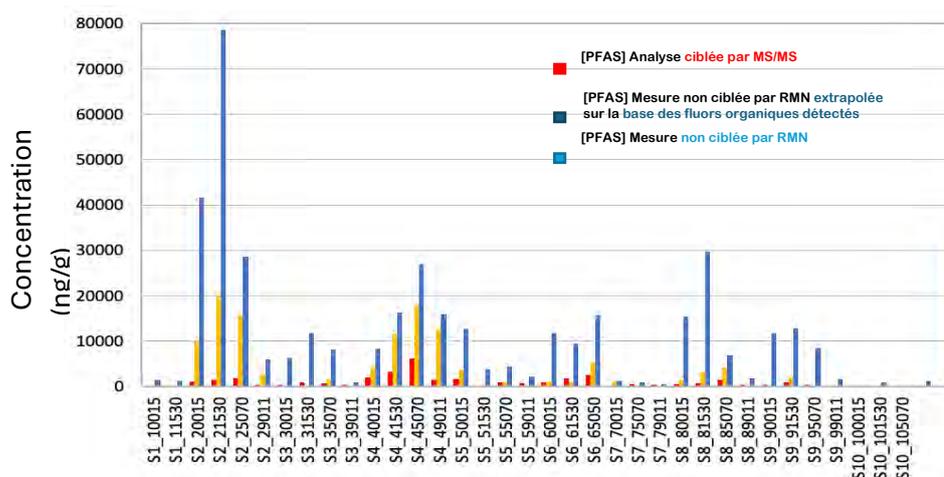


Figure 3 : Evolution de la concentration totale en PFAS et autre organofluorés entre la RMN du fluor et les analyses ciblées

Conclusions et perspectives

La contamination en composés fluorés et notamment PFAS a été étudiée par 3 méthodes d'analyses sur un site aéroportuaire d'entraînement d'extinctions d'incendies. Les analyses ont mis en évidence une contamination généralisée sur l'ensemble du site d'entraînement. Des PFAS ont été quantifiés sur l'ensemble des points de prélèvement ainsi que dans tous les horizons de sols, indiquant un phénomène de migration par lixiviation, des horizons superficiels vers les horizons les plus profonds. Cette migration n'est pas homogène sur tout le site, ce qui peut être attribué aux précédentes réhabilitations du site ou à la composition variable des sols d'un point à l'autre. Les analyses ciblées montrent une prédominance de deux composés, le 6 :2 FTAB et le PFOS.

Les analyses non spécifiques, telles que l'oxydation de type TOP ou la résonance magnétique nucléaire (RMN), montrent qu'avec les analyses ciblées la quantification des PFAS sur ce site est sous-estimée et celles d'autres éventuels polluants organofluorés non pris en compte.

Par rapport au TOP assay, le dTOP assay présente l'avantage d'oxyder l'ensemble des précurseurs présents dans l'échantillon, offrant ainsi une représentation plus complète de la contamination en PFAS existante sur le site par rapport aux analyses MS classiques. EN effet, le TOP assay ne reflète pas complètement la contamination en précurseurs d'acides perfluorés et peut sous-estimer la concentration en pré-PFAAs présents dans l'échantillon. Il permet néanmoins de donner une idée de la part de précurseurs extractibles.

Enfin, la RMN ¹⁹F, bien que nettement moins sensible que les analyses par MS, permet une quantification au plus proche de la réalité de pollutions fluorées d'envergure en prenant en compte tous les fluors PFAS ou non-PFAS.

Pour compléter cette étude, les données sur les propriétés des sols seront utilisées pour mieux comprendre les profils de migrations observés, sachant que la matière organique joue un rôle important dans la mobilité des PFAS dans les sols. La méthode d'oxydation dTOP assay doit également être perfectionnée avant de réaliser un comparatif avec le TOP assay sur un plus grand nombre d'échantillons, afin d'obtenir une vue plus globale sur la migration des composés précurseurs, qui peuvent servir de réservoir d'acides perfluorés pendant plusieurs années.

Cette contribution permettra donc de i) présenter les résultats obtenus lors des analyses ciblées (abondance relative et profils verticaux), ii) présenter les résultats obtenus par des approches non ciblées, type MS- dTOP assay et RMN, iii) réaliser une comparaison entre les méthodes d'analyses utilisées lors de l'étude et iv) de présenter les facteurs qui influencent la migration des PFAS.

La contribution est envisagée sous forme de présentation orale à deux voix, associant le laboratoire EPOC de l'Université de Bordeaux pour les analyses MS et la société Casc4de de Strasbourg pour les analyses RMN

Références

- [1] M. P. Krafft et J. G. Riess, « Selected physicochemical aspects of poly- and perfluoroalkylated substances relevant to performance, environment and sustainability—Part one », *Chemosphere*, vol. 129, p. 4-19, juin 2015, doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.08.039.
- [2] J. Glüge *et al.*, « An overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) », *Environ. Sci.: Processes Impacts*, vol. 22, n° 12, p. 2345-2373, 2020, doi: 10.1039/D0EM00291G.
- [3] K. A. Barzen-Hanson et J. A. Field, « Discovery and Implications of C₂ and C₃ Perfluoroalkyl Sulfonates in Aqueous Film-Forming Foams and Groundwater », *Environ. Sci. Technol. Lett.*, vol. 2, n° 4, p. 95-99, avr. 2015, doi: 10.1021/acs.estlett.5b00049.
- [4] D. Muir *et al.*, « Levels and trends of poly- and perfluoroalkyl substances in the Arctic environment – An update », *Emerging Contaminants*, vol. 5, p. 240-271, 2019, doi: 10.1016/j.emcon.2019.06.002.
- [5] C. Lau, K. Anitole, C. Hodes, D. Lai, A. Pfahles-Hutchens, et J. Seed, « Perfluoroalkyl Acids: A Review of Monitoring and Toxicological Findings », *Toxicological Sciences*, vol. 99, n° 2, p. 366-394, oct. 2007, doi: 10.1093/toxsci/kfm128.
- [6] J. C. DeWitt, M. M. Peden-Adams, J. M. Keller, et D. R. Germolec, « Immunotoxicity of Perfluorinated Compounds: Recent Developments », *Toxicol Pathol*, vol. 40, n° 2, p. 300-311, févr. 2012, doi: 10.1177/0192623311428473.

- [7] L. Liang *et al.*, « Immunotoxicity mechanisms of perfluorinated compounds PFOA and PFOS », *Chemosphere*, vol. 291, p. 132892, mars 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132892.
- [8] C. A. Moody, G. N. Hebert, S. H. Strauss, et J. A. Field, « Occurrence and persistence of perfluorooctanesulfonate and other perfluorinated surfactants in groundwater at a fire-training area at Wurtsmith Air Force Base, Michigan, USA Electronic supplementary information (ESI) available: Map of location of Wurtsmith Air Force Base, Oscoda, MI and surrounding states. See <http://www.rsc.org/suppdata/em/b2/b212497a/> », *J. Environ. Monitor.*, vol. 5, n° 2, p. 341-345, mars 2003, doi: 10.1039/b212497a.
- [9] R. H. Anderson, G. C. Long, R. C. Porter, et J. K. Anderson, « Occurrence of select perfluoroalkyl substances at U.S. Air Force aqueous film-forming foam release sites other than fire-training areas: Field-validation of critical fate and transport properties », *Chemosphere*, vol. 150, p. 678-685, mai 2016, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.01.014.
- [10] M. Filipovic, A. Woldegiorgis, K. Norström, M. Bibi, M. Lindberg, et A.-H. Österås, « Historical usage of aqueous film forming foam: A case study of the widespread distribution of perfluoroalkyl acids from a military airport to groundwater, lakes, soils and fish », *Chemosphere*, vol. 129, p. 39-45, juin 2015, doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.09.005.
- [11] A. Nickerson, A. C. Maizel, P. R. Kulkarni, D. T. Adamson, J. J. Kornuc, et C. P. Higgins, « Enhanced Extraction of AFFF-Associated PFASs from Source Zone Soils », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 54, no 8, p. 4952-4962, avr. 2020, doi: 10.1021/acs.est.0c00792.
- [12] N. Macorps, P. Labadie, F. Lestremou, A. Assoumani, et H. Budzinski, « Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in surface sediments: Occurrence, patterns, spatial distribution and contribution of unattributed precursors in French aquatic environments », *Science of The Total Environment*, vol. 874, p. 162493, mai 2023, doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.162493.
- [13] B. Göckener, A. Flidner, H. Rüdell, I. Fettig, et J. Koschorreck, « Exploring unknown per- and polyfluoroalkyl substances in the German environment – The total oxidizable precursor assay as helpful tool in research and regulation », *Science of The Total Environment*, vol. 782, p. 146825, août 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.146825.
- [14] A. Nickerson *et al.*, « Spatial Trends of Anionic, Zwitterionic, and Cationic PFASs at an AFFF-Impacted Site », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 55, no 1, p. 313-323, janv. 2021, doi: 10.1021/acs.est.0c04473.
- [15] A. Kärrman, K. Elgh-Dalgren, C. Lafossas, et T. Møskeland, « Environmental levels and distribution of structural isomers of perfluoroalkyl acids after aqueous fire-fighting foam (AFFF) contamination », *Environ. Chem.*, vol. 8, no 4, p. 372, 2011, doi: 10.1071/EN10145.
- [16] X. Dauchy *et al.*, « Deep seepage of per- and polyfluoroalkyl substances through the soil of a firefighter training site and subsequent groundwater contamination », *Chemosphere*, vol. 214, p. 729-737, janv. 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.10.003.

Remerciements

Les travaux présentés ont pu être réalisés dans le cadre du projet « Impact des PFAS : devenir et Ecotoxicologie des Mélanges (IPANEMA) financé par l'ADEME. Les équipes du laboratoire Eau et Environnement de l'Université Gustave Eiffel (LEE), ainsi que l'UMR ECOSYS ont également participé à la réalisation de ce projet. Les analyses des PFAS ont pu être réalisées grâce au soutien de la plateforme d'analyse de spectrométrie de masse PLATINE de l'UMR EPOC 5805.

Titre anglais de la présentation :

Multi-method study of PFAS contamination at a fire-training site.

Devenir des PFAS dans un sol structuré

Rôle des particules colloïdales et macropores

Elisabeth FRIES^{1,2}, Denis COURTIER-MURIAS², Pierre LABADIE³, Chloé CAUREL¹, Béatrice BECHET²,
Pierre-Emmanuel PEYNEAU², Hélène BUDZINSKI³, Eric MICHEL^{1*}

1 : EMMAH, INRAE, Avignon Université, Avignon, France

2 : LEE, Université Gustave Eiffel, Nantes, France

3 : EPOC, CNRS, Université de Bordeaux, France

* contact : eric.michel@inrae.fr

Résumé

Les mousses anti-incendie contiennent un mélange de substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS). Celles-ci sont persistantes dans l'environnement, et les sites d'entraînement des pompiers constituent une source de contamination pour les sols, leur biota et les eaux souterraines. Le devenir des PFAS dans les sols a été principalement étudié en utilisant des situations expérimentales modèles : sols recompactés, souvent saturés, et contaminés artificiellement avec quelques molécules. Nous avons étudié pour la première fois le devenir des PFAS dans un sol structuré en soumettant des colonnes de sol non perturbé, prélevées sur un ancien site d'entraînement des pompiers, à une série de pluies simulées. Ces expériences ont montré que (i) lorsque la longueur de la chaîne perfluorée n_c était ≤ 7 , la diffusion était le mécanisme limitant le transport, (ii) les particules colloïdales facilitaient la mobilité de certains fluoro-télomères et acides perfluorés avec $n \geq 8$, (iii) les conditions hydrodynamiques, liées à la structure du sol, déterminaient l'étendue du transport en phase colloïdale des PFAS. Ces résultats ont permis de préciser le modèle conceptuel du devenir des PFAS dans le sol et de proposer les mécanismes qu'il conviendrait d'étudier pour l'améliorer.

Introduction

Le terme "substances per- et polyfluoroalkylées" (PFAS) désigne une large classe de molécules qui contiennent au moins un groupe méthyl ($-CF_3$) ou méthylène ($-CF_2-$) perfluoré.¹ Les propriétés de ces molécules ont conduit à leur usage dans un grand nombre d'applications depuis les années quarante et font que ces molécules sont persistantes dans l'environnement—ou peuvent être métabolisées en substances qui le sont—, bioaccumulables et néfastes pour la santé humaine et animale.

Le sol joue un rôle prépondérant dans le devenir des PFAS : il retarde leur arrivée dans les aquifères et permet leur internalisation par les cultures et le biota. Depuis 2009,² le transport des PFAS dans les sols fait ainsi l'objet d'un nombre croissant, mais encore réduit, d'études expérimentales. Les travaux ont le plus souvent considéré des sols modèles : colonnes remplies de sable ou de sol broyé et recompacté, saturées en eau et contaminées artificiellement avec une ou quelques molécules. Ces situations expérimentales présentent des limites car : (i) les sols sont souvent contaminés par des mélanges de PFAS,³ qui peuvent conduire à des phénomènes d'adsorption compétitive,⁴ le devenir d'une espèce isolée est ainsi différent de celui qu'elle aurait en mélange ; (ii) *in situ*, les PFAS sont présents dans les sols pendant des années, permettant à des processus lents (ex : métabolisation, transport vers la microporosité du sol par diffusion ou au cours des cycles d'humidification/séchage) d'affecter le devenir de ces molécules^{6,7} ; (iii) deux modes de transport dans les sols structurés n'ont pas pu être considérés : (a) le transport en phase-colloïdale, qui facilite la mobilité de molécules ayant une forte affinité pour les constituants du sol et seraient peu mobiles autrement.⁸ Ce

mécanisme pourrait contribuer à la mobilité des PFAS à chaînes longues qui interagissent fortement avec la matière organique, elle-même supposée immobile ; (b) le transfert préférentiel de l'eau dans la porosité la plus large du sol (macropores liés à l'action de la faune du sol ou des racines), qui en court-circuitant les pores les plus fins pourrait faciliter le transfert vertical des PFAS présents en phase colloïdale ou aqueuse.

Ainsi, les mécanismes qui déterminent le devenir des PFAS dans les situations expérimentales étudiées jusqu'ici ne sont pas forcément les mêmes que dans des conditions de terrain. Nous avons exploré ces mécanismes en considérant une situation expérimentale plus réaliste : des pluies simulées sur des colonnes de sol non perturbé contaminé par un cocktail de molécules. Ces travaux permettront *in fine* de choisir les mécanismes à inclure dans les modèles numériques visant à décrire le devenir de ces molécules.

Matériel et méthodes

Quatre colonnes de sol de 25 cm de haut ont été extraites à deux positions (S5 et S8) d'un site d'entraînement des pompiers abandonné en 1996. Elles sont notées ici S5-4, S5-7, S8-1 et S8-3. Leurs macropores de diamètre > 1 mm ont été visualisés en tomographie de rayons X. Le sol est un limon-sableux. Ses teneurs en matière organique sont 2.7 et 4.7 % pour S5 et S8 respectivement. La contamination du sol (de 0 à 15 cm et de 15 à 25 cm de profondeur) a été déterminée en LC-MS/MS (39 molécules ciblées). Sept pluies successives ont été simulées sur chaque colonne : les trois premières à une intensité de 10 mm h⁻¹, les suivantes à 25 mm h⁻¹. La durée de la période "sèche" avant chaque pluie —un facteur qui avec l'intensité de la pluie affecte la mobilisation de particules colloïdales— était de 3, 48, 114, 3, 48, 114, et 216 heures respectivement. Les effluents des colonnes ont été collectés en 8 à 12 fractions de 25 ml. Leur conductivité et concentrations en particules colloïdale et PFAS (LC-MS/MS) ont été déterminées. Afin d'identifier la contribution des colloïdes à la mobilité des PFAS, la concentration en PFAS de chaque fraction a été mesurée à la fois (i) dans le surnageant d'un échantillon centrifugé, exempt de particules supérieures à 20 nm, pour déterminer la concentration c_{sup} des PFAS "en solution" et (ii) dans l'échantillon non centrifugé contenant l'ensemble des PFAS, "en solution" et adsorbés sur des colloïdes pour déterminer la concentration totale de l'échantillon c_{tot} . Le rapport $f_{col} = (c_{tot} - c_{sup})/c_{tot}$ indique la contribution de la phase colloïdale au transfert. Toutes les fractions recueillies au cours de la pluie 6 ont été analysées. Ces résultats sont discutés dans ce document. Pour les autres pluies, trois échantillons ont été analysés : la première fraction recueillie et deux échantillons composites correspondant au régime permanent identifié sur les hydrogrammes et au drainage après arrêt de la pluie. Ces données seront aussi évoquées à l'oral.

Résultats

La tomographie révèle que les macropores > 1 mm représentent 2.5 et 4 % du volume des colonnes de S8-1 et S8-3 respect. et moins de 2 % pour les colonnes de S5. La moitié inférieure de S5-7 est dépourvue de macropores. Lors des pluies, le comportement hydrodynamique des colonnes était différent selon le site : dominé par des écoulements préférentiel (S8) ou majoritairement matriciel (accumulation d'eau en surface, S5).

Vingt-six molécules, sur les 39 recherchées, ont été quantifiées dans les sols. Leur concentration totale était de 1.6 µg g⁻¹ (0-15 cm) et 0.3 µg g⁻¹ (15-25 cm) sur le site 5 et 0.4 et 0.7 µg g⁻¹ pour les deux profondeurs de S8. Les molécules les plus concentrées, quel que soit le site et la profondeur étaient le fluoro-télomère [6:2 FTAB](#) et le [PFOS](#). Parmi les molécules présentes dans le sol, 17 avaient des concentrations dans les effluents de la pluie 6 supérieures aux limites de détection (LoD) et quantification (LoQ) et trois aux LoD : [PFHpS](#), 8 :2 FTAB, [PFDoA](#). Le 6:2 FTAB, l'acide à chaîne courte [PFPeA](#) et le PFOS étaient les trois composés les plus concentrés.

L'évolution temporelle des concentrations de chaque molécule, au cours d'une pluie, est différente. Pour certaines molécules, cette évolution ressemble à celle de la conductivité des effluents (qui elle-même est similaire à celle des anions et cations majeurs dans les effluents) ; pour d'autres elle ressemble plutôt à celle de la concentration en colloïdes. Ces observations qualitatives sont confirmées par des régressions linéaires entre (i) concentrations en PFAS, et (ii) concentration en colloïdes ou conductivité des effluents (Fig. 1). Ainsi les

molécules telles que $4 \leq n_c \leq 7$ (avec n_c le nombre d'atomes de carbone perfluorés) ont une dynamique de lessivage —dans les quatre colonnes— très proche de celle des ions majeurs du sol (Fig. 1), tandis qu'une dynamique proche de celle des colloïdes est observée essentiellement dans les colonnes du site 5, pour des molécules avec $n_c \geq 8$ (7 molécules pour la colonne S5-7 et 5 pour S5-4). Le ratio f_{col} confirme que les colloïdes ont en effet contribué —dans le premier échantillon recueilli après le début de la pluie, qui est celui le plus concentré en colloïdes— au transfert de 5 molécules pour la colonne S5-7 (8 :2 FTS, 10 :2 FTS, PFOS, PFDA, PFUnA), et une seule pour les colonnes S8-3 (PFUnA) et S5-7 (PFDoA) (Fig. 1).

Pour explorer les mécanismes impliqués dans le transfert des PFAS, nous avons calculé —en faisant l'hypothèse que les molécules présentes en phase aqueuse ou solide (adsorbées sur du sol immobile ou mobile sous forme de colloïdes) étaient à l'équilibre thermodynamique— les constantes de partage : (i) $K_{d,sol}$ ($ml\ mg^{-1}$) comme le rapport c_{sol} / c_{tot} où c_{sol} ($ng\ g^{-1}$) est la concentration de chaque molécule dans le sol et les valeur de c_{tot} ($ng\ ml^{-1}$) sont moyennés sur toute la durée de la pluie 6 et (ii) $K_{d,col}$ ($ml\ mg^{-1}$) pour les cas où du transport en phase colloïdale a été mis en évidence par f_{col} , comme $(c_{tot} - c_{sup}) / (c_{sup} \times c_{tot} - c_{coll})$ avec c_{coll} ($mg\ ml^{-1}$) la concentration en particule colloïdale.

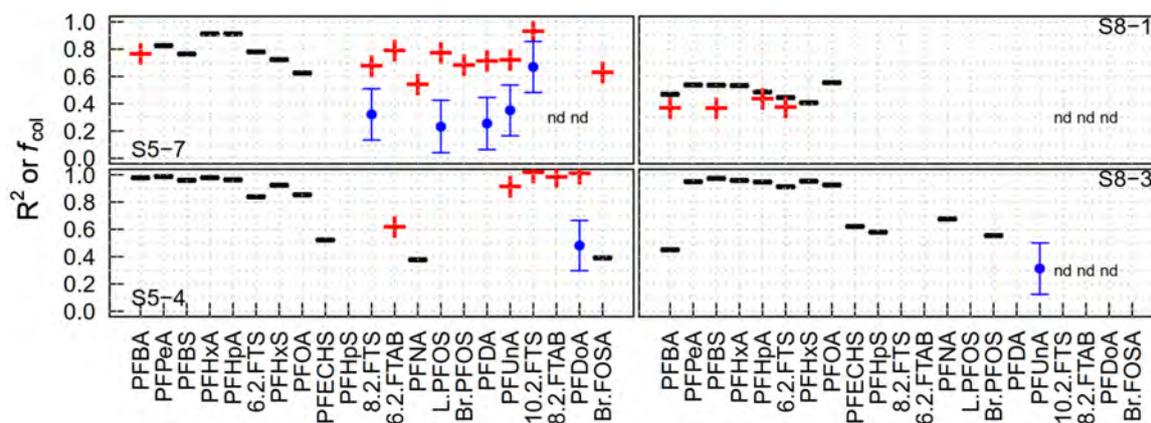


Figure 1. Ratio f_{col} indiquant la contribution de la phase colloïdale au transfert (cercle et barres d'erreur bleus) et coefficients de corrélation de Pearson (R^2) obtenus lors de régressions linéaires entre les concentrations de chacune des molécules de PFAS quantifiées dans les effluents et (i) la conductivité des effluents (trait horizontal noir) ou la concentration en particules colloïdales (croix rouge). Seuls sont représentés les R^2 pour lesquels la régression était significative ($p < 0.05$). Nombre de mesures considérées : 10, 11, 9 et 12 pour S5-7, S5-4, S8-3 et S8-1 respectivement. nd = non détecté pour toutes les mesures.

Les valeurs de $K_{d,sol}$ sont presque toutes situées au-dessus des valeurs maximales de la littérature à l'exception de celle du PFOA ($n_c=7$), proche des valeurs minimales (Fig. 2). Si, comme attendu, $K_{d,sol}$ croît d'environ un demi ordre de grandeur pour chaque groupement ($-CF_2-$) supplémentaire pour $n_c \geq 8$, les composés à chaîne perfluorée plus courte ne montrent aucune tendance de $K_{d,sol}$ en fonction de n_c (Fig. 2, PFCA). Enfin, les valeurs de $K_{d,col}$ sont identiques, en considérant les incertitudes (non indiquée Fig.2), à celles de $K_{d,sol}$.

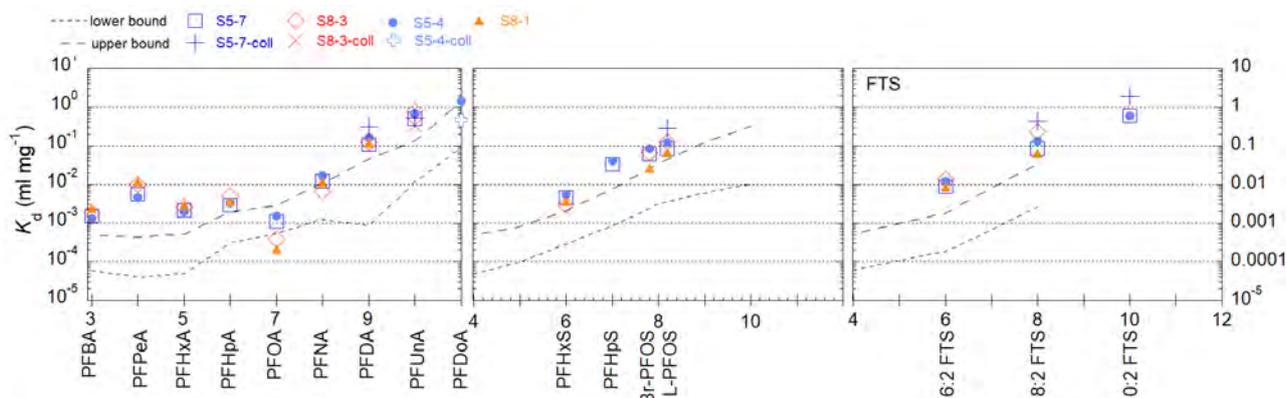


Figure 2. Constante de partage apparente K_d , en fonction de la longueur de la chaîne perfluorée. K_d est calculée pour chaque molécule et, lorsque f_{col} est significativement différent de zéro, pour la fraction colloïdale (voir texte). Les lignes discontinues grises indiquent les valeurs de K_d maximales et minimales calculées par Nguyen et al.⁹ pour dix sols de caractéristiques différentes à partir de données recueillies lors d'expériences de sorption en batch de chaque molécule individuellement.

Discussion

Les composés à chaîne courte ($4 \leq n_c \leq 7$) ont une dynamique d'élution similaire à celle de la conductivité des effluents (Fig. 1). Celle-ci dépend de la surface de contact eau-sol et de la durée de ce contact —et donc de la vitesse de l'eau dans les pores. Les mêmes facteurs contrôlent le lessivage des molécules qui ont une affinité modérée pour les constituants du sol et dont la concentration, dans le sol et l'eau, atteint l'équilibre rapidement. Pour ces composés, comme pour les ions, le mécanisme le plus lent—limitant le lessivage— est probablement la diffusion, dans un gradient de potentiel chimique, depuis les pores le plus fins au sein des agrégats où les concentrations en PFAS sont fortes —car c'est là que se trouve la surface disponible pour la sorption et la matière organique— vers les pores où l'eau d'infiltration (de faible concentration en PFAS et faible force ionique) s'écoule. Cette hypothèse est étayée par les valeurs de $K_{d,sol}$ qui sont indépendantes de n_c pour les PFCA avec $n_c \leq 7$ (Fig. 2, à gauche).

Des composés ayant des chaînes perfluorées longues ($8 \leq n_c \leq 13$) ont été identifiés dans les sols. La plupart ($n_c \leq 11$) étaient aussi présents dans les effluents des colonnes. La corrélation des évolutions temporelles des concentrations de ces molécules et celles des colloïdes suggère une contribution de cette phase à leur devenir (Fig. 1). Elle a été confirmée par des valeurs de f_{col} différentes de zéro, dans les premiers 25 ml d'eau élués, pour six molécules (Fig. 1). La contribution des colloïdes au transfert de ces molécules (f_{col}) tend à augmenter avec n_c , (Fig. 1). Les valeurs de $K_{d,sol}$ et $K_{d,col}$ augmentent aussi avec la longueur de chaîne perfluorée n_c , suggérant que leurs interactions avec le sol, immobile ou sous forme de colloïdes sont régies par des interactions hydrophobes entre chaîne perfluorée et matière organique (Fig. 2). Cette hypothèse est étayée par une analyse du carbone organique total (COT) dans ces échantillons : 35 à 43% du COT des premiers 25 ml d'effluent se trouvait sous forme colloïdale. Ainsi, la matière organique colloïdale du sol contribue à la mobilité de certains fluoro-télomères et acides perfluorés avec $n \geq 8$.

Bien que le transport de colloïdes soit favorisé par les écoulements préférentiels dans les macropores du sol,⁸ le transfert en phase colloïdale des PFAS a été observés essentiellement pour S5-7 (Fig. 1) qui avait un comportement hydrodynamique de type matriciel et une concentration en colloïdes de 1.1 mg ml⁻¹, inférieure à celle de S8-3 (2.0 mg ml⁻¹) et S5-4 (1.4 mg ml⁻¹). Cette observation inattendue est probablement liée au fait que la surface d'échange sol-eau d'un écoulement matriciel est plus importante —et au plus près des pores fins contenant les PFAS— que celle d'un écoulement préférentiel, cantonné à une faible fraction de l'espace poral. Ainsi, les macropores ne semblent pas faciliter le transfert en phase colloïdale des PFAS.

La seule étude concernant le transport en phase colloïdale des PFAS (colonne remplie d'agrégats de sol contaminés artificiellement par le PFOA)⁵ a montré que 17% du PFOA était lessivé en phase colloïdale. Nos résultats ne montrent pas de transport colloïdal pour le PFOA. Il est possible que la présence non pas d'une molécule mais d'un cocktail de PFAS ait conduit à des phénomènes de sorption compétitive, favorisant la sorption des composés à chaîne longue (ou, à longueur de chaîne égale, de ceux ayant un groupement terminal sulfonique) au détriment de ceux à chaîne courte (ou ayant une fonction carboxylique). Ainsi la contamination importante du sol par le PFOS et de molécules ayant $n_c > 8$ pourrait expliquer l'absence de transport en phase colloïdale du PFOA ainsi que (i) la mobilité du PFOA limitée par la diffusion plutôt que la désorption et (ii) la faible valeur de son $K_{d,sol}$ comparée à celles observées par Nguyen *et al.*⁹ Les phénomènes de sorption compétitive —peu étudiés dans les sols— pourraient être un mécanisme à ne pas négliger pour comprendre le transport de PFAS en mélange.

Conclusions et perspectives

- Cette étude est la première à documenter le transport en phase colloïdale de plusieurs PFAS à chaîne longue dans un sol non perturbé. Elle indique que l'on ne doit plus ignorer les particules colloïdales en tant que phase porteuse des PFAS, et qu'il convient d'étudier —et de prendre en compte dans les modèles ce processus de transport.
- La diffusion, plutôt que la désorption, est le mécanisme limitant le transfert des molécules ayant un nombre de carbone $n_c \leq 7$. Ce comportement s'il était attendu pour $n_c \leq 5$ est surprenant pour le PFOA. Il pourrait résulter d'un phénomène de sorption compétitive qui a reçu peu d'attention dans les sols et qu'il conviendrait d'étudier.

Références

- ¹OECD. 2021. [Series on Risk Management No. 61](#).
- ²Murakami et al. 2009. [Environ. Sci. Technol., 43\(10\), 3480-3486](#).
- ³Barzen-Hanson et al. 2017. [Environ. Sci. Technol., 51\(4\), 2047-2057](#).
- ⁴Gellrich et al. 2012. [Chemosphere, 87\(9\), 1052-1056](#).
- ⁵Borthakur et al. 2021. [Environ. Pollut. 286, 117297](#)
- ⁶Pignatello & Xing. 1995. [Environ. Sci. Technol., 30\(1\), 1-11](#).
- ⁷Alexander. 2000. [Environ. Sci. Technol., 34\(20\), 4259-4265](#).
- ⁸McCarthy & Zachara. 1989. [Environ. Sci. Technol., 23\(5\), 496-502](#).
- ⁹Nguyen et al. 2020. [Environ. Sci. Technol., 54\(24\), 15883-15892](#).

Remerciements

Nous remercions l'ADEME pour le financement de ces travaux (projet IPANEMA) ainsi que le département AgroEcoSystem d'INRAE et l'Université Gustave Eiffel pour le financement de la thèse d'E. Fries.

Atelier 5A

Compatibilité des indicateurs environnementaux dans la gestion des sites pollués

Retour d'expérience : les sols comme axe directeur du projet d'aménagement urbain ? 264

Expérimentation à la pointe sud-ouest de l'Île de Nantes

Diagnostic fonctionnel des sols industriels : de la sélection d'un minimum d'indicateurs à leurs applications *in situ* 269

Ecological restoration of biodiversity, functions and ecosystemic services of urban-contaminated soils 274

Refonctionnalisation écologique des sols urbains pollués en faveur de la biodiversité et des services écosystémiques

CO2POL – Empreinte carbone des projets et chantiers de dépollution 278

Établir un référentiel national sur la méthodologie des calculs d'émissions et donner des chiffres clés

Retour d'expérience : les sols comme axe directeur du projet d'aménagement urbain ?

Expérimentation à la pointe sud-ouest de l'Île de Nantes

Maiwenn Lothodé^{1*}, Thomas Beilvert¹, Julie Aumont¹, Julien Toutain¹, Geoffroy Séré², Antoine Tribotté¹, Olivier Hugues³, Enzo Miottini³

¹: SCE Environnement et Aménagement, 4 rue René Viviani, CS 26220, 44262 Nantes Cedex 2

²: Université de Lorraine, INRAE, LSE, F-54000 Nancy, France.

³: SAMOA, 2 Ter Quai François Mitterrand, 44000 Nantes

* : auteure à contacter : maiwenn.lothode@sce.fr

Résumé

DESTISOL a été développé par SCE, le LSE et le Cerema. C'est un outil d'aide à la décision qui vise la promotion de la préservation des sols urbains et de leur multifonctionnalité. Dans le cadre du réaménagement du secteur sud-ouest de l'Île de Nantes, les auteurs proposent un retour d'expérience sur son utilisation, en lien avec les besoins d'une société d'aménagement. Cette expérimentation a démarré au printemps 2024 et est quasiment terminée. L'outil permet de mieux définir les potentialités des sols du site, d'évaluer leurs compatibilités avec les usages futurs du projet d'aménagement et, au-delà, d'estimer les contributions de ce projet par le prisme des services écosystémiques. Ce retour d'expérience montre également les difficultés à intégrer les enjeux sols dans l'espace urbain du fait des contraintes de phasage des projets et d'accès au sol dans un milieu déjà aménagé. Au-delà de ces contraintes, nous avons pu montrer qu'un certain nombre de données peuvent être remobilisées mais qu'il faut bien prendre en compte l'incertitude au moment d'interpréter les résultats. Nous proposons un certain nombre de mesures permettant d'optimiser les projets d'aménagement en intégrant les sols le plus en amont possible.

Introduction

L'Île de Nantes fait l'objet d'un vaste programme de réaménagement piloté par la SAMOA (Société d'Aménagement de la Métropole Ouest Atlantique) depuis 2003. Dernier grand secteur de l'île à renouveler, la pointe sud-ouest est une zone à la fois industrielle et portuaire. De ce fait, lors des aménagements, la question de la gestion des sols sur site et/ou hors site se pose systématiquement. Il est alors nécessaire de prendre en compte la compatibilité entre usages et qualité des sols en place, pas seulement du point de vue de la contamination et des risques sanitaires mais aussi du point de vue de la multifonctionnalité des sols et de l'apport d'un projet en termes de services écosystémiques. L'outil DESTISOL, développé par SCE, le LSE et le Cerema, est un outil d'aide à la décision qui vise la promotion de la préservation des sols urbains et de leur multifonctionnalité (Schwartz et al., 2013-2017 ; Séré et al. 2024). L'objectif est de permettre aux aménageurs de mieux prendre en compte dans leur réflexion amont d'aménagement les caractéristiques techniques des sols (contraintes, opportunités) et les services qu'ils rendent dans le but d'atteindre une adéquation optimale entre potentialités, couverture et usages des sols en place. Cette présentation a pour vocation de faire le retour d'expérience de l'application de la méthode DESTISOL, sur le terrain, en lien avec les besoins et les attentes d'une société d'aménagement. Cette expérimentation a démarré au printemps 2024 et est en cours de finalisation.

Matériel et méthodes

Méthodologie DESTISOL

L'outil DESTISOL s'utilise à l'échelle de l'aménagement opérationnel, il est donc bien adapté à l'échelle du secteur à aménager par la SAMOA. L'approche DESTISOL est basée sur la traduction des caractéristiques des sols en fonctions puis en services écosystémiques (SE). DESTISOL intègre d'autre part différents types d'usages des sols (appelés couvertures) communément définis dans les projets urbains. Il repose sur l'acquisition d'indicateurs de la qualité des sols sur le terrain et en laboratoire (qualité agronomique, géotechnique et contamination). Ces données sont obtenues grâce à l'ouverture de fosses pédologiques et à l'observation des profils de sols ainsi qu'au prélèvement et à l'analyse d'échantillons de sols. Ces indicateurs sont ensuite saisis dans un outil ACCESS permettant l'obtention d'une note entre 0 et 3 pour 15 fonctions du sol. Les notes des fonctions obtenues permettent ainsi d'identifier le niveau de comptabilité des couvertures avec les caractéristiques du sol en place parmi 13 types de couvertures. La couverture du sol affectant fortement le fonctionnement du sol, les fonctions sont recalculées pour le couple sol/couverture. L'utilisateur peut ensuite générer des scénarii d'aménagement en saisissant dans l'outil le pourcentage d'occupation du sol pour chacune des couvertures. L'outil fournit ainsi un résultat en termes de niveau de services écosystémiques rendus par les sols en fonction du scénario d'aménagement choisi. L'utilisateur peut ainsi comparer plusieurs scénarii et faire les choix d'aménagement qui lui semblent le plus pertinents en fonction des objectifs poursuivis par le projet et des caractéristiques des sols en place, évitant ainsi des surcoûts potentiels associés au remaniement des sols du site à aménager.

Méthodologie de l'expérimentation

La première phase de l'étude a pour objectif d'identifier les grands enjeux présents sur le site et de parvenir à la définition d'un plan d'investigations pour l'étude de sol. Pour cela, nous réalisons une étude historique et documentaire associée à la reprise des études existantes menées sur le site. Ces données sont intégrées à un SIG pour en faciliter l'interprétation. L'objectif de cette phase est de définir des zones cohérentes en termes d'occupation du sol pour parvenir à un zonage du site grâce à la définition de zones de sol dites « homogènes ». Une fois, le zonage du site finalisé, le plan d'implantation des sondages est défini. Cependant, en contexte urbain, l'occupation des sols a contraint la réalisation de fosses et seule une zone homogène a pu être investiguée grâce à l'ouverture de 8 fosses pédologiques à la pelle mécanique. Chaque horizon de sol fait l'objet d'une description complète basée sur les observations morphologiques réalisées *in situ* par un.e pédologue.

Celles-ci sont complétées d'analyses (physico-chimiques, géotechniques et contamination) réalisées en laboratoire à partir d'échantillons de sols prélevés sur le terrain. 23 paramètres sont sélectionnés pour les besoins de cette étude (Tableau 1).

L'ensemble des données acquises est saisi dans l'outil. Le site a fait l'objet de nombreuses études de sols auparavant (diagnostic pollution, étude agronomique, étude géotechnique) mais aucune ne réunit l'ensemble des paramètres nécessaires au paramétrage de l'outil Destisol, nous avons cependant intégré du mieux possible les données existantes dans l'outil afin de pouvoir calculer les fonctions des sols, la compatibilité des couvertures avec les sols en place et les services rendus par les sols dans le projet d'aménagement. Nous avons généré une carte d'indices de confiance en fonction de la qualité des données par rapport aux exigences de l'outil (Figure 1) permettant de mettre en perspective la validité des résultats obtenus en fonction des zones.

Tableau 1 - Tableau des indicateurs de DESTISOL

Catégorie	Indicateurs du sol	Unité
Morphologique	Pente	%
	Profondeur de sol	Cm
	Couleur	Valeur
	Densité racinaire	%
	Activité biologique	Valeur
	Structure	Valeur
	Texture	Valeur
	Compacité	Valeur
	% éléments grossiers	%
	% artefacts	%
	Hydromorphie	Valeur
	Traces de contaminations	Valeur
	Physico-chimique	pH
P205 Olsen		g.kg-1
Matière organique		g.kg-1
Azote total		g.kg-1
C:N		-
CaCO3		g.kg-1
Géotechnique	Classification GTR	Valeur
Contamination	HCT C10-C40	mg.kg-1
	8 métaux	mg.kg-1
	HAP	mg.kg-1
	BTEX	mg.kg-1

Cet indice de confiance est estimé pour chaque indicateur en fonction du type d'étude réalisé, nous avons détaillé 4 catégories par paramètre : i) donnée inexistante ; ii) donnée utilisable mais référentiel différent, nécessitant une interprétation pour être intégrée ; iii) donnée exploitable en l'état mais protocole d'acquisition différent ; iv) donnée conforme. Ces éléments sont combinés pour chaque zone homogène afin de définir un indice de confiance par zone.



Un scénario d'aménagement (figure 1) intégrant le plan masse proposé en première intention par la maîtrise d'œuvre du projet en 2023 est testé. Par ailleurs, ces données sont mises en confrontation systématique avec les diagnostics pollution réalisés sur le secteur. Les premiers résultats servent de base d'échange pour définir de nouveaux scénarii d'aménagement afin d'optimiser le projet en fonction des potentialités des sols.

Figure 1 - Plan d'aménagement projeté et indice de confiance des données utilisées

Résultats et discussion

A l'issu de la première phase de localisation des études existantes et de zonage du site, plusieurs difficultés ont été rencontrées pour la réalisation du protocole « idéal ». En effet, la méthode nécessite l'ouverture de fosses pédologiques pour une observation optimale des horizons pédologiques (extension, succession). Or, le caractère intrusif de ces méthodes d'investigation dans une zone urbaine soulève de nombreuses difficultés d'accès. De plus, la maîtrise d'ouvrage n'a pas la maîtrise foncière de l'ensemble de la zone et les usages du site, intensifs à la période des investigations, ne permettaient pas l'implantation des sondages sur l'ensemble des zones homogènes identifiées. Ce sont finalement 8 fosses qui ont pu être réalisées, toutes dans la même zone homogène.

Il est à noter que l'île de Nantes est composée d'un chapelet d'îles alluvionnaires remblayées jusqu'à ne former qu'un grand ensemble. Les matériaux rencontrés en profondeurs sont donc assez semblables sur l'ensemble de l'île mais les matériaux ayant servi de remblais sont très divers. Tous les sols rencontrés rentrent dans la catégorie des technosols avec une série de couches graveleuses reposant sur des sables de Loire. L'ensemble a connu une activité industrielle intense et présente de nombreuses traces de pollutions confirmées par les analyses et les études antérieures. Les résultats des analyses des sols ont permis de calculer les notes des

Zone homogène	Profil	Fonction stockage Carbone	Fonction Circulation de l'eau	Fonction Rétention de l'eau	Fonction protection contre l'érosion	Fonction fertilité végétation arborée	Fonction fertilité végétation arbustive	Fonction fertilité végétation herbacée	Niveau de contamination par des polluants	Fonction dégradation des polluants organiques	Fonction rétention des polluants	Fonction recyclage de la m.o. et des nutriments	Fonction support de réseaux	Fonction support de voirie légère	Fonction support de voirie lourde	Fonction support Bati
Z01	PM1	1,92	2,45	1,26	1,75	1,71	1,63	1,43			1,29	1,6	1,33			
	PM10	1,76	2,49	1,25	1,75	1,88	1,83	1,67	2,88	1,5	1,3	1,4	1,22	2,25	1,76	1,78
	PM11	1,74	2,42	1,18	2	2	1,92	1,75			1,18	0	0,86			
	PM2	1,98	2,34	1,52	2,25	1,41	1,82	1,82	2,6	2	1,09	2,1	1,67	1,97	2,15	2,11
	PM3	2,01	2,32	1,41	1,75	1,76	1,86	1,86			1,1	1,6	1,91			
	PM5	1,85	2,34	1,22	1,5	1,39	1,7	1,7	1,9	1,27	0,96	0	1,55	2,07	2,01	1,98
	PM6	1,94	2,27	1,54	1,75	1,9	1,58	1,42	1,57	1	1,29	1,6	1,75			
	PM8	1,78	2,36	1,15	1,25	2,11	2,06	2,06			1,11	0	0,92			
	PM9															
Z02	Z02_A Pmoy1		2,49	0,75	1,25				2,14			0	1,6			
	Z02_A Pmoy2								1,6			0			0,74	
	Z02_B Pmoy2								1,8			0			1,8	
Z03	Z03_A P03	1,37	2,14	1,15		0,68	0,56	0,56			0,94	0				
	Z03_B P04								1,25			0				
Z05	Z05_A Pmoy1		2,29	1,5	1,75				3						2,2	
	Z05_B Pmoy2	1,23	2,34	0,8	1,25	0,74	0,64	0,64	1,19		0,57	0	0,97			
	Z06_A CPO_NORD	1,84	2,26	1,35	1,25	1,5	1,69	1,69			1,01	0	1,42			
Z06	Z06_B CPO_MID		2,3	1,34	1,25							0			1,78	
	Z06_C Pmoy1		2,4	1,11	1,25				0,52			0		0,8		
	Z07_A Pmoy1				1,25							0				
Z07	Z07_B Pmoy2				1,25							0				
	Z07_C Pmoy3				1,25							0				
	Z09_A Pmoy1	2,67	2,19	1,5	1,25	2	1,83	1,83	1,88	0,92	1,5	0	2,03			

Tableau 2 - Note des fonctions de 0 à 3 calculées pour l'ensemble des profils. Le code couleur pour les zones homogène reprend l'indice de confiance décrit pour la construction de la figure 1 : vert : très bonne confiance ; jaune : Bonne confiance ; orange : confiance moyenne.

fonctionnalités des sols en place et d'évaluer quelles sont les couvertures compatibles. Le tableau 2 montre que les données n'ont pas permis de calculer l'ensemble des notes des fonctions. Les données ayant permis d'obtenir un maximum de notes sont les sondages pour lesquels nous avons des valeurs d'analyses agronomiques (notes de fertilité) et géotechniques (notes de fonction support). Nous pouvons observer que les sols ont une bonne capacité à laisser circuler l'eau (notes supérieures à 2) mais une fertilité moyenne à faible (notes comprises entre 0,68 et 2) ainsi qu'une capacité moyenne à faible à stocker le carbone (notes inférieures à 2 pour la plupart). Tous les profils ne sont pas fortement contaminés (fonction niveau de contamination par des polluants de 3 signifie que les contaminants analysés sont inférieurs au fond pédogéochimique local (Leguern et al., 2016), plus la note est basse, plus les valeurs sont élevées par rapport aux valeurs de fond) mais tous ont une faible capacité de rétention des polluants (notes inférieures à 1,29) induisant un risque de circulation avec les eaux de drainage. Les notes des fonctions géotechniques sont moyennes voire faibles. Nous observons globalement une certaine homogénéité dans la valeur des notes de fonctions des profils de sols étudiés à l'échelle du site.

