

N° D'ORDRE : 41000



THESE

présentée en vue d'obtenir le grade de

Docteur en

GEOCHIMIE ET ENVIRONNEMENT

par

ERWAN SIMON

Doctorat délivré conjointement par Mines Douai et l'Université Lille 1

**ETUDE DES MECANISMES DE MOBILITE DES
HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES
CONTAMINANTS DES SEDIMENTS FLUVIAUX**

Soutenue le 17 décembre 2012 devant le jury d'examen :

Président	Rémi GOURDON	Professeur, INSA Lyon
Rapporteur	Véronique RUBAN	Dir. Recherche, IFSTTAR Nantes
Rapporteur	Pierre FAURE	Chargé de recherche, HDR Université Henri Poincaré - Nancy
Membre	Claire ALARY	Maitre-assistant, Mines Douai
Membre	Laurence HAUCHE-BELKESSAM	Docteur, ISSeP Colfontaine
Membre	Gabriel BILLON	Professeur, Université Lille 1
Directeur de thèse	Agnès LABOUDIGUE	Professeur, Mines Paris

*Laboratoires d'accueil : Département Génie Civil et Environnemental de Mines Douai et
Institut Scientifique de Service Public*

Ecole Doctorale SMRE 104 (Lille I, Artois, ULCO, Chimie Lille)



École des Mines de Douai
Département Génie Civil et Environnemental
764 Boulevard Lahure
59500 Douai
Tél : +33 3.27.71.22.22

*Thèse réalisée
aux laboratoires*

Institut Scientifique de Service Public
Colfontaine
Zoning A Schweitzer Rue de la Platinerie
B 7340 Colfontaine
Tél : +32 6.56.18.11

Dans le cadre de Action 2.2 du projet GedSet, financé par INTERREG IV

*Sous la direction
de*

Agnès LABOUDIGUE

agnes.laboudigue@mines-paristech.fr

Co-encadrement

Claire ALARY

claire.alary@mines-douai.fr

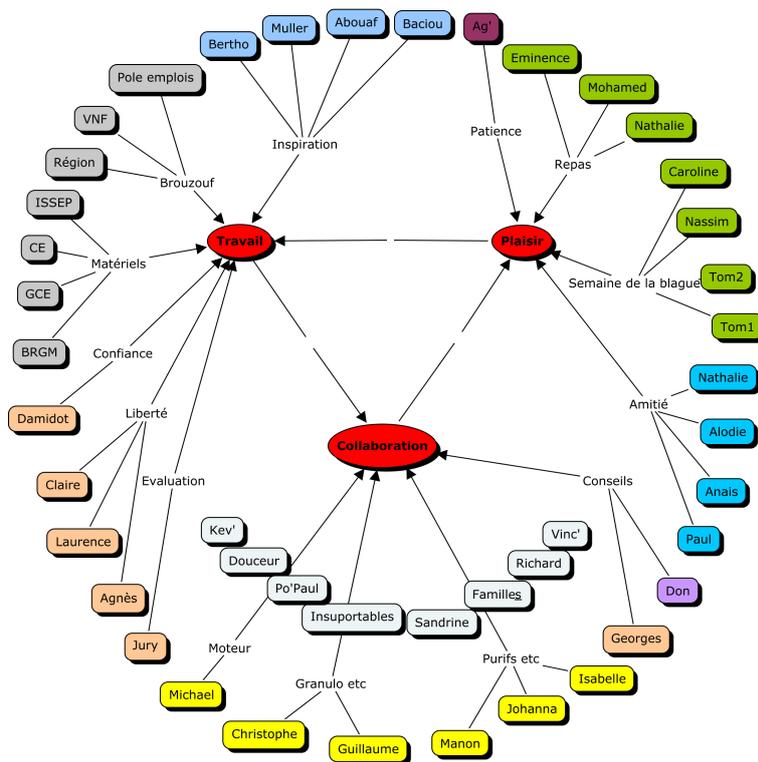
Laurence HAOUCHE-BELKESSAM

l.haouche@issep.be

Financement

Allocation de recherche de la Région Nord-Pas-de-Calais
École des Mines de Douai

Remerciements



```

Do      : {
SELECT Collègue.Nom, Collègue.Aide, "Merci!!!" AS Message FROM Collègues WHERE
(Collègues.Aide)=true) ) Union all (
SELECT Amis.Nom, Amis.Fun, "Merci!!!" AS Message FROM Amis WHERE
((Amis.Fun)=true) ) Union all (
SELECT Tout_les_autres.Undefined, "Merci!!!" AS Message FROM Tout_les_autres
WHERE ((Tout_les_autres.Pas_la_place_ici)=true) );
Until  : 42 $Recherche <<cout $[La bonne question]}
    
```


Table des matières

Remerciements	i
Table des matières	iii
Table des figures	vii
Liste des tableaux	xi
Introduction	1
Éléments transversaux	5
1 Synthèse bibliographique relative aux HAP dans le système fluvial	7
1.1 Caractéristiques des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques	7
1.1.1 Propriétés physico-chimiques	8
1.1.2 Toxicité et bioaccumulation	9
1.1.3 Transport et ubiquité dans l'environnement	11
1.2 Sources de HAP	12
1.2.1 Origines naturelles et anthropiques	12
1.2.2 Types pyrogéniques et pétrogéniques	13
1.2.3 Variation de l'importance des sources dans le temps	14
1.3 Description du système fluvial	15
1.3.1 Constituants du système	15
1.3.2 Caractéristiques physico-chimiques du système	17
1.4 Processus impactant les HAP	25
1.4.1 Fixation des HAP	26
1.4.2 Dégradation des HAP	35
1.4.3 Transport des HAP	40
1.4.4 Interdépendance des processus impactant les HAP dans le système fluvial	52

TABLE DES MATIÈRES

1.5	Étude des HAP de fond de cours d'eau par l'utilisation de préleveurs passifs	57
2	Matériels et méthodes	59
2.1	Stratégie expérimentale	59
2.2	Détermination du site d'étude	62
2.2.1	Contexte régional nord de France - ouest de Belgique	62
2.2.2	Méthodologie de désignation du site de suivi	63
2.2.3	Site d'étude retenu	64
2.3	Développement méthodologique de préleveurs passifs	68
2.3.1	Introduction	68
2.3.2	Extraction des HAP du POM	71
2.3.3	Calibration	71
2.3.4	Déclinaison en structures opérationnelles	75
2.4	Investigations et prélèvements in situ	77
2.4.1	Carottes sédimentaires	77
2.4.2	Déploiement des préleveurs passifs in situ	78
2.5	Analyses en laboratoire	81
2.5.1	Caractérisation de la matrice sédimentaire	81
2.5.2	Quantification des HAP	84
2.6	Remise en suspension en conditions contrôlées	85
2.6.1	Sédiment employé	87
2.6.2	Conditions d'incubation	90
2.6.3	Analyse de l'eau du flacon	91
2.7	Représentation des résultats	92
2.7.1	Profondeur	92
2.7.2	Somme de concentration en HAP	92
2.7.3	Calcul des incertitudes	92
	Résultats par thématique	95
3	Étude in situ de la sorption des HAP dans la colonne sédimentaire	97
3.1	Site à sédimentation continue, CL1	98
3.1.1	Caractéristiques de la matrice sédimentaire	98
3.1.2	Concentration en HAP	102
3.1.3	Équilibre de répartition des HAP dans la colonne sédimentaire	105
3.2	Site à sédimentation accidentée, CL0	109
3.2.1	Texture apparente et potassium	109
3.2.2	Concentration en HAP dans la matrice sédimentaire	109
3.2.3	Concentration en HAP dans l'eau interstitielle	110
3.2.4	Équilibre de répartition des HAP	111
3.3	Conclusion et perspectives	113

4	Étude in situ des concentrations en HAP libres dans la colonne d'eau	117
4.1	Effet de la navigation	118
4.1.1	Site à colonne d'eau au repos, CL1	118
4.1.2	Site à colonne d'eau brassée, CL0	120
4.1.3	Comparaison des deux sites	122
4.2	Impact de curage sur la concentration en HAP libres dans la colonne d'eau	128
4.2.1	Durant le curage	128
4.2.2	Après le curage	130
4.3	Conclusion et perspectives	133
5	Étude en conditions contrôlées du transfert de HAP libres et sorbés à des colloïdes durant la remise en suspension	135
5.1	Flacons en condition abiotique-anaérobie	136
5.1.1	Évolution du pH et du COT à travers le temps	136
5.1.2	Évolution des concentrations en HAP à travers le temps	138
5.2	Flacons en condition biotique-aérobie	142
5.2.1	Évolution du pH et du COT à travers le temps	142
5.2.2	Évolution des concentrations en HAP à travers le temps	144
5.3	Flacons en condition biotique-anaérobie	150
5.3.1	Évolution du pH et du COT à travers le temps	150
5.3.2	Évolution des concentrations en HAP à travers le temps	151
5.4	Comparaison de l'impact de l'activité micro-biologique en condition aérobie et anaérobie	156
5.5	Conclusion et perspectives	160
	Conclusion et perspectives	165
	Bibliographie	173

Table des figures

0.0.1	Éléments clés de la mobilité des HAP dans le système fluvial et de la stratégie expérimentale mise en place	4
1.1.1	Structure chimique des seize HAP considérés dans cette étude	8
1.1.2	Ubiquité des HAP dans l'environnement : exemple du phénanthrène.	12
1.3.1	Schéma de synthèse des caractéristiques des constituants du système fluvial	18
1.3.2	Structure de la MOC	22
1.4.1	Trois aspects de la sorption sur le matériel sédimentaire	27
1.4.2	Diagramme de Hjulström	41
1.4.3	Modes de transport particulaire	42
1.4.4	Schématisation de la diffusion turbulente	43
1.4.5	Trois modèles de diffusion à l'interface eau sédiment	45
1.4.6	Transfert par « suction-éclatement »	46
1.4.7	Dispersion mécanique	48
1.4.8	Remobilisation du sédiment de surface par le passage d'une péniche	50
1.4.9	Schématisation des effets de la remobilisation sur les processus impactant les HAP	51
1.4.10	Synthèse de l'expression des processus dirigeant le devenir des HAP dans le système fluvial	52
2.1.1	Expérimentations mises en place	61
2.2.1	Chargement des bateaux en coke à Lens	63
2.2.2	Contamination dans le lit sédimentaire des canaux de la subdivision de Douai	65
2.2.3	Localisation du canal de Lens dans le Nor-Pas-de-Calais et son voisinage hydrographique de surface	66
2.2.4	Agrandissement de la confluence du canal de Lens avec la Deûle	68
2.3.1	Comparaison des coefficients de partage POM-eau expérimentaux et de la littérature	74
2.3.2	Préleveur passif de POM sur armature avant enfouissement dans la colonne sédimentaire (dispositif de type A)	76

TABLE DES FIGURES

2.3.3	Préleveur passif de POM sur armature avant mise en place dans la colonne d'eau et à l'interface (dispositif de type B et C)	77
2.3.4	Quantification in situ des HAP libres dans l'eau interstitielle de la colonne sédimentaire par le dispositif de type A	78
2.4.1	Sous échantillonnage des carottes en tranche de 2cm	79
2.4.2	Chronogramme du curage et du déploiement in situ des préleveurs passifs	79
2.4.3	Le voisinage hydrographique de surface du canal de Lens	80
2.4.4	Curage du canal de Lens durant l'été deux mille dix	80
2.5.1	Quantification de la MOE et de la MOC par oxydation thermique et COTmètre	84
2.6.1	Liste arborescente des flacons constitués (en triplicas)	86
2.6.2	Profil ²¹⁰ Pb en excès (Bq.kg ⁻¹) dans la colonne sédimentaire en CL1 et strates sédimentaires employées pour les remises en suspension en conditions contrôlées	87
2.6.3	Abondance des éléments inorganiques majeurs pour les deux mélanges de sédiments	88
2.6.4	Concentration en HAP des deux mélanges de sédiment	90
3.1.1	Évolution du ²¹⁰ Pb et correspondance avec l'année de sédimentation . .	98
3.1.2	Profils des teneurs en eau porale et liée	99
3.1.3	Profils granulométrique (cumulée)	100
3.1.4	Profils de la matière organique	101
3.1.5	Profils de concentration et d'importance relative pour les HAP sorbés à la matrice sédimentaire	103
3.1.6	Correspondance du COT et de la concentration en HAP dans la matrice sédimentaire	104
3.1.7	Profils de concentration et d'importance relative pour les HAP libres dans l'eau interstitielle	105
3.1.8	Profils des concentrations en HAP dans la matrice sédimentaire et dans l'eau interstitielle, de la MOE et de la MOC	106
3.1.9	Profil du rapport des concentrations dans l'eau et dans le sédiment . . .	107
3.1.10	Rapport des concentrations en HAP dans l'eau interstitielle et dans la matrice sédimentaire, en fonction du COT, de l'année de sédimentation et de la teneur en eau porale	108
3.2.1	Profil du ²¹⁰ Pb et du potassium	110
3.2.2	Profils de concentration et d'importance relative pour les HAP sorbés à la matrice sédimentaire	111
3.2.3	Profils de concentration et d'importance relative pour les HAP libres dans l'eau interstitielle	112
3.2.4	Profil du rapport des concentrations dans l'eau et dans le sédiment . . .	112

3.2.5	Agrandissement du profil du rapport des concentrations dans l'eau et dans le sédiment, entre -25cm et -42cm, pour le groupe des HAP de 4 cycles	113
4.1.1	Profils des concentrations et importances relatives des HAP libres à l'interface eau-sédiment (CL1)	119
4.1.2	Concentrations en HAP libres dans la colonne d'eau au repos (CL1) . .	119
4.1.3	Profils des concentrations et importances relatives des HAP libres à l'interface eau-sédiment (CL0)	121
4.1.4	Concentrations en HAP libres dans la colonne d'eau brassée (CL0) . . .	121
4.1.5	Comparaison des profils de concentration en HAP libres en CL1 et CL0	124
4.1.6	Évolution de la contamination de la colonne d'eau entre CL1 et CL0 . .	125
4.1.7	Comparaison des profils de concentration en HAP libres dans la colonne d'eau en CL1 et CL0	127
4.2.1	Concentrations en HAP libres dans la colonne d'eau avant et pendant le curage	129
4.2.2	Variations relatives des concentrations en HAP libres durant le curage .	129
4.2.3	Concentrations en HAP libres avant et après curage	131
4.2.4	Profils des concentrations en HAP libres <i>avant curage, 207j après curage et 306j après curage</i>	132
5.1.1	pH et COT, en condition abiotiques-anaérobies, pour le sédiment de surface et profond	137
5.1.2	Concentrations globales normées, en conditions abiotiques-anaérobies, pour le sédiment de surface et profond	139
5.1.3	Concentrations libres normées, en conditions abiotiques-anaérobies, pour le sédiment de surface et profond	140
5.1.4	Proportions de HAP libres, en conditions abiotiques-anaérobies, pour le sédiment de surface et profond	141
5.2.1	pH et COT, en conditions biotiques-aérobies, pour le sédiment de surface et profond	143
5.2.2	Concentrations globales normées, en conditions biotiques-aérobies, pour le sédiment de surface et profond	145
5.2.3	Impacts du passage en conditions biotiques-aérobies sur la concentration globale des cinq groupes de HAP	146
5.2.4	Concentrations libres normées, en conditions biotiques-aérobies, pour le sédiment de surface et profond	146
5.2.5	Impacts du passage en conditions biotiques-aérobies sur la concentration libre des cinq groupes de HAP	147
5.2.6	Proportions de HAP libres, en conditions biotiques-aérobies, pour le sédiment de surface et profond	148

TABLE DES FIGURES

5.2.7	Impacts du passage en conditions biotiques-aérobies sur la proportion de HAP libres des cinq groupes de HAP	149
5.3.1	pH et COT, en conditions biotiques-anaérobies, pour le sédiment de surface et profond	151
5.3.2	Concentrations globales normées, en conditions biotiques-anaérobies, pour le sédiment de surface et profond	152
5.3.3	Impacts du passage en conditions biotiques-anaérobies sur la concentration globale des cinq groupes de HAP	153
5.3.4	Concentrations libres normées, en conditions biotiques-anaérobies, pour le sédiment de surface et profond	153
5.3.5	Impacts du passage en conditions biotiques-anaérobies sur la concentration libre des cinq groupes de HAP	154
5.3.6	Proportions de HAP libres, en conditions biotiques-anaérobies, pour le sédiment de surface et profond	155
5.3.7	Impacts du passage en conditions biotiques-anaérobies sur la proportion de HAP libres des cinq groupes de HAP	155
5.4.1	pH et COT, en conditions abiotiques-anaérobies, biotiques-aérobies et biotiques-anaérobies	157
5.4.2	Impacts du passage en conditions biotiques-aérobies et biotiques-anaérobies, sur la concentration globale, la concentration libre et la proportion de HAP libres	159
5.5.1	Proposition schématique de l'impact de l'activité micro-biologique sur les concentrations en HAP libres et sorbés aux colloïdes	163

Liste des tableaux

1.1.1	Propriétés des 16 HAP	10
1.3.1	Classification granulométrique en fonction du diamètre apparent	20
1.3.2	Gamme de concentration élémentaire des acides humiques et fulviques	21
1.3.3	Propriétés comparées de la MOC type suie et charbon	22
1.3.4	Principaux couples redox dans la colonne sédimentaire et conditions associées	25
1.4.1	Effet de l'augmentation d'un processus sur les autres processus	54
1.4.2	Effet de l'augmentation d'un paramètre sur les processus	56
2.2.1	Description des points de suivi	67
2.3.1	Jeu de valeurs ayant fait l'objet de combinaisons afin d'optimiser l'extraction des HAP sorbés par le POM. <i>ASE : Accelerated Solvent Extraction.</i>	71
2.3.2	Coefficient de partage POM-eau des HAP en fonction, valeurs mesurées et valeurs issues de la littérature	73
2.4.1	Récapitulatif des différents préleveurs passifs ayant pu être recouverts après déploiement in situ	81
2.5.1	Récapitulatif des différentes carottes sédimentaires prélevées avant curage et analyses effectuées	82
2.6.1	Profondeur et âge d'origine des deux mélanges de sédiment	88
2.6.2	Comparaison de la matière organique des mélanges de sédiment de surface et profond	89
2.6.3	Liste de croisement des modalités d'incubation des flacons	90
4.1.1	Concentrations en HAP dans la colonne sédimentaire et dans la colonne d'eau en CL1 et CL0	123
5.5.1	Proportions de HAP sorbés à des colloïdes	162

Introduction

Du dix-neuvième au vingtième siècle, le tissu économique du nord de la France et de l'ouest de la Belgique a été dominé par des activités liées à l'extraction du charbon, sa transformation et l'industrie métallurgique. Le développement de ces industries s'est appuyé sur la capacité de fret du dense réseau de canaux, caractéristique de l'hydrographie de surface de ces régions. A ce jour, dans la région Nord-Pas de Calais, Voies Navigables de France gère et exploite 680km de voies navigables ; en région Wallonne, la direction générale opérationnelle Mobilité et Voies hydrauliques en administre 460km. Les voies d'eau de ces deux régions sont le siège d'une forte sédimentation liée à leur faible relief et à un apport important de matières en suspension. Outre ses effets sur la navigation et le risque d'inondation, cette sédimentation massive peut affecter la qualité de l'eau et plus globalement celle du biotope fluvial. En effet, de par ses propriétés physico-chimiques, le matériel sédimentaire peut étroitement interagir avec un grand nombre de polluants générés par les activités industrielles historiques et actuelles (hydrocarbures, polychlorobiphényles ou encore métaux).

Ces stocks de sédiments contaminés sont alors problématiques pour les gestionnaires des voies d'eau navigables et non navigables, confrontés à de fortes contraintes en matière de qualité de l'eau superficielle (travaux en cours sur la définition du bon état écologique qui sera retenue au niveau européen et qui inclura ou non le compartiment sédiment dans la Directive Cadre Eau) et de gestion de sédiments contaminés.

Le projet européen GeDSeT (Gestion des Sédiments Transfrontaliers, financé par le programme INTERREG IV, la région Nord-Pas-de-Calais et la Wallonie), vise à apporter des éléments de connaissance à la problématique de gestion des sédiments, depuis l'évaluation des risques environnementaux associés aux sédiments contaminés, jusqu'aux voies de traitement de ces derniers. L'une de ces actions de recherche porte alors sur l'étude des modalités de transfert des contaminants associés aux sédiments de fond de cours d'eau. Dans ce contexte, une famille de molécules est en particulier étudiée : les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP).

Les HAP sont des molécules organiques dont la toxicité et la persistance dans l'environnement sont problématiques [Neilson 98, Fisher 11]. Du fait de leur hydrophobicité, ces HAP se sont accumulés dans le lit sédimentaire des canaux [Boitsov 09, Fan 10]. L'objectif de ce travail est alors de mieux comprendre les mécanismes contrôlant la mo-

bilité de ces HAP, et en particulier leur capacité à passer du sédiment contaminé à la colonne d'eau.

Au cours des dernières décennies, différents processus conditionnant le devenir de ces HAP de fond de cours d'eau ont été isolés et partiellement décrit.

La fixation de ces molécules sur la matrice sédimentaire ou les matières en suspension (MES) est régit par un équilibre de sorption. Cet équilibre dépend du HAP considéré ainsi que des phases solides et liquides en présence [Cornelissen 05c]. C'est un équilibre dynamique, évoluant avec le temps de contact des HAP avec la phase sorbante (phénomène dit de *vieillessement*) [Hatzinger 95, ter Laak 06, Northcott 01, Shor 03b]. Dans le système fluvial, on note en particulier l'importance de la sorption des HAP par différentes formes de matière organique, ainsi que sa maturation au cours de la diagenèse précoce [Jonker 00, Kukkonen 03, Lohmann 05].

La structure poly-aromatique des HAP leur confère une grande stabilité chimique, et donc une grande persistance dans l'environnement [Neilson 98, Haritash 09]. Dans des conditions propices, ces molécules peuvent cependant être dégradées par la biodégradation [Cerniglia 92, Haritash 09] et la photolyse [Fasnacht 03b, Wang 09b]. L'expression de ces processus est conditionnée par la sorption des HAP et les conditions régnant dans le milieu. En particulier, la biodégradation nécessite que les HAP soient biodisponibles, état majoritairement décrit dans la littérature comme des HAP sous forme libre dans l'eau [Nam 98, Poeton 99, Karapanagioti 01a]. Cette biodégradation nécessite de plus la présence d'un consortium de micro-organisme adapté, dynamique, ayant accès à des nutriments et accepteurs d'électrons compatibles avec la chaîne métabolique engagée. La biodégradation est alors fréquemment considérée comme favorisée par des conditions aérobies, bien que la biodégradation des HAP en conditions anaérobies soit elle aussi observée [Johnson 98, Rothermich 02, Quantin 05, Dou 09]. Mais l'activité des micro-organismes ne se limite pas à la biodégradation des HAP. Le besoin en nutriments se traduit par une consommation de la matière organique du milieu, qui conduit alors à une modification de quantité et de qualité de matière organique dans le milieu, et donc de la capacité de la matrice sédimentaire et des MES à sorber les HAP [Guerin 97, Kalbitz 03, Gourlay 04, Gourlay 05c, Watanabe 05].

La mobilité des HAP apparaît alors liée, d'une part, à la capacité de transport des fluides du milieu [Boudreau 01], d'autre part à la capacité des matériaux présents à sorber ces HAP [Mitra 99, Ghosh 00, Karapanagioti 00]. En effet, les quatre formes sous lesquelles les HAP peuvent être présent dans le système fluvial (libres, sorbés à des colloïdes, à des MES ou à la matrice sédimentaire) n'ont pas les mêmes capacités de déplacement. Les HAP libres ou sorbés à des colloïdes peuvent diffuser dans l'eau interstitielle [White 05, Go 09], à travers l'interface eau-sédiment [Eek 08, Eek 10, Koelmans 10] et dans la colonne d'eau [Cornelissen 08a]. Les HAP sorbés à des matériaux plus massifs sont alors moins mobiles. Mais des modifications de courant dans la colonne d'eau [Cornelissen 08b] ou dans la colonne sédimentaire peuvent impacter cette mobilité [Cho 10]. Soit en augmentant la capacité des HAP à diffuser, soit en conduisant à une remobilisation du matériel sédimentaire sous forme de MES dans la colonne d'eau.

En conditions naturelles, la mobilité des HAP contaminants des sédiments fluviaux est donc une problématique complexe, impliquant de nombreux processus et paramètres interdépendants (figure 0.0.1).

La littérature fait apparaître que l'étude de la mobilité des HAP par une approche paramétrique sur du matériel non naturel permet une description fine d'un processus isolé. Cependant, cette approche ne permet pas d'observer les interactions entre les différents processus en jeu, et l'utilisation d'un matériel non naturel peut conduire à des biais expérimentaux non négligeables. Or on souhaite ici mieux comprendre les mécanismes régulant la mobilité des HAP de fond de cours d'eau en conditions naturelles. C'est-à-dire dans des cas où ces interactions complexes entre différents processus ont lieu. Il est donc ici choisi une approche basée sur l'observation de matrices sédimentaires naturelles, mais de typologies contrastées et dans des conditions dissemblables. De plus, il est apporté une attention particulière à la mobilité des HAP sous forme libre dans l'eau. En effet, sous cette forme, les HAP présentent plusieurs caractéristiques d'un intérêt majeur : (i) ils sont considérés comme plus biodisponibles, (ii) ils peuvent être échangés dans le cadre de processus diffusif (et donc dans des conditions de repos de la colonne d'eau), (iii) leur concentration est le fruit d'équilibres de sorption à la fois avec le matériel sédimenté, mais aussi avec le matériel en suspension.

Pour répondre à ces attentes, il est nécessaire de disposer d'une méthode de mesure des concentrations en HAP apte à discriminer les HAP libres et sorbés, avec une faible limite de quantification. De plus, cette mesure doit bénéficier tout à la fois d'une représentativité spatiale (pour un profil de concentration) et temporelle (mesure semi-intégrative à l'échelle de la semaine). Enfin, ce procédé de quantification des HAP doit pouvoir être déployé sur des sites où l'instrumentation est ardue, tel que des sites navigués ou en cours de curage. Le déploiement in situ de préleveurs passifs en différents sites, profondeurs, compartiments et situations de la colonne d'eau, ainsi que des expérimentations de remise en suspension en conditions contrôlées ont permis de répondre à ces attentes (figure 0.0.1).

Sur la base de ces axes méthodologiques, il est désigné trois points clés relatifs à la mobilité des HAP dans le système fluvial, auxquels la présente étude tache d'apporter une meilleure compréhension.

1. Dans la colonne sédimentaire, comment évolue la répartition des HAP entre sorption sur la matrice et forme libre dans l'eau interstitielle? Cette évolution peut-elle être ramenée à des caractéristiques physico-chimiques simples de la colonne sédimentaire?
2. Quels sont les profils de concentration en HAP sous forme libre, à travers l'interface et dans la colonne d'eau? La navigation du cours d'eau a-t-elle un effet sur ces profils de concentration?
3. Quel est l'impact d'une remobilisation massive du matériel sédimentaire, comme

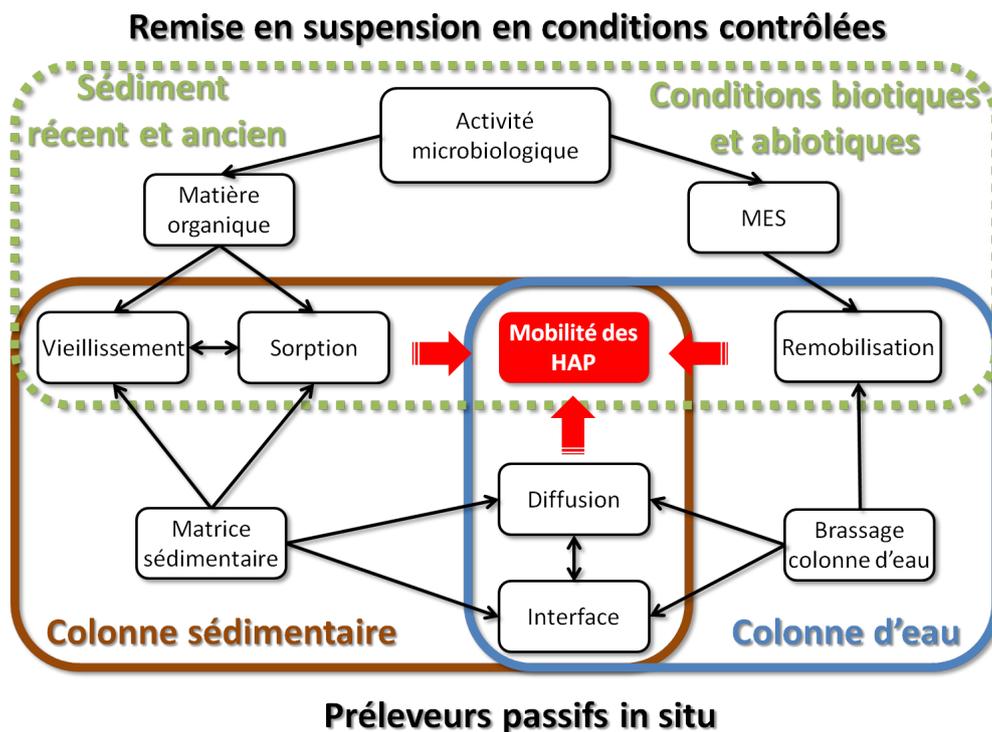


FIGURE 0.0.1: Éléments clés de la mobilité des HAP dans le système fluvial et de la stratégie expérimentale mise en place

Des profils de concentration en HAP libres dans la colonne sédiment et la colonne d'eau sont obtenus par le déploiement in situ de préleveurs passifs (en traits continus sur la figure). L'étude de l'impact de l'âge de la matrice sédimentaire et de l'activité micro-biologique sur le transfert de HAP vers la colonne d'eau est effectuée à travers une remise en suspension en conditions contrôlées (en trait discontinu sur la figure).

dans le cas d'un curage, sur la libération de HAP sous forme libre dans la colonne d'eau? L'âge du matériel sédimentaire remobilisé et l'activité micro-biologique impactent ils ce transfert des HAP?

Éléments transversaux

« On fait la science avec des faits, comme on fait une maison avec des pierres : mais une accumulation de faits n'est pas plus une science qu'un tas de pierres n'est une maison. »

(Henri Poincaré)

Chapitre 1

Synthèse bibliographique relative aux HAP dans le système fluvial

1.1 Caractéristiques des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) est une appellation générique pour des molécules apolaires, aprotiques, planes et d'au moins deux cycles aromatiques. A cette structure fondamentale peuvent s'ajouter des fragments alkylés, augmentant ainsi le nombre d'isomères possibles [Neilson 98]. Cette appellation recouvre donc une très large classe de composés. Dans la gamme de HAP à concentration significative dans l'environnement, le spectre s'étend de HAP dit *légers* comme le naphthalène (deux cycles aromatiques, $C_{10}H_8$, $128,17\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) aux HAP dit *lourds* comme le coronène (sept cycles aromatiques, $C_{24}H_{12}$, $300,35\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) [Manoli 99].

Dans le cadre de cette étude, seize HAP sont considérés. Il s'agit de seize HAP dont la nocivité est avérée ou très fortement soupçonnée. Ils constituent par ailleurs une gamme représentative de la famille des HAP [Neilson 98]. Ces seize HAP sont communément désignés sous la terminologie « 16 HAP EPA » ou « 16 HAP », du fait de leur mise en exergue par l'institution américaine ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY dans la liste des polluants prioritaires. Par ailleurs en France, la directive cadre sur l'eau reprend huit de ces HAP dans sa liste des polluants aquatiques prioritaires (sans en ajouter d'autre). Leur structure est présentée dans la figure 1.1.1 et leurs caractéristiques dans la table 1.1.1.

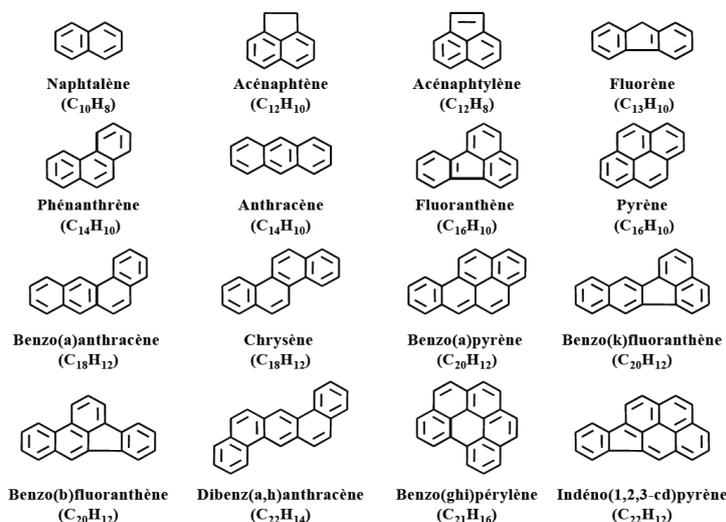


FIGURE 1.1.1: Structure chimique des seize HAP considérés dans cette étude

1.1.1 Propriétés physico-chimiques

Aromaticité

Le caractère aromatique des HAP leur octroie une stabilité chimique et par voie de conséquence, une certaine résistance à l'oxydoréduction, à la photolyse et autres réactions chimiques. Cette stabilité chimique des HAP se traduit par une récalcitrance à la biodégradation et *in fine* par une forte demi-vie dans l'environnement [Johnsen 05]. Outre cette stabilité chimique, leur aromaticité conforme les HAP dans une structure planaire. Cette structure planaire induit des interactions électroniques avec certaines matrices solides et conditionne donc leur sorption (confère section 1.4.1.3) [Gustafsson 97, Cornelissen 04b, Cornelissen 05c, van Noort 03].

Hydrophobicité

L'hydrophobicité représente les interactions physico-chimiques freinant le passage du soluté en solution aqueuse. De ce fait, l'aromaticité et l'apolarité des HAP leurs confèrent un caractère hydrophobe¹. Ceci transparait par un fort coefficient de partage octanol-eau (généralement exprimé par son logarithme log K_{OW}²).

Une hydrophobicité élevée sous-tend une tendance à la sorption des HAP sur les composés solides en présence, c'est-à-dire le passage de l'état solubilisé à celui d'absorbé

1. On considère usuellement un composé comme hydrophobe à partir d'une valeur de log K_{ow} supérieure à 2 [Amer 06].

2. Pour l'ensemble de cette étude, les valeurs de K_{ow} utilisées sont tirées de [Mackay 92].

ou d'adsorbé sur un solide. Ceci a fortiori avec d'autres composés hydrophobes, telle que la matière organique environnante ou les tissus lipidiques des organismes vivants.

Solubilité

La solubilité est la quantité maximum d'un composé pur pouvant être solvatée dans solution aqueuse idéale et découle donc en partie des interactions définissant l'hydrophobicité du composé d'intérêt. Cependant la solubilité se démarque de l'hydrophobicité au sens où il s'agit d'une *concentration maximale* du soluté dans la solution. Excepté pour le naphthalène, les HAP ont une solubilité faible à très faible (de 3,93mg.L⁻¹ pour l'acé-naphthylène à 0,00026mg.L⁻¹ pour le benzo(k)fluoranthène ; table 1.1.1).

Si, dans un cadre théorique, la solubilité peut être calculée par différentes méthodes, dans la pratique, la multiplicité des facteurs fait s'écarter la solubilité constatée des valeurs théoriques. Parmi les principaux facteurs modifiant la solubilité apparente dans une solution non idéale, on citera la température, la salinité, le pH, la matière organique dissoute et les effets de co-solvatation.

Nombre de cycle

Les propriétés d'un HAP sont dépendantes du nombre de ses cycles aromatiques (table 1.1.1). Il apparaît ainsi qu'avec l'augmentation du nombre de cycles :

- l'hydrophobicité augmente (conduisant à la sorption ou au passage en solution hydrophobe liquide),
- la résistance à la biodégradation augmente (ici illustrée par la « Demi-vie dans les sols »),
- la persistance dans l'environnement augmente (résistance à l'ensemble des processus de dégradation, y compris les processus abiotiques),
- la volatilité diminue (corrélation avec la valeur de la constante d'Henry du HAP).

Cette évolution plus ou moins continue de l'ensemble des propriétés avec la masse molaire du HAP conduit à fréquemment discuter de *HAP légers* pour les HAP de plus faible poids moléculaire, et de *HAP lourds* pour les HAP ayant les plus fortes masses molaires.

1.1.2 Toxicité et bioaccumulation

Le stress toxicologique sur un écosystème qu'introduit un HAP est fonction de plusieurs paramètres, tels que les propriétés toxiques du HAP, sa concentration dans les différents compartiments, son temps de résidence dans chaque compartiment et son taux d'échange entre les compartiments [Neilson 98].

Les HAP peuvent être absorbés par les micro comme par les macro-organismes. Une fois dans l'organisme, les HAP ou les produits de leur dégradation (métabolites issus de l'oxydation), peuvent présenter deux formes de toxicité, l'une physiologique et l'autre cytologique [Yanik 03]. La nuisance physiologique s'explique par le fait que la structure

HAP	Nombre de cycles	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Formule	Solubilité dans l'eau à 20°C (mg.L ⁻¹) ^a	Coefficient de partage eau octanol- (log K _{ow}) ^a	Constante de Henry [20 ; 25°C] (Pa.m ³ .mol ⁻¹) ^b	Demi-vie dans les sols (j : jours, a : ans) ^c	Classe IARC ^a
Naphtalène	2	128,2	C ₁₀ H ₈	31	3,40	48,9	16j - 48j	2B
Acénaphthylène	3	152,2	C ₁₂ H ₈	3,93	4,07	11,55	nd	nd
Acénaphtène	3	154,2	C ₁₂ H ₁₀	1,93	3,98	14,7	nd	nd
Fluorène	3	166,2	C ₁₃ H ₁₀	1,85	4,18	9,2	32j - 60j	3
Anthracène	3	178,2	C ₁₄ H ₁₀	0,076	4,45	5,04	50j - 1,3a	3
Phénanthrène	3	178,2	C ₁₄ H ₁₀	1,20	4,45	3,98	16j - 200j	3
Fluoranthène	4	202,3	C ₁₆ H ₁₀	0,23	4,90	1,5	140j - 1,2a	3
Pyrène	4	202,3	C ₁₆ H ₁₀	0,077	4,88	1,25	210j - 5,2a	3
Benzo(a)Anthracène	4	228,3	C ₁₈ H ₁₂	0,010	5,61	0,76	102j - 1,9a	2A
Chrysène	4	228,3	C ₁₈ H ₁₂	0,0028	5,16	0,26	1a - 2,7a	3
Benzo(a)Pyrène	5	252,3	C ₂₀ H ₁₂	0,0023	6,04	0,04	57j - 1,5a	2A
Benzo(b)Fluoranthène	5	252,3	C ₂₀ H ₁₂	0,0012	6,06	0,051	360j - 1,7a	2B
Benzo(k)Fluoranthène	5	252,3	C ₂₀ H ₁₂	0,00076	6,06	0,069	2,5a - 5,9a	2B
Benzo(ghi)Pérylène	6	276,3	C ₂₂ H ₁₂	0,00026	6,50	0,014	91j - 1,8a	3
Indéno(123-cd)Pyrène	6	276,3	C ₂₂ H ₁₂	0,062	6,58	0,029	1,6a - 2a	2B
Dibenz(ah)Anthracène	5	278,4	C ₂₂ H ₁₄	0,0005	6,84	0,0048	361j - 2,6a	nd

TABLE 1.1.1: Propriétés des 16 HAP.

nd : non disponible ; CIRC : Centre International de Recherche sur le Cancer ; 3, non classifiable comme cancérogène pour l'homme ; 2B, cancérogène possible sans preuves chez l'animal ; 2A cancérogène probable en lien avec des preuves suffisantes chez l'animal. Adapté de : ^a[Arner 06] (d'après Mackay et al. 1992), ^b[Vessigaud 07] (d'après INERIS, Schwarzenbach et al. 2003, ATSDR 1995, Ferreira et al. 2001, Shiu et Mackay 1997), ^c[Quantin 01] (d'après Berthelin et al. 1995).

de certains HAP est proche de certaines hormones ou phytohormones. Une perturbation du système endocrinien peut donc en découler, notamment dans le cas d'une fixation faiblement réversible sur des récepteurs endocriniens. La nuisance cytologique découle, elle, de la capacité de certains HAP (ou de leurs métabolites) à s'insérer dans la chaîne d'acide désoxyribonucléique et d'y générer des sections. Peuvent s'en suivre des modifications irréversibles du génome cellulaire, pouvant conduire à la formation de cellules cancéreuses. On suspecte fortement une augmentation du caractère cancérigène avec la taille du HAP. Cependant, du fait de leur plus grande biodisponibilité, les HAP légers sont tout autant un sujet de préoccupation pour la santé publique [Srogi 07, Roper 97, Harris 11].

La stabilité chimique des HAP associée à leur affinité pour les tissus lipidiques, conduisent à une bioaccumulation des HAP, surtout pour les plus lourds. Cette amplification de la concentration des HAP dans les tissus le long de la chaîne trophique amène à des taux pouvant être particulièrement problématiques, notamment dans les systèmes aquatiques qui se caractérisent par des chaînes trophiques longues [Srogi 07, Roper 97, Moermond 07, Lotufo 98, Hellou 95, Heijden 09].

1.1.3 Transport et ubiquité dans l'environnement

Les HAP sont présents non seulement dans toutes les enveloppes (atmosphère, hydrosphère, biosphère, pédosphère et lithosphère), mais aussi sur toute la surface du globe, jusqu'aux régions les plus reculées et sous de multiples formes (figure 1.1.2) [Baek 91, Menichini 92, Bidleman 95, Neilson 98]. Dans le cadre de ce manuscrit, on distinguera deux formes de HAP durant le transport : (i) solvaté dans le fluide, on parlera alors de *HAP libres*, et (ii) sorbé à des particules en suspension dans le fluide, on parlera alors de *HAP particulières*.

Le type de transport de HAP le plus efficace en terme de dissémination est le transport atmosphérique et, dans une moindre mesure, le transport dans les eaux de surface. Les distances parcourues entre les sources et les écosystèmes atteints peuvent être considérables, comme par exemple dans le cas des pôles [Manoli 99, Simcik 99, Prevedouros 04, Yunker 02]. Un des paramètres-clé de la distance parcourue par les HAP sous forme particulière est la nature de la particule support. Moins la particule est sujette au transport (particule massive), moins les HAP associés sont diffusés dans l'environnement. De ce fait, le transport est partiellement lié à la taille et à la densité des particules support [Masclat 88, Baek 91]. La nature de la particule de transport impacte aussi la susceptibilité du HAP à dégradation durant le transport, notamment par photolyse. En effet, c'est durant le transport atmosphérique que s'exprime le plus cette dégradation, qui touche donc plus fortement les HAP transportés sur de longues distances. Or, la nature de la particule sorbante engendre des interactions physico-chimiques particulières avec les HAP. Ces dernières vont augmenter ou abaisser l'efficacité de la photolyse (cf. section 1.4.2.1 page 35).

En milieu rural, le dépôt atmosphérique est le principale mécanisme d'entrée des HAP dans des eaux de surface [Srogi 07]. Cependant, d'autres mécanismes peuvent prédominer

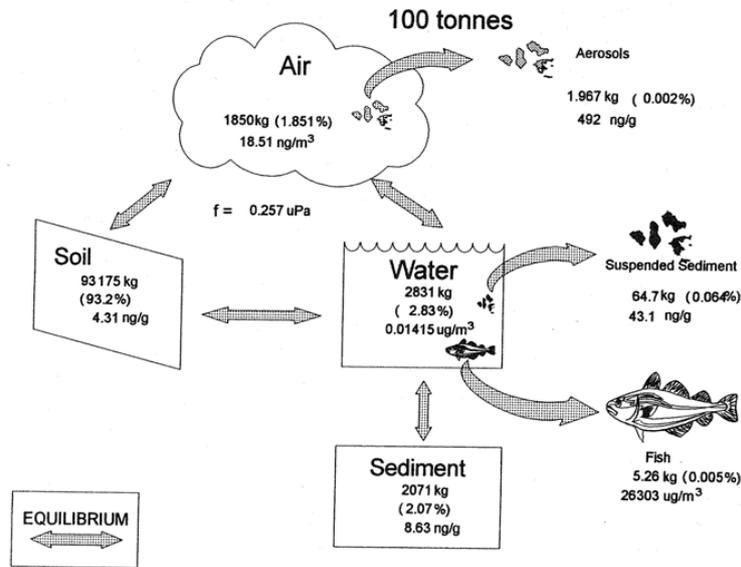


FIGURE 1.1.2: Ubiquité des HAP dans l'environnement : exemple du phénanthrène.
D'après [Neilson 98].

en milieu urbain. On citera à titre d'exemple :

- lessivage des voies de circulation automobile lors d'évènements pluvieux (puis ruissèlement ou percolation jusqu'au cours d'eau),
- relargage direct d'effluents industriels dans le cours d'eau (station de traitement des eaux, débordement) [Sheu 97, Simcik 99, Manoli 99],
- déversement d'hydrocarbures (décharge sauvage, dégazage de bateau, accidents) [Srogi 07].

Ainsi, alors que l'ORGANISATION MONDIALE DE LA SANTÉ définit une eau de surface ou costale comme non contaminée par une concentration inférieure à $0,05\mu\text{g.L}^{-1}$ par HAP, ces limites sont fréquemment dépassées dans les eaux de surfaces, en particulier dans les bassins industriels [DRIRE 04, VNF 07, VNF 09].

1.2 Sources de HAP

1.2.1 Origines naturelles et anthropiques

1.2.1.1 Origines naturelles

- Les HAP peuvent être issus de diverses sources naturelles. On citera principalement :
- les feux de forêts et de plaines [Vila-Escalé 07, Simoneit 02, Meharg 98],
 - les éruptions volcaniques (transfert vers le compartiment atmosphérique suivi d'un dépôt) [Stracquadanio 03],

- la diagénèse tardive (sol ou sédiment issu d'une roche ayant abritée un kérogène ancien, ayant mûri jusqu'à la formation d'hydrocarbures dont des HAP, avant la remontée en surface de la strate géologique) [Lichtfouse 97],
- dans une moindre mesure, la diagenèse précoce (aromatisation de composés biologiques durant le processus d'humification dans les sols et sédiments; cf. section 1.3.2.3 page 22) [Bouloubassi 93, Thiele 02, Gocht 07a].

En première approche et à l'échelle mondiale, ces sources sont stables à travers le temps, à l'échelle de l'humanité ou de l'année.

1.2.1.2 Origines anthropiques

Si certains HAP sont produits en vue de leur utilisation, notamment en synthèse chimique (respectivement 200 000 et 550 tonnes par an pour le naphthalène et l'anthracène), la plupart des HAP d'origine anthropique sont des sous-produits indésirables [Neilson 98, Simoneit 02]. Ces diverses sources de production peuvent se distinguer selon leur caractère *ponctuel* ou *diffus*. Les sources diffuses sont, par exemple, les moteurs à combustion, le chauffage d'habitation ou encore le lessivage des surfaces urbanisées. Les sources ponctuelles sont quant à elles les exutoires de stations d'épuration, les installations pétrochimiques et carbochimiques, les relèvements d'eau de mines, les raffineries de minerais métalliques ou encore les incinérateurs d'ordures ménagères. Au niveau local, ces sources ponctuelles constituent fréquemment les sources majeures de la contamination en HAP.

Les sources anthropiques présentent une saisonnalité notable, augmentant durant l'hiver et diminuant durant l'été. Ceci s'explique notamment du fait de l'augmentation de l'utilisation de systèmes de chauffage des particuliers, de la consommation électrique (dans le cas d'une énergie fournie par centrale thermique) et celle de la circulation automobile [Park 02, Motelay-Massei 06, Motelay-Massei 07, Tsapakis 05, Menichini 92].

1.2.2 Types pyrogéniques et pétrogéniques

1.2.2.1 Sources pyrogéniques

Les HAP *pyrogéniques* sont issus de processus de combustion de matière organique (d'une origine naturelle ou anthropique) à haute température dans des conditions de déficit en oxygène. De telles sources sont par exemple les incinérateurs de déchets ménagers, les moteurs à combustion, ou encore les fours industriels. Globalement, ces HAP ont tendance à être plus lourds, plus toxiques, et moins solubles, donc moins biodisponibles. Les HAP lourds (du Chrysène à l'Indéno(123-cd)Pyrène) sont fréquemment associés à des sources pyrolytiques telles que le trafic automobile et le chauffage domestique [Magi 02, Motelay-Massei 07].

1.2.2.2 Sources pétrogéniques

Les HAP *pétrogéniques* sont issus soit directement de matières organiques fossiles (pétrole, houille), soit de la combustion incomplète de matières organiques à des températures plus faibles que celle des HAP pyrogéniques. Ces HAP pétrogéniques sont généralement plus légers que les HAP pyrogéniques (et donc plus mobiles et plus biodisponibles). Les HAP légers tels que l'acénaphthène, l'anthracène, le fluoranthène et le naphthalène sont fréquemment associés à de telles sources [Motelay-Massei 07].

1.2.3 Variation de l'importance des sources dans le temps

Avant le XIX^{ème} siècle

Du fait de la quasi inexistence des sources anthropiques avant l'ère industrielle, les sources de HAP sont très largement naturelles. A toute époque, les principales formes de sources naturelles sont les feux de forêt et les éruptions volcaniques. Ces deux sources peuvent être considérées comme des sources pyrolytiques.

Durant le XIX^{ème} siècle

Du fait de la révolution industrielle, à partir du dix-neuvième siècle, il est consensuel de considérer que l'ensemble des sources naturelles (majoritairement pyrolytiques) devient secondaire face aux sources anthropiques [Neilson 98, Manoli 99, Lu 05, Srogi 07]. Ceci du fait de l'augmentation de la population mondiale (contraintes de chauffage etc) et l'émergence de nouvelles activités industrielles. Ces sources anthropiques sont principalement sous forme de combustion de charbon, donc de sources pyrolytiques.

A partir du XX^{ème} siècle

La constance des sources naturelles n'est là encore pas remise en cause, mais les sources anthropiques restent majoritaires. Cette prédominance est souvent mise en avant dans le cadre d'une comparaison des dépôts atmosphériques entre sites urbanisés et ruraux [Baek 91, Menichini 92, Sheu 97, Simcik 99]. A contrario, l'observation des sources anthropiques indique certaines variations à travers le temps, notamment en fonction du type de sources.

En effet, durant la première partie du XX^{ème} siècle, les sources anthropiques pyrolytiques (combustion de charbon) restent fortes. A celles-ci s'ajoute l'émergence des sources pétrolytiques (notamment du fait de l'émergence de l'industrie pétrolière). On constate donc une augmentation globale des sources anthropiques.

Mais durant la seconde partie du XX^{ème} siècle, on assiste à un déclin progressif des sources pyrolytiques (diminution de l'importance de la combustion de charbon pour le chauffage et l'industrie) et un renforcement des sources pétrolytiques (augmentation du parc automobile, de la plasturgie etc). Ce dernier point reste cependant sujet à discussion

car deux tendances s'opposent. En effet, la meilleure prise en compte de la protection environnementale et de la santé de la population ont conduit à une diminution des rejets de HAP dans l'environnement par une source unique (filtres et traitement des effluents pour l'industrie, amélioration de la combustion dans les moteurs etc). A titre d'exemple, la contamination atmosphérique en Benzo(a)Pyrène à Londres a été diminuée d'un facteur dix entre 1950 et 1970 après une amélioration des conditions de chauffage et régulation des sources [Menichini 92]. Mais en contrepartie, on observe une augmentation du nombre de sources, notamment du fait de l'accroissement de la densité urbaine et du trafic routier [Srogi 07]. En outre, d'autres phénomènes plus atypiques ne sont pas à négliger. Ainsi par exemple, la diminution du plomb dans les carburants fut compensée dans certains pays par une augmentation de la concentration en HAP (utilisé comme antidétonant de substitution) [Baek 91].

Une attention particulière doit être prêtée au fait que cette description est sujette à d'importants décalages temporels en fonction des régions du globe (découpage *nord-sud* du globe au XX^{ème} siècle). Cependant dans le cadre des pays occidentaux, l'étude de carottes sédimentaires fait fréquemment apparaître un pic de concentration en HAP centrée sur la décennie 1960-1970. Cette contamination passée se traduit donc par l'existence de grands réservoirs à polluant que constituent les sédiments de fond de cours d'eau. Ce stock de HAP, même s'il découle entre autre d'une contamination *passée*, est un problème *présent* et *futur*.

1.3 Description du système fluvial

1.3.1 Constituants du système

Le système fluvial est ici ramené à deux compartiments, la colonne d'eau et la colonne sédiment, et à leur interface. Chacun de ces éléments possède des propriétés qui lui sont propres et qui conditionnent les modalités d'expression des processus affectant les HAP dans le système. Succinctement, la colonne d'eau est un compartiment présentant une forte variabilité temporelle mais une homogénéité et continuité de structure. A contrario, la colonne sédimentaire évolue plus lentement dans le temps, mais présente une plus grande hétérogénéité de structure. L'interface peut être considérée comme une zone de transition, appartenant aux deux compartiments à la fois, mais aussi comme une entité distincte contrôlant les échanges entre les deux compartiments (figure 1.3.1 page 18).

1.3.1.1 Colonne d'eau

Comparativement aux autres constituants du système, la colonne d'eau est un compartiment pouvant présenter de rapides modifications de ses caractéristiques physico-chimiques (courant, température, luminosité...) et donc une certaine variabilité saisonnière. A titre d'exemple, on pourra citer la variation de la hauteur d'eau en fonction des

périodes de crues et d'étiage ou encore l'apparition de l'efflorescence algale de printemps. A contrario de cette variabilité temporelle, la colonne d'eau présente une capacité à s'homogénéiser verticalement et de l'amont à l'aval. Cette capacité découle principalement de la vitesse du courant et des éléments entravant un écoulement laminaire. Et même si l'homogénéisation n'est pas atteinte, la colonne d'eau de cours d'eau de faible profondeur tend à présenter des gradients de valeurs, verticalement et de l'amont à l'aval.

De plus, la colonne d'eau possède des propriétés particulières concernant le transport des HAP [Schneider 02, Bouloubassi 06, Sicre 08, Wang 09a] :

- elle permet un transport de l'amont à l'aval efficace,
- elle permet de transporter à la fois des HAP libres et particulaires,
- elle est à la confluence de nombreux flux de HAP entre l'interface, l'atmosphère, l'amont, l'aval et les rives,
- son courant conditionne la remobilisation sédimentaire .

En plus du risque pour l'écosystème pélagique, le passage des HAP de la colonne sédimentaire à la colonne d'eau conduit donc à un renforcement des capacités de dispersion des HAP dans l'environnement.

1.3.1.2 Interface colonne d'eau - colonne sédimentaire

L'interface est une zone de transition entre la colonne d'eau et la colonne sédimentaire, caractérisée par une graduation plus ou moins abrupte des conditions physico-chimiques. Sa morphologie est une combinaison de paramètres tels que la cohésion du sédiment, la porosité au sommet de la colonne sédimentaire, la concentration en matières en suspension en bas de colonne d'eau et des forces de cisaillement exercées par le courant. Ainsi une grande concentration de matières en suspension en bas de la colonne d'eau ou une forte teneur en eau en tête de colonne sédimentaire confèrent à l'interface eau-sédiment une plus grande épaisseur [Zebracki 08]. Sa surface d'échange peut être élevée étant donnée la surface du lit sédimentaire et les surfaces spécifiques des sédiments qui la composent [Werner Stumm 96]. Enfin, l'interface peut être décrite comme plus ou moins « fermée » selon la cohésion et la porosité du sédiment la constituant [Lerman 78, Eek 08]. Cette « fermeture » peut constituer un frein aux *flux* entre les compartiments aquatique et sédimentaire, indépendamment des *potentiels* d'échange qui eux dépendent des concentrations de part et d'autre de l'interface. Cette morphologie est cependant en perpétuelle évolution, du fait de la bioturbation, de la modification de la colonne d'eau sus-jacente ou encore des alternances de sédimentation et remobilisation du matériel sédimentaire.