L'outil nous fournit ensuite une estimation de la compatibilité entre le sol et les 13 couvertures simulées.

Du fait des lacunes de données, l'ensemble des compatibilités ne peut pas être calculé. Le premier scénario d'aménagement intégré dans l'outil DESTISOL, nous permet de calculer les services écosystémiques rendus par les sols dans le cadre du projet d'aménagement de référence (Figure 1).

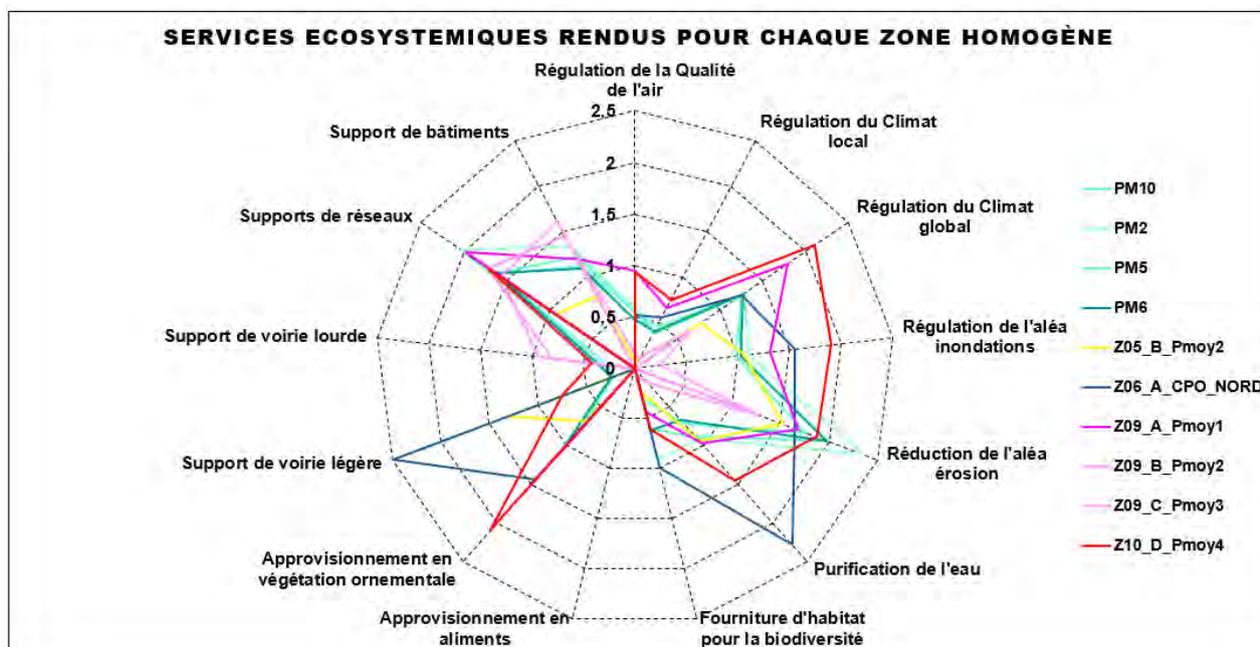


Figure 2 - Note de services rendus par les sols pour les profils de sols dans le scénario d'aménagement de base de la pointe ouest de l'île de Nantes. Les profils retenus sont ceux avec les données présentant la meilleure complétude.

A ce jour, l'ensemble des données ne sont pas traitées et l'interprétation ne peut en être que parcellaire mais nous présentons les résultats des notes de services pour les différents profils de sols pour le scénario d'aménagement de base (figure 2).

Les sols de l'île de Nantes sont des technosols, pauvres en matière organique et nutriments, leur pH est élevé et ils ont une texture sableuse avec un très fort pourcentage d'éléments grossiers, il n'y a pas de contraste important en termes de fonctionnalités de ces sols entre les zones homogènes, ce qui donne plus de poids aux couvertures qu'aux sols en eux même lors de l'interprétation des résultats. C'est ce que nous observons concernant les scores calculés pour les services écosystémiques, ils varient en fonction de l'occupation du sol. On observe que certains services (e.g. régulation du climat, approvisionnement en végétation) sont amplifiés grâce à la présence d'une surface végétalisée importante dans le projet d'aménagement (23% de la surface totale du projet).

Dans l'ensemble les sols n'ont pas un potentiel élevé mais s'assurer d'une qualité sanitaire compatible à la norme et privilégier l'infiltration des eaux pluviales ainsi qu'une végétation peu exigeante permettra d'amplifier le niveau de services qu'ils seront aptes à rendre.

La prochaine étape sera de proposer un scénario optimisé s'appuyant sur la compatibilité des sols avec les couvertures afin d'amplifier le niveau de services rendus et de préserver les sols avec le plus de potentiel.

Les résultats obtenus vont permettre à la SAMOA de porter une réflexion sur la gestion des déblais-remblais à l'échelle du site, et notamment sur l'altération des services écosystémiques en cas de décapage profond des sols. Ces résultats permettront également de guider les préconisations d'aménagement, d'autant plus que le site d'étude présente des contraintes fortes liées à la qualité des sols (pollution notamment) et que toutes les ressources existantes doivent être préservées dans un parti pris en faveur de l'environnement, de l'infiltration des eaux pluviales et de l'économie circulaire.

Conclusions et perspectives

Nous proposons un retour d'expérience sur l'utilisation de l'outil Destisol en lien avec des équipes d'ingénierie et une maîtrise d'ouvrage dans le cadre d'un projet d'aménagement. Ce retour d'expérience éclaire sur la mise en œuvre de la méthodologie et l'usage qu'une maîtrise d'œuvre peut avoir des résultats. Il faut noter que le contexte n'est pas le plus adapté à l'utilisation d'une méthode comme Destisol, pour plusieurs raisons ; le niveau de contamination des sols et les risques sanitaires qui peuvent être associés à leur usage contreviennent à leur conservation en place sans passer par un traitement préalable. De plus, nous avons été confrontés à des difficultés d'accès au terrain, compromettant de fait la validité des résultats sur les zones pour lesquelles les données ont été acquises dans un autre contexte. Les sols de l'île de Nantes sont des technosols, pauvres en matière organique et nutriments, leur pH est élevé et ils ont une texture sableuse avec un très fort pourcentage d'éléments grossiers, il n'y a pas de contraste important en termes de fonctionnalités de ces sols entre les zones homogènes, ce qui donne plus de poids aux couvertures qu'aux sols lors de l'interprétation des résultats.

Un élément notable dans le cadre de ce projet est également une intense activité de dépollution, travaux et aménagements temporaires sur le site, rendant incertaine la validité des résultats dans le temps (sols qui ne seront plus en place).

Nous préconisons donc l'utilisation de Destisol dans un contexte amont des opérations d'aménagement, idéalement avec une maîtrise foncière permettant un accès à l'ensemble du site et dans le cadre d'une zone peu fréquentée (e.g. friche) afin de permettre d'investiguer les sols de façon optimale. La connaissance des aspirations de l'aménageur est un plus, mais le travail de scénarisation du projet peut également se faire en concertation. De plus, la philosophie de l'outil Destisol étant de valoriser les sols en place, les sites présentant une contamination des sols telle qu'elle nécessite des actions de dépollution ne sont probablement pas les plus favorables à sa bonne utilisation. Destisol peut guider en cas d'occupation temporaire, mais il faudrait s'assurer que les propriétés des sols ne soient pas altérées auquel cas le diagnostic initial ne serait plus valable.

Références

Leguern C., Baudouin V., Bridier E., Cottineau E., Delayre M., Desse-Egrand F., Grellier M., Milano E., Mouny A., Pollet S., Sauvaget B., Menoury A., Bâlon P., avec la coopération de P. Conil et L. Rouvreau, (2016) – Développement d'une méthodologie de gestion des terres excavées issues de l'île de Nantes – Phase 1 caractérisation des sols et recensement des sources de pollution potentielles, Rapport BRGM/RP-66013-FR, 122 p.

Schwartz Christophe, Sere Geoffroy, Cherel Johan, Boithias Laëticia, Warot Gilles, Morandas Patrice, 2013-2017, DESTISOL : Les sols, une opportunité pour un aménagement urbain durable. Rapports. <https://librairie.ademe.fr/sols-pollues/3923-destisol-les-sols-une-opportunit-e-pour-un-amenagement-urbain-durable.html>

Sere, G., Lothode, M., Blanchart, A., Chirol, C., Tribotte, A., Schwartz, C., 2024, Destisol: a decision-support tool to assess the ecosystem services provided by urban soils for better urban planning. *European Journal of Soil Science*. Submitted 2024.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier la SAMOA pour le portage de cette expérimentation et sa volonté d'innover au service de la construction de la ville durable. Les auteurs remercient l'ADEME pour l'aide financière et technique apportée tout au long du projet Destisol.

Diagnostic fonctionnel des sols industriels : de la sélection d'un minimum d'indicateurs à leurs applications *in situ*

Caroline DALQUIER^{1*}, Jennifer HARRIS², Nicolas LEGAY³, Laure SANTONI⁴,
Pascaline HERBELIN⁴, Geoffroy SÉRE¹

¹Université de Lorraine, Laboratoire Sols et Environnement, France

²Bureau de Recherches Géologiques et Minières, F-45100 Orléans, France

³UMR 7324 CNRS CITERES, INSA Centre Val de Loire, F-41000 Blois, France

⁴EDF R&D LNHE, F-78401 Chatou cedex, France

*Contact: caroline.dalquier@univ-lorraine.fr

Résumé

Les activités industrielles peuvent induire une dégradation des sols sur de grandes surfaces (imperméabilisation, compactage, etc.). A la cessation des activités, les propriétaires fonciers souhaitant réhabiliter leur site en vue de nouvelles utilisations des sols et dans le cadre de l'objectif "zéro artificialisation nette" sont amenés à estimer l'état fonctionnel des sols. Il est donc nécessaire de développer une approche solide et facile à utiliser pour ces propriétaires afin d'évaluer les fonctions des sols et leur potentiel pour des utilisations futures. Un ensemble minimal d'indicateurs, définis comme des mesures qualitatives ou quantitatives de l'état et/ou des fonctions des sols, a été établi sur la base des propriétés chimiques, physiques et biologiques du sol. La sélection de ces indicateurs s'est faite sur la base de leur contribution à 6 fonctions du sol (e.g. la production de biomasse végétale). Douze zones, considérées comme homogènes en termes de végétation et de type de sol mais avec des usages passés différents (dépôt de cendres, fondations de bâtiments, etc.), ont été sélectionnées sur des sites de centrales thermiques en cours de fermeture. Sur ces zones, au total, 12 profils de sol et 164 échantillons de sol ont été analysés via différents paramètres biologiques, chimiques et physiques. Les premières analyses ont révélé qu'un sol remanié dans le cadre d'une activité industrielle donnée n'aboutira pas à la formation d'un même Technosol et souligne l'intérêt d'intégrer des paramètres biologiques dans les outils de diagnostic fonctionnel des sols.

Introduction

La qualité d'un sol est définie par sa capacité à réaliser des fonctions écologiques permettant le maintien de la production de biomasse, de la qualité environnementale et la promotion de la bonne santé de la faune et de la flore s'y développant pour un usage donné (Bünemann et al., 2018 ; Joimel et al., 2017). Ces fonctions du sol sont le résultat des interactions entre les composantes physiques, chimiques et biologiques à l'origine du fonctionnement du sol (Calvaruso et al., 2021). Depuis plusieurs décennies, l'intensification et l'expansion des activités humaines entraînent une augmentation du taux d'artificialisation des sols à travers le monde (Fosse et al, 2019). En France, l'artificialisation est juridiquement définie comme « l'altération durable de tout ou partie des fonctions écologiques d'un sol, en particulier de ses fonctions biologiques, hydriques et climatiques, ainsi que de son potentiel agronomique par son occupation ou son usage » (Art. 192 de la loi Climat et Résilience). Les activités industrielles telles que les centrales thermiques, induisent une dégradation des sols sur de grandes surfaces (imperméabilisation, contamination liée aux dépôts de combustible, de charbon et de cendres). Après la cessation des activités, les propriétaires de ces sites disposent d'un patrimoine foncier sur lequel ils doivent mettre en application d'une part la loi Climat et Résilience et d'autre part la séquence Eviter, Réduire, Compenser (ERC) et donc définir une stratégie prospective de gestion de ce foncier en incluant les usages futurs possibles, les aménagements éventuels et la compensation écologique. Pour cela, les propriétaires sont

amenés à intégrer dans leur stratégie de gestion, l'analyse des fonctions des sols afin de faciliter la réhabilitation des sites de production vers les usages futurs envisagés. Cependant, à ce jour, aucun décret ne définit précisément les fonctions écologiques du sol ni la manière de les caractériser ou de les évaluer, et encore moins de les prendre en compte dans des plans de reconversion d'activité. De ce fait, pour ces propriétaires impliqués dans la gestion de ressources foncières, un décalage perdure entre l'intention générale définie par la réglementation et sa mise en œuvre opérationnelle, qui devrait reposer sur des outils d'évaluation de ces fonctions. Bien que de précédentes études aient permis de progresser sur ce type d'outils (Bastida et al., 2008, Volchko et al. 2014, Séré et al. 2024), il est encore nécessaire de développer une approche robuste et facile à utiliser pour les propriétaires fonciers, qui pourrait être mise en œuvre par les techniciens/praticiens des sols, afin d'évaluer les fonctions des sols ainsi que leur potentiel pour des utilisations futures. Pour combler en partie ce décalage, nous proposons de présenter la démarche et les principaux résultats d'un travail de thèse en cours dont l'objectif est de développer un outil de diagnostic fonctionnel (modèle cognitif) des sols innovants reliant les fonctions des sols à un ensemble minimum d'indicateurs, établi sur la base des propriétés chimiques, physiques et biologiques des sols.

Matériel et méthodes

La construction du modèle cognitif est réalisée en plusieurs étapes. Premièrement, une analyse de littérature scientifique a été réalisée pour identifier des indicateurs, définis comme des mesures qualitatives ou quantitatives de l'état et/ou des fonctions des sols. Les indicateurs physiques, chimiques et biologiques ainsi identifiés ont ensuite été sélectionnés sur la base de considérations scientifiques, techniques, logistiques et financières. Deuxièmement, une autre analyse de la littérature a permis de sélectionner les fonctions et sous-fonctions des sols à intégrer dans le modèle cognitif en se basant sur le nombre de référencements et/ou par dires d'experts. Troisièmement, seuls les indicateurs avec un niveau satisfaisant de contribution aux fonctions et sous-fonctions ont été retenus pour constituer le modèle cognitif. La dernière étape, encore en cours, consiste à élaborer la méthode d'évaluation du niveau fonctionnel d'un sol en construisant un référentiel pour chaque indicateur sélectionné et un système de notation pour chaque sous-fonctions et fonction. Le référentiel et le système de notation seront nourris par des données issues d'outils existants (eg. DESTISOL, SUPRA), de la littérature et de prélèvements de sol sur des sites industriels.

Ainsi, deux anciennes centrales thermiques avec un contexte climato-géologique similaire ont été sélectionnées et sur chacune d'elle, des zones identifiées comme ayant eu des usages industriels contrastés (dépôt de charbon, de mâchefers ou de cendres, fondations de bâtiments, etc.) ont été étudiées. Douze zones de 100m² présentant une végétation et un sol, considérés homogènes mais distinctes les unes des autres, ont été sélectionnées sur ces deux sites et ont permis, sur un total de 12 profils de sol et de 164 échantillons de sol (de surface et d'horizons), de mesurer une série de paramètres physiques, chimiques et biologiques (plantes, nématodes, communautés microbiennes).

Résultats et discussion

La revue de littérature nous a permis de sélectionner 6 fonctions et 17 sous-fonctions reconnues comme indispensables pour évaluer l'état fonctionnel d'un sol et la seconde revue de littérature a permis d'identifier plus de 250 indicateurs de sol. En se basant sur 13 critères scientifiques, techniques, logistiques et financiers ainsi que leur niveau de contribution aux différentes fonctions, seuls 47 d'entre eux ont été sélectionnés et testés sur un gradient de sols dégradés de deux sites industriels.

L'évaluation de profils de sol sur douze zones avec des activités industrielles différentes a mis en évidence la singularité de chaque profil (Erreur ! Source du renvoi introuvable.).

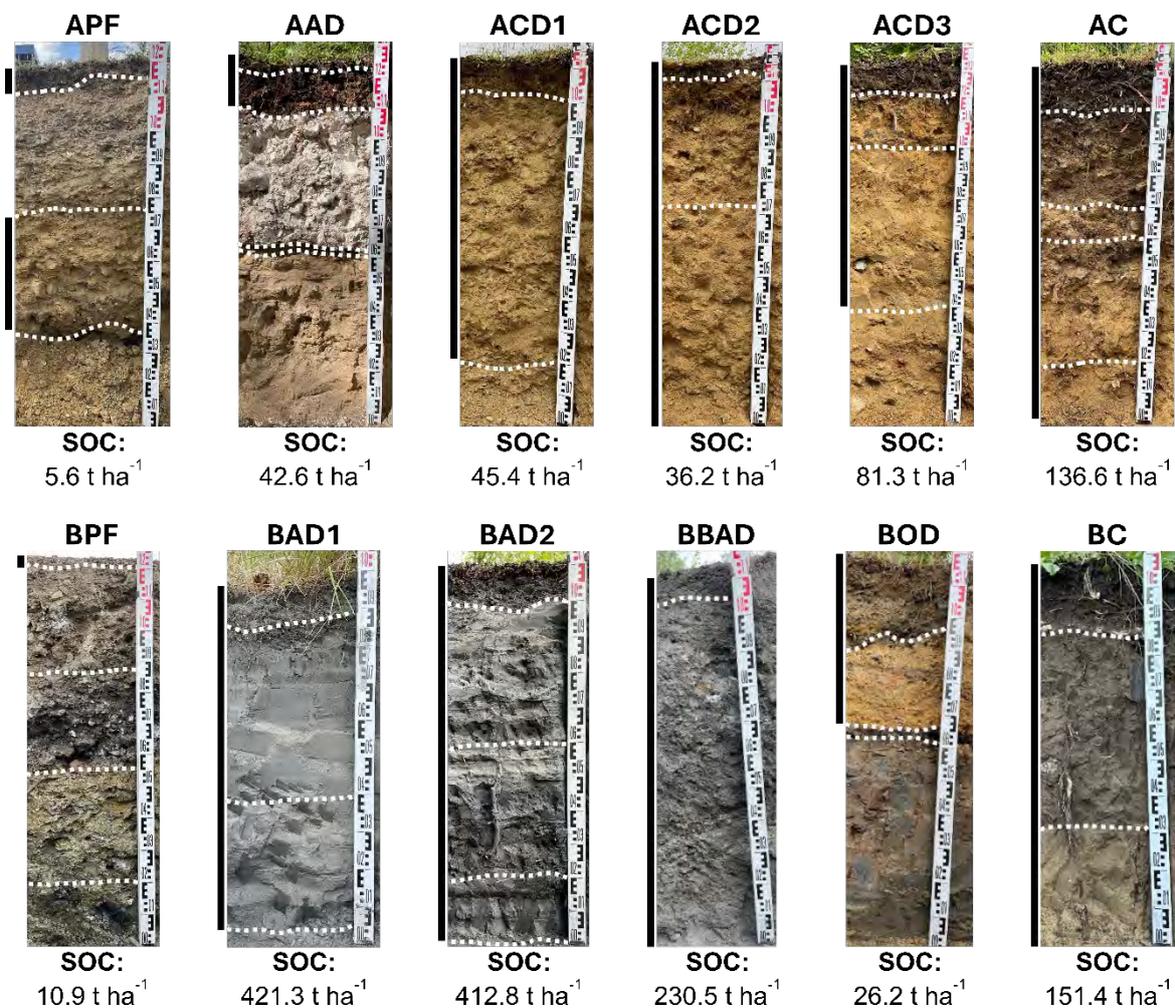
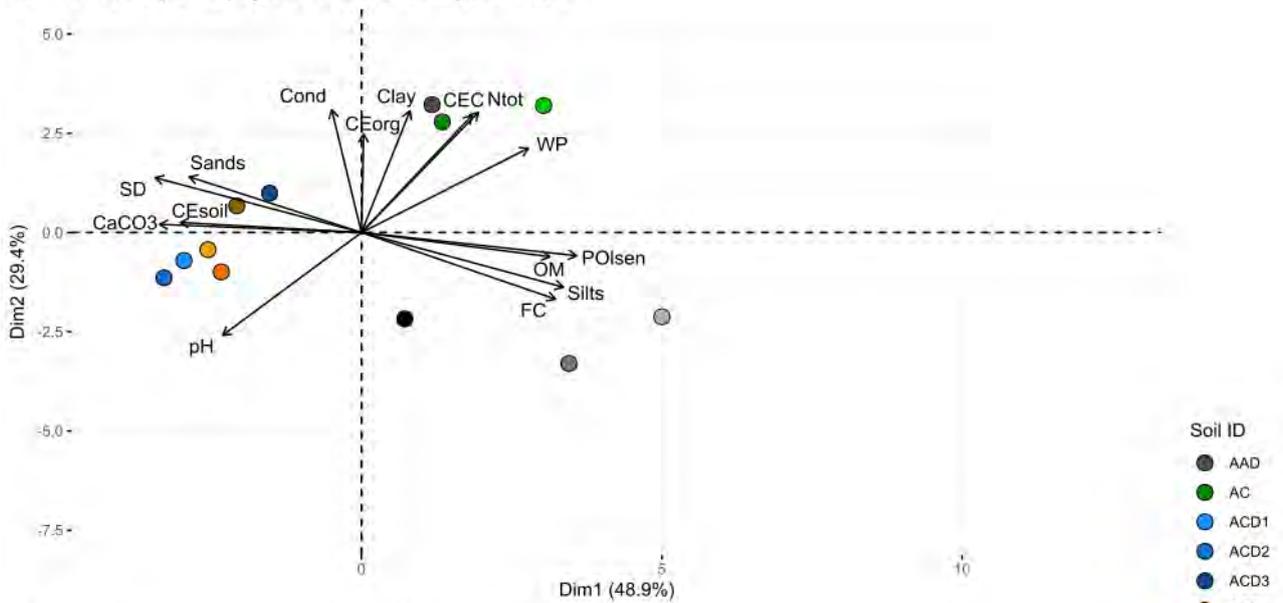


Figure 1. Photographies des profils de sol observés sur les sites d'études. Les lignes en pointillés délimitent les différents horizons observés lors de la description des fosses pédologiques. Le stock de carbone organique (SOC) a été estimé sur les horizons analysés de chaque profil (barre noire à gauche des profils). Légende : A et B pour site A et B, PF = Plant Foundation, AD = Ash Deposit, CD = Coal Deposit, BAD = Bottom Ash Deposit, OD = Oil Deposit, C = Control. ©Caroline Dalquier.

En effet, des zones situées sur le même site ou non mais avec des usages similaires présentent un nombre d'horizons ou une profondeur d'enracinement différents. De plus, pour un même usage industriel passé, des sols présentent des stocks de carbone organique allant du simple au double (e.g. sol ACD2 vs ACD3). Ainsi, un sol remanié dans le cadre d'une activité industrielle donnée n'aboutira pas à la formation d'un même Technosol.

A l'aide d'analyses de composante principale (ACP), nous avons mis en évidence une complémentarité élevée entre la caractérisation des indicateurs biologiques et la caractérisation des indicateurs physico-chimiques des douze prélèvements de surface étudiés (Figure 2).

A PCA - Biplot of physical and chemical parameters



B PCA - Biplot of biological parameters

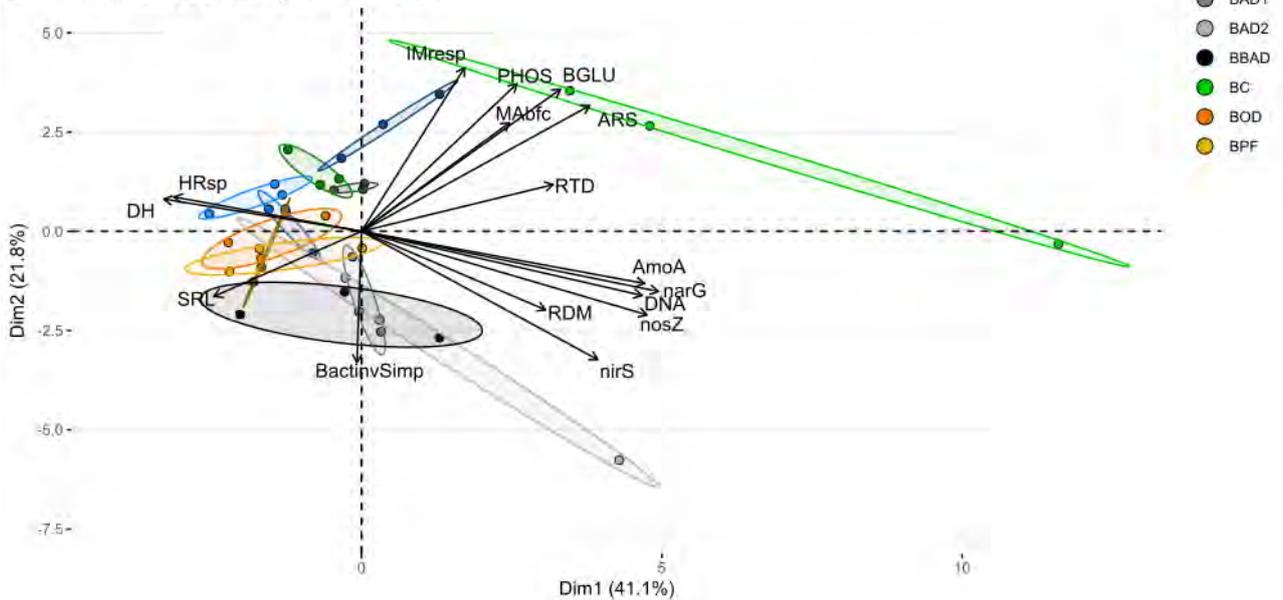


Figure 2. Analyses en Composante Principale des prélèvements de surface et de leurs paramètres physico-chimiques (A) et biologiques (B). Légende : *AmoA* = gène fonctionnel *AmoA* (copies.g⁻¹ sol sec) ; *ARS* = activité enzymatique de l'Arylsulfatase (nmol.min⁻¹.g⁻¹ sol sec) ; *BactinvSimp* = Indice inverse de Simpson de la communauté bactérienne ; *BGLU* = activité enzymatique de la B-Glucosidase (nmol.min⁻¹.g⁻¹ sol sec) ; *CaCO₃* = concentration en carbonate de calcium (g. kg⁻¹ sol sec) ; *CEC* = Capacité d'Echange Cationique (méq. 100g⁻¹) ; *CEorg* = teneur en éléments organiques grossiers (%) ; *CEsoil* = teneur en éléments minéraux grossiers (%) ; *Clay* = teneur en argile (%) ; *Cond* = Conductivité du sol (mS.cm⁻¹) ; *DH* = Indice de Simpson de la strate végétale herbacée ; *DNA* = concentration en ADN microbien du sol extrait (ng g⁻¹ sol sec) ; *FC* = Capacité au champ (%) ; *HRsp* = Richesse spécifique de la strate végétale herbacée (nombre individus. 100m⁻²) ; *IMresp* = Respiration microbienne induite (mg CO₂-C.kg⁻¹ sol sec .h⁻¹) ; *MAbfc* = Abondance fonctionnel de la macrofaune (nombre individus. 100m⁻²) ; *narG* = gène fonctionnel *narG* (copies.g⁻¹ sol sec) ; *nirS* = gène fonctionnel *nirS* (copies.g⁻¹ sol sec) ; *nosZ* = gène fonctionnel *nosZ* (copies.g⁻¹ sol sec) ; *pH* = pH eau du sol ; *PHOS* = activité enzymatique de la Phosphatase « neutre » (nmol.min⁻¹.g⁻¹ sol sec) ; *POlsen* = concentration de phosphore Olsen (g. kg⁻¹ sol sec) ; *RDM* = Matière racinaire sèche (mg.g⁻¹ sol sec) ; *RTD* = Densité de tissu racinaire (g.cm⁻³) ; *Sands* = teneur en sables (%) ; *SD* = Densité réelle du sol (g.cm⁻³) ; *Silts* = teneur en limons (%) ; *SRL* = Longueur spécifique racinaire (m.g⁻¹ sol sec) ; *WP* = Point de flétrissement du sol (%).

Sur l'ACP des paramètres physico-chimiques, les sols sont discriminés principalement le long du premier axe par la concentration en *P_{olsen}*, la teneur en limons, la densité réelle et la concentration en *CaCO₃* ; et le long du second axe par la conductivité du sol et le pH. Sur l'ACP des paramètres biologiques, les sols sont discriminés majoritairement le long du premier axe par les gènes fonctionnels bactériens *narG*, *nosZ*, *AmoA* la longueur spécifique racinaire, la richesse spécifique de la strate herbacée et l'indice de Simpson de la strate herbacée ; et le long du second axe par l'indice inverse de Simpson de la communauté microbienne, la respiration

microbienne induite du sol et par l'activité de la Phosphatase « neutre ». Ces analyses confirment l'intérêt d'intégrer des indicateurs biologiques car ils apportent une information complémentaire aux indicateurs physico-chimiques couramment utilisés pour l'évaluation des sols, notamment pour discerner plus précisément des sols (*e.g.* ACD3).

Conclusions et perspectives

Notre étude a mis en évidence que l'état de dégradation d'un sol ne peut pas se définir à partir d'un type d'activité industrielle passée et qu'une analyse fonctionnelle est essentielle pour estimer, de manière précise, le potentiel du sol à accueillir des usages futurs. Nos résultats montrent l'intérêt d'intégrer les paramètres biologiques dans les analyses fonctionnelles car ils apportent une information complémentaire aux paramètres physico-chimiques.

La prochaine étape consiste à tester le modèle cognitif en évaluant le niveau fonctionnel de nos sols en construisant le référentiel et le système de notation pour chaque indicateur. Le référentiel et le système de notation seront nourris par des données issues d'outils existants, de la littérature et de prélèvements de sol sur des sites industriels. L'outil développé permettra d'évaluer le niveau de fonctionnement d'un sol mais il reste à développer un outil d'aide à la décision pour éclairer le propriétaire sur les méthodes de gestion ou les stratégies de réhabilitation écologique qu'il peut mettre en place pour lui permettre, si possible, d'atteindre un fonctionnement de sol compatible avec l'usage futur souhaité.

Références

Bastida, F., Zsolnay, A., Hernández, T., García, C., 2008. Past, present and future of soil quality indices: A biological perspective. *Geoderma* 147, 159–171. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.08.007>

Bünemann, E.K., Bongiorno, G., Bai, Z., Creamer, R.E., De Deyn, G., de Goede, R., Fleskens, L., Geissen, V., Kuyper, T.W., Mäder, P., Pulleman, M., Sukkel, W., van Groenigen, J.W., Brussaard, L., 2018. Soil quality – A critical review. *Soil Biology and Biochemistry* 120, 105–125. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2018.01.030>

Calvaruso, C., Blanchart, A., Bertin, S., Grand, C., Pierart, A., Eglin, T., 2021. Revue de la littérature et sélection de paramètres en ateliers participatifs. *Etude et Gestion des Sols*.

Fosse, J., 2019. « Zéro artificialisation nette » : quels leviers pour protéger les sols ? 112.

Joimel, S., Schwartz, C., Hedde, M., Kiyota, S., Krogh, P.H., Nahmani, J., Pérès, G., Vergnes, A., Cortet, J., 2017. Urban and industrial land uses have a higher soil biological quality than expected from physicochemical quality. *Science of The Total Environment* 584–585, 614–621. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.086>

Séré, G., Le Guern, C., Bispo, A., Layet, C., Ducommun, C., Clesse, M., Schwartz, C., Vidal-Beaudet, L., 2024. Selection of soil health indicators for modelling soil functions to promote smart urban planning. *Science of The Total Environment* 924, 171347. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.171347>

Volchko, Y., Norrman, J., Rosén, L., Bergknut, M., Josefsson, S., Söderqvist, T., Norberg, T., Wiberg, K., Tysklind, M., 2014. Using soil function evaluation in multi-criteria decision analysis for sustainability appraisal of remediation alternatives. *Science of The Total Environment* 485–486, 785–791. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.087>

Remerciements

Ce travail est soutenu financièrement par Electricité de France, l'Université de Lorraine, le Bureau de Recherches Géologiques et Minières et l'Institut National des Sciences Appliquées Centre - Val de Loire. Les auteurs remercient Emilie LEHERICEY pour leur aide sur le terrain et Hafida TRIS, Catherine JOULIAN, Stéphane COLIN, Lucas CHARROIS pour leur aide lors des mesures au laboratoire.

Ecological restoration of biodiversity, functions and ecosystemic services of urban-contaminated soils

Refonctionnalisation écologique des sols urbains pollués en faveur de la biodiversité et des services écosystémiques

Stéphane BOIVIN^{1*}, Olivier HULLOT², Maria-Fernanda ROMERO-SARMIENTO³, Jennifer HELLAL², Maira ALVES FORTUNATO³, Yannis PITTATORE¹, Sacha PUECH¹, Jérôme NESPOULOUS¹, Virginie DERYCKE², Daniel MONFORT-CLIMENT², David SEBAG³, et Hassan BOUKCIM¹

¹ Département de Recherche et Développement, Valorhiz SAS, Montpellier, France

² BRGM, F-45071 Orléans, France

³ IFP Energies Nouvelles, Sciences de la Terre et Technologies de l'Environnement Département, Rueil-Malmaison, France

* contact principal

Résumé

Ces dernières années ont marqué un tournant dans la gestion des surfaces dégradées et l'émergence d'une volonté forte de prendre en compte le fonctionnement écologique des sols et de minimiser les impacts environnementaux dans toutes les étapes de gestion des sites et sols pollués (SSP). Cependant, de nombreuses questions persistent concernant le suivi de ces fonctions écologiques, les impacts économiques et environnementaux, et leur intégration dans les méthodologies de gestion des sites et sols polluées. Dans cette étude, les effets de différentes modalités de génie écologique mises en place sur quatre sites présentant des pollutions organiques et/ou inorganiques ont été évalués sur des paramètres biotiques (végétation, nématodes et communautés microbiennes du sol) et abiotiques (propriétés physico-chimiques, hydro-structurales, composition de la matière organique du sol) sur une échelle de temps de près de 10 ans. Un volet complet est également consacré à l'évaluation économique et l'implémentation de méthodologies ACV dans ce contexte afin de poser les bases d'une intégration de ces approches dans la démarche de gestion des SSP (schéma conceptuel et analyse coûts-avantages).

Introduction

Bien que la loi Climat et résilience introduise dorénavant la prise en compte des fonctions écologiques des sols dans l'aménagement du territoire via la notion de "zéro artificialisation nette" ou ZAN, les guides méthodologiques français, y compris ceux en lien avec la gestion des sites et sols pollués, n'accompagnent pas encore les acteurs dans la prise en compte des fonctions du sol. Ce besoin est d'autant plus marqué en ce qui concerne la caractérisation fonctionnelle d'un sol et son orientation vers une trajectoire écologique compatible avec un usage défini par l'aménagement de celui-ci, y compris pour les sols potentiellement pollués affectés par une pollution résiduelle (Limasset et al. 2021). Par ailleurs, à l'instar de la prise en compte des enjeux de protection des populations, la méthodologie nationale française de gestion des sites et sols pollués (SSPs) encourage la prise en compte des enjeux que constituent les ressources naturelles, la biodiversité, etc. (Vincq, 2018). Cependant, elle ne propose pas d'outil spécifique dans le plan de gestion ou dans le cadre des études amont.

C'est dans ce contexte que le projet RESPONSE, financé par l'ADEME, en partenariat avec l'entreprise Valorhiz, le Bureau de Recherche en Géologiques et Minières (BRGM), l'IFP Energies Nouvelles (IFPEN), les métropoles de

Lyon et Montpellier, et le département des Yvelines, a pour objectif à la fois de tester les innovations récentes dans le domaine de la gestion des SSPs à des échelles pertinentes, de progresser dans la compréhension du fonctionnement durable de ces néo-sols qui, par essence, se distinguent des sols classiquement étudiés, tout en y intégrant des outils couramment utilisés dans les démarches de gestion de SSPs tels que les schémas conceptuels et les bilans coût-avantage (BCA). Afin d'atteindre ces objectifs, des actions de recherche fondamentale sur la durabilité fonctionnelle des sols réhabilités à moyen terme (10 ans) et leur impact sur les fonctions écologiques ont été mises en place, ainsi que des actions de recherche industrielle comme la construction de démonstrateurs, l'évaluation économique et environnementale, et le transfert opérationnel à grande échelle.

Dans ce projet, quatre sites urbains présentant des historiques et des niveaux/types de pollutions contrastés (métaux lourds, hydrocarbures, etc.) ont été sélectionnés, et plusieurs modalités expérimentales ont été testées incluant un gradient de coût / effort de génie écologique. Un suivi à moyen terme (10 ans) d'indicateurs biotiques (végétation, nématodes et communautés microbiennes du sol) et abiotiques (propriétés physico-chimiques, hydro-structurales, composition de la matière organique du sol) de la fonction des sols a été réalisé afin d'estimer le niveau de refonctionnalisation écologique de ces sites urbains pollués en comparaison à des modalités contrôles. Les impacts économiques tels que l'empreinte carbone et les besoins en capital et coûts annualisés nécessaires à la mise en place de telles pratiques, ainsi que les impacts environnementaux (analyse de cycle de vie) ont également été estimés. Ici, les résultats des premières années sont présentés.

Matériel et méthodes

Sélection des sites d'études et plan de gestion. En partenariat avec les métropoles de Montpellier, de Lyon et le département des Yvelines, quatre sites d'étude distincts avec des historiques et types/niveaux de pollution contrastés ont été sélectionnés. Le site de Malbosc (Montpellier) correspond à un ancien parc urbain goudronné avec des pollutions légères en hydrocarbures et éléments traces métalliques (ETMs). La Métropole de Montpellier souhaite transformer ce site en espace paysager sur sol fertile à moyen terme. Le site de Pierre-Bénite (Lyon) correspond à un ancien Lycée Technique de BTP dans la vallée de la Chimie avec des pollutions connues au perfluorés et des pollutions légères aux ETMs. La Métropole de Lyon souhaite réhabiliter le site sous forme de zones boisées à moyen terme. Les deux derniers sites sont situés à 5km de distance dans la boucle de Chanteloup les Vignes (Yvelines), dans une ancienne zone d'épandage des eaux usées de Paris, avec des pollutions aux hydrocarbures et aux métaux lourds élevées (Pb, Cd, Hg, Zn). Le Département des Yvelines souhaite réhabiliter ce site sous forme de prairie permanente pour l'inscrire dans un programme de compensation par l'offre dans le cadre du Zéro Artificialisation Nette.

Mise en place des modalités expérimentales. En fonction de la surface des sites, des plans de gestion, et des analyses préliminaires des sites, plusieurs modalités expérimentales ont été réalisées incluant un gradient de coût / effort de génie écologique. Ces modalités expérimentales représentent des placettes de 100 à 200m² chacune. Sur le site de Malbosc, trois modalités expérimentales ont été mises en place en 2017 incluant notamment un bio-technosol® provenant de l'offre TerraGenèse® de Valorhiz. Le site de Pierre-Bénite a également été mis en place en 2017 et comprend cinq modalités avec plusieurs bio-technosols® contenant notamment des taux de matières organiques contrastés et des techniques de génies écologiques différentes. Enfin, les sites de Chanteloup-les-Vignes ont été mis en place en 2023 et comprennent également des bio-technosol® incluant pour certains une incorporation de biochars. Sur chaque site, une modalité dite 'contrôle' a été conservée comme témoin négatif sans intervention. En fonction du plan de gestion des sites et des modalités expérimentales proposées, des semis de palettes végétales et plantations d'arbres et arbustes adaptées aux conditions pédo-climatiques ont été réalisés.

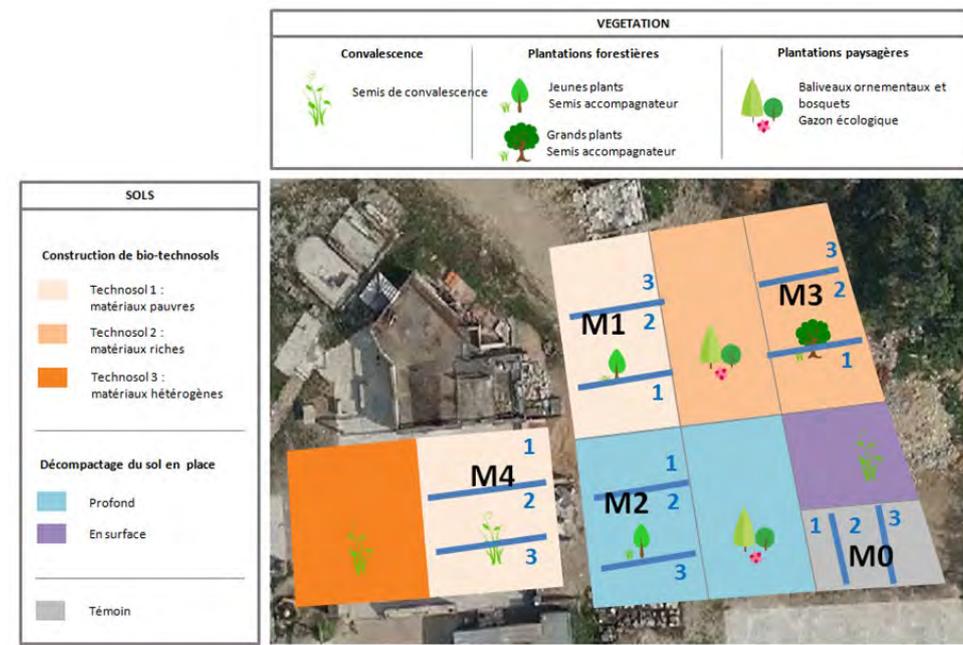


Figure 1 : Exemple du design des modalités expérimentales sur le site de Pierre-Bénite (Métropole de Lyon). Les numéros (1 à 3) représentent les sous-modalités échantillonnées.

Echantillonnage et mesures de la refonctionnalisation des sites pollués. Des indicateurs biotiques et abiotiques représentatifs de la fonction des sols ont été mesurés une fois par an, au printemps. Ces indicateurs comprennent des fonctions biologiques comme la diversité végétale, la nématofaune et la diversité microbienne des sols ; des fonctions biogéochimiques (structure et chimie des sols ; stock, formes et dynamique de la matière organique ; biodisponibilité des polluants) ; et des fonctions hydro-géomorphiques (suivi atmosphérique et suivi de l'eau dans les sols). Chaque modalité expérimentale est sous-divisée en trois sections équivalente (trois répliques) afin d'estimer l'hétérogénéité/fiabilité des mesures. Pour chaque sous-modalité, neuf échantillons de sol sont prélevés à la tarière sur la profondeur 0-20cm, tamisés à 2mm, et homogénéisés pour former un échantillon composite. Trois échantillons composites de sol sont donc prélevés par modalité et sont utilisés pour les mesures des indicateurs biotiques et abiotiques du fonctionnement du sol. Des suivis de l'évolution de la végétation spontanée et semée/plantée ont également été réalisés chaque année, au printemps, sur 15 points de contact par modalité.

Résultats et discussion

Les résultats présentés ici correspondent à un suivi des modalités expérimentales sur le site de Pierre-Bénite (Métropole de Lyon) obtenus après deux ans et demi. Ces résultats sont représentatifs des tendances de refonctionnalisation des sols obtenus sur les autres sites étudiés. Les suivis sont toujours actuellement en cours et des résultats sur 8 ans seront présentés dans le cadre des 5^{ème} Rencontres Nationales de La Recherche sur les Sites et Sols Pollués.

Une augmentation progressive de la fertilité des sols dans le temps post-réhabilitation. Les indicateurs de la fertilité des sols utilisés (notamment les quantités d'azote et de carbone organique totaux ; Figure 2A) indiquent globalement une augmentation significative de la fertilité des sols à partir de 18 et 30 mois post-réhabilitation (1,5 fois les quantités initiales), en comparaison avec la modalité témoin M0 qui varie peut-être pour ces paramètres. Les modalités avec le coût d'installation le plus important (M3 et M4) correspondant à un apport de bio-technosol® hétérogène ou riche et un effort de plantation important (grands plants et semis accompagnateurs) ont les meilleurs résultats d'augmentation de la fertilité. Les suivis complémentaires jusqu'à 10 ans permettront d'évaluer finement le bilan coût-avantage de ces stratégies de réhabilitation, et notamment la capacité de stockage de carbone sous forme de Corg. A ce stade (T30 mois), les résultats montrent une séquestration d'environ 144 tonnes de Corg par an sur les 30 premiers centimètres de sol traités.

Les analyses de la biodiversité végétale et du sol vont également dans le sens d'une augmentation de la fertilité de ceux-ci, notamment pour les modalités avec l'effort le plus important (M3 et M4). Par exemple, une augmentation des biomasses microbiennes est observée dans le temps, dans les modalités avec un effort

faible de réhabilitation (M0, et M2), pour atteindre les valeurs de biomasses des modalités avec un effort important de réhabilitation, alors que celles-ci sont stables dans le temps pour les modalités avec un effort important (Figure 2B). Ces résultats suggèrent que des efforts de réhabilitation plus important en amont (bio-technosols® plus riches en matière organique et semis/plantations abondant/diverse) permettent d'apporter directement une microflore abondante et fonctionnelle qui va permettre rapidement de remplir des fonctions écologiques importantes sur les sites.

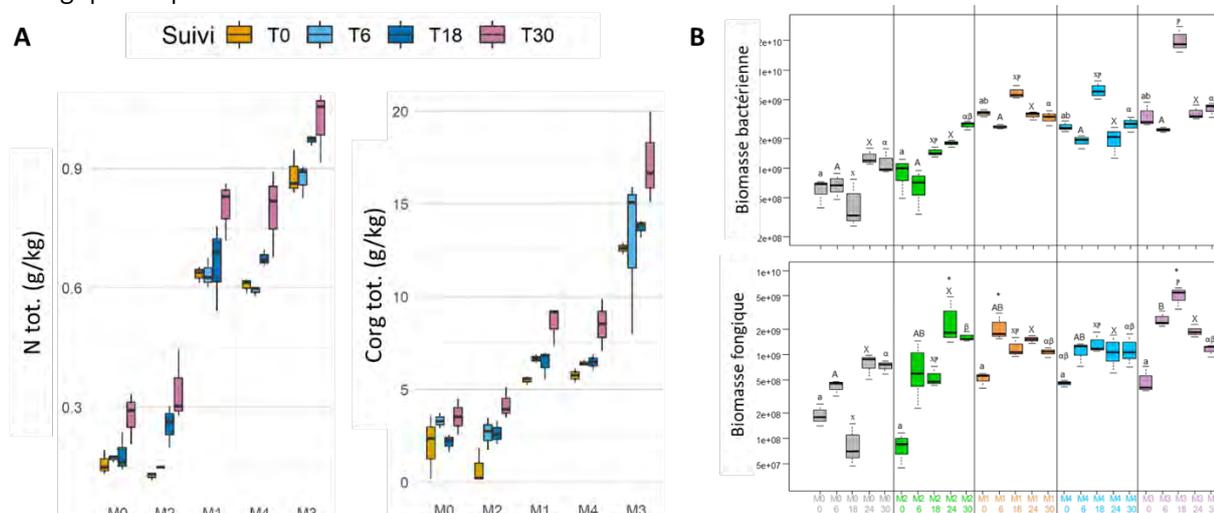


Figure 2 : Sélection d'indicateurs biotiques et abiotiques de la fertilité des sols. Azote total (N tot.), Carbone organique total (Corg tot.); Biomasses microbiennes exprimées en nombre de copie 16S (bactéries) et ITS (champignons) /g de sol; Suivi dans le temps exprimé en mois.

Conclusions et perspectives

Les bio-technosols® présentent généralement un niveau de fonctionnalité plus hauts que les sols en place. Parmi les modalités sols en place, l'effet du génie écologique est notable vis-à-vis du témoin. On peut estimer que les approches reconstruction de sols font gagner au moins 1 à 2 ans sur la trajectoire de la refonctionalisation par rapport au génie écologique sur sol en place. L'efficacité des solutions dépend des facteurs limitant l'activité biologique des sols. Le génie écologique répond au problème de compaction puis à un apport de matières organiques par de la production de biomasse via les couverts végétaux. Les bio-technosols® réduisent la pierrosité, la compaction et répondent rapidement à un déficit de matières organiques ; identifier les facteurs limitant le fonctionnement biologique des sols est donc essentiels pour proposer des solutions adapter et dans ce cadre l'expérimentation est le moyen le plus sûr avant de déployer une solution sur une grande surface. Le gradient de fonctionnalisation est également lié aux coûts d'intervention (effort), ce qui se retrouve dans l'analyse coût-bénéfices (non présentée ici).

Références

Limasset et al (2021). Recognising soil values in land use planning systems (https://www.soilver.eu/wp-content/uploads/2022/02/SOILveR_SOILVAL-Note_RD-1.pdf)

Vincq (2018). Méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués (https://www.ecologie.gouv.fr/sites/default/files/20180123_1_MardiDGPR_B3S.pdf)

Remerciements

Ce travail a été financé par l'ADEME dans le cadre des projets Biotubes (2017-2021) et RESPONSE (2023-2027).

CO2POL – Empreinte carbone des projets et chantiers de dépollution

Établir un référentiel national sur la méthodologie des calculs d'émissions et donner des chiffres clés

Christophe CHENE^{1*}, Sébastien KASKASSIAN², Clotilde JOHANSSON¹, Louise DESSERTINE¹, Baptiste FILLEBEEN², Niâma EL KARI²

¹ ORTEC SOLEO, 8 ter avenue du Docteur Schweitzer, 69330 Meyzieu – christophe.chene@ortec.fr

² TAUW France, Parc tertiaire de Mirande, 14 D Rue Pierre de Coubertin, 21000 Dijon – s.kaskassian@tauw.com

Résumé

L'objectif principal du projet CO2POL, soutenu par l'ADEME et porté par TAUW France et ORTEC-SOLEO, est de mettre à disposition des données publiques qui permettront aux acteurs du métier et à leurs clients de prendre conscience de l'impact des projets de dépollution des sols et des eaux souterraines en termes d'émissions de GES de manière à intégrer ce critère de choix au stade de la conception du projet. Le projet n'a pas pour objet de créer ou de mettre en valeur un outil de calcul, mais plutôt de définir une méthodologie et un périmètre reconnu par l'ensemble de la profession SSP pour réaliser les bilans d'émissions de GES sur des hypothèses communes en France. Soixante chantiers réalisés par différents acteurs de la profession (données fournies par le comité d'experts du projet) seront utilisés pour évaluer le bilan GES sur des cas réels, ceci afin de calculer les facteurs d'émissions moyens pour 7 techniques in-situ (venting, sparging, écrémage, ISCO, ISCR...), 3 techniques on-site (biopile, désorption thermique...), 4 techniques hors-site (excavations avec ou sans tente, blindage...) et autres cas d'intérêt. Les calculs seront réalisés à l'aide de plusieurs outils (notamment ceux développés par les membres du consortium) et fourniront divers indicateurs pertinents (tonnes de CO₂ émis / m³ ou / t de terre traitée, / kg de polluant, / kEUR dépensés, etc.). Au-delà des données références établies, le projet permettra d'évaluer les postes les plus émissifs, donc les leviers de réduction des impacts. Le projet se déroulant en 2024 et 2025, la méthodologie définie ainsi que les premiers résultats pourront être présentés lors des journées des 5^{ème} RNR SSP.

Introduction

En 2015, lors de la COP 21, les parties à la convention-cadre des Nations unies sur les changements climatiques (CCNUCC) ont fixé un objectif de 1,5°C à 2°C d'augmentation de température moyenne mondiale en 2100 par rapport à l'époque préindustrielle. Le Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) précise, en outre, que le respect d'un réchauffement à +1,5 °C implique de réduire les émissions mondiales de CO₂ de 45 % en 2030 par rapport à 2010 et d'atteindre la neutralité carbone à l'horizon 2050. Pour répondre aux engagements pris lors de la COP 21, la France s'appuie sur une décarbonation quasi totale des activités économiques. Les émissions résiduelles seront compensées par l'absorption du secteur de l'utilisation des terres, changements d'affectation des terres et foresterie (UTCATF) et les captures/stockages technologiques de CO₂. La Stratégie Nationale Bas Carbone (SNBC [1]) révisée en 2019 décrit la progression de l'atténuation des émissions dans les secteurs d'activités pour atteindre la neutralité carbone. Des actions structurantes d'envergure sont nécessaires afin d'atteindre les objectifs fixés par la SNBC, dont la réussite dépend de la mobilisation de tous les acteurs de la société (élus, entreprises, citoyens).

L'Union des Professionnels de la Dépollution des Sites (UPDS) s'est engagée contre le changement climatique, au travers d'une charte reprenant dix pratiques vertueuses pour le climat [2] dont les cinq suivantes sont en lien avec des chantiers de dépollution sobres en carbone :

- Organiser les chantiers de façon à limiter les émissions de gaz à effet de serre (GES) en privilégiant les traitements in situ et sur site,
- Utiliser de préférence des engins (pelles mécaniques, chargeurs, camions, groupes électrogènes, cribles...) fonctionnant grâce à des énergies faiblement émettrices de GES (gaz naturel, électricité...),
- Promouvoir la valorisation de terres excavées afin de limiter l'utilisation de ressources naturelles,
- Privilégier les circuits courts et les sous-traitants implantés à proximité immédiate des chantiers,
- Utiliser de préférence des matériaux recyclés (remblaiement des fouilles, bâches, tuyaux...).

Il existe donc une demande générale forte de la profession et des décideurs (industriels, administrations), en lien avec les politiques publiques de réduction des émissions de GES et de l'évolution réglementaire qui en découle, de pouvoir justifier des techniques de dépollution incluant l'empreinte environnementale au travers des outils méthodologiques propres au secteur des sites et sols pollués (bilan coûts-avantages, plan de conception de travaux, travaux, etc.).

La « Méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués » [3] requiert qu'un bilan « coûts-avantages » (BCA) soit mené dans le cadre de la réalisation d'un plan de gestion, afin de sélectionner au moins deux scénarios de gestion. Ce BCA consiste à produire une étude comportant des éléments factuels et détaillés de comparaison de chaque scénario de gestion pertinent sur les mêmes critères de comparaison, intégrant l'ensemble des coûts y compris les coûts annexes, tant sur le plan sanitaire qu'environnemental.

Devant ce besoin de déterminer les bilans d'émissions de GES dans la profession des SSP, quelques études se sont intéressées au calcul des émissions de CO₂ et GES sur certains chantiers, et différents outils sont développés en interne par chaque acteur du métier. Il devient primordial d'harmoniser les critères et le périmètre d'étude, pour une méthodologie fiable à échelle nationale, et d'établir un état des lieux des émissions de chaque technique de dépollution des sols et eaux souterraines, basé sur des cas réels.

Matériel et méthodes

L'objectif du projet est de fournir un cadre méthodologique et des données issues de cas réels pour rendre opérationnelle l'estimation de l'empreinte carbone de chaque technique de dépollution, pour les principales étapes des études et des travaux de gestion des sites et sols pollués.

Le projet CO2POL est alimenté et soutenu par un comité d'experts issus du domaine des Sites et sols pollués, comprenant des sociétés de travaux, des bureaux d'études, des maîtres d'Ouvrages et des Institutionnels. Ce comité d'expert a trois principales missions :

- Participer au retour d'expérience en termes de méthodes, périmètres, hypothèses, outils, etc. utilisés pour l'élaboration des Bilans Carbone à l'échelle d'un chantier,
- Fournir des jeux de données issus de chantiers réels permettant de réaliser les calculs selon la méthodologie et les hypothèses retenues par le projet CO2POL,
- Participer à la construction et à la diffusion des résultats du projet, à savoir : un référentiel méthodologique pour le calcul des empreintes carbone et une base de données des facteurs d'émission (FE) par technique calculés sur la base des chantiers réels.

Dans un premier temps, une revue bibliographique permettant de définir les paramètres, critères, périmètres et choix afin d'établir une méthodologie de calcul commune. Les facteurs d'émission choisis pour les calculs seront issus de la base de données CARBONE de l'ADEME, mais également d'autres sources clairement identifiées et justifiées selon le besoin. Cette étude permettra donc également d'identifier les potentielles lacunes dans les sources.

Puis, le bilan carbone sera réalisé selon le périmètre prédéfini sur 60 chantiers, sélectionnés parmi des cas réels de chantiers finalisés, par lots de 3 à 5 chantiers pour chaque technique ciblée. Soit : 7 techniques in-situ parmi les plus utilisées en France (venting, sparging, écrémage, ISCO, ISCR, désorption thermique, traitement par bio aérobie/anaérobie...), 3 techniques on-site (biopile, désorption thermique, landfarming...), 4 techniques

hors-site (excavations avec ou sans tente, criblage, blindage...) et autres cas d'intérêt. Si possible, différentes tailles de chantiers seront sélectionnées pour une même technique.

Les calculs du CO₂ émis seront réalisés à l'aide d'un ou de plusieurs outils (notamment ceux développés par TAUW France et ORTEC SOLEO, et éventuellement ceux des participants au comité d'expert le cas échéant). Sur certains chantiers clés, les outils seront comparés pour valider la bonne calibration de la méthodologie appliquée.

Ce projet se basera donc sur une approche statistique, en plus de l'approche méthodologique, permettant d'obtenir des valeurs moyennes (avec intervalles de confiance) par famille et des indicateurs ramenés aux unités pertinentes du chantier (volumes traités, durée, coût financier, etc.) et permettant une utilisation opérationnelle des acteurs de la gestion des sites et sols pollués.

Résultats et discussion

Etude bibliographique

L'étude bibliographique engagée permet déjà de mettre en lumière l'absence de consensus concernant :

- Les méthodes d'évaluation utilisées pour estimer les émissions liées aux chantiers de dépollution : bilan carbone (méthode basée sur la démarche ADEME ou méthodes internes / adaptées) et Analyse du Cycle de Vie (ACV) ;
- Les postes d'émission retenus pour cette évaluation, où l'on retrouve généralement les postes suivants : machines et engins, installations et équipements, matériel et consommables, fonctionnement, transport, sous-traitance. Où se situent les déchets issus du chantier (EPI, terres excavées) ?
- Les hypothèses concernant le périmètre de l'évaluation global ou associé à certains postes, par exemple :
 - Postes « machines et engins », « installations et équipements » et « transport » : prise en compte uniquement de l'exploitation (consommation, déplacement, maintenance) ou également de l'amortissement (émission pondérée à la durée de vie de l'outil) ?
 - Poste « sous-traitance » : comment extraire des bilans carbone établis par certaines activités (laboratoire d'analyse, forage, exutoires de gestion des déchets et terres excavées, etc.) les facteurs d'émission utiles à l'estimation ?
 - Poste « matériel et consommables » : prise en compte de l'empreinte liée à la fabrication seulement ou également à la fin de vie (gestion des déchets induits, valorisation, réutilisation après nettoyage, etc.)
 - Prise en compte des émissions fugitives : respiration bactérienne, réactions chimiques et sous-produits, etc.
- Les données utilisées pour réaliser l'estimation : données physiques / données financières ? Ce qui renvoie aux méthodes retenues et aux bases de données de facteurs d'émission unitaires (données publiques / données fournisseurs).

Outre le manque de consensus, il apparaît que le poids de ces hypothèses sera très différent selon les méthodes de traitement évaluées : les hypothèses liées aux engins/transport et déchets sont très sensibles pour un scénario impliquant de gros volumes de sol excavées alors qu'elles le seront moins pour un scénario de venting par exemple. Ainsi si les résultats issus du projet CO₂POL doivent être utilisés comme un des indicateurs de comparaison des différentes techniques de traitement pour un site donné (PG, BCA), il est important que le périmètre retenu pour l'estimation n'induisse pas de biais trop significatifs.

Estimations sur un chantier test

Le chantier test retenu correspond à l'excavation des sols pollués par des hydrocarbures pétroliers lors d'une fuite d'un pipeline. La nappe s'établissant à 3m de profondeur, l'excavation a été réalisée sur une superficie de 4 970 m³ et une profondeur moyenne de 4,5 m. Les terres excavées ont été pour partie dirigées vers des filières de traitement et/ou de valorisation hors site (tout comme l'eau pompée en fond de fouille) et pour partie utilisées pour remblayer la fouille en complément de matériaux d'apport extérieur au site. Afin d'illustrer les difficultés opérationnelles à l'estimation d'un bilan carbone le plus complet possible à l'échelle d'un chantier, sont ici présentés deux postes récurrents à tout chantier : « transport des matériaux et personnels » et « monitoring ». D'une manière générale, la démarche retenue est basée sur celle de l'ADEME [4]. Toutes les

hypothèses ne sont pas décrites ici mais les temps d'ingénierie ne sont pas pris en compte dans les estimations.

Le poste « transport » lors de ce chantier se décompose en le transport de matériaux (équipement et matériaux d'apport pour la fouille, terres polluées vers les filières) et de personnes (déplacement du et vers le chantier). Le Tableau 1 ci-dessous indique que 72 % des émissions totales du transport est associé aux transports de matériaux (données issues de SEVE [5] et GLEC [6]). On note également qu'environ 13% des émissions totales est associé à l'amortissement des engins et véhicules, poste d'émission souvent négligé dans certaines publications [5]. D'un point de vue des émissions de GES, des choix peuvent être fait sur les véhicules utilisés pour réduire les émissions en choisissant certaines catégories de camion transportant les matériaux par exemple.

Postes	Description	Exploitation – T CO ₂ e	Amortissement – T CO ₂ e
Transport de matériaux (y.c. équipement et terres / déchets vers les exutoires) TOTAL = 72,6 T CO₂e	Camion 40T = 387 820 t.km Camion plateau = 2 100 km Tombereau 30-50T = 89 jours Camion 6x4 = 4 jours	CO ₂ e Camion 40T = 32,9 CO ₂ e Camion plateau = 0,82 CO ₂ e Tombereau 30-50T = 31.9 CO ₂ e Camion 6x4 = 1.44	CO ₂ e Camion 40T = 4,65 CO ₂ e Camion plateau = 0,06 CO ₂ e Tombereau 30-50T = 0.84 CO ₂ e Camion 6x4 = 0,02
Transport de personnes (AR agence / chantier) TOTAL = 37,6 T CO₂e	Dist. Voit. Ess. = 32 510 km Dist. Voit. Diesel = 120 750 km Dist. Train (TGV + TER) = 10 560 km	CO ₂ e Voit. Ess. = 6,40 CO ₂ e Voit. Diesel = 22,5 CO ₂ e Train (TGV + TER) = 0,06	CO ₂ e Voiture Ess. = 1,83 CO ₂ e Voit. Diesel = 6,79 CO ₂ e Train (TGV + TER) = 0,003
TOTAL = 110,2 T CO₂e	-	CO₂e Exploitation = 96.02	CO₂e Amortissement = 14.2

Tableau 1 : Emissions de CO₂ équivalent – Poste transport sur un chantier test

Le poste « monitoring » (prestations SUIVI et CONT) lors de ce chantier se décompose en la réalisation de sondages et piézomètres (foration et suivi – échantillonnage) et d'analyse en laboratoire (cf. Tableau 2). Formellement les déchets générés par la réalisation du monitoring devraient être inclus mais par manque de données, ce poste n'a pas été inclus à l'estimation.

50 % des émissions totales du monitoring est associé aux analyses en laboratoire ; cette émission étant sujette à incertitude puisqu'estimée sur la base d'indicateurs financiers pour des secteurs similaires (moyenne des FE des secteurs « Recherche et Développement » et « Produits pharmaceutiques », base ADEME [7]). Cet estimateur financier n'intègre pas les émissions lors de l'utilisation et de la fin de vie du produit ce qui peut s'apparenter dans le cas des analyses à la gestion des déchets émis par le laboratoire. L'autre poste significatif (46 %) correspond à la réalisation des forages (piézomètres, sondages, équipements, estimée basé sur le guide SEVE [5]) dans lequel le fonctionnement de la foreuse est prépondérant (32 % du total). Bien que le poste « déchets » ne soit pas quantifié, ce type de chantier peut générer a minima 10 tonnes de déchets (cuttings de forage, eau de purge, EPI jetable et consommables, voire déchets issus du laboratoire), soit une émission entre 1,3 et 8,4 T CO₂e en fonction du mode de traitement de ces déchets (déchets dangereux moyen = 0,13 CO₂e / T déchet, déchets dangereux incinérés = 0,84 CO₂e / T déchet, [7]), ce qui peut représenter un poste non négligeable et donc engendre de fortes incertitudes pour l'émission totale du « monitoring » (valeurs et incertitudes similaires au poste « analyses »).

Postes	Description	Exploitation – T CO ₂ e	Amortissement – T CO ₂ e
Analyses en laboratoire TOTAL = 3,75 T CO₂e	9 kEUR Indicateur financier	CO ₂ e = 3,75 (min. : 2,5 - max. : 5) Les FE associés aux indicateurs financiers intègrent les deux postes	
Forage pour l'échantillonnage TOTAL = 3,49 T CO₂e	21 puits/piézomètres à 9m 17 j de forage (dont 1 journée de sondages sol)	CO ₂ e Foreuse = 2,41 CO ₂ e Transport = 0,60 CO ₂ e Equipment Piézo. = 0,32	CO ₂ e = 0,16 Foreuse et engins de transport
Déplacement pour l'échantillonnage TOTAL = 0,33 T CO₂e	Dist. Voit. Diesel = 1 336 km	CO ₂ e Voit. Diesel = 0,25	CO ₂ e Voit. Diesel = 0,08
Déchets liés à l'échantillonnage Non estimé	EPI jetables, consommables, eau de purge, cuttings, etc.	Non pris en compte dans cette évaluation par manque de suivi des quantités et incertitudes sur les facteurs d'émission	
TOTAL = 7,57 T CO₂e	Hors déchets induits	CO₂e Analyses labo. = 3,75 (incluant exploitation et amortissement)	
		CO ₂ e Engins / Equipement = 3,58	CO ₂ e Engins / Equipement = 0,24

Tableau 2 : Emissions de CO₂ équivalent – Poste monitoring sur un chantier test

Dans le cadre de ce chantier test, on note que le poste « transport » est prépondérant, et que l'amortissement des véhicules seul est même à l'origine de d'émission de GES supérieures au poste « monitoring ». Les sources d'incertitudes sur ce poste sont multiples : prise en compte d'indicateur financier pour les analyses en laboratoire (2,5 à 5,0 T CO₂e) et la prise en compte des déchets générés par l'échantillonnage (1,3 à 8,4 T CO₂e). Dans le cadre d'un chantier d'excavation, les émissions associées au traitement des terres en filières hors site est très probablement significatif mais les FE renseignés dans les bases de données « déchets » ne semblent pas adaptés au traitement des terres polluées. Le projet CO2POL s'attachera donc à consolider les données produites par les gestionnaires de ces filières de traitement (ISDI, ISDND, biocentre, etc.).

Résultats attendus du projet

Un livre méthodologique public définissant le périmètre du calcul des bilans GES pour le métier des sites est sols pollués sera établi permettant à chaque acteur de réaliser un bilan des émissions de GES sur des critères admis par la profession, il comprendra les méthodes, outils, hypothèses, décisions-REX du groupe d'expert. Les calculs réalisés sur les cas d'études fourniront des indicateurs : en tonnes de CO₂ émis par m³ ou par t de terre/eau traitée, par kg de polluant, par kEUR dépensés, par mois de chantier, etc. Une table de référence par technique sera ainsi établie, comme celle du Tableau 3, issue de la littérature : estimation via une ACV complète [8] et retour d'expérience projet via un bilan carbone ADEME détail sur les périmètres retenus [9].

Type de traitement	Emissions de CO ₂ équivalent
Venting/sparging	5 à 15 kgCO ₂ e/m ³
Excavation + élimination hors site	80 à 160 kgCO ₂ e/m ³

Tableau 3 : Données de la littérature : exemples de facteurs d'émissions de procédés de dépollution

En plus d'obtenir une estimation des émissions de GES du scénario de traitement étudié, la base de données permettra d'identifier les postes les plus émissifs sur lesquels il conviendra d'agir en priorité afin de maximiser l'objectif global du projet à savoir contribuer significativement à la réduction des émissions de GES. Les résultats de l'étude doivent permettre in fine d'envisager des voies d'optimisation des principaux postes les plus émissifs et de quantifier simplement et visuellement les gains apportés par la mise en œuvre de ces optimisations qui peuvent influencer sur les trois leviers de réduction des émissions de GES disponibles :

- Sobriété (i.e. questionner nos besoins énergétiques et prioriser les essentiels) :
 - Réduction des distances parcourues (proximité, optimisation des déplacements, etc.),
 - Réutilisation / valorisation des matériaux traités plutôt qu'une évacuation hors-site en qualité de déchets,
 - Préservation des ressources naturelles (sol, eau, air, etc.) en réduisant autant que possible leur exploitation,
- Efficacité (i.e. réduire la quantité d'énergie pour satisfaire un même besoin en privilégiant le système le plus économe) :
 - Optimisation du dimensionnement des installations (éviter le surdimensionnement !),
 - Utilisation d'équipements et matériels économes en énergie,
- Energie bas-carbone (i.e. utiliser exclusivement des énergies bas-carbone) :
 - Utilisation d'énergies renouvelables pour le fonctionnement des installations de chantier (solaire, etc.),
 - Utilisation d'engins électrifiés (en France, électricité peu carbonée du fait du mix énergétique en faveur du nucléaire et des renouvelables),
 - Utilisation de (bio-)carburants alternatifs pour les installations ne pouvant pas être électrifiées facilement.

Conclusions et perspectives

Le projet CO2POL a démarré en décembre 2023. Au jour de cette candidature, le travail de bibliographie est bien avancé et a permis de mettre en lumière plusieurs questions critiques concernant le périmètre de calcul des bilans d'émissions de GES (méthodologie, principaux postes d'émission, hypothèses et périmètre, base de données de FE). La recherche bibliographique montre également l'absence de consensus national sur cette méthodologie de calcul, pourtant nécessaire dans le contexte d'une mesure, estimation et baisse des émissions à l'horizon 2050.

Les calculs présentés sur un chantier test d'excavation de sols ont montré d'une part que certains postes ne sont pas négligeables (amortissement des véhicules et engins du poste « transport » comptant pour 15 % des émissions), peuvent induire de fortes incertitudes (poste « monitoring » : utilisation de FE financiers, prise en compte des déchets générés lors des échantillonnages) et illustrent le manque de données pertinente concernant les FE associées aux filières de traitement hors site. Il apparaît aussi que ces biais appliqués à un chantier de traitement in-situ induiraient les mêmes incertitudes. Pour l'objectif de comparaison des scénarios de réhabilitation des sites (PG, BCA), il est donc important d'homogénéiser les méthodes et les hypothèses d'estimation.

A ce jour, le comité d'experts a été défini et est constitué de divers acteurs de la gestion des SSP (maîtres d'ouvrage, bureaux d'études - domaine B, entreprise de travaux - domaine C, EPIC et UPDS). Ce comité aidera le projet à orienter la méthodologie et à collecter les cas d'études pertinents pour mener les calculs. La présentation proposée lors des 5^{ème} RNR SSP permettra de rappeler les enjeux liés à cette étude et son intérêt pour le métier des SSP, ainsi que les résultats disponibles, à savoir :

- Bibliographie : identification des études, méthodologies et outils existants,
- Périmètre retenu pour le calcul des émissions GES sur les chantiers de dépollution,
- Listes de cas d'études représentatifs et émissions des chantiers pour lesquels l'estimation a été réalisée (bilan global, poste d'émission principaux, indicateurs pertinents et incertitudes).

Références

- [1] Ministère de la Transition écologique et de la Cohésion des territoires, Ministère de la Transition énergétique – Stratégie Nationale Bas-Carbone (SNBC) - 21 juillet 2022 - <https://www.ecologie.gouv.fr/strategie-nationale-bas-carbone-snbc>
- [2] UPDS – Mars 2021 – Charte UPDS. Lutte contre le changement climatique. 1 page.
- [3] Ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer, Direction générale de la prévention des risques – Bureau du sol et du sous-sol – Avril 2017 – Méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués. 128 pages.
- [4] ADEME, Méthode pour la réalisation des bilans d'émissions de gaz à effet de serre, conformément à l'article L. 229-25 du code de l'environnement. Version 5 – Juillet 2022, 112 pages
- [5] Acteurs pour la planète | SEVE-TP (fntp.fr), Méthodologie et sources – Version 4.0 (Février 2022)
- [6] Global Logistics Emissions Council Framework (GLEC), For logistics Emissions Accounting and Reporting V3.0. 02/04/2024
- [7] Documentation des jeux de données monocritères issus de la Base Carbone® | Base Empreinte® (ademe.fr)
- [8] ADEME, BRGM, « SOLENV – Evaluation environnementale des technologies de traitement de sols et des eaux souterraines polluées », 2011
- [9] UPDS, COLAS ENVIRONNEMENT, ERM, « Défis de la décarbonation dans le domaine des sites et sols pollués », Octobre 2021

Remerciements

Les auteurs adressent leurs remerciements à l'ADEME, l'UPDS et aux participants du comité d'experts du projet CO2POL pour leur contribution à ce travail, leur soutien et leurs conseils.

Atelier 5B

Nouvelles opportunités pour de nouveaux usages des fonciers délaissés

Évaluation des sols contaminés en cours de renaturation 286

▶ À l'aide d'indicateurs de la fonctionnalité et de l'écotoxicité des sols pollués aux métaux

Nouvelles perspectives pour la sécurité alimentaire et la gestion des sites contaminés aux POC 291

Transfert de dieldrine dans des cucurbitacées et non-cucurbitacées et optimisation de la phytoextraction des plantes sur des sites pollués

Agromine des métaux sur une friche polycontaminées 297

Retour d'expérience du projet SOLAMET

Agromine et systèmes photovoltaïques sur friche industrielle 303

Quel dispositif optimal pour le couplage plantes hyperaccumulatrices et systèmes photovoltaïques ?

Intégration « délicate » des enjeux de biodiversité dans le cadre des travaux de mise en sécurité d'une ancienne décharge de laitiers 309

Évaluation des sols contaminés en cours de renaturation

À l'aide d'indicateurs de la fonctionnalité et de l'écotoxicité des sols pollués aux métaux

Julien GOUTANT¹, Annabelle DERAM² et Valérie BERT¹

¹ : Unité Impact Sanitaire et Expositions, INERIS, Parc Technologique ALATA, BP2, Verneuil-en-Halatte,

julien.goutant@ineris.fr, valerie.bert@ineris.fr

² : Laboratoire de Génie Civil et géo-Environnement, Université de Lille, Bâtiment ESPRIT, Cité Scientifique, 59655, Villeneuve d'Ascq Cedex, annabelle.deram@univ-lille.fr

*julien.goutant@ineris.fr

Résumé

L'écosystème constitué par le continuum sol-plante-eau peut être exposé à des situations de pollution, notamment aux métaux. De nouvelles utilisations des sols pollués peuvent être envisagées afin de les protéger et de restaurer voire d'améliorer leurs fonctions tout en réduisant l'exposition aux polluants. Dans ce contexte, des approches de réhabilitation écologique qui prennent en compte le degré de dégradation de l'écosystème, les utilisations futures des terres, le caractère abordable des solutions et l'impact du changement climatique peuvent être pertinentes. Ainsi, à travers 2 projets en cours (REVE, REECOL), plusieurs couvertures végétales sur plusieurs sites contaminés par des métaux seront suivies. De plus, divers indicateurs physico-chimiques, biologiques et écotoxicologiques seront mesurés pour caractériser la qualité du sol en relation avec ces couverts végétaux ainsi que la qualité et la santé de ces derniers. Les meilleures stratégies pour réduire l'exposition aux métaux tout en offrant d'autres avantages sur les fonctions du sol, l'amélioration de la biodiversité et les services écosystémiques seront étudiées. Les résultats présentés ici se concentrent exclusivement sur le projet REVE.

Introduction

La méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués (SSP) repose sur la gestion des risques sanitaires et environnementaux suivant l'usage des milieux. Cet enjeu conduit à développer des méthodes de gestion des sols afin de réduire l'exposition aux polluants des populations et de l'environnement. Les avancées réglementaires récentes en matière de biodiversité et de climat couplées notamment avec la proposition d'une directive sur la surveillance et la résilience des sols et l'adoption d'un décret sur les usages en gestion des SSP dont l'usage de renaturation (Usage n°7, Article 1, Décret n°2022-1588 du 19 décembre 2022) sont de nature à inciter les acteurs des SSP à s'intéresser à des alternatives respectueuses de l'environnement. Dans ce contexte, un regain d'intérêt est porté aux solutions de gestion des sols pollués basées sur le végétal (Bert *et al.*, 2017). Le couvert végétal réduit l'exposition aux polluants en limitant le contact direct avec le sol. Il freine également l'érosion, l'envol de poussière et les transferts de contaminants dans le sol, tant horizontaux que verticaux. Couplé à des amendements organiques, biologiques ou minéraux, le végétal peut permettre *a minima* de conserver le sol pollué en place (économie de ressources) voire d'améliorer certaines de ses fonctions tout en apportant des services écosystémiques au bénéfice des populations humaines. L'étude concerne le développement et la validation d'indicateurs agro-pédo-physico-chimiques, écotoxicologiques et

écologiques permettant de renseigner sur la santé des sols¹ contaminés par des pollutions diffuses en présence de divers couverts végétaux. L'objectif est de déterminer leur fonctionnalité et le cas échéant de les améliorer afin de rendre ces sols aptes à remplir leurs fonctions et à rendre des services écosystémiques. L'étude s'inscrit dans deux projets dont le projet Gésipol ADEME 2023 REVE (REqualification de sols urbains pollués par les métaux par la mise en œuvre d'un couvert VEgétal : évaluation des bénéfices écologiques et sociaux) et RFCS 2022 REECOL (Ecological rehabilitation and long term monitoring of post mining areas) et repose sur trois sites expérimentaux en milieu urbain qui bénéficient de résultats d'études préalables. L'usage envisagé pour les sites des deux projets sont des espaces de nature non accessibles au public (prairie fleurie, noue et espace boisé) visant à développer la biodiversité et les habitats pour les écosystèmes, en privilégiant les espèces locales, conserver ou améliorer les fonctionnalités du sol. Ainsi, l'étude s'articule autour de plusieurs questions : Quelles sont les fonctions du sol impactées par la pollution ? Parmi ces fonctions, quelles sont celles qu'il faudrait restaurer ou améliorer en tenant compte de l'usage, des caractéristiques et de la pollution des sites ? Quels sont les indicateurs les plus pertinents qui renseignent sur ces fonctions ? Quelles solutions basées sur la renaturation faut-il mettre en œuvre pour réaliser ces objectifs ? Enfin, quels sont les impacts sur la biodiversité et sur le sol lorsqu'une (ou plusieurs) espèce(s) végétale(s) est (sont) considérée(s) comme envahissante(s) ? Quelles sont les méthodes de gestion pour éradiquer ou limiter la propagation de telles espèces ?

Matériel et méthodes

Une première étape a consisté à caractériser les compartiments environnementaux des sites (site du projet REECOL et site 2 du projet REVE). Pour cela, des inventaires floristiques ont été réalisés pour analyser la végétation en place, ainsi qu'un échantillonnage des sols visant à examiner les pollutions présentes et à déterminer les autres propriétés des sols. Dans le cadre du projet REVE, les deux parcelles d'expérimentation se situent sur le territoire de la communauté d'agglomération Creil Sud Oise. Le site 1 est une noue végétalisée avec la poacée *Calamagrostis epigeios* situé à Creil. Le site 2 est un espace paysager en bordure d'une voie douce végétalisée avec *Arabidopsis halleri*, *Salix viminalis* et un mélange d'espèces naturelles majoritairement représentées par l'ortie dioïque (*Urtica dioica*) et le gaillet gratteron (*Galium aparine*). Les deux sites présentent les mêmes caractéristiques de pollution (C_{totale} en $\mu\text{g/g}$ de sol sec : Cd : $1,66 \pm 0,02$; Cu : 113 ± 37 ; Pb : 263 ± 83 ; Zn : 616 ± 248). De plus, ils bénéficient de résultats issus de nombreuses données qui concernent les transferts de polluants métalliques sol-plante (Grignet *et al.*, 2021). Dans cette contribution, nous nous focaliserons sur le site 2. Deux modalités ont été établies sur ce site en fonction de la présence ou non du saule des vanniers (*Salix viminalis*). En effet, le saule des vanniers ayant été planté fait partie intégrante d'un milieu fermé nommé Modalité « Saulaie ». Celui-ci n'occupe pas la totalité du site. En dehors de la saulaie, on retrouve un milieu ouvert nommé Modalité « Fourré ». Les prélèvements de sols et de plantes effectués permettront de comparer la composition de ces deux milieux afin de mettre en évidence un (ou plusieurs) paramètre(s) qui les différencie(nt).

Inventaire floristique

Un inventaire floristique est effectué au printemps dans le but de recenser le nombre d'espèces végétales présentes sur la parcelle. Il permet d'obtenir des informations sur la diversité végétale présente (abondance et richesse des espèces). De plus, un premier profil du sol peut être établi en se basant sur les exigences des espèces végétales relevées. Ainsi, les premiers inventaires floristiques ont été réalisés le 22 avril et le 22 mai 2024 sur le site 2 (REVE). Les espèces végétales ont été déterminées sur place à l'aide d'une loupe et d'une flore tandis que quelques échantillons ont été prélevés pour une meilleure détermination au laboratoire.

¹Telle que définie dans le Chapitre 1, Article 3 de la Directive du Parlement Européen et du Conseil relative à la surveillance et à la résilience des sols (directive sur la surveillance des sols) du 5 juillet 2023.

Préparation des échantillons de sols et de plantes pour les analyses en cours

Des échantillons de sols ont été prélevés à l'aide d'une tarière manuelle lors de campagnes d'échantillonnage réalisées le 28 mai et le 7 juin 2024 sur le site 2 du projet REVE afin d'étudier la pollution inorganique (Cd, Cu, Pb, Zn notamment) dans les deux modalités établies. La pollution organique (HAP, HCT et PFAS) a également été analysée pour détecter d'éventuelles dégradations. Les concentrations totales et extractibles en métaux ont été mesurées sur des échantillons séchés, broyés et tamisés à 2mm, suivis d'une minéralisation à l'acide fluorhydrique pour extraire les métaux présents. Les minéralisats obtenus ont été analysés à l'ICP-MS. D'autres analyses, en cours ou prévues, visent à évaluer les propriétés agro-pédo-physico-chimiques, la qualité microbiologique (respiration basale, extraction ADN) et écologique des sols. Des échantillons de parties aériennes d'ortie dioïque et de gaillet gratteron, espèces dominantes des deux modalités, ainsi que des feuilles de saule des vanniers dans la modalité « Saulaie » ont également été prélevés lors d'une campagne réalisée le 26 juin 2024. L'objectif est d'évaluer les transferts sol-plante et de calculer les facteurs de bioconcentration. Les concentrations en métaux ont été mesurées sur des échantillons séchés et broyés avant de subir une minéralisation à l'acide nitrique. Les minéralisats obtenus ont été analysés à l'ICP-OES. Ces résultats permettront de déterminer leur comportement accumulateur ou non vis-à-vis d'une pollution aux métaux. En parallèle, les concentrations en éléments majeurs et traces dans les plantes ont été mesurés pour mettre en évidence d'éventuelles carences (compétition avec les métaux). Enfin, des indicateurs de fonctionnalité des sols (dégradation de la matière organique, activités enzymatiques) et d'écotoxicité des sols (viabilité, croissance et reproduction des nématodes) seront réalisés pour évaluer la santé et la qualité du sol à l'instant t0. Les derniers échantillons de sols, placés sous serre (trois serres par modalité), servent pour des tests de germination afin d'exprimer la banque de graines du sol et identifier de nouvelles espèces végétales non-inventoriées.

Résultats et discussion

Inventaire floristique

Sur le site 2 du projet REVE, l'inventaire floristique a permis de recenser 42 espèces de 25 familles différentes (ortie dioïque et gaillet gratteron compris) dont 38% sont exclusivement présentes dans la modalité « Saulaie » et 36% dans la modalité « Fourré ». Aucun symptôme visible de toxicité n'a été observé sur les espèces relevées. Toutes les espèces sont indigènes. La bibliographie sur chacune des espèces végétales identifiées a permis d'établir un premier profil de sol qui est le suivant : présence d'un sol humide, argilo-limoneux, à tendance calcaire, avec un pH compris entre 6,5 et 8,0, riche en nutriments (N, P, K) et en matières organiques.

Caractérisation agro-pédo-physico-chimique des milieux

Les analyses agro-pédo-physico-chimiques effectuées (**Tableau 1**) vont permettre de confirmer le premier profil de sol. Chaque valeur est comparée aux valeurs de référence fournies par le laboratoire partenaire.

Analyses	Modalité « Fourré »	Modalité « Saulaie »	Valeurs de référence
pH-H ₂ O	7,93 ± 0,05 a	8,03 ± 0,08 a	6,5-8,0
Texture du sol	Limoneux	Limoneux-sableux	/
N total (%)	0,17 ± 0,01 a	0,13 ± 0,004 b	0,1-2,0
Rapport C/N	15,8 ± 2,4 a	17,7 ± 0,9 a	8,0-12,0
Matière organique totale (%)	4,7 ± 0,8 a	4,1 ± 0,3 a	1,0-5,0
CaCO ₃ total (%)	12,6 ± 2,6 a	10,2 ± 0,5 a	10,0-60,0
P échangeable Olsen (mg/kg) P ₂ O ₅	103 ± 5,5 a	80 ± 5,6 b	50-500
K échangeable (mg/kg) K ₂ O	232 ± 2,5 a	185 ± 4,1 b	100-500

Tableau 1 : Quelques paramètres agro-pédo-physico-chimiques mesurés dans les sols des deux modalités établies sur le site 2. Les différences significatives entre les modalités sont indiquées par les différentes lettres à un seuil de risque $\alpha = 0,05$.