Cette zone est la seconde plus importante pour la faune et la flore après la surface de la colonne d'eau [Lorke 03]. Son atteinte par les HAP constitue donc [Lohse 96] un risque important de contamination de la chaîne trophique. Mais en outre, l'interface joue un double rôle dans le devenir des HAP de fond de cours d'eau. Premièrement, elle régule en partie les processus impactant les HAP dans la colonne sédimentaire, par exemple en permettant l'oxygénation au sommet de la colonne sédimentaire. Deuxièmement, elle

conditionne les échanges de HAP entre les deux compartiments [Koelmans 10]. Ceci en contrôlant la capacité des HAP à diffuser entre les compartiments sédimentaire et aquatique, ou en conditionnant la susceptibilité du sédiment contaminé à une remobilisation dans la colonne d'eau (cf. section 1.4.3.2 page 43).

1.3.1.3 Colonne sédimentaire

La colonne sédimentaire est constituée de l'ensemble du matériel solide ayant décanté de la colonne d'eau. On distingue le matériel sédimentaire issu de la production locale (notamment biologique, tel que débris de macrophytes, cadavres d'animaux etc), matériel dit *endogène*; et le matériel venant de l'amont, l'atmosphère ou des rives et déposé sur le lit sédimentaire, matériel dit *exogène*. Le matériel inorganique provient très majoritairement de la voie exogène tandis que le matériel organique peut provenir indifféremment des deux voies [Lerman 78, Werner Stumm 96]. Une évolution dans le temps du type de matériel décantant ou de l'érosion conduit à une stratigraphie de la colonne sédimentaire.

En plus de cette différenciation d'origine historique se superpose une différenciation due à la maturation du sédiment durant l'enfouissement. En effet à travers le temps, un ensemble de transformations physiques, chimiques et biologiques conduit à une transformation et une consolidation du sédiment. On parle alors de diagénèse précoce, par opposition à une diagénèse plus tardive qui met en jeu des processus sur des temps plus longs et dans des conditions de pression et de températures plus représentatives du métamorphisme géologique. Ces transformations sont principalement un tassement et un assèchement du sédiment, une maturation de la matière organique vers des formes plus lignifiées et une cimentation des phases minérales [Berner 80, Haven 89]. Ces deux facteurs concourent au caractère discontinu des caractéristiques de la colonne sédimentaire. A contrario, au sommet de la colonne sédimentaire, la bioturbation peut partiellement homogénéiser le matériel sédimentaire avant son enfouissement.

La colonne sédimentaire constitue une zone de dépôt des HAP, ces derniers étant enfouis avec le matériel décantant sur lequel ils sont sorbés. Cependant cette immobilisation dans la colonne sédimentaire n'est ni totale, ni immuable dans le temps. De manière continue, une fraction des HAP sorbés à la matrice peut être libérée et diffuser vers la colonne d'eau [Eek 10, Koelmans 10]. Ponctuellement, un épisode de remobilisation sédimentaire peut conduire au passage dans la colonne d'eau, de sédiment et d'eau interstitielle contaminés.

1.3.2 Caractéristiques physico-chimiques du système

Un grand nombre d'éléments conditionnent le fonctionnement du système fluvial. Sont ici exposés les paramètres physico-chimiques considérés dans cette étude comme de première importance pour la mobilité des HAP, avec un intérêt particulier pour la colonne sédimentaire.

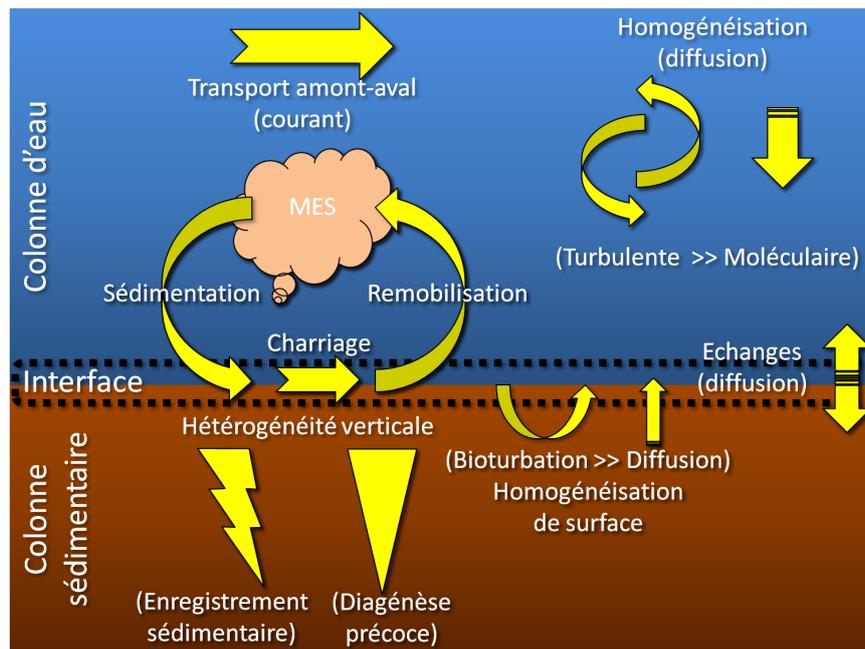


FIGURE 1.3.1: Schéma de synthèse des caractéristiques des constituants du système fluvial.

Dans la colonne d'eau, le courant permet le transport de matériel et l'homogénéisation partielle des conditions. A l'interface, des échanges de matériel ont lieu entre la colonne d'eau et la colonne sédimentaire. Soit par dépôts et érosion, soit par diffusion. Dans la colonne sédimentaire, malgré la bioturbation et la diffusion, une différenciation du matériel s'établit avec la profondeur.

1.3.2.1 Brassage de la colonne d'eau

Le brassage de la colonne d'eau induit une homogénéisation des conditions physico-chimiques dans ce compartiment et un renforcement des échanges à travers l'interface, voir une remobilisation de ce sédiment. Deux effets apparaissent alors. Premièrement, la concentration en dioxygène dissous dans le milieu augmente (et ainsi la biodégradation de la matière organique expansée) [Eggleton 04]. Deuxièmement, le matériel sédimentaire passe d'un équilibre physico-chimique avec l'eau interstitielle à un équilibre physico-chimique avec l'eau de la colonne d'eau (avec par voie de conséquence une variation du pH passant de l'acidité à la basicité).

1.3.2.2 Granulométrie

La granulométrie est la distribution en taille des particules (assimilées à des sphères) d'un matériel. A chaque diamètre apparent de particule correspond une appellation (confère table 1.3.1).

La taille des particules est généralement conditionnée par le matériel constitutif, et notamment la phase minérale du matériel d'origine. D'après [Schneider 02] :

- les blocs, les cailloux, les graviers et les sables sont des sédiments terrigènes c'est-à-dire, issus de l'érosion des sols ; leur nature chimique dépend essentiellement des terrains érodés,
- les sables sont essentiellement quartzeux (silice) ou silicatés (mica, feldspath), souvent accompagnés de minéraux lourds (amphiboles, grenats, disthène...) qui dépendent de la nature des sols érodés. On trouve aussi des sables calcaires,
- les particules les plus fines, limons, boues et vases, sont composées de minéraux argileux d'origine terrigène, et aussi des squelettes d'organismes d'origine endogène.

Dans la colonne d'eau, la taille maximale des particules en suspension est fonction de leur densité et de la force du courant. Dans la colonne sédimentaire, l'ensemble des classes granulométriques peuvent être représentées.

Avec la diminution de la taille des particules apparaissent deux propriétés. Premièrement, l'augmentation de leur surface spécifique. Deuxièmement, les sédiments fins peuvent être cohésifs. C'est-à-dire que leur taille et la nature des charges électrostatiques de surface leur permettent d'avoir des interactions conduisant à la formation d'agglomérats appelés floes ou macrofloes pour les plus gros. Dans le cas d'un diamètre inférieure à 0,45µm, les particules sont désignées comme des colloïdes [Citeau 04]. Ils constituent une gamme de particules dont les propriétés sont intermédiaires entre des particules plus massives et des composés en solution. En effet ces macromolécules font apparaître des propriétés de surface qui ne peuvent pas être décrites uniquement par la thermodynamique des solutions [Eyrolle 94]. Peu sensibles à la gravité, les colloïdes restent en suspension dans l'eau sauf si les conditions environnantes (force ionique, pH...) les poussent à la floculation. Leur rôle dans la sorption et le transport de divers polluants est consensuel dans la littérature [Eyrolle 94, Laor 98, MacKay 01], mais les difficultés d'analyse

Classe granulométrique	Diamètre apparent (μm)
Argiles	< 2
Limons]2 ; 20]
Sable fins]20 ; 200]
Sables grossiers]200 ; 2 000]
Graviers]2 000 ; 20 000]
Cailloux]20 000 ; 200 000]

TABLE 1.3.1: Classification granulométrique en fonction du diamètre apparent.

D'après la norme NF P18-560

de ces particules rendent leur étude délicate [Eyrolle 94, Latimer 99, Lohmann 05].

1.3.2.3 Matière organique

La proportion de matière organique dans la masse de matière sèche des sédiments varie entre 90% (tourbe) et 2% (sables de rivière). Plus communément, la proportion de matière organique est de l'ordre de 2% à 10% pour les sédiments de cours d'eaux [Schneider 95]. Cette matière organique peut avoir deux origines :

- elle est autochtone lorsque issue du milieu : production phytoplanctonique, de macrophyte ou encore issue de la faune.
- elle est allochtone lorsque issue de l'extérieur : lessivage des sols, rejets domestiques, industriels ou agricoles, débris du sol apportés par l'air. . .

Elle est souvent désignée sous le terme de carbone organique total (Total Organic Carbon, TOC), par opposition au carbone inorganique (représenté notamment par les carbonates). Cependant considérer la matière organique comme un seul objet apparaît comme une approximation trop lourde pour le devenir des HAP de fond de cours d'eau. Deux sous-ensembles sont alors distingués : la matière organique expansée et la matière organique condensée.

Matière organique expansée (MOE)

Dans le système fluvial la matière organique expansée englobe un grand nombre de molécules organiques différentes, dont la complexité varie avec l'origine de la matière organique (microbienne, macrophytes...) et avec son degré de maturation [Cornelissen 04b, Cornelissen 04a, Deschamps 09]. Des fragments organiques simples (unités aromatiques, sucres, acides aminés. . .) assemblés de manière « aléatoire » constituent ces molécules organiques. Leurs propriétés physico-chimiques et leur composition élémentaire (table 1.3.2) permettent de les répartir en trois classes de composés :

- les acides fulviques, solubles en milieu acide et alcalin (masse molaire comprise entre 1000 et 10 000g.mol⁻¹),

Éléments	Part dans les acides humiques (%)	Part dans les acides fulviques (%)
Carbone	53,8 à 58,7	40,7 à 50,6
Oxygène	32,8 à 38,3	39,7 à 49,8
Hydrogène	3,2 à 6,2	3,8 à 7,0
Azote	0,8 à 4,3	0,9 à 3,3
Soufre	0,1 à 1,5	0,1 à 3,6

TABLE 1.3.2: Gamme de concentration élémentaire des acides humiques et fulviques.

D'après [Deschamps 09] (Stevenson 1994).

- les acides humiques, solubles en milieu alcalin (masse molaire comprise entre 10 000 et 100 000g.mol⁻¹),
- l'humine, insoluble (masse molaire supérieure à 100 000g.mol⁻¹).

Sous sa forme la plus « massive », la matière organique expansée est lâche et biodégradable, avec une structure de type polymère expansé, enrobant en partie les surfaces des matériaux solides telles que les surfaces minérales. Une autre fraction de la matière organique expansée est présente sous forme dissoute ou sous forme particulaire dans l'eau interstitielle. La distinction entre matière organique dissoute et particulaire est délicate compte tenu du fait que la distribution en taille est continue et passe par un état colloïdale intermédiaire [Auvray 07].

Matière organique condensée (MOC)

Cette composante de la matière organique est présentée sous de nombreuses appellations suivant les auteurs : matière organique condensée, matière organique vitreuse dure, carbone noir, carbone graphite ou encore carbone élémentaire. Cette variété d'appellation recouvre aussi une variété de définitions. La définition la plus consensuelle et la plus large est celle d'une matière organique thermiquement altérée [Accadi-Dey 03]. Cette définition inclut un grand nombre de formes de MOC, provenant d'un grand nombre de sources de combustion incomplète (moteur à explosion, feux de forêts...). On considère donc fréquemment la MOC comme étant un spectre de matériaux, dont les deux extrêmes sont représentés par la MOC de type suie, formée par condensation, et la MOC de type charbon, composée de résidus de combustibles (table 1.3.3)[Accadi-Dey 03, Cornelissen 04a, Nguyen 04b, Nguyen 04a, Elmquist 04, Oen 06b, Hammes 07].

La MOC est présente dans un grand nombre de matrices, mais représente une fraction variable de la matière organique totale. [Cornelissen 05c] mesurent un pourcentage moyen de MOC dans la TOC de 9% dans 300 échantillons de sédiments et de sols de provenances diverses, les valeurs extrêmes étant 5% et 18%. Cette ubiquité s'explique à la fois par la large palette de sources et par le fait que la MOC possède une forte récalcitrance face à la biodégradation et une bonne stabilité thermique et chimique

Propriété	Suie	Charbon
Diamètre	< 1 μ m	1 à 100 μ m
Température de formation	> 600°C	< 600°C
Morphologie	En grappe	Fragment non consommés
Surface spécifique	Environ 100m ² .g ⁻¹	Environ 10m ² .g ⁻¹
Densité apparente	0,1g.cm ⁻³	0,6g.cm ⁻³
Rapport C / H	4 à 7	0,3 à 4

TABLE 1.3.3: Propriétés comparées de la MOC type suie et charbon.

D'après [Accadi-Dey 03]

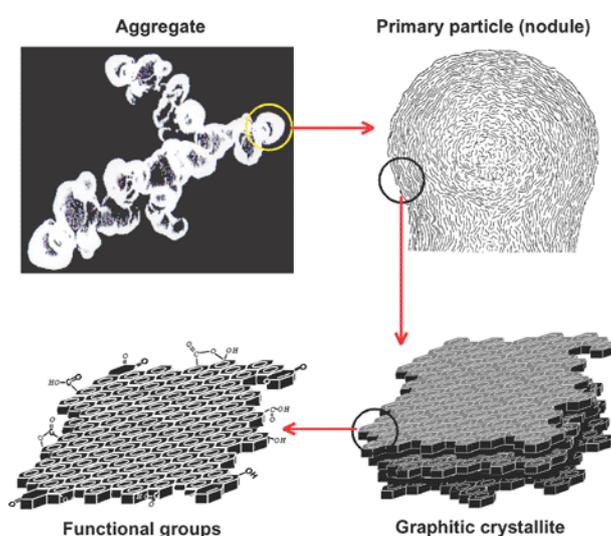


FIGURE 1.3.2: Structure de la MOC

La structure de la MOC lui confère tout à la fois une grande résistance et une forte capacité à sorber des molécules organiques. D'après [Wang 02]

[Gustafsson 97, Stoffyn-Egli 97, Oen 06a]. C'est cette structure particulière, plus compacte et résistante que celle de la MOE, et lui confère une forte capacité à sorber les molécules organiques (cf. section 1.4.1.3 page 32).

Maturation de la matière organique

Le processus de maturation de la matière organique prend place dans le cadre de la diagenèse précoce. Cette maturation conduit à une complexification des molécules organiques, avec une augmentation de la masse molaire jusqu'à la formation de macromolécules de type polymère. Durant cette maturation, le taux d'acides fulviques diminue en faveur des acides humiques et de l'humine. La proportion de substances humiques dans un sédiment est alors un indicateur de son degré d'évolution. Cet indicateur peut

être mesuré au travers du rapport du carbone organique sur l'oxygène ou du carbone sur l'azote (C/N) [Rockne 02]. Cette maturation est partiellement corrélée avec la granulométrie résultante du sédiment. Les matières organiques encore fraîches (de type déchets végétaux) sont préférentiellement dans les fractions granulométriques les plus grossières (50 à 2 000 μ m), par opposition aux substances à maturation avancée, préférentiellement dans les fractions granulométriques les plus fines (0 à 50 μ m) [Auvray 07]. Poussée plus avant, cette maturation peut conduire à une minéralisation de la matière organique sous forme d'argile.

Dans des conditions propices, la maturation de la matière organique peut éventuellement conduire à la formation de HAP comme le pérylène (ne faisant pas partie des 16 HAP EPA) [Gevao 98, Thiele 02, Okuda 02, Gocht 07b]. Une telle situation ne semble cependant pas un processus de première importance dans le cadre de HAP de fond de cours d'eau, et ne sera donc plus considérée dans la suite de l'exposé.

1.3.2.4 Phases minérales

La composition minérale du sédiment renvoie à la roche d'origine, aux conditions hydrodynamiques de dépôt et aux conditions physico-chimiques du milieu. On distingue quatre principaux types de matériaux inorganiques [Zebracki 08] :

- les silicates de type tectosilicate (quartz et feldspaths) et phyllosilicate (micas et argiles),
- les carbonates de type calcite (carbonate de calcium), sidérite (carbonate de fer) et rhodocrosite (carbonate de manganèse),
- les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse,
- les composés soufrés.

Les phases minérales sont généralement reliées à la granulométrie d'un matériel sédimentaire. De plus, dans la colonne sédimentaire, elles peuvent avoir un rôle dans la régulation du pH et du Eh.

1.3.2.5 Teneur en eau

La colonne sédimentaire étant une zone saturée, le volume entre les grains de matériel solide est rempli d'eau. Cette eau est dite interstitielle. L'abondance de cette eau et sa mobilité dans la colonne sédimentaire dépendent de la porosité du sédiment. Un premier paramètre est la distribution granulométrique du sédiment. La porosité totale est diminuée lorsque les particules du sédiment ne sont pas de taille uniforme, et la porosité efficace³ est réduite par un matériel sédimentaire fin. Un second paramètre est la compaction du sédiment. En surface de la colonne sédimentaire, la porosité est importante, ouverte et permet donc l'écoulement de fluide et le transfert de solutés. Cependant, dans le cadre de la diagenèse précoce du sédiment, le processus de compaction conduit la porosité d'un horizon sédimentaire à diminuer avec le temps. Ceci du fait

3. Porosité permettant une circulation des fluides et plus globalement une diffusion véloce

que le poids du sédiment accumulé au-dessus d'un horizon peut déformer les particules et leur arrangement, diminuant ainsi la porosité. D'autres processus diagenétiques tels que la cimentation peuvent parachever cet effacement de la porosité. Le sédiment en profondeur de la colonne sédimentaire présente donc usuellement un plus faible volume d'eau interstitielle, et cette eau est moins mobile, la diffusion des solutés y est moins efficace. On exprime l'abondance de cette eau dans la colonne sédimentaire au travers de la teneur en eau. Cette dernière correspond au rapport du poids de l'eau contenue dans un échantillon de sédiments sur le poids de cet échantillon après dessiccation. La teneur en eau est ainsi exprimée en pourcentage. Dans le cas des cours d'eau d'intérêt, [Zebracki 08] enregistre des variations de teneur en eau typiquement de l'ordre de 80% en surface à 30% à 30cm de profondeur (avec cependant de fortes variations en fonction des échantillons).

La composition chimique de l'eau interstitielle reflète les équilibres physiques et chimiques avec les éléments réactifs du sédiment. Ceci au travers des coefficients de partage des solutés entre la phase solide et la phase aqueuse, et à travers les réactions biotiques et abiotiques ayant cours dans la colonne sédimentaire.

1.3.2.6 pH

Le pH est lié aux équilibres chimiques au sein de la solution.. Dès les premiers millimètres sous l'interface, le pH de l'eau interstitielle est inférieur à celui de la colonne d'eau, le décalage pouvant atteindre 1,5 unité pH, passant typiquement de 8,5 à 7,5 dans les cours d'eau d'intérêt [Zebracki 08]. Cette acidification renvoie principalement à la maturation de la matière organique vers des acides humiques et fulviques, et à la libération de CO₂ dans l'eau qui aboutit à la formation d'acide carbonique. A contrario, la dénitrification augmente le pH. Le pH est ainsi une variable importante de la diagenèse précoce.

1.3.2.7 Potentiel d'oxydoréduction du milieu (Eh)

Dans les sédiments immergés, le potentiel d'oxydoréduction (ou potentiel redox) est le fruit des différentes réactions d'oxydoréduction présentes dans l'eau interstitielle du sédiment. Ce potentiel est donc fortement lié à la diagenèse précoce du sédiment. L'accepteur final d'électrons joue un rôle fondamental non seulement dans l'établissement des équilibres chimiques abiotiques, mais il contrôle de plus en partie les processus biotiques le long de la colonne sédimentaire. Dans le cadre de l'activité micro-biologique, la diminution du Eh traduit une diminution de l'énergie libre de Gibbs accessible aux micro-organismes pour décomposer la matière organique. Une chaîne de réactions particulières correspond alors à chaque type d'accepteur final d'électrons. Ces différents mécanismes ne concernent pas les mêmes molécules et n'ont pas les mêmes cinétiques et efficacités énergétiques (table 1.3.4; cf. section 1.4.2.3 page 39).

Couple redox		Conditions
O_2	H_2O	Respiration aérobie
NO_2^-	N_2	Dénitrification
MnO_2	Mn^{2+}	
NO_3^-	NO_2^-	
NO_3^-	NH_4^+	Réduction des nitrates
$FeOOH$	$FeCO_3$	
CH_2O	CH_3OH	Fermentation
SO_4^{2-}	HS^-	Réduction des sulfates
CO_2	CH_4	Méthanogenèse
N_2	NH_4	
CO_2	CH_2O	

TABLE 1.3.4: Principaux couples redox dans la colonne sédimentaire et conditions associées.

En ordre de potentiel décroissant. D'après [Werner Stumm 96].

Le taux de dioxygène dissous

Parmi les différents couples redox, le dioxygène dissous tient un rôle particulier vis-à-vis des processus biotiques. Si une activité micro-biologique anaérobie est possible, elle est usuellement considérée comme plus limitée dans sa capacité de biodégradation. Ceci tout à la fois dans la gamme des molécules consommables et dans les cinétiques de cette consommation. Mais la diffusion modérée du dioxygène dans l'eau et sa forte consommation à l'interface par les micro-organismes conduisent à une teneur en dioxygène nulle dans l'eau interstitielle à partir d'une profondeur variable en fonction des sites. Typiquement, de 1mm pour les systèmes à forte activité microbienne, à 10cm dans le cas d'une stratification dégradée par la faune [W. Salomons 95]. Dans le cas des cours d'eau d'intérêt, [Zebracki 08] enregistre le passage à un horizon anoxique entre 1mm et 3mm de profondeur.

1.4 Processus impactant les HAP

Différents *processus* peuvent impacter les HAP, en modifiant leur concentration ou leur mobilité. Ces processus étant par ailleurs dépendants des conditions régnant dans le milieu considéré, ils sont dépendants de la valeur de certains *paramètres* clés.

1.4.1 Fixation des HAP

1.4.1.1 Processus impliqués

La fixation d'un composé en solution dans un fluide par un autre composé est ici dénommée sorption. Ce processus joue un rôle de première importance pour les HAP du système fluvial. En effet ces molécules hydrophobes sont principalement présentes sous forme sorbée à la matrice dans la colonne sédimentaire et à des MES dans la colonne d'eau. La sorption des HAP est alors décrite par une littérature abondante, mais présentant parfois des résultats contradictoires pour les observations effectuées sur un matériel naturel.

Dans le cadre de cette étude, la sorption est considéré comme un processus « en soit ». Ainsi on lui assigne des valeurs globales de coefficient de partage ou des isothermes (confère ci après). Cependant la sorption recouvre en réalité deux processus de fixation aux propriétés distinctes, l'*absorption* et l'*adsorption*.

Adsorption

L'*adsorption* est la fixation du soluté sur la surface d'un corps. Cette fixation peut prendre plusieurs formes en fonction des interactions entre soluté, solvant et surface de fixation. Ainsi peut-elle être plus ou moins :

- réversible,
- localisée sur des sites particuliers,
- spécifique à un soluté,
- étendue à plusieurs couches moléculaires.

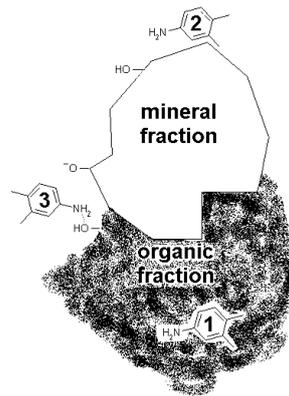
L'*adsorption* étant un processus surfacique, elle augmente généralement avec la surface spécifique du matériau. De plus, elle peut être sensible à une activation de la surface, par exemple par une variation du pH de la solution.

Absorption

Dans le cadre de l'*absorption*, la fixation du soluté n'est pas en surface mais au sein du matériau, à des profondeurs variables. L'*absorption* est ainsi comparable à la diffusion d'un soluté au sein d'un gel macromoléculaire plus ou moins rigide ou encore à la dissolution de molécules hydrophobes dans un solvant organique [Cornelissen 05c].

Il convient de remarquer que la limite exacte entre *adsorption* et *absorption* peut être délicate. En effet, dans le cadre de pores de taille moléculaire, il peut être impossible de différencier l'*absorption* au sein du grain de sédiment et son *adsorption* au creux de pores tapissant les anfractuosités de la surface.

De plus, les interactions en jeu entre solvant, sorbé et sorbant sont de plusieurs natures : chimiques, électrostatiques, physiques ou encore entropiques (table 1.4.1) [Vessigaud 03]. Dans le cas des HAP, leur hydrophobicité induit de plus une composante d'interaction



Code	Mécanismes de sorption	Propriétés covariantes du sorbé et du sorbant
1	Le composé neutre s'écarte de la phase aqueuse et est absorbé dans la fraction organique de la matrice	Coefficient de partage octanol-eau / Solubilité dans l'eau / Taille et poids moléculaire
2	Le composé neutre est adsorbé par les forces d'interactions de Van Der Waals (sur la fraction organique ou minérale)	Capacité de polarisation du sorbant et du sorbé
3	Le composé neutre est adsorbé par les liaisons hydrogène (sur la fraction organique ou minérale)	Capacité à la formation de liaisons hydrogène

FIGURE 1.4.1: Trois aspects de la sorption sur le matériel sédimentaire.

D'après [ter Laak 05] (adapté de Schwarzenbach et al. 2003 et Sposito 1989)

solvophobe. Brièvement, l'hydrophobicité des molécules de HAP induisent que la formation d'une cage de solvatation par les molécules d'eau est thermodynamiquement défavorable. Il en résulte une stabilisation énergétique du système en regroupant les molécules de manière à diminuer ces interactions solvophobes. L'ensemble de ces éléments conduit à une prédominance d'un état sorbé des HAP dans le système fluvial.

1.4.1.2 Caractérisation de la sorption

La sorption peut être décrite à travers trois éléments observables. L'amplitude de la fixation, sa robustesse et enfin sa vitesse. Ces caractéristiques sont décrites à travers respectivement le coefficient de partage, l'enthalpie de la fixation et la cinétique d'équilibration.

Coefficient de partage

Le coefficient de partage (K) est une mesure, à l'équilibre, de la répartition des molécules d'intérêt (le sorbé) entre les formes solvatées (dans le solvant) et sorbées (dans le matériau sorbant). Il se définit comme le rapport de l'activité du sorbé dans le sorbant sur l'activité du sorbé dans le solvant. En pratique, ce rapport des activités peut être approximé par le rapport des concentrations pour les solutions diluées (équation 1.4.1). Un coefficient de partage élevé traduit donc qu'une large proportion des molécules d'intérêt a été fixée par le sorbant. Ces valeurs sont fréquemment données sous la forme de logarithme décimal.

$$K_{\text{Sorbé}_{\text{sorbant-Solvant}}} = \frac{c_{\text{Sorbé}_{\text{Sorbant}}}}{c_{\text{Sorbé}_{\text{Solvant}}}} \quad (1.4.1)$$

- $K_{\text{Sorbé}_{\text{sorbant-Solvant}}}$: Coefficient de partage du sorbé entre le sorbant et le solvant,
- $c_{\text{Sorbé}_{\text{Sorbant}}}$ et $c_{\text{Sorbé}_{\text{Solvant}}}$: Concentration en sorbé respectivement dans le sorbant et dans le solvant.

Trois points nécessitent une attention particulière durant l'utilisation d'un coefficient de partage. Premièrement, il s'agit d'une valeur à l'équilibre. Le sorbé doit avoir eu le temps d'établir sa répartition entre les deux phases. Deuxièmement, l'utilisation des concentrations en lieu et place des activités induit une possible variation du coefficient de partage à l'équilibre avec la concentration globale (solvatée et sorbée). Cette variation rend compte des interactions entre sorbant et soluté d'une part, soluté dans le sorbant et soluté dans le solvant d'autre part. Lors de la détermination d'un coefficient de partage, une attention doit être portée à la gamme de concentration dans laquelle ce coefficient est représentatif. Troisièmement, certaines fixations du sorbé sur le sorbant peuvent être difficilement ou totalement irréversibles. Cela implique que le coefficient de partage déterminé en observant la sorption progressive du sorbé sur le sorbant peut présenter une valeur d'équilibre différente de celle déterminée en observant la désorption des sorbés depuis le sorbant. On parle alors d'hystérésis entre les phases de sorption et de désorption.

Enthalpie de la fixation

La multitude des formes de fixation d'un sorbé par un sorbant conduit à une large palette de « solidité » de la fixation. On parlera de sorption forte lorsque le sorbé est peu enclin à retourner en solution, et de sorption faible lorsque le sorbé repasse aisément en solution. La sorption étant un équilibre chimique, on peut ramener le coefficient de partage à l'enthalpie de réaction :

$$\frac{\delta \ln K_p^\circ}{\delta \frac{1}{T}} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (1.4.2)$$

Isobare de Van't Hoff (modèle des gaz parfaits, ici en guise d'illustration) :

- K_p° : Constante d'équilibre relative aux pressions partielles (soit le coefficient de partage une fois l'acceptation étendue aux conditions expérimentales),
- T : Température,
- R : Constante universelle des gaz parfaits,
- $\Delta_r H^\circ$: Enthalpie de réaction standard.

On constate ainsi que le coefficient de partage rend compte, bien que d'une manière indirecte, de la robustesse de la fixation, puisque proportionnel à l'enthalpie de réaction.

Cinétique de mise à l'équilibre

La mesure du rapport des formes sorbées et solvatées du soluté ne doit pas faire oublier qu'une dimension cinétique intervient dans la répartition des molécules d'intérêt entre solvation et sorption. Ainsi alors qu'un changement des conditions pourraient contraindre le système à un relargage massif de HAP, des limitations cinétiques peuvent amener à observer un coefficient de partage *apparent*, différent de coefficient de partage *vrais* à l'équilibre. Outre la nature du sorbé, du sorbant et du solvant, la méthodologie expérimentale (notamment l'agitation et la température) peuvent conditionner cette durée d'équilibration.

Modélisation de la sorption

La capacité de sorption d'un matériau dans un échantillon est mesurée au niveau macroscopique par les isothermes de sorption et de désorption. L'étude de la courbe isotherme permet alors d'accéder, au travers de différents modèles, à une description des mécanismes sous-jacents à la sorption. Trois principaux types de modèles peuvent être utilisés [Vessigaud 03] :

- à exponentielle empirique [Gustafsson 97, Jonker 05],
- diffusif [Karapanagioti 01b, Scow 92, Eek 08],
- stochastique.

Les modèles à exponentielle empirique, bien que nécessitant l'utilisation de variables empiriques, présentent l'avantage d'être simples d'utilisation et permettent d'obtenir de bonnes corrélations entre prédictions et observations. Ces modèles sont basés sur la déconvolution des isothermes de sorption (ou de la désorption) en exponentielles décroissantes d'amplitudes différentes, chacune décrivant une des composantes cinétiques de la sorption. Pour les HAP dans un sédiment contenant des matériaux tels que de la matière organique, ce type de modèle à trois exponentielles décroissantes obtient les meilleurs résultats de corrélation et permettent d'expliquer les observations dans le domaine de sorption [Cornelissen 05c].

Dans le cadre de cette étude, il ne fut pas possible de discuter de la sorption du sédiment par cette approche. Il n'en sera donc plus fait mention dans la suite du manuscrit.

1.4.1.3 Influence de différents paramètres sur la sorption des HAP

Age de la matrice sédimentaire

Un phénomène de première importance dans l'étude de la fixation des HAP par le sédiment est appelé *vieillessement*. Ce phénomène conduit à une augmentation au cours du temps de l'amplitude et de la robustesse de la sorption des HAP par la matrice solide (et à l'inverse une diminution des cinétiques de désorption ; [Lohmann 05, Hatzinger 95, Ahn 05a]). [Northcott 01] illustrent ce phénomène de vieillissement au travers de l'observation du taux de fixation du phénanthrène, du pyrène et du benzo(a)pyrène durant 525 jours en mésocosme. Il apparaît que pour les trois HAP la sorption augmente avec le temps, mais encore que cette augmentation du taux de HAP sorbés est croissante avec l'hydrophobicité du HAP. Ce phénomène introduit un biais d'importance variable dans les tests type flacon dits « dopés » aux HAP, les résultats ne rendant pas compte du comportement d'une contamination de sédiments en place de longue date.

Ce phénomène, bien que fréquemment observé, reste sujet à débat quant aux mécanismes qui le sous-tendent. Trois principales catégories d'explications sont proposées :

- absorption plus profonde des HAP au sein du matériau sorbant au court du temps,
- alternance de sorption-désorption des HAP vers des sites de fixation de plus en plus « forts » au cours du temps,
- dans le cadre de la diagenèse précoce, une modification de la matrice sédimentaire à travers le temps peut conduire cette dernière à une meilleure capacité de sorption des HAP (et plus particulièrement, la maturation de la matière organique).

Pour l'ensemble de ces trois aspects, la matière organique est suspectée de jouer un rôle de premier ordre [Reid 00b, Northcott 01, Jonker 02, Cornelissen 04b, Cornelissen 04a, Vessigaud 07]. Plusieurs éléments peuvent conduire la matière organique à augmenter la capacité de sorption des HAP par le sédiment ou à diminuer la capacité de désorption des HAP préalablement fixés. Premièrement, cette augmentation de la sorption à travers le temps pourrait correspondre à la diffusion des HAP au sein de la MOE jusqu'aux sites de fixation sur la MOC. Deuxièmement, le passage durant la maturation de la

matière organique d'une structure de MOE initialement lâche à une forme plus lignifiée pourrait limiter la capacité à désorber les HAP initialement piégés. Troisièmement, des études mettent en évidence la diminution de la non linéarité des isothermes d'absorption du phénanthrène par la MOC en présence de MOE [Cornelissen 04a]. A partir d'une observation semblable pour le naphthalène, il fut proposé que le recouvrement de la surface de la MOC par la MOE durant la maturation de la matière organique puisse conduire à un blocage des sites de fixation des HAP [Pignatello 06, Endo 09]. Ces éléments peuvent conduire à un blocage des sites de fixation des HAP. Si des HAP y sont sorbés, la désorption de ces HAP est alors limitée. A l'inverse, si ces sites ne fixent pas de HAP, ils sont alors partiellement neutralisés.

Concentration en HAP

La concentration en HAP dans les phases considérées influe sur le coefficient de partage sédiment-eau. Cet impact va dans le sens d'une diminution relative de la capacité de sorption des HAP par la matrice avec l'augmentation de la concentration en HAP dans le milieu (cf. section 1.4.1.3 page suivante) [Cornelissen 04b, de Perre 09].

Granulométrie

Une corrélation peut parfois être observée entre la concentration en HAP sorbés et la fraction granulométrique. Cependant cette corrélation est dépendante du sédiment étudié. En effet, si une majorité des études indique une corrélation négative (diminution de la charge en HAP avec l'augmentation du diamètre des particules) [Latimer 99, Ghosh 00, Ahrens 04, Yang 08], d'autres auteurs observent une corrélation positive [Rockne 02, Kuo 07]. De plus, pour une même étude, il est parfois observé des résultats différents en fonction du site d'échantillonnage [Oen 06b]. De plus, cette corrélation entre quantité de HAP sorbés et fraction granulométrique peut être modulée par la taille du HAP [Latimer 99]. A contrario d'autres études montrent l'absence de changement de la distribution des HAP avec le changement de fraction granulométrique [Oen 06b]. La relation entre la taille des particules et la quantité de HAP sorbés en leur sein est ainsi une question encore ouverte dans la littérature.

Plusieurs pistes peuvent être suggérées pour expliquer un lien entre granulométrie et sorption des HAP. La multiplicité de ces explications peut alors conduire à la variété des résultats expérimentaux rapportés. Un premier type d'explication est que la sorption étant en partie un phénomène surface, une diminution de la granulométrie favoriserait la sorption des HAP au travers une augmentation de la surface spécifique. Cependant cette approche n'expliquerait pas la variabilité des corrélations reportées dans la littérature. Un second type d'explication à ces corrélations variables entre fraction granulométrique et charge en HAP réside dans la relation entre une fraction granulométrique et une composition du sédiment (taux de matières organiques et phases minérales présentes ; cf. section 1.4.1 page 28) [Schneider 95, Ghosh 00, Talley 02, Schneider 02, Yang 08]. Ainsi

à des tailles de particules différentes pourraient correspondre :

- des propriétés de sorption différentes, indépendamment de la surface spécifique [Karapanagioti 00, Ghosh 10, Opel 11],
- des origines différentes, avec une possible concomitance de la création de la particule et de HAP (comme dans le cas de la MOC ; cf. section 1.4.1.3) [Sheu 97],
- des réactivités différentes durant le transport pour les HAP sorbés [Yunker 02],
- des conditions de sédimentation différentes, induisant par exemple un horizon aérobie plus ou moins important en tête de colonne sédimentaire [Magi 02].

Matière organique

Le rôle fondamental de la matière organique sur la sorption des HAP est consensuel dans la littérature depuis de nombreuses années [Srogi 07]. Cependant durant les deux dernières décennies, la mise en évidence d'isothermes de sorption non linéaires, de cinétiques de désorption multiphasique et de coefficients de partage particulièrement élevés ont amené le concept d'une sorption selon deux modes au sein de la matière organique [Cornelissen 04b, Cornelissen 04a]. Ceci a conduit à considérer la sorption selon deux comportements différents, dus à deux types de matière organique aux propriétés différentes : la matière organique expansée et la matière organique condensée [Cornelissen 05c, Oen 06a, Braendli 08].

Matière organique expansée (MOE)

La MOE possède dans sa structure complexe des fragments hydrophobes. La MOE est ainsi le principal volume de composés hydrophobes dans le sédiment [Jonker 02]. Ceci lui confère une capacité de sorption des HAP en solution. A titre d'exemple, pour le phénanthrène, la littérature présente des valeurs de $\log K_{\text{MOE-Eau}}$ de l'ordre de 4 à 4,5 [Cornelissen 04a]. Cette sorption par la MOE est généralement décrite par des isothermes linéaires. Les HAP ainsi sorbés sont considérés comme absorbés et diffusés dans le réseau moléculaire [Pignatello 98]. Deux descriptions sont alors possibles (i) la description par une absorption dans un matériau poreux ou (ii) une succession d'adsorptions et de diffusions dans un réseau lâche de sites d'adsorption. Cette sorption est alors potentiellement réversible. Ces HAP sont donc potentiellement biodisponibles, en particulier les HAP les plus légers, moins hydrophobes [Cuypers 00].

Un second impact de la MOE sur la fixation des HAP est sa capacité à recouvrir d'autres phases (minérales ou MOC), et ainsi modifier la sorption des HAP par les phases recouvert.

Matière organique condensée (MOC)

Du fait de sa micro-structure, la MOC peut jouer un rôle important dans la sorption des HAP par la matrice sédimentaire. Trois caractéristiques distinguent la sorption par la MOC de celle de la MOE.

Premièrement, la capacité de fixation de la MOC est supérieure à celle de la MOE [Accadi-Dey 03, Cornelissen 05c, Elmquist 04]. A titre d'exemple, [Jonker 02] rapportent un coefficient de partage du phénanthrène, $\log K_{\text{MOE-Eau}}$ de 6,24 soit un coefficient supérieur à celui de la MOE de plus de quatre ordres de grandeurs. Ainsi, bien que présente dans des proportions plus faibles que la MOE, la MOC peut avoir un rôle prépondérant sur la sorption des HAP [Lohmann 05, Cornelissen 04a, Oen 06b].

Deuxièmement, il est majoritairement rapporté par la littérature des isothermes de sorption des HAP par la MOC qui ne sont pas linéaires. La capacité de sorption (par gramme de matière) diminue avec l'augmentation de la concentration en HAP. Ceci pourrait correspondre à une saturation des sites de fixation surfaciques [Lohmann 05, Cornelissen 04a].

Troisièmement, des études mettent en avant la sensibilité de la MOC à la planéité du sorbé [Gustafsson 97, Jonker 00, Jonker 02, van Noort 03, Cornelissen 04b]. Cette dépendance à la planéité est cependant variable en fonction de l'origine de la MOC. Deux explications sont proposées. La première, d'ordre stérique, est que la taille et la forme des pores ou des interstices entre feuillets privilégient les sorbés plans (hypothèse la plus probable pour le charbon actif). La seconde, d'ordre électronique, est que les molécules planes ont une configuration permettant une meilleure interaction entre les électrons pi délocalisés et la structure de feuillet de la MOC, pour une fixation plus robuste, et ceci d'autant plus que les HAP ont de cycles aromatiques.

En outre, la MOC peut, du fait même de sa formation, contenir des HAP. Il s'agit alors de HAP sorbés durant la formation de la MOC ou directement formés à l'intérieur des bulles de suies [Sheu 97, Jonker 02, Accadi-Dey 03, Lohmann 05, Cornelissen 04a, Achten 09]

Provenance de la matière organique

Au-delà du type de structure de la matière organique, expansée ou condensée, d'autres éléments telle que sa provenance peuvent influencer sa capacité de sorption. Ainsi l'origine endogène ou terrigène modifie-t-elle les propriétés de sorption de la matière organique [de Perre 09]. Cette matière organique peut encore voir ses propriétés modifiées par le contact avec des effluents domestiques ou industriels. A titre d'exemple, l'insertion au sein de la matière organique de molécules telles qu'hydrocarbures et surfactants peuvent significativement modifier la sorption des HAP [Gourlay 04].

pH

Le pH d'une solution est en équilibre non seulement avec les charges en surface des phases minérales, mais encore avec les formes redox de composés organiques tels que les acides humiques et fulviques. Le pH n'influence pas directement les molécules peu polaires comme les HAP, mais peut induire un contrôle de la structure de la matière organique expansée [Schwarzenbach 93, de Perre 09]. Le passage des composés humiques

d'une conformation d'agrégat dense, à une conformation plus relâchée, est fonction du pH. Le pH peut ainsi jouer un rôle dans la sorption des HAP, même si ce rôle n'est pas clairement établi, du fait des effets contraires que son évolution peut générer. A titre d'exemples :

- [Laor 98, Yang 01] rapportent une complexation des acides humiques fonction du pH. Le taux de complexation étant linéairement décroissant entre des pH de 4 et 8. Ainsi en réponse à l'augmentation du pH, la sorption du phénanthrène sur les acides humiques diminue. Mais à l'inverse, [Jones 99] voient dans l'augmentation du pH une augmentation de la sorption des HAP aux acides humiques.
- [Schlautman 93] corroborent cette augmentation de la sorption des HAP sur les acides humiques colloïdaux avec la diminution du pH. Ils observent de plus que le même effet peut être obtenu par une augmentation de la force ionique de la solution et qu'à pH alcalin, les ions Ca^{2+} augmentent la sorption des HAP sur ces acides humiques colloïdaux.
- Par la suite [Schlautman 94] étendent l'étude du rôle du pH sur la sorption du Pérylène (un HAP de cinq cycles aromatiques) sur une surface inorganique de silice non poreuse. La sorption du Pérylène diminue là encore avec l'augmentation du pH. Et là encore ils observent qu'à pH acide le taux de sorption du Pérylène ne dépend que du coefficient d'activité du Pérylène, alors qu'à pH plus élevé, la force ionique de la solution peut modifier la capacité de sorption du Pérylène.

Phases minérales

Les phases minérales peuvent intrinsèquement présenter une capacité de sorption des HAP [Jayr 01]. De plus, les phases minérales peuvent modifier la capacité de sorption de la matière organique [Laor 98, Jones 99]. Enfin le rétro-contrôle qu'induit la phase minérale (en particulier les carbonates) sur le pH peut indirectement modifier la sorption des HAP dans la matrice sédimentaire.

Cependant, dans un milieu saturé en eau et riche en matière organique comme la matrice sédimentaire, le rôle des phases minérales dans le processus de sorption des HAP est secondaire devant celui de la matière organique [Vessigaud 07, Ghosh 00]. En effet [Karimi-Lotfabad 96] montrent à partir de l'antracène, du phénanthrène et du pyrène que la fixation par les argiles est inhibée par la présence de molécules d'eau (en l'occurrence la montmorillonite, les argiles gonflantes étant les phases minérales les plus susceptibles de fixer les HAP). D'autre part, la matière organique expansée, en recouvrant les surfaces minérales, empêche la sorption des HAP sur la phase minérale [Huang 97, Karapanagioti 00]. Enfin le caractère hydrophobe de la matière organique induit des coefficients de partage matière organique-eau supérieurs aux coefficients de partage des phases minérales-eau. Le rôle de la matière inorganique sur la sorption des HAP est ainsi décrit comme secondaire en présence de matière organique [Vessigaud 07] et un grand nombre des modèles de sorption des HAP dans les sédiments ne tiennent pas compte de la présence de la phase minérale.

Micro-porosité

La micro-porosité du matériel sédimentaire peut constituer des sites d'adsorption disséminés en surface du sorbant, et ainsi augmenter la sorption des HAP. A l'inverse, dans le cas d'une micro-porosité particulièrement fine, elle peut être sélective des HAP les plus petits du fait de l'encombrement stérique [Vessigaud 07, van Noort 03, Jonker 02]. De manière analogue, au sein de la matière organique expansée, si le réseau de diffusion est de faible diamètre moyen apparent, la grande taille de certains HAP peut limiter leur diffusion dans le matériau [Scow 92, Chung 93, Karapanagioti 01a].

Température

De par sa nature d'équilibre chimique, la sorption est un phénomène dépendant de la température (équation 1.4.2 page 29). Cette dépendance est constatée dans le cadre d'expérimentations précises en laboratoire. L'effet de la température est alors fonction du HAP, du sorbant et des conditions expérimentales. A titre d'exemple, [Patt 96] rapporte pour trois HAP qu'une diminution de 85% de la température (26°C à 4°C) conduit à une augmentation du coefficient de partage compris entre 10% et 60% suivant le HAP. Pour [Schwarzenbach 93] cette diminution de la sorption des composés hydrophobes est la répercussion d'une augmentation de la solubilité. Ainsi, un mélange eau-solide réchauffé de 10°C conduirait à une diminution de 30% de l'adsorption du pyrène. Cependant en condition naturelle, l'effet de ce paramètre n'est pas indiscernable devant des éléments tels que la nature et l'abondance du matériel sédimentaire en suspension dans l'eau [Tremblay 05, Pignatello 06, Vessigaud 07].

1.4.2 Dégradation des HAP

On considère ici la rupture de liaisons chimiques au sein de molécules de HAP, conduisant à la dégradation de la molécule d'origine. Les deux principaux processus aptes à cette diminution de la quantité de HAP dans le système passent par deux approches distinctes pour initier la réaction chimique de dégradation. Tandis que pour rompre une liaison chimique, la photo-dégradation utilise directement l'énergie lumineuse, la biodégradation utilise pour sa part une catalysation par des complexes enzymatiques.

1.4.2.1 Photo-dégradation

La photolyse est un processus dans lequel un rayonnement incident (qui peut être en dehors du spectre visible) vient détruire une liaison chimique dans un composé. Cette destruction peut conduire à une dégradation plus ou moins progressive et totale du composé. L'étude fine de ce processus de dégradation des HAP est encore récente. Ceci s'explique par le nombre de réactions possibles et la difficulté expérimentale de les analyser, en particulier en conditions naturelles. Cette richesse de voie réactive fait intervenir une multitude de paramètres, tel que le HAP considéré, le spectre de radiation utilisé, la

présence de co-solutés comme le dioxygène ou encore la présence de matière organique [Fasnacht 03a, Fasnacht 03b, Fasnacht 02, Baek 91].

La photo-dégradation impacte les HAP principalement durant le transport aérien [Yunker 02]. En effet les conditions d'oxygénation et de rayonnement y sont plus propices que dans le système fluvial. Mais de plus, même durant le transport atmosphérique, l'action de la photo-dégradation n'est pas systématique et dépend précisément des conditions tout au long du transport [Simcik 99]. Comparativement au compartiment atmosphérique, la colonne d'eau et plus encore la colonne sédimentaire présentent des conditions peu propices à la photo-dégradation. En premier lieu, dans le système fluvial, le rayonnement lumineux est atténué. Or l'énergie lumineuse est de première importance pour la photo-dégradation. En second lieu, les étapes d'oxydation par photolyse font majoritairement intervenir des composés comme l'ozone et autres peroxydes. La capacité à obtenir une conformation moléculaire propice à l'oxydation est alors régulée par l'abondance de ces formes d'oxygène dans le milieu. Cette condition d'oxygénation réduit d'autant l'importance de la photolyse des HAP dans les canaux à faible oxygénation de la colonne d'eau. Enfin, la sorption des HAP sur des particules conduit généralement à une atténuation de la réactivité des HAP sorbés [Baek 91].

Au vu des conditions nécessaires à la photo-dégradation, ce processus de dégradation des HAP semble secondaire dans la problématique du devenir des HAP de fond de cours d'eau des canaux de nord de la France. Il ne sera par conséquent plus considéré dans le champ de cette étude.

1.4.2.2 Biodégradation

La biodégradation est le processus par lequel des micro-organismes transforment les HAP en molécules plus simples par le biais de cascades de réactions enzymatiques. Compte-tenu du grand nombre de paramètres conditionnant l'importance de la biodégradation des HAP dans le système fluvial, les résultats présentés dans la littérature sont d'une grande variabilité.

Catabolisme et cométabolisation des HAP

Malgré le caractère parfois contradictoire des résultats rapportés, un certain nombre de constats sur les mécanismes d'oxydation des HAP sont dressés par [Cerniglia 92, Johnsen 05, Vermeulen 07, Haritash 09] (dans des conditions non spécifiques au système fluvial).

L'étape ultime de la biodégradation est la minéralisation des HAP, c'est-à-dire leur transformation en CO_2 et H_2O . Cette dégradation procède par oxydations successives et ouverture des cycles aromatiques, jusqu'à la minéralisation complète de la molécule. L'organisme dégradant peut obtenir de ce catabolisme deux types de gains : soit un apport en nutriments carbonés, soit sous forme d'apport énergétique. Cependant ceci est rarement le fait d'un seul organisme, mais plus fréquemment d'une succession de

réactions enzymatiques réparties entre différents groupes d'organismes.

Pour les HAP les plus légers (naphtalène, phénanthrène, anthracène, acénaphène), les mécanismes biochimiques de dégradation sont documentés et en partie élucidés. Globalement on distingue deux approches opposées : les champignons filamenteux hydroxydent les HAP comme un prélude à la détoxification, alors que la majorité des bactéries oxydent les HAP comme prélude à la fission des cycles aromatiques pour l'assimilation de carbone. Dans les deux cas cependant, du fait des enzymes impliquées dans la biodégradation, bactéries et champignons ont des voies métaboliques régio et stéréosélectives (sensibilité à la conformation tridimensionnelle du métabolite en cours de dégradation)⁴.

Les processus permettant d'utiliser les HAP les plus lourds comme source de carbone sont par contre moins bien connus. La vitesse de biodégradation d'un HAP dans un milieu tend à être inversement proportionnelle au nombre de cycles de ce HAP. Les HAP lourds sont plus persistants car à la fois mieux sorbés (donc moins biodisponibles, confère ci dessus) et plus difficilement oxydables (augmentation de la stabilité du système d'électron délocalisé avec l'augmentation du nombre de cycles conjugués). Il est rapporté que la biodégradation d'un HAP lourd conduit à la formation de sous produits pouvant être un HAP plus léger, ou un dérivé à toxicité plus aigüe encore. De plus, cette biodégradation des HAP lourds passe généralement par la *cométabolisation* (ou co-oxydation). Cette dégradation partielle par un (ou des) micro-organisme(s) utilise un (ou des) substrat(s) pour sa croissance sans que cette dégradation n'apporte directement à l'organisme nutriments ou énergie [Safinowski 06, Li 08, Couling 10]. Là encore, cette voie métabolique peut conduire à une accumulation de métabolites toxiques dans le milieu.

Adéquation du consortium microbien

La nature et le dynamisme du consortium de micro-organismes modifient grandement la biodégradation des HAP, autant dans les cinétiques de biodégradation que dans la taille des HAP concernés. Les différents organismes n'ont pas les mêmes voies cataboliques, ne répondent pas de la même manière aux conditions de pH, de température, ne nécessitent pas les mêmes nutriments et accepteurs finaux d'électrons, pas plus que la même capacité à accéder aux HAP (et donc à les considérer biodisponibles) ou la même cinétique de biodégradation. Le développement d'un consortium bactérien adapté est alors un point clé de la biodégradation des HAP [Nocentini 01, Li 08, McNally 98]. Dans le système fluvial dont les différents compartiments présentent des conditions qui leur sont propres, différents consortiums bactériens qui leur sont adaptés doivent être présents pour que la biodégradation puisse se dérouler. L'évolution des caractéristiques de la matrice le long de la colonne sédimentaire (porosité, accepteur final d'électron, nutriments...) peut conduire à une différenciation du consortium bactérien avec la profondeur.

4. Cette sélectivité accentue la pertinence d'une approche par CSIA. En effet, en présentant une telle sélectivité, un isotope lourd peut introduire une limitation cinétique qui se traduira par un coefficient de fractionnement isotopique.

Mais de tels effets ne sont pas systématiquement observés [Tang 06].

Biodisponibilité et cinétiques

Afin de biodégrader les HAP, les micro-organismes doivent avoir accès à ces molécules, ce qui constitue la condition de biodisponibilité des HAP. Il existe alors un lien entre les amplitudes et cinétiques de sorption des HAP et leur biodégradation. Un consensus tend à s'établir dans la littérature sur le fait que les HAP biodisponibles sont les HAP libres en solution [Johnsen 05, Karapanagioti 01a, Karapanagioti 01b, Jayr 01] et que la vitesse de désorption des HAP constitue généralement le facteur limitant de la biodégradation, a fortiori en condition oxygène [Reid 00b, Shor 03a, Hesse 10]. Ce lien n'est cependant pas une simple limitation univoque, compte-tenu du fait que l'activité microbienne peut conduire à augmenter le relargage des HAP. En effet les micro-organismes peuvent dégrader la matrice de fixation ou encore sécréter des molécules exacerbant la désorption. Du point de vue de la biodégradation des HAP, on peut alors définir trois populations de HAP :

- HAP biodisponibles : HAP « libres » dont la cinétique de biodégradation est limitée par la capacité de la population microbienne.
- HAP non biodisponibles : HAP sorbés, mais qui sont progressivement libérés dans le milieu du fait du coefficient de partage $K_{\text{sédiment-eau}}$. La cinétique de biodégradation est limitée par la cinétique de désorption puis diffusion des HAP.
- HAP fixés : HAP dont la désorption n'est pas possible sans facteur extérieur modifiant la matrice.

Cependant cette assimilation des HAP biodisponibles aux HAP libres n'est pas absolue. Ainsi certains auteurs tels que [Poeton 99] observent une augmentation de la biodégradation des HAP (ici du Phénanthrène et du Fluoranthène) lorsque ceux-ci sont sorbés sur des acides humiques complexés à une matrice minérale (ici dans un biotope marin, indépendamment des sources de nutriments). Ceci pourrait être lié à des bactéries dégradantes résidant en surface des matériaux et non en solution. De tels consortiums pourraient tirer partie de la fixation des HAP sur la surface des matériaux [Guerin 97, Laor 99, Karapanagioti 01b].

1.4.2.3 Influence de différents paramètres sur la dégradation des HAP

Age de la matrice sédimentaire

La diagenèse précoce peut limiter la biodégradation des HAP dans la colonne sédimentaire là encore selon deux axes. Premièrement, en diminuant le dynamisme de l'activité micro-biologique, deuxièmement en diminuant la biodisponibilité des HAP. Durant la diagenèse précoce, les conditions de pH et Eh (condition anaérobie strictes) sont modifiées, dans le sens d'une moindre capacité à biodégrader de la matière organique. De plus, la maturation de la matière organique peut avoir conduit à une ressource en nutriments de plus faible valeur, limitant d'autant l'activité micro-biologique. Quant

à la biodisponibilité, elle tend à diminuer du fait de la plus forte sorption des HAP dans une matrice sédimentaire âgée. Cependant, de par la complexité du phénomène, les effets du « vieillissement » sur la biodisponibilité des HAP sont rarement quantifiés dans la littérature et ces observations sont parfois contradictoires. S'il ressort une tendance à l'observation d'une nette diminution de la biodisponibilité [Scow 92, Guerin 97, Nam 98, Yeom 98, Reid 00b, Christensen 05, Moermond 07], d'autres études mettent en avant l'absence de modification de la biodisponibilité des HAP avec le vieillissement [Cuyppers 00, Vermeulen 07]. Ce point de discussion semble lié à la relation entre la biodisponibilité des HAP et leur passage en solution. En effet, si l'on se place dans des conditions telles que la désorption des HAP n'est pas le facteur limitant de la biodégradation, alors les effets du vieillissement sur la biodégradation sont partiellement masqués.

Concentration en HAP

La concentration en HAP peut impacter de plusieurs manières la biodégradation des HAP. Premièrement, la contamination peut conditionner l'établissement d'un consortium bactérien apte à la biodégradation des HAP [McNally 98]. On constate alors expérimentalement que la capacité à biodégrader des HAP est plus forte dans le cas d'un site déjà contaminé par le passé, comparativement à un site non ou faiblement contaminé [Tang 06]. Ceci semble le fait de l'existence dans le milieu d'un consortium bactérien en dormance ou actif apte à la biodégradation des HAP. Deuxièmement, la cométabolisation d'un HAP lourd peut être conditionnée à une concentration suffisante d'un HAP léger. Troisièmement, la concentration en HAP peut constituer une limite à partir de laquelle l'activité micro-biologique est diminuée du fait de la toxicité du milieu [Couling 10]. A l'inverse, des valeurs seuils de concentration peuvent être nécessaires pour l'activation des chaînes enzymatiques permettant la biodégradation des HAP [Ahn 08, Haritash 09].

Eh

L'accepteur final d'électron joue un rôle fondamental dans la biodégradation des HAP. En effet, pour la minéralisation complète des HAP, un milieu aérobie est nécessaire. L'utilisation d'accepteurs tels que les nitrates et sulfates ne conduit qu'à une dégradation partielle et des cinétiques d'oxydation des cycles aromatiques diminuées de plusieurs ordres de grandeur (lorsque la biodégradation anaérobie est possible) [Johnsen 05, Quantin 05, Morasch 07, Vermeulen 07, Blum 09]. De plus, la nature des HAP pouvant être biodégradés est affectée, la biodégradation des HAP lourds étant faible en conditions anoxiques [Rothermich 02, Quantin 05, Vermeulen 07, Blum 09].

MOE

La biodégradation est fortement liée à la MOE par la source de nutriments qu'elle constitue pour les micro-organismes. En effet la MOE constitue une réponse aux be-

soins nutritifs et d'habitat des populations bactériennes. De plus la biodégradation de la MOE peut conduire à la libération des HAP sorbés par cette dernière [Gomez-Lahoz 05, Quantin 05, Hur 11], alors plus biodisponibles [Yang 10]. Sous forme colloïdale, la MOE peut agir comme un vecteur de transport des HAP vers les micro-organismes, augmentant les cinétiques de biodégradation [Smith 09]. Réciproquement, la biodégradation partielle des colloïdes peut augmenter leur capacité à sorber des HAP libres [Hur 11].

pH

Le pH est un potentiel facteur de stress pour la population microbienne, qui peut voir son activité (et donc la dégradation des HAP) limitée par ce paramètre [Delaune 81]. A partir de la littérature, [MacKay 01] proposent des valeurs optimales de pH pour une biodégradation des HAP de 6 à 8 pour les bactéries.

Phases minérales

La phase inorganique peut jouer un rôle de première importance en conditionnant le potentiel redox du milieu. En effet, en cas de dégradation en condition anaérobie, les populations bactériennes doivent disposer d'un accepteur final d'électrons dont le potentiel d'oxydoréduction soit compatible avec leur métabolisme (tel que les sulfates) [Johnson 98, Rothermich 02, Quantin 05, Safinowski 06, Lu 11].

Température

La température est un paramètre généralement positivement corrélé à l'activité microbologique globale. C'est une variable saisonnière importante pour l'écosystème fluvial.

1.4.3 Transport des HAP

On considère ici l'ensemble des mécanismes conduisant à un déplacement dans l'espace des HAP, sous forme libre ou particulaire. Ce transport peut s'effectuer à travers divers mécanismes, au sein d'un matériau (échelle microscopique), au sein de la colonne d'eau et de la colonne sédimentaire, ou entre ces deux compartiments à travers l'interface (échelle macroscopique). On considère ici l'échelle macroscopique

1.4.3.1 Dans la colonne d'eau

De l'amont à l'aval

De l'amont à l'aval, le courant déplace la masse d'eau et les corps en suspension en son sein. Ce déplacement concerne tout à la fois les HAP libres et sorbés sur des MES. Compte tenu de l'importance de la sorption des HAP aux particules, ce déplacement particulaire est un mode de transport important des HAP dans les cours d'eau.

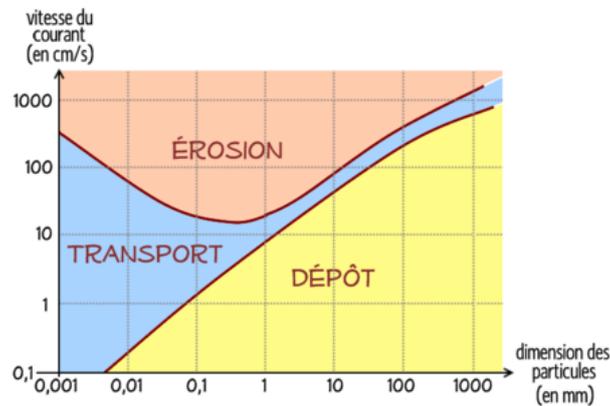


FIGURE 1.4.2: Diagramme de Hjulström.

Érosion : la taille des particules est trop faible au regard de la vitesse du courant, les particules passent dans la colonne d'eau. *Transport* : équilibre entre la taille des particules et le courant, il y a transport de l'amont à l'aval, sans transfert de particules entre la colonne d'eau et l'interface; *Dépôt* : la taille des particules est trop grande au regard de la vitesse du courant, les particules quittent la colonne d'eau pour former l'interface. Crédit : Svtsvt (via Wikipedia)

Le transport particulaire est alors conditionné par deux éléments : la force de mouvement (vitesse du courant) et la particule (densité, taille et masse). Le diagramme de Hjulström présente cette relation (figure 1.4.2). Si la taille des particules est trop faible au regard de la vitesse du courant, les particules sont érodées de l'interface et passent dans la colonne d'eau où elles sont transportées (confère ci après). A l'inverse, si la taille des particules est trop grande au regard de la vitesse du courant, les particules sont déposées, elles quittent la colonne d'eau pour former l'interface. Entre ces deux cas de figure, il y a transport des particules de l'amont à l'aval, sans transfert de particules entre la colonne d'eau et l'interface.

Ce déplacement des particules peut prendre plusieurs formes en fonction des deux paramètres précédemment évoqués, la vitesse du courant et la taille des particules (figure 1.4.3). On distinguera notamment :

- le charriage : concerne les particules les plus massives (sables grossiers, granulas fins), qui se déplacent en roulant sur le fond, de manière relativement lente et continue.
- la saltation : concerne les particules de taille moyenne (sables médians), qui se déplacent par bonds successifs dans le fluide.
- la suspension : concerne les particules fines (limons et sables fins), qui sont maintenus dans le fluide en mouvement, sans contact avec le fond.

A différentes profondeurs au dessus de l'interface correspondent ainsi différentes tailles de particules. Ces différences de taille peuvent par ailleurs sous-entendre une différence de nature, et donc de capacité de sorption des HAP (cf. section 1.4.1.3 page 31).

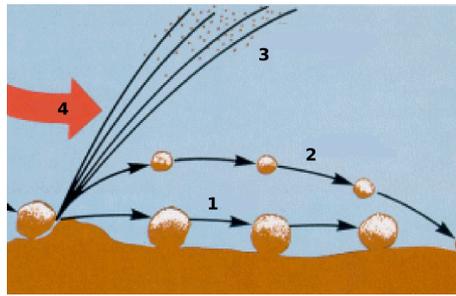


FIGURE 1.4.3: Modes de transport particulaire.

Aux différentes tailles des particules correspondent différents modes de déplacement :
 1 - Chariage, 2 - Saltation, 3 - Suspension. 4 - Sens du courant. Crédit : NASA

Le long de la colonne d'eau

Contrairement au transport dirigé par le courant de l'amont à l'aval, la diffusion permet le déplacement de HAP sans cette contrainte de direction. La diffusion permet alors l'homogénéisation des concentrations en HAP dans la colonne d'eau.

Diffusion moléculaire

Du fait de l'agitation thermique au sein d'un fluide, il se produit un déplacement aléatoire des molécules. La résultante de ces mouvements aléatoires est un déplacement moyen des molécules des zones les plus concentrées vers les zones les moins concentrées. On constate alors une homogénéisation progressive des concentrations en soluté dans le solvant. Compte tenu du mécanisme qui sous-tend le déplacement par diffusion moléculaire, il ne concerne pas les HAP sorbés à des corps d'une taille supérieure à des colloïdes.

La première loi de Fick rend compte de ce mécanisme de transport et permet le calcul d'un flux de matière (équation 1.4.3 unidimensionnel). Ce flux est alors proportionnel au gradient de concentration pondéré d'un coefficient de diffusion propre aux conditions expérimentales, et de sens opposé à la différence de concentration.

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (1.4.3)$$

- J : flux de molécules, en molécules⁵ par $s^{-1}.m^{-2}$ (formellement le vecteur de densité de courant),
- D : coefficient de diffusion des molécules d'intérêt dans le milieu, en $m^2.s^{-1}$ (sensible à la température)⁶,
- dc/dx : gradient de concentration unidimensionnel, dc étant l'écart de concentration sur dx la distance entre les deux points de mesure de la concentration.

5. renvoi à l'unité utilisée pour mesurer la concentration dans le gradient

6. Connaissant un gradient de concentration en HAP, la détermination des flux nécessite par ailleurs la détermination de ce coefficient. Or ce coefficient est propre aux conditions *in situ*, et peut être délicat à mesurer.

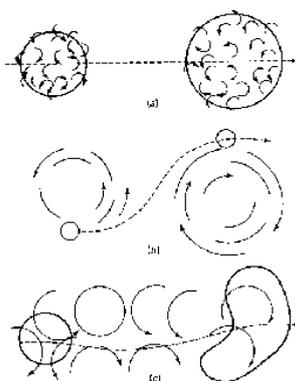


FIGURE 1.4.4: Schématisation de la diffusion turbulente.

Le déplacement est provoqué par les mouvements aléatoires internes au fluide. a) l'élément transporté a une taille supérieure à la taille des turbulences (diffusion moléculaire de faible efficacité); b) l'élément transporté a une taille inférieure à la taille des turbulences (diffusion moléculaire de grande efficacité); c) l'élément transporté a une taille similaire à la taille des turbulences (diffusion moléculaire d'efficacité intermédiaire). D'après [Seinfeld 86]

Diffusion turbulente

Contrairement à la diffusion moléculaire qui provient du déplacement du soluté, la diffusion turbulente provient de déplacements internes aléatoires du fluide transportant le soluté. La diffusion turbulente est d'autant plus efficace pour l'homogénéisation des concentrations que les propriétés du fluide permettent l'apparition de turbulence (viscosité, vitesse du courant, nombre de Reynolds...) et que le soluté est de petite taille comparativement aux turbulences (figure 1.4.4). Compte tenu du mécanisme qui soutient la diffusion turbulente, ce transport peut concerner tout à la fois les HAP libres et particulaires. Au sein de la colonne d'eau, la vitesse du courant détermine l'efficacité de la diffusion turbulente. Si le courant est suffisant, la diffusion turbulente est un processus d'homogénéisation de la concentration en HAP plus efficace que la diffusion moléculaire (en plus de s'appliquer autant aux HAP libres que particulaires).

1.4.3.2 A l'interface eau-sédiment

Les mécanismes conduisant au transfert de HAP libres et particulaires entre la colonne d'eau et la colonne sédimentaire peuvent être regroupés en trois principales catégories [Lerman 78] :

1. diffusion entre le bas de la colonne d'eau et l'eau interstitielle de la colonne sédimentaire,
2. flux d'eau entrant ou sortant à travers l'interface entraînant des éléments solvatés ou en suspension,

3. déplacement du matériel sédimentaire.

Diffusion à l'interface

La diffusion est un mécanisme de transport qui a la particularité de ne pas nécessiter de déplacement d'eau à travers l'interface pour se réaliser. Elle peut donc avoir lieu en l'absence de courant (bien qu'elle soit renforcée par la présence d'un courant, confère ci après). Comme la diffusion moléculaire dans la colonne d'eau, elle ne concerne pas les HAP sorbés à des particules plus massives que les colloïdes.

La figure 1.4.5 rend compte de trois situations dans lesquelles cette diffusion peut s'exprimer. Le cas (A) est celui d'un cas idéal, mettant en présence une colonne d'eau brassée uniformément et une colonne sédimentaire aux caractéristiques homogènes. La diffusion des HAP à travers l'interface conduit alors à une concentration homogène dans la colonne d'eau, tandis qu'un gradient de concentration s'établit dans la colonne sédimentaire. Ce gradient est la conséquence d'une diffusion plus lente dans la colonne sédimentaire que dans la colonne d'eau. Dans le cas (B), la colonne d'eau n'est pas brassée uniformément sur toute sa hauteur. Du fait des forces de viscosité et des frottements avec le fond sédimentaire, à l'interface la vitesse de l'eau est proche de zéro. Les effets de turbulence ne constituent alors plus un processus diffusif efficace. Dans cette région le transport de masse des HAP est alors dominé par la diffusion moléculaire. Cette région est désignée sous le terme de couche limite de diffusion [Lerman 78, E.Honrath 95, Lohse 96, Lorke 03]. Dans cette situation les forces moléculaires existantes entre molécules de soluté (HAP-HAP) et entre molécules de soluté et d'eau (HAP-H₂O) régissent le processus diffusif. Dans le cas des HAP, molécules hydrophobes, apolaires et massives, cette couche limite de diffusion constitue une frontière limitant le transfert de matière et ceci d'autant plus que le HAP est lourd, donc hydrophobe. Cette limitation de la diffusion des HAP dans la couche d'eau au-dessus de l'interface crée un gradient de concentration jusqu'à p la hauteur de la couche limite. Ce gradient s'ajoute à celui présent dans la colonne sédimentaire, ce dernier étant d'autant moins prononcé que la diffusion dans la couche limite est ralentie. Dans le cas (C), la colonne sédimentaire présente deux zones aux propriétés distinctes. La capacité de diffusion des HAP dans ces deux zones étant différente, deux gradients de concentration distincts s'établissent dans la colonne sédimentaire. La zone (1) permettant une diffusion plus rapide des HAP que la zone (2), le gradient de concentration en son sein est inférieur à celui du gradient dans la zone (2). La colonne d'eau étant considérée uniformément homogénéisée, la concentration à l'interface est similaire à celle du cas (A).

En pratique, les cas (A), (B) et (C) se combinent. De plus, certains paramètres clés peuvent présenter des variations dans le temps ou l'espace, tel que la capacité de sorption de la matrice sédimentaire ou le brassage de la colonne d'eau.

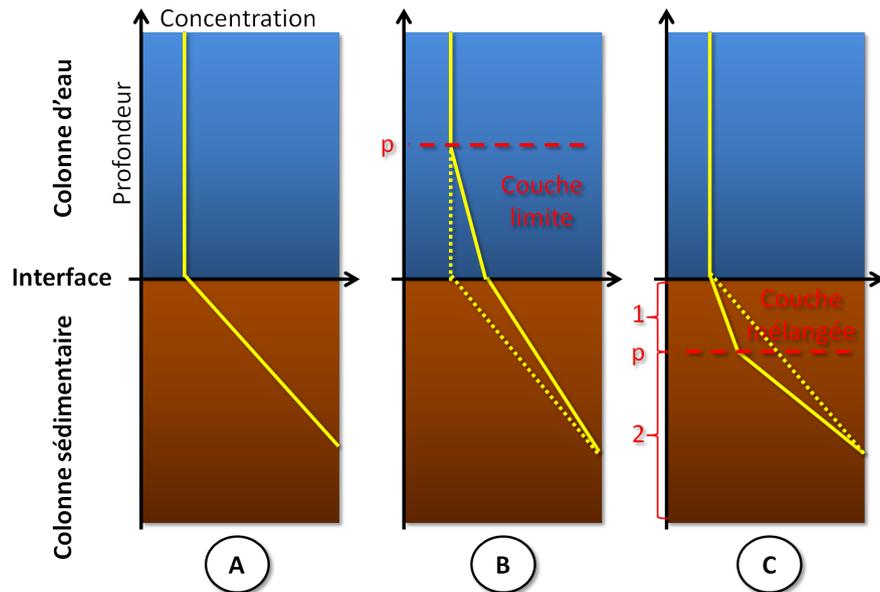


FIGURE 1.4.5: Trois modèles de diffusion à l'interface eau sédiment.

En jaune, la concentration en soluté. A) L'eau au-dessus de l'interface est mélangée et la concentration homogène, tandis que la diffusion limitée dans la colonne sédimentaire conduit à l'établissement d'un gradient de concentration. B) L'eau au-dessus de l'interface est insuffisamment mélangée pour homogénéiser la concentration : une couche limite de diffusion est établie et un second gradient de concentration dans la colonne d'eau s'ajoute à celui dans la colonne sédimentaire. C) Dans la colonne sédimentaire deux couches aux capacités de transport distinctes se superposent : la couche supérieure de la colonne sédimentaire (1) a une capacité de transport plus importante que la plus profonde (2). Adapté de [Lerman 78]

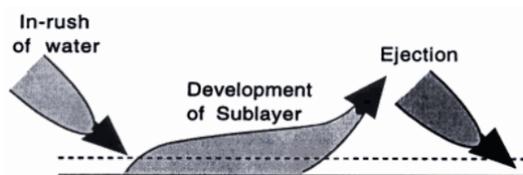


FIGURE 1.4.6: Transfert par « suction-éclatement ».

Schématisme de l'approche d'une turbulence à l'interface, le mélange turbulent de l'eau de surface à l'eau porale, puis son éjection. D'après [Boudreau 01]

Flux d'eau à travers l'interface

Des modifications de la pression dans la colonne d'eau peuvent conduire à des mouvements d'eau à travers l'interface. Dans le cas des canaux, ces variations de pression peuvent être engendrées par le passage d'une embarcation (surpression par le poids de l'embarcation et agitation par la propulsion). Cette situation peut conduire à l'apparition d'un phénomène de « suction-éclatement » de l'eau interstitielle en direction de la colonne d'eau (figure 1.4.6) [Lohse 96, Boudreau 01, Lorke 03, Cho 10]. Ce transport actif au sommet de la colonne sédimentaire, où la teneur en eau est élevée, peut éventuellement favoriser le cas (C) de la figure 1.4.5.

Remobilisation du sédiment

La remobilisation est le ré-entraînement au sein de la colonne d'eau d'un matériel sédimentaire jusqu'alors constitutif de l'interface eau-sédiment. L'arrachement du sédiment découle d'un déséquilibre mécanique entre le sédiment (densité, taille, cohésion...) et la force de cisaillement en bas de la colonne d'eau (variation de courant, navigation ...). Trois phases peuvent être dégagées de la remobilisation :

- l'étape initiale d'arrachement du sédiment à la colonne sédimentaire,
- l'étape intermédiaire de transport du sédiment dans la colonne d'eau,
- l'étape finale de redéposition du sédiment en aval.

Ce passage du matériel sédimentaire vers la colonne d'eau produit une rupture de l'état stationnaire que pouvait avoir atteint le matériel (vis-à-vis du pH, du dioxygène ou encore de la concentration en soluté). Ce sont les caractéristiques physico-chimiques de la colonne d'eau qui vont alors imposer au sédiment le nouvel état d'équilibre à atteindre (jusqu'à sa déposition). Ce changement de conditions peut alors induire une modification de l'équilibre de sorption des HAP par le matériel remobilisé.

Il peut s'ajouter à ces variations de condition physico-chimique une attaque physique de l'agrégat resuspendu. En effet par collision entre particules en suspension ou du fait d'un transport par charriage, les agrégats sédimentaires peuvent subir un concassage. A l'inverse, la remobilisation de certains matériaux argileux peut amener à la floculation de ces derniers.

Parallèlement, la remobilisation conduit un sédiment qui était enfoui à constituer la nouvelle interface. L'eau porale se mélange à l'eau de surface, l'environnement n'est plus strictement anoxique et le pH devient celui de la colonne sédimentaire, tout comme les concentrations en soluté. Ce matériel est alors lui aussi hors équilibre avec ces nouvelles conditions physico-chimiques. Il peut donc lui aussi voir son équilibre de sorption des HAP modifié. Cette situation perdure jusqu'à ce que les conditions de courant conduisent à une sédimentation. Le sédiment suspendu recouvre alors le matériel sédimentaire qui constituait une interface. Ce matériel sédimentaire est alors enfoui dans la colonne sédimentaire, où un nouvel équilibre physico-chimique doit s'établir.

Comme indiqué précédemment, l'arrachement, le transport et la sédimentation sont fonction des caractéristiques du matériau et du courant dans la colonne d'eau. La fixation des HAP par le sédiment étant de même reliée aux caractéristiques du sédiment, l'effet de la remobilisation du sédiment sur le transfert des HAP est variable. Cependant, [Latimer 99, Rockne 02, Eggleton 04, Yang 08] dressent un certain nombre de constatations :

- En fonction du sédiment, la concentration massique de HAP sorbés (normalisée par le volume), augmente linéairement ou exponentiellement avec le taux d'agitation.
- Une augmentation de l'agitation de 2 à 5 dynes.cm⁻² conduit à une augmentation par un facteur 69 de la quantité totale de HAP dans la colonne d'eau.
- Une agitation plus forte (entre 6 et 9 dynes.cm⁻²) induit une diminution proportionnelle à l'agitation de la quantité totale de HAP dans la colonne d'eau. Ceci pourrait être lié à une augmentation de la fraction de particules grossières entraînées, fraction présentant une charge plus faible en HAP sorbés (cf. section 1.4.1.3 page 31).
- La décroissance de la charge moyenne en HAP sur les particules resuspendues en fonction d'une augmentation de l'agitation est plus souvent observée sur la base d'une masse en carbone organique que sur la base de la masse de sédiment sec. Cette plus forte concentration de matière organique dans les sédiments resuspendus que dans ceux non resuspendus peut s'expliquer par la faible densité du matériel organique.
- La cohésion du sédiment est de première importance. Or dans le cas d'un sédiment préalablement remobilisé puis redéposé, le sédiment peut avoir perdu tout ou partie de sa cohésion. Ainsi un sédiment déjà remobilisé et non reconsolidé se re-soulève plus vite qu'un sédiment cohésif. D'où une variation de l'augmentation de la concentration en HAP dans la colonne d'eau avec l'agitation, en fonction du passif du sédiment (à caractéristiques physico-chimiques identiques).
- La concentration de HAP sous forme dissoute peut présenter une forte variation pour des sédiments aux caractéristiques pourtant proches.

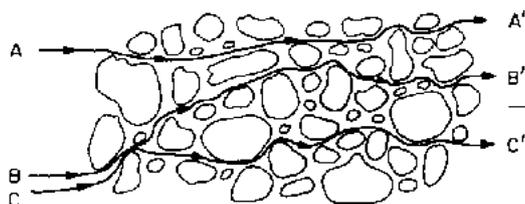


FIGURE 1.4.7: Dispersion mécanique

Au sein de la matrice poreuse, le fluide prend des chemins aléatoires. Il en résulte que la concentration du soluté transporté est homogénéisée. D'après [Fechner 94]

1.4.3.3 Dans la colonne sédimentaire

Diffusion dans l'eau interstitielle

Dans la colonne sédimentaire, des HAP libres ou sorbés à des colloïdes sont présents dans l'eau interstitielle. Peu d'information sont disponibles dans la littérature sur la diffusion de ces HAP dans la colonne sédimentaire. Cependant, en présence de flux advectif d'eau traversant la colonne, on peut émettre l'hypothèse que des HAP sont transportés le long de la colonne sédimentaire à travers la macro-porosités. Ce déplacement peut conduire à une dispersion mécanique des HAP [Lohse 96]. Cette dispersion s'exerce sur un soluté porté par un fluide traversant un matériel poreux. Les différences de chemins parcourus, de vitesse de déplacement et de phases réactives rencontrées sont alors autant de paramètres conduisant à une diffusion aléatoire du soluté dans le matériel poreux.

En l'absence de flux d'eau, on peut supposer que les HAP libres se déplacent dans la porosité par une alternance de sorption-désorption des HAP avec la matrice [Go 09, Go 11]. Les HAP sorbés à des colloïdes pourraient se déplacer dans la porosité sans être ralentis par ce phénomène [Magee 91].

1.4.3.4 Influence de différents paramètres sur le transport des HAP

Âge de la matrice sédimentaire

Dans la colonne sédimentaire, la diagenèse précoce impacte la mobilité des HAP de deux manières complémentaires. Premièrement, le phénomène de vieillissement rend la sorption des HAP plus efficace. La capacité des HAP à être transportés par diffusion dans la colonne sédimentaire est donc diminuée. Deuxièmement, la colonne sédimentaire voit sa teneur en eau décroître au cours de la diagenèse précoce, par une compaction du matériel meuble, une cimentation bouchant la microporosités ou encore la formation d'agrégats. Ceci diminue le coefficient de diffusion du milieu, et donc la capacité des HAP à être transportés par diffusion.

Granulométrie

Dans la colonne d'eau, pour une même densité, des sédiments fins sont plus propices au transport du fait de leur plus faible poids. Mais ces sédiments fins (entre 0,24 et 62 μ m) peuvent être cohésifs. C'est-à-dire que leur taille et la nature des charges électrostatiques de surface leur permettent d'avoir des interactions conduisant à la formation d'agglomérats appelés floes ou macrofloes pour les plus gros. Cette cohésion du matériel sédimentaire à l'interface induit une plus faible susceptibilité à la remobilisation. Cependant, une fois la cohésion brisée et le matériel passé en suspension, la petite taille des particules conduit à ce qu'elles restent plus longtemps en suspension et soient donc transportées plus loin que des particules plus grosses. Des HAP sorbés à de telles particules sont donc transportés d'autant plus efficacement que ces particules sont de granulométrie fine.

A l'interface et dans la colonne sédimentaire, un sédiment plus fin se traduit aussi par une plus faible porosité, soit une plus faible teneur en eau (voir ci après).

Teneur en eau

La diffusion des HAP dans un milieu est liée au coefficient de diffusion des HAP dans le milieu. Ce coefficient est corrélé positivement avec la macroporosité ou la teneur en eau [Boudreau 01, Lohse 96].

Température

La température est une mesure de l'agitation moléculaire. Elle augmente donc l'amplitude de la diffusion moléculaire des HAP dans le fluide.

MO

La matière organique peut constituer un matériel de support pour le transport des HAP au travers des colloïdes. Ces derniers permettent alors aux HAP de se déplacer dans l'eau sans être soumis à la sédimentation ni à la sorption sur la matrice sédimentaire.

Brassage de la colonne d'eau

Dans le cas de canaux, le courant est issu d'une déclivité généralement faible. Il présente donc de faibles vitesses et un flux plus laminaire que dans les cours d'eau non aménagés. Cependant, la navigation du canal s'accompagne d'un brassage de la colonne d'eau. Ceci conduit à renforcer l'homogénéisation des concentrations en HAP libres et particulaires dans la colonne d'eau, en augmentant la diffusion turbulente. A l'interface eau-sédiment, ce brassage diminue l'épaisseur de la couche limite de diffusion. Le transfert des HAP libres et sorbés à des colloïdes à l'interface est alors augmenté.



FIGURE 1.4.8: Remobilisation du sédiment de surface par le passage d'une péniche.

En marron, le sédiment ramené dans la colonne d'eau par les manœuvres d'une péniche. Crédit : Google

De plus, le passage d'une embarcation sur le cours d'eau peut conduire à une surpression capable d'engendrer un déplacement de l'eau de type advectif dans le sommet de la colonne sédimentaire. La diffusion turbulente et la dispersion mécanique peuvent brièvement s'exprimer [Lohse 96, Boudreau 01, Lorke 03, Eek 08, Cho 10]. Enfin, plus à proximité de l'hélice de l'embarcation, une remobilisation de la partie supérieure du sédiment à lieu (figure 1.4.8).

Ces changements de conditions peuvent induire :

- une augmentation des cinétiques de dégradation des HAP en solution du fait du passage en condition aérobie ;
- dans le cas d'une plus faible concentration en HAP dans la colonne d'eau que dans l'eau porale de la colonne sédimentaire, une désorption des HAP des sédiments remobilisés ou « découverts », du fait du coefficient de partage $K_{\text{sédiment-eau}}$;
- une diminution de la capacité de sorption ($K_{\text{sédiment-eau}}$) des sédiments remobilisés ou « découverts » du fait de la biodégradation de la matière organique expansée à la surface de ces sédiments ;
- une diminution de la capacité de sorption ($K_{\text{sédiment-eau}}$) des sédiments remobilisés ou « découverts » du fait de l'augmentation du pH, diminuant ainsi la sorption des HAP sur la MOE (cf. section 1.4.1.3 page 33).

Ces éléments indiquent un rôle ambivalent du brassage de la colonne d'eau un point de vue environnemental. Dans le sens d'une dégradation de l'environnement on notera une augmentation de la mobilité des HAP et une augmentation de leur passage sous la forme solubilisée. Ceci les rendant plus biodisponibles et donc plus néfastes pour les chaînes trophiques. Dans le sens d'une amélioration, on notera que cette plus grande biodisponibilité s'accompagne de conditions de biodégradation améliorées (figure 1.4.9).

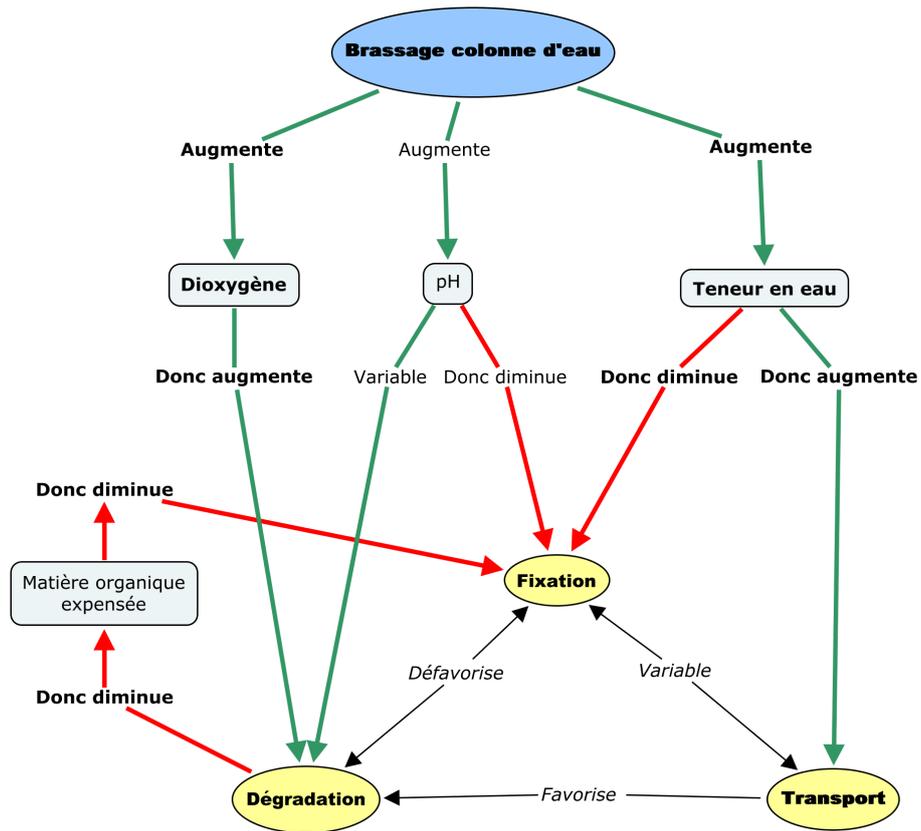


FIGURE 1.4.9: Schématisation des effets de la remobilisation sur les processus impactant les HAP.

En ronds jaunes les processus, en rectangles bleus les caractéristiques sédimentaires, en gras les éléments de première importance, en vert les renforcements et en rouge les diminutions induits la remobilisation.

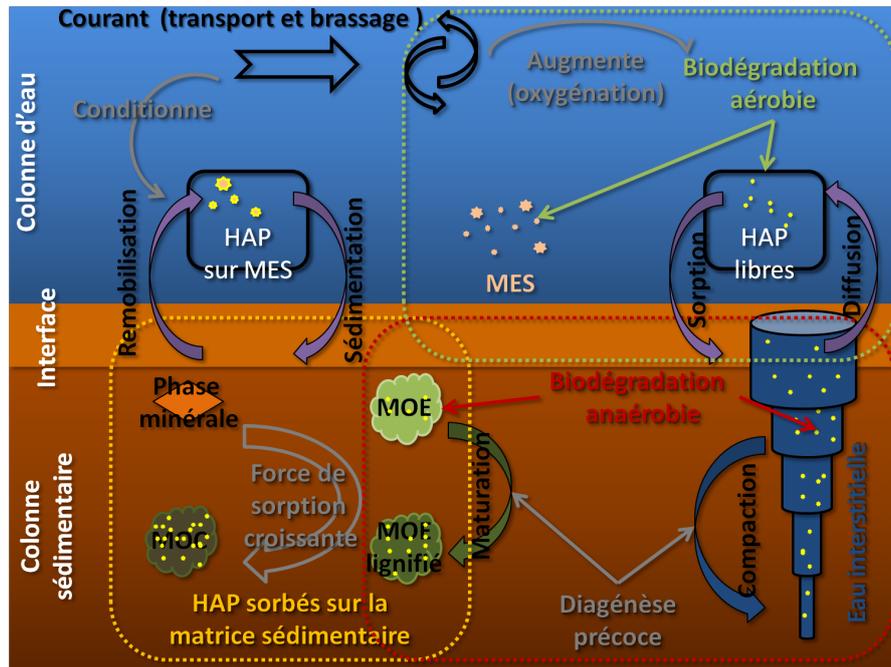


FIGURE 1.4.10: Synthèse de l'expression des processus dirigeant le devenir des HAP dans le système fluvial.

La sorption, la biodégradation et de la diffusion des HAP sont des processus en interactions constante au travers des concentrations en HAP. De plus, ces trois processus sont liés par des paramètres clés du système, tel que la matière organique ou le brassage de la colonne d'eau par exemple.

1.4.4 Interdépendance des processus impactant les HAP dans le système fluvial

La sorption des HAP, leur transport et leur biodégradation sont trois processus naturellement dépendants des concentrations en HAP libres et particulaires. Du fait de cette dépendance commune, ces trois processus s'impactent mutuellement, avec des importances diverses suivant les compartiments. Mais de plus, ces processus modifient les caractéristiques du milieu, impactant indirectement le devenir des HAP et les autres processus. Une synthèse de ces principales interactions est proposée à travers la figures 1.4.10, tandis que les sections 1.4.4.1 et 1.4.4.2 décrivent de manière plus fines ces interactions.

1.4.4.1 A travers les concentrations en HAP libres et particulaires

La sorption étant un mécanisme d'interaction, alors une disparition des HAP libres dans le système conduira en retour à une désorption des HAP. Ainsi, en dehors des

conditions limites où la sorption est indépendante de la concentration en HAP, la biodégradation ou le transfert de masse peuvent forcer la désorption en modifiant la concentration de HAP libres en solution et donc en déplaçant l'équilibre défini par le coefficient de partage [Scow 92, Fry 94, Gustafsson 97, Guerin 97, Nam 98, Karapanagioti 01b]. Ceci dans une mesure qui dépend des paramètres thermodynamiques de l'équilibre de la sorption, c'est-à-dire non seulement le coefficient de sorption, mais encore les contraintes cinétiques.

Le transport des HAP dans le milieu peut jouer un rôle important dans ces contrôles cinétiques. En effet, au niveau microscopique, la sorption proprement dite est couplée à la diffusion du soluté entre la solution et le site de sorption ou entre deux sites de sorption. Ceci correspond à l'ajout d'une dimension dynamique (au sens du mouvement) au processus de sorption. Ainsi ce qui constitue au niveau macroscopique la sorption, est au niveau microscopique une alternance de sorption et de diffusion entre les sites de fixation [Vessigaud 03]. Ce rôle de la diffusion peut introduire des effets de seuil et de non linéarité dans la sorption. Ainsi si le ratio HAP/sorbant est fort, la masse de HAP absorbée est une fonction linéaire de la concentration en HAP. A l'inverse, si le ratio HAP/sorbant est faible, la masse de HAP absorbée n'est plus une fonction linéaire de la concentration en HAP, et l'isotherme d'absorption atteint un plateau. Ceci indique deux domaines d'absorption, chacun dominé par un contrôle du transfert de masse différent. Lorsque le ratio HAP/sorbant est fort, l'absorption est contrôlée par la capacité de transfert du sorbant. A l'inverse, lorsque le ratio HAP/sorbant est faible, l'absorption est contrôlée par la capacité de transfert du HAP [Ahn 05b]. La sorption et le transport des HAP ne sont donc pas des antagonismes, pas plus au niveau microscopique que macroscopique. En effet les HAP sorbés sur MES peuvent être plus efficacement transportés dans le milieu que des HAP libres. Ceci car les HAP libres passent par des étapes alternantes de sorption-désorption que ne connaissent pas les HAP sorbés sur des colloïdes [Magee 91].

La notion de biodisponibilité est aussi un exemple de cette intrication des processus [Reid 00b, Reid 00a]. En effet la littérature présente une tendance au consensus autour du fait que les HAP en solution sont biodisponibles. Cependant les concentrations de HAP libres étant dictées par les coefficients de partage résultant de la sorption sur les matériaux solides, le processus de sorption peut fortement impacter la biodégradation des HAP. Ceci amène à considérer dans la cinétique de biodégradation des HAP dans le milieu, une notion de frein cinétique par la désorption et la diffusion des HAP. Ainsi, durant l'étape initiale de désorption rapide qui peut être observée lors d'une rupture d'équilibre (par exemple par remise en suspension des sédiments), la quantité de HAP biodégradée peut être limitée par l'activité bactérienne (à la fois du fait du dynamisme de la population microbienne impliquée et du fait des cinétiques de dégradation). En ce cas il est observé une variation des cinétiques de dégradation des HAP en fonction de leur taille [Johnsen 05, Vermeulen 07]. A partir d'une synthèse des données disponibles dans la littérature, [Cornelissen 05a] propose une constante de vitesse pour la dégradation rapide entre 0,02 et 0,2 par jour. Cette phase de désorption et de dégradation rapide est

	Sorption	Transport	Biodégradation
Sorption	/	Diminution (en diminuant la concentration en HAP libres et donc la diffusion)	Diminution(en diminuant la biodisponibilité des HAP)
Transport	Ambivalent (Augmentation : en permettant le déplacement des HAP libres vers des sites de fixation. Diminution : en conduisant à la désorption de HAP pour remplacer des HAP ayant migré)	/	Augmentation(en permettant le déplacement des HAP vers une zone d'activité micro-biologique apte à leurs biodégradation)
Biodégradation	Diminution (en dégradant des HAP libres tandis que les équilibres de sorption conduisent au relargage de HAP libres)	Ambivalent (Augmentation : en dégradant la MOE, des HAP et des MES aptes aux transports des HAP sont libérés. Diminution : en diminuant le stocks de HAP mobiles)	/

TABLE 1.4.1: Effet de l'augmentation d'un processus sur les autre processus.
Par ligne, l'effet de l'augmentation d'un processus (colonne de gauche) sur les deux autres (colonnes les plus à droite).

présentée comme s'étendant sur environ 20 jours [Cuypers 00, Vermeulen 07].
 Le tableau 1.4.1 résume ces interactions entre processus.

1.4.4.2 A travers l'ensemble des conditions régnant dans le milieu

La concentration des différentes formes de HAP n'est cependant pas le seul paramètre régulant l'expression des processus dirigeant le devenir des HAP. Ces processus dépendent des conditions régnant dans le milieu considéré, lesquelles peuvent être décrites au travers de certains *paramètres* clés. Ainsi par exemple, la biodégradation des HAP est sensible à la présence de matière organique car celle-ci conditionne le dynamisme des populations bactériennes et fongiques. Il est proposé en table 1.4.2 un résumé de ces relations entre paramètres et processus.

Mais là encore, ces liens ne sont pas « unidirectionnels » : si un paramètre modifie l'amplitude d'un processus, la réciproque est qu'un processus peut modifier la valeur d'un paramètre. A titre d'exemple, une forte activité micro-biologique (soit la biodégradation) dans le sédiment conduira à une consommation d'une partie de la matière organique

[Gourlay 04] Or cette modification de la quantité de matière organique se répercutera sur la capacité du sédiment à fixer les HAP. Ainsi du lien qui s'établit entre un paramètre et un processus, il découle des relations entre les processus. La table 1.4.1 propose une synthèse des relations entre les processus.

Il apparaît ainsi un grand nombre de liens, directs et indirects, entre *processus* et entre *paramètres*. Certains liens représentent des effet d'entraînement, d'autres des formes de rétro-contrôle négatif. En conditions réelles, l'ensemble de ces interactions dirigent le devenir des HAP. Les mesures in situ sont alors la résultante de ces incidences. Ces mesures permettent la prise en considération de ces interactions. Cependant de telles études, bien que nécessaires [Lorke 03, Arp 09], soulèvent des difficultés de mise en place et d'interprétation des résultats [Lohse 96].

Le tableau 1.4.2 résume ces interactions entre processus et paramètres clés.

	Sorption	Transport	Biodégradation
Granulo- métrie	Ambivalent (variabilité du matériel sédimentaire constitutif)	Ambivalent (diminue la capacité de sustentation, mais aussi la cohésion)	Pas d'effet direct
Phases minérales	Ambivalent (variabilité des capacités de sorption)	Pas d'effet direct	Ambivalent (peut permettre la biodégradation anaérobie)
Teneur en eau	Diminue (étant donné l'équilibre de sorption, réduit la quantité de HAP sorbés)	Augmente (meilleure diffusion et limite la cohésion du sédiment)	Pas d'effet direct
Tempé- rature	Diminue (coefficient de partage est proportionnel à $1/T$)	Augmente (coefficient de diffusion augmente avec la température)	Augmente (l'activité microbienne s'intensifie avec la température)
Expansée	Augmente (sorption réversible)	Ambivalent (support de transport des HAP, mais peut augmenter la cohésion du sédiment)	Ambivalent (source de nutriments éventuellement alternative aux HAP)
Condensée	Augmente (sorption forte)	Ambivalent (peut constituer un support de transport des HAP)	Pas d'effet direct
pH	Diminue (diminue la capacité de sorption de la matrice sédimentaire)	Pas d'effet direct	Ambivalent (régulation du dynamisme microbienne)
Dioxygène	Pas d'effet direct	Pas d'effet direct	Augmente (permet la minéralisation des HAP)
Concentra- tion HAP	Diminue (saturation des sites de fixation, phénomènes de cosolubilisation)	Pas d'effet direct (diffusion régie par un gradient soit une différence de concentration)	Ambivalent (seuil minimum pour la biodégradation des HAP, seuil maximum pour activité micro-biologique)
Age de la matrice	Augmente (phénomène de <i>vieillessement</i>)	Pas d'effet direct	Augmente (établissement d'un consortium adapté aux conditions)
Perturb. col. d'eau	Pas d'effet direct	Augmente (diffusion turbulente, flux adjectifs et remobilisation du sédiment)	Pas d'effet direct

TABLE 1.4.2: Effet de l'augmentation d'un paramètre sur les processus.

Par ligne, l'effet de l'augmentation d'un paramètre (colonne de gauche) sur un processus (colonnes les plus à droite), indépendamment d'autres éléments.

1.5 Étude des HAP de fond de cours d'eau par l'utilisation de préleveurs passifs

La mobilité des HAP est la résultante de l'équilibre de fixation sur la matrice, de la capacité de transport du milieu, et de la biodégradation des molécules organiques. Elle associe ainsi plusieurs processus et les paramètres qui leur sont liés. Brièvement, la sorption est liée aux caractéristiques physico-chimiques de la matrice et à son âge. La diffusion des HAP est quant-à-elle conditionnée par la teneur en eau de la colonne sédimentaire, les MES présentes et à l'agitation de la colonne d'eau. Enfin la biodégradation dépend du dynamisme du consortium de micro-organisme, de la biodisponibilité des HAP et de l'oxygénation du milieu. Bien que les résultats rapportés par la littérature soient parfois contradictoires, ces processus et paramètres ont été identifiés et étudiés. Cependant en pratique, les interactions entre ces processus sont encore largement méconnues, qui plus est en conditions naturelles.

En complément de cette approche paramétrique, l'émergence des préleveurs passifs adaptés aux HAP a permis des avancées expérimentales significatives. Les préleveurs passifs (présentés de manière plus détaillée en section 2.3) permettent d'échantillonner des HAP sous forme libre, à des concentrations faibles (en deçà de quelques ng.L^{-1}), dans des conditions contrôlées plus proches des conditions naturelles et parfois même in situ.

En laboratoire, placés au contact d'un mélange d'eau et de sédiment, ils permettent de mesurer la capacité de sorption des HAP de la matrice sédimentaire. Une telle approche a notamment permis de mieux comprendre le rôle de la matière organique et en particulier la MOC dans la fixation des HAP [Huckins 02, Lohmann 05, Hong 08, Fernandez 09b, Fernandez 09a, Hawthorne 11]. En outre, compte tenu des propriétés de fixation des préleveurs passifs, quantifiant uniquement les HAP libres, une approche analogue est développée pour approcher la biodisponibilité voir la bioaccumulation des HAP pour un site donné [Gomez-Lahoz 05, Barthe 08, Bayen 09, Heijden 09, Ruus 10, Skert 10, Muijs 12].

Les préleveurs passifs permettent une quantification des HAP pour un point donné de l'espace et avec une mesure semi-intégrative dans le temps. Un déploiement in situ permet de mesurer la contamination de la colonne d'eau par les HAP à différentes profondeurs, et ainsi d'obtenir un profil de concentrations [Vrana 05, Cornelissen 08a, Allan 09, Cornelissen 09, Allan 10]. Placés à l'interface, ils permettent de déterminer le gradient de concentrations en HAP et donc d'estimer la diffusion des HAP, en laboratoire [Koelmans 10] ou in situ [Eek 10]⁷. Si le déploiement in situ est effectué dans le cadre d'un évènement particulier, les préleveurs passifs peuvent être utilisés pour déterminer la modification des concentrations en HAP dans l'eau, et donc apprécier l'impact de l'évènement observé sur la contamination en HAP. Ces évènements peuvent être par

7. Mais la détermination des flux nécessite de connaître par ailleurs le coefficient de diffusion des molécules d'intérêt dans les conditions in situ.

exemple une remobilisation du sédiment durant un orage [Lohmann 11], ou le dépôt sur un site marin de sédiment contaminé [Cornelissen 08b, Schaanning 11].

Outre la colonne d'eau, les préleveurs passifs peuvent être des outils d'investigation de la concentration en HAP dans l'eau interstitielle. Sans de tels outils, il est nécessaire de sous échantillonner l'eau de carottes sédimentaire, par exemple par centrifugation [Mitra 99]. De telles approches sont techniquement critiques. L'utilisation de micro-préleveurs passifs insérés à différentes profondeurs d'une carotte sédimentaire permet d'extraire les HAP puis de les quantifier avec un minimum de perturbation de la structure de la carotte sédimentaire [Hawthorne 08, Witt 09]. Récemment, des préleveurs plus massifs ont été déployés in situ directement dans la colonne sédimentaire [Fernandez 09b, Oen 11]⁸.

8. Cependant à des profondeurs réduites ou pour d'autres molécules d'intérêt que les HAP.

Chapitre 2

Matériels et méthodes

2.1 Stratégie expérimentale

Cette étude a pour objectif d'étudier la mobilité des HAP et les mécanismes de sa régulation, en privilégiant l'observation in situ, ou à défaut l'utilisation d'un matériel sédimentaire naturel. Cette approche observationnelle passe par la comparaison de situations contrastées, mais pour un même cours d'eau et selon une méthodologie homogène. Il est alors recherché une méthodologie expérimentale permettant :

- d'apprécier, dans la colonne sédimentaire, l'évolution de la répartition des HAP entre formes libres dans l'eau interstitielle et sorbées à la matrice sédimentaire ;
- d'évaluer la capacité du sédiment à transférer des HAP vers la colonne d'eau, ainsi que l'impact de la navigation et du curage sur ces transferts ;
- mieux comprendre les mécanismes conduisant à ces résultats, notamment l'impact de l'âge de la matrice sédimentaire contaminée.

Pour répondre à ces objectifs, quatre volets expérimentaux sont développés (figure 2.1.1).

- Le premier est l'étude en conditions contrôlées du transfert des HAP depuis le sédiment vers l'eau durant une remise en suspension. Les réponses d'un sédiment récent et ancien sont ainsi comparées face à une remobilisation en présence ou en absence d'activité biologique (aérobie et anaérobie). Ceci en distinguant les HAP sous forme libre et sorbé à des colloïdes.
- Le second volet est l'étude in situ de la mobilité des HAP dans la colonne sédiment, au travers de la comparaison des concentrations en HAP libres dans l'eau porale et dans la matrice sédimentaire. Deux colonnes sédimentaires de structure dissemblables sont ainsi comparées, l'une correspondant à un tronçon du cours d'eau non navigué (sédimentation continue), tandis que la seconde correspond à un tronçon du cours d'eau exposé à la navigation (sédimentation discontinue). La concentration en HAP libres dans l'eau interstitielle est alors mise en regard des caractéristiques physico-chimiques de la matrice sédimentaire.

- Le troisième volet est l'observation in situ des gradients de concentration de HAP libres à l'interface eau-sédiment et dans la colonne d'eau. Le rôle du brassage de la colonne d'eau sur ces gradients est appréhendé là encore par la comparaison de deux tronçons du même cours d'eau. Le premier ayant une colonne d'eau au repos, le second ayant une colonne d'eau brassée par la navigation fluviale.
- Le quatrième volet est l'observation de la réponse du cours d'eau à une remise en suspension massive de sédiment contaminé. Pour ce faire, les concentrations en HAP libres sont observées en différents points et différents temps durant le curage d'un cours d'eau.

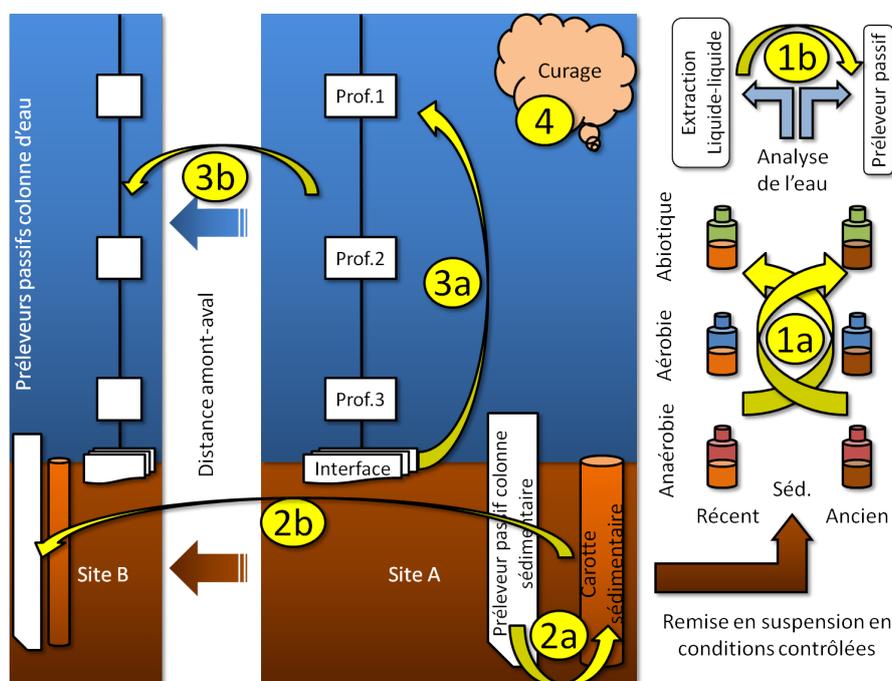


FIGURE 2.1.1: Expérimentations mises en place.

(1a) L'étude en conditions contrôlées du transfert de HAP permet de mesurer l'impact de l'activité micro-biologique sur la mobilité des HAP et de comparer cette dernière pour un sédiment récent et ancien. (1b) La quantification des HAP dans l'eau sous forme libre et particulaire permet d'appréhender le rôle des MES dans le transport. (2a) L'enfouissement de préleveurs passifs au sein de la colonne sédimentaire et sa caractérisation permet d'accéder à la mobilité des HAP dans ce compartiment du cours d'eau et de (2b) comparer cette dernière pour deux types de colonne sédimentaire. (3a et 3b) Le déploiement de préleveurs passifs en plusieurs sites, profondeurs et temps, permet de connaître la distribution spatiale et temporelle des HAP libres dans la colonne d'eau. (4) Le suivi d'un curage par une telle instrumentation permet de quantifier l'impact du curage et de dévoiler les mécanismes sous-jacents de transport des HAP dans la masse d'eau.

2.2 Détermination du site d'étude

Un point critique de la démarche expérimentale retenue est l'identification d'un site expérimental compatible avec les objectifs d'observation in situ et de prélèvement de matériel sédimentaire. De ce fait, un soin particulier a été apporté à la sélection du site expérimental. Il est ici présenté le contexte dans lequel s'inscrit le site, la méthodologie employée pour son choix, et enfin le tronçon de canal retenu.