Au regard des paramètres mesurés, le pH, la matière organique totale et le CaCO₃ total confirme le premier profil de sol. En effet, un sol est considéré comme calcaire lorsqu'il contient plus 10% de CaCO₃ (**TERREOM, 2022**) et est riche en matières organiques à partir de 4 à 5%. Par ailleurs, un rapport C/N supérieur à 12 est

observable dans les sols riches en matières organiques (**Lagrange et al., 2022**). Il traduit une capacité de minéralisation du N organique plus réduite (proportion élevée de C organique par rapport au N total). Cela signifie que l'azote est en quantité suffisante pour les plantes, tout comme le phosphore et le potassium, avec des concentrations plus élevées dans la modalité « Fourré ». Le pH alcalin mesuré tend à réduire la mobilité des métaux dans la solution du sol (**Kabata-Pendias, 2010**) mais peut conduire à des carences en oligo-éléments essentiels (Cu, Fe, Mn, B). Enfin, bien que la texture diffère entre les deux modalités, elles restent équilibrées, fertiles, favorables au développement des plantes et offrent une bonne perméabilité à l'eau et à l'air.

Tests de germination

Dans chaque serre, le nombre d'espèces et d'individus par espèce a été recensé pour identifier d'éventuelles espèces qui n'ont pas été répertoriées lors des inventaires floristiques, notamment en raison de la compétition végétale, etc. (**Tableau 2**). Par la suite, ces données serviront à calculer des indicateurs écologiques tels que l'indice de Shannon qui permet d'évaluer la diversité végétale d'un site (**Shannon & Weaver, 1949**).

Paramètres	Modalité « Fourré »	Modalité « Saulaie »
Nombre moyen de germinations	119 ± 17 a	99 ± 7 a
Nombre moyen d'espèces différentes	16 ± 2 a	18 ± 2 a
Espèce la plus abondante	Ortie dioïque	Lampagne commune

Tableau 2 : Nombre moyen de germinations et d'espèces différentes dans les serres des deux modalités établies sur le site 2. Les différences significatives entre les modalités sont indiquées par les différentes lettres à un seuil de risque $\alpha = 0,05$.

Aucune différence significative n'a été observée entre les deux modalités quant au nombre de germinations et d'espèces différentes. Sur le site 2, les espèces les plus abondantes sont l'ortie dioïque et le gaillet gratteron. Dans la modalité « Fourré », les trois serres ont rapidement été dominées par l'ortie et est l'espèce la plus abondante (représentant 38 à 55%). Le gaillet, en revanche, n'a été retrouvé que dans une seule serre avec un unique individu. Pour la modalité « Saulaie », l'espèce la plus abondante est la lampagne commune (représentant 23 à 36%), espèce non-répertoriée lors de l'inventaire floristique. L'ortie dioïque est également présente dans les trois serres, tandis que le gaillet gratteron est observé dans deux d'entre elles. En outre, des collemboles et des vers de terre ont été détectés dans les deux modalités, indiquant que la contamination aux métaux ne limite pas l'établissement de la microfaune du sol. Enfin, ces tests de germination ont permis d'identifier 30 espèces de 22 familles différentes dont 30% sont spécifiques à la modalité « Saulaie » et 20% à la modalité « Fourré ». Par ailleurs, 56% des espèces recensées lors de ces tests n'avaient pas été observées lors des inventaires précédents.

Conclusions et perspectives

L'inventaire floristique sur le site 2, associé aux tests de germination, a démontré que la présence de métaux dans le sol n'est pas un facteur limitant pour le développement des espèces végétales. De plus, les deux modalités présentent des espèces propres à chacune. Ainsi, les résultats permettront de renforcer les acquis concernant les mesures de gestion de la pollution résiduelle basées sur l'utilisation du végétal en milieu urbain à l'aide de divers indicateurs agro-pédo-physico-chimiques, écotoxicologiques et écologiques qui reflètent les fonctions clés du sol requises pour son usage futur. D'autre part, ces travaux serviront à alimenter l'appui aux politiques publiques en matière de gestion des SPP, et plus particulièrement sur le volet usage de renaturation.

Références

Bert, V., Douay, F., Faure, O. & Cadière, F., ADEME, INERIS, ISA-Lille, Mines Saint-Etienne, 2017. Les phytotechnologies appliquées aux sites et sols pollués (nouveaux résultats de recherche et démonstration).

Décret 2022/1588 du 19 décembre 2022. Définition des types d'usages dans la gestion des sites et sols pollués. Journal officiel de la République française, 20 Décembre 2022.

European Commission, 5th July 2023. Proposal for a DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL on Soil Monitoring and Resilience (Soil Monitoring Law). COM/2023/416 final.

Grignet, A., 2021. Étude des performances de phytoextraction du Zn et du Cd de l'hyperaccumulateur *Arabidopsis halleri* en co-culture avec *Salix viminalis*. Sciences des sols. Université du Littoral Côte d'Opale.

Kabata-Pendias, A., 2010. Trace Elements in Soils and Plants, 0 edn. CRC Press.

Lagrange, H., Le Souder, C. & Masson, E. (ARVALIS), 2022. Analyse de terre – La matière organique du sol, un indicateur à suivre, pas forcément à corriger.

Shannon, C.E., Weaver, W., 1949. The mathematical theory of communication. University of Illinois Press, Urbana.

TERREOM, 2022. Bien comprendre son analyse de sol : Indicateurs, signification, valeur.

Remerciements

Julien Goutant est financé par l'INERIS (axe de recherche Comportement des polluants et RISques du site au Territoire). Le projet REVE est un projet financé par l'ADEME dans le cadre de l'APR GESIPOL 2023. Le projet REECOL est financé par le Research Fund of Coal and Steel (RFCS). Nous remercions la communauté d'Agglomération Creil-Sud-Oise (ACSO) pour l'accès aux sites du projet REVE et le groupe Économie Circulaire des Terres excavées (ECT) et Guillaume Lemoine pour l'accès au site du projet REECOL.

Nouvelles perspectives pour la sécurité alimentaire et la gestion des sites contaminés aux POC

Transfert de dieldrine dans des cucurbitacées et non-cucurbitacées et optimisation de la phytoextraction des plantes sur des sites pollués

Grégory COHEN^{1*}, Marie-Cécile AFFHOLDER^{1,2}, Michel MENCH²

¹ : Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux-INP, EPOC-PROMESS UMR 5805, 1 allée F. Daguin, 33607, Pessac, France – gregory.cohen@ipb.fr

² : Univ. Bordeaux, INRAE, BIOGECO, Allée Geoffroy St-Hilaire – bât. B2, CS 50023, 33615 PESSAC cedex, France – michel.mench@inrae.fr

* contact : gregory.cohen@ipb.fr

Résumé

La dieldrine est un pesticide organochloré (POC) utilisé entre 1950 et 1972 encore présent dans des sols agricoles. Elle peut être absorbée par des végétaux, en particulier les Cucurbitacées, selon les espèces et cultivars, pouvant conduire à la production de fruits et légumes ne respectant pas les Limites Maximales en Résidus (LMR) et à des restrictions de vente et d'usage. Il est crucial d'identifier des solutions pour diminuer la biodisponibilité en POC dans les sols et récolter des produits conformes. Les phytotechnologies seraient une solution (i) à court terme pour maintenir une production respectant les LMR et (ii) à long terme pour diminuer la fraction biodisponible de POC dans les sols. Les capacités d'accumulation en dieldrine et son allocation ont été caractérisées pour 17 espèces de non-Cucurbitacées et 10 variétés de courgettes. La variabilité interspécifique d'accumulation dans les fruits de Cucurbitacées a aussi été étudiée pour 14 variétés de 6 autres espèces. En dehors des Cucurbitacées, le vétiver est la seule espèce à accumuler des quantités significatives de dieldrine, surtout dans ses racines. Les Cucurbitacées absorbent de fortes quantités de dieldrine et les transfèrent vers les parties aériennes, montrant un pouvoir de phytoextraction élevé (entre 147 et 275 µg plant⁻¹) et une variabilité intraspécifique en dieldrine pour les fruits des courgettes. L'influence des teneurs en dieldrine, du temps d'exposition et de la biomasse du fruit sur les teneurs en dieldrine des fruits de courgette est variable et fonction de la variété. La production de fruits conformes et la phytoextraction progressive de la dieldrine des sols peuvent ainsi être assurées par sélection de variétés peu accumulatrices dans les fruits.

Introduction

La dieldrine est un pesticide organochloré (POC) qui a été largement utilisé comme insecticide pour la protection des cultures entre les années 50 et 1972, année de son interdiction en agriculture en France (INRS, 2007). En 2001, ce POC a intégré la liste des 12 premiers Polluants Organiques Persistants (POP) lors de la Convention de Stockholm, bannissant sa production et son utilisation (EFSA, 2007 ; Jennings et Li, 2015 ; Matsumoto *et al.*, 2009). Cependant, à cause de son caractère rémanent, cette molécule est encore présente de nos jours dans certains sols agricoles (Colin *et al.*, 2022 ; Gavrilescu, 2005) et peut être absorbée par des végétaux (Namiki *et al.*, 2018 ; Otani *et al.*, 2007 ; Singh et Singh, 2017). Les espèces de la famille des Cucurbitacées en particulier sont connues pour absorber la dieldrine, la transloquer vers les parties aériennes et l'y accumuler, selon les espèces et cultivars (Donnarumma *et al.*, 2009 ; Hashimoto, 2005). En conséquence, certains produits de consommation peuvent contenir de la dieldrine avec des concentrations pouvant parfois dépasser les Limites Maximales en Résidus (LMR) réglementaires (Affholder *et al.*, 2023). En lien avec la toxicité de cette molécule, ceci représente un potentiel danger pour les consommateurs ainsi qu'une mise en péril de la viabilité des exploitations concernées par cette problématique (Colin *et al.*, 2022). Afin d'apporter des solutions innovantes en terme de sureté alimentaire et de gestion et remédiation de ces sols contaminés, cette étude a évalué la variabilité intra et interspécifique d'accumulation de la dieldrine dans les fruits de 7 espèces de Cucurbitacées ainsi que l'accumulation et la distribution de la dieldrine chez 17 espèces de non-Cucurbitacées et 10 variétés de courgette (*Cucurbita pepo*) afin d'évaluer leur potentiel de phytoextraction.

Matériel et méthodes

La sélection des espèces de Cucurbitacées a été réalisée à partir d'une enquête, menée auprès d'exploitants agricoles d'une zone maraîchère concernée par cette problématique, mettant en avant les principales espèces de Cucurbitacées cultivées localement. Ainsi, 24 variétés de 7 espèces (11 variétés de *C. pepo* L., 4 variétés de *Cucurbita moschata* Duchesne, 2 variétés de *Cucurbita maxima* Duchesne, 4 variétés de *Cucumis sativus* L., 1 variété de *Momordica charantia* L., 1 variété de *Melothria scabra* Naudin et 1 variété de *Citrullus lanatus* (Thunb.) Matsum. & Nakai) ont été sélectionnées. Pour *C. pepo*, la sélection a été réalisée sur les différences phénotypiques offertes par 11 variétés (Adrielle, Anissa, Bélor, Floridor, Gold Rush, Kopana, Mirza, Noire maraîchère, Ola escaladora, Orélia, et Verte non coureuse d'Italie). Les 17 espèces de non-Cucurbitacées ont été sélectionnées à partir de leurs capacités potentielles à dissiper ou accumuler les POC, leur(s) intérêt(s) agronomique et/ou leurs capacités à produire des tensio-actifs pour solubiliser la dieldrine : *Chenopodium quinoa*, *Coriandrum sativum*, *Chrysanthemum coronarium*, *Tagetes patula*, *Helianthus annuus*, *Cannabis sativa*, *Ricinus communis*, *Medicago sativa*, *Lupinus albus*, *Ocimum basilicum*, *Linum usitatissimum*, *Abelmoschus esculentus*, *Corchorus olitorius*, *Zea mays*, *Miscanthus x giganteus*, *Chrysopogon zizanioides*, *Nicotiana tabacum*, et *Tropaeolum majus*. L'ensemble de ces végétaux ont été cultivées après semis dans du terreau non contaminé et une pré-croissance d'un mois en serre avant transplantation *in situ*, conformément aux pratiques agricoles locales. La transplantation a été réalisée sur une parcelle maraîchère dans de large pots de 25 L contenant le sol sableux de cette parcelle et présentant une contamination historique en dieldrine (en moyenne $123 \pm 32 \mu\text{g kg}^{-1}$ de matière sèche (MS), 0-30 cm, pH 6,8), préalablement tamisé (1 cm) et homogénéisé. Pour chaque variété testée, 4 réplicats ont été réalisés dans des pots individuels, pour un total de 164 plants, enterrés au 2/3 de leur hauteur sur la parcelle afin de limiter leur échauffement. Les éventuelles racines sortantes des trous de drainage étaient coupées régulièrement. La récolte des plants s'est faite 3 à 3,5 mois après leur mise en place et les fruits de Cucurbitacées ont été prélevés à taille marchande (15 - 20 cm de longueur pour *C. pepo*) sur la période de culture. Les biomasses et les concentrations en dieldrine ont été analysées pour tous les organes des non-Cucurbitacées et 10 variétés de courgette. Pour les autres Cucurbitacées et la variété de *C. pepo* Adrielle, seuls les fruits ont été analysés. La quantification en dieldrine a été réalisée sur les sols, les fruits et les autres organes des plantes après extraction au n-heptane et analyses par GC-MS suivant les protocoles de Colin *et al.* (2022), Affholder *et al.* (2023) et Colin *et al.* (2024), respectivement.

Résultats et discussion

L'ensemble des biomasses récoltées indiquent une biomasse racinaire plus faible pour *C. pepo* par rapport à celle des non-Cucurbitacées. A l'inverse, la biomasse aérienne de *C. pepo* est plus grande que celle des non-Cucurbitacées. En moyenne, 69 % de la biomasse aérienne de *C. pepo* est liée aux fruits alors que 68 % de la biomasse aérienne des espèces non-Cucurbitacées testées est portée par les organes végétatifs. Au total, 334 fruits de Cucurbitacées ont été récoltés et analysés pour les 24 variétés testées, avec de grandes différences de productivité allant en moyenne de 1,5 (*C. pepo* Adrielle) à 9,75 (*C. pepo* Mirza) fruits par plant. Plus de 250 fruits de *C. pepo* mais moins de concombres (30) et très peu de pastèques (4) ont été récoltés en lien avec le nombre de variétés testées pour chaque espèce et des conditions climatiques peu appropriées lors de la saison de culture. Les non-Cucurbitacées allouent plus de 70 % la dieldrine dans leurs racines, sauf le maïs, le ricin et le tabac qui présentent environ 50 % de la dieldrine dans les parties aériennes. En revanche, la distribution en dieldrine pour *C. pepo* montre un stockage de la dieldrine surtout dans les organes aériens ($95 \pm 1 \%$), avec en moyenne $38,9 \pm 5,2 \%$ de la dieldrine contenue dans les fruits, $33,7 \pm 4,9 \%$ dans les tiges et $24,0 \pm 2,5 \%$ dans les feuilles (Figure 1). Les résultats montrent que *C. pepo* et le vétiver sont capables d'extraire dans le plant entier entre $4,1 \pm 0,9$ et $8,3 \pm 2,7 \%$ de la dieldrine extractible au n-heptane du sol (en pot), soit entre $147,0 \pm 33,6$ et $275,0 \pm 86,4$ μg de dieldrine par plant, avec des différences entre les variétés de *C. pepo* principalement liées à leur productivité en fruits et les teneurs en dieldrine associées. En revanche, les autres espèces de non-Cucurbitacées extraient en moyenne entre 2 et 200 fois moins de dieldrine que *C. pepo*, soit entre $0,04 \pm 0,01$ et $2,1 \pm 0,4 \%$, correspondant à des masses comprises entre 1 et 73 μg de dieldrine par plant pour le gombo et le chrysanthème, respectivement, cette masse étant stockée dans leurs racines.

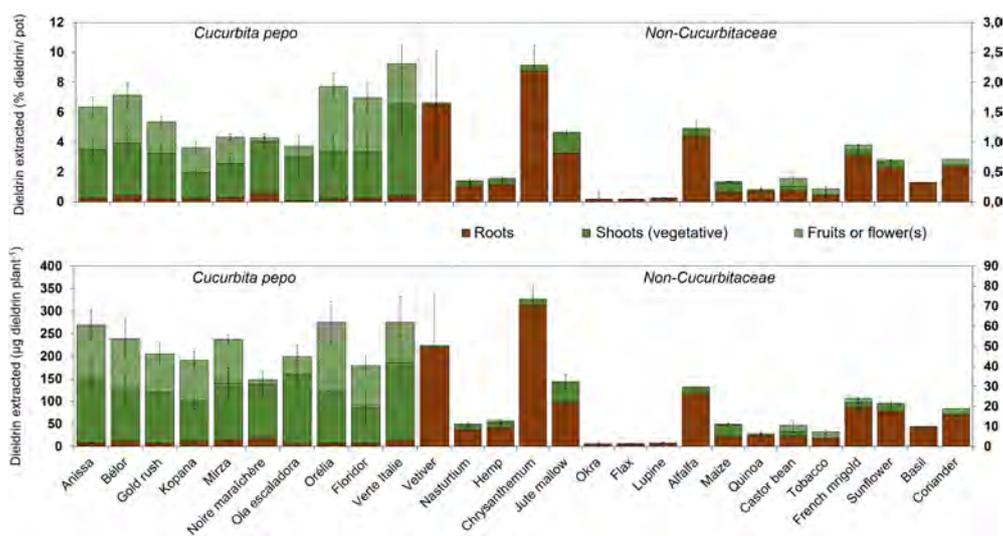


Figure 1 : Pourcentage de dieldrine extraite du sol par pot (en haut) et quantité de dieldrine extraite du sol par plant (en bas) pour les différentes espèces végétales et variétés de courgette. L'échelle de gauche est à utiliser pour toutes les variétés de *C. pepo* et le vétiver tandis que celle à droite est associée à toutes les autres espèces végétales.

Par ailleurs, il existe une variabilité inter et intraspécifique d'accumulation de la dieldrine dans les fruits pour les espèces et variétés de Cucurbitacées testées. En effet, les concentrations en dieldrine dans les fruits des Cucurbitacées (Figure 2) varient significativement, avec des teneurs allant de $4,2 \pm 7,0 \mu\text{g kg}^{-1}$ MF pour les pastèques à $85,0 \pm 19,4 \mu\text{g kg}^{-1}$ MF pour les concombres. Ces concentrations en dieldrine suivent l'ordre décroissant suivant : *C. sativus* > *C. maxima* = *M. scabra* > *C. pepo* = *C. moschata* > *M. charantia* = *C. lanatus*. Pour *C. pepo*, ces résultats diffèrent d'autres études montrant une contamination plus importante pour les fruits de courgette que pour les concombres (Donnarumma *et al.*, 2009 ; Khandekar *et al.*, 1982 ; Saito *et al.*, 2012). Ceci peut être expliqué par des variétés, des pratiques culturales et/ou des prospections racinaires dans des sols aux profils de contamination hétérogènes et différents.

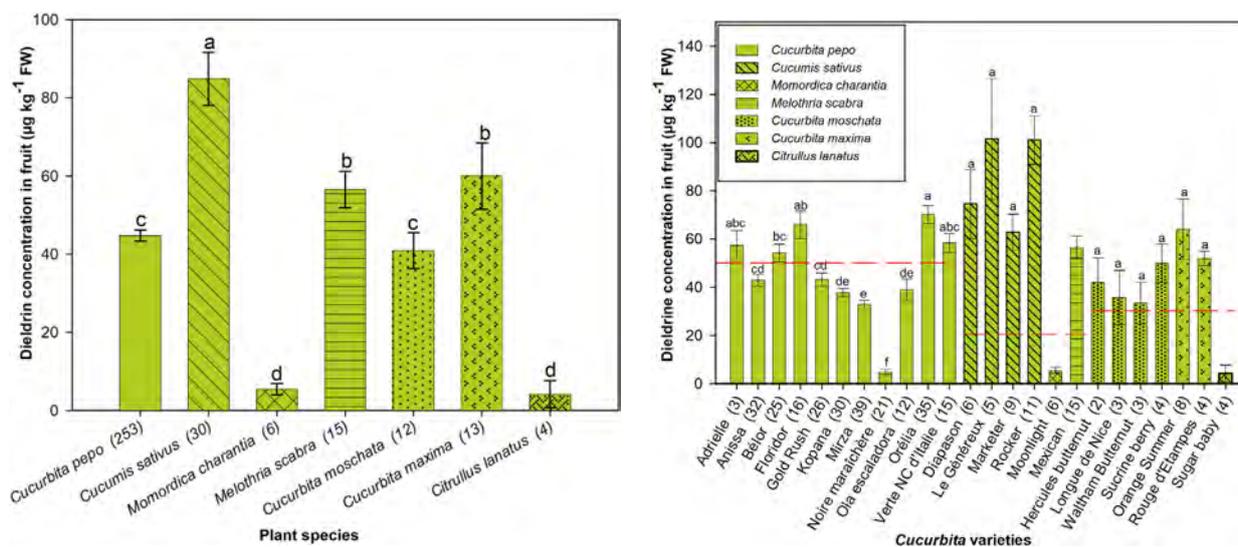


Figure 2 : Concentration moyenne (et erreur standard) en dieldrine dans les fruits des espèces (à gauche) et variétés (à droite) de Cucurbitacées. Pour chaque espèce/variété, le nombre de fruits analysés est indiqué entre parenthèse et les différentes lettres indiquent une différence significative (Kruskal-Wallis, $p < 0,05$). Les lignes en pointillés rouges de la figure de droite indiquent les LMR pour les différentes espèces : 50, 20 et 30 $\mu\text{g kg}^{-1}$ MF pour *C. pepo* et les Cucurbitacées avec et sans peau comestible, respectivement.

Les concentrations en dieldrine des fruits pour chaque variété de Cucurbitacée sont présentées sur la Figure 2. Elles varient significativement pour les 11 variétés de *C. pepo*, avec des teneurs comprises entre $4,9 \pm 1,1$ et $70,3 \pm 3,6 \mu\text{g kg}^{-1}$ MF pour les variétés Noire Maraichère et Orélia, respectivement. Ce n'est pas le cas pour les 4 variétés de concombres (*C. sativus*), les 2 variétés de potirons (*C. maxima*) et les 4 variétés de courges (*C. moschata*). Compte tenu du faible nombre de variétés testées pour ces dernières espèces, il ne peut être exclu que des différences d'accumulation dans les fruits existent aussi pour d'autres cultivars. Par ailleurs, la concentration en dieldrine dans le sol, le temps d'exposition du plant et la biomasse du fruit ont une influence faible sur la contamination des fruits de *C. pepo*, avec des tendances variables selon les variétés.

Les analyses des sols après culture montrent que, dans presque l'intégralité des cas, la concentration en dieldrine dans le sol après une culture ne diffère pas de façon significative de la concentration initialement mesurée (Figure 3). Seul le sol collecté après culture de la courgette Mirza semble montrer une diminution de la concentration en dieldrine extractible d'environ 30 %. Ceci est en parti lié aux incertitudes induites par l'hétérogénéité des concentrations en dieldrine dans les sols de culture qui ne permettent pas d'observer de diminution après une seule rotation, ni d'autres mécanismes de dissipation qui semblent ici négligeables. Plusieurs rotations de culture seraient ainsi nécessaires pour diminuer de façon significative la concentration en dieldrine des sols.

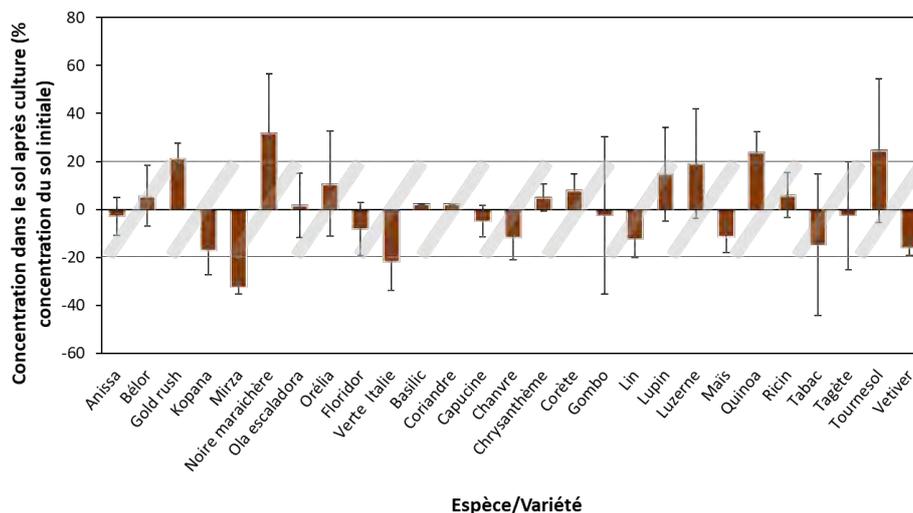


Figure 3 : Evolution de la concentration de dieldrine (en pourcentage) dans le sol rhizosphérique après culture par rapport à la concentration initiale. La partie rayée correspond à l'incertitude moyenne sur la concentration en dieldrine mesurée dans les pots (évaluée sur la mesure de 3 échantillons par pot pour 10 % des pots)

Conclusions et perspectives

Parmi les non-Cucurbitacées, seul le vétiver est capable d'accumuler une masse importante de dieldrine, surtout dans ses racines. Des variations interspécifiques de concentration en dieldrine dans les fruits de Cucurbitacées, ainsi qu'une variabilité intraspécifique d'accumulation en dieldrine dans les fruits de *C. pepo* sont aussi mises en avant dans cette étude, avec certaines variétés de courgette présentant des teneurs en dieldrine dans les fruits très inférieures à la LMR. La concentration en dieldrine dans le sol, le temps d'exposition du plant et la biomasse du fruit ont une influence faible sur la contamination des fruits de *C. pepo*, avec des tendances variables selon les variétés. En effet, pour *C. pepo*, toutes les variétés montrent une capacité à extraire la dieldrine du sol et la transloquer vers les parties aériennes en quantités importantes, présentant ainsi le plus grand potentiel de phytoextraction parmi les espèces testées, avec des quantités de dieldrine extraites comprises entre 147 et 275 µg par plant cultivé en pot de 25 L, soit 4 à 8 % de la dieldrine extractible au n-heptane contenue dans le sol. L'aspect novateur de ces recherches est la possibilité de cultiver des variétés de courgette respectant la LMR de concentration en dieldrine dans les fruits, tout en exportant progressivement la dieldrine accumulée dans les tiges et les feuilles afin de diminuer progressivement la fraction biodisponible dans les sols. Ces parties végétales contenant de la dieldrine doivent être récoltées au cours et fin de culture et ne pas être retournées à la parcelle pour éviter d'alimenter le pool de matières organiques fraîches pouvant se minéraliser ou s'humifier. Les solutions pour éliminer la dieldrine de cette biomasse après séchage sont en perspectives. Cette approche scientifique du transfert sol-plante sur les parties accumulatrices des courgettes est transférable à l'échelle du territoire dans un contexte de sécurité alimentaire.

Références

- Affholder M.-C., Cohen G., Gombert-Courvoisier S., Mench M., 2023. Inter and intraspecific variability of dieldrin accumulation in Cucurbita fruits: New perspectives for food safety and phytomanagement of contaminated soils. *Science of the Total Environment*, 859, 160152.
- Colin F., Cohen G., Delerue F., Chéry P., Atteia O., 2022. Status of Dieldrin in vegetable growing soils across a peri-urban agricultural area according to an adapted sampling strategy. *Environmental Pollution*, 295, 118666.
- Colin F., Cohen G., Affholder M.-C., Delerue F., Atteia, O., 2024. Response of vegetative and reproductive organs of *Cucurbita pepo* L. Subsp pepo 'Allegría' exposed to aged dieldrin contamination in regards to soil concentration and plant development. *Plant and Soil*, 499, 655-669.
- Donnarumma L., Pompei V., Faraci A., Conte E., 2009. Dieldrin uptake by vegetable crops grown in contaminated soils. *Journal of Environmental Science and Health*, 44 (5), 449-454.
- European Food Safety Authority (EFSA), 2007. Opinion of the Scientific Panel on plant protection products and their residues on a request from the Commission on the risks associated with an increase of the MRL for dieldrin on courgettes. *EFSA Journal*, 5(10), 554.
- Gavrilescu M., 2005. Fate of pesticides in the environment and its bioremediation. *Engineering in life sciences*, 5(6), 497-526.
- Hashimoto Y., 2005. Dieldrin residue in the soil and cucumber from agricultural field in Tokyo. *Journal of Pesticide Science*, 30 (4), 397-402.
- INRS, 2007. Fiche Toxicologique Dieldrine.
- Jennings A. A., Li Z., 2015. Residential surface soil guidance values applied worldwide to the original 2001 Stockholm Convention POP pesticides. *Journal of Environmental Management*, 160, 16-29.
- Khandekar S. S., Noronha A. B. C., Banerji S. A., 1982. Organochlorine pesticide residues in vegetables from Bombay markets: a three-year assessment. *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, 4(2), 127-134.
- Matsumoto E., Kawanaka Y., Yun S.-J., Oyaizu H., 2009. Bioremediation of the organochlorine pesticides, dieldrin and endrin, and their occurrence in the environment. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 84, 205-216.
- Namiki S., Otani T., Motoki Y., Seike N., Iwafune T., 2018. Differential uptake and translocation of organic chemicals by several plant species from soil. *Journal of Pesticide Science*, 43(2), 96-107.
- Otani T., Seike N., Sakata Y., 2007. Differential uptake of dieldrin and endrin from soil by several plant families and Cucurbita genera. *Soil Science and Plant Nutrition*, 53(1), 86-94.
- Saito T., Otani T., Seike N., Okazaki M., 2012. A comparison of dieldrin residues in various vegetable crops cultivated in a contaminated field. *Soil science and plant nutrition*, 58(3), 373-383.
- Singh T., Singh D. K., 2017. Phytoremediation of organochlorine pesticides: Concept, method, and recent developments. *International Journal of Phytoremediation*, 19(9), 834-843.

Remerciements

Le projet PhytoPOC (Phytomanagement et remédiation de sols agricoles contaminés par les pesticides organochlorés) a été financé par l'ADEME, Bordeaux-Métropole et le Conseil Départemental de Gironde. Les auteurs souhaitent remercier les agriculteurs qui ont accepté de participer à cette étude et fourni le site expérimental ainsi que des conseils pour les cultures. M. Mench est membre du réseau INRAE Ecotox (<https://eng-ecotox.hub.inrae.fr/>)

Agromine des métaux sur une friche polycontaminées

Retour d'expérience du projet SOLAMET

Catherine SIRGUEY¹, Emile BENIZRI¹, Guillaume ECHEVARRIA^{1,2}, Claire HAZOTTE², Julien JACQUET^{1,2}, Baptiste LAUBIE^{2,3}, Gaylord MACHINET⁴, Gabrielle MICHAUDEL², Jean-Louis MOREL^{1,2}, Ramez SAAD², Mathieu SCHWEITZER⁵, Marie-Odile SIMONNOT³

¹ : Université de Lorraine, INRAE, LSE, 54000, Nancy, France

² : Econick, 1 Rue Grandville, 54000, Nancy, France

³ : Université de Lorraine, CNRS, LRGP, 54000, Nancy, France

⁴ : Microhumus, 3 allée de Chantilly, 54500, Vandoeuvre-les-Nancy, France

⁵ : Daum, 22 rue de la Trémoille, 75008, Paris, France

Résumé

L'agromine des métaux issus de sites polycontaminés est une voie prometteuse pour valoriser économiquement les friches industrielles délaissées tout en dépolluant les sols. Le projet SOLAMET a pour objectif de mettre en œuvre un démonstrateur d'agromine sur une friche industrielle contaminée en plomb (Pb), cadmium (Cd) et zinc (Zn) par des activités verrières. Différents parcelles ont été mis en place en privilégiant des associations culturales de plantes hyperaccumulatrices (*Sedum plumbizincicola*, *Noccaea caerulescens*) et non accumulatrices (*Anthyllis vulneraria*). La faible fertilité physique et chimique du site a nécessité une refunctionalisation de l'horizon de surface. L'optimisation agronomique de la phytoextraction a permis d'obtenir des rendements en biomasse corrects mais avec des rendements d'extraction du Zn et du Cd qui sont restés faibles avec toutefois une baisse significative de la teneur totale en Cd de l'horizon de surface. Le mode de gestion a permis de maintenir un niveau élevé de biodiversité sur le site. *S. plumbizincicola* n'a pas accumulé de Cd (< 4 mg/kg) tandis que *N. caerulescens* a été capable de l'hyperaccumuler (> 100 mg/kg), offrant des perspectives intéressantes pour la phyto-séparation du Zn et du Cd à partir de matrices co-contaminées, contribuant ainsi au développement de l'agromine du Zn. Toutefois le développement à long terme de l'agromine en milieu polycontaminé et à fortes contraintes apparaît limité.

Introduction

Les SUTMAs (sols de zones urbaines, industrielles, de trafic, minières et militaires) diffèrent considérablement des sols naturels en ce qui concerne leurs caractéristiques physiques, chimiques et biologiques, leurs fonctions et leurs services. Ils sont généralement caractérisés par des propriétés physico-chimiques limitées comme une forte teneur en éléments grossiers, une faible capacité de rétention en eau ou une moindre fertilité associée à de plus ou moins fortes teneurs en polluants métalliques et/ou organiques ¹⁻³. Toutefois, des points de vue récents soulignent également leur capacité à fournir des fonctions et des services importants comme le support de la végétation, la purification de l'eau, le rôle de réserve de biodiversité ou encore le stockage de carbone ⁴.

La phytoremédiation rassemble diverses techniques de dépollution s'appuyant sur des solutions basées sur la nature pour limiter la migration des éléments en trace (ET) métalliques et métalloïdes au sein d'un écosystème, parmi lesquelles, la phytoextraction. Dans une filière intégrée, l'agromine consiste en la mise en œuvre de

cultures de phytoextraction d'éléments d'intérêt industriel contenus dans une gamme large de ressources secondaires (sols, effluents, sédiments, sous-produits industriels) et leur récupération par les voies de la métallurgie ⁵. Cette récupération est assurée par des procédés écoresponsables qui permettent la fabrication de composés de haute pureté ⁶. Les plantes utilisées doivent répondre à deux principaux critères : produire une biomasse suffisante et accumuler des concentrations élevées en ET ⁷. Afin d'améliorer les rendements, diverses approches sont actuellement à l'étude parmi lesquelles la co-culture de par son rôle dans la protection contre les ravageurs, l'augmentation de la biomasse, et la réduction significative de la contamination métallique du sol ^{8,9}. En outre la co-culture s'inscrit dans les pratiques agroécologiques, et a déjà montré des effets positifs sur le maintien de la biodiversité globale ¹⁰ tout en permettant une amélioration des rendements des cultures ^{11,12}.

Le projet SOLAMET cible des éléments de plus faible intérêt économique mais préoccupants en raison de leur impact environnemental, comme le Zn, le Pb et le Cd. Les objectifs du projet se déclinent en quatre items distincts : (1) élaborer un démonstrateur d'agromine de métaux à partir de sols polycontaminés ; (2) concilier l'économie circulaire avec la préservation de la biodiversité des friches industrielles ; (3) apporter de nouvelles connaissances scientifiques sur les friches industrielles et le comportement de plantes

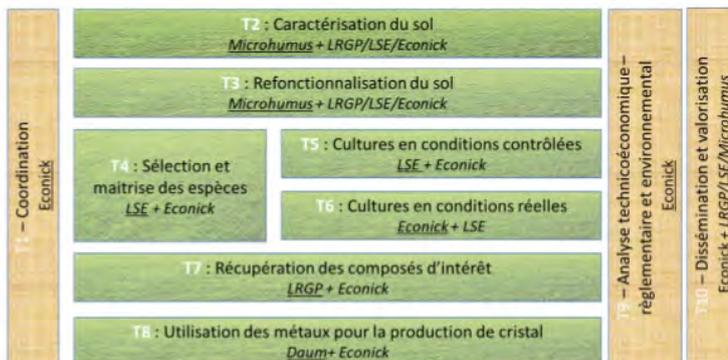


Figure 1 : Logigramme du projet SOLAMET

hyperaccumulatrices de Pb, de Zn et de Cd associées en co-culture ; (4) développer des outils pour la phytoremédiation des sols co-contaminés en ET en respectant une démarche agro-écologique. Pour répondre à ces objectifs, le projet a été mené suivant le logigramme présenté en Figure 1.

Matériels et méthodes

Le site étudié a été utilisé comme décharge pour les déchets de l'industrie du verre (fragments de verre, matériaux réfractaires et résidus de combustion du coke) sur une épaisseur de 10 m. Jusqu'à sa fermeture en 1990, il a reçu du Pb_3O_4 , des déchets acides, des boues de neutralisation riches en Pb et des cristaux. Au cours des trente dernières années, le site a vu se développer un écosystème bien végétalisé. Aujourd'hui, cette petite colline artificielle est recouverte d'une couverture herbacée de 1200 m² à son sommet (environ 60 m de long et 20 m de large), entourée de pentes boisées.

Diagnostic agro-environnemental du site

Le site a été découpé suivant une grille de 35 quadras de 25 m² au sein desquelles un composite de l'horizon de surface du sol (0-10 cm) a été prélevé pour les analyses agronomiques (pH eau, conductivité électrique, capacité d'échange cationique et cations échangeables et phosphore assimilable) ainsi que des teneurs pseudo-totales (extractibles à l'eau régale) et potentiellement disponibles (extractibles au DTPA) suivant des méthodes normalisées. Des analyses par diffraction X et par spectrométrie infra-rouge en réflexion diffuse ont été réalisées sur les fractions fines pour identifier les phases porteuses de métaux. Concernant le diagnostic écologique, plusieurs inventaires ont été réalisés en juillet 2019 sur la strate herbacée, située au sommet de la colline. L'identification des taxons végétaux a été réalisée jusqu'au niveau de l'espèce. Un inventaire des communautés d'orthoptères et de lépidoptères diurnes a été réalisé pendant deux jours en juillet et août 2019. Afin d'évaluer l'impact des trois années successives d'agromine sur le site, un second diagnostic agro-environnemental a été réalisé en fin de projet dans des conditions similaires.

Conception des parcelles d'agromine

Un apport unique d'une couche de surface de 7 cm d'un amendement organique de production locale a été réalisé en octobre 2020 sur une surface de 350 m², soit environ 35 t/ha. Les essais de co-culture ont été mis en place huit mois après. Un système d'arrosage par aspersion a été installé sur la zone cultivée. Un premier démonstrateur d'agromine s'est étendu sur 225 m² (Figure 2). Une première association a été établie entre deux plantes hyperaccumulatrices de Cd et de Zn : *N. caerulescens* population Ganges 13 et *S. plumbizincicola* 14. Une légumineuse, *A. vulneraria*, a été intégrée à cette co-culture d'hyperaccumulateurs afin de recréer un microclimat plus frais et humide face aux sécheresses estivales dont peut souffrir *N. caerulescens* et de participer à l'enrichissement du sol en azote, au bénéfice des plantes hyperaccumulatrices installées en co-culture avec elle. Le sol a été recouvert par une toile de paillage biodégradable afin de limiter le développement d'adventices et d'assurer une meilleure gestion du parcellaire. Deux densités de *N. caerulescens* ont été testées avec respectivement un et deux rangs de 10 plants par mètre linéaire avec un espacement de 10 cm de largeur. La culture a été menée sur deux années successives. Un deuxième parcellaire de 45 m² (3 parcelles de 15 m²) a été conçu dans le but d'étudier l'effet de la densité de l'association de *N. caerulescens* (N) et *S. plumbizincicola* (S) sur le rendement de phytoextraction avec trois densités testées : (D1) 11 plants N/m² et 13 plants S/m², (D2) 21 plants N/m² et 11 plants S/m², et (D3) 32 plants N/m² et 8 plants S/m². Ce parcellaire a été répliqué sur un sol agricole (noté sol B) à pH neutre ($7,1 \pm 0,2$) et présentant une teneur plus faible en Zn pseudo-total (87 ± 17 mg/kg) et extractible au DTPA (15 ± 4 mg/kg). La deuxième année, une nouvelle association a été testée : *N. caerulescens* avec *Pelargonium capitatum* var. Attar of Roses pour son aptitude à accumuler le Pb 15,16.



Figure 2 : Illustration du parcellaire d'agromine en septembre 2021

Résultats et discussion

Potential du crassier pour la phytoextraction du Pb, du Zn et du Cd en contexte d'agromine

Le sol du crassier est particulièrement complexe avec des phases porteuses des métaux difficiles à identifier. L'optimisation du système de culture a nécessité beaucoup de main d'œuvre et une irrigation rendue difficile par manque d'accès à une source d'eau. Par ailleurs, les fortes teneurs en éléments grossiers (70-80 %) ont rendu le travail du sol impossible, ne permettant pas une implantation directe des cultures de plantes hyperaccumulatrices, ce qui a conduit à l'apport en surface d'une couche de compost de 7 cm. Enfin, le développement dense de la végétation spontanée a nécessité le décapage d'une couche de terre sur 10 cm. Ces caractéristiques peuvent être des facteurs limitants pour le développement de l'agromine. Par ailleurs, l'ensemble de ces pratiques ont également eu des impacts négatifs tels qu'une surfertilisation azotée pouvant conduire à l'émission de gaz à effet de serre, une perte de biodiversité, une augmentation des teneurs totales en Cu et en Zn et une plus forte complexation de Pb et Zn dans le sol. Les rendements en biomasse obtenus étaient tout à fait corrects (entre 1,1 et 1,6 t ha⁻¹) avec toutefois de faibles rendements d'extraction des métaux (5 à 50 g Cd ha⁻¹ et 2,1 kg Zn ha⁻¹ extraits au maximum). Les résultats des essais effectués avec *P. capitatum* cultivar Attar of Roses en conditions réelles sur le crassier ne révèlent aucune capacité de phytoextraction du Pb (4,2 mg kg⁻¹ dans les parties aériennes), et cela en dépit d'une biodisponibilité potentielle élevée. Ces résultats contrastent fortement avec les quelques données

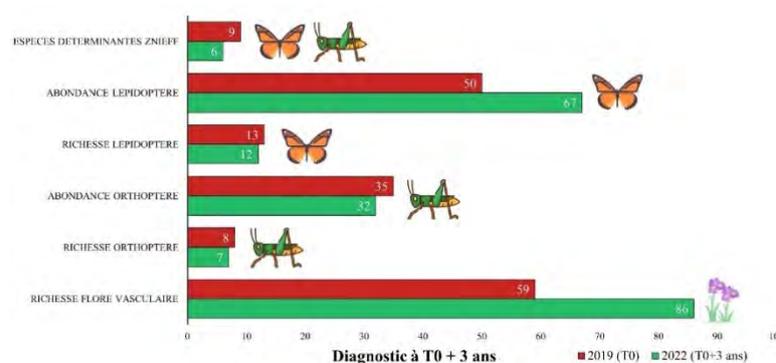


Figure 3 : Evolution de l'abondance et de la richesse spécifique de la flore vasculaire et de l'entomofaune de la strate herbacée après trois années de phytomanagement, à l'échelle du site.

de la littérature sur cette espèce qui indiquaient des teneurs pouvant dépasser 1000 mg kg⁻¹ sur des sites contaminés analogues. Les travaux dédiés à la récupération des métaux d'intérêt ont dû être réalisés sur des lots de biomasses en provenance d'autres sites faute de rendements en Zn suffisants sur le site d'étude. Il a toutefois pu être démontré que l'extraction du Zn à partir de plantes hyperaccumulatrices est techniquement réalisable avec un rendement supérieur à 60 % sur l'ensemble du procédé.

Diagnostiques environnementaux

Le diagnostic environnemental initial¹⁷ montre que l'horizon de surface présente une forte contamination par le Pb (1800-3100 mg kg⁻¹) et le Cd (1,4-28,7 mg kg⁻¹) avec une fraction potentiellement biodisponible élevée (800-1300 mg Pb kg⁻¹ et 0,4-3,4 mg Cd kg⁻¹). Toutefois, les concentrations en ET échangeables étaient toutes inférieures aux limites de quantification analytique. En outre, le site était caractérisé par une fertilité moyenne du sol. La biodiversité sur le site s'est avérée substantiellement plus élevée que celle attendue, avec des assemblages d'orthoptères similaires à ceux des prairies et une diversité diurne de lépidoptères comparable à celle des parcs urbains. Nous avons également constaté une influence positive de la richesse végétale sur la structure de la communauté diurne de lépidoptères. D'après ces résultats, la contamination en ET ne semble pas être un facteur limitant primaire pour l'établissement de ces communautés.