2.2.1 Contexte régional nord de France - ouest de Belgique

2.2.1.1 Hydrogéomorphologie

Le nord de la France et l'ouest de la Belgique constituent une région géographique uniforme du point de vue de l'hydrogéologie de surface, caractérisée par la prédominance de canaux. Ce dense réseau est utilisé pour le transport de fret, dans un environnement fortement urbanisé, à proximité de sources de HAP passées ou en activité. Ces canaux présentent globalement :

- des courants faibles et variant peu (outre le fait des écluses),
- des lits bien délimités (substratum artificiel, rives renforcées),
- une sédimentation forte et remaniée par l'Homme (curage, navigation),
- des stations de relèvement modifiant l'écoulement naturel des eaux sur le bassin versant.

Les faibles courants qui prévalent dans la région découlent des faibles déclivités. Les vitesses extrêmes estimées par VNF en 2007 sont de $0,02\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et $0,24\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, avec une vitesse moyenne de l'ordre de $0,047\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ dans la zone d'étude [VNF 07]. S'il en résulte une certaine capacité au transport des sédiments, en moyenne la vitesse du courant reste néanmoins critique pour les particules en suspension les plus massives. Le seuil de dépôt est ainsi atteint aux abords des obstacles, ouvrages ou zones d'élargissement [VNF 07]. La distribution granulométrique des sédiments est dominée par une texture fine limono-sablo-argileuse (environ 20% d'argile, 50% de limon et 30% de sable) d'un diamètre médian moyen d'environ $30\mu\text{m}$ [VNF 09, VNF 07]. La prédominance des sédiments fins dans ces canaux semble favorable à la présence d'une quantité significative de colloïdes dans l'eau [Latimer 99].

Ces indications à l'échelle de la région ne doivent cependant pas faire oublier que des différences subsistent non seulement entre les canaux mais aussi le long d'un même canal. En effet, les rives, la navigation, les écluses et les stations de relèvement entraînent des variations de sédimentation, de courant ou encore d'apport en HAP dans le système fluvial.



FIGURE 2.2.1: Chargement des bateaux en coke à Lens.

Crédit : [Normand]

2.2.1.2 Contamination par les HAP

Durant le vingtième siècle, le tissu économique du nord de la France et de l'ouest de la Belgique a été notablement dominé par les activités liées à l'exploitation de minerais (mines de charbons, cokerie, aciéries etc. . .)¹. Ces activités aux fortes émissions de HAP ont alors durablement contaminé les écosystèmes terrestres et aquatiques régionaux, par transport aérien, ruissellement ou dans le cadre du transport maritime (figure 2.2.1). La contamination actuelle des eaux de surface est ainsi tout à la fois :

- héritée (importance des activités minières et métallurgiques aux siècles passés),
- contemporaine localisée (5346 ouvrages de rejets en Nord-Pas-de-calais, dont 1460 de communes et 577 d'industries, 4432 tonnes de MES rejetées par an pour la région Nord-Pas-de-Calais ; [VNF 07]),
- contemporaine diffuse (agriculture intensive, ruissellements urbains),
- hybride (station de relevage des eaux d'infiltration dans les anciennes mines pour stabiliser les sols).

Ainsi le Nord Pas-de-Calais compte 30% (en masse) des sédiments contaminés français et possède une mauvaise qualité des eaux (cependant en nette amélioration depuis une trentaine d'années ; [VNF 07]).

2.2.2 Méthodologie de désignation du site de suivi

Dans un premier temps il est dressé une liste des critères auxquels doit répondre le site de suivi :

- une contamination de la colonne sédimentaire à la fois significative et représentative des contaminations en HAP en Nord-Pas-de-Calais et Wallonie,

1. En plus des HAP, ces sources ont contribué à une contamination du sédiment par du matériel minier comme le charbon (MOC)

- une morphologie du cours d'eau représentative (canal à faible débit, zone urbanisée et proximité de sources de HAP),
- historique et devenir du site (colonne sédimentaire suffisamment ancienne, curage programmé à court terme),
- des zones contrastées sur le canal (zone sans brassage de la colonne d'eau et à la colonne sédimentaire non perturbée, zone à la colonne d'eau brassée),
- accessibilité (légale, physique, risque de vandalisme).

Il est alors recherché un site compatible avec ces attentes en Nord-Pas-de-Calais et Wallonie. Pour ce faire, une étude de la contamination en HAP des sédiments est effectuée à l'échelle régionale, sur la base des données mises à disposition par VNF et de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie. Sont alors observés, pour plusieurs subdivisions du Nord-Pas-de-Calais, les niveaux de contamination du lit sédimentaire (figure 2.2.2a) et le type de distribution des HAP (figure 2.2.2b). Dans un second temps, les sites semblant répondre aux conditions citées sont visités afin de déterminer le site expérimental le plus adéquat (appréciation de visu du cours d'eau et de ses abords, accessibilité, échantillonnage et analyse de l'eau et du matériel sédimentaire de surface).

2.2.3 Site d'étude retenu

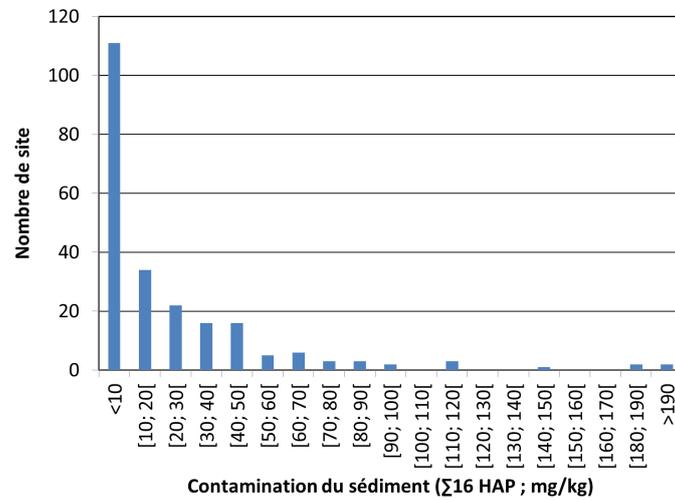
2.2.3.1 Le canal de Lens

Le site d'étude retenu est le canal de Lens, aussi appelé canal de la Souchez (figure 2.2.3). Ce canal, couvert sur sa partie amont, est un affluent de la Deûle. Ce cours d'eau possède un faible courant, une hauteur d'eau d'environ 2m pour une largeur moyenne de 20m. Il fut par le passé une importante voie de transport de marchandises vers les industries installées en amont (figure 2.2.1). Sensiblement eutrophisé en période estivale, sa qualité d'eau est médiocre.

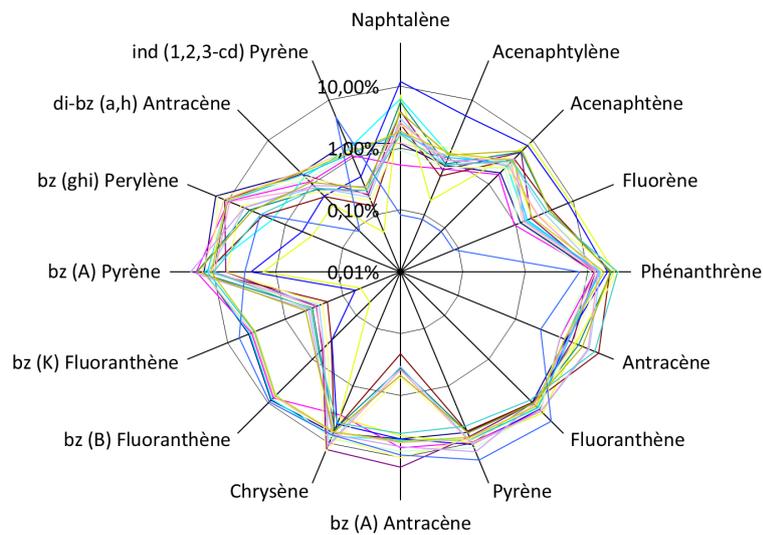
Sa contamination en HAP est représentative de la contamination des cours d'eau du nord de la France (de l'ordre de $60\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de sédiment sec pour la somme des 16 HAP). Ce canal est fermé à la navigation depuis plusieurs décennies, la colonne d'eau non brassée et la sédimentation y est abondante, ce qui permet de recueillir des carottes sédimentaires non perturbées. Mais la confluence avec la Deûle conduit son embouchure à être exposée au brassage de la colonne d'eau par la navigation, la Deûle étant un axe de fret maritime important. Dans le cadre d'un projet de réouverture du canal de Lens à la navigation, un curage est projeté dans un laps de temps compatible avec la durée du présent travail de doctorat. Il présente une accessibilité satisfaisante, depuis la berge et en bateau.

2.2.3.2 Points de suivi

Quatre points de suivi aux aspects distincts ont été mis en place sur la partie à ciel ouvert du canal de Lens. Ces points sont référencés de CL3 à CL0, de l'amont à l'aval.



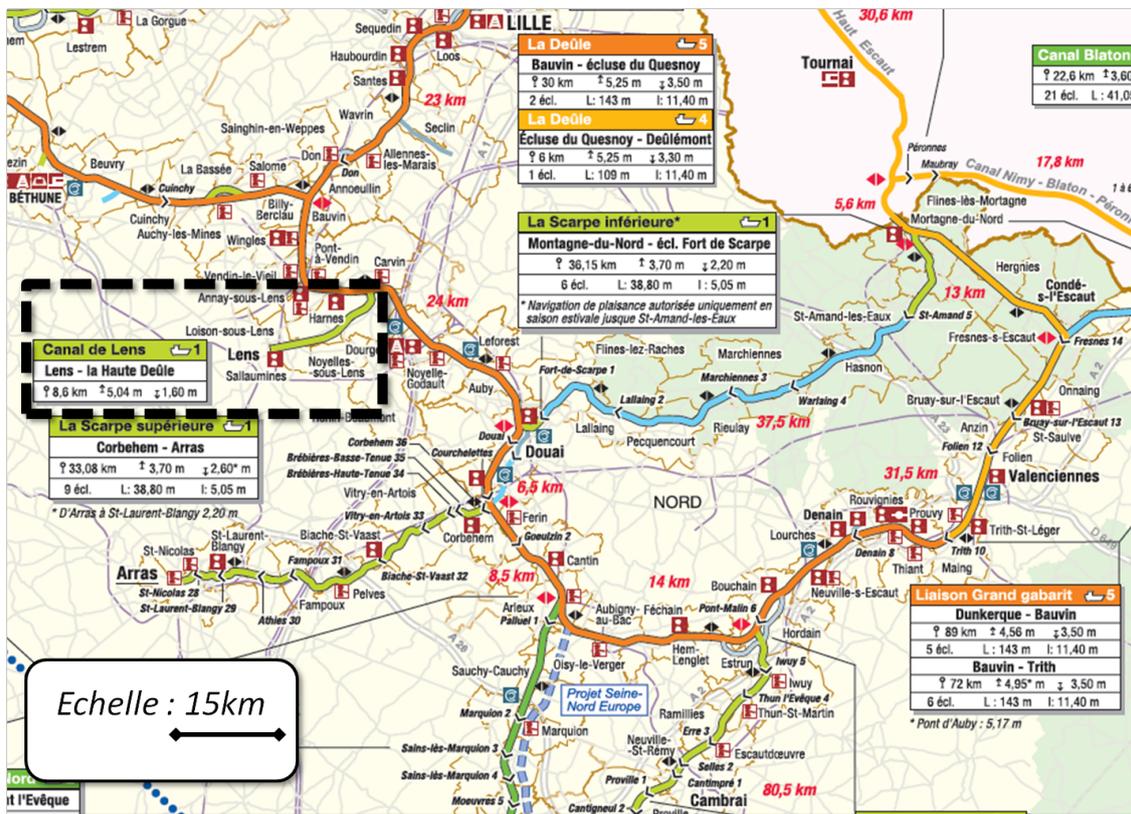
(a) Nombre de sites par tranche de contamination totale du sédiment



(b) Distribution relative des HAP (pour les sites d'une contamination totale supérieure à $20\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; échelle logarithmique)

FIGURE 2.2.2: Contamination dans le lit sédimentaire des canaux de la subdivision de Douai.

Etablis à partir de données mises à disposition par VNF.



Basse Seine ← 5		Voie d'eau concernée		Gabarit CEMT		
Conflians-Ste-Honorine - Charenton		Limites géographiques				
¶ 65 km	± 6 m	± 3,50 m	Distance (en km)	Hauteur libre (en m.)	Mouillage (en m.)	
2 écl. L : 120 m l : 15,50 m		Nombre d'écluses Long. max. des bateaux (en m.)		Larg. max. des bateaux (en m.)		
Gabarits et dimensions des bateaux						
Gabarit (CEMT)	Longueur (en m.)	Largeur (en m.)	Enfoncement (en m.)	Tirant d'air (en m.)	Tonnage (en t.)	Symbolisation voie d'eau carte
0*	—	—	—	—	—	VNF Non VNF
1	38,50	5,05	1,8 - 2,2	4	250 - 400	
2	50 - 55	6,6	2,5	4 - 5	400 - 650	
3	67 - 80	8,2	2,5	4 - 5	650 - 1 000	
4	80 - 85	9,5	2,5 - 4,5	5,25 - 7	1 000 - 1 500	
5	95 - 185	11,4	2,5 - 4,5	5,25 - 9,1	1 500 - 3 200	
6	95 - 200	22,8 - 34,2	2,5 - 4,5	9,1	3 200 - 18 000	
7	195 - 285	34,2	2,5 - 4,5	9,1	14 500 - 27 000	

* Non accessible à la navigation de commerce

- ◀ Flandres Ecluse VNF
- ◀ Mardyk Ecluse non VNF, ou écluse maritime
- ◀ Origine de distance confluence / confluence
- 43 km Distance confluence / confluence
- ↔ Limite de pas de 10 km
- ¶ Longueur de voie d'eau
- ± Hauteur libre, mouillage
- Projet "Seine-Nord Europe"
- Voie d'eau non navigable
- Bassin de navigation Nord-Pas de Calais
- Limite Port Autonome
- LILLE Préfecture de région
- Arras Préfecture de département
- Béthune Sous-Préfecture
- Dourges Autre commune
- Frontière
- Limite de région
- Port ou quai de commerce public
- Port ou quai de commerce privé
- Accès ferroviaire
- Coils lourds
- Conteneurs
- Rampe Ro-Ro
- Ouvrage d'art singulier
- Pont classé monument historique
- Souterrain, tunnel, voûte
- Bassin de virement
- Ligne ferroviaire classique
- Ligne ferroviaire à grande vitesse
- Autoroute
- Route nationale ou départementale
- Limite de département
- Limite de commune

FIGURE 2.2.3: Localisation du canal de Lens dans le Nor-Pas-de-Calais et son voisinage hydrographique de surface.

En encadré, le canal de Lens. Crédit fond de carte : VNF

Désignation	Coordonnées	Description
CL3	Long. 50.442652 Lat. 2.910004	Étroit, rives naturelles affaissées
CL2	Long. 50.454808 Lat. 2.930600	Rives artificielles
CL1	Long. 50.463964 Lat. 2.944365	Zone d'élargissement (ancien bassin de retournement), eutrophisé en été
CL0	Long. 50.468867 Lat. 2.946804	Confluence avec la Deûle, colonne d'eau brassée
D1	Long. 50.469039 Lat. 2.945478	Sur la Deûle, 30m après la confluence avec le canal de Lens

TABLE 2.2.1: Description des points de suivi

Un cinquième point est placé sur la Deûle après sa confluence avec le canal de Lens (figure 2.2.4, table 2.2.1 et figure 2.4.3 page 80).

CL0 est placé à la confluence du canal de Lens et de la Deûle, laquelle est usitée pour du transport de fret fluvial. Ce passage à proximité des péniches conduit à un brassage de la colonne d'eau et un mélange partiel des eaux du canal de Lens et de la Deûle. Pour réduire autant que faire se peut ce mélange des eaux des deux canaux, CL0 est placé en retrait et à proximité de la rive droite (figure 2.2.4). A contrario, D1 est situé à l'extrémité de la rive gauche du canal de Lens, reflétant une colonne d'eau au mélange maximisé des eaux du canal de Lens et de la Deûle.



FIGURE 2.2.4: Agrandissement de la confluence du canal de Lens et de la Deûle.
Crédit fond de carte : Google

2.3 Développement méthodologique de préleveurs passifs

2.3.1 Introduction

2.3.1.1 Principe de fonctionnement

Le préleveur passif est un outil permettant de mesurer la concentration d'une molécule d'intérêt dans un milieu sans transport actif de matière (pompage ou autre). Il peut ainsi être placé dans un environnement afin d'y réaliser une extraction de l'analyte cible de manière autonome (mais le préleveur passif est par la suite traité en laboratoire). Le préleveur passif est ici une phase solide permettant l'extraction des HAP sous forme libre dans l'eau.

Le principe de fonctionnement est régi par les équilibres de répartition. Connaissant à la fois le coefficient de partage des HAP entre le préleveur passif et l'eau, et la concentration en HAP dans le préleveur passif, alors on peut déterminer la concentration en HAP libres dans l'eau (équation 2.3.1) [Vrana 05].

$$C_{\text{Préleveur passif}} = C_{\text{Eau}} \times \frac{k_{\text{Sorption}}}{k_{\text{Désorption}}} = C_{\text{Eau}} \times K_{\text{Préleveur passif-Eau}} \quad (2.3.1)$$

- $C_{\text{Préleveur passif}}$ et C_{Eau} : Concentration du HAP respectivement dans le préleveur passif et dans l'eau,
- k_{Sorption} et $k_{\text{Désorption}}$: Constante de vitesse respectivement de sorption et désorption des HAP sur le préleveur passif,
- $K_{\text{Préleveur passif-Eau}}$: Coefficient de partage du HAP entre le préleveur passif et l'eau.

2.3.1.2 Intérêts des préleveurs passifs

Pour la mesure

Comparativement à une mesure de type extraction liquide-liquide sur un prélèvement d'eau brute², les préleveurs passifs présentent l'intérêt de quantifier uniquement les formes libres des analytes (aussi appelées formes dissoutes dans l'eau) [Gourlay 05a, Tusseau-Vuillemin 07]. On parlera par la suite de concentration en HAP libres, par opposition aux concentrations en HAP sorbés à des MES (ou à la matrice sédimentaire).

De plus, ils pré-concentrent les molécules cibles avant l'analyse et permettent donc des mesures de concentrations très faibles dans le milieu. De même, cette sorption spécifique d'une gamme de molécule constitue une pré-purification de l'échantillon. Ceci permet d'améliorer la quantification des HAP dans un milieu à forte teneur en molécules interférentes [Gourlay-Francé 08].

Pour le déploiement in situ

Les préleveurs passifs présentent nombre d'avantages dans le cadre d'un déploiement in situ. En premier lieu, ils permettent une mesure semi-intégrative du fait des temps d'équilibration avec le milieu. Ceci permet d'éviter les biais d'une mesure ponctuelle non représentative de la contamination. Mais outre cette propriété de fonctionnement, leur structure présente plusieurs avantages dans l'optique d'une déclinaison en plusieurs dispositifs in situ.

1. Ils sont d'une constitution « simple ». Ceci se traduit par :
 - a) Une certaine robustesse (pas d'engrenage et autre pièce fragile constituant des risques de dysfonctionnement),
 - b) Une modularité de la structure du dispositif (choix de la forme, adaptation au support).
2. Ils sont d'un coût modeste. Ceci permet :
 - a) Un déploiement massif (il est ainsi possible de multiplier les points et les temps de suivi sans contrainte de coûts autres que ceux relatifs à l'analyse des échantillons obtenus),
 - b) Une exposition in situ (le vandalisme des installations in situ peut se révéler problématique pour la valeur des données perdues, mais pas pour le coût matériel du dispositif perdu)³.

2. On peut retirer les HAP particuliers d'un échantillon en retirant les particules support, notamment par filtration et par centrifugation. Mais la filtration peut conduire à la sorption de HAP libres, et l'ultra-centrifugation nécessaire à l'élimination des colloïdes sur de gros volumes d'échantillon est problématique.

3. Dans le cadre des travaux présentés, plus de vingt dispositifs in situ ont été vandalisés. Compte tenu de leur valeur matérielle (de l'ordre de 10€ l'unité), le coût financier de ces dégradations est négligeable.

3. Ils sont autonomes. Ceci permet de supprimer toute contrainte de renouvellement des consommables (batteries, flacons, solvants ou autres).
4. Ils sont sans danger pour l'environnement. L'innocuité des dispositifs non dopés permet de les déployer sans risque pour l'environnement, ni contrainte administrative particulière.

2.3.1.3 Contraintes des préleveurs passifs

Du fait de leur spécificité de fonctionnement, l'utilisation de préleveurs passifs présente cependant certaines conditions auxquelles il est nécessaire de satisfaire. On citera notamment :

- la nécessité d'une bonne adéquation entre le matériau et l'analyte cible,
- la nécessité pour le préleveur passif d'avoir un temps d'équilibration suffisant avec le milieu⁴,
- l'influence complexe de paramètres tel que le coefficient de transfert de masse⁵,
- la nécessité de calibrer en laboratoire le préleveur passif.

2.3.1.4 Choix d'un matériau

Le matériau choisi pour constituer le sorbant des préleveurs passif est le polyoxyméthylène (ou poly-acétal, $(-\text{CH}_2\text{O}-)_n$, POMc selon la nomenclature ISO). Ce copolymère a été choisi du fait de :

- sa faible rugosité de surface (accroche limitée de biofilm et du matériel sédimentaire) [Jonker 01],
- sa résistance mécanique (déclinable en divers modules et résistant aux contraintes de mise en place),
- sa résistance chimique (bonne résistance dans le temps et aux solvant de pré-nettoyage),
- son coût (permettant une utilisation massive).

Le POM est un matériau rigide, blanc à transparent en l'absence de coloration. Il peut être trouvé sous diverses formes (billes, cylindre, feuille), tailles et épaisseurs auprès de divers fournisseurs. Il est utilisé dans l'industrie pour la confection de pièces devant faire face à des contraintes mécaniques, thermiques ou chimiques. Dans le cadre de cette étude, ce sont des feuilles de 0,5mm d'épaisseur qui sont employées (MaTechPlast ; Anger, France).

4. Les composés de référence et de performance (PRC) permettent partiellement d'éviter cette contrainte. Brièvement, les PRC sont des molécules proches des molécules d'intérêt (fréquemment une forme comportant un isotope remarquable), dont on permet la sorption sur le préleveur passif avant son déploiement in situ. La diminution de la concentration du PRC dans l'échantillon après exposition in situ permet de déterminer les échanges de molécules d'intérêt entre le préleveur passif et son environnement. On peut donc en déduire la distance à l'équilibre, et donc le coefficient de correction à ajouter au coefficient de partage des HAP entre le préleveur passif et l'eau.

5. Là encore l'utilisation de PRC peut constituer un perfectionnement appréciable

Paramètre	Valeur A et B
Masse POM extraite	1g ou 4g
Solvant d'extraction	DCM ou Hexane
« Quartage » de la plaque	Oui ou Non
Volume solvant d'extraction	40mL ou 120mL
Méthode d'extraction	Agitation en jarre ou ASE
Durée d'extraction	96h ou 120h
Nombre d'extraction	1 ou 2

TABLE 2.3.1: Jeu de valeurs ayant fait l'objet de combinaisons afin d'optimiser l'extraction des HAP sorbés par le POM.

ASE : Accelerated Solvent Extraction.

2.3.2 Extraction des HAP du POM

L'extraction des HAP sorbés par le POM après exposition in situ a fait l'objet d'un développement méthodologique. Pour ce faire, sept paramètres ont été retenus et leur articulation a été optimisée de manière à maximiser le taux d'extraction de chaque HAP et sa reproductibilité (confère table 2.3.1).

A l'issue de ces expérimentations, la méthode d'extraction retenue est alors :

- 4g de POM pour les préleveurs déployés dans la colonne d'eau, 1g pour ceux déployés dans la colonne sédimentaire,
- l'utilisation du dichlorométhane (DCM) comme solvant,
- le découpage en copeaux de la plaque de POM à analyser, puis leur partage en répliqués,
- l'utilisation de 40mL de solvant,
- l'agitation en jarre comme méthode d'extraction,
- une durée d'agitation de 96 heures,
- une seule extraction par échantillon (la concentration en HAP dans une seconde extraction de POM se révélant sous le seuil de détection ou de quantification).

Après extraction, le POM est écarté et le DCM purifié puis analysé (cf. section 2.5.2 page 84).

2.3.3 Calibration

Pour chaque HAP, le coefficient de partage est le rapport de la concentration dans le POM sur la concentration dans l'eau. Dans le cadre de l'utilisation de préleveurs passifs sans composés de référence et de performance (PRC), il est nécessaire de déterminer ce coefficient à l'équilibre et le temps nécessaire pour l'atteindre. Cet état d'équilibre se traduit par une invariance du coefficient de partage dans le temps.

2.3.3.1 Protocole

Avant d'être utilisées, les plaques de POM sont nettoyées. Pour ce faire, elles sont placées 30min dans un bain de DCM agité par un barreau magnétique. Après un séchage sous hotte aspirante, elles sont placées entre 8h et 14h dans une étuve ventilée à 35°C.

Dans une fiole jaugée de 2L, 200mg de NaN_3 et 150 μL d'une solution mère isocratique de HAP à 10mg.L⁻¹ (dans de l'acétonitrile) sont dilués dans 2L d'eau pure (eau milliQ) afin d'obtenir une concentration de 0,75 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour tout HAP. Cette opération est répétée jusqu'à obtenir 6L de solution. Cette solution est alors répartie dans six flacons.

Dans trois de ces flacons sont disposés 0,15g de POM et 0,5L de la solution, soit un rapport de 0,3g de POM par litre de solution. Ces flacons sont placés en agitation durant 45j. Afin de bénéficier d'un plus grand volume d'eau et donc permettre une meilleure quantification des HAP par extraction liquide-liquide, trois autres flacons sont constitués de 0,3g de POM et 1L de la solution (on conserve donc un rapport de 0,3g de POM par litre de solution). Ces flacons sont placés en agitation durant 123j. Toutes les mesures sont réalisées en triplicas, à 20°C dans des bouteilles de verre ambré aux bouchons en téflon. Durant l'équilibration, les flacons sont couchés sur un agitateur de type « ping-pong » à 100rpm. Après agitation, les concentrations en HAP dans l'eau du flacon et dans le POM sont quantifiés (cf. section 2.5.2 page 84) :

- l'eau du flacon par extraction liquide-liquide par cyclohexane,
- le morceau de POM par extraction par dichlorométhane après avoir été essuyé à l'aide de papier essui-tout.

2.3.3.2 Coefficients de partage

Les coefficients de partage déterminés sont présentés en table 2.3.2.

Comparaison avec la littérature

Ces $K_{POM-Eau}$ sont cohérents avec ceux présentés dans la littérature (figure 2.3.1). Cette concordance des $K_{POM-Eau}$ mesurés dans diverses études montre la robustesse du coefficient de partage pour le POM, puisque des valeurs analogues sont obtenues pour des conditions de concentration, d'agitation, de température et enfin des durées d'équilibration différentes.

Validité en conditions naturelles

Cette constance des $K_{POM-Eau}$ dans des conditions variables est d'un intérêt particulier car les conditions régnant in situ sont distinctes de celles durant la calibration du POM. Il est alors nécessaire que les $K_{POM-Eau}$ déterminés restent valides. Cette condition est satisfaite puisque les $K_{POM-Eau}$ montrent une constance sur une large plage de concentration [Jonker 01, Cornelissen 08a, Hong 08]. A titre d'exemple, la figure 2.3.1 compare pour dix HAP les $K_{POM-Eau}$ à une concentration de 0,75 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (notre étude) et à 667 $\mu\text{g.L}^{-1}$

HAP	Log K _{ow}	Valeurs ex- périmentales log K _{POM-Eau}		Valeurs issues de la bibliographie log K _{POM-Eau}		
	[Mackay 92]	45j/123j (%)	123j	[Jonker 01](28j)	[Cornelissen 08a](119j)	[Hong 08](40j)
Naphtalène	3,40	nd	2,65	nd	2,60	2,06
Acénaphène	3,98	nd	2,59	nd	nd	2,43
Acénaphthylène	4,07	nd	2,55	nd	nd	nd
Fluorène	4,18	87%	2,85	nd	2,94	2,88
Anthracène	4,45	100%	3,42	3,47	3,42	3,45
Phénanthrène	4,45	100%	3,22	3,29	3,21	3,22
Pyrène	4,88	90%	3,72	3,76	3,67	3,74
Fluoranthène	4,90	92%	3,68	3,73	3,67	3,73
Chrysène	5,16	93%	4,52	4,51	4,27	4,32
Benzo(a)anthracène	5,61	93%	4,53	4,51	4,33	4,36
Benzo(b)fluoranthène	6,04	94%	4,90	4,88	4,53	4,75
Benzo(a)pyrène	6,06	96%	5,08	4,99	4,42	4,72
Benzo(k)fluoranthène	6,06	92%	5,03	4,94	4,50	4,63
Benzo(g,h,i)pérylène	6,50	78%	5,16	4,90	4,70	nd
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène	6,58	92%	5,15	nd	4,70	nd
Dibenz(a,h)anthracène	6,84	72%	5,25	nd	nd	nd

TABLE 2.3.2: Coefficient de partage POM-eau des HAP en fonction, valeurs mesurées et valeurs issues de la littérature.

Le $K_{\text{POM-Eau}}$ (en $L_{\text{Eau}}.kg_{\text{POM}}^{-1}$) est ici exprimé par son logarithme décimal; nd : donnée non disponible; épaisseur de POM comprise entre 0,5mm et 0,6mm.

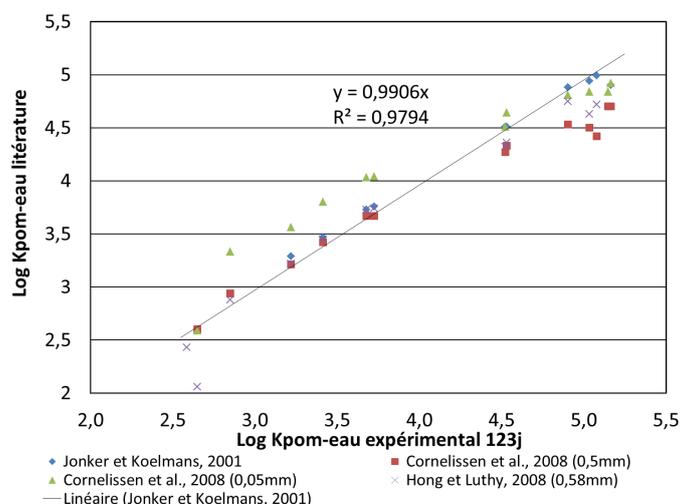


FIGURE 2.3.1: Comparaison des coefficients de partage POM-eau expérimentaux et de la littérature.

Les $K_{POM-Eau}$ mesurées sont proche des valeurs de la littérature (couvrant pourtant une large gamme de concentration et des temps de mesures à l'équilibre différents).

[Jonker 01]. Il apparaît que ces deux séries sont liées par une droite de pente 0,9906 (et de R^2 de 0,9794). Ainsi, la constance des $K_{POM-Eau}$ est assurée sur une large plage de concentration, couvrant toute la gamme des concentrations effectivement rencontrées in situ. Concernant l'effet de la température sur les $K_{POM-Eau}$, [Cornelissen 08a] montre que l'impact du passage de 20°C à 8°C est négligeable. Ainsi les $K_{POM-Eau}$ déterminés en laboratoire sont considérés comme valides pour les préleveurs passifs déployés in situ.

2.3.3.3 Cinétiques d'équilibration

Comparaison avec la littérature

Après 45j d'équilibration, les $K_{POM-Eau}$ mesurés présentent un écart d'environ 10% avec ceux mesurés à 123j, sauf pour le fluorène, le benzo(g,h,i)pérylène et le dibenz(a,h)anthracène. Ceci indique que l'équilibre du POM avec l'eau du flacon est proche de l'équilibre dès 45j. Bien que ceci constitue une différence avec la littérature qui présente le plus fréquemment un équilibre atteint en moins de trente jours dans ce type d'expérimentation [Jonker 01, Cornelissen 08a, Hong 08, Hawthorne 11], cette observation est cohérente avec les résultats de [Cornelissen 08a], qui fait une observation similaire pour une calibration ayant été poursuivie durant 119j. Deux propositions peuvent être faites pour expliquer cette divergence avec la majorité des données de la littérature.

Premièrement, la vitesse d'équilibration est augmentée par un plus grand rapport des quantités de POM et d'eau (du fait d'une plus grande surface d'échange) [Jonker 01] ou

par une concentration initiale en HAP plus élevée. Or dans le cadre de notre étude, le rapport est de 0,3g de POM par litre d'eau et la concentration de $0,75\mu\text{g.L}^{-1}$. Ces valeurs sont sensiblement plus faibles que celles communément rapportées dans la littérature. A titre d'exemple, 0,1g à 0,5g de POM par litre d'eau pour [Cornelissen 08a], une concentration en HAP comprise entre $83\mu\text{g.L}^{-1}$ et $667\mu\text{g.L}^{-1}$ pour [Jonker 01]. Ceci correspond donc à des conditions défavorables à l'établissement d'un équilibre « rapide » et pourtant, celui-ci est sensiblement approché dès 45j.

Deuxièmement, une majorité d'études ont une durée d'équilibration maximale de l'ordre de 45j. Or la cinétique d'équilibration est de forme logarithmique. Ainsi les concentrations peuvent donner à voir l'atteinte d'un plateau, faute d'observations sur de plus longues périodes, alors que l'équilibre n'est pas strictement atteint à 45j. L'observation sur des temps supérieurs à cent jours, comme c'est ici le cas, permet de se rapprocher plus encore de l'équilibre stricte.

Ainsi il apparaît que les conditions de détermination du coefficient de partage peuvent impacter la rapidité avec laquelle l'état d'équilibre est atteint, mais peu la valeur du $K_{POM-Eau}$ à l'équilibre.

Représentative en conditions naturelles

Un second point est de déterminer si l'exposition des préleveurs passif dans des conditions naturelles permet d'atteindre l'équilibration. En effet, l'établissement d'un biofilm, l'abaissement de la température, de l'agitation et éventuellement de la concentration peuvent augmenter le temps nécessaire à cette équilibration. Dans le cadre de cette étude, le déploiement de préleveurs passifs in situ s'effectue sans utiliser de PRC. Il fut alors projeté de placer les dispositifs in situ plus de cent jours. Cependant, des contraintes relatives aux dates de curages et aux actes de vandalisme ont conduit à abaisser la durée de déploiement de certains des dispositifs (le temps d'exposition escompté de 100j étant ramené à 55j pour certains dispositifs). Cependant, s'il n'est donc pas possible de *démontrer* que l'équilibre a bien été atteint in situ, il convient de remarquer que :

1. les dispositifs placés dans des conditions de plus faible agitation du milieu comme dans la colonne sédimentaire (facteur allongeant la durée d'équilibration) sont aussi ceux qui étaient au contact des concentrations et des rapports POM/eau les plus élevés (facteur raccourcissant la durée d'équilibration),
2. l'hypothèse la plus défavorable, à savoir une absence d'un état d'équilibre au sens strict, n'invalide pas l'inter-comparaison des concentrations rapportées par des dispositifs placés simultanément dans des conditions analogues.

2.3.4 Déclinaison en structures opérationnelles

Avant d'être utilisées les plaques de POM sont nettoyées. Pour ce faire, elles sont placées 30min dans un bain de DCM agité par un barreau magnétique. Après un séchage sous hotte aspirante, elles sont placées entre 8h et 14h dans une étuve ventilée à 35°C .

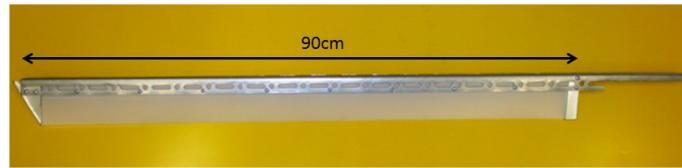


FIGURE 2.3.2: Préleveur passif de POM sur armature avant enfouissement dans la colonne sédimentaire (dispositif de type A)

2.3.4.1 Dans la colonne sédimentaire

Afin de quantifier les HAP présents sous forme libre dans l'eau interstitielle de la colonne sédimentaire, un préleveur passif est inséré in situ dans le lit sédimentaire du cours d'eau. Ce préleveur est constitué d'une armature rigide et de POM (dispositif type A, figure 2.3.2). Il est inséré verticalement dans le sédiment à l'aide d'une perche creuse s'emboîtant dans la partie supérieure du dispositif. Au sommet de la structure est attaché un câble conduisant à un flotteur pour la récupération ultérieure du dispositif. De par ses propriétés mécaniques (rigidité, surface lisse), le POM est un préleveur passif particulièrement adapté pour une telle utilisation. La structure a été conçue de manière à permettre un enfouissement profond sans altérer le sédiment (ne pas créer de canaux de diffusion préférentiels) et s'assurer de l'angle de pénétration du dispositif.

2.3.4.2 Dans la colonne d'eau et à l'interface

Afin de mesurer les concentrations en HAP libres dans la colonne d'eau in situ, des préleveurs passifs y sont placés. Des plaques de POM sont fixées à différentes hauteurs le long d'un filin reliant un flotteur et un lest (dispositif de type B ; figure 2.3.3). Ces hauteurs sont de 15cm, [70cm ou 90cm] et [145cm ou 175cm] au dessus de l'interface pour le canal de Lens, 15cm, [160cm à 180cm] et [340cm à 360cm] au dessus de l'interface pour la Deûle. Pour les deux cours d'eau, ces hauteurs correspondent à environ un tiers et deux tiers de la hauteur d'eau.

Afin de mesurer les concentrations à l'interface eau-sédiment, deux types de structures sont employées. Pour la mesure initiale en CL0 et CL1 (avant curage), sont employées des dispositifs de type A (confère ci dessus). Par la suite, la mesure des concentrations à l'interface est obtenue par des plaques de POM de 2cm de hauteur sur 30cm de long, se déposant verticalement à l'interface (dispositif de type C, figure 2.3.3). Ces plaques sont maintenues verticales et régulièrement réparties par un câble, des lests et des écarteurs. Afin de s'assurer de la dépose verticale de ces bandes, le diamètre des trous est égal au diamètre du câble. La répartition régulière est assurée par des nœuds. L'écartement des lignes est assuré par des lests au milieu et à chaque extrémité du dispositif.

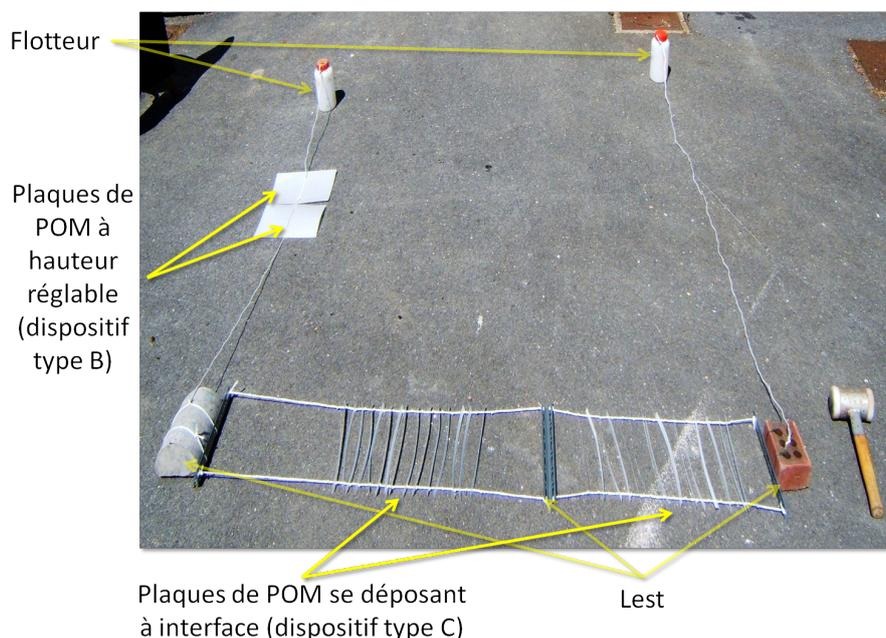


FIGURE 2.3.3: Préleveur passif de POM sur armature avant mise en place dans la colonne d'eau et à l'interface (dispositif de type B et C)

2.3.4.3 Mise en place, récupération et analyse

Après équilibrage in situ, le dispositif est ramené au laboratoire où il est désolidarisé de la structure porteuse puis nettoyé à l'aide de papier essuie tout. Dans le cas des préleveurs passifs enfouis dans la colonne sédimentaire (dispositif type A), la plaque est sous échantillonnée en bandelettes horizontales correspondant aux différentes profondeurs. La résolution maximale est de 2cm en CL0 et 0,5cm à l'interface puis 1cm en CL1. Ces fragments sont eux-mêmes subdivisés en duplicas (1g chacun). Les morceaux de POM ainsi obtenus sont placés à extraire dans 40mL de DCM pendant 96h puis analysés (figure 2.3.4).

2.4 Investigations et prélèvements in situ

2.4.1 Carottes sédimentaires

Avant le début du curage, des carottages sont effectués depuis une barque à l'aide d'un carottier à verrouillage pneumatique en CL0 et CL1. Ce dernier permet de verrouiller la tête de carottage afin de préserver l'intégrité de la carotte durant sa remontée. Les carottes sont faites dans des tubes de polyéthylène transparents. Elles mesurent environ 60cm de long pour un diamètre de 6,5cm. Après transport précautionneux, elles sont sous-échantillonnées au laboratoire. Pour ce faire, l'eau surnageante est siphonnée, puis

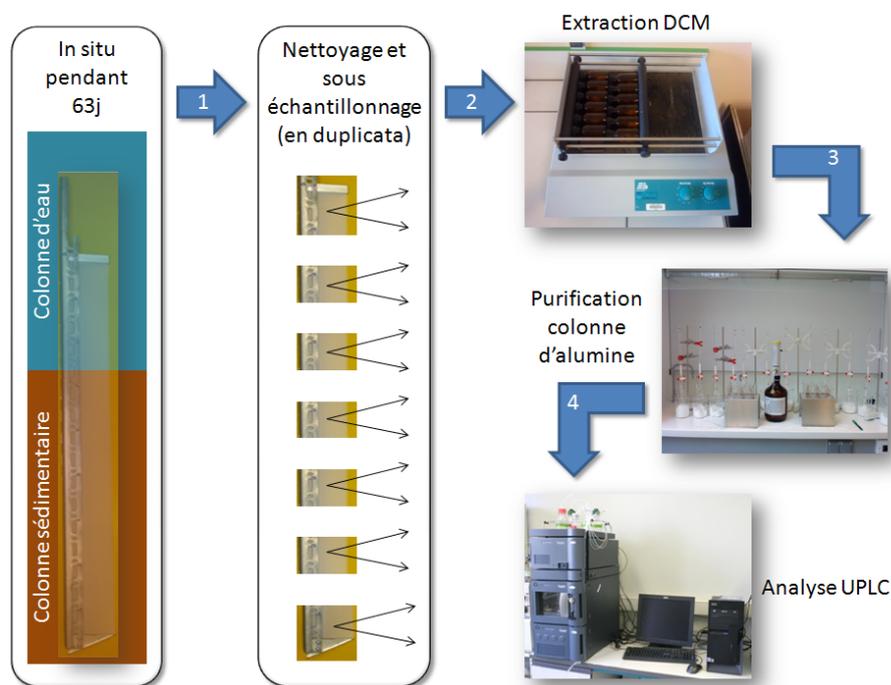


FIGURE 2.3.4: Quantification in situ des HAP libres dans l'eau interstitielle de la colonne sédimentaire par le dispositif de type A

un système de piston sous pression encastré sous la tête de carotte permet de faire remonter cette dernière en la préservant du contact avec l'air. La remontée contrôlée de la carotte hors du tube permet son découpage en tranche de 2cm de hauteur (figure 2.4.1). Dans le cas des carottes sédimentaires utilisées pour la remise en suspension en conditions contrôlées, cette opération est réalisée sous atmosphère d'azote en travaillant dans un sac à gant. Chaque tranche de 2cm de haut est placée dans un récipient en aluminium de masse connue. L'ensemble est à nouveau pesé. Les tranches hautes (proches de l'interface) ont une masse d'environ 60g, tandis que les tranches basses (proches du substratum) ont une masse d'environ 120g. Ce substratum artificiel du canal est un mélange de chaux et de matériel sédimentaire. Très fortement cohésif, de couleur grise, il apparait à une profondeur comprise entre -50cm et -60cm.

2.4.2 Déploiement des préleveurs passifs in situ

Afin de ré-ouvrir le canal à la navigation, VNF a procédé à son curage durant l'été 2010 (curage par pelleuse sur barge, de l'amont à l'aval ; figure 2.4.4). Les préleveurs passifs présentés en section 2.3.4 sont déployés en quatre points du canal de Lens et sur la Deûle (cf. section 2.2.3.2 page 64 ; figure 2.4.3 page 80). Ces déploiements ont lieu avant, pendant et après curage.

Durant une première période, les préleveurs passifs sont placés 55j in situ (63j pour



FIGURE 2.4.1: Sous échantillonnage des carottes en tranche de 2cm

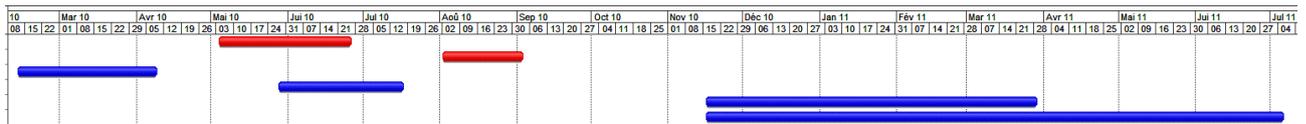


FIGURE 2.4.2: Chronogramme du curage et du déploiement in situ des préleveurs passifs.
En rouge : les deux étapes du curage. En bleu : les périodes d'équilibration in situ des préleveurs passifs.

les POM Sédiment) et retirés 25j avant le début du curage. Dans une seconde période, 24j après le début de la première étape de curage en amont de CL3, les préleveurs sont placés 49j in situ (soit 29j durant et 21j après le curage). Dans une troisième et quatrième période, 69j après la fin de la seconde étape curage, les préleveurs sont placés 132j et 231j in situ. Ce calendrier est illustré par la figure 2.4.2 et la table 2.4.1 page 81.

Suite à des actes de vandalisme et à des difficultés de coordination avec les équipes réalisant le curage du canal de Lens, seule une partie des dispositifs déployés in situ a pu être récupérée (figure 2.4.2 et table 2.4.1). Ceci entraîne des lacunes (temporelles et spatiales) dans les séries d'observations.

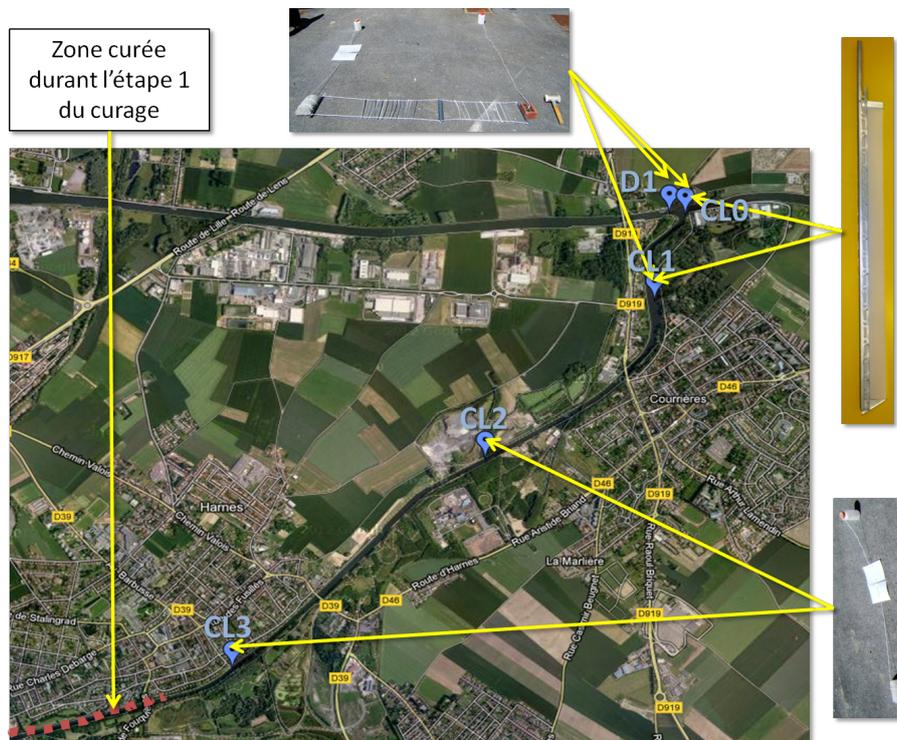


FIGURE 2.4.3: Le voisinage hydrographique de surface du canal de Lens.
Crédit fond de carte : Google



FIGURE 2.4.4: Curage du canal de Lens durant l'été deux mille dix.
Crédit : GIS3SP

Période	Dispositif et profondeur	Durée	CL3	CL2	CL1	CL0	D1
26j avant curage	B (+140cm)	55j	Oui	Oui	Oui	Oui	
	B (+75cm)		Oui	Oui	Oui	Oui	
	A (interface)	63j			Oui	Oui	
Pendant curage	B (+140cm)	49j	Oui	Oui	Oui	Oui	
	B (+75cm)		Oui	Oui	Oui	Oui	
	C (interface)				Oui	Oui	
207j après curage	B (+140cm)	132j			Oui		Oui
	B (+75cm)				Oui		Oui
	B (+15cm)				Oui		Oui
	C (interface)				Oui		Oui
306j après curage	B (+140cm)	231j			Oui		
	B (+75cm)				Oui		

TABLE 2.4.1: Récapitulatif des différents préleveurs passifs ayant pu être recouverts après déploiement in situ

2.5 Analyses en laboratoire

2.5.1 Caractérisation de la matrice sédimentaire

Une partie des carottes est utilisée pour caractériser la matrice sédimentaire (table 2.5.1), tandis qu'une autre partie est utilisée pour la remise en suspension en conditions contrôlées (cf. section 2.6 page 85).

2.5.1.1 Granulométrie

Pour chaque tranche de 2cm de carotte sédimentaire, environ 1g de sédiment sec est remis en suspension dans 3mL d'un mélange d'eau et de défloculant (métahexaphosphate de sodium) à 2%. L'ensemble est alors placé dans un bain à ultrasons pendant 3min puis introduit dans la boucle d'injection du granulomètre à diffractométrie (Coulter LS 230 Small volume module). De l'eau pure (miliQ) est ajoutée dans la boucle d'injection jusqu'à un pourcentage d'obscurité des détecteurs PIDS de 50% (valeur recommandée). Deux mesures de la distribution granulométrique sont alors réalisées par échantillon.

2.5.1.2 Teneur en eau

Pour chaque tranche de 2cm de carotte sédimentaire, la teneur en eau est mesurée par perte de masse durant séchage. On observe deux types de masse d'eau dans la matrice sédimentaire. Le premier est une eau porale, faiblement liée, s'évaporant à température

Site	Carotte sédimentaire	Type d'analyse
CL0	Carotte HAP CL0	HAP
		Datation
CL1	Carotte HAP CL1	HAP
		Datation
		COT, MOE et MOC
		Teneur en eau (porale, liée et totale)
	A0101	Teneur en eau (totale)
	A0102	Teneur en eau (totale)
		Granulométrie
	C0101	Teneur en eau (porale, liée et totale)
	C0102	Teneur en eau (totale)
	C0104	Granulométrie
		Teneur en eau (porale, liée et totale)
	C01025	Teneur en eau (totale)
	D0101	COT, CHNS
XX0102	COT	

TABLE 2.5.1: Récapitulatif des différentes carottes sédimentaires prélevées avant curage et analyses effectuées.

Toutes les analyses n'ont pu être faites sur une même carotte. Sont indiquées ici les carottes sur lesquelles portent les différentes analyses.

ambiante. Le second est une eau liée plus intimement au sédiment, ne s'évaporant pas à température ambiante.

Pour mesurer la teneur en eau porale, les tranches de 2cm de carotte de masse connue sont placées à 20°C en salle climatisée. La masse est relevée chaque semaine jusqu'à stabilisation de cette dernière. Une fois la masse stabilisée, la perte de masse rapportée à la masse de sédiment sec est la teneur en eau porale. Pour mesurer la teneur en eau liée, entre 3g (sédiment de surface) et 10g (sédiment profond) de sédiment séché à température ambiante sont placés à 105°C pendant 24h⁶. La perte de masse rapportée à la masse de sédiment sec est la teneur en eau liée. La somme de ces teneurs en eau est la teneur en eau totale.

2.5.1.3 Radio-éléments

Pour chaque tranche de 2cm de carotte sédimentaire est réalisée une datation par comptage gamma du ²¹⁰Pb en excès. Pour ce faire, entre 2g (sédiment de surface) et 10g (sédiment profond) de sédiment séché à température ambiante sont envoyés au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement à Gif-sur-Yvette. Il y est effectué un comptage gamma afin de déterminer l'abondance en ²¹⁰Pb (figure 2.6.2 page 87).

Si une corrélation apparaît entre l'abondance de cet isotope et la profondeur, il est alors possible de déduire le taux de sédimentation annuel moyen pour le site. On détermine ainsi l'âge de chaque tranche sédimentaire.

2.5.1.4 Matière organique

Carbone organique

Pour chaque tranche de 2cm de la carotte sédimentaire, la quantité de matière organique présente dans le sédiment est approchée par une mesure du Carbone Organique Total (TOC 5000A - Shimatzu). Afin de distinguer la MOE et la MOC du sédiment (cf. section 1.3.2.3 page 20), deux mesures distinctes sont réalisées selon le protocole d'oxydation thermique [Gustafsson 97]. Le principe de cette approche est de mesurer le carbone organique d'un échantillon, puis de comparer cette première mesure avec une seconde mesure après destruction de la matière organique expansée (figure 2.5.1). Pour ce faire, l'échantillon est placé à 375°C pendant 18h [Oen 06b, Cornelissen 05c] dans un four alimenté par un flux d'air de 200mL.min⁻¹. Un soin particulier est apporté à utiliser de petites masses (environ 10mg) broyées. La différence entre la mesure du carbone organique avec et sans combustion préalable correspond à la quantité de MOE.

Analyse élémentaire

D'autre part, le degré de maturation de la matière organique est évaluée par une analyse des teneurs en carbone, hydrogène, azote, oxygène et soufre. On en tire notam-

6. Les masses se révélant stable après 24h à cette température.

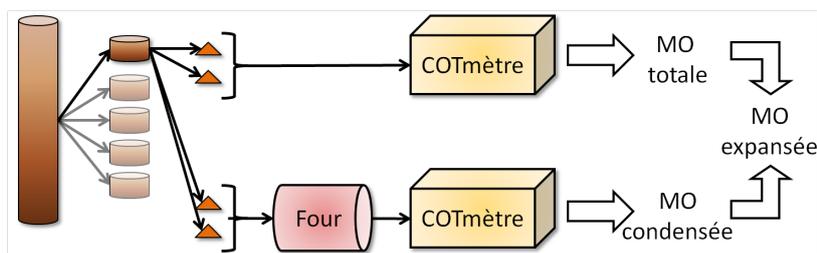


FIGURE 2.5.1: Quantification de la MOE et de la MOC par oxydation thermique et COTmètre.

Pour chaque tranche de 2cm de carotte sédimentaire, un premier sous échantillon est analysé en duplica pour son carbone organique par COTmètre, renseignant sur la matière organique totale. Un second sous échantillon est oxydé thermiquement en duplica avant son analyse par COTmètre, renseignant sur la matière organique condensée. La différence entre la matière organique totale et la matière organique condensée est la matière organique expansée.

ment le rapport $C_{\text{Organique}}/N_{\text{Total}}$, lequel est un indicateur positivement corrélé au degré de maturation de la matière organique [Deschamps 09]. Cette dernière fut réalisée par analyseur élémentaire CHONS (THERMO Flash EA 1112, sous traité au laboratoire Géosystèmes de l'université Lille 1).

2.5.2 Quantification des HAP

2.5.2.1 Extraction

Sédiment

L'extraction est faite par extraction automatique par solvant (ASE 200-Dionex) sous pression à chaud. 5g de sédiment séchés à température ambiante et broyés à 0,5mm sont mélangés à 10g de sable dans la cellule. Le solvant d'extraction est le dichlorométhane. La phase statique est de 5min, la température est de 150°C, la purge est de 60% en 60s, la pression de 2000psi. Pour chaque cellule, deux extractions successives sont effectuées.

Eau

30mL de cyclohexane sont ajoutés à l'échantillon d'eau (entre 135mL et 300mL d'eau ; préalablement centrifugée dans le cas des flacons) sont placés dans un erlenmeyer de 500 ml. L'ensemble est agité par un barreau magnétique pendant 1h puis placé à décanter dans une ampoule de 2L, l'erlenmeyer est rincé avec 10 ml de cyclohexane. Après 1h de décantation, la phase aqueuse est évacuée, tandis que la phase organique est « filtrée » sur du sulfate de sodium (environ 4g). L'ampoule à décanter est rincée avec 10 ml de cyclohexane.

POM

La plaque de POM est essuyée par papier essuie tout puis découpée en copeaux de 0,1g. 0,1g à 4g de POM sont ainsi placés avec 40mL de DMC dans un flacon de verre ambré muni d'un bouchon en téflon. S'ensuit une agitation de 100rpm pendant 96h à 20°C. Le POM est alors écarté, tandis que le DCM est filtré sur sulfate de sodium (environ 4g).

2.5.2.2 Purification puis analyse par UPLC

Préalablement à l'analyse par UPLC, les échantillons doivent être purifiés en vue d'une élimination des interférants. Pour cette purification, un premier changement de solvant est effectué vers le cyclohexane pour les extraits de sédiment et de POM (mais pas pour les extraits d'eau, déjà dans du cyclohexane). Après réduction du volume initial à 1,5mL sous flux d'azote (Turbovap - Biotage, 40°C, 1,1bar diazote), 20mL de cyclohexane sont ajoutés puis l'extrait est reconcentré jusqu'à 1,5mL. La purification est effectuée sur colonne d'alumine de 3g, éluée par 40mL de cyclohexane. En vue de l'analyse par UPLC, un second changement de solvant est effectué vers de l'acétonitrile. Après réduction du volume de cyclohexane à 1,5mL, 25mL acétonitrile sont ajoutés puis l'extrait est concentré jusqu'à 0,75mL à 1,5mL. L'extrait est filtré à 0,2µm et pesé.

La quantification des HAP est effectuée par UPLC (Waters) sur colonne ZORBAX (Eclipse PAH Agilent PAH, 1,8µm, 2,1 × 100mm). La phase mobile est un mélange acétonitrile-eau 50 :50 à 100 :0 en 9 minutes puis 100 :0 pendant 3,5 minutes. Le volume injecté est de 10 µL avec un débit de 0,4 mL/min à une température de colonne de 40°C.

2.6 Remise en suspension en conditions contrôlées

Afin d'observer l'influence de l'âge du sédiment et de l'activité micro-biologique sur la libération de HAP dans l'eau à différents temps lors d'une remobilisation sédimentaire, un corpus d'expérimentation par lot est mis en place. L'effet de l'âge du sédiment est observé à travers la comparaison du comportement de deux sédiments provenant d'un même site, mais de deux âges contrastés ; l'un récent, l'autre ancien. L'impact du passage en condition biotique est appréhendé en comparant les comportements de flacons en condition biotique aérobie et anaérobie avec des flacons en conditions abiotiques. Pour ces différentes conditions, on suit l'évolution de la concentration en HAP dans l'eau du flacon au cours du temps.

Pour chacun de ces temps d'observation, deux méthodes de quantification des HAP sont employées sur un set de triplicatas. La quantification des HAP par extraction liquide-liquide permet de mesurer la concentration des HAP à la fois sous forme libre et particulaire (désignée par la suite sous le terme de concentration globale). La quantification par préleveur passif permet, quant à elle, de mesurer exclusivement la concentration des HAP sous forme libre. Ces éléments sont résumés à travers la figure 2.6.1.

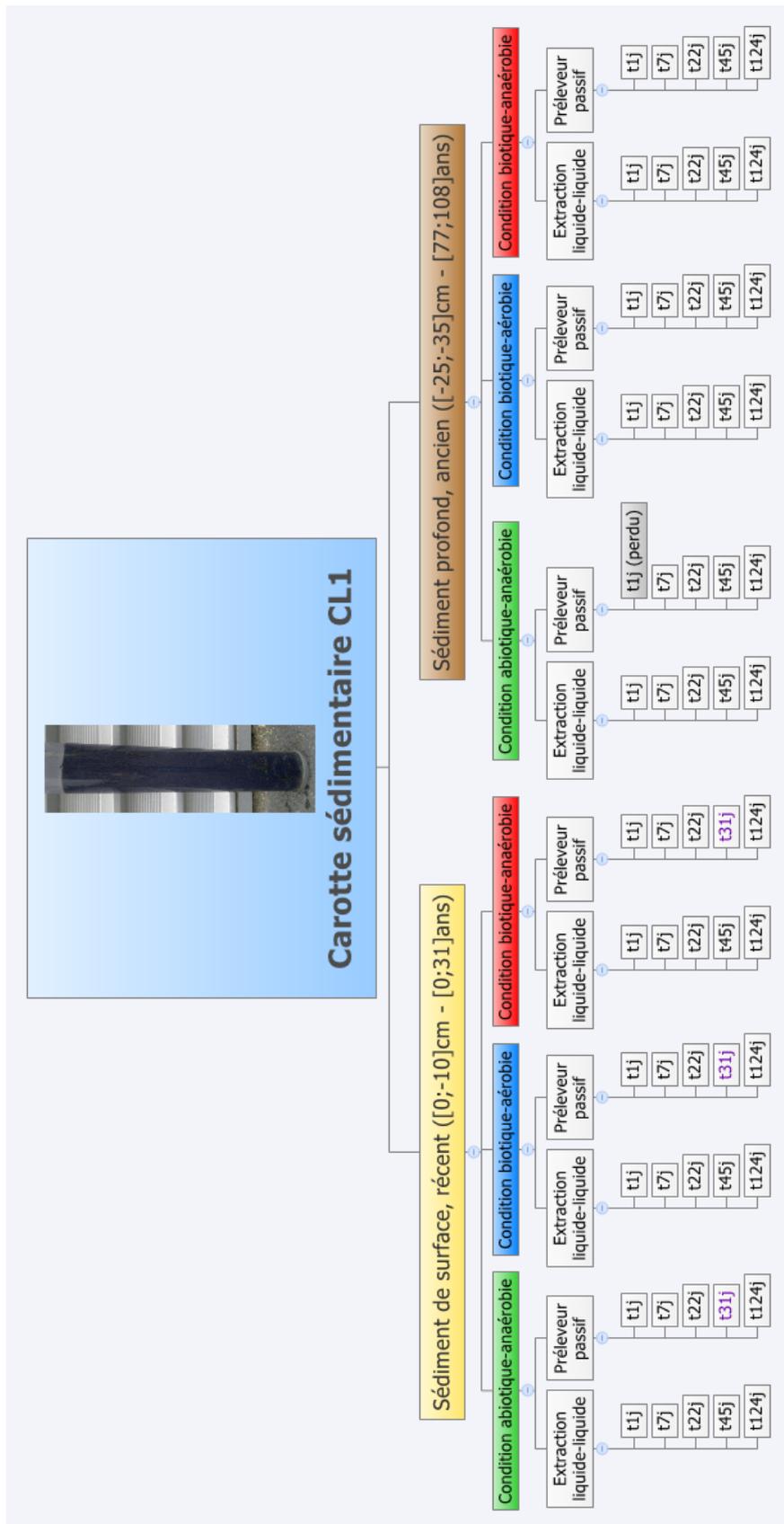


FIGURE 2.6.1: Liste arborescente des flacons constitués (en triplicatas).

En violet : les flasques du sédiment de surface quantifiées par préleveur passif ont une durée d'incubation de 31j au lieu de 45j. En fond gris : les flasques du sédiment profond en condition abiotique quantifiées par préleveur passif après 1j d'incubation sont perdues.

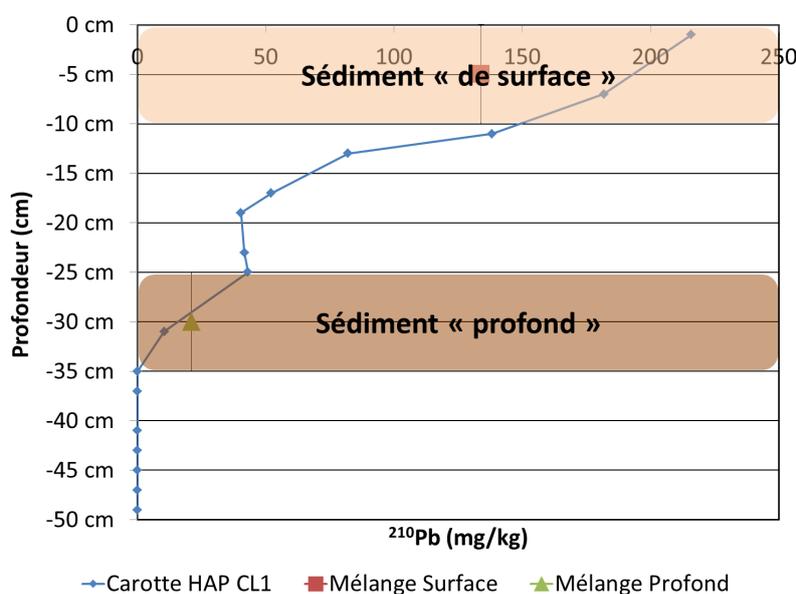


FIGURE 2.6.2: Profil ^{210}Pb en excès (Bq.kg^{-1}) dans la colonne sédimentaire en CL1 et strates sédimentaires employées pour les remises en suspension en conditions contrôlées

2.6.1 Sédiment employé

2.6.1.1 Provenance et âge du sédiment

Les deux sédiments employés pour ces expérimentations en conditions contrôlées proviennent du site CL1 (cf. section 2.2.3.2 page 64 et figure 2.4.3 page 80). En ce point, le dépôt sédimentaire répond à l'exigence de régularité à travers le temps comme l'atteste la décroissance régulière du ^{210}Pb en excès (figure 2.6.2 et table 2.6.1). Afin d'obtenir les deux masses de sédiment nécessaires à la création des flacons, plusieurs carottes sédimentaires y ont été prélevées. Pour chacune d'entre elles, deux intervalles de profondeur sont sélectionnés : entre 0cm et -10cm de profondeur pour le sédiment dit de surface, entre -25cm et -35cm pour le sédiment dit profond. A partir du profil en ^{210}Pb on déduit un âge de la matrice sédimentaire compris entre 0 et 31 ans pour le sédiment de surface et 77 et 108 pour le sédiment profond (cf. section 2.5.1.3 page 83).

Pour les différentes carottes sédimentaires, les tronçons de même profondeur sont homogénéisés dans un bac, laissés sécher à température ambiante puis broyés. Toutes ces opérations sont effectuées en condition anaérobie sous boîte à gant. Le choix de procéder au séchage du sédiment découle de deux contraintes vis-à-vis de l'inter-comparaison des flacons. Premièrement, pour faciliter l'inter-comparaison des cinétiques entre les deux sédiments, il fut privilégié une même composition initiale de la phase aqueuse pour les deux sédiments (autant en terme de propriétés physico-chimiques qu'en terme de

	Mélange sédiment	
	Surface	Profond
Profondeur (cm)	0 ; -10	-25 ; -35
^{210}Pb en excès (Bq.kg^{-1})	134	21
Année sédimentation	2010 ; 1979	1933 ; 1902
Age de la matrice (an)	0 ; 31	77 ; 108

TABLE 2.6.1: Profondeur et âge d'origine des deux mélanges de sédiment.

L'estimation de l'âge moyen des deux mélanges est déduit du taux de sédimentation moyen tirée de la décroissance exponentielle de l'abondance du ^{210}Pb .

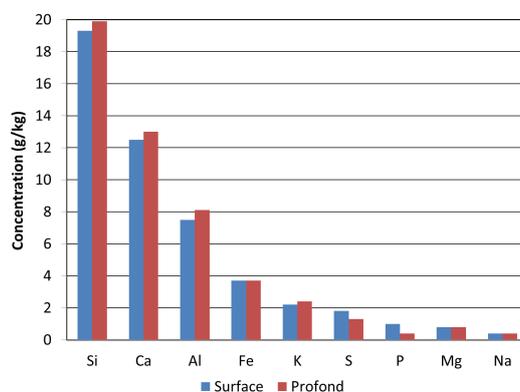


FIGURE 2.6.3: Abondance des éléments inorganiques majeurs pour les deux mélanges de sédiments

contamination en HAP). Deuxièmement, le grand nombre de flacons contraint à décaler le lancement de ces derniers dans le temps. Les variations dans le temps pour un sédiment sec étant supposées inférieures à celles obtenues pour un sédiment humide, le sédiment sec permet une meilleure inter-comparaison entre deux flacons lancés à des dates différentes.

2.6.1.2 Constituants majoritaires de la matrice sédimentaire

Matière inorganique

Les éléments majeurs ont été dosés par fluorescence X sur les deux sédiments préalablement séchés et broyés. Les deux sédiments présentent une composition en éléments inorganiques majeurs similaires (figure 2.6.3). Par diffraction des rayons X, on identifie des phases minérales similaires pour les deux mélanges de sédiment. On citera en particulier le quartz, la calcite, des argiles (dont kaolinite), dolomite, gypse et sulfure de fer.

		Surface	Profond
Avant combustion	COT	138	134
	IC	16	21
Après combustion	COT	36	50
	IC	23	27
Variation relative	COT	-74%	-63%
	IC	+45%	+28%
MOE		102	84
MOC		36	50
MOC / MOE		36%	59%

TABLE 2.6.2: Comparaison de la matière organique des mélanges de sédiment de surface et profond.

En $gC.g^{-1}$ ou %

Matière organique

Si les quantités de carbone organique total et de carbone inorganique sont comparables pour les deux sédiments (table 2.6.2), le traitement par oxydation thermique permet de faire apparaître des différences dans la composition de cette matière organique pour les deux sédiments. Le sédiment de surface contient une part plus importante de matière organique expansée que le sédiment profond (respectivement $102mgC.g^{-1}$ et $84mgC.g^{-1}$). Réciproquement, le sédiment profond présente une plus grande proportion de matière organique condensée (respectivement $36mgC.g^{-1}$ et $50mgC.g^{-1}$). Ainsi le mélange de sédiment profond présente-t-il une matière organique plus condensée que le mélange de sédiment de surface.

2.6.1.3 Contamination par les HAP

Le sédiment de surface a une somme des concentrations des seize HAP de $68mg.kg^{-1}$, tandis qu'elle est de $85mg.kg^{-1}$ pour le sédiment profond. Soit une contamination totale supérieure de 26% dans le sédiment profond (figure 2.6.4). De plus, on constate que comparativement au sédiment de surface, le sédiment profond possède une plus forte proportion de HAP légers. Ainsi le rapport des HAP légers sur lourds⁷ est de 72% pour le sédiment de surface et de 123% pour le sédiment profond.

7. Rapport légers sur lourds : somme des concentrations des HAP de 2 à 3 cycles divisée par la somme des concentrations des HAP de 5 à 6 cycles.

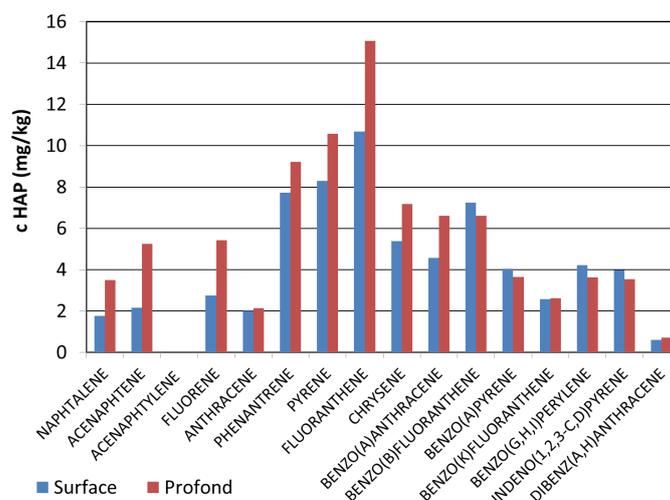


FIGURE 2.6.4: Concentration en HAP des deux mélanges de sédiment

Abréviation	Sédiment	Biotique	Oxygène
Surface - Abiotique	Surface	Non	Non
Surface - Bio. Aérobie	Surface	Oui	Oui
Surface - Bio. Anaérobie	Surface	Oui	Non
Profond - Abiotique	Profond	Non	Non
Profond - Bio. Aérobie	Profond	Oui	Oui
Profond - Bio. Anaérobie	Profond	Oui	Non

TABLE 2.6.3: Liste de croisement des modalités d'incubation des flacons

2.6.2 Conditions d'incubation

Le sédiment et l'eau (moliQ) sont mélangés dans un flacon en verre ambré de 250mL fermé par un bouchon en téflon. Le sédiment employé est alternativement celui de surface ou profond, séché et broyé en condition anaérobie. Le ratio de la masse d'eau sur la masse de sédiment sec est de 5 (les masses de sédiment employées variant de 27g à 40g). Un set de triplicats est sacrifié pour chacune des deux méthodes d'analyse.

Les flacons sont placés sur un agitateur horizontal de type « ping-pong » à 100rpm, dans une salle climatisée à 20°C.

Outre l'âge du sédiment employé, un second paramètre est la condition d'incubation des flacons. Ces conditions d'incubation sont le fruit de deux modalités : d'une part l'empoisonnement ou non du milieu, d'autre part la présence de dioxygène ou non dans le flacon durant l'incubation en condition biotique. La table 2.6.3 présente l'ensemble des modalités mises en place.

Conditions biotique ou abiotique

Le premier amendement est un empoisonnement ou non du flacon à t_0 . La neutralisation de l'activité micro-biologique est effectuée par l'ajout d'azoture de sodium jusqu'à atteindre une concentration de $0,2\text{g.L}^{-1}$ dans l'eau du flacon. Les flacons ainsi empoisonnés sont dit abiotiques (et sont systématiquement en condition anaérobie, confère ci dessous). A contrario, les flacons non empoisonnés sont dit biotiques.

Conditions aérobie ou anaérobie

Le second amendement est la présence ou non de dioxygène dans le volume libre du flacon. Les flacons dits aérobie sont créés à l'air libre, et ouverts de manière hebdomadaire (ouverture pendant 3min à l'air ambiant). Les flacons dit anaérobies sont créés sous atmosphère d'azote (en boîte à gant) et ne sont pas rouvert avant leur sacrifice pour analyse. Les flacons abiotiques sont tous anaérobies.

2.6.3 Analyse de l'eau du flacon

A l'issue de la durée d'incubation, deux sets de triplicatas sont sacrifiés pour analyse aux temps t_{1j} , t_{7j} , t_{22j} , t_{45j} ⁸ et t_{124j} .

Le pH de la solution est mesuré alors que la solution est agitée par barreau magnétique (pHmètre Consort c832X). La valeur du pH est retenue après une période de stabilité d'au moins 20s.

L'eau du flacon est alors recueillie par centrifugation (30min, 6°C , 4000rpm). D'après la loi de Stokes et pour une gamme de densité de particules comprise entre 1,3 et 1,7, les particules supérieures à $0,3\mu\text{m}$ à $0,5\mu\text{m}$ sont décantées. Les particules d'une taille inférieure sont conservées dans l'échantillon d'eau, on les désignera ici comme colloïdales [Citeau 04].

L'eau ainsi recueillie est empoisonnée à $0,2\text{mg.L}^{-1}$ d'azoture de sodium. 0,5mL de cette eau sont utilisés pour mesurer la concentration en carbone organique totale à l'aide d'un COT-mètre. Le restant est utilisé pour mesurer les concentrations en HAP dans l'eau du flacon

Deux méthodes différentes sont alors employées pour la quantification des HAP dans cette eau : l'extraction liquide-liquide d'une part, l'extraction par préleveur passif d'autre part. Chacune de ces deux méthodes est employée sur un set de triplicatas distinct, afin que la mesure par préleveur passif n'impacte pas la mesure par extraction liquide-liquide. La comparaison des concentrations obtenues par ces deux méthodes d'extraction des HAP permet d'accéder à la « spéciation » des HAP dans l'eau du flacon.

8. Pour les flacons Surface - Abiotique destinés à une extraction par préleveur passif, l'incubation à t_{45j} fut écourtée à t_{31j} .

Concentration globale

L'extraction liquide-liquide consiste à extraire les HAP de l'eau centrifugée en y ajoutant un solvant organique (cf. section 2.5.2.1 page 84). Cette méthode d'extraction permet d'atteindre à la fois les HAP libres et sorbés à des colloïdes en suspension après la centrifugation. On parlera donc par la suite de concentration globale.

Concentration libre

Comme indiqué dans la section 2.3, l'utilisation d'un préleveur passif consiste à extraire une fraction des HAP libres dans l'eau en y plaçant le préleveur passif. Dans le cadre des flacons, le POM est placé pendant 30 jours au contact de l'eau centrifugée et empoisonnée (agitation continue à 100rpm). Une fois ce délais écoulé, le POM est retiré et analysé (cf. section 2.5.2.1 page 84). Cette méthode d'extraction intègre uniquement les HAP sous forme libre dans l'eau. On parlera donc par la suite de concentration libre.

2.7 Représentation des résultats

2.7.1 Profondeur

La profondeur est mesurée en centimètre et donnée vis-à-vis de l'interface, dont la profondeur est ainsi donnée égale à zéro. Les valeurs dans la colonne d'eau sont donc positives et croissantes vers la surface. A l'inverse, les valeurs dans la colonne sédimentaire sont négatives et décroissantes vers le substratum.

2.7.2 Somme de concentration en HAP

La représentation des concentrations en HAP privilégie ici la somme des concentrations des HAP ayant des propriétés analogues, c'est-à-dire un même nombre de cycles. Ainsi on parlera de somme des concentrations des HAP de quatre cycles (S.4 cycles) pour la somme des concentrations du fluoranthène, du pyrène du benzo(a)anthracène et du chrysène.

Lorsque la concentration d'un HAP est observée au regard de son hydrophobicité, ce sont les valeurs de $\log K_{OW}$ de [Mackay 92] qui sont utilisées.

2.7.3 Calcul des incertitudes

Les points figurant sur les graphiques représentent la valeur moyenne mesurée. Les incertitudes quant à elles représentent les valeurs maximales et minimales expérimentalement mesurées. Elles ne constituent donc pas une mesure statistique tel que l'écart type de trois mesures. Dans le cas de calculs, ce sont de même les valeurs extrêmes qui

sont employées pour maximiser l'incertitude des bornes supérieures et inférieures (qui sont donc calculées de manière distincte).

Résultats par thématique

« Si tu traces une route,
attention, tu auras du mal à
revenir à l'étendue »

(Henri Michaux)

Chapitre 3

Étude in situ de la sorption des HAP dans la colonne sédimentaire

Pour la maîtrise du risque environnemental que représente un lit sédimentaire contaminé, la mesure de la concentration en HAP dans la matrice sédimentaire est insuffisante. Cette connaissance doit être complétée par celle de l'équilibre de répartition des HAP entre la phase solide et l'eau interstitielle. Cette mesure dans des conditions naturelles est essentielle pour apprécier le risque de diffusion des HAP et leur biodisponibilité [Kraaij 03, ter Laak 06, Witt 09].

Il est ici caractérisé la matrice sédimentaire et sa contamination à partir de carottes sédimentaires. Ces résultats sont mis en regard de mesures de la contamination de l'eau interstitielle obtenues à l'aide d'un préleveur passif enfoui in situ dans la colonne sédimentaire pendant 63j¹, puis recueilli et analysé avec une résolution verticale inférieure au centimètre. L'inter-comparaison de ces éléments permet de dresser une description de la fixation des HAP dans la colonne sédimentaire en conditions naturelles.

Afin d'appréhender l'impact des conditions de sédimentation sur la fixation des HAP, deux colonnes sédimentaires sont ainsi comparées. La première donne à voir des conditions de sédimentation continue, tandis que la seconde permet d'observer l'impact d'une sédimentation accidentée sur la répartition des HAP entre matrice sédimentaire et eau interstitielle.

1. Ce délai d'équilibration est ici considéré comme suffisant pour permettre de mesurer le profil de concentration en HAP libres dans l'eau interstitielle. Pour une discussion plus poussée de la cinétique d'équilibration en l'absence de PRC, cf. section 2.3.3.3 page 75.

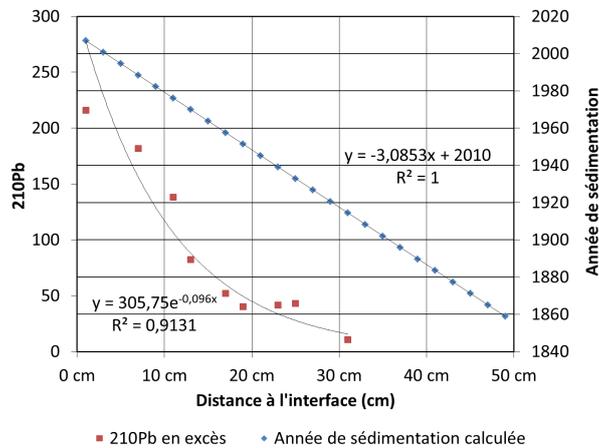


FIGURE 3.1.1: Évolution du ^{210}Pb et correspondance avec l'année de sédimentation. Mesures réalisées sur la carotte HAP CL1.

3.1 Site à sédimentation continue, CL1

3.1.1 Caractéristiques de la matrice sédimentaire

3.1.1.1 Datation

L'analyse de l'abondance du ^{210}Pb en excès met en évidence une décroissance exponentielle jusqu'à -35cm, profondeur à partir de laquelle on ne détecte plus de ^{210}Pb en excès (figure 3.1.1). Cette décroissance régulière permet d'affirmer qu'en CL1 deux conditions particulières sont réunies entre 0cm et -31cm. Premièrement, la sédimentation est régulière à travers le temps. Deuxièmement, le matériel déposé a peu ou pas été remanié. A partir de la régression exponentielle, on détermine un taux de sédimentation de 0,32cm par an. De ceci on déduit une année de sédimentation pour chaque profondeur de sédiment.

3.1.1.2 Teneur en eau

La teneur en eau présente deux aspects suivant que l'on considère l'eau porale ou l'eau liée². L'eau porale, (mesurée par séchage à température ambiante; cf. section 2.5.1.2 page 81) présente une décroissance exponentielle avec la profondeur³. La teneur en eau liée (mesurée par séchage à 105°C; cf. section 2.5.1.2 page 81) présente à contrario trois sections distinctes (figure 3.1.2). De -1cm à -25cm, la teneur en eau liée varie peu et présente une valeur moyenne de 2,0%. De -25cm à -31cm cette teneur décroît, avec une

2. La teneur en eau globale étant constituée en moyenne à 99,2% d'eau porale entre -1cm et -49cm, son profil est celui de la teneur en eau porale.

3. Régression exponentielle : $y = 5,9238e^{-0,071x}$ $R^2 = 0,9853$

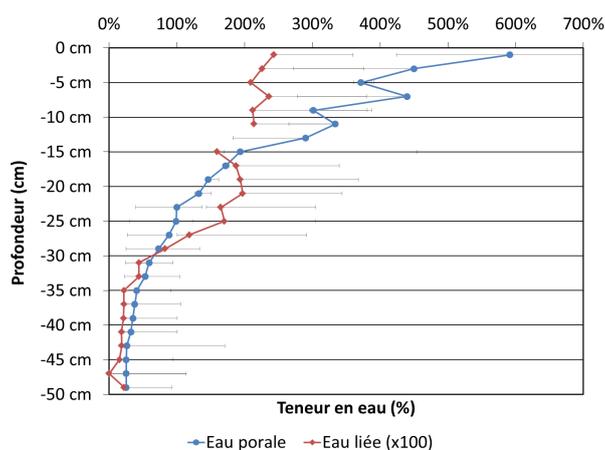


FIGURE 3.1.2: Profils des teneurs en eau porale et liée.

Mesures réalisées sur la carotte HAP CL1. Les barres d'incertitudes représentent les valeurs maximales et minimales obtenues parmi les sept carottes sédimentaires dont la teneur en eau a été mesurée.

valeur moyenne de 1%. Enfin, de -31cm à -49cm cette teneur en eau présente à nouveau des valeurs stables, avec une moyenne de 0,3%.

La décroissance régulière de la teneur en eau porale est en accord avec une sédimentation globalement continue, régulière et homogène dans ses apports, telle que présentée par le ^{210}Pb . Cette diminution de la teneur en eau traduit la diagenèse précoce se déroulant dans la colonne sédimentaire et notamment la compaction du sédiment. Mais la discontinuité de la teneur en eau liée indique un changement dans le matériel sédimentaire entre -25cm et -31cm.

3.1.1.3 Granulométrie

Pour les deux carottes sédimentaires dont la granulométrie a été dressée, la granulométrie devient plus fine avec l'augmentation de la profondeur. Cependant les deux carottes sédimentaires présentent une hétérogénéité dans la répartition granulométrique et dans la régularité du profil (figure 3.1.3).

Pour la carotte sédimentaire A0102, qui appartient à la même série de prélèvement que celle ayant permis la quantification des HAP, une discontinuité apparaît à -21cm. A cette profondeur, le diamètre moyen des particules est plus important. De plus, passé cette profondeur, la granulométrie cesse de s'affiner avec la profondeur. Ces éléments confirment un changement dans la nature du matériel sédimentaire dans la seconde moitié de la carotte.

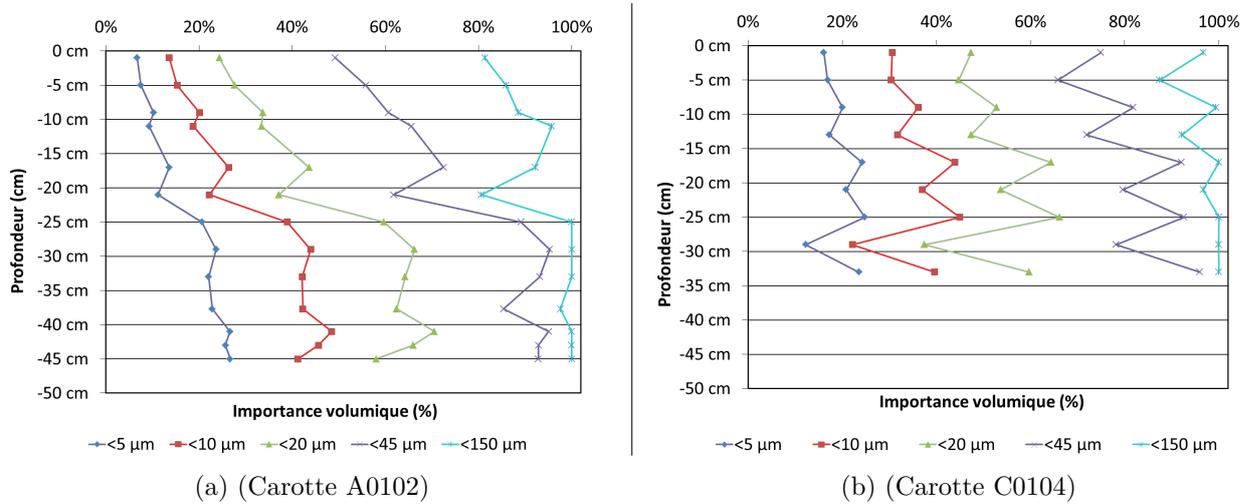


FIGURE 3.1.3: Profils granulométrique (cumulée).

Mesures réalisées par [Payen 10] sur des carottes de CL1 distinctes de celle ayant servi à déterminer la contamination en HAP. La carotte A0102 appartient cependant à la même série, contrairement à la carotte C0104 par la suite.

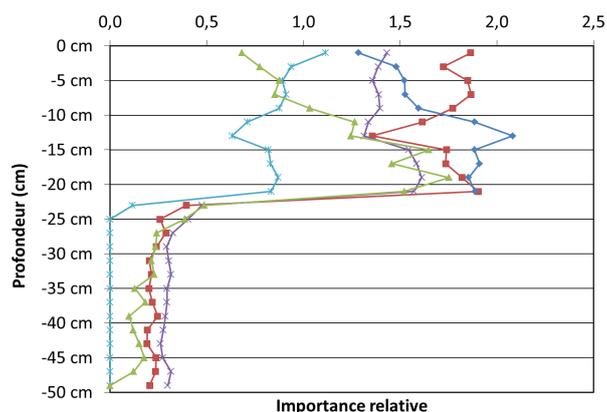
3.1.1.4 Texture apparente ⁴

L'aspect des carottes sédimentaires en CL1 est celui d'un sédiment limoneux, brun foncé, riche en matière organique, sans discontinuité patente de couleurs ou de granulométrie jusqu'au substratum. Cependant, à une profondeur comprise entre -20cm et -30cm selon les carottes, il apparaît une augmentation sensible de la cohésion et de la plasticité du sédiment.

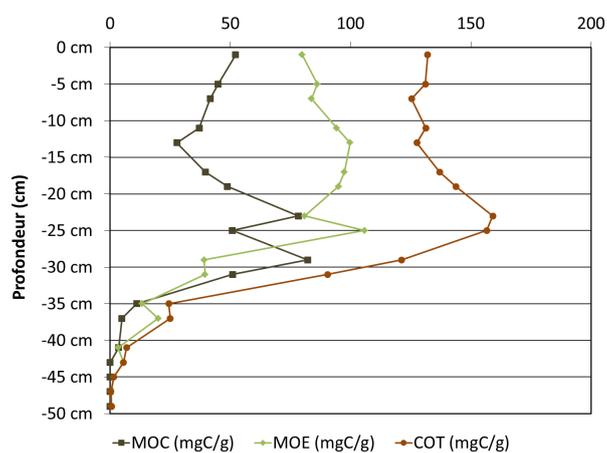
3.1.1.5 Matière organique

Pour les deux carottes sédimentaires dont la matière organique a été étudiée, il apparaît trois tronçons distincts. Le premier possède une concentration importante en matériel organique, le second est une zone de diminution de ce matériel organique, le troisième présente une faible concentration en matière organique (figure 3.1.4). Cependant, pour les deux carottes sédimentaires étudiées, les profondeurs de ces tronçons diffèrent. Dans le cas de la carotte D0101, les mesures élémentaires CHNS montrent une rupture brutale entre -21cm et -23cm. Dans le cas de la carotte ayant été utilisée pour quantifier la concentration en HAP, la mesure du COT montre une transition plus progressive entre -25cm et -35cm. On note qu'à partir de -25cm, la MOE présente une décroissance la conduisant à une concentration inférieure à la MOC. La concentration

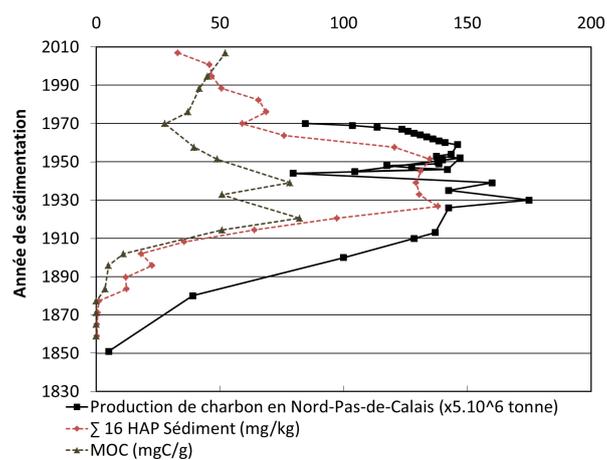
4. Ces observations étant dressées sur la base de la manipulation des carottes sédimentaires lors de leur sous-échantillonnage en tranches de 2cm.



(a) CHNS (carotte D0101)



(b) COT, MOE et MOC (carotte HAP CL1)



(c) Comparaison des profils de MOC, HAP et production de charbon

FIGURE 3.1.4: Profils de la matière organique.

maximale en MOC se situe entre -19cm et -31cm, soit entre 1915 et 1950, ce qui est cohérent avec l'historique de production et transport du charbon en Nord-Pas-de-Calais (figure 3.1.4c).

3.1.1.6 Discussion de l'homogénéité de la matrice sédimentaire aujourd'hui

Pour l'ensemble des caractéristiques étudiées et pour l'ensemble des carottes sédimentaires, on observe en première approche une continuité le long de la colonne sédimentaire. Mais une observation plus fine révèle une discontinuité, un changement dans la nature du matériel sédimentaire. Cette dernière se situe à une profondeur variable en fonction des carottes sédimentaires et des caractéristiques observées. Dans le cas de la carotte ayant été utilisée pour quantifier les HAP, cette rupture apparaît entre -25cm et -35cm, aux travers de la teneur en eau liée et de la concentration en carbone organique.

3.1.2 Concentration en HAP

3.1.2.1 Dans la matrice sédimentaire

La contamination du sédiment n'est pas uniforme le long de la colonne sédimentaire, ni en concentration, ni en importance relative⁵. Pour chacun des cinq groupes de HAP⁶, on observe une distribution des concentrations « en cloche ». La concentration maximale est atteinte entre -15cm et -30cm, soit entre les années 1964 et 1917. Tout du long du profil, les HAP de quatre cycles aromatiques dominant la contamination du sédiment (figure 3.1.5a). Ce comportement en première apparence analogue des cinq groupes masque une évolution distincte de leurs importances relatives. Ainsi le groupe des HAP de 3 cycles a une importance relative proche de 10% en surface comme en profondeur, mais présente, entre -23 et -27cm, un doublement de cette importance relative. Pour les groupes 4 cycles et 5 cycles, on observe une évolution entre la surface et la profondeur. Les HAP de 4 cycles voient leur importance relative augmenter de dix-huit points tandis que les HAP de 5 cycles voient la leur diminuer de quinze points (figure 3.1.5b). Ces variations peuvent refléter une variation des sources de HAP dans le temps, de l'action de processus tel que la biodégradation des HAP, ou des propriétés de sorption du matériel sédimentaire [Mitra 99]. Cependant, les strates les plus contaminées (-17cm à -31cm, soit) correspondent aux années 1950, où l'industrie est considérée comme ayant les plus forte émissions de polluants tel que les HAP [Leaute 08, Arp 11].

Le profil de la concentration en HAP dans la matrice sédimentaire présente des similitudes avec celui du COT (et dans une moindre mesure avec celui de la teneur en eau liée). Pour ces deux éléments, on observe une augmentation progressive de la valeur entre

5. Mesurée comme l'importance d'un HAP ou d'un groupe de HAP vis-à-vis de la somme des concentrations des seize HAP.

6. On effectue la somme des concentrations des HAP du même nombre de cycles aromatiques (cf. section 2.7.2 page 92).

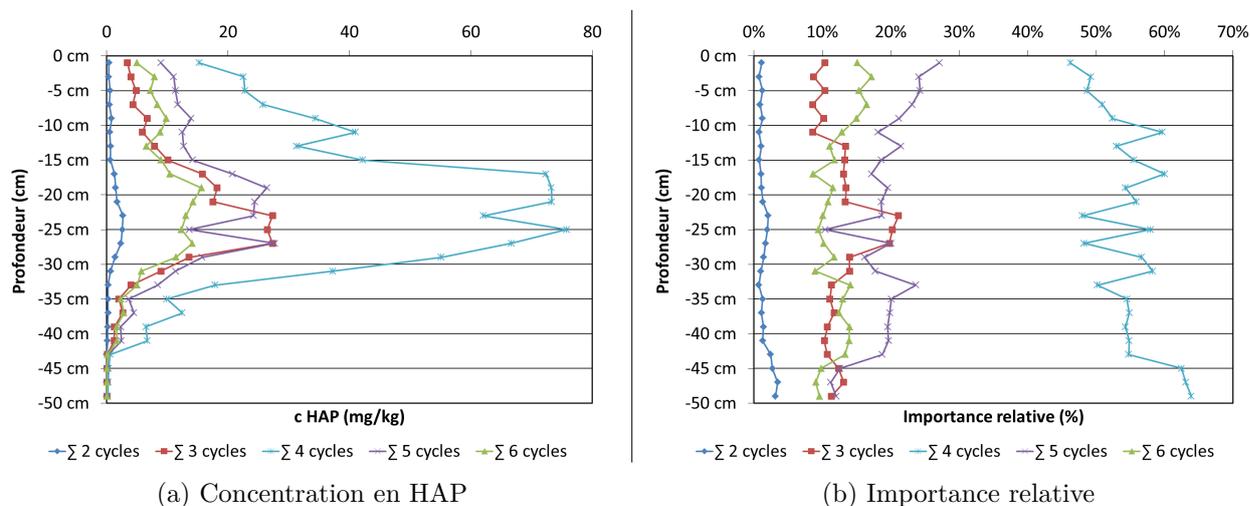


FIGURE 3.1.5: Profils de concentration et d'importance relative pour les HAP sorbés à la matrice sédimentaire.

Mesures réalisées sur la carotte HAP CL1.

0cm et environ -25cm, puis une soudaine diminution (figure 3.1.6a). La confrontation de la concentration en HAP dans la colonne sédimentaire et la matière organique (COT, MOE et MOC) montre que la contamination du sédiment croît exponentiellement avec la teneur en carbone organique (figure 3.1.6b). Ce lien, fréquemment rapporté dans la littérature, est expliqué par la capacité de la matière organique à fixer les HAP (cf. section 1.4.1.3 page 32).

Étudier de manière plus fine la relation entre concentration en HAP et matière organique, en particulier la MOC, nécessite des mesures complémentaires et l'utilisation de modèles plus sophistiqués. En effet, du fait de la sorption non linéaire de la MOC, la prise en considération de plusieurs types de matière organique conduit à aborder la relation entre concentration en MOE, MOC et HAP à travers des isothermes de sorption de Freundlich ou Langmuir [Huang 03, van Noort 03, Cornelissen 05c, Cornelissen 05a, Cornelissen 05b, Lohmann 05, Cornelissen 06, Koelmans 06, Oen 06a, Braendli 08, Endo 09, Arp 11]⁷.

3.1.2.2 Dans l'eau interstitielle

Pour l'ensemble des HAP et des profondeurs, la concentration en HAP libre dans l'eau interstitielle est inférieure à 0,3% de la solubilité⁸. Les ordres de grandeur des concentrations observées sont similaires à ceux rapportés dans la littérature pour les

7. Il est projeté d'effectuer une telle étude complémentaire dans un futur proche (cf. section 3.3 page 115).

8. Références mesurées à 20°C dans l'eau pure [Mackay 92]

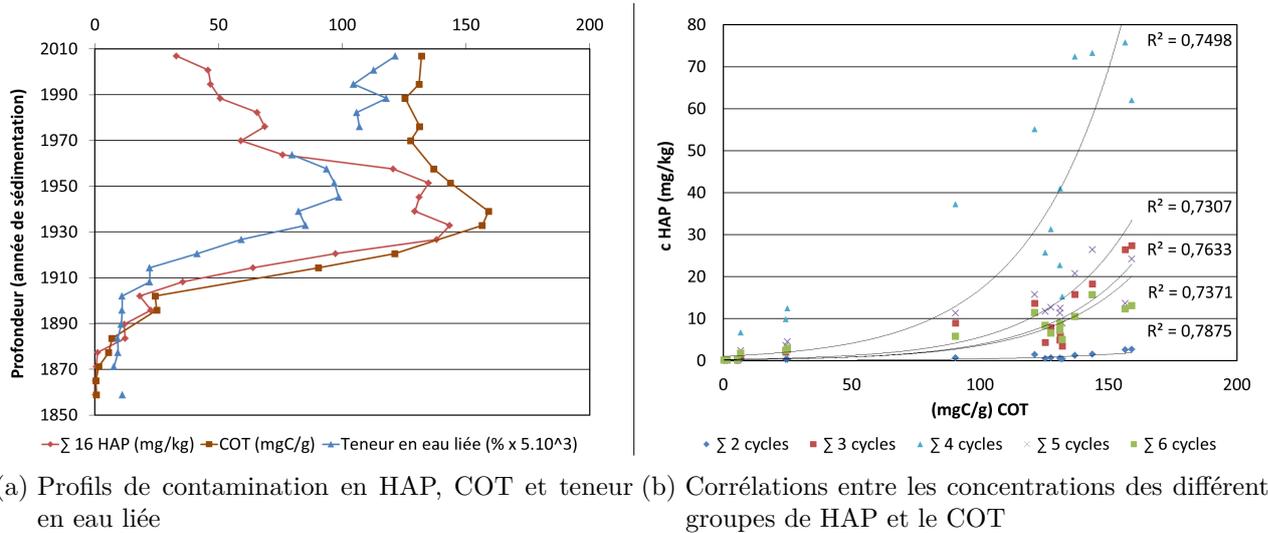


FIGURE 3.1.6: Correspondance du COT et de la concentration en HAP dans la matrice sédimentaire.

Mesures réalisées sur la carotte HAP CL1.

HAP libres [Kraaij 03, King 07, Witt 09, Yu 09].

Dans l'eau interstitielle, la contamination est dominée par les HAP de 3 cycles. Pour l'ensemble des HAP, cette contamination est croissante entre 0cm et -25cm, (jusqu'à un maxima de 107ng.L^{-1} pour le phénanthrène, 352ng.L^{-1} pour la somme des seize HAP) puis elle diminue plus rapidement entre -25cm et -29cm (figure 3.1.7a). Par la suite, le profil semble indiquer une ré-augmentation de la concentration en HAP dans l'eau interstitielle. Comparativement aux profils de concentration, ceux des importances relatives montrent des variations plus linéaires. Avec la profondeur croît l'importance des HAP de 4 cycles, au détriment des HAP de 3 cycles (figure 3.1.7b).

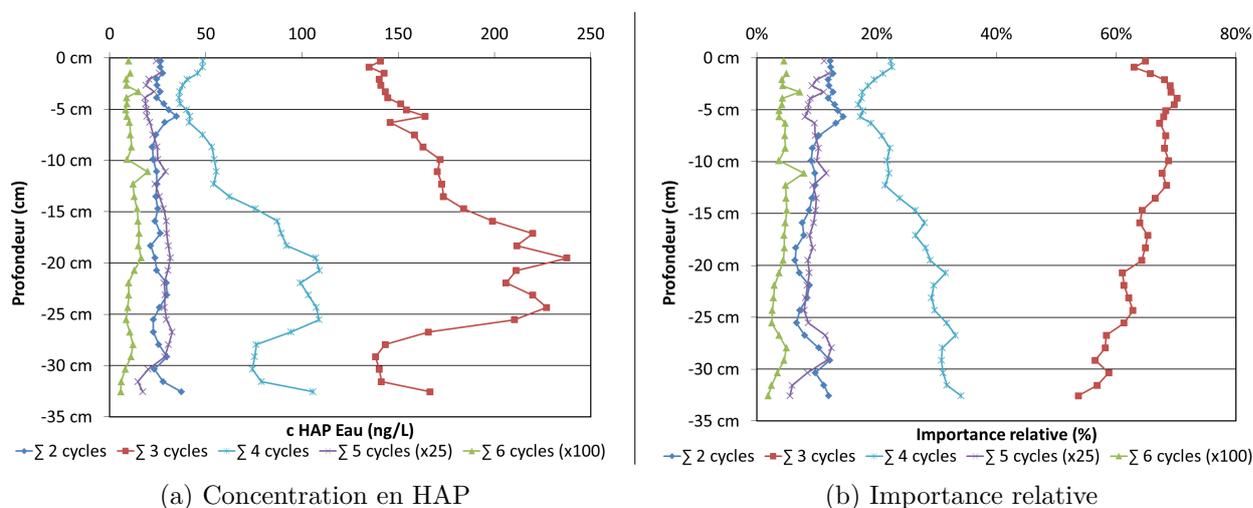


FIGURE 3.1.7: Profils de concentration et d'importance relative pour les HAP libres dans l'eau interstitielle.

Mesures réalisées par déploiement in situ d'un préleveur passif dans la colonne sédimentaire en CL1.

3.1.3 Équilibre de répartition des HAP dans la colonne sédimentaire

3.1.3.1 Concordance des profils

Lors de l'enfouissement des préleveurs passifs, un soin particulier est apporté à la verticalité et à la proximité avec les carottes sédimentaires prélevées. De manière similaire à la matrice sédimentaire, de 0cm à -29cm, l'eau interstitielle présente une concentration en HAP croissante jusqu'à un plateau entre -20cm et -25cm, puis une décroissance. Cette concordance suggère que la carotte représente de manière satisfaisante la matrice sédimentaire environnant le préleveur passif in situ (figure 3.1.8).

Cependant, la concentration en HAP dans l'eau interstitielle se démarque par une stabilisation entre -28cm et -31cm, puis une ré-augmentation. Or on constate qu'aux mêmes profondeurs, la MOC se substitue à la MOE comme principal type de matière organique, puisque toutes deux diminuent fortement. Bien que des mesures complémentaires soient nécessaires pour conforter cette hypothèse, ces résultats suggèrent que les changements de concentration dans l'eau interstitielle soient liés aux changements de matière organique dans la matrice sédimentaire.

3.1.3.2 Rapport des concentrations en HAP

Le rapport des concentrations dans l'eau et dans le sédiment constitue un indicateur de l'évolution de la répartition des HAP entre les deux phases le long de la colonne sédimentaire. La valeur de ce rapport est plus élevée pour les HAP légers, en concordance

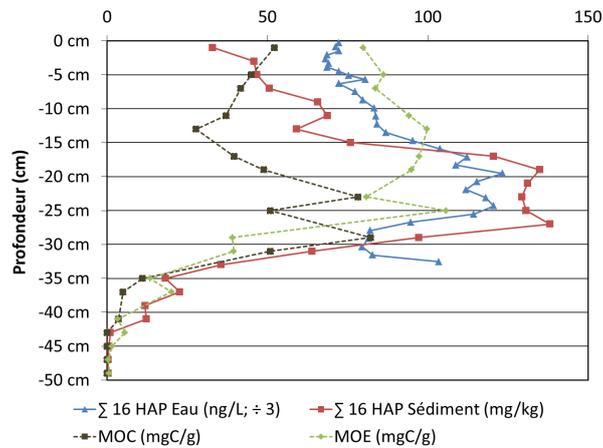


FIGURE 3.1.8: Profils des concentrations en HAP dans la matrice sédimentaire et dans l'eau interstitielle, de la MOE et de la MOC.

Mesures réalisées sur la carotte HAP CL1 d'une part et par déploiement in situ d'un préleveur passif dans la colonne sédimentaire en CL1 d'autre part.

avec leur plus faible hydrophobicité.

Pour l'ensemble des HAP, on observe que le rapport des concentrations tend à diminuer avec la profondeur jusqu'à -25cm. C'est à dire que la proportion de HAP sorbés au sédiment croît avec la profondeur (figure 3.1.9). Ainsi l'équilibre de répartition des HAP dans la colonne sédimentaire n'est pas constant, reflétant une modification des propriétés de sorption du matériel sédimentaire (figure 3.1.10a).

La confrontation de ce rapport des concentrations avec différents paramètres caractérisant le sédiment peut permettre d'identifier la propriété du sédiment qui, par sa variation le long de la colonne sédimentaire, entraîne une modification de l'équilibre de répartition des HAP. Entre -1cm et -25cm, l'évolution du rapport de partage des HAP peut être décrit en fonction de la matière organique, de l'année de sédimentation et de la teneur en eau. Pour ces trois variables, une corrélation significative semble exister pour les HAP de 2 et 3 cycles, mais pas pour les HAP plus lourds (bien qu'une tendance analogue à celle des HAP légers puisse être perçue ; figures 3.1.10).

Dans le cas de la matière organique, le COT (somme de la MOC et de la MOE) présente une meilleure corrélation avec le rapport de partage des HAP que l'observation de uniquement l'une de ces composante, la MOC ou la MOE. Cette corrélation entre le COT et le rapport de partage des HAP prend la forme d'une décroissance exponentielle du rapport des concentrations avec l'augmentation de la teneur en matière organique (3.1.10b). Ainsi l'augmentation de la matière dans la matrice sédimentaire diminue exponentiellement la fraction de HAP libérée dans l'eau interstitielle. Ceci est cohérent avec la capacité de sorption de la matière organique [Arp 11].

Dans le cas de l'année de sédimentation (figure 3.1.10c) et de la porosité (figure 3.1.10d), on observe une corrélation positive et linéaire avec le rapport des concentra-

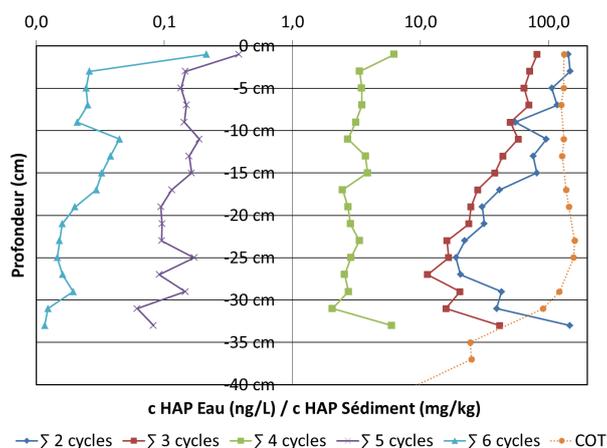
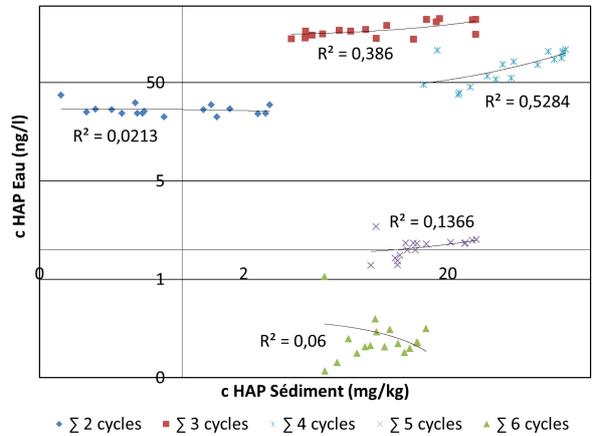


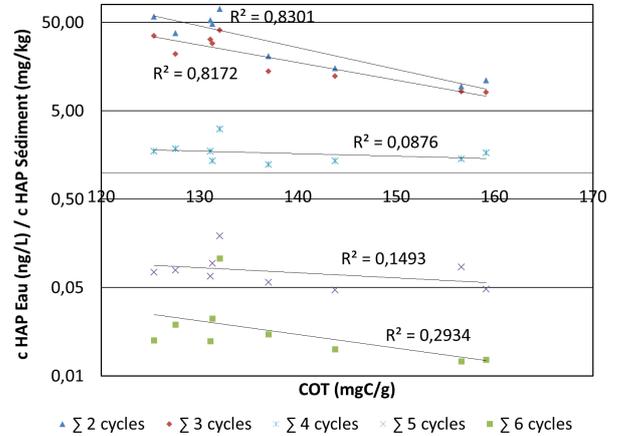
FIGURE 3.1.9: Profil du rapport des concentrations dans l'eau et dans le sédiment

tions. C'est à dire que pour le sédiment plus profond, plus âgé et ayant subi la diagenèse précoce, on observe une diminution de la fraction des HAP désorbés dans l'eau interstitielle. Cette relation est là encore absente dans le cas des HAP de 4 cycles et plus.