Après trois années de phytomanagement, l'impact global sur la biodiversité du crassier, telle que mesurée, demeure relativement faible (Figure 3). Les principaux effets négatifs concernent la réduction du nombre d'espèces déterminantes pour les Zones Naturelles d'Intérêt Écologique, Faunistique et Floristique (ZNIEFF), ainsi que la légère diminution des indices de biodiversité des lépidoptères diurnes et des orthoptères. Les pratiques adoptées ont engendré une amélioration significative de la richesse spécifique de la flore vasculaire et de l'abondance des lépidoptères diurnes. Entre 2019 et 2022, les autres bio-indicateurs restent stables. Les concentrations en Cd pseudo-totales et potentiellement disponibles mesurées en 2022 sur le grand parcellaire sont en moyenne cinq fois inférieures à celles de 2019. Le décapage du sol avant culture et l'apport d'une couche épaisse de compost explique en partie cette baisse qui reste majoritairement due à l'efficacité de la phytoextraction du Cd par *N. caerulescens*. En revanche, les apports massifs de compost ont augmenté les quantités de Cu et de Zn tant pseudo-totales que potentiellement biodisponibles.

Potentiel de la co-culture entre *N. caerulescens* et *S. plumbizincicola*

Des réponses contrastées des systèmes de co-culture ont été observées entre les deux sols (Figure 4). Dans le sol du crassier (A), la phytoextraction du Zn a été plus efficace à la densité D1 (+33 %), principalement grâce à une augmentation significative de la biomasse de *S. plumbizincicola*, alors que les concentrations de Zn dans les parties aériennes ne différaient que très légèrement entre les espèces

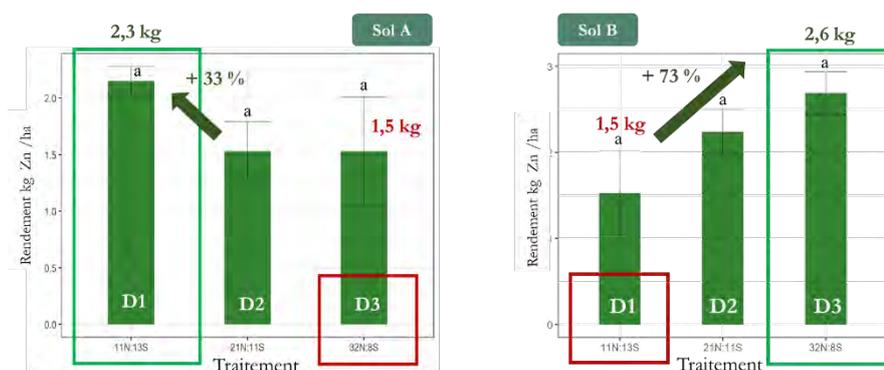


Figure 4 : Rendements de phytoextraction du Zn (kg/ha) à différentes densités de co-culture (D1, D2, D3) entre *N. caerulescens* (N) et *S. plumbizincicola* (S). Sol A : sol de crassier, sol B : sol agricole

et les densités testées. Avec des ressources en Zn plus limitantes dans le sol agricole (B), la phytoextraction du Zn était considérablement plus élevée à D3 qu'à D1 (+73 %), principalement en raison d'une augmentation significative de la biomasse de *N. caerulescens* avec la densité. Cet effet s'est également accompagné d'une diminution significative (-50 %) de l'accumulation de Zn par *S. plumbizincicola* par rapport à *N. caerulescens*, qui a maintenu le même niveau de performance entre les deux sols. Les systèmes de co-culture ont produit jusqu'à 1,6 t/ha et 2,4 t/ha sur les sols A et B, respectivement. De manière inattendue, *S. plumbizincicola* n'a pas accumulé de Cd (< 4 mg/kg) dans ces deux contextes édaphiques, contrairement à *N. caerulescens* qui a été capable de l'(hyper)accumuler *in situ* (> 100 mg/kg).

Conclusions et perspectives

Une approche multidimensionnelle est nécessaire pour concevoir et réaliser un projet d'agromine. Une analyse approfondie du site est impérative afin de définir ses limites et ses contraintes spécifiques et concilier son potentiel agro-environnemental (nature des sols et biodiversité des écosystèmes) avec les objectifs de phytoremédiation (et de la phytoextraction spécifiquement). Dans le cadre des SUITMAs, un compromis est nécessaire dans l'optimisation des fertilités physiques et chimiques des sols polycontaminés. La prise en compte de la fertilité physique du sol couplée à la surface du chantier permet de déterminer les techniques à employer que ce soit *via* la mécanisation ou le travail manuel. La biodiversité initialement présente sur le site est également un élément crucial à considérer. En sols pauvres, des systèmes de co-cultures intégrant des hyperaccumulateurs et des légumineuses sont à privilégier pour abattre les concentrations en ET, diminuer la toxicité du sol et favoriser la réimplantation de la végétation spontanée, de la faune et de la microflore du sol. Sur les sites présentant une biodiversité initiale élevée, il convient de minimiser l'impact des interventions pour atteindre au minimum une perte nulle de biodiversité, voire une amélioration. Enfin, il est nécessaire d'adapter les choix des espèces végétales (plantes pérennes, rustiques, indigènes...), le système de recouvrement du sol, et l'irrigation en fonction du climat, en anticipant les fortes chaleurs ou les températures négatives (mise en place d'un voile d'hivernage).

Malgré tous les moyens mis en œuvre pour l'optimisation agronomique de la phytoextraction sur le crassier, les rendements d'extraction du Zn et du Cd sont restés faibles. Le potentiel de phytoextraction du Pb, du Zn et du Cd apparaît comme limité sur des SUITMAs analogues au crassier industriel étudié dans le cadre du projet SOLAMET. D'autres voies de valorisation seraient à privilégier comme la libre évolution en atténuation naturelle, qui permet de limiter l'impact des pratiques anthropiques sur la biodiversité¹⁷, la phytostabilisation pour limiter l'envol de poussières riches en ET, l'implantation d'espèces ligneuses en agroforesterie, ou l'installation de panneaux photovoltaïques. Finalement le potentiel de phytoextraction ou d'agromine du Pb, du Zn et du Cd semble plus élevé sur d'autres anthroposols contaminés tels que des jardins ou des sols agricoles, ou même sur d'autres friches urbaines ou industrielles présentant moins de freins au niveau de leur fertilité physico-chimique et moins de contraintes pratiques (irrigation, taux de recolonisation par la végétation spontanée élevée, déplacements).

Références

1. Hostyn, G., Schwartz, C., Côme, J.-M. & Ouvrard, S. Assessment for combined phytoremediation and biomass production on a moderately contaminated soil. *Environ Sci Pollut Res* **29**, 59736–59750 (2022).
2. Joimel, S. *et al.* Urban and industrial land uses have a higher soil biological quality than expected from physicochemical quality. *Sci Total Environ* **584–585**, 614–621 (2017).
3. Vincent, Q., Auclerc, A., Beguiristain, T. & Leyval, C. Assessment of derelict soil quality: Abiotic, biotic and functional approaches. *Sci Total Environ* **613–614**, 990–1002 (2018).
4. Morel, J. L., Chenu, C. & Lorenz, K. Ecosystem services provided by soils of urban, industrial, traffic, mining, and military areas (SUITMAs). *J Soils Sediments* **15**, 1659–1666 (2015).
5. *Agromining: Farming for Metals. Extracting Unconventional Resources Using Plants. Second Edition.* (Springer Berlin Heidelberg, Cham, 2021).
6. Simonnot, M. O., Vaughan, J. & Laubie, B. Processing of bio-ore to products. in *Agromining: Farming for Metals* (eds. Van der Ent, A., Echevarria, G., Baker, A. & Morel, J. L.) 39–52 (Cham, 2018).
7. Kidd, P. *et al.* Agronomic Practices for Improving Gentle Remediation of Trace Element-Contaminated Soils. *Int J Phytorem* **17**, 1005–1037 (2015).
8. Whiting, S. N., Leake, J. R., McGrath, S. P. & Baker, A. J. M. Hyperaccumulation of Zn by *Thlaspi caerulescens* Can Ameliorate Zn Toxicity in the Rhizosphere of Cocropped *Thlaspi arvense*. *Environ Sci Technol* **35**, 3237–3241 (2001).
9. Fuksova, Z., Szakova, J. & Tlustos, P. Effects of co-cropping on bioaccumulation of trace elements in *Thlaspi caerulescens* and *Salix dasyclados*. *Plant Soil Environ* **55**, 461–467 (2009).
10. Dainese, M. *et al.* A global synthesis reveals biodiversity-mediated benefits for crop production. *Sci Adv* **5**:eaax0121, 1–13 (2019).
11. Saad, R. F. *et al.* Crop rotation associating a legume and the nickel hyperaccumulator *Alyssum murale* improves the structure and biofunctioning of an ultramafic soil. *Ecol Res* (2018) doi:10.1007/s11284-017-1526-4.

- 12.Saad, R. F., Echevarria, G., Rodríguez-Garrido, B., Kidd, P. & Benizri, E. A two-year field study of nickel-agromining using *Odontarrhena chalcidica* co-cropped with a legume on an ultramafic soil: temporal variation in plant biomass, nickel yields and taxonomic and bacterial functional diversity. *Plant Soil* **461**, 471–488 (2021).
- 13.Gonneau, C., Genevois, N., Frérot, H., Sirguy, C. & Sterckeman, T. Variation of trace metal accumulation, major nutrient uptake and growth parameters and their correlations in 22 populations of *Noccaea caerulescens*. *Plant Soil* **384**, 271–287 (2014).
- 14.Zhou, T. *et al.* Repeated phytoextraction of metal contaminated calcareous soil by hyperaccumulator *Sedum plumbizincicola*. *Int J Phytorem* **20**, 1243–1249 (2018).
- 15.Arshad, M. *et al.* A field study of lead phytoextraction by various scented *Pelargonium* cultivars. *Chemosphere* **71**, 2187–2192 (2008).
- 16.Arshad, M. *et al.* Phytoavailability of lead altered by two *Pelargonium* cultivars grown on contrasting lead-spiked soils. *J Soils Sediments* **16**, 581–591 (2016).
- 17.Jacquet, J., Benizri, E., Echevarria, G. & Sirguy, C. New insights on glass industry wasteland ecosystems. *Environ Pollut* **315**, 120431 (2022).

Remerciements

Ces travaux ont été soutenus par la convention ADEME N°1972C0020 et la convention ANRT Cifre N°2019/1926. Ils sont inclus dans le programme scientifique du Consortium de recherche GISFI dédié à la connaissance et au développement des technologies de requalification des territoires dégradés (<http://www.gisfi.univ-lorraine.fr>).

Agromine et systèmes photovoltaïques sur friche industrielle

Quel dispositif optimal pour le couplage plantes hyperaccumulatrices et systèmes photovoltaïques ?

Julien ANCOUSTURE^{1,2}, Pierre LEGLIZE¹, Ya Brigitte ASSOA^{2*}, Emile BENIZRI^{1*}

¹ : Université de Lorraine, INRAE, Laboratoire Sols et Environnement, 54000 Nancy, France

² : Univ. Grenoble Alpes, CEA, Liten, Campus Ines, 73375 Le Bourget du Lac

* contact : ya-brigitte.assoa@cea.fr, emile.benizri@univ-lorraine.fr

Résumé

Les sols de friches industrielles peuvent présenter une contamination en Eléments Traces Métalliques qui limite les services écosystémiques rendus par ces surfaces. Ces zones peuvent être réhabilitées par la mise en place de l'agromine. Cependant, ce processus est trop lent pour être rentable sur le court terme. L'installation de modules photovoltaïques (PV) pourrait améliorer la rentabilité durant la période de bioremédiation. Ainsi, le projet Voltagromine a pour objectif de déterminer le compromis optimal entre la production d'électricité et le développement de plantes hyperaccumulatrices. Pour cela, un premier dispositif expérimental a été mis en place sur un site pilote afin d'évaluer les interactions entre ces deux formes de production pendant environ quatre mois. Ce site pilote comprenait des modules PV monocristallins opaques et bifaciaux semi-transparents sous lesquels des bacs de culture d'une plante hyperaccumulatrice, *Noccaea caerulea* (*Nc*), étaient disposés en plus de bacs de référence exposés au soleil. Divers paramètres ont été mesurés, tels que la surface de recouvrement, la biomasse végétale sèche de *Nc* et les températures des modules PV. Concernant les couverts de *Nc*, les plantes à l'ombre d'un module PV étaient jusqu'à 5,5 fois plus développées que celles sans ombrage. De plus, les couverts de *Nc* semblaient augmenter le ratio de performance des modules PV de 18%. Des analyses agronomiques et microbiologiques sont en cours afin d'étudier l'impact du couplage sur la qualité des sols.

Introduction

Dans un contexte de dérèglement climatique mondial, l'Union Européenne s'est engagée à atteindre une neutralité carbone d'ici 2050 [1]. Pour cela, l'utilisation d'énergies fossiles doit être réduite au profit des énergies renouvelables. Pour réaliser cette transition énergétique, le développement du photovoltaïque (PV) est prometteur. En France, le PV représente une faible part du mix énergétique annuel estimée à environ 3 %, avec une capacité de production d'environ 15 GW [2, 3]. En conséquence, le ministère de la Transition Écologique et de la Cohésion des Territoires avait fixé un objectif de capacité de production totale de 100 GW pour 2050 [4]. Cependant, la production optimale d'énergie électrique par des systèmes PV nécessite la plupart du temps une grande surface. Plusieurs opportunités pour intégrer le PV existent (*e.g.*, les bâtiments, les véhicules), mais seules les installations au sol seraient en mesure de répondre pleinement à cet objectif. Néanmoins, la surface de sol disponible par pays est limitée. Ces dernières années, l'agrivoltaïsme, qui vise à définir un couplage et un compromis entre l'agriculture et la production d'énergie PV, s'est développé et représente une opportunité pour augmenter la capacité de production d'électricité PV [5]. Ce procédé permet d'optimiser l'espace situé sous les modules PV, souvent inutilisé. Cependant, la mise en place de systèmes PV peut potentiellement artificialiser les sols et influencer le rendement des activités agricoles [6, 7]. De plus, le

gouvernement français a fixé un objectif de « Zéro Artificialisation Nette » des espaces Naturels, Agricoles et Forestiers dans le cadre du Plan Biodiversité [8].

Ainsi, une autre opportunité pour développer le PV est de réaliser la production d'énergie sur des sols délaissés, tels que les friches industrielles. En France, la surface de ces sites est de plus de 150 000 ha [9]. Ces zones représentent un potentiel élevé de surfaces disponibles et valorisables. Cependant, les friches industrielles sont des surfaces marquées par d'anciennes activités anthropiques, souvent contaminées par des Eléments en Traces Métalliques (ETMs) et fournissant potentiellement peu de services écosystémiques (*e.g.*, contrôle de l'érosion, stockage du carbone) [10, 11, 12]. Ainsi, ces sites peuvent être réhabilités à l'aide de techniques physico-chimiques ou par l'excavation des sols contaminés [13]. Cependant, ces méthodes sont coûteuses et peu respectueuses de l'environnement, contrairement à la filière de l'agromine, qui couple la phytoextraction des ETMs par des plantes hyperaccumulatrices à un procédé métallurgique spécifique adapté aux bio-minerais récoltés [14, 15].

L'agromine répond aux défis de la gestion de la pollution des friches industrielles, mais ce processus est lent et peu rentable à court terme. Dans le cas de l'agromine d'une friche industrielle, une approche dite écovoltaïque, consistant à valoriser des surfaces actuellement inutilisées sous les modules PV de centrales solaires, pourrait être mise en œuvre [16]. Ainsi, le système PV végétalisé global couplant la production d'électricité PV et l'agromine, appelé Voltagromine, permettrait la génération de revenus grâce à la production d'électricité PV pendant la mise en œuvre du procédé d'agromine.

A long terme, Voltagromine permettrait également de générer des revenus grâce à la valorisation de métaux stratégiques biosourcés, tout en réhabilitant les friches industrielles grâce à l'amélioration du bouquet de services écosystémiques rendus par ces surfaces. L'approche globale de Voltagromine est originale et inexplorée. Cependant, le meilleur compromis entre la production d'électricité PV, le développement de plantes hyperaccumulatrices et la phytoremédiation des sols doit être déterminé. Dans ce cadre, un dispositif expérimental pilote a été mis en place depuis 2023, pour étudier le développement d'une plante hyperaccumulatrice, *Noccaea caerulea* (*Nc*), sous des modules PV. Sur ce site, l'impact *in situ* des modules PV sur le développement de *Nc* et l'impact du couvert végétal de *Nc* sur la production d'énergie PV est en cours d'évaluation. En parallèle, un modèle numérique thermique et électrique, est en cours de développement. Il permettra de prédire le rendement électrique des modules PV et l'influence du couvert végétal sur la production d'énergie PV. En effet, la présence du couvert végétal pourrait réduire la température du module PV, qui est un paramètre clef de sa performance électrique.

Ce travail présente les résultats majeurs obtenus sur le site pilote concernant l'effet de modules PV sur le développement de plantes hyperaccumulatrices et l'effet du couvert végétal de *Nc* sur la performance des modules PV.

Matériel et méthodes

Le dispositif expérimental pilote a été mis en place sur le site du CEA à Le Bourget du Lac (Savoie, France), pour une durée de 4 mois (du 13 juillet 2023 au 7 novembre 2023) afin d'évaluer l'effet des modules PV sur la croissance du couvert végétal de *Nc* et réciproquement l'effet du couvert végétal sur leurs performances électriques. Ce site pilote comprenait des modules PV opaques en silicium monocristallin (Solarworld et Panasonic), ainsi que des modules PV semi-transparents bifaciaux en silicium monocristallin (Jolywood), orientés vers le sud et inclinés à 30°. Sur ce site pilote, 21 bacs de culture de 1 m² contenant chacun de la terre végétale et 49 plants de *Nc* ont été placés. Sous chaque type des modules PV, 6 bacs de culture ont été installés, respectivement dénommés OP1 et OP2 pour les modules PV opaques Solarworld et Panasonic, et ST pour les modules PV semi-transparents Jolywood. Trois bacs de culture sur les 6 étaient constamment à l'ombre des modules PV (OP1.Sh, OP2.Sh et ST.Sh), tandis que les 3 autres étaient exposés à la fois au soleil et à l'ombre des modules PV au cours de la journée (OP1.Su, OP2.Su et ST.Su). En outre, 3 bacs de culture, sans aucune influence de l'ombre des modules PV, ont été positionnés sur le site et étaient nommés bacs C.

A partir de l'instrumentation installée sur le site, diverses mesures thermiques, aérauliques, électriques et météorologiques ont été réalisées. Les températures des modules PV ont été obtenues à l'aide de thermocouples de type T (JUMO) fixés sous une cellule PV au centre de la face arrière de chaque module PV. Ces mesures ont permis le calcul du ratio de performance (P_r) des modules PV sans couvert végétal sous-jacents ($P_r.C$) et avec des couverts végétaux sous-jacents ($P_r.OP$) selon l'équation de Kahlid *et al.* [17].

Au niveau du sol des bacs de culture, diverses mesures ont été réalisées incluant la mesure des éléments majeurs et mineurs totaux, la mesure du carbone (C) et de l'azote (N) total, ainsi que du C organique, la mesure des éléments majeurs et mineurs biodisponibles, la mesure du pH, la mesure de la biomasse microbienne (carbonée et azotée), la mesure d'activités enzymatiques microbiennes (arylsulfatase, β -glucosidase, uréase et phosphatase alcaline), ainsi qu'une caractérisation de la diversité bactérienne des sols.

Au niveau des couverts végétaux de *Nc*, diverses mesures ont été réalisées incluant la biomasse sèche, la surface de recouvrement des bacs, les éléments majeurs et mineurs totaux, la mesure du C et de l'N, des pigments photosynthétiques (chlorophylles, anthocyanes et flavonoïdes). Concernant la biomasse sèche de *Nc*, elle a été mesurée après récolte (72 h à 40°C) et les surfaces de recouvrement de *Nc* ont été mesurées à l'aide de photographies prises dans le spectre des longueurs d'onde visibles et de la macro PHENOPSIS (LEPSE-INRAE, France) du logiciel ImageJ.

A partir de la mesure des éléments mineurs totaux de *Nc* et du sol, les facteurs de bioconcentration (BCF) de *Nc* ont été déterminés, pour le cadmium (Cd), le nickel (Ni) et le Zinc (Zn) (*i.e.*, les métaux potentiellement hyperaccumulés par *Nc*), avec le rapport entre la concentration en ETMs dans les parties aériennes de *Nc* à la récolte et la concentration en ETMs totaux du sol en début d'expérimentation [18]. Un BCF supérieur à 1 indique l'aptitude de la plante à stocker les ETM à des concentrations élevées dans ses parties aériennes à partir de teneurs initiales totales dans les sols plus faibles.

Pour chaque condition de culture OP1.Su, OP1.Sh, ST.Sh et C, un capteur mesurant le flux de photons photosynthétiques (Photosynthetic Photon Flux (PPF)) dans le spectre du rayonnement photosynthétiquement actif (Photosynthetically Active Radiation (PAR)) des couverts végétaux a été installé (Quantum PAR SQ321, Apogee). Ce capteur permet d'évaluer la quantité de photons reçus par le couvert selon les conditions d'ombrage dues aux PV. A partir du PPF mesuré, l'efficacité de photoconversion de l'ensoleillement en biomasse sèche, nommée Radiation Use Efficiency (RUE), a été déterminée sur la durée de l'expérimentation selon l'équation suivante :

$$RUE (\%) = \left(\frac{\frac{\beta_x}{Z_x} - \frac{\beta_C}{Z_C}}{\frac{\beta_C}{Z_C}} \right) * 100$$

où *x* correspond aux bacs de culture (*e.g.*, OP1.Su, OP2.Sh), *C* correspond aux bacs de culture sans l'ombrage des modules PV, β correspond à la biomasse sèche de *Nc* (en g), *Z* correspond au pourcentage de transmission du PPF. Dans cette équation, un indice supérieur à 1 correspond à une RUE supérieure au bac de culture C.

Dans cette étude, l'analyse statistique des données obtenues a été réalisée dans l'environnement RStudio (R v.4.0.3) [19]. La normalité des données a été vérifiée par le test de Shapiro-Wilk et l'homoscédasticité des variances par le test de Bartlett. Une fois ces conditions remplies, une analyse de la variance (ANOVA) a été réalisée en utilisant le test post hoc de Tukey et les différences étaient considérées comme significatives pour une valeur de $p \leq 0,05$.

Résultats et discussion

Les résultats majeurs, à savoir les surfaces de recouvrement et la RUE ainsi que le ratio de performance des modules PV selon leurs températures en face arrière, sont présentés dans la Figure 1 et 2. Les BCF de *Nc* sont représentés dans le Tableau 1. Concernant les surfaces de recouvrement de *Nc* après 116 jours de culture, la surface de recouvrement de C était significativement plus faible que celles de OP1.Su et OP2.Su (facteur de 2,8), et que celles de OP1.Sh, OP2.Sh et ST (facteur de 5,5) (Figure 1.A). En outre, les surfaces de recouvrement de OP1.Su (0,134 m²) et OP2.Su (0,135 m²), ainsi que celles de OP1.Sh (0,233 m²) et OP2.Sh (0,223 m²), avaient des valeurs proches. Concernant ST, les surfaces de recouvrement de ST.Su et ST.Sh étaient proches l'une de l'autre (respectivement, 0,234 et 0,222 m²). Ainsi, l'exposition à un ensoleillement direct implique un impact négatif sur le développement des plantes, tandis que les modules PV apparaissent avoir un effet favorable sur le développement des plantes, en réduisant l'exposition à l'ensoleillement direct.

Sur la durée de l'expérimentation, le pourcentage de transmission du PPF au niveau des couverts végétaux était de 100 % pour les bacs de culture C, 51 % pour les bacs de culture ST, 22 % pour les bacs OP1.Sh – OP2.Sh et 10 % pour les bacs OP1.Su – OP2.Su. Après 116 jours de culture, les couverts végétaux C avaient une biomasse sèche 2 à 3 fois inférieure à celle des autres conditions de culture (e.g., 9,3 g contre 18,7 g pour OP1.Su et 29,9 g pour ST.Su). Ces différences étaient significatives entre C et ST.Su. Les couverts végétaux ST.Su avaient la biomasse sèche la plus élevée (i.e., +25,9 % et +37,6 % par rapport à OP2.Sh et C) suivis par OP2.Sh, OP2.Su, ST.Sh, OP1.Sh, OP1.Su et C. D'après le PPF et la biomasse sèche, la RUE la plus élevée des couverts végétaux était celle de OP2.Sh, suivie de celle de OP1.Sh, OP2.Su, OP1.Su, ST.Su et ST.Sh (Figure 1.B). En effet, par rapport à l'ensoleillement reçu par les bacs de culture C, les couverts végétaux de *Nc* des bacs de culture OP2.Sh avaient converti 21 fois plus efficacement l'ensoleillement reçu en biomasse sèche. Pour les autres bacs de culture, l'efficacité de photoconversion des couverts végétaux était plus de 18 fois supérieure pour OP1.Sh, plus de 9 fois pour OP2.Su, 8 fois pour OP1.Su, 5 fois pour ST.Su et 3 fois pour ST.Sh en comparaison de C. La RUE était significativement plus élevée pour OP1.Sh et OP2.Sh, en comparaison à l'ensemble des autres conditions. Ainsi, les conditions de culture de *Nc* sous des modules PV étaient toujours plus efficaces pour convertir l'ensoleillement en biomasse sèche.

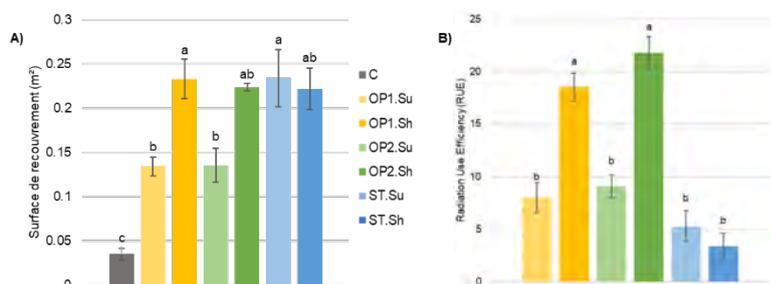


Figure 1 : Développement de *Nc* à T116 jours. A) Surface de recouvrement de *Nc*. B) RUE des couverts végétaux positionnés sous les modules PV en comparaison des couverts végétaux des bacs de culture C. La moyenne ($n=3$) et \pm l'erreur standard suivie de lettres différentes indiquent des différences significatives entre les conditions considérées à une valeur $p \leq 0,05$, évaluée par ANOVA avec test post hoc de Tukey

A la fin de l'expérimentation, les BCF de *Nc* concernant le Cd et le Zn étaient fortement supérieurs à 1 montrant que la capacité de *Nc* à accumuler ces éléments à partir du sol, n'a pas été affectée par la présence des modules PV (Tableau 1). Concernant le Ni, les BCF étaient tous inférieurs à 1 quel que soit la position des bacs. Globalement, les valeurs de BCF sont proches quel que soit les conditions de culture. La seule différence observée concerne les BCF du cadmium pour OP1.Sh et OP1.Su avec une valeur significativement plus importante pour OP1.Sh. Ceci montre que malgré les différences observées au niveau du développement et de l'état physiologique de *Nc*, sa capacité à accumuler les métaux n'a pas été modifiée. Cependant, en raison du meilleur développement des couverts végétaux à l'ombre ainsi que sous les modules PV semi-transparents, ceux-ci avaient accumulés jusqu'à 5,5 fois plus de Cd et Zn en comparaisons des couverts végétaux C.

Tableau 1 : Facteur de bioconcentration de *Nc* à T116 jours. La moyenne ($n=3$) et \pm l'erreur standard suivie de lettres différentes indiquent des différences significatives entre les conditions considérées à une valeur $p \leq 0,05$, évaluée par ANOVA avec test post hoc de Tukey

Condition de culture	Cd	Ni	Zn
C	48.05 \pm 7.91 ab	0.64 \pm 0.08 a	43.18 \pm 5.23 a
OP1.Sh	67.34 \pm 7.73 a	0.67 \pm 0.1 a	59.39 \pm 9.18 a
OP1.Su	35.81 \pm 7.68 b	0.46 \pm 0.05 a	42.27 \pm 9.94 a
OP2.Sh	50.3 \pm 1.59 ab	0.43 \pm 0.03 a	38.03 \pm 0.65 a
OP2.Su	53.01 \pm 2.4 ab	0.58 \pm 0.02 a	49.58 \pm 5.79 a
ST.Sh	54.2 \pm 5.91 ab	0.58 \pm 0 a	63.12 \pm 6.65 a
ST.Su	53.77 \pm 4.5 ab	0.66 \pm 0.05 a	63.76 \pm 5.65 a

Dans le cadre du traitement des données de température des modules PV, la Figure 2 présente les résultats obtenus pour les Pr de Pr.C et de Pr.OP. Sur le mois d'octobre, les Pr de Pr.C et de Pr.OP diminuaient avec l'augmentation de la température en face arrière des modules PV. En outre, la moyenne journalière du Pr de Pr.C était de 0,35 et celle de Pr.OP était de 0,42. Ainsi, la présence d'un couvert végétal sous-jacent aux modules PV a augmenté le ratio de performance des modules PV et une amélioration de 18% a été mesurée dans cette étude.

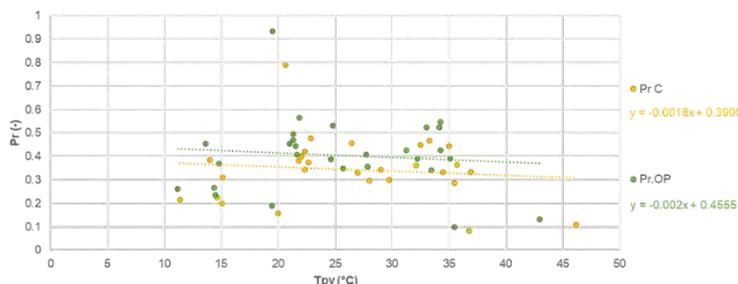


Figure 2 : Ratio de performance des modules PV sur le mois d'octobre selon la température en face arrière des modules PV. Pr.C correspond au module PV sans couvert végétal sous-jacents et Pr.OP correspond au modules PV avec couvert végétal sous-jacents

Conclusions et perspectives

Ces résultats montrent que la culture de *Nc* a été affectée par un ensoleillement direct, alors que la culture sous les modules PV a un effet protecteur sur le développement des couverts végétaux. Parmi les différents systèmes PV, les modules PV bifaciaux semi-transparents fournissent la réduction d'ensoleillement la plus efficace à l'exposition directe au soleil, entraînant une augmentation de la biomasse végétale. Cependant, malgré la quantité la plus faible d'ensoleillement, les couverts végétaux positionnés sous les modules PV opaques ont été les plus efficaces pour convertir l'ensoleillement en biomasse. Pour chaque type de modules PV, l'emplacement ombragé est le plus propice au développement de *Nc*. De plus, la présence de couverts végétaux semble réduire la température en face arrière des modules PV et améliorer de 18% leur ratio de performance. Une première analyse des concentrations en ETMs de *Nc* et du sol montre que les BCF sont globalement similaires quel que soit le positionnement des couverts végétaux par rapport aux modules PV.

En perspectives, l'analyse de différents paramètres mesurés, tels que la teneur en carbone et en azote des sols, ainsi que la diversité bactérienne tellurique permettront de cerner un potentiel effet du couplage entre la production d'électricité PV et l'agromine sur l'amélioration de la qualité physico-chimique et biologique des sols.

Références

- [1] Kuhn, T.E., Erban, C., Heinrich, M., Eisenlohr, J., Ensslen, F., Neuhaus, D.H., 2021. Review of technological design options for building integrated photovoltaics (BIPV). *Energy Build.* 231, 110381. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2020.110381>
- [2] Gestionnaire du réseau de transport. (2021). Production totale. https://bilan-electrique-2021.rte-france.com/production_totale/
- [3] International Renewable Energy Agency. (2022). Renewable Capacity Statistics 2022. <https://www.irena.org/publications/2022/Apr/Renewable-Capacity-Statistics-2022>
- [4] Vie publique. (2022). Déclaration de M. Emmanuel Macron, Président de la République, sur la politique de l'énergie, à Belfort le 10 février 2022. <https://www.vie-publique.fr/discours/283773-emmanuel-macron-10022022-politique-de-lenergie>
- [5] Mamun, M.A.A., Dargusch, P., Wadley, D., Zulkarnain, N.A., Aziz, A.A., 2022. A review of research on agrivoltaic systems. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 161, 112351. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112351>
- [6] Weselek, A., Bauerle, A., Hartung, J., Zikeli, S., Lewandowski, I., Högy, P., 2021. Agrivoltaic system impacts on microclimate and yield of different crops within an organic crop rotation in a temperate climate. *Agron. Sustain. Dev.* 41. <https://doi.org/10.1007/s13593-021-00714-y>
- [7] Fu, J., Li, C.-H., Zhao, J.-R., Ma, L., Liu, T.-X., 2009. Shade-tolerance indices of maize: Selection and evaluation. *Chin. J. Appl. Ecol.* 20, 2705–2709.

- [8] Portail de l'artificialisation des sols. (2023). Parution des données de consommation d'espaces 2009-2022. <https://artificialisation.developpement-durable.gouv.fr/parution-des-donnees-consommation-despaces-2009-2022>
- [9] Cerema. (2023). Cartofriches : plus de 8300 sites en friches répertoriés et caractérisés, l'API données foncières du Cerema en accès libre. <https://www.cerema.fr/fr/actualites/cartofriches-plus-8300-sites-friches-repertories>
- [10] Morel, J.L., Chenu, C., Lorenz, K., 2014. Ecosystem services provided by soils of urban, industrial, traffic, mining, and military areas (SUITMAs). *J. Soils Sediments* 15, 1659–1666. <https://doi.org/10.1007/s11368-014-0926-0>
- [11] Salemaa, M., Vanha-Majamaa, I., Derome, J., 2001. Understorey vegetation along a heavy-metal pollution gradient in SW Finland. *Environ. Pollut.* 112, 339–350. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00150-0](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00150-0)
- [12] Salisbury, A., Gallagher, F.J., Parag, H.A., Meneses-Florián, L., Holzapfel, C., 2021. Plant diversity increases in an urban wildland after four decades of unaided vegetation development in a post-industrial site. *Urban Ecosyst.* 24, 95–111. <https://doi.org/10.1007/s11252-020-01018-x>
- [13] Liu, L., Li, W., Song, W., Guo, M., 2018. Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability. *Sci. Total Environ.* 633, 206–219. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.161>
- [14] Ali, H., Khan, E., Sajad, M.A., 2013. Phytoremediation of heavy metals—Concepts and applications. *Chemosphere* 91, 869–881. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.01.075>
- [15] Morel, J.-L., 2013. Using plants to “micro-mine” metals. In: <http://www.inra.fr/en/Scientists-Students/Biomass/All-the-news/Using-plants-to-micro-mine-metals>
- [16] Grison, C., Cases, L., Le Moigne M., Hossaert-McKey M., 2021. Photovoltaïsme, agriculture et écologie : de l'agrivoltaïsme à l'écovoltaïsme, Collection écologie-environnement. ISTE editions Ltd, London SW19 4EU, UK, 172 pages.
- [17] Khalid, A.M., Mitra, I., Warmuth, W., Schacht, V., 2016. Performance ratio—Crucial parameter for grid connected PV plants. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 65, 1139–1158. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.066>
- [18] Van der Ent, A., Baker, A.J.M., Reeves, R.D., Pollard, A.J., Schat, H., 2013. Hyperaccumulators of metal and metalloid trace elements: Facts and fiction. *Plant Soil* 362, 319–334. <https://doi.org/10.1007/s11104-012-1287-3>
- [19] RStudio Team, 2020. RStudio: Integrated Development for R. RStudio, PBC, Boston, MA. <http://www.rstudio.com/>.

Remerciements

Ce travail a été partiellement financé par l'appel à projets 2022 « Compétences recherche de la Région Grand-Est ». Ce travail réalisé dans le cadre de l'INES.2S a été partiellement soutenu par l'Etat français dans le cadre du programme des Investissements d'Avenir (ANR-10-IEED-0014-01).

Intégration « délicate » des enjeux de biodiversité dans le cadre des travaux de mise en sécurité d'une ancienne décharge de laitiers

Thomas PERRIER¹, Joris ROSSAT¹, Olivier SIBOURG²

¹ RAMBOLL FRANCE, 155 rue Louis de Broglie 13100 Aix-en-Provence,

²RAMBOLL FRANCE, 2 rue Maurice Moissonier- 69120 Vaulx-en-Velin,

Auteur : tperrier@ramboll.com

Contact : osibourg@ramboll.com

Communication orale : Thème 5 : Approches environnementales des solutions de gestion des sols pollués

Résumé

La présentation proposée porte sur une ancienne décharge de laitiers d'aciérie, actuellement arrêtée. Les autorités ont demandé un réaménagement pour une mise sécurité du site. Une évaluation a été lancée pour examiner les avantages de dépolluer le site en préservant et valorisant la biodiversité. L'objectif est de présenter les interactions et parfois les confrontations entre la gestion de la pollution et la préservation de la biodiversité.

Le défi du projet est de concilier deux approches : environnementale et biodiversité. Des divergences terminologiques et de priorisation entre les disciplines peuvent compliquer le projet, nécessitant des compromis pour la protection de la biodiversité sans bloquer les travaux de sécurisation.

Le projet cherche un équilibre entre la préservation de la biodiversité et la sécurisation environnementale. Il demande une gestion multidisciplinaire et une communication soignée entre les différents acteurs.

Introduction

Le site d'étude est une ancienne décharge de laitiers issue d'une aciérie située dans le centre de la France, exploitée depuis le début du XX^e siècle. Dans le cadre de la fin de l'exploitation de la décharge et de la cessation administrative de ces activités, les Autorités ont demandé à l'exploitant (« Le Client ») de définir les conditions de réaménagement et de mise en sécurité.

Une réflexion a été initiée afin d'évaluer les besoins et bénéfices nets de procéder à la dépollution du site au regard des enjeux de préservation et valorisation de la biodiversité déjà installée.

Il est proposé de présenter les interactions entre l'approche de gestion des sites et sols pollués et celle de préservation de la biodiversité dans le cadre de la mise en sécurité du site d'étude en mettant en lumière comment elles se complètent et parfois se confrontent.



Figure 1 : Vue générale du site avec la décharge de laitiers (à gauche), la plateforme au bord du plan d'eau et l'environnement boisé (à droite)

Matériel et méthodes

Dans sa démarche de réhabilitation de la décharge, le Client est conscient dès la demande initiale des autorités des enjeux liés à la préservation de la biodiversité souhaitant l'intégration dès le stade du Plan de Gestion (au sens de la méthodologie nationale des Sites et Sols Pollués) du principe de la séquence Eviter, Réduire Compenser (ERC).

Ainsi, dès la phase d'études les deux méthodologies ont co-existé avec en complément des différentes investigations réalisées classiquement pour ce type de site (caractérisation des pollutions dans les différents milieux et matrices, investigations géotechniques, etc.), la réalisation des inventaires écologiques faune/flore. A l'issue de ces étapes de caractérisation, l'évaluation des différentes options de gestion et la réalisation d'un bilan coûts/avantage intégrant en complément des critères technico-économiques classiques, la préservation de l'environnement naturel et la promotion de solutions durables, a permis de sélectionner le scénario de gestion le plus adéquat.

Après sa validation par la DREAL, des études d'avant-projet ont été initiées par le Client afin de valider la faisabilité des solutions techniques de sécurisation géotechnique et de revégétalisation des talus. Les contraintes liées à la préservation de la biodiversité, ont été intégrées par la mise en application de la séquence ERC en y intégrant non seulement l'état final post-réhabilitation mais également les phases préparatoires et en cours de travaux.

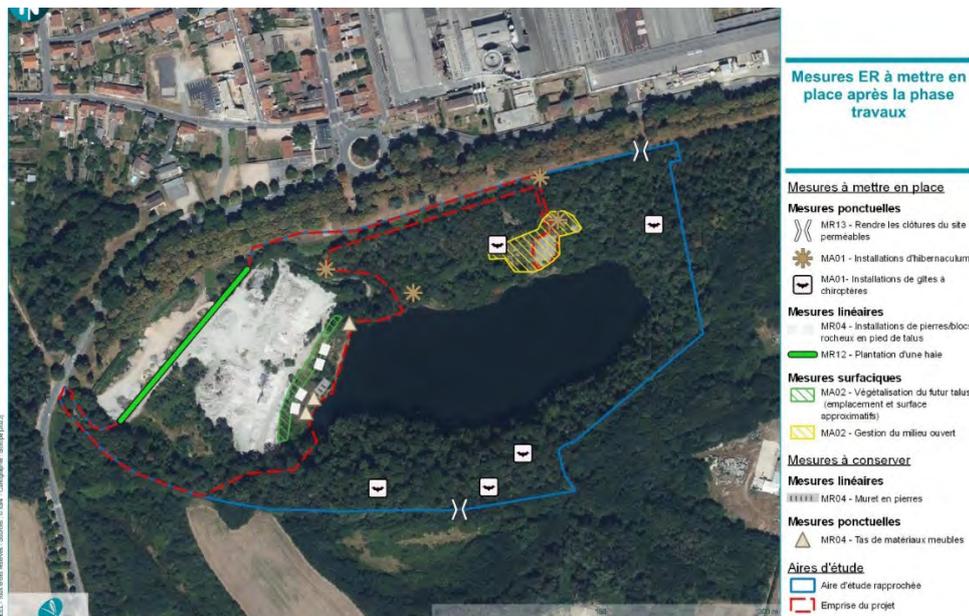


Figure 2 : Exemples de proposition de mesures ER pouvant être mises en place après la phase de travaux

Résultats et discussion

La spécificité de ce projet réside dans l'imbrication des deux approches parfois complémentaires, parfois antagonistes. A titre d'exemple, la réalisation d'inventaires faunistiques révèle la présence d'espèces protégées ayant construit leurs habitats au droit du massif de déchets. La prise en compte de la préservation de ces habitats dans l'élaboration et la future réalisation des travaux d'aménagement est une obligation réglementaire visant à sécuriser l'impact environnemental. Pour autant, son application stricte peut entraîner des contraintes opérationnelles incompatibles avec le déroulé même du chantier voire entraîner un blocage complet rendant impossible l'autre nécessité réglementaire de mise en sécurité du site.

Les difficultés de conciliation de ces deux métiers se retrouvent également dans la sémantique utilisée pour caractériser la notion d'enjeux et de contraintes. Ainsi, certaines zones du site se retrouvent avec des contraintes fortes d'un point de vue biodiversité alors qu'il s'agit d'un enjeu faible au vu de l'impact environnemental. La hiérarchisation des priorités devient également complexe dans les interactions avec l'Administration suivant le service consulté. Ces aléas génèrent des points de blocage pour la réalisation des travaux de sécurisation et doivent impliquer la mise en œuvre de compromis pragmatique adaptés à l'enjeu de biodiversité locale.

Conclusions et perspectives

Tout l'équilibre du projet de réhabilitation de l'ancienne décharge réside donc dans le fait trouver le bon compromis entre les enjeux de préservation de la biodiversité, via l'application de la séquence ERC, et la nécessité de sécurisation environnementale et de concilier des approches parfois antagonistes d'un point de vue réglementaire. S'y ajoutent des difficultés de communication entre des disciplines scientifiques très similaires mais disposant d'une vision dont l'échelle temporelle n'est pas forcément la même.

Notre présentation s'attachera à faire un retour d'expérience sans compromis sur les challenges issus de l'application conjointe de cette double approche au sein de ce même projet de réhabilitation, en mettant en lumière les points communs et divergences entre approches SSP et biodiversité.

Remerciements

Le maître d'ouvrage, propriétaire du site qui a autorisé RAMBOLL a présenté le projet et nos partenaires sur le projet, plus particulièrement BIOTOPE pour les études réalisées sur les volets touchant à la biodiversité et Valhoriz sur les aspects revégétalisation

Atelier 6A

Enjeux environnementaux et sanitaires de la requalification des friches à risque de pollution

Phytostabilisation des haldes miniers par la flore indigène 313

Ancien site minier des Avinières

Quels besoins de refunctionalisation des sols urbains pour développer l'agriculture de proximité ? 318

Approche de la Métropole Européenne de Lille

Potagers urbains et amendements 324

Gestion et challenges environnementaux et sanitaires

Phytostabilisation des haldes miniers par la flore indigène

Ancien site minier des Avinières

Souhir SOUSSOU

Fertil'Innov Environnement ; 460 Rue Louis Pasteur ; 34790 Grabels.