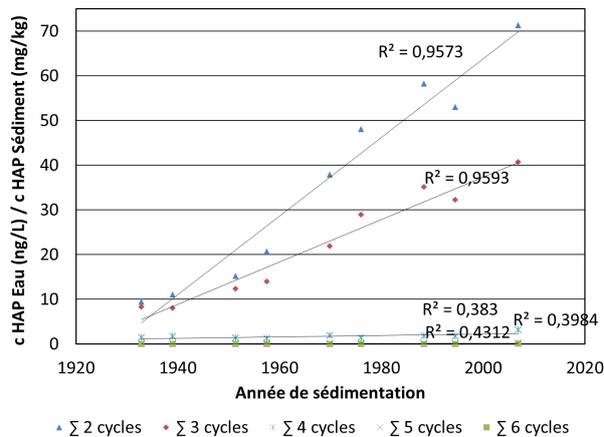
Pour les HAP légers, la corrélation exponentielle avec le COT indique son poids majoritaire dans la régulation de la sorption des HAP dans la colonne sédimentaire. La corrélation avec l'année de sédimentation et la teneur en eau suggère une augmentation de la sorption consécutive à la diagenèse précoce et au phénomène de vieillissement (cf. section 1.4.1.3 page 30). Cependant, l'évolution concomitante des trois paramètres (COT, teneur en eau et année de sédimentation) ne permettent pas d'affiner l'étude du rôle du phénomène de vieillissement.



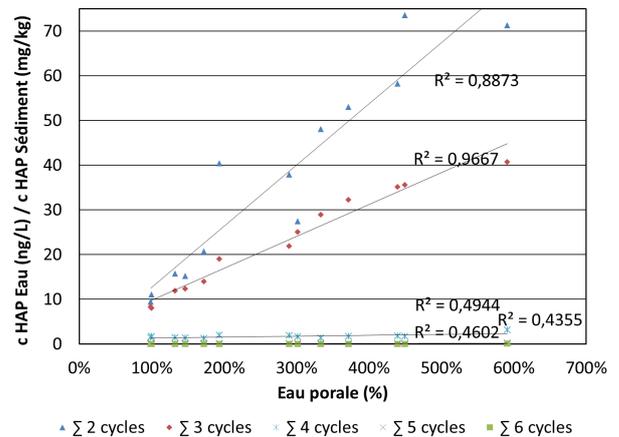
(a) Concentrations en HAP l'eau interstitielle en fonction de la concentration dans la matrice sédimentaire



(b) COT (échelle logarithmique)



(c) Année de sédimentation



(d) Teneur en eau porale

FIGURE 3.1.10: Rapport des concentrations en HAP dans l'eau interstitielle et dans la matrice sédimentaire, en fonction du COT, de l'année de sédimentation et de la teneur en eau porale.

Sur l'intervalle [-1cm; -25cm]. Mesures réalisées sur la carotte HAP CL1 d'une part et par déploiement in situ d'un préleveur passif dans la colonne sédimentaire en CL1 d'autre part.

3.2 Site à sédimentation accidentée, CL0

3.2.1 Texture apparente et potassium

En CL0 la texture des carottes sédimentaires est irrégulière, avec un sédiment comprenant à la fois du matériel limoneux et gravionnaire, dans des proportions variant avec la profondeur. Ces gravillons sont particulièrement présents à environ -16cm et -37cm. Ces observations n'ont pas pu être corroborées par une analyse granulométrique sur la carotte sédimentaire réalisée en CL0. Cependant, dans le cadre de l'analyse par spectrométrie gamma effectuée pour mesurer le ^{210}Pb en excès, il est également réalisée une quantification du ^{40}K . Cette mesure permet d'estimer l'abondance en potassium dans le sédiment. Or, comme le ^{210}Pb en excès, le potassium est moins abondant dans les phases minérales observées dans le mélange de sédiment⁹ que dans les matériaux argileux [Zebracki 08]. Cette propriété est mise à profit comme indicateur qualitatif de l'abondance du matériel fin le long de la colonne sédimentaire. Le profil ainsi obtenu est jugé en bonne correspondance avec la texture des carottes sédimentaires observées, les creux de ^{210}Pb en excès et ^{40}K indiquant des couches sédimentaire plus pauvres en argiles (figure 3.2.1)¹⁰.

De telles strates sédimentaires pauvres en matériel fin et riches en matériel gravionnaire n'apparaissent pas en CL1, pourtant en amont. Elles ne semblent donc pas due aux apports sédimentaires du canal de Lens. En l'absence de donnée chronologique, il n'est pas possible ici de proposer un évènement historique précis ayant pu conduire à leur apparition (déversement de matériaux transportés par fret, travaux de réfection des rives bétonnées, crues de la Deûle...).

Cette variabilité verticale du matériel sédimentaire est en accord avec le profil du ^{210}Pb , qui indique une sédimentation discontinue ou remaniée¹¹. Il n'est alors pas possible de déterminer un taux de sédimentation et donc une année de sédimentation. Cette observation est en accord avec l'hypothèse d'une incidence de la navigation sur la sédimentation.

3.2.2 Concentration en HAP dans la matrice sédimentaire

La contamination de la matrice sédimentaire est dominée par les HAP de 4 cycles. Globalement, les concentrations tendent à croître entre -1cm et -45cm. Cependant, elles présentent deux diminutions, à -17cm et entre -33cm et -39cm (figure 3.2.2a). A contra-

9. Quartz, calcite, dolomite, gypse et sulfure de fer (cf. section 2.6.1.2 page 88).

10. En CL1, le profil de potassium montre des variations du même ordre de grandeur. Mais compte tenu de la disponibilité de mesure quantitatives de la matière organique en CL1, le profil de potassium n'apporte d'information pertinente pour cette colonne sédimentaire.

11. Pour rappel, le site CL0 est situé à la confluence du canal de Lens avec la Deûle, canal utilisé pour le fret de marchandises (cf. figure 2.2.4 page 68). La navigation y induit une perturbation de la sédimentation.

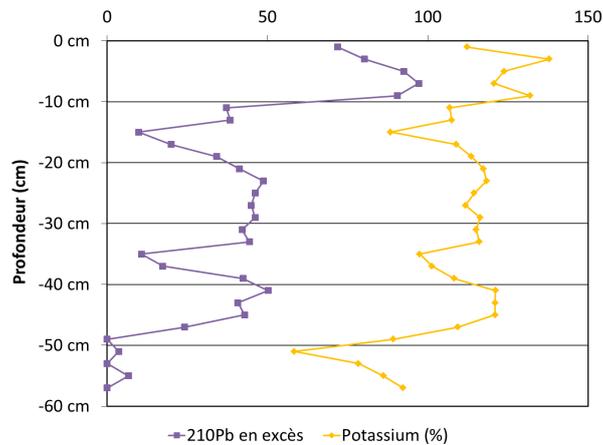


FIGURE 3.2.1: Profil du ^{210}Pb et du potassium.

Mesures réalisées sur la carotte HAP CL0. Les creux à -16cm et -37cm correspondent à des couches sédimentaires plus pauvres en argiles, où il est constaté la présence de graviers.

rio, l'importance relative des différents groupes de HAP est en première approximation conservée sur l'ensemble du profil (figure 3.2.2b). On constate que les profils de concentration montrent une certaine correspondance avec celui du profil du potassium. En effet, les profondeurs auxquelles on observe une diminution de la concentration en HAP correspondent aux profondeurs où l'on observe une diminution du potassium. Cet indicateur étant qualitatif, il n'est pas observé de corrélation entre concentration en HAP et potassium ($R^2=0,525$). Mais conjugué avec l'observation de la matrice sédimentaire, il indique les strates pauvres en matériel fin. Ces strates montrent une plus faible teneur en HAP. Il est ici supposé que ces strates présentent une plus faible capacité de sorption des HAP, du fait d'une plus faible teneur en matière organique.

3.2.3 Concentration en HAP dans l'eau interstitielle

Pour les cinq groupes de HAP, la concentration en HAP dans l'eau interstitielle montre un pic important à partir de -33cm (confère figure 3.2.3a). Bien que de moindre importance, un autre pic est entre -13cm et -18cm pour les HAP de 2 et 3 cycles. L'importance relative de chacun des cinq groupes est quant à elle irrégulière à travers la profondeur, variant entre 30% et 50% pour le groupe des HAP de 3 cycles, entre 40% et 60% pour le groupe des HAP de 4 cycles (figure 3.2.3b).

Là encore, la confrontation des profils de concentration en HAP et de potassium fait apparaître une concordance. On observe une augmentation de la concentration en HAP dans l'eau interstitielle pour les profondeurs présentant une faible abondance en potassium. Cette observation supporte l'hypothèse de strates sédimentaires plus pauvres en matériel fin mais plus riches en gravillons, matériel induisant une plus faible capacité

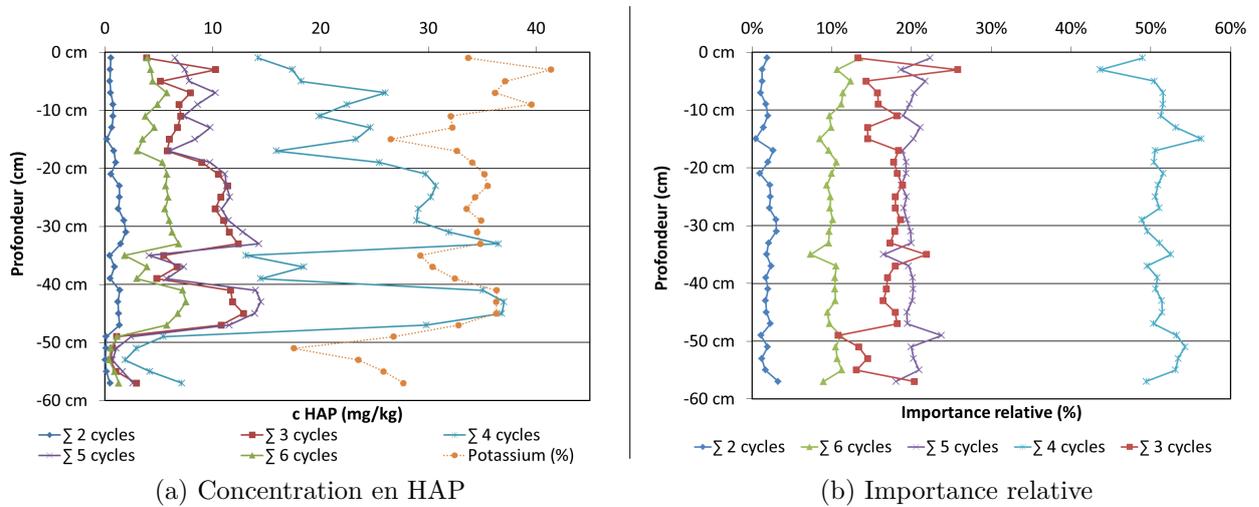


FIGURE 3.2.2: Profils de concentration et d'importance relative pour les HAP sorbés à la matrice sédimentaire.

Mesures réalisées sur la carotte HAP CL0.

de sorption des HAP [Yu 09].

3.2.4 Équilibre de répartition des HAP

Le rapport des concentrations en HAP (dans l'eau interstitielle et dans la matrice sédimentaire) diminue avec l'augmentation de la taille et donc l'hydrophobicité des HAP. Seul le rapport des concentrations pour le naphtalène (HAP de 2 cycles) présente une tendance jugée significative, diminuant avec la profondeur sur l'intervalle 0cm -31cm.

Par ailleurs, les rapports des concentrations des cinq groupes présentent deux pics, à environ -16cm et entre -37cm et -43cm (figure 3.2.4a). Pour chacun des groupes, le rapport des concentrations montre ainsi une correspondance avec le profil de potassium (figure 3.2.4b). Ces strates plus pauvres en matériel fin sont ainsi des strates où l'équilibre de répartition des HAP est décalé vers une plus faible sorption des HAP par la matrice sédimentaire.

De telles strates pourraient alors permettre une diffusion des HAP dans la colonne sédimentaire [Mitra 99, White 05, Go 11]. A ce titre, il apparaît une variation progressive de la concentration dans l'eau interstitielle entre -26cm et -33cm, contrairement à la concentration en HAP dans la matrice sédimentaire (figure 3.2.5). Cette variation progressive (augmentation de 165ng.L^{-1} en 7cm, soit $23\text{ng.L}^{-1}/\text{cm}$ pour les HAP de 4 cycles) plaide en faveur d'une diffusion des HAP. Cependant, il n'est en l'état pas possible d'exclure la possibilité d'un biais induit par le préleveur passif. Soit par la création d'une macroporosité lors de l'enfouissement conduisant à une diffusion renforcée, soit pas une diffusion des HAP au sein du POM lui-même [Ahn 05a].

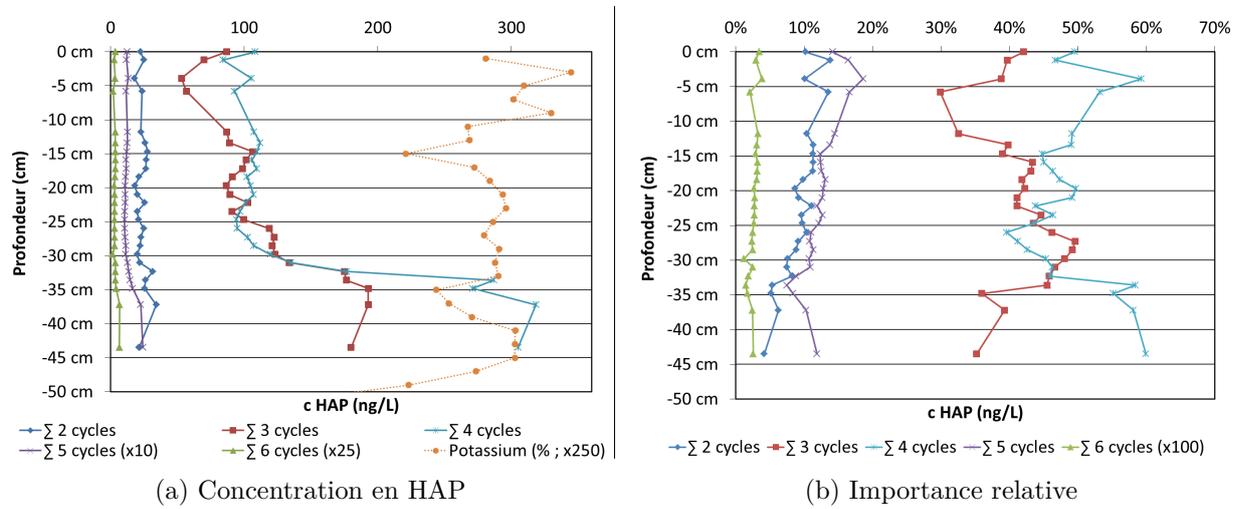


FIGURE 3.2.3: Profils de concentration et d'importance relative pour les HAP libres dans l'eau interstitielle.

Mesures réalisées par déploiement in situ d'un préleveur passif dans la colonne sédimentaire en CL0.

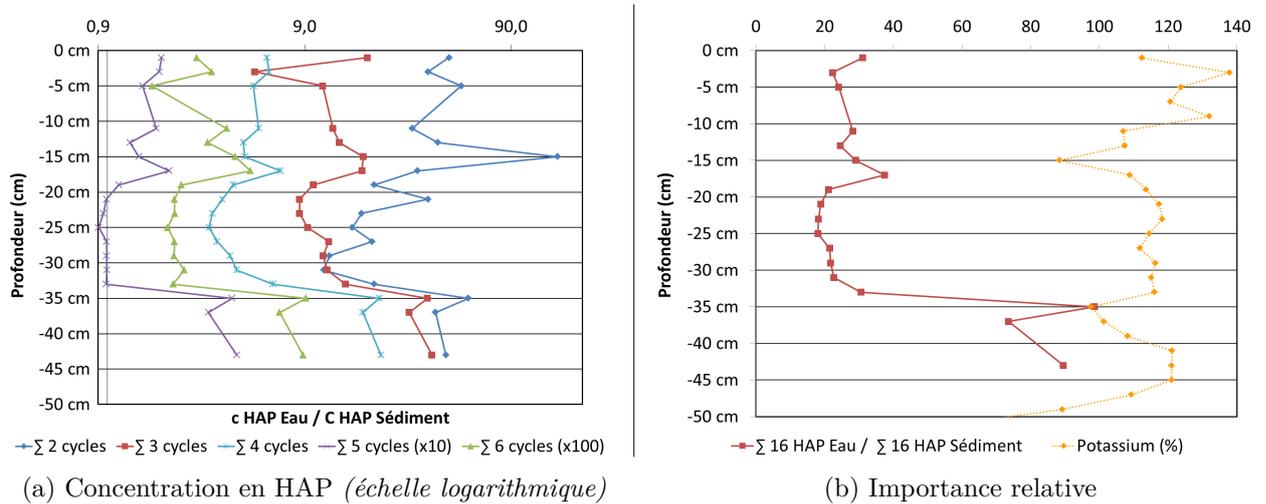


FIGURE 3.2.4: Profil du rapport des concentrations dans l'eau et dans le sédiment.

Mesures réalisées sur la carotte HAP CL0 d'une part et par déploiement in situ d'un préleveur passif dans la colonne sédimentaire en CL0 d'autre part.

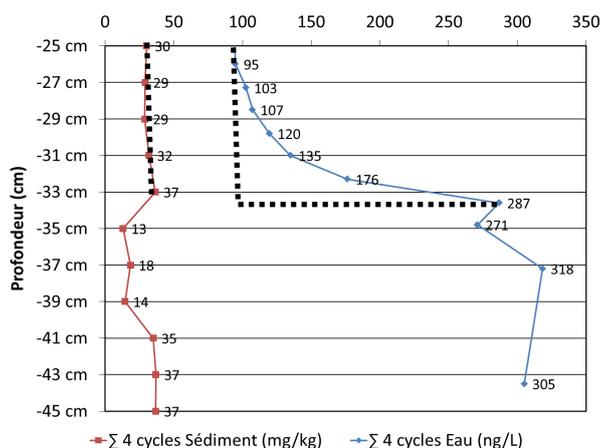


FIGURE 3.2.5: Agrandissement du profil du rapport des concentrations dans l'eau et dans le sédiment, entre -25cm et -42cm, pour le groupe des HAP de 4 cycles.

Mesures réalisées sur la carotte HAP CL0 d'une part et par déploiement in situ d'un préleveur passif dans la colonne sédimentaire en CL0 d'autre part.

3.3 Conclusion et perspectives

Conclusion

Pour les deux sites du canal de Lens, on observe une concordance des ordres de grandeur des concentrations en HAP. Dans la matrice sédimentaire, la somme des 16 HAP varie d'une valeur inférieure à la limite de quantification à $138\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ en CL1, et de $3\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ à $72\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ en CL0. Dans l'eau interstitielle, elle varie de $164\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ à $370\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ en CL1, et de $86\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ à $548\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ en CL0. Ces ordres de grandeur sont concordants avec les résultats d'autres études investigant la concentration en HAP dans l'eau interstitielle, ainsi que l'amplitude de variation le long d'un profil sédimentaire. Le rapport des concentrations en HAP libres dans l'eau interstitielle sur les HAP sorbés (toujours pour la somme des 16 HAP) varie de 1,9 à 8,7 en CL1, et de 3,6 à 19,7 en CL0.

Ainsi la variabilité des concentrations en HAP observée entre les deux sites est du même ordre de grandeur que la variabilité des concentrations avec la profondeur. Ces similarités et disparités semblent cohérentes avec le fait que les deux points se situent sur le même cours d'eau. Ils ont donc un apport en matériel sédimentaire comparable. Cependant, les conditions d'agitation de la colonne d'eau du fait de la navigation en CL0 modifie la sédimentation et donc la morphologie de la colonne sédimentaire. Cette différence semble être à l'origine des différences constatées entre les deux sites.

Pour CL1, cas d'une colonne sédimentaire non perturbée, on observe une diminution du rapport des concentrations (en HAP libres dans l'eau interstitielle et en HAP sorbés par la matrice sédimentaire) avec l'augmentation de la profondeur sur un tronçon

de sédiment homogène (entre 0cm et -27cm). Cette diminution du rapport traduit une augmentation de la capacité de sorption de la matrice sédimentaire avec la profondeur. Cette augmentation de la proportion de HAP sorbés par la matrice semble être l'expression du phénomène de vieillissement des HAP, phénomène s'étant établie durant des décennies de contact entre les HAP et la matrice.

Pour CL0, cas d'une colonne sédimentaire remaniée du fait de la navigation, on n'observe pas d'augmentation du rapport des concentrations avec l'augmentation de la profondeur. Par contre, entre deux tronçons sédimentaires aux propriétés contrastées, on observe une variation du rapport des concentrations en HAP. Cette variation est interprétée comme une variation brutale de la capacité du matériel à sorber les HAP. Cette conformation de la colonne sédimentaire conduit à la formation d'importants gradients de concentration dans l'eau interstitielle. Dans des zones ayant une perméabilité augmenté par la présence de matériel gravionnaire, cette situation semble conduire à une diffusion des HAP dans la colonne sédimentaire.

Perspectives

L'utilisation de POM inséré in situ dans la colonne sédimentaire permet d'accéder à la concentration en HAP dans l'eau interstitielle avec une haute résolution. Complétée par la mesure de la concentration en HAP dans le sédiment, il est alors possible d'observer en conditions réelles la capacité du sédiment à fixer les HAP ou à permettre leur diffusion. Suite à ce premier déploiement, il est apparu des améliorations de la structure permettant une plus grande ergonomie, une plus grande profondeur de pénétration et une plus grande résolution verticale. En outre, dans le cadre de cette approche d'observation in situ, d'autres perfectionnements plus fondamentaux doivent être apportés. En premier lieu, il semble que l'utilisation de PRC permettrait de mesurer l'état d'équilibre du préleveur passif avec son environnement pour l'ensemble des HAP [Booij 02, Booij 03]. En second lieu, l'hétérogénéité du lit sédimentaire du cours d'eau appelle à augmenter le nombre de dispositifs et de carottes sédimentaires analysées, afin de s'assurer de la représentativité des mesures. Enfin, une caractérisation de la matrice sédimentaire à une résolution plus fine permettrait d'améliorer l'étude de la relation entre la matrice sédimentaire et son eau interstitielle du point de vue des HAP.

Mais en contre partie de ces perfectionnements nécessaires, cette approche ouvre de nombreuses perspectives de développement, dont trois sont proposées ici.

Suivi dans le temps

Le déplacement des HAP dans la colonne sédimentaire est encore largement méconnu. Le suivi dans le temps d'un même site pourrait permettre d'étudier ce transfert vertical des HAP ; soit à l'échelle annuelle pour les systèmes les moins dynamiques (lacs, canaux), soit à l'échelle de la saison dans le cadre de systèmes à transport dynamique (courants fort, marées ou encore échanges rapides avec un aquifère).

Outil complémentaire pour la modélisation de la sorption

Il apparaît que pour une gestion environnementale pertinente des sédiments contaminés par des polluants, la seule mesure de la concentration en polluants dans le sédiment est insuffisante. De ce fait, de nombreuses recherches ont été effectuées pour tâcher de modéliser la capacité de fixation du sédiment en fonction de ses constituants, avec divers degrés de réussite. La méthode proposée ici permet de contraindre les modèles en fournissant une mesure expérimentale de la concentration dans l'eau interstitielle. Le fait de pouvoir accéder à différentes profondeurs et donc à différents âges de maturation de la matrice permet de plus de renseigner en condition réelle l'impact d'un facteur temporel difficilement accessible en laboratoire. Ces éléments peuvent contribuer au perfectionnement de modèles de prédiction des risques associés aux sédiments contaminés. D'une part en améliorant la capacité prédictive de ces modèles de la sorption par le sédiment, d'autre part de coupler à ces modèles des modules de transport réactif par diffusion (confère ci dessus).

Permettre d'accéder à l'historique de biodégradation des HAP

Afin d'accéder à l'historique de la biodégradation des HAP en fonction de la profondeur, il semble prometteur de coupler de tels préleveurs passifs avec l'approche Compound Specific Isotope Analysis (CSIA). En effet, non seulement le POM permet d'obtenir spécifiquement les HAP sous forme libre dans l'eau interstitielle et donc biodisponibles, mais de plus il permet une forte pré-concentration et pré-purification des HAP. Ces deux derniers points sont de fortes contraintes techniques pour mettre en œuvre l'approche CSIA. En contre partie, cette méthode permettrait alors d'établir le profil d'enrichissement isotopique de chaque HAP en fonction de la profondeur. Dans le cadre d'une analyse isotopique bidimensionnelle calibrée par des expérimentations en flacons telles que présentées en section 2.6 page 85, il serait alors possible de déterminer pour chaque profondeur et donc au cours du temps, la proportion de HAP ayant été biodégradée respectivement de manière aérobie et anaérobie.

Durant la présente étude, les premiers pas de cette approche ont pu être mis en place. Il ne fut pas possible de conduire ce volet expérimental à un degré suffisant de maturité pour pouvoir présenter des résultats pertinents sur le devenir des HAP de fond de cours d'eau. Cependant, les développements méthodologiques et analytiques mis en place en partenariat avec le BRGM (laboratoire MMA-ISO, Orléans) sont jugés encourageants, et cette approche riche de potentiel.

Chapitre 4

Étude in situ des concentrations en HAP libres dans la colonne d'eau

Un lit sédimentaire contaminé par les HAP constitue une préoccupation environnementale majeure, du fait du risque de transfert des HAP vers la colonne d'eau et les organismes du système fluvial. Dans cette optique, les HAP libres constituent un point d'intérêt particulier du fait de leur plus grande biodisponibilité. Il est alors entrepris d'observer les profils de concentration en HAP libres à l'interface eau-sédiment et dans la colonne d'eau.

Dans une première étape, deux types d'environnements sont comparés afin d'observer l'impact du brassage de la colonne d'eau sur ces profils de concentration. D'une part une zone à la colonne d'eau au repos, d'autre part une zone à la colonne d'eau brassée par la navigation.

Ces stocks de sédiments contaminés sont susceptibles d'être retirés du système fluvial par curage. Cependant les conséquences d'une telle action sur le transfert de HAP sont encore mal connues. Dans ce cadre, une seconde étape fut de mesurer l'évolution des profils de concentration en HAP libres dans la colonne d'eau durant et après le curage.

Rappels méthodologiques

CL1 et CL0 sont tous deux situés sur le canal de Lens et distants d'environ 600m (figures 2.4.3 page 80 et 2.2.4 page 68). CL0 étant situé en aval de CL1, la masse d'eau au dessus de CL0 est liée à celle au dessus de CL1 (avec un retard estimé de 2h à 8h pour un courant compris entre $0,02\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et $0,05\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$). Plus en amont encore se situent CL2 puis CL3, point de suivis le plus proche du curage.

Les profils de concentration à travers l'interface eau-sédiment sont obtenus à l'aide des préleveurs passifs partiellement enfouis dans la colonne sédiment, mais dont une partie émerge dans la colonne d'eau (dispositifs de type A). Parallèlement, des préleveurs passifs sont déployés à un tiers et deux tiers de la hauteur d'eau (dispositifs de type B). Toutes ces mesures sont réalisées au printemps, avant le début du curage du canal de Lens.

Durant le curage et après le curage, de nouvelles mesures sont effectuées, à l'interface par des dispositifs de type C et dans la colonne d'eau par des dispositifs de type B.

4.1 Effet de la navigation

4.1.1 Site à colonne d'eau au repos, CL1

4.1.1.1 Interface eau-sédiment

Malgré une possible augmentation des concentrations en HAP libres sous l'interface, puis diminution au dessus, les profils ne montrent pas de discontinuité au franchissement de l'interface eau-sédiment. En outre, entre +2cm et +6cm, on observe une nouvelle augmentation puis diminution des concentrations (figure 4.1.1a). Mais ces variations ne modifient pas significativement l'importance relative des différents groupes de HAP (figure 4.1.1b). Dans l'eau interstitielle comme dans la colonne d'eau, la contamination en HAP libres est dominée par les HAP de 3 cycles (129ng.L^{-1} en moyenne sur l'intervalle -5cm à +15cm), suivi des HAP de 4 cycles (37ng.L^{-1}), du naphthalène (27ng.L^{-1}), puis des HAP de 5 cycles ($0,8\text{ng.L}^{-1}$) et 6 cycles ($0,1\text{ng.L}^{-1}$).

Cette continuité des concentrations en HAP libres dans l'eau interstitielle et la colonne d'eau indique que le système tend vers un état d'équilibre à proximité de l'interface eau-sédiment. Ceci suggère une diffusion non perturbée des HAP à travers l'interface eau-sédiment. La variation de concentration entre +2cm et +6cm pourrait quant à elle être en relation avec une variation de concentration des particules charriées et en saltation au dessus de l'interface (cf. section 1.4.3.1 page 40).

4.1.1.2 Colonne d'eau

A l'échelle de la colonne d'eau, on constate que la contamination en HAP diminue avec l'éloignement de l'interface eau-sédiment. La somme des 16 HAP passe de 210ng.L^{-1} (à 0cm) à 182ng.L^{-1} (à +15cm) puis 109ng.L^{-1} (à +70cm) et 107ng.L^{-1} (à +140cm) (figure 4.1.2a). Ce sont les HAP de 3 cycles qui montrent la plus forte diminution de concentrations, passant de 136ng.L^{-1} (à 0cm) à 51ng.L^{-1} (à +140cm), soit une diminution de -62% (figure 4.1.2b). Ces concentrations et importances relatives des HAP libres sont comparables à celle rapportées par d'autres études portant sur les HAP libres par préleveurs passif déployés dans des cours d'eau de surface [Tusseau-Vuillemin 07].

Deux mécanismes, éventuellement concomitants, peuvent expliquer cette diminution de la concentration en HAP libres avec l'éloignement de l'interface eau-sédiment. En premier lieu, la diffusion de HAP depuis l'eau interstitielle vers la colonne d'eau au repos peut conduire à l'établissement d'un faible gradient de concentration sur la hauteur d'eau. En second lieu, une modification progressive des caractéristiques de la colonne d'eau (oxygénation, teneur en MES, luminosité...) en fonction de la profondeur peut conduire à une modification progressive des équilibres de sorption des HAP sur les MES.

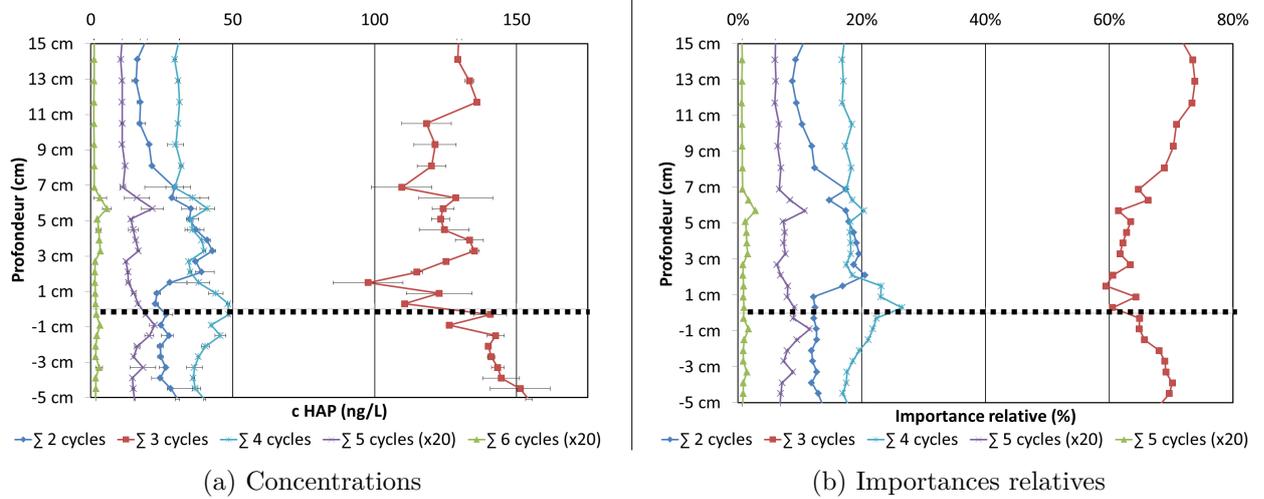
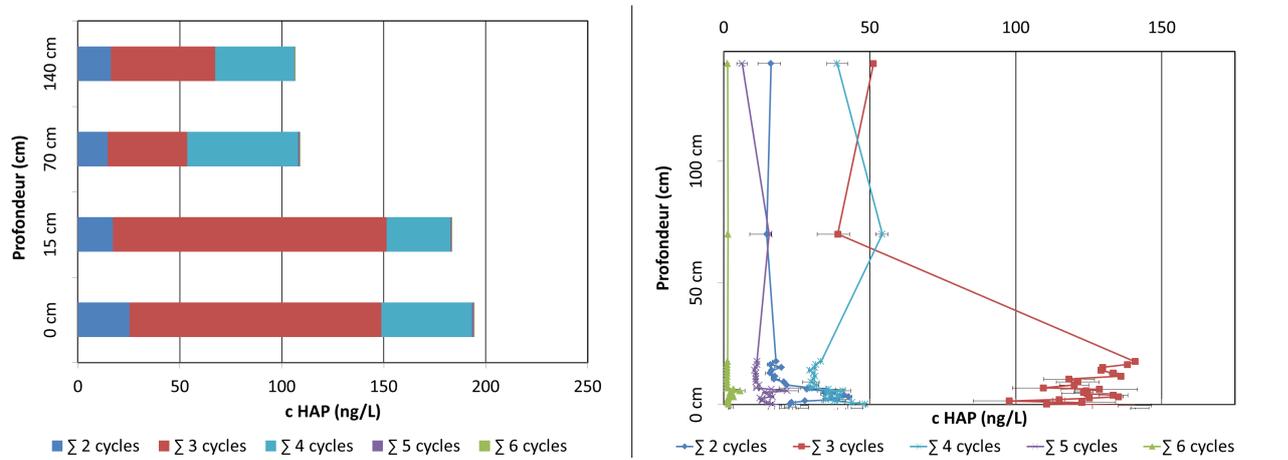


FIGURE 4.1.1: Profils des concentrations et importances relatives des HAP libres à l'interface eau-sédiment (CL1)



(a) Sommes des 16 HAP pour les quatre profondeurs (b) Profils de concentration des cinq groupes de HAP
 La valeur à 0cm est la moyenne sur l'intervalle $[-1,5; +1,5]$ cm, la valeur à +15cm est la moyenne sur l'intervalle $[+13; +18]$ cm.

FIGURE 4.1.2: Concentrations en HAP libres dans la colonne d'eau au repos (CL1)

4.1.2 Site à colonne d'eau brassée, CL0

4.1.2.1 Interface eau-sédiment

Les profils de concentration montrent une rupture au franchissement de l'interface eau-sédiment. Les concentrations en HAP libres, plus fortes dans l'eau interstitielle, passent par un pic à 0cm, puis diminuent au passage dans la colonne d'eau (figure 4.1.3a). Dans l'eau interstitielle, la contamination est dominée par les HAP de 4 cycles (98ng.L^{-1} en moyenne sur l'intervalle -6cm à 0cm) puis par les HAP de 3 cycles (66ng.L^{-1}). Dans la colonne d'eau, ces deux groupes de HAP voient leurs concentrations se rapprocher, avec une valeurs de 37ng.L^{-1} pour les HAP de 4 cycles et de 45ng.L^{-1} pour les HAP de 3 cycles (moyenne sur l'intervalle +5cm et +20cm). Cette diminution plus marquée pour les HAP de 4 cycles traduit une augmentation de l'importance relative des HAP plus légers et moins hydrophobes dans la colonne d'eau, les HAP de 3 cycles en premier lieu, le naphthalène en second lieu (figure 4.1.3b).

La contamination de l'eau interstitielle est plus forte que celle de la colonne d'eau, ce qui induit un gradient de concentration. Cette plus faible concentration en HAP libres au dessus de la surface peut être expliquée par un mécanisme diminuant les concentrations en HAP libres dans la colonne d'eau dès le passage de l'interface. Or, en CL0, le brassage de la colonne d'eau peut conduire à un tel phénomène. En effet, ce mélange de la colonne d'eau conduit à une dilution des HAP libres dans l'ensemble de la colonne d'eau. De plus, l'agitation de la colonne d'eau en CL0 peut permettre le charriage et la saltation d'un matériel sédimentaire apte à sorber ces HAP libérés par la colonne sédimentaire.

L'augmentation des concentrations en HAP libres à l'interface (concentrations plus élevées que dans l'eau interstitielle) pourrait quant à elle résulter d'une biodégradation de la matière organique à l'interface eau-sédiment. En effet, le milieu étant plus oxygéné à l'interface qu'en profondeur, une activité micro-biologique plus intense pourrait augmenter la libération des HAP de la matière organique durant sa biodégradation (cf. section 5.1 page 136).

4.1.2.2 Colonne d'eau

La contamination en HAP libres est plus forte à l'interface eau-sédiment que dans la colonne d'eau, mais varie peu entre +15cm et +140cm. La somme des 16 HAP passe de 154ng.L^{-1} à 0cm à moins de 90ng.L^{-1} dès +15cm (figure 4.1.4a). Les HAP de 3 cycles montrent la plus forte diminution de concentration, suivis des HAP de 4 cycles. Leur concentration passe de 70ng.L^{-1} (à 0cm) à 29ng.L^{-1} pour les HAP de 3 cycles et 38ng.L^{-1} pour les HAP de 4 cycles (à +140cm), soit une diminution de respectivement -59% (plus forte variation relative) et -46% (figure 4.1.4b).

On observe donc une décroissance sensible des concentrations en HAP libres au franchissement de l'interface eau-sédiment, mais pas le long de la colonne d'eau. Cette homogénéité des concentrations dans la colonne d'eau peut être expliquée par le brassage de la colonne d'eau du fait de la navigation à proximité.

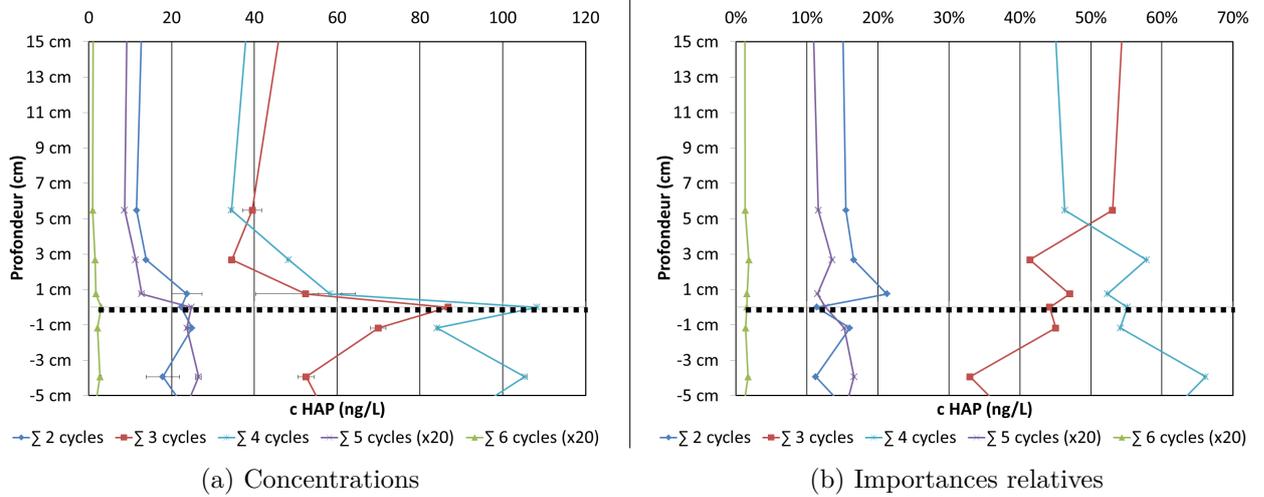
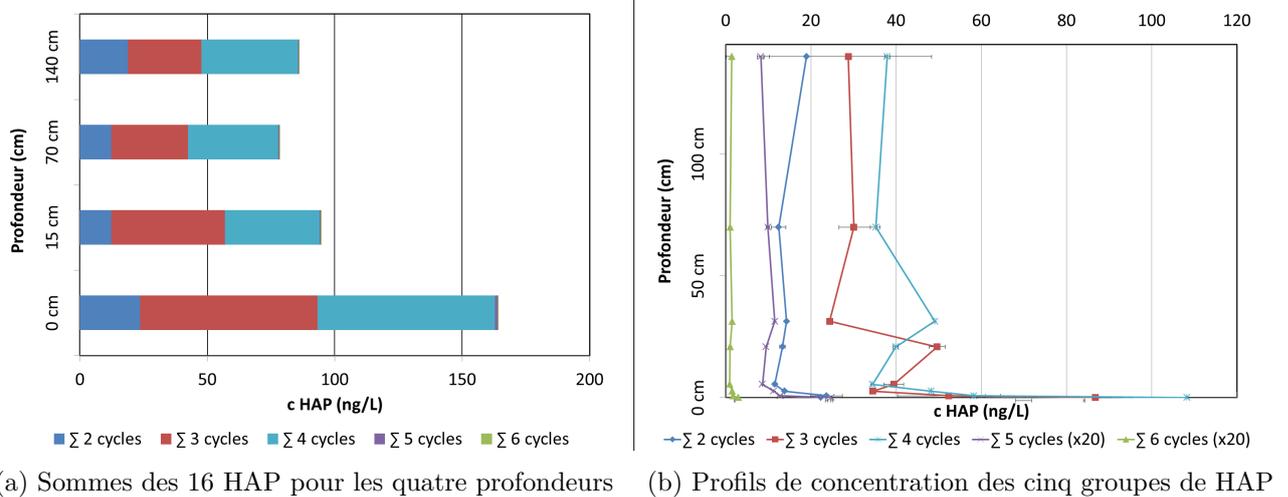


FIGURE 4.1.3: Profils des concentrations et importances relatives des HAP libres à l'interface eau-sédiment (CL0)



(a) Sommes des 16 HAP pour les quatre profondeurs
 La valeur à +15cm est la moyenne sur l'intervalle [6;20]cm, la valeur à 0cm est la moyenne sur l'intervalle [-1,2;0,7]cm
 (b) Profils de concentration des cinq groupes de HAP

FIGURE 4.1.4: Concentrations en HAP libres dans la colonne d'eau brassée (CL0)

4.1.3 Comparaison des deux sites

Deux éléments distinguent CL1 et CL0. En premier lieu, CL1 est un site où la colonne d'eau est au repos, du fait d'un faible courant et d'une fermeture du canal à la navigation. A contrario, CL0 se situe à la confluence de la Deûle, laquelle est usitée pour du transport de fret fluvial. Ce passage à proximité des péniches conduit à un brassage de la colonne d'eau, et un mélange partiel avec l'eau de la Deûle (figure 2.2.4 page 68).

En second lieu, les propriétés de sorption des matrices sédimentaires en CL1 et CL0 sont différentes. Bien que l'importance relative des HAP de 4 cycles soit similaire pour les deux matrices, le rapport des concentrations dans l'eau interstitielle et la matrice sédimentaire indique une plus faible désorption des HAP de 4 cycles en CL1 qu'en CL0, et inversement pour les HAP de 3 cycles (table 4.1.1 ; cf. section 3 page 97).

4.1.3.1 Interface eau-sédiment

On observe que les gradients de concentration au travers de l'interface eau-sédiment sont plus marqués en CL0 qu'en CL1 (figure 4.1.5). Compte tenu du fait que les concentrations dans l'eau interstitielle et dans la colonne d'eau sont du même ordre de grandeur, cette différence semble imputable au brassage de la colonne d'eau en CL0 (du fait de la navigation à proximité). En effet ce brassage de la colonne d'eau induit une diminution de l'épaisseur de la couche limite de diffusion des HAP et renforce donc les gradients de concentration en CL0. Pour un coefficient de diffusion à l'interface équivalent, la navigation du cours d'eau augmente la diffusion des HAP à l'interface eau-sédiment (cf. section 1.4.3.2 page 43 et figure 1.4.5 page 45).

4.1.3.2 Colonne d'eau

Évolution des concentrations en HAP libres de l'amont à l'aval

En première approche, les concentrations dans l'eau interstitielle et dans la colonne d'eau sont de même ordre de grandeur pour les sites CL1 et CL0 (dans une moindre mesure à +15cm de profondeur ; figure 4.1.6a). Ceci est concordant avec le fait qu'il s'agisse de deux sites sur le même canal, à environ 600m de distance l'un de l'autre.

Cependant, les concentrations en CL1 tendent à être supérieures à celle en CL0. Ainsi la somme des 16 HAP diminue entre CL1 et CL0 de -21% (à 0cm), -55% (à 15cm), -28% (à 70cm) et -21% (à 140cm). Or CL0 étant en aval de CL1, cette diminution de la contamination entre les deux points semble être due à l'un des phénomènes suivants :

1. les HAP libres ont été neutralisés durant le déplacement de la masse d'eau (par sorption ou biodégradation),
2. la contamination de l'eau au dessus de l'interface eau-sédiment en CL0 est diluée par une eau moins contaminée.

		Site	S. 2 cycles	S. 3 cycles	S. 4 cycles	S. 5 cycles	S. 6 cycles	
Col. eau	Concentration (ng.L ⁻¹)	CL1	27	125	35	0,7	0,1	
		CL0	17	54	58	0,7	0,1	
	<i>Importance relative</i>	CL1	15%	66%	18%	0,4%	0,05%	
		CL0	13%	42%	44%	0,5%	0,06%	
Col. sédimentaire	Sédiment	Concentration (mg.kg ₋₁)	CL1	0,5	5,9	29,4	12,0	7,8
			CL0	0,5	6,7	20,8	8,3	4,4
		<i>Importance relative</i>	CL1	1,0%	10%	52%	22%	14%
			CL0	1,4%	17%	51%	20%	11%
	Eau	Concentration (ng.L ⁻¹)	CL1	26,1	455,3	47,6	1,0	0,2
			CL0	23,6	78,4	102,7	1,2	0,1
		<i>Importance relative</i>	CL1	11%	68%	20%	0,5%	0,1%
			CL0	12%	38%	50%	0,6%	0,1%
	Rapport des concentrations		CL1	51	30	2	0,1	0,03
			CL0	59	13	5	0,2	0,03

TABLE 4.1.1: Concentrations en HAP dans la colonne sédimentaire et dans la colonne d'eau en CL1 et CL0.

Moyenne sur l'intervalle -15cm à 0cm pour la colonne sédimentaire, 0cm à +18cm dans la colonne d'eau en CL1 et 0cm à +20cm dans la colonne d'eau en CL0

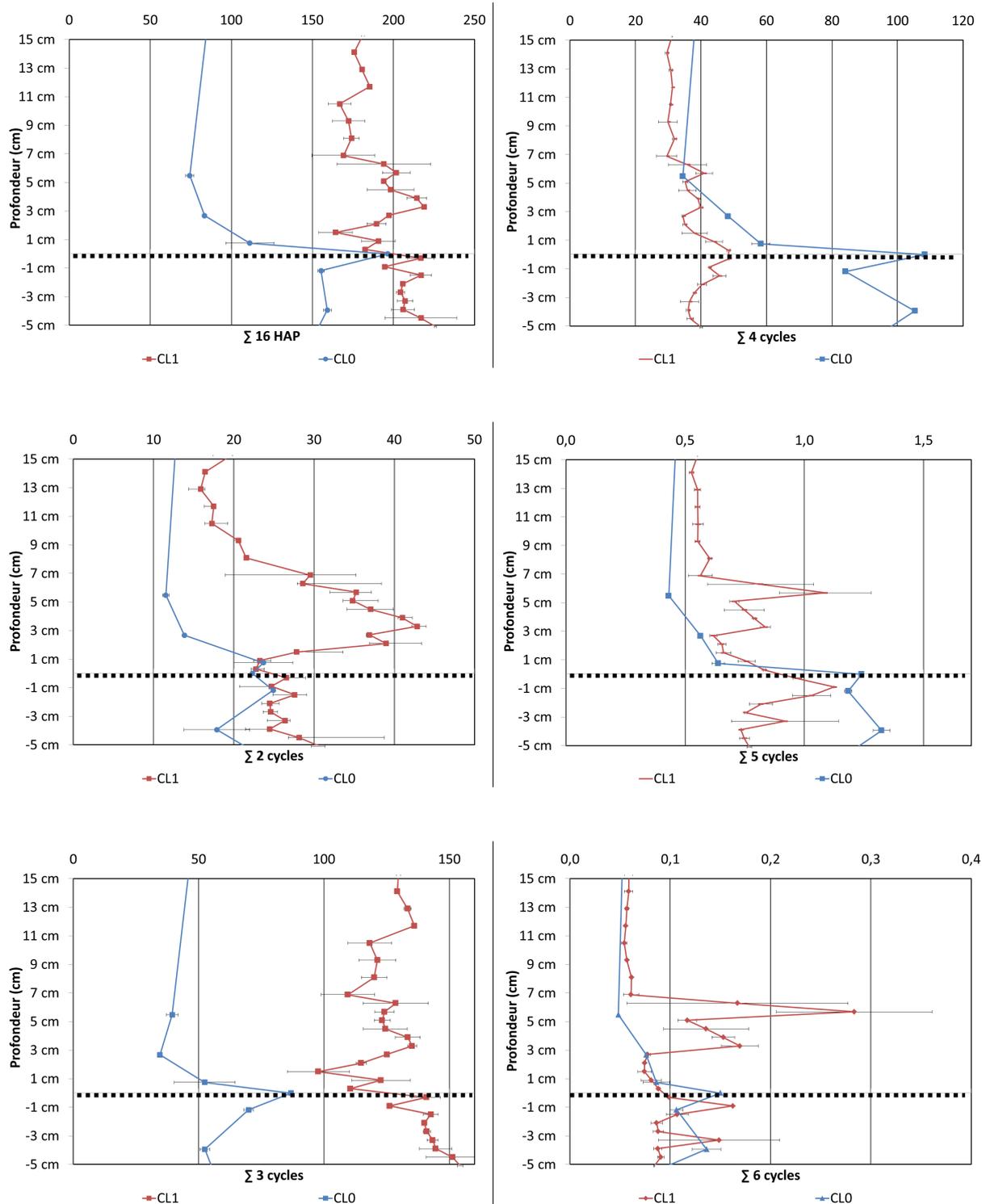
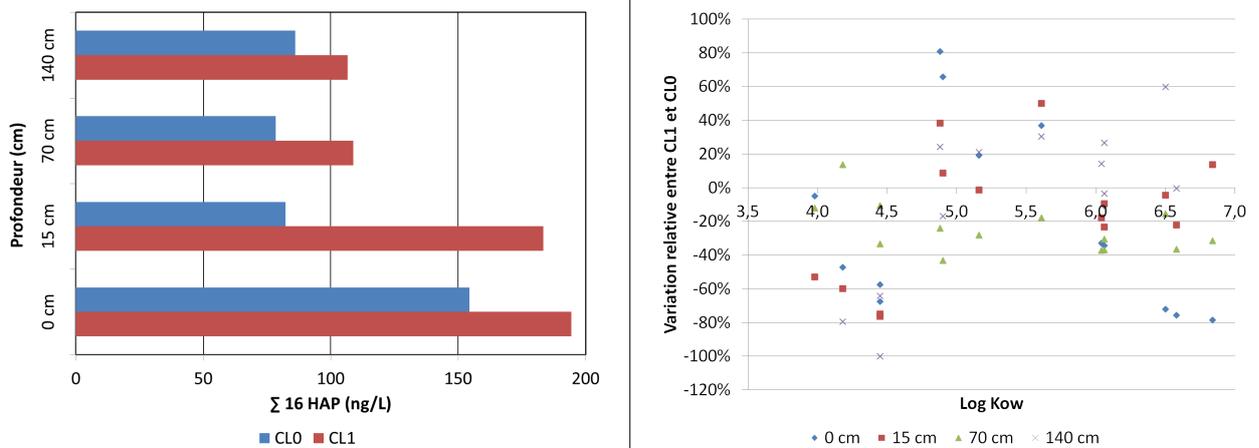


FIGURE 4.1.5: Comparaison des profils de concentration en HAP libres en CL1 et CL0



(a) Comparaison de la somme des 16 HAP à différentes profondeurs en CL1 et CL0 (b) Variation relative de concentration en HAP libres entre CL1 et CL0, à différentes profondeurs, en fonction de l'hydrophobicité

FIGURE 4.1.6: Évolution de la contamination de la colonne d'eau entre CL1 et CL0

Dans le cadre de la première de ces hypothèses, la neutralisation des HAP libres se traduirait par une sensibilité à la taille des HAP. Si la sorption des HAP libres est responsable de la diminution de concentration entre les deux points, cette diminution de concentration devrait être d'autant plus forte que les HAP sont lourds. À l'inverse, si la biodégradation est responsable de la diminution de concentration, ce sont alors les HAP légers qui devraient présenter la diminution la plus importante. Or on constate qu'il n'y a pas de lien entre la variation de concentration de CL1 à CL0 et l'hydrophobicité des HAP (figure 4.1.6b). La diminution de concentration en CL0 semble donc être due à une dilution avec une eau moins contaminée, celle de la Deûle¹.

Profils de concentration en HAP libres en CL1 et CL0

En CL1 comme en CL0, et pour tous les HAP, les concentrations en HAP libres tendent globalement à diminuer avec l'éloignement de l'interface (figure 4.1.7). Cependant en CL1 on observe de plus une ré-augmentation des concentrations entre +2cm et +6cm, puis entre +7cm et +20cm pour les HAP de 3 cycles. En CL0, on observe aussi une ré-augmentation de la concentration à +20cm, mais moins prononcée qu'en CL1.

En l'absence de mesures complémentaires, il n'est pas possible de déterminer l'origine de ces variations. On peut cependant émettre l'hypothèse qu'il existe un gradient de concentration en MES dans la partie basse de la colonne d'eau, du fait du charriage et de la saltation. Ces MES pourraient perturber la diffusion des HAP libres dans la

1. Cependant, les préleveurs passifs déployés sur la Deûle avant curage ayant été vandalisés, il n'est pas possible de s'assurer de cette hypothèse.

colonne d'eau.