* s.soussou@fertilinnov-environnement.com

Résumé

L'ADEME, suivant les prescriptions de l'arrêté préfectoral de travaux d'office n°2016-01-001 du 11 janvier 2016, a été mandatée pour réaliser des travaux de mise en sécurité de l'ancienne mine de Saint Laurent Le Minier visant en particulier à la réduction de l'émission de poussières impactant les riverains par le déploiement de techniques de végétalisation de la verse de stériles des Avinières.

Ainsi les grandes étapes de cette mise en sécurité consistaient en :

- Un reprofilage des haldes par terrassement, y compris la stabilisation des deux ravines,
- La fermeture des entrées de galeries minières existantes,
- La création des accès et des ouvrages de gestion des eaux (réseau de pistes, circulation de l'eau favorisant l'arrosage et limitant l'érosion),
- La mise en œuvre d'un programme de phytostabilisation,
- L'installation d'un système d'arrosage des plantations (y compris les réserves d'eau nécessaires pendant l'été).

Une des spécificités de cette opération consistait en la mise en place d'une technique innovante de phytostabilisation des haldes à l'aide des espèces métallophiles du site.

Introduction

L'Hérault est le témoin d'une activité minière plurimillénaire, comme en témoignent les mines de cuivre de Pioch Farrus à Cabrières, exploitées dès 3000 ans avant J.-C. (Néolithique). Cette tradition minière ancienne est largement documentée par des travaux soulignant l'importance historique et archéologique de la région (Ambert, P., et al., 1987 ; Espérou, J.-L., 1992). L'exploitation intensive des gisements de minerais métallifères au XIXe et XXe siècles dans le sud de la France a généré d'importantes quantités de stériles et de résidus à fortes teneurs en métaux lourds extrêmement toxiques. Les anciens sites miniers sont ainsi devenus des « hot spots » de pollution métallique, pour la plupart situés en amont de cours d'eau.

La restauration et la réhabilitation de ces sites par des méthodes physico-chimiques avec l'appui de techniques classiques de génie civil sont à la fois très délicates et extrêmement coûteuses (Berti & Cunningham 2000). Une alternative plus respectueuse de l'environnement consiste à associer des stratégies de génie civil et de génie écologique afin de créer une couverture végétale durable capable de prévenir l'érosion des sols (Jacquemin et al., 2006).

Plusieurs études ont montré que le succès de la végétalisation sur ce type de site est favorisé par l'utilisation de plantes autochtones car elles sont les mieux adaptées aux conditions locales (Joshi et al. 2001 ; Hufford & Mazer 2003 ; Frérot et al., 2006 ; Soussou et al., 2013, ANR SyMetal, 2010 - 2015). Afin d'éviter l'intégration des métaux dans la chaîne alimentaire, la phytostabilisation implique cependant que les végétaux choisis ne soient

pas hyperaccumulateurs (Angle & Linacre, 2005). De plus, le développement d'un couvert végétal doit intégrer le très faible niveau de fertilité des sols en place (Frérot et al., 2006). De fait, la prise en compte de l'ensemble de ces contraintes nécessite la réalisation d'études en amont de la mise en œuvre des opérations de réaménagement.

Le site des Avinières est situé dans le district minier des Malines dans la région de Saint-Laurent-le-Minier (Gard), à une quarantaine de kilomètres au nord de Montpellier (Figure 1). Ce district a constitué la plus importante zone d'exploitation de plomb et zinc de France conduisant à l'essor de l'activité minière et industrielle sur la commune à la fin du XIX^e et au XX^e siècle. La zone des Avinières, qui surplombe la rive gauche de la vallée de la Vis, a été exploitée de 1875 à 1914, principalement à ciel ouvert. L'exploitation a aussi été en partie réalisée en souterrain, le long de petites galeries suivant les axes de minéralisation et le réseau karstique où le minerai était présent en remplissage de ces cavités. Les stériles d'exploitation étaient poussés en bordure des niveaux et déversés à flanc de coteau (Figure 2).

Le hameau de la Papeterie, situé en rive droite de la Vis, en face des Avinières, a été le siège d'activités industrielles qui ont perduré, au-delà de l'arrêt de la mine, jusque dans les années 1950. Fours de calcination et de grillage, laveries et usines de flottation se sont ainsi installés pour traiter le minerai exploité dans d'autres mines de la commune. Cette activité industrielle a conduit à la formation de dépôts de résidus contaminés dans l'environnement du site des Avinières et du hameau de la Papeterie, notamment de cinq bassins situés en bord de Vis, et contenant 40 000 m³ de résidus de traitement du minerai dont les teneurs vont de 1 à 5 % en plomb et 4 à 13 % en zinc.

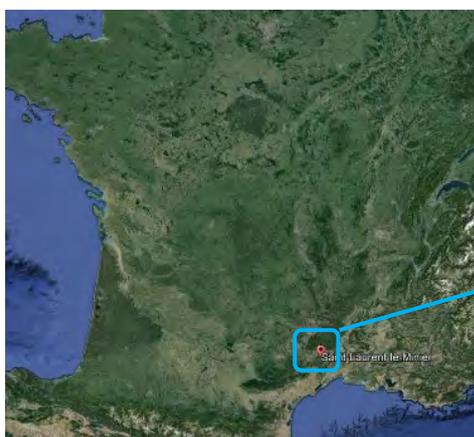


Figure 1 : Localisation du site.



Figure 2 : Vue aérienne du site avant travaux de réhabilitation

Les premiers travaux de diagnostic et d'état des lieux des sols de la commune et la prise de conscience du caractère contaminé de l'ancien site minier et industriel des Avinières et de la Papeterie ont lieu dans le courant des années 2000.

En 2011, la préfecture du Gard mandate l'ADEME par arrêté pour poursuivre les études dans le cadre de sa mission de gestion des sites pollués à responsables défaillants. Un plan de gestion est alors élaboré par les bureaux d'études TESORA et EAUGEO, mettant en évidence les enjeux sanitaires du site et les voies d'exposition, et proposant différentes solutions de mise en sécurité. Il est ressorti de cette étude que les riverains du hameau de la Papeterie subissaient une exposition aux métaux (plomb et zinc principalement, mais aussi cadmium et arsenic) par les envols de poussières issues des haldes des Avinières et des bassins de résidus, situés dans un rayon de 500 m.

L'autre voie de contamination de l'environnement est l'érosion intense subie par les haldes lors des événements pluvieux cévenols qui entraîne vers la Vis d'importantes quantités de stériles riches en métaux.

Par arrêté préfectoral de travaux d'office n° 2019-04-010 du 8 avril 2019, l'ADEME a donc été mandatée pour conduire la mise en sécurité du site des Avinières. Les travaux ont consisté, entre autres opérations, à la végétalisation de la verse de stériles des Avinières afin de réduire l'émission de poussières chargées en Eléments Traces Métalliques (ETMs) et notamment en plomb qui présente un danger pour la population habitant en contrebas.

Matériel et méthodes

L'opération de réhabilitation engagée sur le site des Avinières s'inscrit dans la durée et comprend plusieurs étapes :

- Contrôle et amélioration de la qualité du substrat minier : Outre la forte charge en ETMs (5 % de plomb, 10 % de zinc), le substrat a une faible teneur en matière organique et en éléments majeurs indispensables à la croissance des plantes. Une stratégie particulière a été développée pour apporter des amendements à fortes teneurs en composés organiques.
- Essais en laboratoire : Des semences de toutes les espèces autochtones ont été récoltées puis testées en laboratoire afin de déterminer leur niveau de tolérance aux ETMs. Nous avons ainsi identifié 18 espèces végétales adaptées aux conditions du site et de tout un ensemble de microorganismes symbiotiques.
- Essais *in situ* : Avant de procéder à la réhabilitation de l'ancienne mine, des essais *in situ* ont été réalisés afin de confirmer l'efficacité de l'apport de matières organiques et d'optimiser l'association des différentes espèces végétales et microbiennes permettant de couvrir rapidement les stériles miniers.
- Mise en place d'une pépinière *in situ* pour multiplier les espèces autochtones : Le but était de produire des semences en quantités suffisantes pour phytostabiliser la verse à stériles des Avinières.
- Travaux de terrassement du site : l'objectif de ces travaux était de couvrir les fortes pentes des haldes afin d'améliorer leur stabilité, de limiter l'érosion de surface et de favoriser la reprise de la végétation. Les travaux de terrassement ont été réalisés en déblais-remblais équilibrés par zone, avec de petits engins mécanisés, et sous brumisation continue afin de prévenir l'émission de poussières.
- Un suivi environnemental de l'air et de l'eau a été également réalisé pendant les travaux, afin de vérifier l'absence d'impact des travaux sur l'environnement.
- Amendement du substrat : pour garantir le bon développement de la végétation, un amendement organique à base de compost de déchets verts a été apporté. Une attention particulière a été accordée aux quantités de compost et à l'homogénéité de l'incorporation du compost dans les 30 premiers centimètres du substrat minier à travers la réalisation de contrôles spécifiques et réguliers du substrat après préparation. Des géofiliés en fibres de coco ont par la suite été agrafés sur les talus pour favoriser l'accroche des semences.
- Mise en place du système d'irrigation : afin de garantir la germination et le développement correct des plantes autochtones durant les premières années, il a été nécessaire de mettre en place un système d'irrigation. Les apports d'eau ont été programmés pour favoriser le développement du système racinaire des plantes en profondeur.
- Travaux de végétalisation : le semis final des plantes autochtones a été effectué par semis hydraulique.
- Pour l'ensemble des étapes, un suivi de l'air et de l'eau est réalisé afin de vérifier l'impact des travaux sur l'environnement.

Résultats et discussion

- Essais en laboratoire : Sur les 18 espèces végétales testées, 10 ont été retenues pour la phytostabilisation du site dont 3 espèces appartenant à la famille de légumineuses. Les espèces hyperaccumulatrices ont été écartées afin de préserver la chaîne alimentaire.
- Essais *in situ* : les essais sur site ont montré que seules les espèces autochtones sont capables de se développer sur le substrat des Avinières.
- Pépinière de multiplication des espèces autochtones : La mise en place rigoureuse de la pépinière et le suivi constant ont conduit à une production de semences dès la première année et cette production a été constante sur les trois années d'entretien de la pépinière. Une réserve de 174 kg de semence a été obtenue.
- Travaux de terrassement du site : Les travaux ont permis d'abaisser les pentes et d'incorporer les amendements sur 30 centimètres de profondeur. De plus, un réseau de gestion des eaux a été créé afin de canaliser les eaux de ruissellement et de les drainer vers l'aval du site. Les ouvrages qui ont été mis en

œuvre sont volontairement robustes, dimensionné pour des pluies de temps retour important et nécessitent peu d'entretien sur la durée.

- Traitement des zones ravinées par fascines : sur certaines zones des haldes ravinées et difficiles d'accès, les travaux de terrassement n'ont pas été possibles. Il a donc été décidé de traiter ces zones par la mise en place de fascines. Cette technique de génie végétal basée sur la mise en place de fagots de branches inertes a permis de créer des micro-terrasses dans les pentes et a favorisé le développement de la végétation en la protégeant de l'érosion.
- Les géofilets en fibres de coco ont favorisé une meilleure accroche des semences et ont protégé les jeunes plantules.
- Reprise de la végétation : un taux de recouvrement dépassant les 65 % a été obtenu 1 an après les semis (Figure 3).
- Un inventaire chiroptérologique a été également réalisé sur le site sur une année complète afin d'évaluer l'intérêt des galeries pour les chiroptères tout au long de leur cycle biologique. Les résultats de cet inventaire ont mis en évidence que les galeries étaient fréquentées par deux types de chiroptères : le petit rhinolophe et le grand rhinolophe. Des solutions de mise en sécurité permettant de préserver l'accès aux gîtes pour les chiroptères ont donc été mises en œuvre.

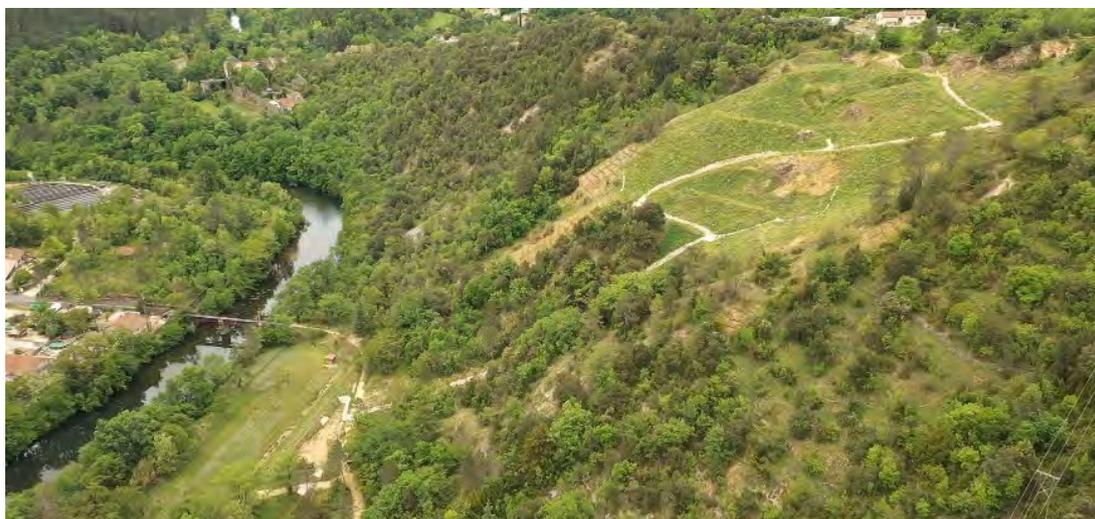


Figure 3 : Site des Avinières 1 an après phytostabilisation (photo prise par drone, *Techdrone*)

Conclusions et perspectives

En conclusion, les travaux de phytostabilisation des Avinières constituent une démarche innovante qui a permis d'obtenir, deux ans après le semis, une couverture végétale dense permettant de réduire efficacement les phénomènes d'érosion hydrique et éolienne des stériles miniers de la verse des Avinières.

Un suivi de la zone végétalisée sera effectué jusqu'en 2026 afin de contrôler l'implantation de la végétation et éventuellement d'apporter les corrections nécessaires pour le bon développement de la couverture végétale.

Références

- Ambert, P., Guendon, J.-L., & Martin, H., 1987. "Les mines de cuivre préhistoriques de Cabrières (Hérault)". *Bulletin de la Société préhistorique française*, 84(7) : 193-202.
- Angle, J. S., Linacre, N.A., 2005. Metal phytoextraction - A survey of potential risks. *International-Journal-of-Phytoremediation* 7:241-254.
- ANR SyMetal, 2010-2015. Rhizostabilisation de déblais miniers à fortes teneurs en métaux par des plantes METALLICOLES associées à leurs microorganismes SYMBIOTIQUES
- Berti, W R., Cunningham, S D., 2000. Phytostabilization of metals. In *Phytoremediation of toxic metals: using plants to clean-up the environment*, Eds I Raskin and B D Ensley. pp 71-88. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Espérou, J.-L., 1992. "Les anciennes mines de cuivre du département de l'Hérault : Étude et perspectives". *Archéologie en Languedoc*, 16 : 45-58.
- Frérot, H., Lefèbvre, C., Gruber, W., Collin, C., Dos Santos, A., Escarré, J., 2006. Specific interactions between local metallicolous plants improve the phytostabilization of mine soils. *Plant and Soil* 282: 53–65.
- Hong, SM., Candelone, JP., Soutif, M., Boutron, CF., 1996. A reconstruction of changes in copper production and copper emissions to the atmosphere during the past 7000 years. *Science of the Total Environment*, 188:183-193.
- Hufford, K. M., & S. J. Mazer., 2003. Plant ecotypes: genetic differentiation in the age of ecological restoration. *Trends-in-Ecology-and-Evolution* 18:147-155.
- Jacquemin, P., Arguillat M., Tuphé R., Le Guen S., Boisson J., Pottecher G., Ruttens A., Vangronsveld J., Saunal B., 2006. Une combinaison du confinement des déchets et de la phytostabilisation des sols. *Travaux* 831 : 56-66
- Joshi, J., Schmid, B., Caldeira, M. C., Dimitrakopoulos, P. G., Good, J., Harris, R., Hector A., Huss Danell K., Jumpponen A., Minns A., Mulder C. P. H., Pereira J. S., Prinz A., Scherer Lorenzen M., Terry A. C., Troumbis A. Y., Lawton, J. H., 2001. Local adaptation enhances performance of common plant species. *Ecology Letters* 4:536-544.
- Soussou, S., Mahieu, S., Brunel, B., Escarré, J., Lebrun, M., Banni, M., Boussetta, H., Cleyet-Marel, JC., 2013. Zinc accumulation patterns in four *Anthyllis vulneraria* subspecies supplemented with mineral nitrogen or grown in the presence of their symbiotic bacteria. *Plant and Soil* 371: 423-434

Remerciements

La mairie de Saint-Laurent-le-Minier, est propriétaire d'une partie des terrains concernés par les travaux de mise en sécurité. Elle est régulièrement informée de l'avancée des opérations et donne les autorisations sur les aspects relevant de son autorité.

Nous tenons à remercier l'ensemble des partenaires qui ont veillé au bon déroulement des travaux.

Sous la Maîtrise d'Ouvrage de l'ADEME (coordination des travaux assurée par Patrick JACQUEMIN et suivi post-travaux par Pierre VIGNAUD), plusieurs acteurs ont collaboré à ce projet. La conception et le suivi des travaux (Maîtrise d'Œuvre) ont été confiés à MICA Environnement, représenté par Pierre ROSSLER, avec l'appui technique des experts de Fertil'Innov Environnement pour la phytostabilisation (Assistant à Maîtrise d'Œuvre).

La réalisation des travaux a été confiée à l'entreprise MTPS et ses sous-traitants ; la surveillance environnementale, à Antea Group ; et enfin, la coordination de la sécurité et de la protection de la santé, à Alpes Contrôle.

Nous souhaitons exprimer nos remerciements à l'ensemble des partenaires qui ont contribué au bon déroulement de ces travaux.

Quels besoins de refunctionalisation des sols urbains pour développer l'agriculture de proximité ?

Approche de la Métropole Européenne de Lille

Anne Barbillon^{1,2*}, Jean-Rémi Mossmann³, Samuel Coussy³, Philippe Bataillard^{3*}, Jamila Bentrar⁴, Mathieu Beauvillain⁵, Robin Druart⁵, Foucauld Watine⁶, Pierre Destraillleur⁶, Céline Demangeat⁷, Samuel Leuchter⁷, Constance Laloye⁸, Thomas Pommier⁸, François Pigaux⁸, Valentine Ginard⁹, Tanguy Latron⁹

^{1*}: AgroParistech Innovation, 22, place de l'Agronomie, 91120, PALAISEAU, auteur correspondant :

anne.barbillon@agroparistech.fr

² : Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR ECOSYS, 22, place de l'Agronomie, 91120, PALAISEAU

^{3*} : BRGM, 3 av. Claude Guillemin - BP 36009 - 45060 ORLÉANS Cedex 2, auteur correspondant : p.bataillard@brgm.fr

⁴ : Métropole Européenne de Lille, Direction Nature Agriculture et Environnement, 2 boulevard des Cités Unies, CS 70043, 59 040 Lille cedex

⁵ : ID VERDE, 1 rue du Port Fluvial – CS 80065 – 59874 WAMBRECHIES CEDEX

⁶ : Les Alchimistes 12 place Saint Hubert 59800 Lille

⁷ : La Fabrique de l'Emploi, 33 rue George Potié, 59120, Loos

⁸ : SETEC Energie Environnement, Immeuble Central Seine – 42-52 Quai de la Rapée -75583 Paris Cedex 12

⁹ : Montachet Expertise et Conseil, 37 rue des Trois Mollettes, 59 000 Lille

Résumé

Le redéveloppement d'une agriculture de proximité en milieu urbain présente de nombreux avantages. Elle crée du lien social, génère des emplois nouveaux et répond à de multiples enjeux environnementaux. Elle ne peut toutefois se faire sans tenir compte des spécificités des sols susceptibles d'accueillir les projets et la présence potentielle d'impacts anthropiques liés aux usages passés. Dans ce contexte, un programme de recherche-action a été élaboré visant la mise en place de parcelles expérimentales au cœur de la ville de Loos (59). Les recherches portent sur la capacité du sol à nourrir l'Homme après remise en fonction et optimisation, et incluent la caractérisation du risque sanitaire en lien avec la présence possible de contaminants.

Introduction

Territoire en mutation, après un passé fortement marqué par son histoire industrielle, la métropole de Lille (MEL) compte 26 quartiers prioritaires dont 9 inscrits dans le Nouveau Programme National de Renouvellement Urbain [1], soit plus de 90 000 habitants. Ces quartiers sont en cours de transformation et constituent des lieux où se construit la ville de demain, souhaitée plus accueillante pour les populations et plus résiliente face aux changements globaux. Parmi les solutions pour atteindre de tels objectifs, figure le développement de l'agriculture urbaine, appuyé par le dispositif Quartiers Fertiles de la Métropole Européenne de Lille, et qui, par la diversité des lieux et des densités, crée du lien social en proposant de nouveaux services aux habitants, est génératrice d'emplois nouveaux et répond à de multiples enjeux sociaux et environnementaux, incluant l'adaptation au changement climatique.

Ce redéveloppement d'une agriculture de proximité pour le territoire métropolitain ne peut toutefois se faire sans tenir compte des spécificités des sols susceptibles d'accueillir les projets et la présence potentielle d'impacts anthropiques liés aux usages passés. Les questions de la fertilité, au sens large, des sols urbains, et de leur possible contamination en lien avec la présence de sources multiples de polluants en contexte urbain (circulation automobile, cheminées d'usine, dépôt de remblais pollués...) demandent des réponses claires avant de démultiplier les projets.

Dans ce contexte, un programme de recherche-action a été élaboré visant la mise en place de parcelles d'études au cœur de la ville de Loos (59), constituées de sols amendés ou construits à partir de ressources locales (argile et compost). Ces parcelles, mises en culture et aménagées par la Fabrique de l'emploi, une Entreprise à but d'Emplois créée en 2017 dans le cadre du dispositif « Territoire Zéro Chômeurs de Longue Durée », co-portée par la Métropole Européenne de Lille et les villes de Loos (59120) et de Tourcoing (59200), sont des lieux d'activités économiques et citoyennes pour le quartier [2]. La recherche-action vise à résoudre des problèmes concrets en renforçant « les dynamiques d'apprentissage collectives, en rupture avec les approches centrées sur l'encadrement des agriculteurs supposés guidés par la seule rationalité technique » [3] [4]. En pratique, les différents protocoles scientifiques sont amendés et finalement co-construits pour que toutes les parties se sentent pleinement concernées et actrices de l'étude réalisée. La préparation des parcelles d'étude, leur mise en culture, la fourniture des amendements, le suivi de certains paramètres et d'indicateurs de la qualité des sols sont également partagés, y compris avec les riverains intéressés par le projet.

Matériel et méthodes

Le protocole de recherche porte sur 2 sites d'études dont les premiers diagnostics ont montré de légers dépassements (pour certains ETM et HAP) des valeurs de référence VASAU 1 (Valeurs d'analyse de la Situation d'Agriculture Urbaine) du guide REFUGE, spécifiques ici au contexte de l'ancienne région Nord Pas de Calais [5]. Il est préconisé dans ce cas la réalisation d'une étude d'imprégnation des légumes cultivés couplée à une étude de risque sanitaire.

Une caractérisation indirecte des 4 fonctions des sols dont dépend particulièrement la production agricole, est réalisée pour les 2 sites. Ces fonctions sont les suivantes :

- Stockage, recyclage et transformation de la Matière Organique (MO),
- Rétention et fourniture d'eau et de nutriments aux organismes du sol et aux végétaux,
- Habitat des organismes du sol et contrôle de la biodiversité,
- Support physique stable pour les végétaux.

Les paramètres et indicateurs retenus pour les caractériser sont présentés dans le Tableau 1. Certains sont mesurés et interprétés dans le cadre d'ateliers faisant intervenir les riverains intéressés par le projet.

		Paramètre	Commentaire
Chimie du sol	1	pH	
	2	Paramètres agronomiques	Carbone organique, P "Olsen", azote Kjeldal, rapport C/N
	3	CEC et cations échangeables	Méthode cobaltihexamine - cation échangeables: Ca, Mg, Na, K
	4	Minéralogie	DRX dont argile avec quantification Rietveld
	5	Calcaire total	
	6	Perte de masse entre 60 et 105°C	Argiles minéralogiques gonflantes
	7	Lixiviation (pack ISDI)	Selon norme NF EN 12457-2
	8	Contaminants (contenu total)	8 ETM + 16 HAP + HCT
	9	Contaminants (dans les végétaux)	ETM
	10	Contaminants (dans les végétaux)	Multiresidus HAP
	11	Teneur en éléments majeurs du sol	Si, Al, Fe, Mn, Ca, Na, K, Mg, P, S
Physique du sol	12	Granulométrie 5 fractions	Après décarbonatation et minéralisation MO
	13	Stabilité des agrégats	Méthode Le Bissonnais
	14	Humidité	
	15	Perméabilité	Infiltrométrie
	16	Capacité de rétention en eau	
	17	Densité apparente	Cylindre
Biologie du sol	18	Respirométrie in situ	Respiromètre ECHO (analyse CO ₂)
	19	Tea Bag Index	Turnover du carbone
	20	Biomasse végétale produite	Pesée biomasse humide et sèche
	21	Comptage vers de terre	Protocole moutarde tri manuel ou test bêche
	22	test VESS	Structure du sol
	23	Test de Berlèse	Observation des animaux du sol (macrofaune)
	24	Respirométrie au laboratoire	CO ₂

Tableau 1 : Liste des paramètres de caractérisation et de suivi envisagés dans l'étude.

Un état des lieux initial est établi pour les deux sites. Il permet de cibler les fonctions qui doivent être améliorées sur le long terme et d'orienter la recherche des amendements nécessaires. Une fois amendés, les sols sont mis en culture et suivis pendant deux années en appliquant le programme analytique du Tableau 1.

Résultats et discussion

L'étude a débuté fin 2023 et les premières plantations ont été effectuées au printemps 2024. Les diagnostics initiaux des sols ont conduit à l'établissement d'un plan expérimental comprenant 4 parcelles de 4 X 7 m chacune, réparties sur 2 sites jusque-là utilisés comme espaces verts sous végétation herbacée.

Les résultats ont confirmé de légers dépassements en As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn et HAP dans les sols par rapport aux sols agricoles locaux.

Sur le plan de la fertilité, les sols de ces sites (horizon 0 – 20 cm) sont des limons fins, légèrement carbonatés, contenant environ 15% d'argiles granulométriques et 5% de matière organique (Tableau 2). Ils présentent un bon potentiel pour la culture maraîchère mais dans l'objectif d'en faire des sols urbains particulièrement résilients, capables de stocker du carbone, des nutriments et de l'eau tout en présentant une bonne capacité d'infiltration, le choix a été fait de les amender avec un matériau argileux en amenant leur teneur en argile à hauteur de 25%. Pour cela, un gisement d'argile a été recherché et identifié à une quinzaine de km du site d'expérimentation (carrière en activité utilisée pour la fabrication de briques) et caractérisé (Tableau 2).

		Paramètres physico-chimiques							
Site - Maille	N*	Argile (%)	Limon (%)	Sable (%)	Calcaire total (%)	MO (%)	Résistivité (ohm.cm)	pH eau	CEC (cmol +/Kg)
CV - P1	3	16 ± 0,3	73 ± 0,3	11 ± 0,5	3 ± 0,4	4,8 ± 0,03	6810 ± 765	7,6 ± 0,05	14,2 ± 0,3
CV - P2	3	16 ± 1	72 ± 2	13 ± 1	3,2 ± 1,7	5,1 ± 0,1	7124 ± 1016	7,7 ± 0,1	14,2 ± 0,4
DG - P1	3	15 ± 1	66 ± 8	19 ± 8	5,9 ± 5,2	5,3 ± 1,7	7814 ± 513	7,8 ± 0,01	12,8 ± 0,6
DG - P2	3	14 ± 0,1	74 ± 1	12 ± 1	1,1 ± 0,9	3,8 ± 0,5	8047 ± 205	7,7 ± 0,1	12,1 ± 0,2
A1	1	59	37	4	0,2	1,0	364	3,3	22,8

Tableau 2 : Résultats d'analyse agronomique des sols initiaux (CV et DG – 2 échantillons composites de l'horizon 0-20 – 3 répétitions) et de l'argile de carrière prévue pour l'amendement (A1) (légende des couleurs : brun clair=valeur faible, brun moyen=valeur satisfaisante, brun foncé=valeur élevée, brun très foncé=valeur excessive).

Le choix des amendements s'est porté sur des matériaux locaux afin de limiter le plus possible l'empreinte carbone de la filière envisagée. Le compost est issu de la collecte et le traitement local des biodéchets par l'entreprise Les Alchimistes, partenaire du projet. Le choix a porté sur du compost non criblé en raison de son coût inférieur, et surtout, en vue de profiter de l'effet macro structurant des morceaux de bois dans le mélange final. La formation argileuse prélevée pour amender les sols contient environ 25% de smectite, 18% de kaolinite, 16% d'illite et 8% de chlorite (DRX réalisée au BRGM). Les argiles stabilisent la matière organique des sols par association de surface, la rendant moins disponible à la biodégradation. Ces associations renforcent le squelette des sols, augmentent sa microporosité et donc sa capacité de rétention en eau et lui confèrent une plus grande réactivité chimique vis-à-vis des nutriments nécessaires à la croissance des plantes. Il est donc attendu une amélioration significative de la fertilité des sols amendés. Chaque site comporte donc deux parcelles : l'une amendée par des argiles et du compost (non criblé), et l'autre recevant uniquement du compost en proportion identique. L'apport de compost a été calculé pour obtenir un ratio $C_{org}/argiles$ de 1/8, optimal en termes de structure de l'horizon 0-20 cm [6].

L'incorporation des argiles dans le sol est une opération délicate qui a été réalisée en plusieurs étapes. Les argiles, directement issues de la carrière, sont effectivement plastiques, contenant environ 25% d'eau ; il est donc particulièrement difficile de les subdiviser en vue d'obtenir un mélange fin et homogène avec le sol initial et le compost. Elles ont d'abord été déposées en une couche d'environ 10 cm sur le sol à amender, puis recouvertes d'une couche de compost d'épaisseur similaire (Figure 1A). Le tout a ensuite été mélangé à l'aide d'une rotobêche tractée (Figure 1B) avant une homogénéisation et une division des mottes grâce à un motoculteur (Figure 1C).



Figure 1 : Illustrations des étapes d'incorporation des amendements dans le sol

Suffisamment prolongée, cette dernière opération permet de subdiviser les mottes d'argile pour leur conférer une taille maximum de quelques cm. Mais il est, pour le moment, difficile de connaître précisément la répartition de tailles de ces mottes au sein du mélange. L'objectif de cette préparation mécanique est de réaliser un mélange à haut potentiel d'agrégation, le plus homogène possible. Ce sont à présent les processus biologiques qui sont attendus pour générer des associations organo-minérales à l'échelle moléculaire. La vitesse à laquelle devraient apparaître ces nouveaux édifices et leur conséquence sur la fonctionnalité des sols amendés constituent deux des questions scientifiques explorées au cours de ce travail.

Les premiers résultats de suivi *in situ* de la respirométrie à l'issue de cette phase d'amendement indiquent que les parcelles avec argiles émettent un peu moins de CO₂ que les parcelles témoin (Figure 2). Ce comportement devra cependant être confirmé dans la durée.

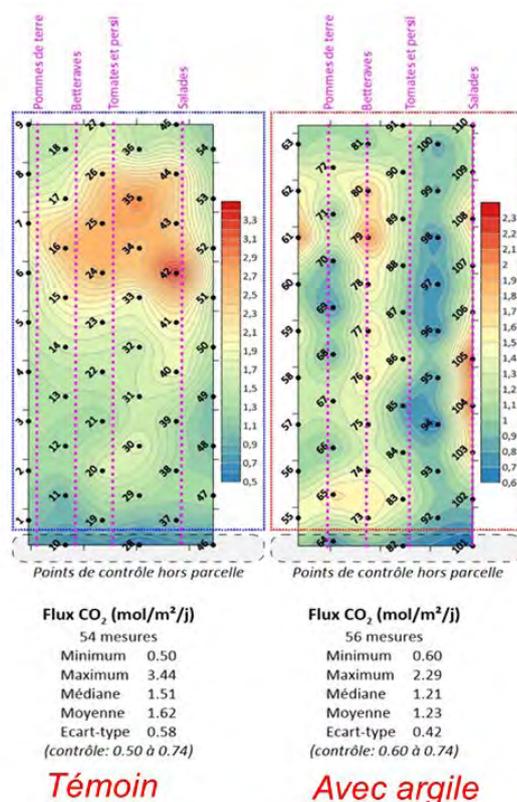


Figure 2 : Flux de CO₂ mesurés sur le site « Cantine Verte » (CV) sur la parcelle-témoin et la parcelle amendée avec argile

Les résultats d'analyse des légumes montrent des teneurs en polluants en moyenne inférieures aux valeurs réglementaires pour le Pb et le Cd, sauf pour le Cd dans les tomates ayant poussées sur un mélange compost/argile d'un des deux sites. Ce résultat, légèrement supérieur à la limite retenue, nécessitera d'être précisé ou infirmé lors de la seconde année de cultures. Pour les autres polluants analysés dans les légumes (Cu, Zn, Hg pour tous les légumes, 16 HAP dans les laitues), les résultats confirment leur présence dans les légumes, sans pouvoir à ce stade statuer du risque sanitaire associé. Ce sont les évaluations quantitatives des risques sanitaires, menées en 2025, qui permettront de l'évaluer. Par ailleurs, suite à cette première année d'analyses dans les légumes, quel que soit le polluant et le légume considéré, il n'y a pas de différence notable de teneurs ni entre les deux sites, ni entre les deux modalités de cultures.

Conclusions et perspectives

Cette étude s'inscrit dans un projet de renouvellement urbain d'envergure aux dimensions sociales, économiques, politiques et environnementales. Les recherches portent sur le sol urbain, objet concret et complexe à travers trois dimensions : sa fonction nourricière, sa capacité à préserver les villes de certains problèmes environnementaux (*inondations, îlots de chaleur, baisse de la biodiversité*) et le potentiel d'emplois et d'activités à créer, utiles aux territoires. D'une part, les données sur le fonctionnement physique, chimique et biologique de ces sols sont en cours d'acquisition et d'autre part, le groupement d'acteurs issu du politique, du milieu de l'entreprise, de l'associatif et de la recherche, poursuit la co-construction des imaginaires de demain pour donner une place ressource aux sols en cœur de villes. Enfin, l'ambition de cette étude visera à comparer l'impact carbone de deux scénarios : l'import classique de terres agricoles excavées à l'extérieur de la MEL vs. la construction de sol à partir de ressources locales.

Références

- [1] ANRU, 2014, Le Nouveau Programme National de Renouvellement Urbain - <https://www.anru.fr/le-nouveau-programme-national-de-renouvellement-urbain-nprnu>
- [2] Métropole Européenne de Lille - Territoire zéro chômeur de longue durée - <https://www.lillemetropole.fr/territoire-zero-chomeurs>
- [3] Dulcire, Michel, et al. Chapitre 9 - Recherche-action en partenariat et innovation émancipatrice. Innovation et développement dans les systèmes agricoles et alimentaires, édité par Guy Faure et al., Éditions Quæ, 2018, <https://books.openedition.org/quae/25461>.
- [4] Allard-Poesi F. et Perret V. La Recherche-Action. Y. Giordano. Conduire un projet de recherche, une perspective qualitative, EMS, pp. 85-132, 2003. <https://hal.science/hal-01490609>
- [5] AgroParisTech, INRA, 2019, Caractérisation de la contamination des sols urbains destinés à la culture maraîchère et évaluation des risques sanitaires. 59 pages. https://www.inrae.fr/sites/default/files/guide_refuge.pdf
- [6] Johannes et al., 2017, Optimal organic carbon values for soil structure quality of arable soils. Does clay content matter? *Geoderma*, 302, Pages 14-21.

Gestion et challenges environnementaux et sanitaires

**Aurélie PELFRENE^{1*}, Karen PERRONNET², Valérie BERT², Véronique LAGERON², Géraldine BIDAR¹,
Christophe WATERLOT¹, Elisabeth REMY³, Brice LOUVEL¹, Sébastien DETRICHE¹, Liliane JEAN-SORO^{4,7}, Céline PERNIN¹, Thierry LEBEAU^{5,6,7}, René GUENON^{7,8}**

¹Univ. Lille, IMT Nord Europe, Univ. Artois, JUNIA, ULR 4515 – LGCgE, Laboratoire de Génie Civil et géo-Environnement, F-59000 Lille, France, aurelie.pelfrene@junia.com, geraldine.bidar@junia.com, christophe.waterlot@junia.com, brice.louvel@junia.com, sebastien.detrich@junia.com, celine.pernin@univ-lille.fr

²Ineris, Unité Impact Sanitaire et Exposition, Direction Sites et Territoires, Parc Technologique Alata, BP 2, 60550 Verneuil-en-Halatte, karen.perronnet@ineris.fr, valerie.bert@ineris.fr, veronique.lageron@ineris.fr

³INRAE, UMR SADAPT, Université Paris-Saclay, elisabeth.remy-inrae@orange.fr

⁴Univ Gustave Eiffel, GERS-LEE, F-44344, Bouguenais, France, liliane.jean-soro@univ-eiffel.fr

⁵LPG-UMR 6112 CNRS-Université de Nantes-Université d'Angers, 2 rue de la Houssinière, F-44322 Nantes Cedex, France

⁶OSUNA, 2 rue de la Houssinière, F-44322 Nantes cedex 3, France

⁷IRSTV-FR CNRS 2488, Ecole Centrale de Nantes, 1 rue de la Noë, BP 92101, F-44321 Nantes, France

⁸EPHOr, Agrocampus Ouest Campus d'Angers, 2 rue Le Nôtre, F-49045 Angers cedex, France

Résumé

L'étude visait à évaluer l'intérêt d'amendements organiques et minéraux pour gérer des sols de potagers urbains présentant des contaminations géogènes et/ou anthropiques. Il s'agissait plus spécifiquement d'évaluer le potentiel de ces amendements pour réduire de façon durable la phytodisponibilité des éléments en trace ainsi que l'exposition des jardiniers et de leur famille via l'ingestion de particules de terre ou de légumes autoproduits et les risques sanitaires associés. Pour déterminer l'intérêt global de l'utilisation des 10 amendements testés, leur impact a été évalué sur des aspects environnementaux, agronomiques et d'exposition humaine. L'étude, réalisée sur trois jardins urbains, a montré que chaque situation est unique et qu'une étude spécifique, de l'expérimentation en pots jusqu'au sol en place, est nécessaire afin de sélectionner un amendement adéquat au contexte pédo-géo-climatique du jardin. Cette démarche a été plutôt concluante avec l'apport de compost pour le site présentant principalement une contamination en As et Pb d'origine géogène, mais reste toutefois limitée car n'entraînant pas de réel bénéfice quant à la réduction des expositions et des risques sanitaires pour le jardinier. La démarche d'apporter un ou des amendements sur un site n'est pas opérationnelle pour l'instant et lorsqu'elle est mise en œuvre, elle doit être réfléchie au cas par cas et selon un programme de surveillance de la qualité des végétaux sur plusieurs années.

Introduction

Le besoin de nature en ville, l'engouement pour le manger sain et le contexte socio-économique difficile ont conduit à sortir le jardinage de la désuétude [1]. Ceci concerne tant les jardins privatifs, le plus souvent attenants aux habitations, que les jardins collectifs. Il est fréquent d'observer ces derniers sur des délaissés urbains, le long d'axes routiers ou ferroviaires, à proximité de sites industriels en activité ou non, ou même sur d'anciennes friches industrielles ou urbaines. Or d'une façon générale, les sols urbains sont des milieux complexes, souvent très hétérogènes et qui peuvent, en fonction de leur histoire et/ou de leur environnement, présenter des qualités agronomiques médiocres et contenir des contaminants d'origines diverses et à des concentrations variables. Outre une contamination géogène, la contamination des sols peut en effet résulter de rejets passés et/ou actuels qu'ils soient d'origine industrielle ou urbaine, ou encore de différentes pratiques culturelles des jardiniers. Si les sols de potagers, support de biomasses végétales et de biodiversité, représentent des valeurs foncières, agronomiques, patrimoniales et souvent affectives, les connaissances sur leur degré de contamination, leur qualité bio-physico-chimique, leur impact sur la qualité des légumes autoproduits et consommés restent encore insuffisantes et ceci, quel que soit le statut des potagers. Or, compte tenu des transferts de contaminants dans la chaîne alimentaire, des risques sanitaires liés à la consommation de denrées ne peuvent être écartés.

Parmi les techniques pouvant influencer sur le comportement des polluants, notamment métalliques, dans les sols, l'apport de produits naturels ou synthétiques constitue une alternative au remplacement des sols contaminés et vise à réduire la mobilité, la biodisponibilité et plus particulièrement la phytodisponibilité des éléments en trace (ET) [2]. Ainsi, l'usage d'amendements organiques et/ou inorganiques est présenté dans la littérature comme une technique prometteuse. Les études concernant l'évaluation des effets des amendements sur le comportement des ET dans les sols de potagers sont toutefois peu nombreuses. En modifiant les paramètres physico-chimiques des sols, ces amendements peuvent influencer sur les activités biologiques des sols, la spéciation des ET et réduire *in fine* la disponibilité environnementale et la biodisponibilité de ces derniers.

Le recours aux amendements comme méthode de gestion de sols de potagers contaminés reste encore assez peu étudié et en particulier dans des conditions *in situ*.

La présente étude avait pour objectif de traiter l'ensemble de la chaîne depuis l'expérimentation jusqu'à l'aide à la décision pour des végétaux de potagers destinés à la consommation humaine. L'enjeu était d'étudier l'intérêt d'amendements, notamment de composts autoproduits et d'amendements minéraux, pour gérer des sols de potagers urbains présentant des contaminations métalliques géogènes et/ou anthropiques ne remettant pas en cause l'usage des jardins potagers.

Matériel et méthodes

Dans l'objectif d'étudier l'intérêt d'amendements organiques et minéraux pour gérer des sols de potagers urbains contaminés en ET et face à la diversité des produits identifiés dans la littérature comme efficace pour réduire la (bio)disponibilité environnementale et/ou toxicologique, des expérimentations *ex situ* en milieu semi-contrôlé ont été réalisées en vue de réduire *in fine* le nombre d'amendements à tester *in situ*. Ces expérimentations *ex situ*, réalisées en 2 temps, ont porté sur 3 terres présentant des contextes géo-pédo-climatiques différents (une terre provenant d'une parcelle d'un jardin collectif à Nantes, une terre provenant d'un jardin privé à Evin-Malmaison et une terre provenant d'une parcelle d'un ancien jardin collectif à Lille) :

- 15 modalités testées (dont 1 témoin non amendé) en expérimentation 1 pour évaluer les amendements sur la disponibilité des ET au regard de deux extractants chimiques : NH_4NO_3 permettant de simuler une extraction (mobilité) des ET à court terme et EDTA pour simuler leur extraction par les plantes à long terme [3] ;
- 7 modalités testées (dont 1 témoin non amendé) en expérimentation 2 pour étudier plus spécifiquement la réponse d'un modèle végétal (la laitue).

Dans le cadre de ces expérimentations *ex situ*, les effets des amendements ont été évalués sur les paramètres physico-chimiques et biologiques, sur la disponibilité environnementale (extractions chimiques), sur la potentialité agronomique des sols déterminée par la biomasse végétale et sur l'exposition humaine au regard de l'accumulation des ET dans la laitue ainsi que la bioaccessibilité orale des ET en lien avec l'ingestion de particules de terre.

Pour déterminer l'intérêt global de l'utilisation de certains amendements en conditions *in situ*, un système de scores a été établi pour prendre en compte l'impact des amendements sur ces aspects (environnemental, agronomique et exposition humaine). Ces scores ont donc été utilisés comme un outil d'aide à la sélection des amendements testés *in situ* sur trois jardins et sur lesquels 5 légumes ont été cultivés (radis, carotte, pomme de terre, laitue et tomate). Les expérimentations *in situ* ont été complétées par une évaluation des risques sanitaires associés à la pratique du jardinage et la consommation de légumes auto-produits, et pour laquelle un scénario « générique » commun a été décliné sur les 3 jardins au moyen du logiciel multimédia MODUL'ERS, développé par l'Ineris.

Résultats et discussion

Au regard des résultats obtenus à l'issue de l'expérimentation *ex situ*, le bilan suivant a été fait et est illustré en Figure 1 :

- pour la terre du jardin de Nantes (avec des concentrations totales géogènes de 32 mg/kg en As, 238 mg/kg en Pb et 77 mg/kg en Zn), les amendements de compost seul ou en mélange avec la zéolite, le terreau de semis et la fleur de chaux sont globalement efficaces, le compost ayant obtenu le score le plus élevé en raison de son efficacité pour réduire la disponibilité de Pb, Zn et As ;
- pour la terre du jardin d'Evin-Malmaison (avec des concentrations totales de 6,3 mg/kg en Cd, 264 mg/kg en Pb et 337 mg/kg en Zn), le compost seul ou en mélange avec la zéolite et la fleur de chaux sont globalement efficaces, la fleur de chaux obtenant le score le plus élevé en raison de sa capacité à réduire la disponibilité de Cd, Pb et Zn ;
- pour la terre du jardin de Lille (avec des concentrations totales de 384 mg/kg en Pb et 399 mg/kg en Zn), tous les amendements testés semblent efficaces. Le compost mélangé à la zéolite a obtenu le meilleur score grâce à ses capacités à réduire la disponibilité de Pb et Zn ; la poudre d'os présente un intérêt également.

Ces résultats ont permis de choisir les amendements suivants pour les expérimentations *in situ* (en complément d'un témoin non amendé) :

- pour le jardin de Nantes : compost, fleur de chaux, terreau de semis ;
- pour le jardin d'Evin-Malmaison : fleur de chaux ;
- pour le jardin de Lille : compost seul et en mélange avec la zéolite, poudre d'os, fleur de chaux.

D'une manière générale, l'apport d'amendements a permis de mettre en évidence les éléments suivants :

- aucune diminution des concentrations en Cd (carotte, radis, tomate et pomme de terre sur Evin-Malmaison) et en Pb (carotte sur Lille et Evin-Malmaison) qui étaient supérieures aux teneurs maximales autorisées dans les denrées alimentaires commercialisées sur le marché européen ; une augmentation du transfert des ET (notamment As et Pb sur Nantes) avec l'ajout du terreau de semis et dans une moindre mesure avec la fleur de chaux ;
- absence d'effets notables sur la bioaccessibilité orale des ET dans les sols ;
- absence de réduction significative des indices de risques sanitaires globaux ; et même une augmentation significative des indices de risques sanitaires globaux avec l'apport de fleur de chaux sur le site d'Evin-Malmaison (Quotient de Danger du Cd) et l'apport de terreau de semis sur Nantes (Excès de Risques Individuel de l'As).

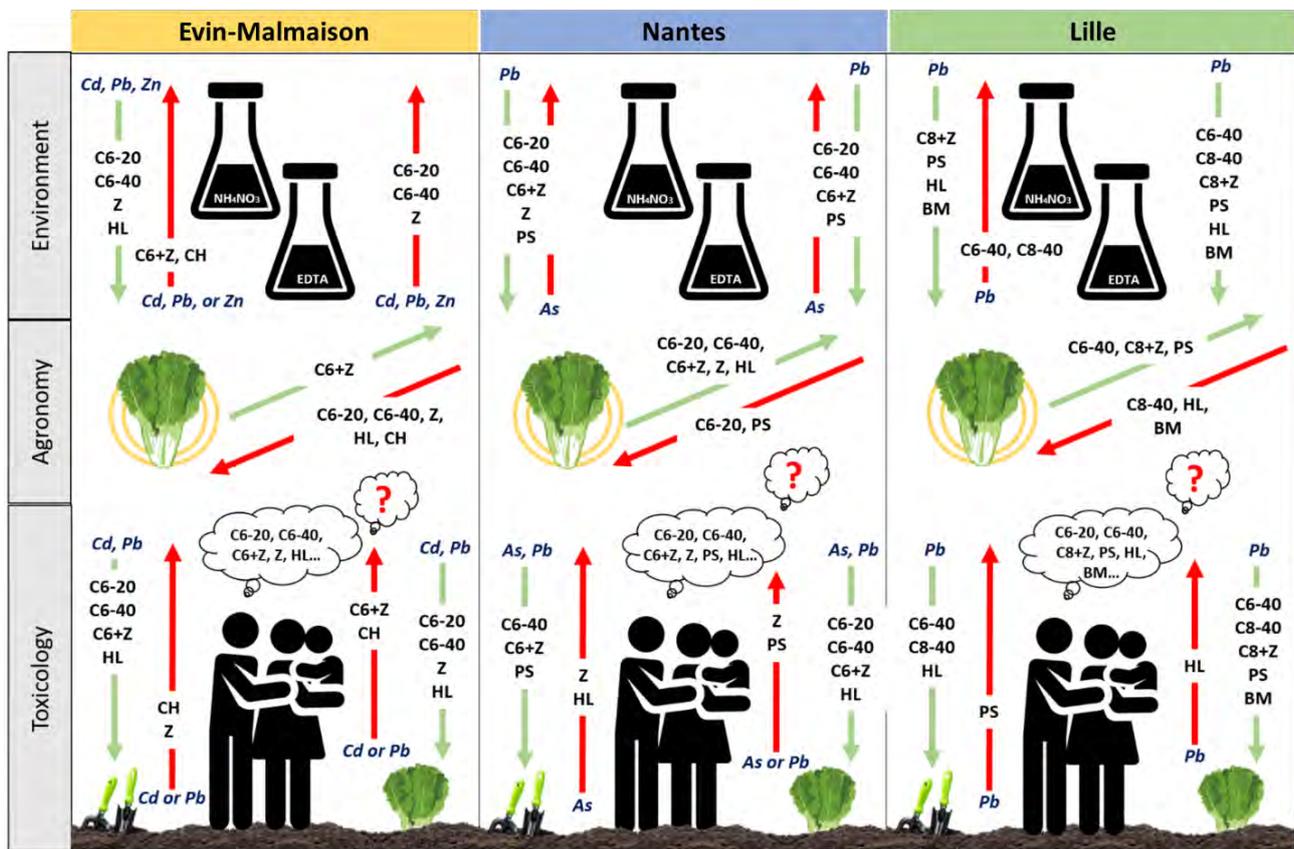


Figure 1. Illustration de l'impact environnemental à court et long termes (évalué avec NH_4NO_3 et EDTA), agronomique (évalué par la biomasse produite) et toxicologique (évalué par la bioaccessibilité orale et le facteur de bioconcentration dans le lait) des amendements par rapport à leurs témoins plantés respectifs de l'expérimentation 2. C6-20, C6-40 et C8-40 : compost jeune (6 mois) ou mature (8 mois) à 20 ou 40 t/ha ; C6+Z et C8+Z : compost 6 ou 8 mois à 20 t/ha mélangé avec de la zéolite à 10% ; Z : zéolite chabazite ; HL : fleur de chaux ; PS : terreau de semis ; BM : poudre d'os ; CH : corne broyée. La flèche verte indique une réponse favorable à l'amendement. La flèche rouge indique une réponse défavorable induite par l'amendement.

Conclusions et perspectives

Les résultats obtenus sur les expérimentations *ex situ* ne se sont pas totalement confirmés avec les expérimentations *in situ*, illustrant l'impact du changement d'échelle et des mises en culture. L'étude de ces trois jardins a montré que chaque jardin est unique et qu'une étude spécifique, de l'expérimentation en pots jusqu'au sol en place, est nécessaire afin de sélectionner un amendement adéquat au contexte pédo-géo-climatique du jardin. Cette démarche a été plutôt concluante avec l'apport de compost pour Nantes, un site présentant principalement une contamination en As et Pb d'origine géogène, mais reste toutefois limitée car n'entraînant pas de réel bénéfice quant à la réduction des expositions et des risques sanitaires pour le jardinier.

La démarche d'apporter un ou des amendements sur un site n'est pas opérationnelle pour l'instant et lorsqu'elle est mise en œuvre, elle doit l'être au cas par cas et selon un programme de surveillance sur plusieurs années. La présence de polluants, notamment des ET, dans les sols des jardins potagers en général, qu'ils soient collectifs ou privés, est un problème d'actualité. Rappelons néanmoins tous les bienfaits de ces espaces en termes de liens sociaux, de lieux pédagogiques, de biodiversité, d'économies et tout simplement des lieux favorisant la santé morale et physique. Ces espaces et ces sols sont à préserver car ils rendent de nombreux services écosystémiques. Il est important de poursuivre le développement des moyens de transmission des connaissances acquises vers les associations et les jardiniers amateurs ainsi que les outils de science participative.

Références

[1] ADEME, Douay F., Marot F., Schwartz C. (2019). Jardins potagers : retour sur 30 ans de recherche en connaissance, évaluation et gestion des impacts. Rapport Ademe, 65 pp.

[2] ADEME, Bidar G., Waterlot C., Sahmer K., Pelfrène A., Pourrut B., Schwartz C., Douay F. (2017). PhytExPPo : Phytodisponibilité des ETM pour les plantes potagères et extrapolations dans la quantification de l'exposition des consommateurs – Rapport, 176 pp.

[3] Schnackenberg A., Bidar G., Bert V., Cannavo P., Détriché S., Douay F., Guenon R., Jean-Soro L., Kohli A., Lebeau T., Perronnet K., Vidal-Beaudet L., Waterlot C., Pelfrène A. (2022). Effects of inorganic and organic amendments on the predicted bioavailability of As, Cd, Pb and Zn in kitchen garden soils. *Advances in Environmental and Engineering Research* 3(1):30.

Remerciements

Les auteurs remercient l'ADEME et tout particulièrement Franck Marot pour leur soutien dans le cadre du projet POTAGERS, ainsi que la Ville de Lille et la Ville de Nantes pour les accès aux sites de Bazinghien et de Les Eglantiers et leur accompagnement dans la réalisation du projet.

Atelier 6B

Démarches participatives des citoyens et des acteurs impliqués dans la gestion des sites pollués

PROJET POLIVAL Phase 1 : enquête auprès des acteurs de la réhabilitation des friches et des sites et sols pollués 330

Étude des dynamiques de participation citoyenne pour la gestion du risque en territoires post-extraction minière 336

Les citoyens « en-quête » de données sur la pollution historique des sols de leur quartier 341

Mission de tiers de confiance dans la gestion des sites et sols pollués 347
Étude de cas

PROJET POLIVAL Phase 1 : enquête auprès des acteurs de la réhabilitation des friches et des sites et sols pollués

Hélène DEMOUGEOT-RENARD^{1*}, Sylvain GIRARD², Charlotte LE GAVRIAN³, Raphaël PERILLAT⁴, Baptiste SAUVAGET⁵

Introduction / Résumé

Les friches urbaines et péri-urbaines constituent un réservoir stratégique de terrains à reconquérir, mais les activités passées y ont laissé leur trace. La viabilité d'une reconversion dépend fortement du coût de travaux de dépollution du sol. Or des erreurs d'appréciation de la situation de pollution peuvent générer des surcoûts et des délais supplémentaires, avec une prise de risque significative et l'engagement de la responsabilité des décideurs (Jeannée et Demougeot-Renard 2016).

Il existe des méthodes matures et robustes d'estimation des incertitudes spécialement adaptées à la gestion des sites et sols pollués (SSP). Malgré les efforts déployés pour les promouvoir, elles sont fortement sous-utilisées pour gérer les risques liés à une pollution des sols, notamment des friches urbaines en reconversion. Le projet POLIVAL part du postulat que les blocages dépassent le cadre strictement technique et scientifique. Au travers d'une enquête menée au printemps 2024 sous le prisme de la théorie de l'acteur-réseau, nous avons identifié six « brèches » à partir desquelles nous proposons des pistes pour améliorer ces processus de décision.

Matériel et méthodes

Estimation des incertitudes et sites et sols pollués

Par la similitude des problématiques, le domaine des SSP a pu bénéficier des avancées techniques plus anciennes des secteurs de la mine et du pétrole : les méthodes d'estimation des réserves récupérables ont été transposées à l'estimation des zones de pollution concentrée.

Les méthodes géostatistiques en particulier permettent de modéliser la variabilité spatiale d'une pollution à partir d'un jeu de données collectées dans le milieu anthropisé. En France, depuis les premiers travaux applicatifs du début des années 2000 (Demougeot-Renard 2004; Jeannée 2001; Desnoyers 2010), de nombreuses actions ont été menées par des géostatisticiens et des professionnels des SSP pour rendre accessibles ces méthodes dans les contextes opérationnels de gestion des sites (Jeannée et al. 2013; Jeannée et Demougeot-Renard 2016). Ces mises en pratique ont conduit finalement à l'intégration de ces méthodes dans les guides méthodologiques nationaux (Lion et al. 2016; Ministère de l'environnement 2017; Blusseau et al. 2016)

Outre l'interpolation optimale des mesures de terrain, le diagnostic de la pollution d'un sol fait aussi intervenir des modèles physico-chimiques de propagation et de transformation des polluants dans la matrice du sol. Ces

¹ eOde, 7 chemin de Mont-Riant, CH-2000 Neuchâtel, helenedemougeotrenard@eode.ch

² Phimeca, 18/20 boulevard de Reuilly, F-75012 Paris, girard@phimeca.com

³ Cloud Spotting, legavric@gmail.com

⁴ Phimeca, 18/20 boulevard de Reuilly, F-75012 Paris, perillat@phimeca.com

⁵ eOde, 7 chemin de Mont-Riant, CH-2000 Neuchâtel, baptistesauvaget@eode.ch

simulations comportent une part très importante d'incertitude par la complexité des phénomènes modélisés, et parce que les données d'entrée des modèles sont elles-même très incertaines. La propagation d'incertitude consiste à modéliser ces incertitudes, à en déduire par la simulation l'incertitude des grandeurs calculées, puis à interpréter méthodiquement les résultats obtenus pour passer de la simulation à la décision. L'un des objectifs du projet QUASPER (<https://www.ginger-burgeap.com/quasper/>) était la transposition de méthodes conçus pour la gestion des rejets accidentels dans l'atmosphère (Mallet et al. 2018; Périllat, Girard, et Korsakissok 2020; Girard et al. 2020; Périllat et al. 2021; Caillat et al. 2023) au contexte de la pollution des sols (Périllat et al. 2022).

Cadre d'investigation : théorie de l'acteur-réseau

Il apparaît clairement que malgré la robustesse des outils scientifiques de prise en compte des incertitudes dans les SSP, les efforts de vulgarisation et la promesse d'une meilleure gestion des projets, les acteurs ne voient pas comment mobiliser ces compétences dans leurs pratiques, ni quel bénéfice ils pourraient en retirer. En prenant en compte comment se construisent les traductions (au sens de Serres (1974)) dans les séries d'interactions qui lient les acteurs, l'étude POLIVAL propose de rendre visibles, compréhensibles et mobilisables les incertitudes.

La théorie de l'acteur-réseau est une approche sociologique développée par des scientifiques (Akrich, Callon, et Latour 2006) dans laquelle la science n'est pas séparée de la politique, et qui invite à penser le monde en réseau et non en groupes sociaux. La théorie de l'acteur-réseau a permis le développement de méthodes pragmatiques d'innovation centrées sur les usagers, regroupées sous le vocable de design thinking.

Un acteur est un individu, organisation, humain ou non-humain qui transforme son environnement. Une boîte noire est un ensemble de croyances et de comportements induits, tacitement admis et non remis en question par un groupe d'acteurs. Ce faisant, les boîtes noires sont un élément important d'organisation sociale dynamique, en perpétuelle reconfiguration.

Quand les acteurs considèrent explicitement le contenu d'une boîte noire et le remettent en question, ils peuvent percevoir des incompatibilités, des brèches. Les acteurs vont chercher à opérer une traduction, c'est-à-dire altérer leurs comportements pour résoudre ces incompatibilités. Cependant, un changement d'ordre individuel n'est perçu que comme une anomalie et ne permet pas de reconfigurer les boîtes noires. Il est nécessaire de rallier d'autres acteurs pour s'accorder sur de nouvelles croyances et comportements.

Dans le cas de POLIVAL, la boîte noire qui est remise en question par les mesures de l'incertitude des SSP est le sol, avec le verrou de la propriété. Le sol est ce qui nous porte, c'est notre premier lien support à notre environnement, et c'est aussi l'archive cachée de l'ensemble de nos actions. Le sol et l'action que l'on a sur le sol sont des impensés verrouillés dans la boîte noire de la propriété. Donc, le fait que l'on connaisse mal ce qu'est scientifiquement le sol (Burniat et Sélosse 2021), que son étude et sa mesure soient peu développées, au-delà du fait que ce soit parce qu'on ne le voit pas, s'explique par des intérêts de préservation économiques et donc juridiques forts et occultants.

Résultats de l'enquête : les SSP vus par une « extra-terrestre »

Au cours des mois de février à mai 2024, nous avons mené une enquête auprès de 18 personnes impliquées dans la gestion des SSP par l'aménagement de foncier (collectivités, promoteurs immobiliers, EPF) ou disposant d'une expertise sur le sujet (bureaux d'étude, entreprises de dépollution, universitaires). Les entretiens ont été menés du point de vue de notre partenaire Cloud Spotting, spécialiste en communication et théorie de l'information, sans présumer de connaissance autre qu'une acculturation rapide sur la nature du sol, des pollutions, et des grandes lignes de la gestion actuelle des SSP. La démarche n'est cependant pas celle d'une observation sociologique : l'objectif assumé était de confronter des points de vue pour rechercher des brèches ouvrant des possibilités de créer de nouvelles traductions. Un total de 6 brèches ont ainsi été identifiées.

Brèche du référent

Selon les données fournies par la Commission Européenne, environ 60 à 70 % des sols de l'Union Européenne (U. E.) sont actuellement en mauvaise santé. Or en l'état actuel, il n'existe pas de législation européenne spécifique concernant la protection des sols et la prévention de leur dégradation.

Le droit, unique référence partagée, régleme nte essentiellement en France les niveaux de pollution acceptables en regard de l'usage d'un terrain. Il n'intègre pas la préservation de la nature des sols (la qualité physique, chimique et biologique), qui inciterait à une gestion envisagée à une échelle de temps plus longue. Le droit se focalise sur l'usage du terrain, qui devient *de facto* une notion centrale de la gestion des SSP (Ministère de l'environnement 2017).

Par la grande complexité des SSP, il est difficile de choisir un référent qui soit à la fois universel et mesurable. Dans le contexte du déploiement du plan ZAN, l'ADEME et l'INRAE ont enclenché la transition d'une approche surfacique à une approche fonctionnelle.

Brèche de la temporalité

Il faut plusieurs siècles pour que se forme un centimètre de sol, qui peut disparaître en une dizaine d'années sous l'effet de l'érosion. L'excavation d'un mètre de sol pour le terrassement détruit le résultat d'un processus de plusieurs milliers d'années. Les terres propres et *a fortiori* fertiles sont une ressource qui devient rare.

Pour l'heure, c'est le temps juridique qui rythme la gestion des SSP : la délivrance d'un permis de construire donne le « top départ » de la mesure de rentabilité d'un projet. La transaction associée opère en quelque sorte une « remise à zéro » de la description de l'état du site : les informations relatives au SSP ne sont convoquées qu'au moment de la transaction, sans réelle continuité dans le relevé et l'analyse de données. Cependant, appréhender les risques liés à la pollution des sols nécessite une compréhension d'interactions de facteurs complexes, intervenant sur un temps parfois bien plus long que les garanties décennales de la construction.

Brèche de l'interprétation

Il existe une certification pour les moyens mis en œuvre, et l'application de la méthodologie SSP. Cela étant, les bureaux d'étude produisent des informations polymorphes et les analysent, mais ne livrent pas ou peu de résultats conclusifs. Les interprétations de différentes natures, mobilisant des modèles différents, ne sont pas formellement encadrées.

L'absence de consolidation des interprétations laisse des zones grises qui ont tendance à favoriser le moins-disant pour le coût des études, et les mesures de protection et de préservation. Elles soulèvent également des risques de manipulation de l'information, ou tout simplement d'oubli.

Brèche du processus d'action

Le processus de gestion des SSP, tel que documenté par exemple par d'Hotelans et al. (2023), se révèle en pratique un agrégat de processus de création de connaissances et de décisions avec des recouvrements partiels dans le temps et des personnes impliquées. Tout au long de la filière, des experts sont sollicités pour interpréter ces données et les transformer en arguments décisionnels mais souvent sans cadre de référence formel, hormis la loi du marché et les arbitrages coûts-délais.

Brèche des coûts

Les objectifs des professionnels des SSP et des aménageurs sont divergents. En effet, les critères de succès changent selon le point de vue, ce qui engendre des tensions sur les coûts et délais.

Le coût du risque sanitaire est peu perceptible par les donneurs d'ordre car il y a peu de risque qu'ils soient considérés comme responsables, étant donné la complexité des SSP. Néanmoins, le coût économique d'une mauvaise interprétation d'étude SSP est perceptible au degré de crise que génère la gestion de la pollution dans les sites et les sols en impactant les délais et la rentabilité de la construction.

Brèche du sentiment de gâchis, de mauvais travail

La plupart des personnes interrogées ont exprimé une impression d'une succession de mauvaises décisions, d'une perte d'efficacité, ou d'un manque de sérénité vis-à-vis des responsabilités endossées quant aux risques sanitaires.

Conclusions et perspectives

Nous avons identifié **trois pistes** pour poursuivre notre investigation dans les brèches présentées dans la section précédente.

Introduire la culture du *risk management*

Plusieurs personnes interrogées ont évoqué une démarche d'atténuation des risques ou *derisking*. Ce terme semble emprunté aux domaines financier et géopolitique (Daoudal 2023) où il désigne une stratégie de désengagement de positions non maîtrisables ou sous influence exogène, pouvant s'avérer dommageables.

Le volet « risque » de la gestion des SSP n'intervient qu'en bout de chaîne. Soit parce que les risques ne sont pas perçus par les acteurs, soit parce qu'il se sentent démunis pour les gérer. Pour autant, la culture de la gestion du risque est bien établie dans d'autres domaines, notamment l'industrie et la finance. Notons que la gestion d'un SSP n'est pas une activité récurrente d'une entreprise comme l'exploitation d'un actif industriel : c'est plutôt un coût ponctuel, « avant de faire », pour établir un capital. En ce sens, il nous semble intéressant d'approfondir le parallèle avec le domaine financier, dans lequel *risk manager* est une carrière standard. D'une certaine manière, gérer les risques n'est pas seulement éviter les ennuis : on peut y gagner, comme en finance.

Vers un suivi évolutif des SSP, cohérent avec les modifications en cours des directives comptables européennes

Dans le secteur agricole, le lien entre bon état des sols et services rendus est plus ou moins admis : c'est une boîte noire pour la plupart des acteurs. Même si les critères de bon état peuvent être sujets à débat, les acteurs entrent spontanément dans une démarche : de suivi (*monitoring*) : est-ce que mon terrain s'améliore ? de comparaison : tel terrain est-il meilleur que tel autre ?

Plusieurs personnes interrogées souhaiteraient disposer de référentiels pour l'état des sols (quelle situation est « grave » ou non ?) et pour la prise en compte de l'incertitude (quelle zone présente un risque faible, moyen ou fort ?).

La directive Corporate Sustainability Reporting Directive (« CSRD » 2023) adoptée en novembre 2022 par la Commission Européenne introduit dans les mesures économiques des organisations, l'écologie en imposant le principe de la double matérialité (Ben Saad, Viallanex, et Palencher 2023). Cette métrologie propose que les capitaux financiers, comme les capitaux environnementaux et sociaux, soient préservés pour assurer la soutenabilité de l'activité de l'organisation. Pour les organisations il sera donc nécessaire de prendre en compte, compter et rendre compte de l'évolution de l'état des SSP suite à leurs activités de construction et exploitations.

Vers un mode de coopération propice à l'appropriation des raisonnements

La transcription de modèles d'incertitudes à l'adresse des non-spécialistes est délicate en général et l'est encore plus quand s'agit de phénomènes spatiaux comme c'est le cas pour la gestion des SSP.

Nous supposons que l'utilisation des estimations d'incertitude nécessite une appropriation du raisonnement dont elles sont issues, mais que cette appropriation peut passer par un autre chemin, mobilisant d'autres compétences. Nous proposons trois préceptes pour y parvenir (illustrés dans la Figure 1) :

- 1. Dissocier les données «brutes» des analyses.
- 2. Agréger le produit final d'aide à la décision (par exemple une carte), c'est-à-dire, intégrer-combiner les sources de données de façon à proposer des cartes interprétables de façon autonome.

- 3. Rendre activables les étapes du raisonnement par exemple en rendant la carte d'aide à la décision interactive à l'aide de curseurs, menus déroulants ou cases à cocher.

Le recours à l'interaction permet de s'appuyer sur des mécanismes cognitifs de rétroaction pour créer des connaissances à partir d'informations trop complexes pour être transcrites par des nombres ou des images figées, par exemple l'effet sur une carte d'interactions multifactorielles entre de nombreux paramètres.

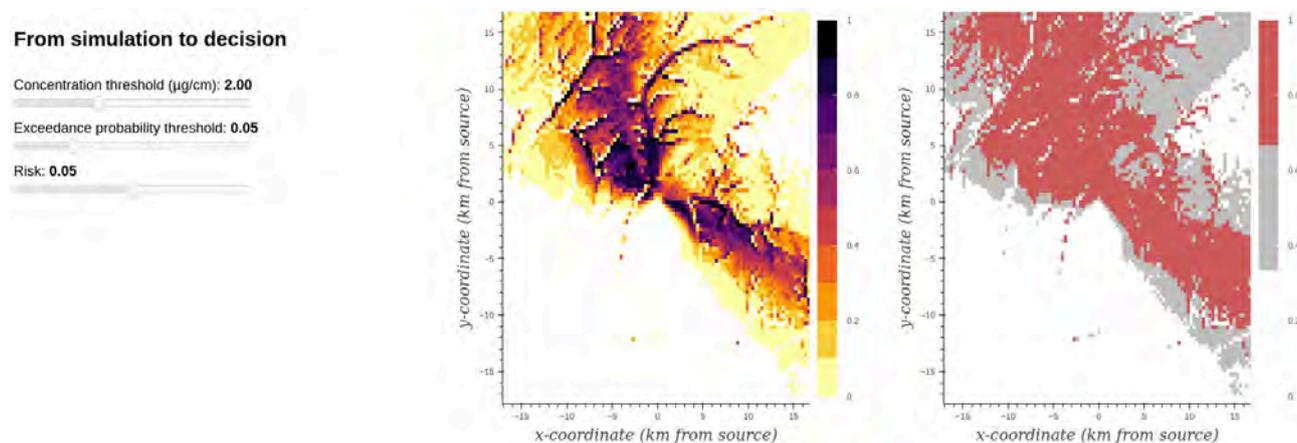


Figure 1 : Exemple interactif (https://showroom.phimeca.com/decision_map) de transition d'une carte d'estimation de probabilité de dépassement de seuil à une carte d'aide à la décision s'appuyant sur le concept de significativité statistique et de curseur pour tester la robustesse des décisions vis-à-vis des paramètres du modèle (Caillat et al. 2023).

Selon Laurent (2018) « on collabore pour faire, on coopère pour savoir ». Nouer des relations de coopération entre les acteurs de la gestion élargie SSP et de la revalorisation des friches pourrait contribuer à transformer une séquence unique d'actions ponctuelles en un processus cyclique itératif.

La méthode Cartorisk (Demougeot-Renard et al. 2016; Demougeot-Renard et al. 2024) a été développée dans cet objectif (voir la Figure 2). En facilitant la cartographie des risques à partir d'un modèle géostatistique de la pollution des sols, la méthode permet de tester et comparer différentes variantes d'aménagement, pour rechercher un optimum technique et financier tenant compte de la pollution. En permettant d'obtenir rapidement des cartographies et des estimations de coûts, le code informatique Cartorisk devient alors un outil de dialogue entre les acteurs du réaménagement et de la gestion des SSP pour trouver un meilleur compromis. Cette méthode ne peut être mise en œuvre que si les parties prenantes acceptent un changement de paradigme, en caractérisant très tôt l'état de pollution du sol, et en intégrant de la flexibilité dans les usages et équipements prévus sur la friche à reconverter.

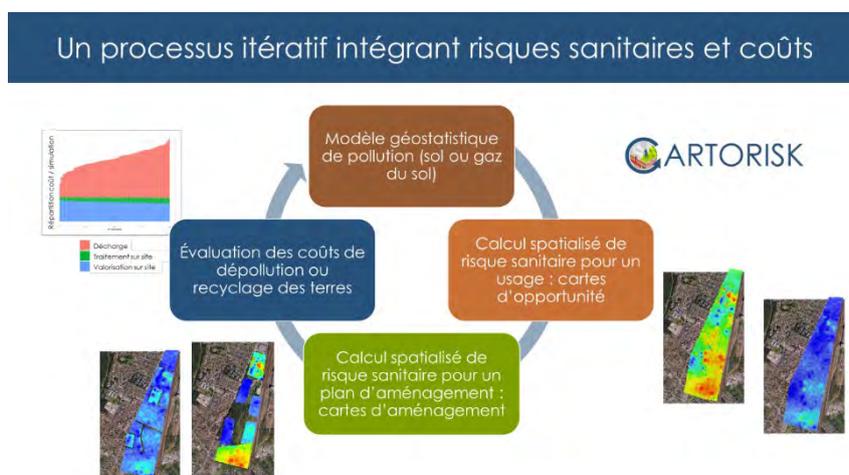


Figure 2 : Méthode interactive Cartorisk pour trouver un aménagement compatible avec les risques sanitaires et les coûts de dépollution des terres excavées (Demougeot-Renard et al. 2024, Demougeot-Renard et al. 2016).

Références

On se référera à l'article de la [conférence lambda-mu 2024](#) des mêmes auteurs : « Incertitude : l'éléphant dans le salon de la gestion des sites et sols pollués ? » pour la liste des références bibliographiques mentionnées dans le présent résumé.

Remerciements

Nous remercions chaleureusement toutes les personnes nous ayant accordé leur temps pour partager leur point de vue et expertise.

L'idée de monter ce projet est le fruit des rencontres stimulantes provoquées par le GT Incertitudes SSP.

Le projet POLIVAL est rendu possible grâce au soutien financier de l'ADEME, et à la confiance témoignée par Hélène Roussel et Frédérique Cadière.

Étude des dynamiques de participation citoyenne pour la gestion du risque en territoires post-extraction minière

Baptiste LEBOT^{1,2,3}, Camille DUMAT^{1,4}, Fenintsoa ANDRIAMASINORO³

baptiste.lebot@univ-tlse2.fr, camille.dumat@toulouse-inp.fr, f.andriamasinoro@brgm.fr

¹ : CERTOP UMR5044 CNRS-UTJ-UPS, Toulouse

² : ADEME, Angers

³ : DPSM-BRGM, Orléans

⁴ : DYNAFOR UMR1201 INRAE-INP, Toulouse

Résumé

En réponse aux tensions, divergences, incompréhensions mutuelles et/ou incertitudes, souvent observées sur les anciens territoires miniers en France (TPEM), le Service Géologique National (BRGM) souhaite intégrer davantage la participation citoyenne dans la gestion des risques. Dans ce contexte, la thèse en sociologie de l'environnement (ADEME-DPSM/BRGM-CERTOP) vise à explorer les dynamiques sociales à l'œuvre dans l'émergence de nouveaux usages sur ces TPEM, et à tester et déployer des outils de concertation favorables à l'élaboration d'un projet de territoire commun entre les différents acteurs.

Trois TPEMs contrastés (typologies des risques et mobilisations citoyennes) ont été sélectionnés par le DPSM pour y observer la pluralité de perceptions des risques et y expérimenter des dispositifs de participation complémentaires afin de confronter la diversité des visions et révéler les leviers et freins à la mise en participation sur ces territoires. Sur la base des résultats d'enquêtes réalisées sur ces 3 terrains, il apparaît que la santé globale et les considérations d'éthique et de démocratie⁶ sont aux cœurs des enjeux et semblent incontournables pour effectivement fabriquer de nouvelles dynamiques de co-construction sur des TPEM.

Mots-clés : Après-mine, controverse, sociologie, risque, co-construction.

Introduction

En France, la fin de l'extraction minière – dans les années 1990 – pour des raisons économiques, n'a pas provoqué la disparition des risques et des nuisances existants (pollutions persistantes, mouvements de terrain, etc.). L'essoufflement de cette dynamique minière passée impacte significativement les territoires et rend nécessaire leur reconfiguration : re-créer des dynamiques socio-économiques, des paysages agréables et des usages stimulants pour les habitants. Or, on constate aujourd'hui l'émergence de tensions autour de l'usage des espaces identifiés comme pollués et/ou dangereux ; liées aux incompréhensions, défiances entre acteurs et/ou aux incertitudes inhérentes à la gestion des risques sanitaires et environnementaux (Mottis et al., 2022 ; Busca & Lewis, 2018). Plus globalement, les questions santé-environnement induites par les pollutions des écosystèmes et le dérèglement climatique sont de plus en plus présentes dans l'espace public. Avec, en prime, une pression citoyenne de plus en plus forte quant à leur intégration au processus démocratique (Gourgues et al., 2021). En parallèle, une volonté politique et législative de « faire participer » s'opère au niveau national ;

⁶ Dans cette présentation, les objectifs énoncés de « santé globale », d'« éthique » et de « démocratie » sont interconnectés. Ils sont à considérer dans une approche commune visant à considérer le « bien-être physique, mental et social » (Santé, OMS) des populations dans un contexte global (TPEM), s'inscrivant dans un ensemble de conceptions morales (éthique) négociées par et pour les citoyens.e.s d'un territoire donné.

notamment concernant les questions environnement-santé (Convention d'Aarhus en 1998, mise en place des Comités de suivi de site en 2014...) et ceci alors que des enjeux économiques forts existent sur les TPEM, comme la réouverture possible de mines et/ou la valorisation des déchets miniers en discussion.

Cette communication vise à présenter les résultats de recherche et réflexions en sociologie de l'environnement sur le sujet de la participation citoyenne pour la co-gestion des TPEM menés depuis 2021 (Lebot & Berry, 2021) puis durant une année de thèse (Lebot, 2023). L'objectif est de rendre compte de perceptions des acteurs des TPEM en France Métropolitaine, et aussi des stratégies des organismes de gestion des risques (BRGM et Ademe en particulier) visant à favoriser la participation des habitants. Des méthodes de recueils de données qualitatives sont utilisées pour rendre compte de la gestion après-mine et sa réception sur trois TPEM⁷ contrastés de par la typologie du risque et la mobilisation citoyenne. L'enjeu étant également d'y étudier les possibilités de mise en participation, s'appuyant sur des dynamiques existantes : approche pragmatique d'applicabilité. Les premiers résultats obtenus éclairent sur l'intérêt des citoyens à contribuer à des expérimentations concernant la gestion des risques et comment, cette vision institutionnelle de la participation fait bouger le social en répondant ou non aux problèmes vécus sur ces territoires et dans l'environnement global.

Matériel et méthodes

Approche sociologique pragmatique

Sur ces TPEM, exposés à des pollutions chimiques d'origine anthropique (présence de terrils de résidus miniers), le travail de recherche s'intéresse à la façon dont la gestion des sites et sols pollués s'intègre ou non dans les projets de territoire. Pour cela, nous nous appuyons sur une approche sociologique qualitative et pragmatique ; à savoir une approche visant à recueillir le discours d'une pluralité d'acteurs afin d'analyser ce qui – selon eux – fait problème dans leur environnement. Un des premiers objectifs de ce travail était d'identifier les acteurs de l'après-mine en rendant compte de leurs différentes perceptions des risques sur les TPEM. Le public de l'après-mine (Zask, 2008) rassemble les acteurs participant à la définition des problèmes (Dewey, 1927) ; à savoir l'ensemble des personnes travaillant, vivant ou ayant des usages sur ces territoires (habitants, agents des différents services de l'Etat travaillant sur les problématiques après-mine, personnes ayant des pratiques de loisirs sur ces territoires (pêche, jardinage, sport, tourisme, etc.), etc.). Pour rendre compte des divergences dans l'appréhension de l'après-mine, nous avons mené deux études exploratoires (sur le Site minier d'Abbaretz (44) et dans le District minier et sidérurgique de Pontgibaud (63)) révélant les tensions entre des enjeux de dépollution et de mise en sécurité des sites et des usages existants sur ces territoires (volonté de patrimonialisation, loisirs...).

Pour cela, nous nous appuyons sur une méthode sociologique qualitative. D'abord, un travail de recherche documentaire a permis de rassembler et d'analyser des documents « officiels » (de services de l'Etat : DPSM, DREAL, ARS...), et aussi de la littérature grise : journaux, blogs, sites internet des acteurs du territoire, etc. Ce corpus rendant compte de l'histoire du territoire, de la gestion et des controverses ayant pu exister publiquement. Suite à ce travail d'identification, l'enjeu était de rentrer en contact avec des acteurs pour la réalisation d'entretiens sociologiques (Blanchet et Gotman, 2015) et d'observation directe (Arborio, 2005). La première méthode évoquée est adaptée pour recueillir le discours des personnes à propos de leurs usages et pratiques sur le TPEM. Celle-ci se décline en deux types d'entretiens : semi-directif, avec des personnes identifiées comme appartenant à des institutions, associations, etc., et des entretiens libres, menés au gré des rencontres sur le territoire, plutôt en déambulation au contact de l'environnement de vie ou de pratique. La seconde méthode permet de croiser les données qualitatives récoltées avec des observations in situ afin de

⁷ L'ancien District minier et sidérurgique de Pontgibaud (63), où l'exploitation du plomb-argentifère a profondément marqué le territoire (haldes, trous de mines, bâtiments...) et où leur gestion par l'Etat – via ses organismes de gestion – n'est pas perçue de la même façon par d'autres acteurs du territoire. 2) Le bassin minier et sidérurgique de Decazeville (12), où s'est déroulé l'extraction de houille, puis de fer. Ici, depuis les années 2010, une négociation a lieu entre les services de l'Etat et les pouvoirs publics locaux autour des périmètres et des risques désignés par un PPRM (Plan de Prévention des Risques Miniers). 3) Le territoire de la Vallée de l'Orbiel (11), haut lieu de l'extraction d'or et d'arsenic en Europe, où s'observent des différences de perception de la gestion des risques par les acteurs du territoire (habitants ordinaires, usagers, acteurs institutionnels, élus, associations, etc.).

rendre compte des pratiques effectives des acteurs en situation. Ces différentes méthodes et phases de recueils de données qualitatives sont suivies par un travail de retranscription et d'organisation des informations visant à mettre en lumière ce qui – pour chacun des acteurs – fait problème (ou non) concernant la gestion après-mine des territoires.

Ces phases de recueils de données qualitatives permettent de saisir les enjeux liés à la gestion après-mine à des échelles locales situées ; cela afin de pouvoir proposer la mise en place d'ateliers de participation. La particularité de ce travail de recherche est en effet d'expérimenter un couplage méthodologique entre différents outils de simulation participative (sous-forme de jeu sérieux, de théâtre forum, d'observation de pratiques, etc.) et d'observer la montée en compétence des participant.e.s et/ou de l'émergence de dynamiques collectives. Concernant ces expérimentations de participation, nous nous appuyons sur l'état de l'art : de nombreux outils et méthodes existent pour favoriser la prise en compte des citoyen.ne.s sur un territoire donné ou dans un contexte précis : budget participatif, forum hybride... (Sintomer et Blondiaux, 2009 ; Callon, Lascoumes et Barthe, 2001). Par ailleurs, dans le domaine de la simulation participative, des expérimentations ont déjà été menées pour d'autres formes de risques : de submersion marine (Becu et al., 2017) ou cycloniques (Fleming et al., 2020).

Résultats et discussion

Différentes perceptions des risques

Pour comprendre ce qui se passe sur ces TPEM, le concept de « risque » est mobilisé, car il relève d'une construction sociale faisant l'objet d'appropriations variées, de définitions multiples en fonction des groupes sociaux qui s'en saisissent (P. Peretti-Watel, 2010 ; C. Gilbert, 2003). La définition du risque chez les individus se fonde donc sur de multiples facteurs dépendant de leur perception. Sont mis en jeu dans cette définition des significations ainsi que des valeurs qui impactent notre vision des choses. Le risque s'appuie « *aussi bien sur des expériences, des valeurs et des visions du monde que sur des savoirs individuels et collectifs issus d'une confrontation d'expertises techniques, scientifiques et profanes* » (G. Brisson et D. Busca, 2019). Ainsi, les différences de perception des risques par les individus selon leur positionnement dans la société (profane/expert, position sociale, genre, etc.) témoignent du fait que le risque est une construction sociale (Flanquart, 2016). Cela donne à voir la capacité qu'ont les acteurs à s'ajuster aux différentes situations de la vie sociale. En effet, les relations entre individus sont des relations sociales n'ayant pas de réalité « en soi » ; le corps social (la société) est dynamique et les rapports de pouvoir en son sein peuvent varier d'une situation à une autre, selon les contextes rencontrés (Lahire, 1998). Les acteurs ne sont pas uniquement contraints par les structures, mais ils sont dotés d'intention et de force d'action. Afin de « confectionner des outils d'analyse prenant en compte une pluralité de modes d'engagement des êtres, humains et non humains, dans le monde » (P. Corcuff, 2001), l'objectif des pragmatistes est de ne pas rompre avec le sens commun, en créant un cadre d'enquête en relation avec le milieu et les perceptions des individus : en privilégiant l'enquête de terrain. Cette méthode permet de considérer – dans chaque situation – aussi bien les pratiques des acteurs que les justifications et critiques qu'ils y attachent. L'enjeu par-là est de considérer que les acteurs ont des raisons de dire ce qu'ils disent et de faire ce qu'ils font ; puisqu'on considère que ce qu'ils disent fait pleinement partie de la description de ce qu'ils font : mécanismes de justifications utilisés par les acteurs pour légitimer leurs actions à partir de leurs perceptions.

Les premiers résultats sont cohérents avec ceux d'études existantes sur ces problématiques d'après mine ; à savoir que l'absence de revendication ou d'expression dans des codes communément admis ne renvoie pas « à un désintérêt pour les enjeux environnementaux et sanitaires des pollutions de leur territoire de vie » (PRIOR, Busca, Chauveau et al., 2023). Il n'existe pas de territoires pollués sans activité. Ainsi, sur l'ancien District minier et sidérurgique de Pontgibaud, les observations et entretiens ont permis d'interroger le contexte initialement présenté par les gestionnaires de l'Etat. Ce terrain a été sélectionné par le DPSM pour son caractère « terminé » (à l'exception d'un suivi : débroussaillage des zones « mises en sécurité » et de surveillance des édifices de confinement). Néanmoins, chez d'autres acteurs du territoire, de multiples questions ou revendications émergent sur les usages passés et/ou présents : jardinage, pêche, patrimonialisation, sports de plein air... Cela rendant bien compte de la pluralité de perceptions des risques et des luttes définitionnelles sur ce qui « fait problème » sur le territoire (Gilbert et Henry, 2012).

Pour comprendre les divergences existantes sur les TPEM entre les différents acteurs, il est important de contextualiser ce qu'est la gestion après-mine : une politique s'inscrivant dans une double logique de santé publique et de protection de l'environnement. Ces objectifs régaliens se confrontant à d'autres logiques présentes à l'échelle locale, comme le développement territorial, le tourisme, les loisirs, etc. Aussi, la temporalité de cette gestion est éclairante quant à la réception qui peut en être faite localement. Là où l'exploitation minière est terminée depuis parfois plus d'un siècle (sur le territoire de Pontgibaud par exemple), c'est seulement à partir de 2009 (et jusqu'en 2012) que GEODERIS mène l'inventaire des déchets miniers ; illustrant que la prise en compte des problématiques post-mines est relativement récente. Ces espaces, administrativement, « oubliés » pendant plusieurs décennies sont alors subitement mis en lumière par les pouvoirs publics pour « raisons sanitaires », parfois au grand étonnement de populations ayant eu le temps d'approprier ces territoires atypiques et n'observant pas de problème de santé pouvant y être lié⁸ dans leur entourage.