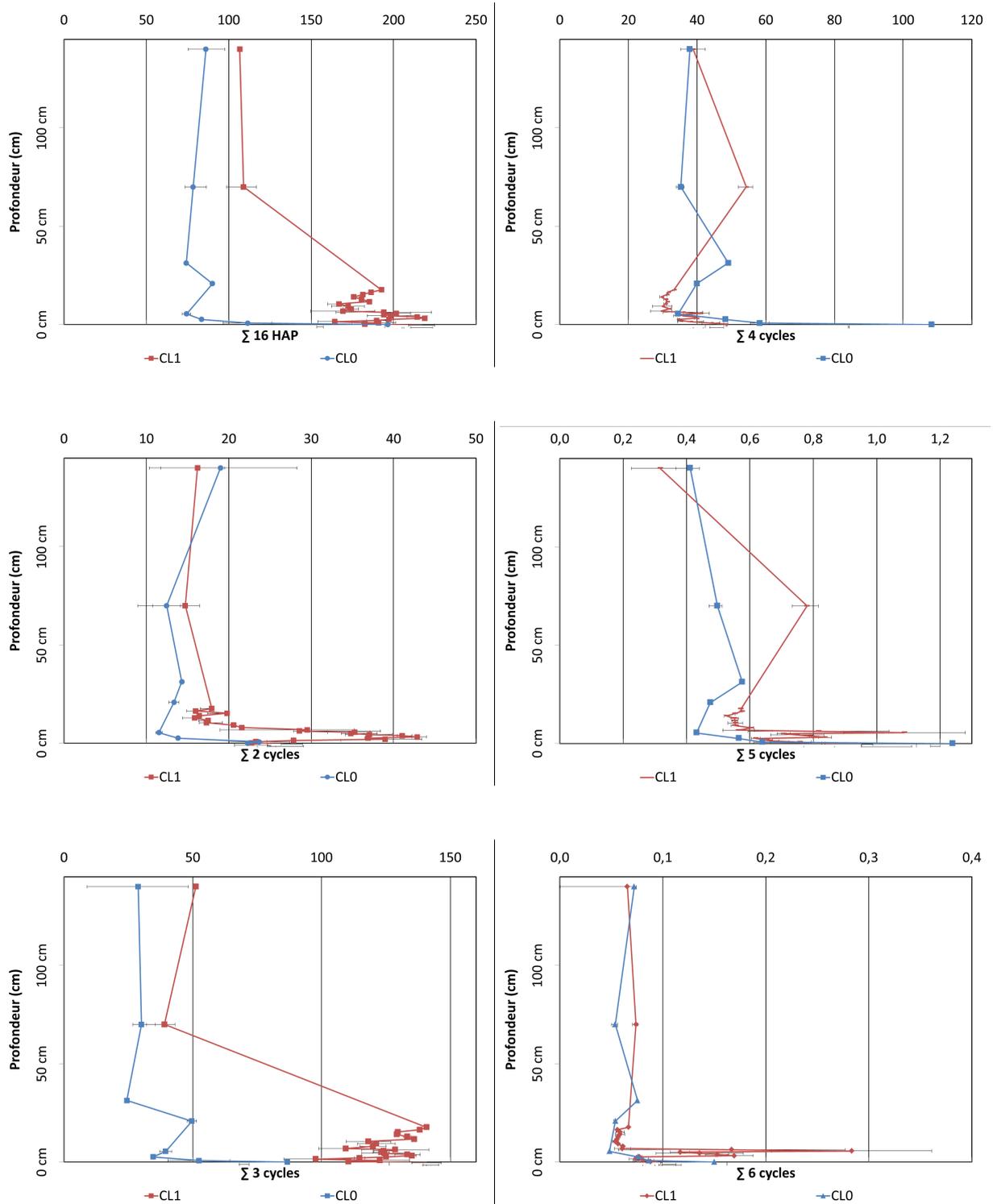


FIGURE 4.1.7: Comparaison des profils de concentration en HAP libres dans la colonne d'eau en CL1 et CL0

4.2 Impact de curage sur la concentration en HAP libres dans la colonne d'eau

4.2.1 Durant le curage

4.2.1.1 Variation de concentration de l'amont à l'aval

Avant le curage, la somme des 16 HAP libres à 70cm et 140cm est comprise entre 72ng.L^{-1} et 87ng.L^{-1} en CL3, CL2 et CL0. CL1 se distingue par une concentration comprise entre 107ng.L^{-1} et 109ng.L^{-1} pour ces mêmes profondeurs. Durant le curage, les concentrations augmentent en chaque site et chaque profondeur (figure 4.2.1a). Cependant l'amplitude de cette augmentation n'est pas homogène. Pour la somme des 16 HAP à +70cm et +140cm, l'augmentation de concentration est de 220% et 183% en CL3, 98% et 189% en CL2, 29% et 18% en CL1, 192% et 133% en CL3 (figure 4.2.1b).

L'augmentation de concentration durant le curage est donc décroissante de l'amont à l'aval, puis retrouve en CL0 des valeurs intermédiaires entre CL3 et CL2 (figure 4.2.2a). Pour l'ensemble des sites et des hauteurs observés, il n'apparaît pas de corrélation robuste entre l'augmentation de concentration et l'hydrophobicité du HAP, mais une tendance à une augmentation plus marquée pour les HAP les plus lourds se dessine (figure 4.2.2b).

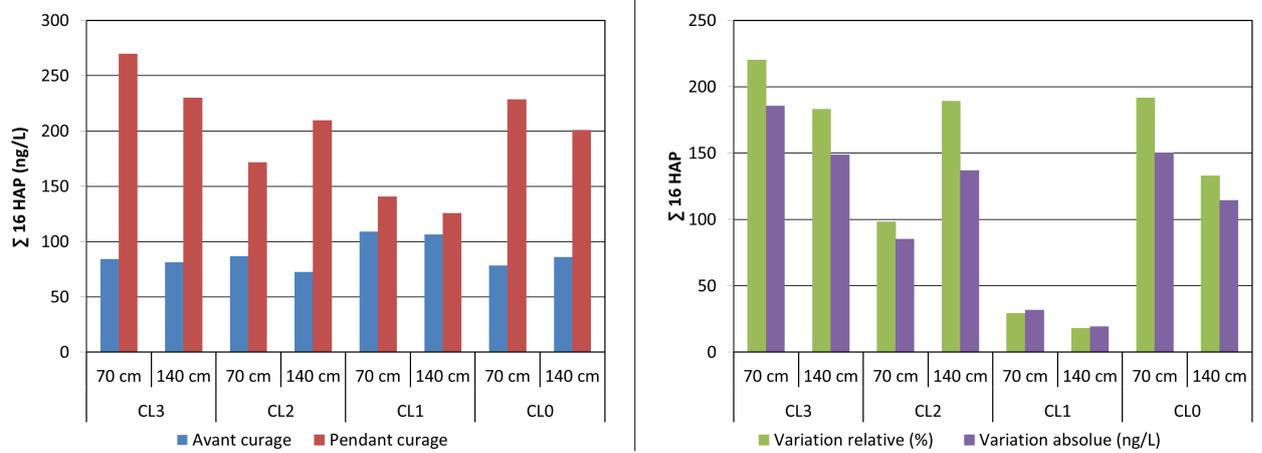
Durant le curage, du matériel sédimentaire et de l'eau interstitielle sont alors transférés dans la colonne d'eau. La matrice sédimentaire remise en suspension libère alors une partie des HAP qui y étaient fixés (cf. section 5.1 page 136), et l'eau interstitielle contaminée se mélange à la colonne d'eau (concentration de l'ordre de 150ng.L^{-1} à 500ng.L^{-1} pour la somme des 16 HAP ; cf. section 4.3 page 133).

De CL3 à CL1, cette augmentation est de plus en plus réduite avec l'éloignement du curage, jusqu'en CL0 où cette augmentation de concentration retrouve une amplitude comparable à CL3. La plus faible augmentation de concentration de CL3 à CL1 n'est donc pas une dilution ou refixation progressive *par le lit sédimentaire* du « panache » de HAP libérés par le curage. En effet, dans un tel cas, l'augmentation de concentration en CL0 serait plus réduite encore qu'en CL1. Pour expliquer une telle évolution de l'effet du curage de l'amont à l'aval, il est ici suspecté une modification de l'équilibre de répartition des HAP entre forme libre et sorbé à des MES.

Ainsi, la plus faible augmentation de concentration en HAP libres de CL3 à CL1 semble traduire une augmentation de la proportion de HAP fixés à des MES dans la colonne d'eau (du fait du rétablissement d'équilibre de sorption entre HAP et MES lors de la décante de l'amont à l'aval).

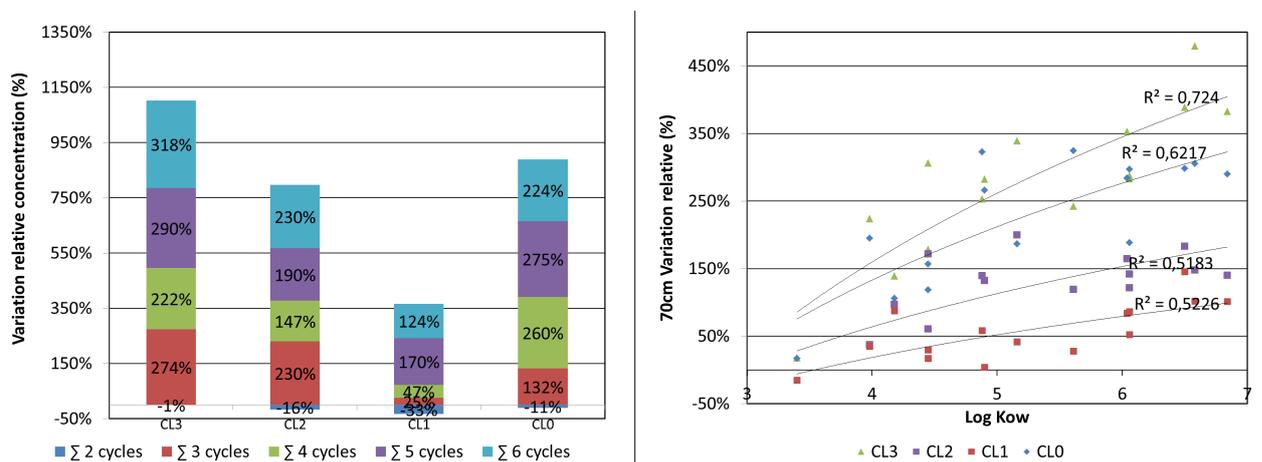
L'augmentation de la concentration en HAP libres en CL0 serait alors la répercussion des caractéristiques physico-chimiques de cette colonne d'eau, distinctes de celles en amont. En effet, le brassage de la colonne d'eau en CL0 et sa meilleure oxygénation peuvent conduire à une nouvelle rupture des équilibres de sorption des HAP sur les MES descendant le canal de Lens. En effet, cette soudaine augmentation de la teneur en

4.2 Impact de curage sur la concentration en HAP libres dans la colonne d'eau



(a) Concentrations en HAP libres avant et pendant curage (b) Variations absolues et relatives de concentration durant le curage

FIGURE 4.2.1: Concentrations en HAP libres dans la colonne d'eau avant et pendant le curage



(a) Moyennes pour les profondeurs +70cm et +140cm (b) En fonction de l'hydrophobicité du HAP (à +70cm)

FIGURE 4.2.2: Variations relatives des concentrations en HAP libres durant le curage

dioxygène permet en CL0 une reprise de la biodégradation de la matière organique en suspension dans la colonne d'eau. Or cette dégradation pourrait conduire à une libération des HAP qui y étaient fixés, entraînant ainsi une augmentation de la concentration en HAP libres. Pour une discussion des interactions entre l'activité micro-biologique et le transport des HAP dans la colonne d'eau, cf. section 5 page 135.

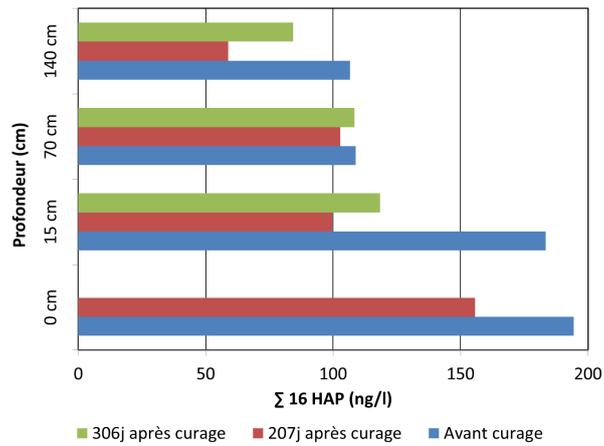
4.2.2 Après le curage

En CL1 les concentrations en HAP libres sont mesurées à 207j et 306j après le curage, soit respectivement 346j et 445j après la mesure de concentration en HAP libres avant le curage. Ainsi les mesures avant curage et 207j après curage correspondent au début du printemps (16/04/10 et 28/03/11), tandis que les mesures à 306j après curage correspondent à l'été (05/07/11).

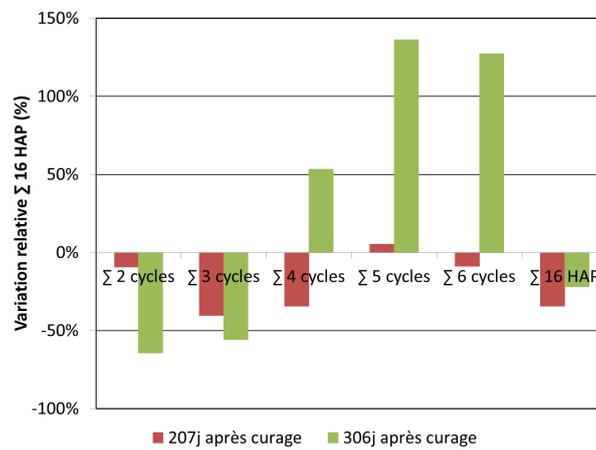
Comparativement aux mesures avant le curage, pour les quatre profondeurs, la somme des 16 HAP a diminué (figure 4.2.3a). Pour les mesures 207j après curage, cette baisse concerne l'ensemble des HAP sauf les HAP de 5 cycles. Pour les mesures 306j après curage, les HAP de 2 et 3 cycles voient leurs concentrations diminuées, mais celles des HAP de 4 cycles et plus augmentées (figures 4.2.3b et 4.2.4). Cette augmentation des HAP lourds n'est cependant pas suffisante pour compenser la diminution de concentration des HAP légers, plus abondants sous forme libre dans la colonne d'eau. Ainsi l'importance relative des cinq groupes de HAP est elle aussi modifiée, vers un accroissement de la proportion de HAP lourds dans la colonne d'eau (figure 4.2.3c). Mais en moyenne pour +15cm, +70cm et +140cm, la somme des 16 HAP est diminuée de -35% à 207j après curage (passant de 133ng.L⁻¹ à 87ng.L⁻¹) et de -22% 306j après curage (passant de 133ng.L⁻¹ à 104ng.L⁻¹).

Cette diminution des concentrations en HAP semble indiquer une moindre diffusion des HAP du lit sédimentaire vers la colonne d'eau après le curage. Mais la différence de concentration observée entre 207j après curage et 306j après curage peut avoir deux origines. D'une part, durant les 99j qui séparent les deux mesures, le lit sédimentaire a pu poursuivre une évolution dans sa capacité à diffuser des HAP vers la colonne d'eau. D'autre part, les conditions dans la colonne changent entre le début du printemps et l'été. La différence d'activité biologique et de température entre ces deux périodes peut avoir modifiée l'équilibre de sorption des HAP avec la matrice sédimentaire et les MES [Tusseau-Vuillemin 07].

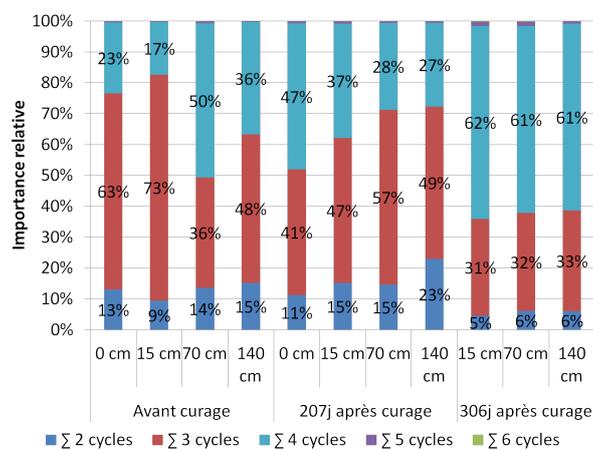
4.2 Impact de curage sur la concentration en HAP libres dans la colonne d'eau



(a) Sommes des 16 HAP aux quatre profondeurs



(b) Concentrations des cinq groupes de HAP (moyenne de +15cm à +140cm)



(c) Distributions des importances relatives en CL1

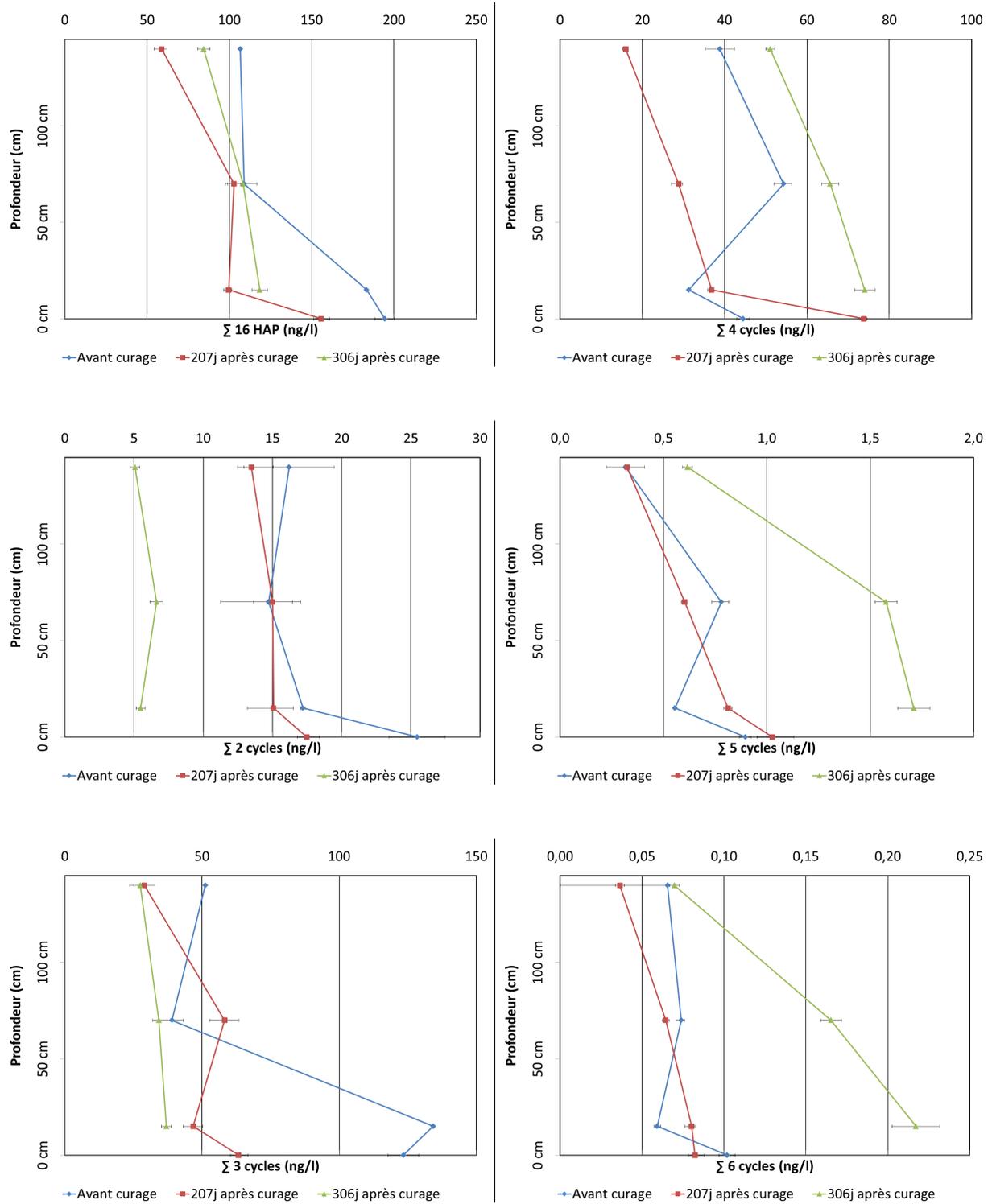


FIGURE 4.2.4: Profils des concentrations en HAP libres *avant curage*, *207j après curage* et *306j après curage*

4.3 Conclusion et perspectives

Conclusion

Il apparaît que le lit sédimentaire contaminé constitue une source potentielle de HAP libres pour la colonne d'eau. L'intensité de ces transferts entre les deux compartiments sont alors fonction de la contamination de la colonne sédimentaire, de la nature de l'interface et de la couche limite de diffusion dans la colonne d'eau. Cette couche limite de diffusion est diminuée par le brassage de la colonne d'eau en CLO. Il en ressort un gradient de concentration à l'interface renforcé et donc une augmentation de la diffusion des HAP libres à l'interface, du fait de la navigation.

Le curage du fond sédimentaire du canal de Lens durant l'été 2010 a eu un impact majeur sur la qualité de la colonne d'eau, augmentant sa contamination en HAP libres. Cette augmentation est perceptible à plusieurs kilomètres en aval, à minima durant plusieurs semaines. Ces HAP sont susceptibles de se fixer aux MES générées par le curage, mais cet équilibre est instable et peut rapidement conduire à un relargage des HAP libres lors du brassage de la colonne d'eau. Plus de 200j après le curage, la concentration en HAP libres dans la colonne d'eau retrouve des valeurs d'un même ordre de grandeur qu'avant le curage. La proportion des HAP légers est diminuée, en faveur des HAP plus lourds. Le solde de ces variations est une diminution de la contamination de la colonne d'eau de -35% à -22%.

Dans le cadre d'une réflexion sur le curage d'un lit sédimentaire, ces indications conduisent à considérer la méthode de curage, les concentrations en matières en suspension, l'agitation de la colonne d'eau et le dynamisme biologique. Choisir de procéder au curage à une période où le jeu de ces paramètres conduit à une libération minimale des HAP libres serait ainsi une avancée dans la gestion environnementale des cours d'eau.

De plus, bien que toute la lumière n'ai pu être faite sur le retour à l'équilibre du cours d'eau vis-à-vis des HAP libre après curage, il convient de remarquer que d'un point de vue du risque environnementale, une modification de l'importance relative des HAP modifie la toxicité du milieu. Et ce, même si la sommes des 16 HAP est conservée, le caractère cancérigène, mutagène et reprotoxique étant lié à la taille des HAP (cf. section 1.1.2 page 9).

Perspectives

Il apparaît ici que le suivi in situ des concentrations en HAP libres peut être un outil viable et apportant d'utiles indications pour l'amélioration de la gestion de la qualité des cours d'eau de surface. A la suite de cette étude, il apparaît qu'un certain nombre de perfectionnements peuvent être apportés :

- limiter l'accessibilité des préleveurs passifs pour limiter leurs retrait par des tiers (bouées sous la surface de l'eau etc)

- déployer des dispositifs permettant une résolution d'ordre décimétrique sur toute la hauteur de la colonne d'eau,
- multiplier le nombre de points de suivi²
- relever les dispositifs à une plus grande fréquence.

Parallèlement, ces mesures par préleveurs passifs bénéficieraient d'être mises en regard de mesures de courant, de charge en MES, demande biologique en oxygène et de concentrations en HAP mesurées par extraction liquide-liquide sur une eau brute.

2. Il était initialement prévu une instrumentation de la Deûle à l'amont et à l'aval de la confluence. Ceci dans le but d'étudier le mélange de masses d'eau contaminée par des sources distinctes. La perte des dispositifs ne permit pas cette étude.

Chapitre 5

Étude en conditions contrôlées du transfert de HAP libres et sorbés à des colloïdes durant la remise en suspension

Une opération de curage ou la navigation peut entraîner la remobilisation du lit sédimentaire d'un canal. Cette remobilisation se traduit par le transfert de HAP de la colonne sédimentaire à la colonne d'eau. Les HAP ainsi transférés sous forme libre ou associés à des particules colloïdales restent en suspension dans la colonne d'eau, représentant un risque environnemental important. Afin de mieux appréhender ce transfert de HAP, on observe comment cette quantité de HAP et sa répartition entre forme libre et sorbée à des colloïdes sont impactées par l'interaction de deux paramètres globaux : l'âge de la matrice sédimentaire et la présence ou non d'une activité microbienne (aérobie et anaérobie).

La quantification et l'étude de la répartition des HAP entre forme libre et sorbée aux colloïdes découle de l'utilisation de deux méthodes différentes d'extraction des HAP. L'extraction liquide-liquide sur eau brute permet de mesurer tout à la fois les HAP libres et sorbés à des colloïdes. L'extraction par préleveur passif permet de quantifier uniquement la concentration en HAP libres. Pour observer l'effet de l'âge de la matrice sédimentaire, il est utilisé deux matrices sédimentaires prélevées en un même point du cours d'eau, mais à deux profondeurs distinctes, correspondant ainsi à deux âges différents. Le rôle de l'activité micro-biologique est quant à lui appréhendé par la comparaison de trois conditions d'incubation : abiotique-anaérobie, biotique-aérobie et biotique-anaérobie.

Dans un premier temps, on observe en conditions abiotiques la capacité de chaque sédiment à transférer des HAP dans l'eau du flacon¹. Afin de comparer ces capacités

1. Dans un souci de clarification du propos, les comparaisons feront par la suite directement référence au sédiment de surface ou profond. Cependant il s'agit là d'une abréviation pour indiquer la

de transfert sans le biais de la différence de contamination initiale des deux sédiments employés, les concentrations mesurées dans l'eau du flacon sont normées par la concentration initiale du sédiment. L'unité de ce rapport de concentration dans l'eau et la matrice sédimentaire est alors le gramme de sédiment par litre d'eau.

Dans un second temps, on observe comment le passage en condition biotique aérobie ou anaérobie modifie ces capacités de transfert des HAP du sédiment vers l'eau du flacon. Afin de permettre la comparaison entre les sédiments, l'effet du passage en conditions biotiques est apprécié en rapportant les valeurs obtenues en condition biotique à celles obtenues en condition abiotique au même temps d'incubation. Il s'agit donc d'un rapport sans dimension, ici exprimé en pourcentage.

5.1 Flacons en condition abiotique-anaérobie

5.1.1 Évolution du pH et du COT à travers le temps

Les mesures de pH sont effectuées avant la centrifugation des flacons, la mesure de la concentration en carbone organique total (COT) est faite après. La centrifugation à 4000rpm pendant 30min permet de retirer de l'eau les particules d'un diamètre supérieur à 0,5µm. On qualifiera ici les particules restantes de colloïdes (cf. section 2.6.3 page 91).

Sédiment de surface

Pour le sédiment de surface, le pH diminue au cours du temps tandis que le COT augmente (figure 5.1.1). Ceci semble indiquer qu'une fraction croissante de la matrice organique est transférée sous forme dissoute ou colloïdale de la matrice sédimentaire à l'eau du flacon. Ces variations indiquent une déstructuration de la matière organique du sédiment durant l'incubation.

Sédiment profond

A l'inverse, pour le sédiment profond, le pH et le COT ne montrent pas de variations significatives durant l'incubation (figure 5.1.1). Ceci semble indiquer une matière organique plus amorphe que celle du sédiment de surface, moins encline à être transférée dans l'eau du flacon sous forme dissoute ou colloïdale. Cette différence de réactivité entre la matière organique du sédiment de surface et profond fait écho à la différence de structure du matériel organique. En effet, la matière organique du sédiment profond, plus âgée, possède un caractère plus lignifié, plus robuste face à une détérioration de sa structure. Ceci transparaît durant la caractérisation des deux sédiments, avec pour le sédiment profond une plus grande proportion de matière organique récalcitrante à l'oxydation thermique (cf. section ?? page ??). Cette différence peut provenir d'une maturation de

concentration en HAP dans l'eau centrifugée des flacons correspondants au sédiment indiqué.

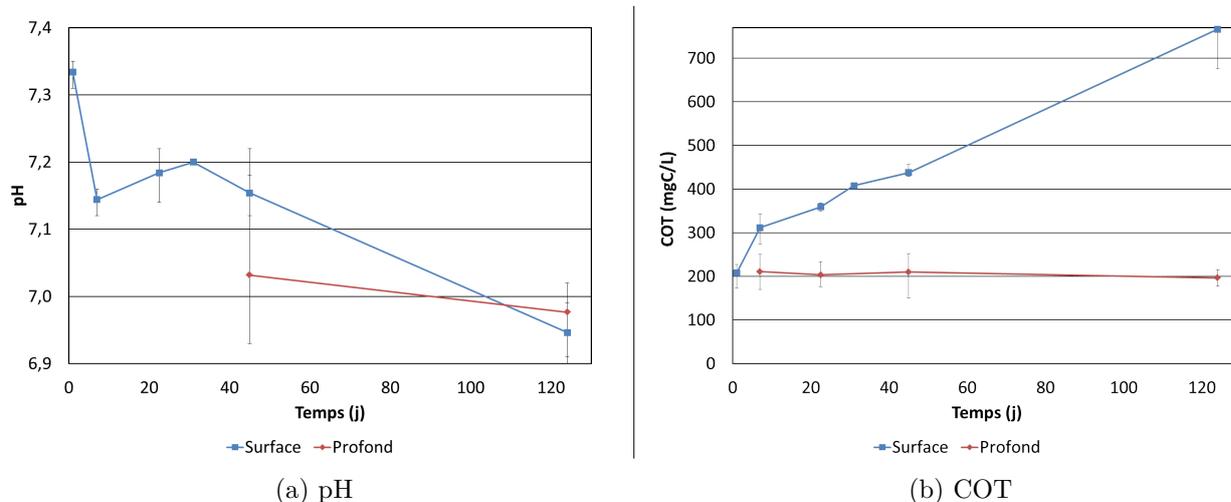


FIGURE 5.1.1: pH et COT, en condition abiotiques-anaérobies, pour le sédiment de surface et profond

la matière organique à travers le temps, ou d'une différence dans les apports de matériel organique durant la sédimentation (contamination par du matériel tel que charbon, cf. section 2.2.1.2 page 63).

Implications

La détérioration de la matrice organique peut affecter le transfert des HAP vers l'eau du flacon selon deux modalités distinctes mais interdépendantes. Premièrement, la détérioration de la matrice organique expansée peut conduire à une libération des HAP qui y étaient piégés (cf. section 1.4.2.3 page 39); ceci entraînerait alors une augmentation de la concentration en HAP dans l'eau du flacon. Deuxièmement, le fractionnement de la matière organique peut conduire à une augmentation de la quantité de colloïdes dans l'eau. Or ces particules sont susceptibles de constituer des agents de transport des HAP dans l'eau du flacon en les sorbant (cf. section 1.4.3.4 page 49). Il a donc été entrepris de procéder à l'observation pour tous les flacons de la covariance des concentrations en COT avec d'autres variables comme la concentration (globale ou uniquement sous forme libre), la proportion de HAP libres. Cependant, pour l'ensemble de cette étude, il n'a pas été possible de mettre en lumière de corrélation entre ces éléments.

5.1.2 Évolution des concentrations en HAP à travers le temps

Concentration globale en HAP

Il est ici considéré une concentration globale, comprenant à la fois les HAP dans l'eau du flacon sous forme sorbée à des colloïdes et ceux sous forme libre². Cette concentration dans l'eau ($\mu\text{g.L}^{-1}$) est ici normalisée par la concentration initiale dans le sédiment (mg.kg^{-1}), afin d'obtenir la fraction transférée globale (formellement en gramme de sédiment par litre d'eau, ici exprimée en pourcentage ; équation 5.1.1).

$$\text{Concentration normalisée} = \frac{C_{\text{Eau}_t}}{C_{\text{Sédiment}_{t_0}}} \quad (5.1.1)$$

La somme des 16 HAP pour le sédiment de surface est inférieure à celle pour le sédiment profond. De plus, alors que pour le sédiment de surface la somme des 16 HAP augmente au cours du temps, pour le sédiment profond la somme des 16 HAP diminue de t22j à t124j (figures 5.1.2a). Ainsi la somme des concentrations globales (sur colloïdes et libre) normalisées pour les 16 HAP dans les flacons de sédiment de surface est égale à 25% de celle du sédiment profond à t1j, et à 57% à t124j. Le temps d'incubation est ici insuffisant pour déterminer si ces deux concentrations globales convergent à des temps plus longs.

La concentration globale rapportée à la concentration initiale dans le sédiment est plus élevée pour les HAP lourds, en particulier pour le sédiment profond. Pour ce sédiment, on observe une possible corrélation linéaire entre cette concentration globale normalisée et l'hydrophobicité des HAP (figures 5.1.2b). On observe ici le transfert des HAP depuis la matrice sédimentaire vers l'eau, à la fois sous forme libres et sorbés aux colloïdes. Cette capacité de transfert globale n'est pas limitée par l'hydrophobicité. Au contraire, pour le sédiment profond, ce transfert globale est d'autant plus important que les HAP sont lourds, donc hydrophobes.

Concentration en HAP libres

Si l'on réduit l'observation aux HAP libres, on constate à nouveau que la somme des 16 HAP pour le sédiment de surface est inférieure à celle pour le sédiment profond³. Mais l'écart entre les deux sédiments est ici plus faible que pour la concentration globale. En effet la somme des concentrations sous forme libre normalisées pour les 16 HAP dans les flacons de sédiment de surface est égale à 61% de celle du sédiment profond à t7j, et 73% à t124j. Là encore, on observe donc une tendance à converger pour la somme des 16 HAP des deux sédiments.

2. Cette concentration globale est obtenue par l'extraction liquide-liquide après centrifugation, cf. section 2.6.3 page 92.

3. Cette concentration réduite aux formes libres est obtenue par préleveur passif après centrifugation (cf. section 2.6.3 page 92).

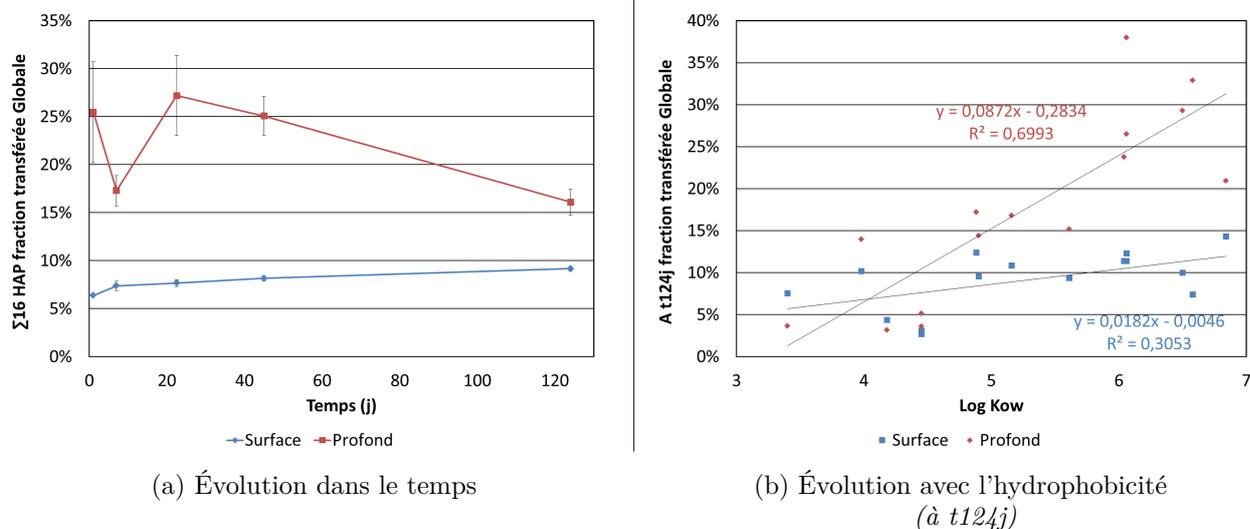


FIGURE 5.1.2: Concentrations globales normées, en conditions abiotiques-anaérobies, pour le sédiment de surface et profond.

Somme des concentrations mesurées par extraction liquide-liquide dans l'eau après centrifugation, normée par la somme des concentrations initiales dans le sédiment.

A contrario de la concentration globale, la concentration des HAP libres décroît exponentiellement avec l'hydrophobicité des HAP. Et ceci de manière analogue pour les deux sédiments (figure 5.1.3b). Ceci traduit le fait que le transfert vers la colonne d'eau de HAP libres est fortement contraint par l'hydrophobicité des HAP.

Proportion de HAP libres

Pour un même volume d'eau après centrifugation, la quantité de HAP libres ramenée à la quantité globale de HAP dans l'eau (sorbé à des colloïdes et libres) permet d'apprécier la capacité des colloïdes à fixer les HAP dans l'eau⁴.

Le sédiment de surface est celui qui présente la plus grande proportion de HAP libres, mais pour les deux sédiments et à tous temps, cette proportion est inférieure à 10% pour la somme des 16 HAP. Cette proportion de HAP libres étant calculée sur la base des concentrations globales et libres, les éventuelles tendances à la convergence précédemment mentionnées sont ici retrouvées. En effet, la proportion de HAP libres pour la somme des 16 HAP dans les flacons de sédiment de surface est égale à 290% de celle du sédiment profond à t22j, et 129% à t124j (figure 5.1.4a), soit une possible tendance à la convergence.

4. Cette proportion de HAP libres se déduit de la concentration mesurée par préleveur passif ramenée à celle mesurée par extraction liquide-liquide. Il s'agit d'un rapport sans dimension, ici exprimé en pourcentage.

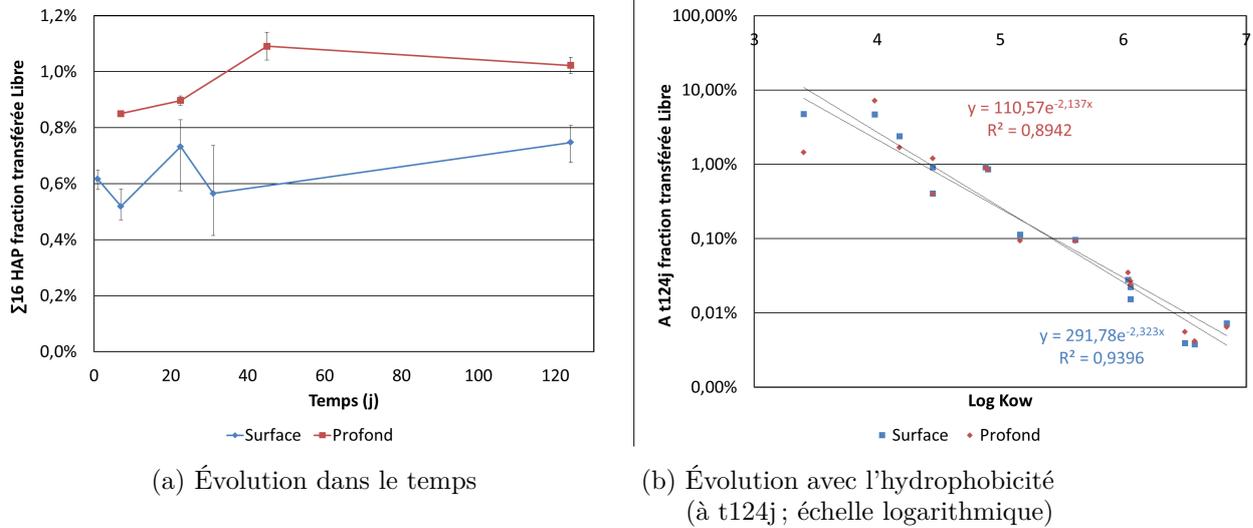


FIGURE 5.1.3: Concentrations libres normées, en conditions abiotiques-anaérobies, pour le sédiment de surface et profond.

Somme des concentrations mesurées par préleveur passif dans l'eau après centrifugation, normée par la somme des concentrations initiales dans le sédiment.

De même il découle des observations précédentes que la proportion de HAP libres dans l'eau du flacon décroît exponentiellement avec l'hydrophobicité⁵. Cette corrélation négative n'est cependant pas strictement égale pour les deux sédiments. Le sédiment de surface voit sa proportion de HAP libres décroître moins fortement avec l'augmentation de l'hydrophobicité que le sédiment profond (sédiment de surface : de 63% pour le naphthalène à 0,04% pour la sommes de HAP de 6 cycles ; sédiment profond : de 39% pour le naphthalène à 0,02% pour la sommes de HAP de 6 cycles ; figure 5.1.4b).

Implications

Les sédiments de surface et profond ont une quantité de HAP transférée dans l'eau du flacon différente, ceci que l'on considère la concentration globale (sur colloïdes ou libre) ou uniquement les HAP libres. Dans les deux cas, le sédiment de surface transfère une plus faible fraction des HAP du sédiment vers l'eau du flacon que le sédiment profond. Cependant, pour ces HAP transférés dans l'eau du batch, le sédiment de surface présente une plus forte proportion des HAP libres. Les concentrations étant comparées après normalisation par la contamination initiale du sédiment, les différences observées sont le fait d'une différence dans les processus de transfert des HAP, et non le fait d'une différence de concentration dans la matrice sédimentaire.

5. L'éventuelle corrélation positive de la concentration globale est dominée par la corrélation exponentielle décroissante de la concentration des formes libres.

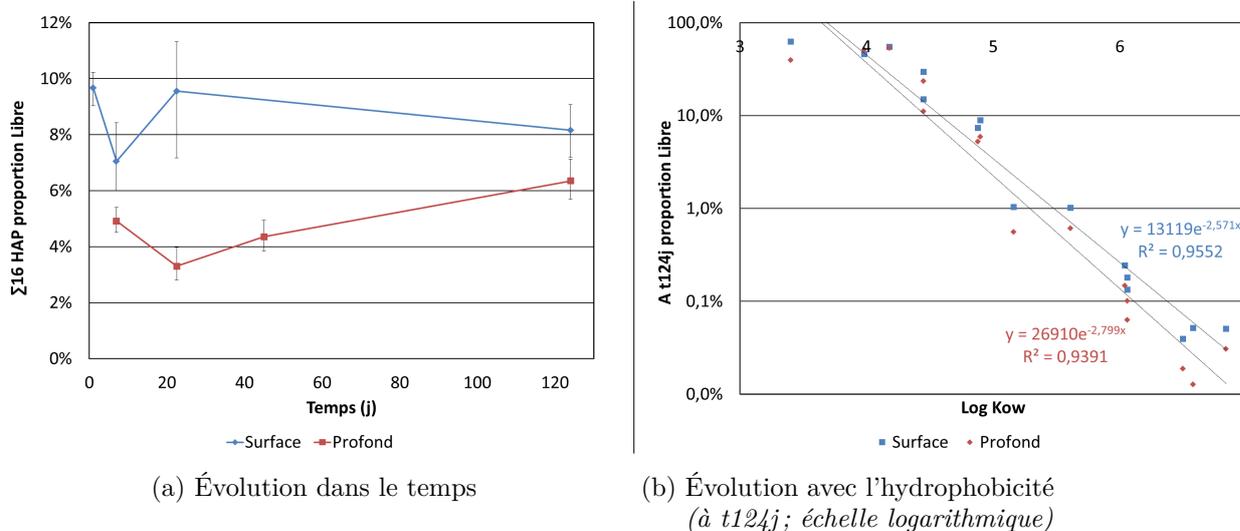


FIGURE 5.1.4: Proportions de HAP libres, en conditions abiotiques-anaérobies, pour le sédiment de surface et profond.

Somme des concentrations mesurées par préleveur passif dans l'eau après centrifugation, reportée à la somme des concentrations mesurées par extraction liquide-liquide (même temps et même condition d'incubation).

L'écart entre les deux sédiments est plus marqué pour la concentration globale (sur colloïdes et libre) que pour la concentration en HAP exclusivement sous forme libre. De ce fait, la différence de concentration globale découle en premier lieu d'une différence dans le transport de HAP par des colloïdes. Le sédiment de surface présente une plus faible concentration en HAP sorbés sur des colloïdes dans l'eau du flacon. Ceci se confirme au travers de la plus forte proportion de HAP libres pour le sédiment de surface. Cet écart de quantité de HAP sorbés par les colloïdes peut être dû à (i) une différence de quantité de colloïdes présents dans l'eau, ou (ii) à une différence de sorption des HAP entre les colloïdes du sédiment de surface et ceux du sédiment profond. Deux éléments sont en faveur de la seconde hypothèse :

1. Comparativement à celle du sédiment de surface, la matrice organique du sédiment profond semble plus réfractaire à une détérioration et à son passage en solution. Cet élément plaide en faveur d'une plus faible concentration en colloïdes dans l'eau des flacons de sédiment profond. Or le sédiment profond présente une plus grande proportion de HAP fixés à des colloïdes.
2. Les deux sédiments présentent un lien différent entre la concentration globale d'un HAP et son hydrophobicité. A contrario, pour la concentration en HAP libres, la corrélation avec l'hydrophobicité est la même pour les deux sédiments. Ceci plaide en faveur d'une différence entre les deux sédiments due spécifiquement à une différence de sorption des HAP par les colloïdes.

Cette plus grande capacité de fixation des HAP pour les colloïdes issus du sédiment profond pourrait avoir deux origines. Premièrement, il peut s'agir d'une différence de nature des sites de fixation des HAP sur les colloïdes. Cette hypothèse trouve un écho dans la différence de teneur en MOC des deux sédiments et la diagenèse précoce plus avancée de ce sédiment plus âgé [de Perre 09]. Le sédiment profond contient plus de MOC et cette dernière est sensible à l'aromaticité des HAP (cf. section 1.4.1.3 page 32). De ce fait, des colloïdes du sédiment profond contenant plus de MOC pourraient sorber une plus grande quantité de HAP que les colloïdes du sédiment de surface, à fortiori pour les HAP lourds (d'où une corrélation positive entre concentration globale et hydrophobicité telle que présentée dans la figure 5.1.2b).

La seconde origine possible à cette plus grande concentration en HAP dans les colloïdes du sédiment profond est d'ordre cinétique. Pour le sédiment profond, les HAP ont pu diffuser au sein de la matière organique durant une longue période, pénétrant plus profondément dans le matériau et libérant des sites de fixation en surface. Une plus grande quantité de HAP serait alors fixée par chaque colloïde. Les cinétiques de désorption des HAP par ces colloïdes seraient alors plus lentes que celles pour les colloïdes du sédiment de surface. Dans cette hypothèse, la *concentration* en HAP libres pourrait être constante alors que la *proportion* des HAP libres augmente. En effet, la matrice sédimentaire peut résorber les HAP libérés par les colloïdes. Ce qui pourrait ici constituer un biais expérimental, puisque la quantification par préleveur passif est effectuée après centrifugation. Or durant les 30j d'équilibration du POM en l'absence de la matrice sédimentaire, les colloïdes encore présents peuvent désorber des HAP sous forme libre dans l'eau, sans que la matrice sédimentaire résorbe ces derniers.

Enfin, on constate que les concentrations pour les deux sédiments tendent vers un rapprochement au cours du temps. Les deux sédiments ayant un matériel sédimentaire d'origine analogue, il peut être supposé qu'après un temps d'équilibration suffisant, les deux matrices sédimentaires présentent des équilibres analogues de sorption des HAP. L'âge du sédiment modifierait ainsi les cinétiques d'équilibration, mais pas les coefficients de partage à l'équilibre. Il n'est cependant pas possible de conclure sur ce sujet en l'absence d'expérimentations sur des temps plus longs.

5.2 Flacons en condition biotique-aérobie

5.2.1 Évolution du pH et du COT à travers le temps

Sédiment de surface

En condition biotique-aérobie, le pH présente des oscillations comprises entre 6,6 (t7j) et 6,9 (t124j). Comparativement aux flacons en condition abiotique, ces valeurs correspondent à une acidification du milieu (bien qu'à t124j les valeurs de pH des deux conditions convergent ; figure 5.2.1a). Le COT présente quant à lui une augmentation logarithmique de t1j à t45j, puis une diminution à t124j. Comparativement aux flacons

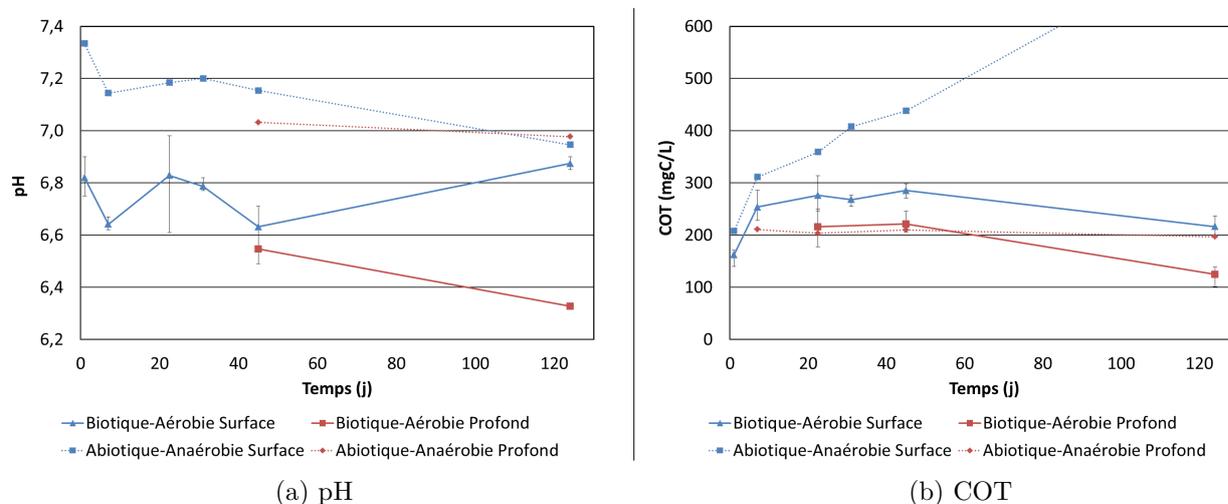


FIGURE 5.2.1: pH et COT, en conditions biotiques-aérobies, pour le sédiment de surface et profond

en condition abiotique, ces valeurs sont de plus en plus faibles au cours du temps (figure 5.2.1b).

Sédiment profond

Le pH décroît entre t45j et t124j, passant de 6,5 à 6,3. Comparativement aux flacons en condition abiotique, ces valeurs correspondent à une acidification du milieu (de presque une unité pH ; figure 5.2.1a). Le COT présente quant à lui un plateau de t22j à t45j, avec des valeurs indiscernables de celles en condition abiotique. A t124j, le COT présente une diminution de 42% (aussi bien comparativement à t45j en condition biotique-aérobie qu'à t124j en condition abiotique ; figure 5.2.1b).

Implications

Pour les deux sédiments, ces modifications semblent traduire une consommation de la matière organique par les micro-organismes. Le pH est alors la résultante des équilibres rédox de la matière organique dans l'eau d'une part, et des équilibres rédox des métabolites produits par les micro-organismes d'autre part. Cette modification du pH comparativement aux batchs en condition abiotique peut avoir un impact sur la capacité de sorption des HAP par la matière organique (cf. section 1.4.1.3 page 33). La sorption des HAP sur les colloïdes peut elle aussi être modifiée par l'acidification du milieu [de Perre 09].

Le COT semble quant à lui diminuer par la consommation du carbone sous forme colloïdale ou dissoute par les micro-organismes. Or le passage en condition biotique-aérobie à un impact plus faible pour le sédiment profond. Ceci pourrait indiquer une

moindre consommation de la matière organique pour ce sédiment. Cette différence de comportement peut découler (i) d'une population bactérienne moins bien adaptée à des conditions aérobies ou (ii) d'une matière organique plus ligneuse et donc moins facilement consommable ou source de nutriments de qualité inférieure, comparativement à celle du sédiment de surface.

Cette dégradation accentuée de la matière organique par rapport aux flacons en condition abiotique peut avoir deux conséquences. D'une part, la dégradation renforcée de la matière organique peut conduire à une augmentation du transfert de HAP qui y étaient fixés vers l'eau du flacon. D'autre part, si la consommation de la matière organique concerne les colloïdes, elle peut conduire à une diminution de la concentration en colloïdes transportant des HAP en suspension dans l'eau.

5.2.2 Évolution des concentrations en HAP à travers le temps

Concentration globale en HAP

En condition biotique-aérobie, la concentration globale normalisée dans l'eau est plus importante pour le sédiment profond que pour le sédiment de surface (figure 5.2.2). Mais bien que de t1j à t22j les deux sédiments présentent un pic de concentration analogue, le sédiment de surface présente par la suite une diminution de la concentration totale dans l'eau, tandis que le sédiment profond montre une ré-augmentation. Les concentrations totales pour les deux sédiments divergent donc au cours du temps. La somme des concentrations globales des 16 HAP pour le sédiment de surface représente 55% de celle du sédiment profond à t1j et 18% à t124j.

Pour la figure 5.2.3, l'écart des concentrations entre condition biotique-aérobie et abiotique-anaérobie est rapportée à la concentration en condition abiotique-anaérobie (équation 5.2.1). Une valeur supérieure à 0% indique une augmentation de la concentration du fait du passage en condition biotique, une valeur inférieure à 0% indique une diminution.

$$\text{Modification concentration (\%)} = \frac{C_{\text{Biotique-aérobie}} - C_{\text{Abiotique-anaérobie}}}{C_{\text{Abiotique-anaérobie}}} \quad (5.2.1)$$

Pour le sédiment de surface, il apparaît une augmentation de la concentration globale de t1j à t22j (figure 5.2.2) du fait du passage en condition biotique-aérobie (jusqu'à 92% d'augmentation pour la somme des HAP de 4 cycles, soit près d'un doublement de la concentration globale de ce groupe de HAP; figure 5.2.3a). A l'inverse, la diminution de concentration observée durant la seconde période (de t22j à t124j) correspond à une diminution des concentrations globales du fait du passage en condition biotique-aérobie (jusqu'à -55% pour la somme des HAP de 4 cycles, soit plus qu'une diminution de moitié de la concentration globale). Les HAP légers se distinguent par un impact plus faible du passage en condition biotique-aérobie.

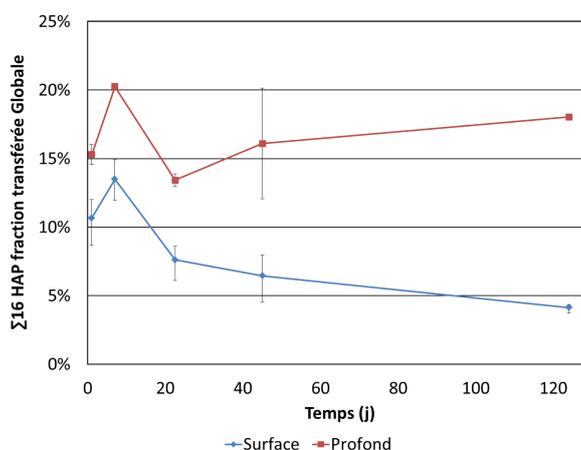


FIGURE 5.2.2: Concentrations globales normées, en conditions biotiques-aérobies, pour le sédiment de surface et profond.

Somme des concentrations mesurées par extraction liquide-liquide dans l'eau après centrifugation, normées par la somme des concentrations initiales dans le sédiment.

Pour le sédiment profond, on observe que les deux plages de variation de la concentration globale, de t1j à t22j puis de t22j à t124j (figure 5.2.2), ne sont pas dûes à un même effet du passage en condition biotique-aérobie que pour le sédiment de surface. En effet, durant la première période, mis à part à t7j, les concentrations globales sont abaissées par le passage en condition biotique-aérobie. Dans la seconde période, l'augmentation de la concentration globale correspond à un retour aux concentrations globales observées en condition abiotique. L'effet du passage en condition biotique-aérobie s'estompe donc entre t22j et t124j pour le sédiment profond (figure 5.2.3b). Comme pour le sédiment de surface, on note que l'effet du passage en condition biotique-aérobie est plus faibles sur les HAP de 2 et 3 cycles.

Concentration en HAP uniquement libres

La concentration en HAP libres (normalisée) est plus importante pour le sédiment profond. Mais à contrario de la tendance observée pour la concentration globale, les concentrations en HAP libres tendent à converger puis à se stabiliser à des valeurs comprises entre 0,6% pour le sédiment de surface et 0,8% pour le sédiment profond (figure 5.2.4). Ainsi la somme des concentrations des 16 HAP pour le sédiment de surface représente 66% de celle du sédiment profond à t1j et 81% à t124j.