Ce qui est alors présenté par l'Etat et ses services (souvent via réunions publiques) comme une urgente nécessité de « mettre en sécurité » des espaces très pollués pouvant impacter la santé et l'environnement peut être perçu localement comme un espace naturel ou patrimonial du territoire. Se heurtent alors deux visions du territoire, l'une inquiétante (il y aurait un risque et il faudrait prendre des précautions et souvent se priver de certains sites et/ou activités) et l'autre rendant ce territoire positivement atypique : vestiges miniers à valoriser. Cette désignation de ce qui fait problème engendre alors une tension, puisque certaines pratiques sont alors considérées comme problématiques et à stopper.

Conclusions et perspectives

Vers une gestion plus participative des risques ?

Sur les TPEM, différentes définitions des problèmes s'affrontent, en lien avec les enjeux, les perceptions et les attachements des acteurs. Dans ce contexte – et dans le cadre du travail de recherche engagé dans la thèse co-financée Ademe-DPSM – l'enjeu est de favoriser l'émergence d'espaces de discussions plus symétriques sur le devenir de ces territoires. Les services de l'Etat avec l'objectif de protéger les populations habitant un environnement dégradé doivent s'intéresser aux réalités des populations sur leur territoire et connaître les pratiques et scénarios engendrant des risques. Pour les populations, la prise en compte des risques sanitaires et environnementaux permettrait d'adapter les pratiques et usages du territoire. En ce sens, l'usage d'outils participatifs peut permettre de créer l'espace de dialogue nécessaire à ce double ajustement ; « optimisant » ainsi la gestion après-mine en invitant plus largement les divers acteurs à se considérer réciproquement.

La volonté de déploiement de tels outils sur ce type de territoire est à interroger et le travail du sociologue vise également à prendre du recul sur l'usage des concepts de co-construction et de participation par les organismes de gestion de l'Etat. L'objectif est de s'intéresser aux plus-values que ces expérimentations peuvent apporter – pour les organismes de gestion, et aussi pour les populations – alors que nombres de travaux académiques soulignent justement les processus d'inégalité, d'auto-censure ou d'exclusion sociale inhérents à ces processus de concertation participative.

En perspective, les méthodes de recueils des données qualitatives sur les différentes perceptions des risques sur les TPEM va être reconduite sur deux autres territoires aux profils différents : la gestion n'y étant – pour l'Etat – à des stades différents de réception, avec des controverses qui y sont d'ores et déjà observées par l'Etat et ses services, par des associations, et aussi par des programmes de recherches de différentes disciplines.

⁸ Selon leurs interprétations.

Références

Arborio, A. (2007). L'observation directe en sociologie : quelques réflexions méthodologiques à propos de travaux de recherches sur le terrain hospitalier. *Recherche en soins infirmiers*, 90, 26-34.

Barthe, Y., Callon, M., Lascoumes, P. (2014). *Agir dans un monde incertain : Essai sur la démocratie technique*. Le Seuil.

Blanchet, A. & Gotman, A. (2015). L'entretien. 128, Armand Colin.

Blondiaux, L. & Sintomer, Y. (2009). L'impératif délibératif. *Rue Descartes*, 63, 28-38.

Busca, D. & Lewis, N. (2019), *Penser le gouvernement des ressources naturelles*, Laval, Presses de l'Université Laval, 472 pages.

Dewey, J. (2001). Le public et ses problèmes. Extrait de *The Public and its Problems* (1927), repris dans John Dewey. *The Later Works*, vol. 2, édités par Jo Ann Boydston et associés, Carbondale, Southern Illinois University Press (1re éd., 1977), paperbound, 1983

Gilbert, C. & Henry, E. (2012). La définition des problèmes publics : entre publicité et discrétion. *Revue française de sociologie*.

Hennion, A. (2004). Une sociologie des attachements : D'une sociologie de la culture à une pragmatique de l'amateur. *Sociétés*, n°85, 9-24.

Lebot, B. & Berry, S. (2021). « Pratiques, gestions et perceptions des territoires après-mines. », Mémoire de Master 2 PEPS, Politique Environnementale et Pratiques Sociale (Sociologie), sous la direction de Audrey Baills (BRGM), Didier Busca et Camille Dumat (CERTOP), Université de Toulouse 2 Jean Jaurès.

Lebot, B., Dumat, C. et Andriamasinoro, F. (2023). Contribution à la fabrique et gestion collectives des risques environnementaux et sanitaires pour l'élaboration multi-acteurs de scénarios de résilience des territoires dégradés, Workshop TAEMA (Transition écologique des Anciennes Exploitations de Minerais Arséniés), Axe « SHS pour une transition des AEMA vers de nouveaux usages » – 1 et 2 juin 2023, Paris.

Zask, J. (2008). « Le public chez Dewey : une union sociale plurielle », *Tracés. Revue de Sciences humaines*, 15, 169-189.

Remerciements

Remerciements à l'ADEME et au BRGM (DPSM) pour le soutien financier de thèse, et à Cécile Grand (ADEME) pour son suivi du projet.

Les citoyens « en-quête » de données sur la pollution historique des sols de leur quartier

Camille Dumat^{1,2}, Guillaume Citeau^{1,2}, Serge Baggi³, Baptiste Lebot^{1,2,4,5}
Wilkens Jules^{1,2,6}, Stéphane Mombo⁷, Tiantian Xiong⁸ & Muhamad Shahid⁹

DYNAFOR UMR1201 INRAE-INP; (2) CERTOP-CNRS; (3) Comité de quartier Minimes-Barrière de Paris-Toulouse ; (4) ADEME ; (5) DPSM-BRGM; (6) EHSS ; (7) Univ. Sciences et Techniques de Masuku (Franceville, Gabon) ; (8) South China University of Technology (Guangzhou); (9) COMSATS University Islamabad

camille.dumat@ensat.fr

Résumé

Face aux pollutions (éco)toxiques persistantes, l'espace publique se mobilise et sollicite l'accès aux données scientifiques utilisées par les autorités pour prendre des décisions. La question suivante est explorée : L'accès aux données et la médiation scientifique dans le cas des pollutions historiques des sols sont-ils des étapes indispensables pour une participation citoyenne permettant de réduire les risques sanitaires ? Sont présentés les résultats d'enquêtes réalisées auprès des citoyens mobilisés sur des terrains contrastés, pour lesquels les questions santé-environnement sont vives. Ces résultats apportent des éclairages originaux qui oscillent entre approche systémique et située, deux facettes indispensables pour gérer durablement les sites et sols pollués.

Mots clés : Sociologie – gestion des risques santé-environnement – accès aux données scientifiques.

1-Introduction : Mobilisations citoyennes santé-environnement

Face aux conséquences sanitaires du changement global (Reghezza-Zitt, 2023) et des pollutions (éco)toxiques persistantes (Dumat et al., 2019), l'espace publique se mobilise pour l'écologisation de la société (Lemoult et al., 2019 ; Bouleau, 2017 ; Thireau, 2014 ; Akrich et al., 2010). Selon Laigle (2019) des coalitions citoyennes amènent à repenser la redistribution pour rendre les politiques publiques socialement plus justes et au service d'une transition écologique à portée sociétale et démocratique. Compte tenu du nombre croissant de pathologies humaines et animales en lien avec l'environnement, depuis la Conférence de Budapest en 2004, le Ministère français de la Transition écologique et de la Cohésion des Territoires, élabore un plan national santé environnement (PNSE). Le 4^e PNSE « Un environnement, une santé » (2021-25), copiloté par les ministères de la Transition écologique, et des Solidarités et de la Santé, s'inscrit dans la démarche « Une seule santé » grâce à des actions concrètes pour comprendre et réduire les risques liés aux substances chimiques, agents physiques et infectieux. Il poursuit 4 objectifs complémentaires : 1-S'informer, se former et informer sur l'état de mon environnement et les bons gestes à adopter pour notre santé et celle des écosystèmes, pour permettre à chacun d'être acteur de son environnement et de sa santé. La fiabilité des informations, la formation et l'information constituent un axe majeur de cette politique. 2-Réduire les expositions environnementales affectant la santé humaine et des écosystèmes sur le territoire. 3-Démultiplier les actions des collectivités dans les territoires pour améliorer la santé globale. 4-Mieux connaître les expositions et les effets de l'environnement sur la santé des populations et des écosystèmes. Compte tenu des incertitudes concernant les liens santé-environnement, le PNSE a créé un espace commun de partage de données environnementales et s'est doté de moyens pour mieux connaître l'exposome et agir sur la survenue des

maladies et la possibilité pour chacun d'évoluer dans un environnement favorable à la santé humaine et des écosystèmes.

L'urgence ressentie par de nombreux citoyens et la médiatisation des crises santé-environnement stimulent de nouvelles dynamiques en santé-environnement, plus collectives, transdisciplinaires et multi acteurs. L'article récent dans le journal *Le Monde* de Mandard S. & Traullé F. (2024) intitulé « A Lille, des niveaux de plomb détectés autour de l'usine Exide jusqu'à quinze fois supérieurs au seuil d'alerte sanitaire » illustre bien cette tendance. En effet, les riverains de l'usine de batteries Exide qui a déversé durant des décennies des fumées chargées de poussières de plomb dans le voisinage, ont constaté sur la base d'une centaine de prélèvements de sol, que 17 % dépassent la limite de 1 000 mg/kg alors que le Haut Comité à la Santé Publique a fixé un seuil d'intervention des services de l'état à partir de 300 ppm. Une forte demande citoyenne pour l'accès aux données scientifiques utilisées par les autorités pour prendre les décisions, est ainsi observée en France (Busca et al., 2023 : projet PRIOR ; CSS du quartier des Minimes à Toulouse <https://www.comite-de-quartier-minimes-barriere-de-paris.org/pollution-au-plomb-de-notre-quartier-par-la-stcm/>). Mais, l'accès aux données scientifiques et la co-construction des projets reste encore limités (Lebot et al., 2024), car la réduction des risques sanitaires nécessite une expertise pluridisciplinaire et les institutions peuvent considérer insuffisantes les compétences scientifiques citoyennes. De plus, les servitudes d'usage sont souvent vécues par les populations comme une atteinte à leurs libertés. Toutefois, certains acteurs sont très déterminés pour négocier une co-gestion des risques. C'est pourquoi, cette communication scientifique explore la question suivante : L'accès aux données scientifique et la médiation scientifique dans le cas des pollutions historiques des sols sont-ils des étapes indispensables pour une participation citoyenne permettant de réduire les risques sanitaires ?

2- Matériel et méthodes

2-1. Cadre conceptuel : Mélard et Gramaglia (2022) à travers la description du fonctionnement de l'Institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions à Aix-Marseille (IECP), concluent que les savoirs situés (Haraway, 1988) et issus de collaborations entre scientifiques et « profanes » améliorent la gouvernance des risques technologiques grâce à la génération de liens socio-écosystémiques et un basculement cosmopolitique en faveur du « care » et de la précaution. Il ne s'agit pas de produire uniquement des données sur les pollutions en général, mais de documenter une situation vécue comme problématique par les citoyens (Dewey, 2003). C'est également la démarche adoptée dans le cadre des projets de sciences participatives explicités dans le n°244 de la revue *POUR* (2023) dédié à « l'Intelligence collective pour des transitions écologiques au service de notre alimentation et de la santé globale ». Les projets qui induisent des changements dans la gestion des risques santé-environnement relèvent de l'éthique appliquée des acteurs (Jutras & Labbé, 2013) et de leur motivation pour la fabrique collective de la santé globale (Olive et al., 2022). Les obligations de moyens et de communication soutenues par le code de l'environnement, et la RSE participent aussi aux dynamiques santé-environnement.

2-2. Enquêtes auprès des citoyens (60 personnes enquêtées, 2022-24), focus groupe (Busca et al., 2023) et observations lors des comités de suivis de site et réunions de quartiers : Minimes (31) et à Aix-Marseille dans le cadre du projet de recherche Evalvie-ADEME (Citeau, 2023).

3- Résultats et discussion

3-1. Le Comité de Quartier Minimes-Barrière de Paris à Toulouse est confronté à une pollution au plomb provoquée par l'activité durant 60 d'une usine de retraitement des batteries au plomb (STCM), élément désormais classé toxique sans limite de seuil par l'OMS (2023 <https://www.who.int/fr/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health>). Ce Comité s'intéresse aux questions relatives à la défense, au développement et à l'aménagement du quartier et de participer à tous projets, plans, études et réalisations ayant une incidence sur la vie du quartier. Le comité pourra engager, le cas échéant, des actions en justice, tant de son propre chef qu'au titre de partie civile. Il se mobilise donc pour cerner la répartition du plomb dans le quartier afin de se protéger, et ses membres souhaitent également comprendre l'origine de la pollution

puisqu'en France, le principe du pollueur-payeur s'applique. En effet, outre l'impact potentiel sur la santé, les citoyens peuvent également craindre une dévaluation de leurs biens immobiliers et ils estiment que la STCM doit assumer les conséquences négatives pour les riverains. Lors d'une réunion d'information sur la dépollution du site de la STCM, 2 habitantes ont affirmé être atteintes de saturnisme et avoir alerté de longue date du danger aux autorités. Des inquiétudes, de l'éco-anxiété et des interrogations des habitants du quartier des Minimes résultent de cette situation de pollution, en particulier parce les données de pollution leur semblent aujourd'hui insuffisamment partagées et discutées (données brutes et protocoles). Ils ne comprennent pas pourquoi ils n'ont pas été pris en charge en 2000 car des mesures de pollutions des sols étaient disponibles. Le président du Comité souhaite que les informations soient partagées à tous les acteurs car il déjà vécu l'expérience de la catastrophe d'AZF (rapporteur de la commission du CHSCT), et mobilise ses compétences comme relaté par Barbot & Dodier (2017). Ce Comité souhaite aussi défendre la santé globale et éviter que de nouvelles pollutions : il contacte des scientifiques (géochimistes, géographes, sociologues...) et travaille en réseau avec d'autres comités comme Métal Europe. Il se considère comme une sorte de lanceur d'alerte qui agrège les habitants du quartier sensibilisés par le sujet. Ainsi du Comité de Quartier a émergé un groupe de travail autour de la pollution qui rassemble la mémoire des anciens, pose des questions, fait des comptes rendus et conférences de presse, permet les contacts avec les avocats, les actions conjointes avec l'ARS tel que la distribution d'un flyer de détection du saturnisme.

Une commission de Suivi du Site (CSS) STCM, classé SEVESO Seuil Haut prévue à l'article L. 125-2-1 a été créée par arrêté du Préfet. Composée du représentant de l'Etat dans le département où est sise l'installation classée, du service en charge de l'inspection des installations classées (la DREAL), d'un représentant de l'ARS, des associations de protection de l'environnement dont l'objet couvre tout ou partie de la zone géographique pour laquelle la commission a été créée et aussi de l'exploitant. Elle dispose de l'historique du site, établit et diffuse des cartes d'isoconcentration de plomb dans le quartier (comme illustré par la figure ci-dessous : 150 mg/kg et 300 mg/kg), établit la vigilance sur les lieux scolaires, espaces verts publics et chantiers immobiliers. Cette CSS doit établir des plans de gestion (site, environnement, risques sanitaires), selon les résultats d'analyse de sol, encourager le dépistage du saturnisme, la diffusion des recommandations et arrêtés préfectoraux.



Figure 1 : Cartes d'isoconcentration dans le quartier : 150 mgPb/kg et 300 mg/kg

Depuis 2021, les citoyens du quartier des Minimes estiment que les données de pollution sont insuffisamment partagées et discutées (données brutes et protocoles d'obtention) et ne comprennent pas pourquoi ils n'ont pas été informés et pris en charge plus tôt. Les verbatims (anonymisés) recueillis auprès des membres (Mi) du CSS illustrent ces préoccupations :

M1 « Avec de jeunes enfants, nous sommes arrivés dans le quartier sans être au courant de ce risque au plomb. C'est très important maintenant de comprendre toutes les informations pour mieux se protéger, et subir moins de stress. Et on ne pense pas que les limites de concentration sont aussi précises, avec le vent des poussières peuvent se répartir largement dans le quartier. »

M2 « J'ai repris les différentes informations techniques, les données sur le plomb auquel nous avons accès pour les croiser et vérifier si c'est carré. J'ai une formation technique, je suis capable de comprendre des données de concentrations en plomb. Mais, pour le moment, c'est compliqué avec les autorités, l'entreprise ou l'ars, on a beau demander clairement l'accès aux informations brutes, on n'est pas vraiment entendus ».

Le président du collectif : « nous souhaitons que toute la lumière soit faite sur la situation du plomb dans le quartier des Minimes, et que les informations soient partagées à tous les acteurs. Que la science soit mobilisée, il existe des données, des publications, des textes réglementaires, qui doivent être utilisées pour ce problème du plomb. »

3-2. A Aix-Marseille, l'objectif du projet de recherche EVALVIE financé par l'ADEME, est de définir une méthodologie transdisciplinaire, basée sur la sensibilité des milieux et le classement des enjeux sociotechniques et des risques/aléas pour en déduire un indice de vulnérabilité des milieux reproductible et potentiellement applicable à tous types de territoire. Le projet propose de développer un outil opérationnel et évolutif d'aide à la décision en matière de gestion locale du risque. Il s'agit d'élaborer des grilles d'analyse et d'évaluation permettant aux décideurs d'augmenter leurs connaissances des vulnérabilités locales. Ces grilles sont mises en œuvre pour répondre à une demande spécifique orientée vers les risques environnementaux que les activités anthropiques du territoire peuvent engendrer. Le travail en Sociologie de l'environnement mené par Citeau (2023) en collaboration avec les laboratoires CERTOP, DYNAFOR et l'IECP avait 3 objectifs : recueillir les perceptions citoyennes des risques sanitaires et environnementaux ; renseigner les pratiques face aux risques selon les usages des sites et favoriser la montée en compétence citoyenne pour coconstruire la santé du territoire. Après un état de l'art relatif à la vulnérabilité environnementale, l'adaptation des pratiques, les ressources mobilisées et les moyens d'actions des citoyens face aux risques santé-environnement, un recueil d'informations a été réalisé (densité de populations, surfaces urbanisées, genre, âge...). Une immersion cinq semaines sur la métropole d'Aix-Marseille a permis la réalisation de 21 entretiens semi-directifs au lieu de résidence des acteurs (jardiniers, associations, industriels, agriculteurs, citoyens...) recrutés via le réseau de l'IECP ou plus largement (médias sociaux et radio).

Sur les questions santé/environnement (connaissances et usages des citoyens du territoire), sur une convergence et/ou une divergence avec les connaissances scientifiques et préconisations des agences (ARS, SPF...), l'analyse inductive des données recueillies sur le terrain a été mobilisée pour favoriser ensuite la montée en généralités des conclusions et formuler des préconisations. Le premier point concerne l'acculturation des citoyens aux recherches scientifiques. Le décalage observé entre certaines préconisations scientifiques et la représentation du terrain par les riverains, peut être réduit par l'augmentation des échanges et des interventions au sein du système éducatif. L'accès aux données scientifiques, est facilité dans le cas de la qualité de l'air, par un site internet, qui pourrait être complété par d'autres données. Des conférences sont aussi organisées avec les citoyens pour aborder les notions d'incertitude et de doute, car selon Theys (1996, p 16) « une acculturation au doute et à l'idée que la connaissance ne se confond pas avec l'accumulation des faits ; ce qui suppose aussi une certaine acceptation du droit à l'erreur pour le politique ». Les médias jouent un rôle sur le traitement de l'information (collecte et restitution). Les acteurs sont consultés sur le principe du « pollueur-payeur » (CCE, 2021) ou les pratiques des habitants pour rééquilibrer les rapports entre acteurs et développer une « coexpertise » (Stengers, 1997). Les citoyens à Aix-Marseille souhaiteraient en effet d'avantage de traitement par les médias des problématiques locales et ils critiquent la notion d'expert qui produit une hiérarchisation : d'un côté les experts possédant la connaissance et qui seraient plus légitimes à s'exprimer dans les réunions que les "autres".

Concernant la participation citoyenne, l'étude de Citeau (2023) dans le cadre du projet de recherche « EVALVIE » confirme les conclusions de Theys (1996, p 16) : « la mise en place de règles permettant d'éviter la confusion des pouvoirs et de redonner sa place à la responsabilité politique et à la participation des citoyens dans les procédures de décision. - Ainsi que la création de structures et de procédures pour assurer un contrôle démocratique des choix scientifiques et techniques ». Les collectivités territoriales peuvent favoriser la participation citoyenne aux débats : expertise, ressenti et vécu. La mise en œuvre de « démocratie procédurale » (Sintomer, 2011) peut ainsi nuancer la position de certains acteur-trices en opposition systématique. Plaider pour une démocratisation de la mise en débat, des enjeux et des solutions en recueillant la parole de tous (Mottis et al., 2022, p 7), c'est l'idée d'une « démocratie technique » (Barthe, Callon & Lascoumes, 2014) ou encore du « Parlement des choses » (Latour, 2018), basé sur le modèle politique, scientifique et administratif afin de faciliter les échanges, « à la politique il emprunte son modèle fondamental : la représentation incertaine et le rapport de porte-parole, en évinçant donc ainsi le vieux modèle épistémologique des sciences qui parlait de vérité. À la recherche il emprunte l'organisation systématique de l'épreuve expérimentale et de son enregistrement. Il évince donc le modèle de l'action politique en termes de conflit dénonciateur, de valeur permanente et de certitude morale [...] À la technocratie, le Parlement emprunte son modèle fondamental de gestion systématique des archives et des procédures, d'évaluation et d'enregistrement. Ce faisant, il évince de la technocratie son modèle ancien de décision politique dissimulée sous des raisons techniques et de raisons techniques habillées par des décisions politiques » (Latour, 2018, p 58). Ce « parlement des choses », favorise un climat de confiance via la mise en place de cadre défini : précision des rôles, des temps de parole et des objectifs de la réunion. Pour finir, l'« équité locale » : situation où toutes les parties prenantes d'un projet de développement territorial sont d'accord pour compenser les externalités identifiées collectivement comme

injustes. [...] En même temps, ces avantages financiers ne doivent pas être utilisés pour atténuer les externalités négatives générées par les usines...» (Bourdin et al., 2019, p 15).

3-3. A travers ces 2 exemples contrastés, la volonté de certains citoyens de comprendre et participer aux décisions concernant leur santé est perceptible. Ils souhaitent décider en connaissance de cause, avoir des prises sur leur santé et protéger leurs proches. Les savoirs situés et la place de l'attention (care) sont explorés par les travaux de Jules et al. (2023) dans le contexte de l'agriculture urbaine à Toulouse ou par Puig de la Bellacasa (2017). La production de connaissances situées, qui répondent aux préoccupations des habitants du territoire, favorise d'autant plus les dynamiques collectives et la portée transformatrice du projet, que les données sont obtenues et/ou contextualisées par les citoyens (Callon et al., 2001), et intègrent les attachements des habitants à leur territoire (Puig de la Bellacasa, 2017). Il ne s'agit pas de produire des données « dans leur dos » pouvant induire des contraintes ou servitudes imposées « pour leur bien », mais d'intégrer les questions de cohabitation, malgré des conditions environnementales dégradées et de favoriser des connaissances qui servent ceux qui les réclament pour améliorer leur santé globale en co-construisant de nouveaux usages motivants et sécurisés.

4-Conclusions et perspectives

Dans la fabrique de la santé globale, les verrous à l'œuvre sont donc d'avantage sociétaux plutôt que techniques. En France, alors que la majorité des citoyens ont été formés à la méthode scientifique par le système scolaire, les institutions peinent à leur accorder le crédit de compétences scientifiques pour participer aux débats scientifiques. Toutefois, des initiatives favorisent la santé globale en lien avec la démarche scientifique :

4-1. Le bon usage des données scientifiques au service de la santé globale. Suite à l'incendie de Notre Dame de Paris, des poussières chargées en plomb ont été dispersées aux abords du site par les vents. En raison de la toxicité du plomb surtout sous forme de particules fines (PM_{2,5}) pouvant être profondément inhalées, de la densité de population et de la proximité d'écoles, une campagne de mesure du plomb dans l'environnement a été menée et l'ensemble des résultats complétés des protocoles d'acquisition est disponible en ligne pour toute personne intéressée <https://www.paris.fr/pages/incendie-de-notre-dame-l-essentiel-concernant-la-pollution-au-plomb-7028> . Par ailleurs, les organismes de recherche en France renforcent la gestion des données scientifiques par la mise en œuvre des plans de gestion des données (PGD) qui favorisent la science ouverte (Jacquemin et al., 2019). Il faut désormais pérenniser et partager les données, brutes ou pré-traitées, collectées au cours des projets de recherche (Dillaerts et Boukacem-Zeghmouri, 2018). Le monde de l'édition scientifique demande aux auteurs de garantir la mise à disposition des données décrites dans les publications ; la plupart des universités et établissements de recherche mènent une réflexion pour assurer une politique de conservation et partage des données de la recherche menée en leur sein. Par ailleurs, pour la gestion des risques santé-environnement, l'analyse socio-économique se développe à l'exemple de l'ANSES qui a mis en place un comité d'experts spécialisé dont les missions sont d'élaborer un référentiel méthodologique couvrant les trois axes de travail de l'Anses en matière d'analyse socio-économique : l'analyse des déterminants socio-économiques des situations à risque ; l'évaluation économique d'un impact sanitaire, environnemental ou organisationnel ; l'évaluation d'options de gestion des risques.

4-2. Une réforme de la gestion des sites et sols pollués. Aujourd'hui, « les dossiers de sols pollués sont gérés localement sous l'égide du préfet, avec les services de l'État, en particulier les Dreal lorsque les pollutions sont d'origine industrielles ou minières, et/ou l'ARS lorsque les pollutions de sols ont ou sont susceptibles d'avoir un impact sanitaire. Les services d'administration centrale ne gèrent donc pas en propre de tels dossiers et sont disponibles en appui de leurs services déconcentrés lorsque ceux-ci les sollicitent. » (Sénat, 2020). La gestion des risques sanitaires associés à une pollution des sols est ainsi essentiellement assurée par les services déconcentrés de l'État. Une véritable approche nationale de la prévention et de la gestion des risques sanitaires associés semble donc aujourd'hui faire défaut et nombreux sont les interlocuteurs de la commission d'enquête du sénat (2020) qui ont réclaté l'établissement d'une doctrine de l'État en la matière. L'objectif est de refonder le cadre national et territorial de la réponse sanitaire et écologique des sites et sols pollués avec

en particulier un axe qui concerne : réunir les conditions d'une gestion réactive, transparente et homogène sur le territoire des risques sanitaires.

4-3. Développer les pédagogies actives pour former tout au long de la vie : projets transdisciplinaires et multi acteurs, afin de créer des liens, des réseaux entre les acteurs et de les former à collaborer sur les projets à forts enjeux santé-environnement. De tels projets ont été développés dans le cadre du module santé-environnement à l'Université de Toulouse (INSA, Toulouse INP, UPS et UT2J depuis 2015). Aborder plus souvent les projets avec une approche de simplicité (Berthoz, 2009) et d'éthique, plutôt que de multiplier les concepts théoriques, rarement mesurables avec des technologies low tech et difficilement reproductibles. Promouvoir la formation scientifique des citoyens tout au long de la vie est une étape importante pour s'inscrire dans une démarche d'amélioration continue, en accord avec l'esprit du règlement des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) qui impose la mise en œuvre des meilleures techniques disponibles (MTD) pour réduire les risques santé-environnement. Ce concept MTD pensé pour les technologies, gagnerait à être étendu aux sciences humaines et sociales, et pourrait être couplé aux réflexions relatives aux « obligations de moyens » qui doivent être mis en œuvre par les collectivités en France sur le dossier des risques sanitaires. De même, le principe « pollueur-payeur » (Installations classées pour la protection de l'environnement) pourrait être renforcé pour éviter son contournement. Pour finir, les aspects sensibles (beauté des paysages, chant des oiseaux, consommation de fruits cueillis sur l'arbre, etc.) favorisés par les pratiques agroécologiques, produisent des dynamiques de care particulièrement bénéfiques à la santé globale et au développement des services écosystémiques.

5-Remerciements

ADEME pour le soutien financier Evalvie & l'ensemble des citoyens très motivés pour participer aux enquêtes et transmettre leurs retours d'expérience.

Mission de tiers de confiance dans la gestion des sites et sols pollués

Étude de cas

Annabelle AUSTRUY⁽¹⁾, Pascale TAILLAT⁽²⁾, Mathilde REUILLARD⁽¹⁾, Anne LE BAUT⁽³⁾, Sidonie PEYRAMAURE⁽²⁾, Philippe CHAMARET⁽¹⁾

(1) Institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions – Centre de Vie la Fossette, RD268, 13270 Fos-sur-Mer, France

(2) Mairie de Montreuil - Hôtel de Ville, 93105 MONTREUIL Cedex

(3) Etablissement Public Foncier d'Île de France - 4-14 Rue Ferrus, 75014 Paris

Contact : annabelle.austruy@institut-ecocitoyen.fr / 0699130050

Résumé

Les chantiers de réhabilitation des friches industrielles sont des opérations complexes du point de vue de la réglementation et des suivis des nuisances, générant souvent de fortes tensions entre les gestionnaires et les populations vivant à proximité du site. C'est notamment le cas en région parisienne.

Pour répondre à ce constat, la mairie de Montreuil a sollicité une mission de tiers de confiance pour accompagner la phase diagnostic et dépollution d'un ancien site industriel et jouer le rôle d'interface entre l'ensemble des acteurs du dossier (mairie, maître d'ouvrage, bureau d'étude, service de l'état, riverains). Tout au long du chantier, il s'agissait d'assurer une mission d'aide à l'expertise auprès des riverains et des élus qui le souhaitent, afin de traduire les documents techniques (interprétation de l'état des milieux, plan de gestion, ect.) et les suivis environnementaux sur les différentes matrices environnementales, d'expliquer les méthodes de dépollution, et enfin de conseiller sur les analyses et les besoins de diagnostic. Le mode d'intervention consiste à participer à l'ensemble des échanges qui ont lieu entre les différents acteurs concernés par le projet, à les analyser au regard de son expertise dans le domaine des sols pollués, et à maintenir constamment le dialogue entre les parties.

En étant libre de responsabilité et d'intérêts vis-à-vis du maître d'ouvrage et des riverains, le tiers de confiance apporte une expertise neutre à l'interface de l'ensemble des acteurs pour assurer l'échange et le partage de connaissance.

1. Introduction

Le contexte des sites et sols pollués fait naître une inquiétude marquée chez les riverains des sites concernés, qui craignent d'être exposés à une pollution du fait de leur proximité avec une potentielle source de pollution (INERIS, 2008). Ces situations peuvent aboutir à de fortes tensions entre acteurs de la dépollution et population locale. Ainsi, la gestion des sites et sols pollués nécessite d'être suivie sur le plan environnemental, et demande à ce que l'expertise issue des différentes études soit comprise par tous les acteurs (COMRISK, 2024) : citoyens, élus, services des collectivités, bureaux d'étude/entreprise, etc.

Le travail proposé est une démarche de concertation et de communication pour améliorer l'engagement et l'acceptabilité sociétale dans le cadre de la gestion et la dépollution des sites et sols pollués. Pour

accompagner les différents acteurs autour de ces chantiers et faciliter la communication des informations et le transfert de connaissance, une mission de tiers de confiance a été proposée et initiée par la Mairie de Montreuil pour accompagner des projets de réhabilitation d'anciens sites industriels. Cette mission d'aide à l'expertise, assurée auprès des riverains, mais aussi des élus et services techniques, a pour objectifs : (i) d'apporter une expertise indépendante pour traduire les documents et données techniques (interprétation de l'état des milieux, plan de gestion, ect.), (ii) d'expliquer les méthodes et les différentes phases du chantier, (iii) de conseiller sur les besoins complémentaires en diagnostic ou mesures de suivi.

Le tiers de confiance constitue ainsi une interface neutre assurant la veille, l'échange et le partage de connaissances, d'interrogations et de réponses.

Un premier cas d'étude sur la mise en place d'une mission de tiers de confiance dans le cadre de la gestion et dépollution d'un ancien site industriel sur la commune de Montreuil est présenté pour illustrer les objectifs, la mise en œuvre et les premiers résultats de cette approche.

2. Méthodes

2.1. Contexte du site

Le site, d'une superficie de 9 453 m², a été occupé à partir de 1870 par des activités de blanchisserie dont le process utilisait de la benzine jusqu'en 1941 remplacée ensuite par du perchloroéthylène. Les pollutions relevées dans les sols et le bâti notamment concernent les métaux (Cr, Cd, Pb, Zn, Cu), les COHV (trichloroéthylène, tétrachloroéthylène et chlorure de vinyle) et les BTEX (benzène). L'activité de blanchisserie a été stoppée en 1970 et le site a ensuite hébergé des activités de récupération de tissus sans utilisation de produits chimiques.

Le site est bordé de quartiers pavillonnaires, d'une zone naturelle en partie cultivée et de plusieurs établissements sensibles accueillant des enfants. Au regard de cette situation, de nombreuses tensions sont apparues sur l'utilisation du site et son devenir.

Les tous premiers diagnostics ont été réalisés en 2012 et la dépollution du site a été mise en œuvre à partir de 2022. Pour répondre aux fortes tensions existantes entre les riverains et les différents acteurs du dossier, la Mairie de Montreuil a sollicité l'Institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions afin de mener une mission de tiers de confiance pour accompagner les différentes phases du chantier.

2.2. Mission de tiers de confiance

Le fonctionnement de cette mission de tiers de confiance consiste à participer à des réunions techniques avec les différents acteurs concernés par le projet (mairie, bureau d'étude, maître d'ouvrage, maître d'œuvre, services de l'Etat), à organiser des ateliers d'échanges avec les riverains, à apporter son expertise indépendante dans l'évaluation des documents produits et des méthodes choisies et à maintenir constamment le dialogue entre les parties. Ce dispositif est mis en œuvre au cours des différentes étapes de diagnostic et de dépollution et s'organise en plusieurs phases (Figure 1) :

- Traduire et interpréter les données complexes pour mieux les comprendre :
 - Collecter les données, expliquer les résultats issus des études et diagnostics, la réglementation et les méthodes concernant les sites et sols pollués dans une forme synthétique et pédagogique destinée à tous les acteurs concernés par le projet.
 - Répondre aux questionnements des élus et riverains pour mieux comprendre la problématique des sites et sols pollués et les aléas liés à ce type de site.

- Faciliter le dialogue par le partage de la connaissance entre les parties :
 - Accompagner la collectivité dans les temps de présentation des résultats et études.
 - Communiquer et informer les riverains à travers l'organisation d'ateliers réguliers.
 - Échanges et écoute permanente avec les citoyens et les collectivités (mail, visioconférence, téléphone, etc.).

- Répondre aux sollicitations des riverains et les communiquer à l'ensemble des acteurs :
 - Écouter et recueillir les craintes exprimées au niveau des citoyens, apporter les connaissances et/ou identifier les actions techniques qui peuvent y répondre.
 - Traiter les données produites par les citoyens (analyses et prélèvements réalisés en dehors des protocoles définis au niveau méthodologique), les intégrer à l'expertise produite.
- Proposer des recommandations tenant compte des attentes citoyennes et des échanges avec les acteurs du dossier :
 - S'appuyer sur les retours d'expériences, proposer des compléments d'analyse et toutes méthodes pour apporter des précisions sur les risques ou les besoins de diagnostics.
 - Apporter son expertise dans la constitution d'un « point zéro » environnemental et dans la définition des plans de suivis environnementaux et sanitaires de la phase dépollution.

La réalisation de ce travail nécessite des visites régulières de sites, demande un accès à l'ensemble des documents produits, implique la production de documents de synthèse et l'organisation de réunions/ateliers à destination des élus, agents territoriaux et riverains pour présenter la synthèse de l'expertise, répondre aux questions, et préciser le travail de vulgarisation et d'accès de la connaissance à tous.

3. Résultats et discussion

La Figure 1 présente le rôle d'interface du tiers de confiance entre les différents acteurs et ses principales missions.

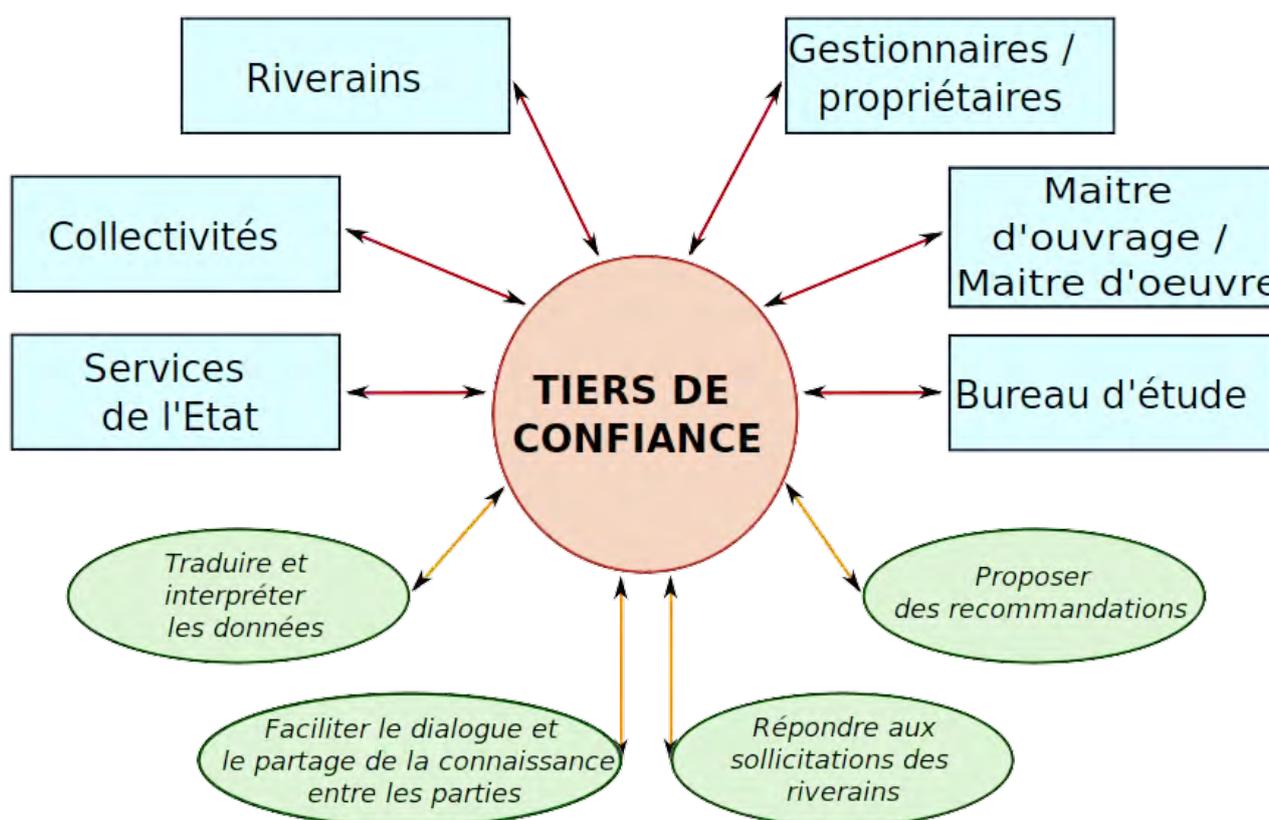


Figure 1 : Interface et missions d'un tiers de confiance dans la gestion des sites et sols pollués

3.1. Apport de l'expertise

Au regard des échanges avec les riverains et des tensions initiales identifiées, cette mission a permis de rétablir le dialogue et la confiance entre les parties. En effet, la situation initiale était difficile avec de fortes

dissensions et des échanges dégradés entre les différentes parties prenantes. Elle a nécessité l'organisation d'ateliers réguliers en visioconférence ou en présentiel (tous les mois) avec les collectifs et associations de riverains et en présence de certains acteurs (mairie, bureau d'étude, maître d'ouvrage et maître d'œuvre). Ces ateliers avaient pour objectifs de (i) présenter les problématiques de contamination du site, (ii) les enjeux environnementaux et sanitaires associés et (iii) la méthodologie appliquée à la gestion de ces pollutions pour la réduction des risques. Une fois cette première phase d'échanges enclenchée permettant de répondre aux questionnements et au manque d'expertise sur la gestion des sites et sols pollués, la deuxième partie de la mission a permis l'organisation d'ateliers plus espacés destinés à partager les données de suivis environnementaux, à informer sur les adaptations du chantier au cours de la phase dépollution et à apporter son expertise sur les méthodes et besoins associés au suivi environnemental du chantier (Ricaud et Blanquart, 2024).

3.2. Implication citoyenne

Cette mission a permis de réaffirmer l'importance de l'implication citoyenne comme élément incontournable dans les phases les plus techniques liées à la gestion des sites et sols pollués. L'intermédiation assurée par ce tiers de confiance, notamment lors de l'organisation des ateliers, a permis que soient pris en compte les savoirs citoyens non experts, et leur connaissance profane du site et de son fonctionnement passé dans la réalisation des diagnostics et études complémentaires. Par cette organisation de travail et la posture de neutralité du tiers de confiance, les sollicitations et inquiétudes citoyennes ont pu être prises en compte dans les différentes phases du chantier, et leur implication alimenter son suivi et sa surveillance pendant toute sa durée (Ricaud et Blanquart, 2024) : signalements d'incidents (arrêt d'un équipement, intrusion sur site), mesures de contrôle en périphérie, etc.

4. Conclusions et perspectives

La mission de tiers de confiance montre toute sa pertinence dans son rôle d'interface entre tous les acteurs en facilitant les échanges, l'accès à la connaissance et aux problématiques liées à la gestion de ces sites et sols pollués. Il permet ainsi de rétablir par le dialogue retrouvé, la confiance dans une situation à l'origine conflictuelle.

Cette mission met ainsi en œuvre une démarche novatrice, consistant à favoriser le partage de connaissances, l'apprentissage partagé et l'implication de toutes les parties prenantes dans les processus de décision à travers la nomination d'un tiers de confiance, expert dans le domaine de la gestion des pollutions des sols et indépendant vis-à-vis de la procédure en cours.

Cette mission de tiers de confiance mise en œuvre en collaboration avec la mairie de Montreuil et soutenue par une volonté politique forte a permis de répondre aux attentes et interrogations des riverains de sites en cours de dépollution/reconversion et a abouti à une acceptation locale du chantier et une implication citoyenne forte dans la vie de quartier et les politiques d'aménagement mises en œuvre par la ville.

Dans un avenir proche, la nomination d'un tiers de confiance dans les dossiers de gestion des sites et sols pollués en milieu urbain, à l'interface de l'ensemble des parties prenantes pourrait s'ajouter aux outils et démarches intégrés à la méthodologie des sites et sols pollués.

Références

COMRISK, 2024. Organiser l'implication des populations dans l'évaluation et la gestion des sites pollués. <https://comrisk.fr/> consulté le 1 juin 2024.

INERIS-IRSN, 2008. Guide pour l'implication des populations dans l'évaluation et la gestion d'un site ou sol pollué. En collaboration avec la Cire Ile de France. B. Hazebrouck, G. Baumont, C. Legout. INERIS DRC-07-61078-17527B.

Ricaud, A., Blanquart, C., 2024. Gestion des nuisances : Travaux de dépollution in-situ en milieu urbain. UPDS n°15, p. 13-15.

Remerciements

Les auteurs remercient la Mairie de Montreuil pour leur confiance et la volonté politique affichée dans la mise en place de cette mission de tiers de confiance. Des remerciements sont également adressés à l'ensemble des riverains et acteurs du dossier qui ont permis la réussite de ce travail.

L'ADEME EN BREF

Au cœur des missions qui lui sont confiées par le ministère de la Transition écologique, le ministère en charge de l'Énergie et le ministère en charge de la Recherche, l'ADEME - l'Agence de la transition écologique - partage ses expertises, coordonne le financement et la mise en œuvre de projets de transformation dans plusieurs domaines: énergie, économie circulaire, décarbonation, industrie, mobilité, alimentation, adaptation et sols.

Elle mobilise les citoyens, les acteurs économiques et les territoires, et leur donne les moyens de progresser vers une société économe en ressources, plus sobre en carbone, plus juste et harmonieuse. Résolument engagée dans la lutte contre le changement climatique et la dégradation des ressources, l'ADEME conseille, facilite et aide au financement de nombreux projets, de la recherche jusqu'au partage des solutions. Elle met ses capacités d'expertise et de prospective au service des politiques publiques.

L'ADEME est un Établissement public à caractère industriel et commercial (EPIC).

www.ademe.fr