Cependant l'observation de la figure 5.2.5 fait apparaître que ce rapprochement des concentrations libres normées au cours du temps ne signifient pas que les deux sédiments réagissent de manière analogue au passage en condition biotique aérobie. En effet il apparaît que ce changement de condition modifie la concentration libre du sédiment de surface avec une amplitude moindre que pour le sédiment profond (valeur moyenne de

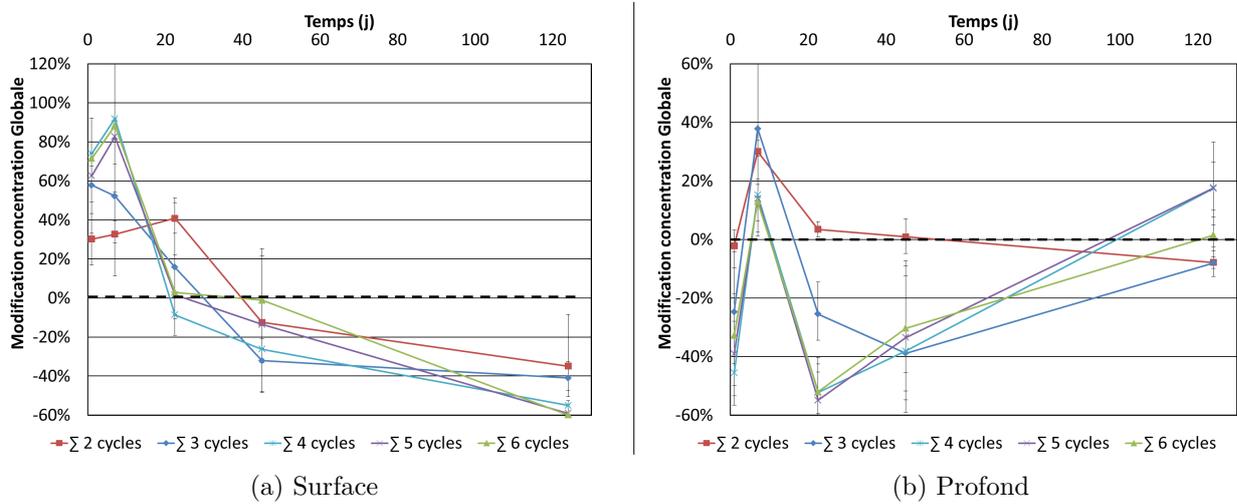


FIGURE 5.2.3: Impacts du passage en conditions biotiques-aérobies sur la concentration globale des cinq groupes de HAP.

Somme des concentrations mesurées par extraction liquide-liquide dans l'eau après centrifugation, rapportées à celle des flacons en condition abiotique-anaérobie (même méthode et même temps).

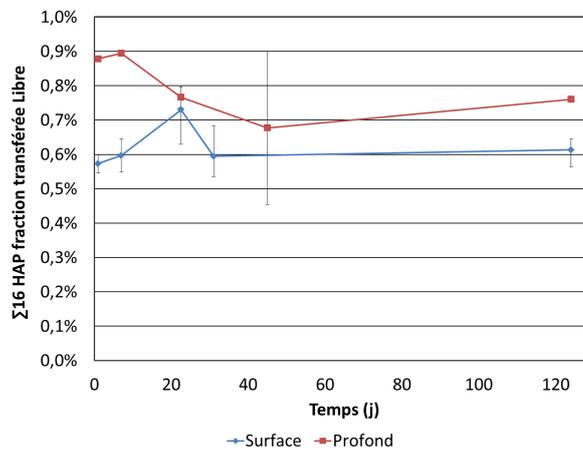


FIGURE 5.2.4: Concentrations libres normées, en conditions biotiques-aérobies, pour le sédiment de surface et profond.

Somme des concentrations mesurées par préleveur passif dans l'eau après centrifugation, normées par la somme des concentrations initiales dans le sédiment.

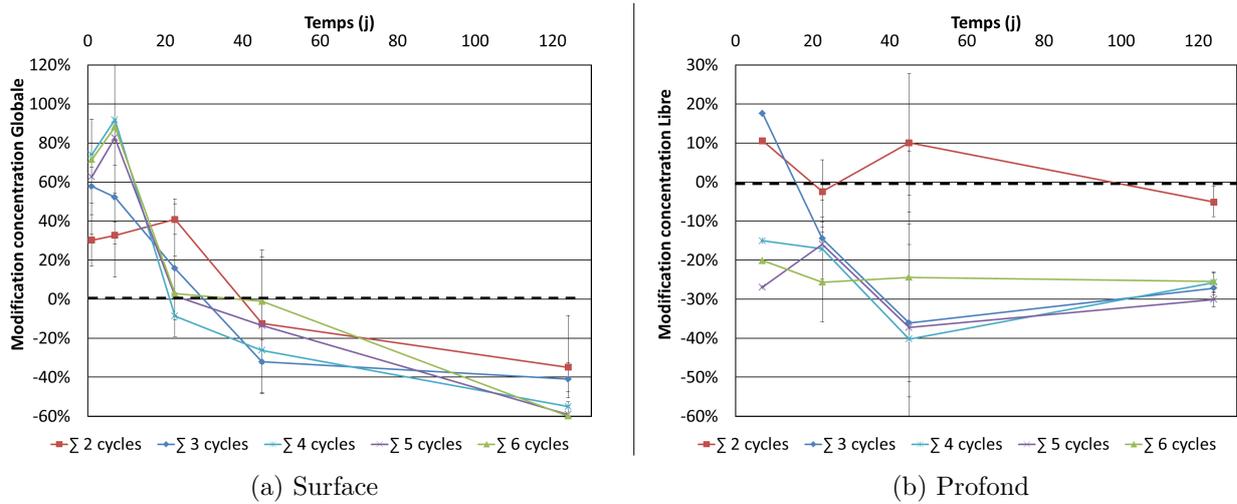


FIGURE 5.2.5: Impacts du passage en conditions biotiques-aérobies sur la concentration libre des cinq groupes de HAP.

Somme des concentrations mesurées par préleveur passif dans l'eau après centrifugation, rapportées à celle des flacons en condition abiotique-anaérobie (même méthode et même temps).

-1% pour la somme des 16 HAP sur les cinq temps pour sédiment de surface, contre -18% pour le sédiment profond).

Proportion de HAP libres

Durant les sept premiers jours, la proportion de HAP libres dans l'eau du flacon pour la somme des 16 HAP est voisine pour les deux sédiments (comprise entre 4% et 6%). Par la suite cette proportion de HAP libres augmente pour le sédiment de surface (figure 5.2.6). Ainsi pour la somme des 16 HAP à t124j, la proportion de HAP libres dans l'eau pour le sédiment de surface représentent 351% de celle du sédiment profond.

Pour le sédiment de surface, de t1j à t22j la proportion de HAP libres est diminuée par l'activité micro-biologique, mais à l'inverse de t22j à t124 cette proportion est augmentée. L'évolution en est logarithmique pour les HAP légers et linéaire pour les HAP lourds (figure 5.2.7a). Ainsi l'augmentation de proportion libre au cours du temps du fait du passage en condition biotique-aérobie est d'autant plus forte que le HAP est lourd.

Pour le sédiment profond, l'impact du passage en condition biotique-aérobie sur la proportion de HAP libres est irrégulier. On assiste à une alternance d'augmentation et de diminution de la proportion de HAP libres du fait du passage en condition biotique-aérobie. Ainsi t7j et t124j présentent une proportion de HAP libres diminuée (respectivement -36% et -41% pour la somme des HAP de 5 cycles). A l'inverse, t22j se distingue par une augmentation de la proportion de HAP libres (+55% pour la somme des HAP

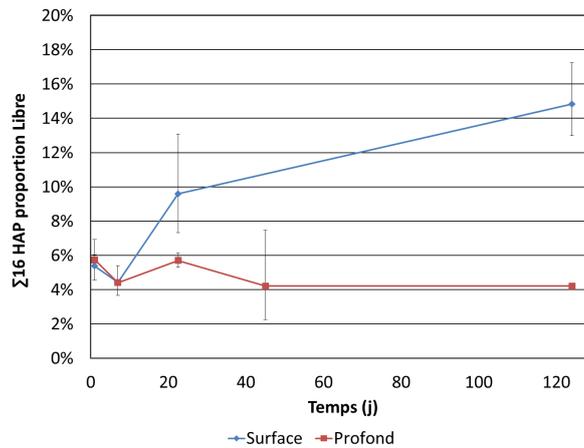


FIGURE 5.2.6: Proportions de HAP libres, en conditions biotiques-aérobies, pour le sédiment de surface et profond.

Somme des concentrations mesurées par préleveur passif dans l'eau après centrifugation, reportées à la somme des concentrations mesurées par extraction liquide-liquide (même temps et même condition d'incubation).

de 5 cycles). Comme pour le sédiment de surface, les modifications de proportion de proportion libre sont plus fortes au fur et à mesure que le nombre de cycles aromatiques des HAP augmentent.

Implications

Pour le sédiment de surface, l'activité micro-biologique induit une modification plus sensible des concentrations globales en HAP que des concentrations en HAP libres. Ceci signifie un impact plus fort sur les concentrations en HAP sorbés à des colloïdes que sur les concentration en HAP libres. Dans un premier temps, la consommation de la matrice organique du sédiment par les micro-organismes semble conduire à une augmentation de la concentration en colloïdes sorbant des HAP dans l'eau. Dans un second temps, la consommation de ces colloïdes par les micro-organismes conduit à une diminution de la concentration en HAP sorbés à des colloïdes dans l'eau.

La faible variation de la concentration en HAP libres peut être expliquée par deux composantes. D'une part une faible biodégradation des HAP libres, d'autre part une régulation de la concentration en HAP libres par la sorption (et désorption) des HAP sur la matrice sédimentaire. Les mesures ici réalisées ne permettent donc pas de quantifier l'importance de la biodégradation des HAP libres⁶. Cependant, elles permettent de constater que du point de vue de la concentration en HAP dans l'eau, l'effet principal de l'activité micro-biologique aérobie ne semble pas être la biodégradation des HAP libres,

6. Compléter ces mesures par une analyse isotopique pourrait permettre de quantifier cette biodégradation (cf. section 3.3 page 115).

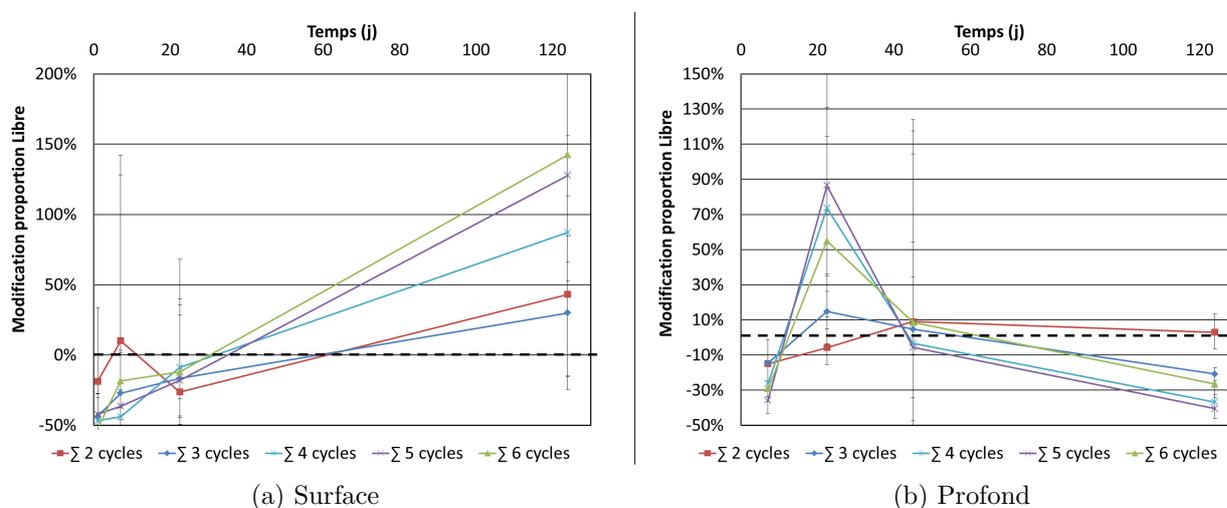


FIGURE 5.2.7: Impacts du passage en conditions biotiques-aérobies sur la proportion de HAP libres des cinq groupes de HAP.

Pour chaque groupe, proportion de HAP libres mesurée en condition biotique-aérobie rapportées à celles mesurées en condition abiotique-anaérobie (même temps).

mais la diminution des colloïdes assurant le transport des HAP dans l'eau.

Le sédiment profond ne montre pas les mêmes évolutions que celles relevées pour le sédiment de surface. De t_{22j} à t_{123j} , la concentration globale augmente de manière à retrouver des valeurs similaires à celles en condition abiotique. A l'opposé, sur cet intervalle de temps, la concentration en HAP libres est diminuée comparativement aux conditions abiotiques. Ceci semble être le fait de la consommation des colloïdes portant les HAP d'une part (de manière similaire au sédiment de surface) et d'une refixation des HAP libres par les colloïdes restants d'autre part.

La résultante de ces variations de concentrations globales et libres du fait du passage en condition biotique-aérobie est :

- pour le sédiment de surface, une augmentation de la proportion de HAP (d'autant plus forte que les HAP sont hydrophobes et donc sujets à sorption par les colloïdes),
- pour le sédiment profond, une diminution de la proportion de HAP libres.

Cette différence d'équilibre de répartition des HAP entre formes sorbées et libres pour les deux sédiments rend compte de leur différence de réactivité face à l'activité microbologique en condition aérobie. Deux facteurs peuvent expliquer cette différence entre les deux sédiments : (i) la population microbienne, (ii) la matière organique.

(i) La différence de sédiment employé peut induire une différence de population microbienne. En effet, les couches de sédiments employées pour les flacons de sédiment profond correspondent à une profondeur comprise entre -25cm et -35cm. Le consortium bactérien est donc adapté à une matrice plus contaminée par les HAP et ayant subi une diagenèse précoce. La diminution de la proportion de HAP libres pourrait alors traduire

une meilleure capacité de biodégradation des HAP par ce consortium.

(ii) La différence de sédiment employé peut induire une différence quant au degré de maturation de la matière organique. Ceci peut signifier une plus grande fraction de colloïdes récalcitrant face à la biodégradation et une plus grande capacité de sorption des HAP libres par ces colloïdes. Une telle situation pourrait correspondre à une importance croissante de la fraction de MOC ou lignifiée dans les colloïdes [Gourlay 04, Yu 11], du fait de la consommation de la MOE. Durant la biodégradation par les micro-organismes, la fraction de colloïdes réfractaire à la biodégradation augmente. Ceci traduit une augmentation du degré d'aromaticité des colloïdes, et donc de leur capacité de sorption des HAP [Tusseau-Vuillemin 07, Hur 11].

5.3 Flacons en condition biotique-anaérobie

5.3.1 Évolution du pH et du COT à travers le temps

Sédiment de surface

Le pH diminue au cours du temps, avec une pente analogue à celle en condition abiotique. Les valeurs de pH sont cependant plus faibles d'environ 0,1 unité pH (figure 5.3.1a). Le COT quant à lui présente des valeurs stables entre t22j et t124j. Ces valeurs sont plus faibles que celles en condition abiotique (figure 5.3.1b).

Sédiment profond

Le pH ne présente pas de modification significative du fait du passage en condition biotique (figure 5.3.1a). Le COT pour sa part montre une diminution linéaire entre t22j et t124j (figure 5.3.1b).

Implications

Les valeurs de pH sont ici moins modifiées que dans le cas des flacons en conditions biotiques-aérobies. Ceci pourrait être dû au fait qu'en l'absence de dioxygène, l'activité micro-biologique ne libère pas de CO₂ et l'acidification du milieu est alors faible. La conformation de la matière organique étant potentiellement impactée par le pH (cf. section 1.4.1.3 page 33), la structure de la matière organique peut être ainsi modifiée comparativement aux flacons en conditions biotique-aérobie.

On constate par ailleurs que le COT est quant à lui diminué, indiquant une probable consommation de la matière organique et donc une activité micro-biologique anaérobie.

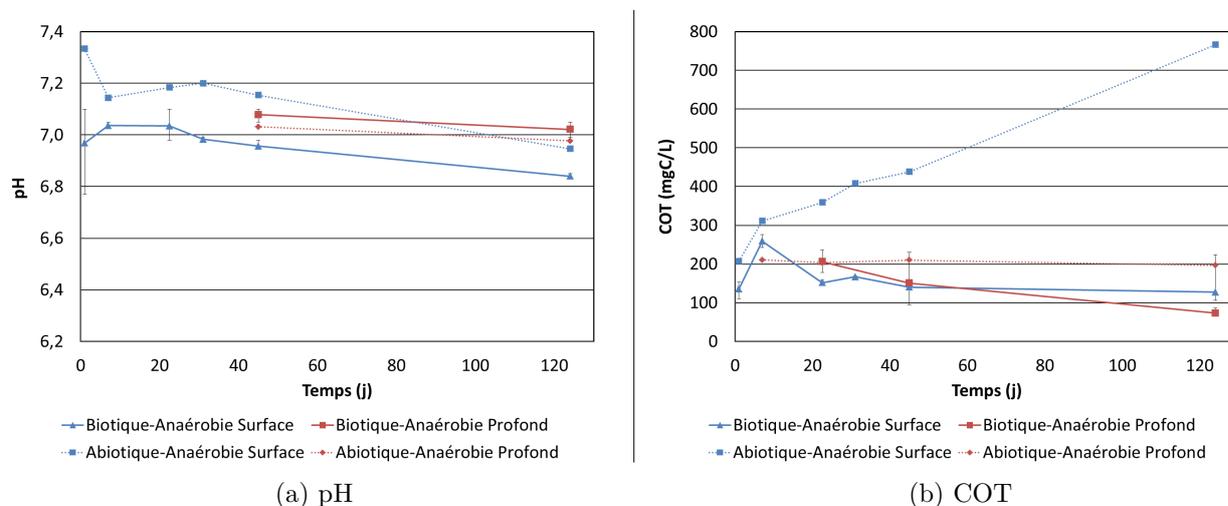


FIGURE 5.3.1: pH et COT, en conditions biotiques-anaérobies, pour le sédiment de surface et profond

5.3.2 Évolution des concentrations en HAP à travers le temps

Concentration globale en HAP

En condition biotique-anaérobie, la concentration globale pour le sédiment de surface présente une alternance d'augmentation et de diminution (figure 5.3.2). Ces valeurs étant comprises entre 11% et 8% jusqu'à t45j, avant de diminuer à 3% à t124j. Durant les 45 premiers jours d'incubation, il ne peut être écarté une période de latence, correspondant à l'adaptation de la population microbienne aux conditions strictement anaérobie.

Pour le sédiment profond, une diminution plus continue est observée, la concentration globale normée passant de 28% à t1j, à 12% à t124j. La concentration globale normalisée pour le sédiment profond est ainsi en tous temps plus importante que celle pour le sédiment de surface (figure 5.3.2).

Pour le sédiment de surface (figure 5.3.3a), il apparaît qu'avant t124, l'impact du passage en condition biotique-anaérobie est différent suivant le nombre de cycle des HAP. Ainsi à t7j, le naphthalène voit sa concentration augmentée (+16%), alors que pour la somme des HAP de 6 cycles elle est diminuée (-30%). A contrario, à t45j, ce sont les HAP légers qui voient leur concentration globale diminuée tandis qu'elle est d'autant plus augmentée que les HAP sont lourds (-9% pour le naphthalène, +83% pour la somme des HAP de 6 cycles). A t124j cependant, l'ensemble des groupes voient leur concentration globale diminuée (de -51% pour le naphthalène à -68% pour la somme des HAP de 5 cycles). Globalement, les alternances d'augmentation et diminution sont plus prononcées pour les HAP les plus lourds. Le naphthalène se démarque par sa décroissance proche de la linéarité.

Pour le sédiment profond (figure 5.3.3b), la concentration totale est globalement di-

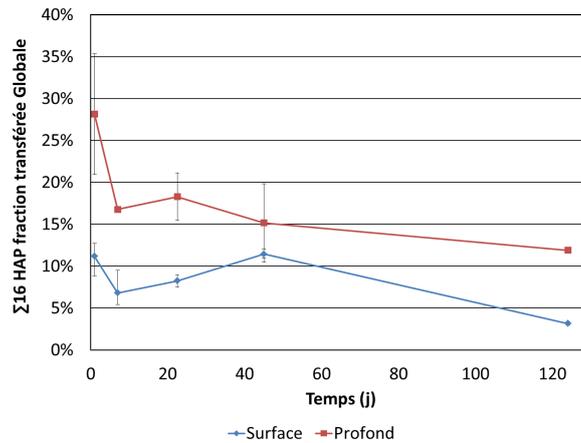


FIGURE 5.3.2: Concentrations globales normées, en conditions biotiques-anaérobies, pour le sédiment de surface et profond.

Somme des concentrations mesurées par extraction liquide-liquide dans l'eau après centrifugation, normées par la somme des concentrations initiales dans le sédiment.

minuée par l'activité micro-biologique de t1j à t45j. A t124j, les HAP de 2 à 4 cycles voient leurs concentrations globales avoisiner celles en condition abiotique. Là encore le naphthalène montre un impact du passage en condition biotique-anaérobie plus faible que les autres HAP.

Concentration en HAP libres

La concentration en HAP libres normée du sédiment de surface est en tout temps inférieure à celle du sédiment profond. D'une valeur moyenne de 0,6%, elle passe par un maximum de 0,7% à t31j. Celle du sédiment profond à une moyenne de 0,8% et présente un minimum de 0,7% à t22j et un maximum de 0,9% à t45j (figure 5.3.4).

Pour le sédiment de surface, il apparaît que l'impact du passage en condition biotique-anaérobie est similaire pour l'ensemble des HAP, avec une augmentation de la concentration en HAP libres aux temps t7j et t31j (figure 5.3.5a). Pour le sédiment profond, l'impact du passage en condition biotique-anaérobie est plus variable selon le groupe de HAP observé (figure 5.3.5b). A t7j, les HAP voient leur concentration diminuée d'autant plus qu'ils sont lourds, et à l'inverse à t45j, cet ordonnancement s'inverse (exception faite du naphthalène). A t124j, l'ensemble des groupes de HAP voient leur concentration diminuée de -4% (naphthalène) à -19% (HAP de 3 cycles).

Proportion de HAP libres

La proportion de HAP libres est en tout temps plus élevée pour le sédiment de surface que pour le sédiment profond, l'écart entre les deux étant croissant au cours du temps (figure 5.3.6). En effet pour le sédiment de surface, la proportion de HAP libres tend

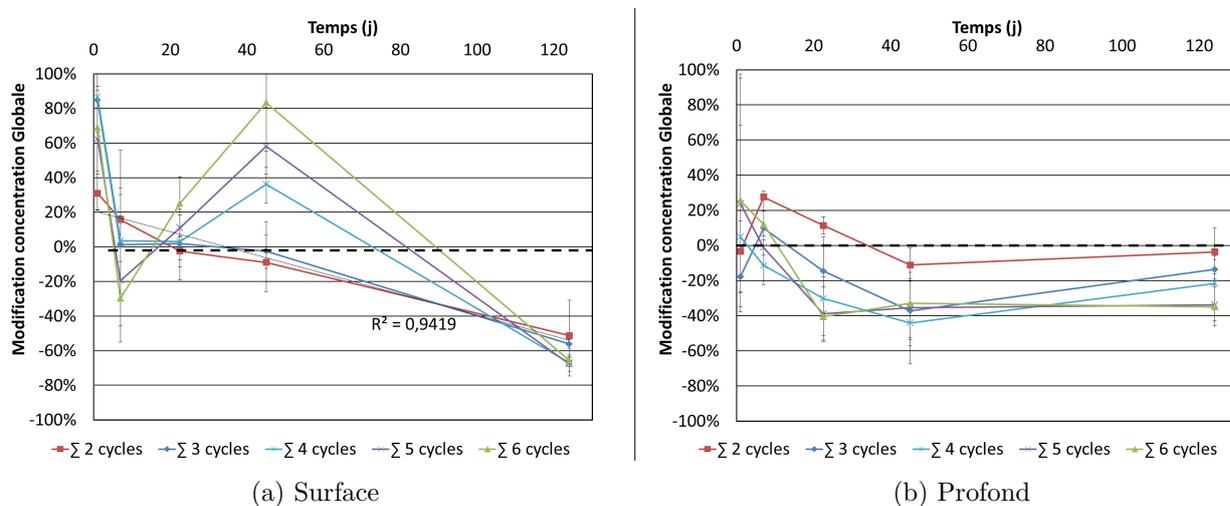


FIGURE 5.3.3: Impacts du passage en conditions biotiques-anaérobies sur la concentration globale des cinq groupes de HAP.

Somme des concentrations mesurées par extraction liquide-liquide dans l'eau après centrifugation, rapportées à celle des flacons en condition abiotique-anaérobie (même méthode et même temps).

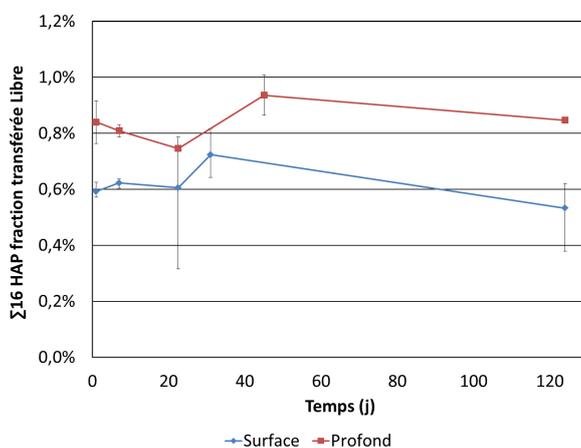


FIGURE 5.3.4: Concentrations libres normées, en conditions biotiques-anaérobies, pour le sédiment de surface et profond.

Somme des concentrations mesurées par préleveur passif dans l'eau après centrifugation, normées par la somme des concentrations initiales dans le sédiment.

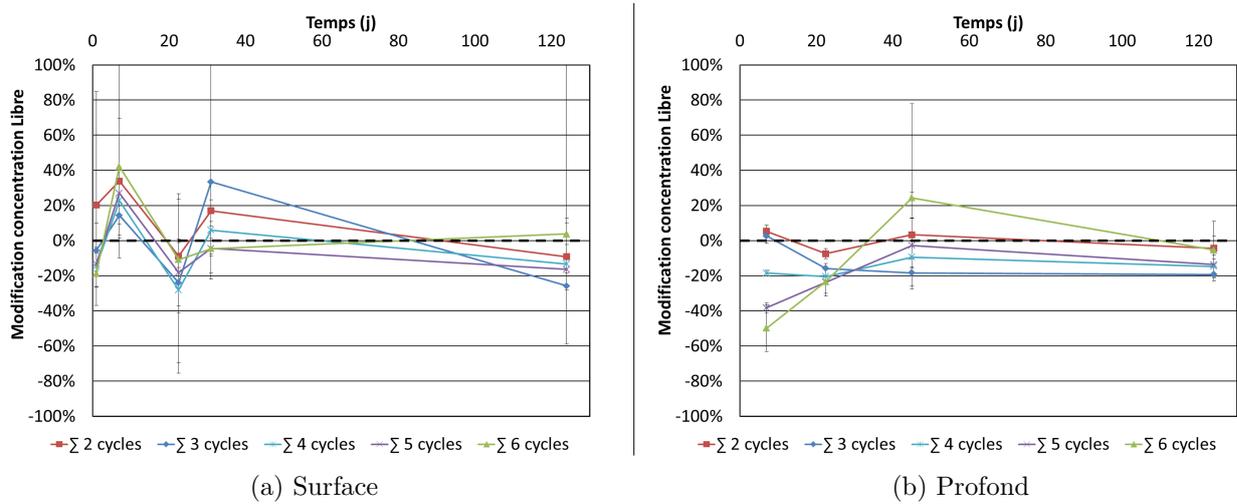


FIGURE 5.3.5: Impacts du passage en conditions biotiques-anaérobies sur la concentration libre des cinq groupes de HAP.

Somme des concentrations mesurées par préleveur passif dans l'eau après centrifugation, rapportées à celle des flacons en condition abiotique-anaérobie (même méthode et même temps).

à croître (triplant sa valeur entre t1j et t124j), tandis qu'elle se stabilise à t45j pour le sédiment profond (en doublant sa valeur sur l'intervalle t1j à t45j).

Il apparaît que pour le sédiment de surface, l'impact du passage en condition biotique-anaérobie diminue la concentration en HAP libres à t1j, mais l'augmente à t7j et t124j (figure 5.3.7a). Globalement, cette augmentation (comparativement aux flacons en condition abiotique) est plus forte pour les HAP les plus lourds. Exception faite de t7j, l'augmentation due au passage en condition biotique-anaérobie est d'une amplitude croissante avec le temps (pour la somme des HAP de 6 cycles, -52% à t1j, -29% à t22j et 203% à t124j).

Pour le sédiment profond, excepté à t7j, le passage en condition biotique-anaérobie se traduit aussi par une augmentation de la proportion de HAP libre, globalement plus marquée pour les HAP lourds (figure 5.3.7b). Mais cette augmentation est décroissante à t124j pour les cinq groupes de HAP.

Implications

Pour le sédiment de surface, la concentration globale est d'abord augmentée, puis diminuée par le passage en condition biotique-anaérobie, ceci avec une certaine sensibilité à la taille des HAP. Comparativement, la concentration sous forme libre est peu impactée. Il en résulte une augmentation de la proportion de HAP libres. De manière analogue aux observations dressées pour le passage en condition biotique-aérobie, l'impact prédomi-

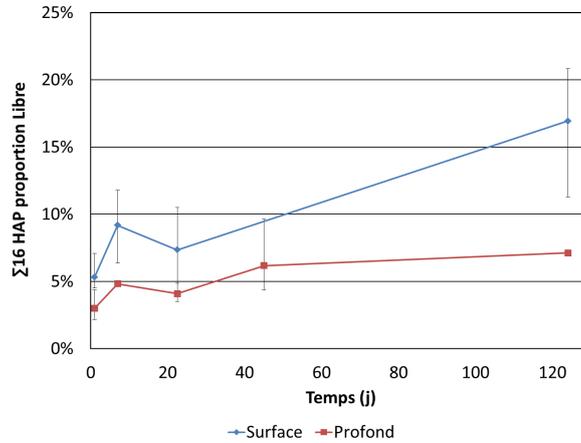


FIGURE 5.3.6: Proportions de HAP libres, en conditions biotiques-anaérobies, pour le sédiment de surface et profond.

Somme des concentrations mesurées par préleveur passif dans l'eau après centrifugation, reportées à la somme des concentrations mesurées par extraction liquide-liquide (même temps et même condition d'incubation).

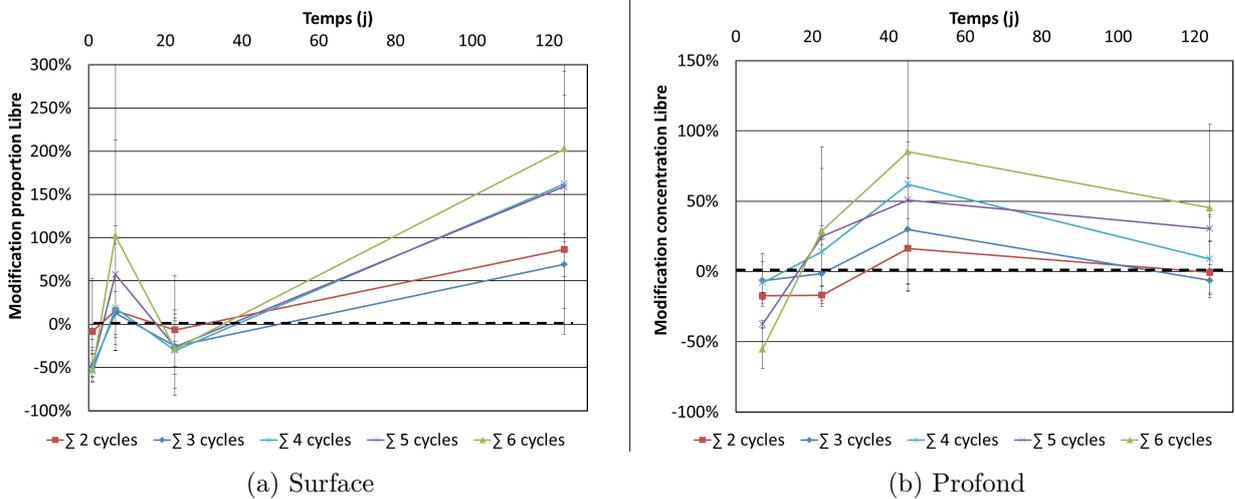


FIGURE 5.3.7: Impacts du passage en conditions biotiques-anaérobies sur la proportion de HAP libres des cinq groupes de HAP.

Pour chaque groupe, proportion de HAP libres mesurée en condition biotique-anaérobie rapportées à celles mesurée en condition abiotique-anaérobie (même temps).

nant du passage en condition biotique-anaérobie semble être une consommation par les micro-organismes des colloïdes transportant les HAP dans l'eau sous forme particulaire.

Pour le sédiment profond, là encore, la concentration globale est plus diminuée par le passage en condition biotique-anaérobie que la concentration en HAP libres. Cependant, comme observée dans le cas du passage en condition biotique-aérobie, après une diminution de la concentration globale entre t1j et t45j, à t124j la concentration globale semble présenter une ré-augmentation. Ceci semble signifier qu'en condition biotique-anaérobie aussi, le sédiment profond présente des colloïdes moins biodégradés que dans le cas du sédiment de surface. Ceci semble exclure l'hypothèse que cette moindre dégradation serait due à un consortium bactérien moins adapté aux conditions d'incubation que le sédiment de surface, puisque ici l'incubation se déroule en condition anaérobie. Cette constatation soutient l'hypothèse de colloïdes constitués d'une matière organique plus récalcitrante à la biodégradation pour le sédiment profond, donc âgé.

5.4 Comparaison de l'impact de l'activité micro-biologique en condition aérobie et anaérobie

Pour le sédiment de surface, il apparaît que le passage en condition biotique (en milieu aérobie ou anaérobie) conduit à des concentrations plus proches entre elles que celles observées en condition abiotique. Cette observation est moins patente pour le pH (figure 5.4.1a), mais se vérifie pour le COT (figure 5.4.1b) et l'ensemble des concentrations. Ainsi pour la somme des concentrations des 16 HAP, le passage en condition biotique-aérobie et biotique-anaérobie conduit respectivement, à t124j, à une diminution, pour la concentration globale de -55% et -66% (figure 5.4.2a), pour la concentration libre à une diminution de -18% et -29% (figure 5.4.2b) et enfin à une proportion de HAP libres augmentée de respectivement 82% et 107% (figure 5.4.2c). Les variations de concentrations globales à t7j et t45j échappent cependant à ce constat.

Pour le sédiment profond, la différence entre les impacts du passage en condition biotique aérobie et anaérobie est plus marquée. Les valeurs ainsi obtenues en condition biotique, aérobie et anaérobie, ne sont pas plus proches entre elles que des valeurs en condition abiotique-anaérobies. Par exemple, pour la somme des concentrations des 16 HAP à t124j, la concentration globale est augmentée de 12% en condition biotique-aérobie, alors qu'elle est diminuée de -26% en condition biotique-anaérobie (figure 5.4.2a). De même, la proportion de HAP libres est diminuée de -34% en condition biotique anaérobie alors qu'elle est augmentée de 12% en condition biotique-anaérobie (figure 5.4.2c).

Ainsi pour le sédiment de surface, le passage en condition biotique présente un impact similaire, que l'environnement soit aérobie ou anaérobie. A contrario, pour le sédiment de surface, l'impact du passage en condition biotique est-il plus dépendant d'un environnement aérobie ou anaérobie. A cette constatation s'ajoute une tendance à ce que ce passage en condition biotique entraîne des modifications plus importantes de la concen-

5.4 Comparaison de l'impact de l'activité micro-biologique en condition aérobie et anaérobie

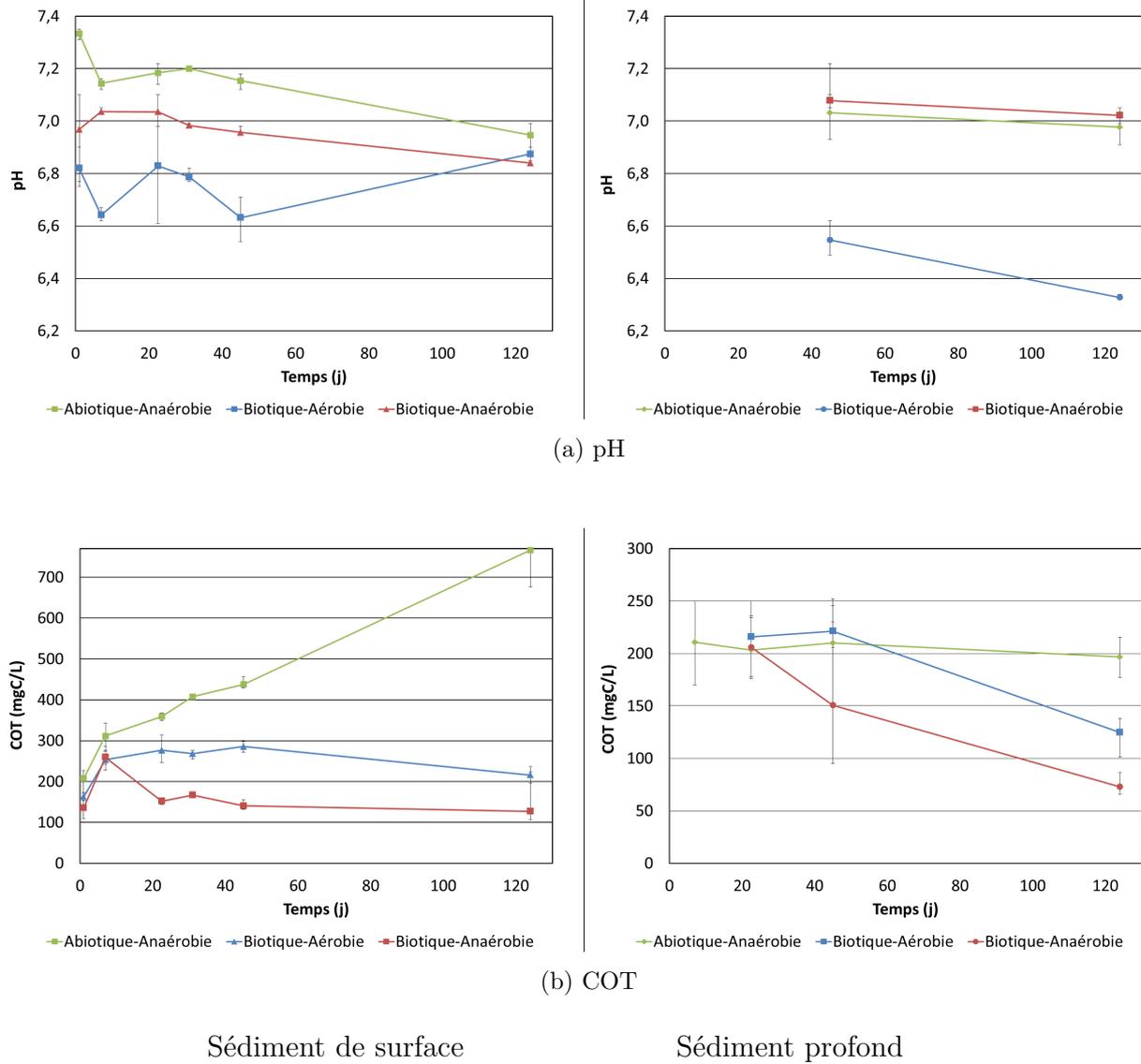
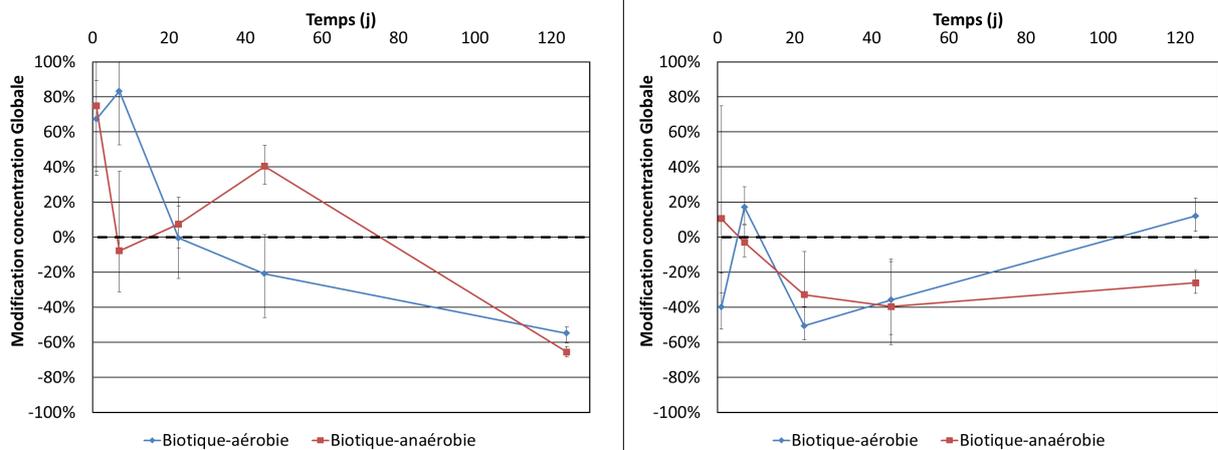


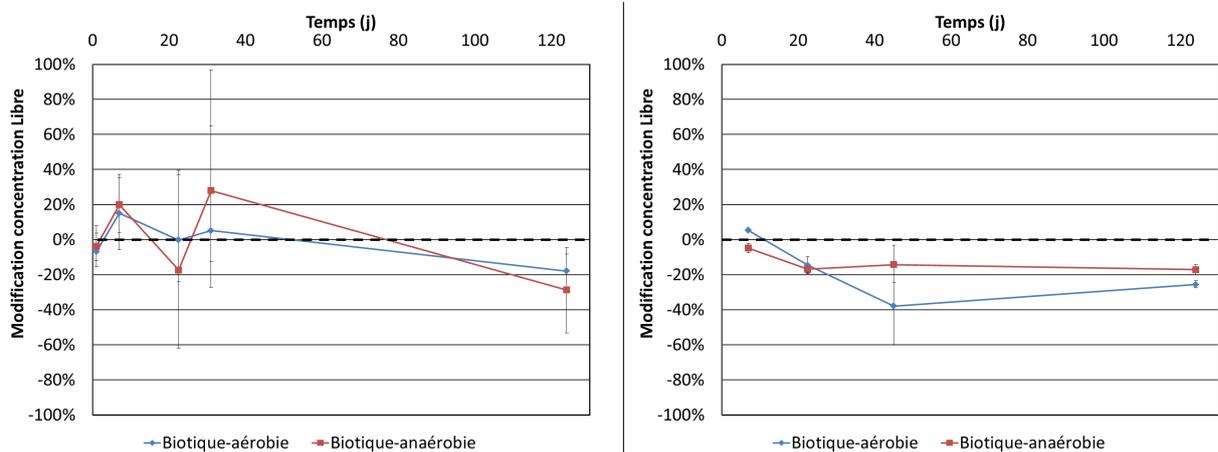
FIGURE 5.4.1: pH et COT, en conditions abiotiques-anaérobies, biotiques-aérobies et biotiques-anaérobies

tration en HAP (globale ou libre) pour le sédiment de surface que pour le sédiment profond. Cette différence de réponse au passage en condition biotique suivant la profondeur du sédiment est ici considérée comme une indication de l'effet de l'âge du sédiment. Un sédiment plus âgé, à la diagenèse précoce plus prononcée qu'un sédiment de surface, semble montrer une matière organique plus récalcitrante à la biodégradation par les micro-organismes. En réponse à cette moindre biodégradabilité des matières organiques, une moindre biodégradation des colloïdes porteurs de HAP dans l'eau semble être observée.

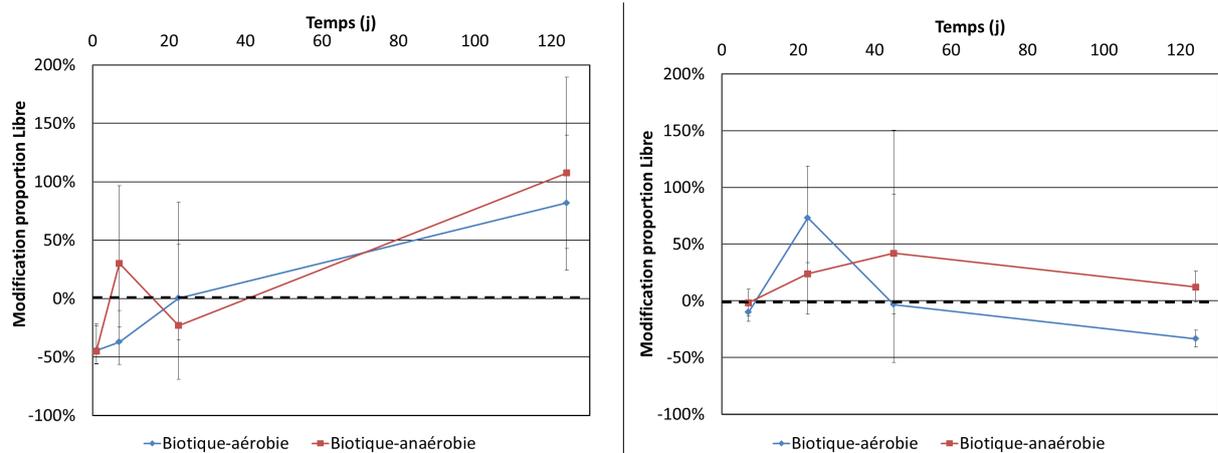
5.4 Comparaison de l'impact de l'activité micro-biologique en condition aérobie et anaérobie



(a) Impacts sur la concentration globale



(b) Impacts sur la concentration libre



(c) Impacts sur la proportion de HAP libres

Sédiment de surface

Sédiment profond

FIGURE 5.4.2: Impacts du passage en conditions biotiques-aérobies et biotiques-anaérobies, sur la concentration globale, la concentration libre et la proportion de HAP libres.

Concentrations mesurées dans l'eau des flacons en condition biotique-aérobie et biotique-anaérobie rapportées aux concentrations aux mêmes temps des flacons en condition abiotique-anaérobie

5.5 Conclusion et perspectives

Conclusions

Importance du transport par les colloïdes

Pour la somme des 16 HAP à t124j, cette proportion de HAP sorbés à des colloïdes est comprise entre 92% (condition abiotique) et 83% (biotique-anaérobie) pour le sédiment de surface, et entre 96% (biotique-aérobie) et 93% (biotique-anaérobie) pour le sédiment profond (table 5.5.1 page 162). Cet équilibre de répartition des HAP entre formes libres ou sorbées à des colloïdes est principalement contrôlée par l'hydrophobicité des HAP.

Dans le cadre d'une remobilisation sédimentaire stimulée, une partie non négligeable des HAP est donc en suspension dans l'eau sous forme sorbée à des colloïdes. Ces colloïdes permettent alors de réduire la biodisponibilité des HAP [Gourlay 05b, Gourlay 05a, Tusseau-Vuillemin 07]. De plus, ces colloïdes ne sont pas sensibles à une décantation et permettent alors un transport sur de grandes distances des HAP qui y sont sorbés, dans la colonne d'eau comme dans la colonne sédimentaire [White 05].

Impact de l'activité micro-biologique

L'activité micro-biologique joue un rôle dans l'équilibre de répartition des HAP entre formes libres et sorbées à des colloïdes (table 5.5.1 page 162). Soit en diminuant la concentration des colloïdes comme c'est le cas pour le sédiment de surface, soit en augmentant la capacité de sorption des colloïdes en suspension comme c'est le cas pour le sédiment profond. Il est ici proposé un modèle en deux étapes expliquant ces variations (figure 5.5.1 page 163).

Le passage en condition biotique (aérobie ou anaérobie) conduit dans un premier temps à une augmentation de la concentration globale en HAP sorbés, sans modifier la concentration en HAP libres. Cette augmentation de la concentration globale est alors interprétée comme l'augmentation de la concentration en HAP sorbés à des colloïdes. Pour expliquer cette observation, il est proposé que, par la dégradation de la matière organique de la matrice sédimentaire, l'activité micro-biologique conduite à une augmentation du relargage de colloïdes dans l'eau. Ces colloïdes seraient porteurs de HAP, soit dès leur libération de la matrice sédimentaire, soit en sorbant des HAP libres (lesquels sont « remplacés » par de nouveaux, du fait de l'équilibre de sorption de la matrice sédimentaire).

Dans un second temps, la concentration globale diminue, là encore sans modifier la concentration en HAP libres. Cette diminution de la concentration globale est ici interprétée comme une diminution de la concentration en HAP sorbés à des colloïdes. Pour expliquer cette observation, il est proposé que l'activité micro-biologique est une cinétique de dégradation des colloïdes plus forte que la libération de nouveaux colloïdes de la matrice sédimentaire. Cette diminution de la concentration en colloïdes se traduirait alors par une diminution de la concentration en HAP sorbés à des colloïdes.

Ainsi le principal impact de l'activité micro-biologique sur les HAP en suspension dans l'eau ne semble pas être ici la diminution de la concentration en HAP libres par leur biodégradation. Le principal effet semble être le contrôle de la concentration en HAP sorbés à des colloïdes.

Effet de l'âge du sédiment

Il est ici constaté expérimentalement que deux sédiments provenant d'un même site mais d'âges différents transfèrent dans la colonne d'eau des concentrations en HAP différentes (table 5.5.1 page suivante). Ceci sous forme libre et sorbée à des colloïdes, et indépendamment de la différence de contamination en HAP des deux sédiments. Cette différence semble due au fait qu'un sédiment profond présente une matrice sédimentaire et des colloïdes sorbant plus fortement les HAP. Soit du fait du phénomène de *vieillessement*, soit du fait d'une teneur en MOC plus élevée dans les sédiments (dû aux industries et aux sources d'énergie prédominantes dans le passé). En condition abiotique, ces différences semblent diminuer aux cours du temps, mais à une échelle de temps supérieure à plusieurs mois. Ainsi des conclusions relatives à la sorption des HAP dressées à partir d'observations d'un sédiment de surface récent ne peuvent être transposées sans réserve à un sédiment profond plus âgé.

En condition biotique (aérobie ou anaérobie), un plus grand âge du sédiment semble diminuer la capacité des micro-organismes à libérer puis dégrader des colloïdes, agents de transport des HAP dans l'eau. En effet, la matière organique plus lignifiée du fait de la diagenèse précoce, ou la MOC héritée du passé, sont des matériaux plus récalcitrants à la biodégradation. Il est ici proposé qu'à travers le temps, il en résulte une augmentation de la fraction de colloïdes réfractaires à la biodégradation, et donc de la concentration en HAP sorbés à de tels colloïdes (figure 5.5.1 page 163). En outre, cette matière organique peut constituer une source de nutriment de moindre qualité, et donc diminuer le dynamisme du consortium bactérien.

Implications pratiques pour la gestion des cours d'eaux

Le risque d'atteinte environnementale peut donc prendre une forme différente en fonction de l'âge du sédiment et des conditions de la remobilisation. Bien que ces expérimentations furent conduites dans un système fermé et donc fondamentalement distinct d'un cours d'eau, ces éléments permettent d'apporter des indications importantes pour comprendre les risques environnementaux associés au différents choix s'offrant aux gestionnaires de cours d'eau (cf. section 4.3 page 133).

Perspectives

Ces expérimentations ouvrent la voie à une étude plus systématique, avec une gamme plus diversifiée d'âges de sédiment et de compositions de matière organique. En outre cette étude tirerait bénéfice d'analyses complémentaires :

Sédiment	Condition	Somme 16 HAP	Somme 2 cycles	Somme 3 cycles	Somme 4 cycles	Somme 5 cycles	Somme 6 cycles
Sédiment Surface (récent)	Abiotique - Anaérobie	92%	37%	61%	94%	99,8%	99,96%
	Biotique - Aérobie	85%	10%	50%	89%	99,6%	99,91%
	Biotique - Anaérobie	83%	-17%*	34%	85%	99,5%	99,89%
	<i>Impact Biotique - Aérobie</i>	-82%	-43%	-30%	-87%	-128%	-142%
	<i>Impact Biotique - Anaérobie</i>	-107%*	-86%	-69%	-162%	-159%	-203%
Sédiment Profond (ancien)	Abiotique - Anaérobie	94%	61%	60%	96%	99,9%	99,98%
	Biotique - Aérobie	96%	59%	68%	98%	99,9%	99,99%
	Biotique - Anaérobie	93%	61%	62%	96%	99,9%	99,98%
	<i>Impact Biotique - Aérobie</i>	+34%	-3%	+37%	+37%	+41%	+27%
	<i>Impact Biotique - Anaérobie</i>	-12%	+1%	-9%	-9%	-30%	-45%

TABLE 5.5.1: Proportions de HAP sorbés à des colloïdes

La proportion de HAP à des colloïdes est égale à 1-Proportion HAP libres. : valeur aberrante. Pour rappel, « l'impact » est ici défini comme l'écart relatifs entre les concentrations en conditions biotique et les concentrations en conditions abiotiques.*

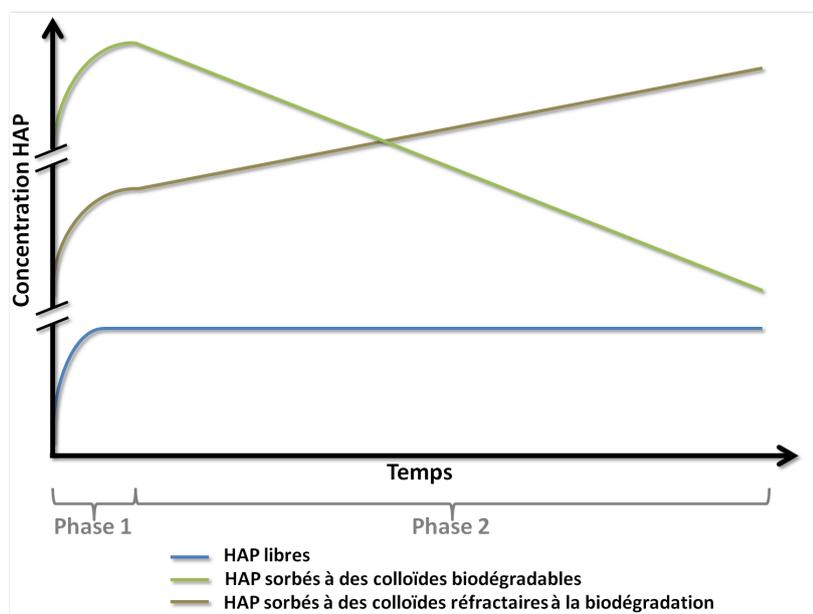


FIGURE 5.5.1: Schématisation de l'impact de l'activité micro-biologique sur les concentrations en HAP libres et sorbés aux colloïdes.

Phase 1 : l'activité micro-biologique dégrade la matière organique du sédiment, conduisant à une libération de colloïdes dans l'eau. Phase 2 : la cinétique de libération des colloïdes est en compétition avec la cinétique de biodégradation des colloïdes. Si la dégradation des colloïdes est plus importante que leur libération, la concentration en HAP sorbés sur les colloïdes décroît. L'existence de deux types de colloïdes, l'un sujet à la biodégradation et l'autre réfractaire, conduit à l'augmentation de la proportion de colloïdes réfractaires à la biodégradation dans l'eau. De ce fait, la concentration en HAP sorbés à des colloïdes sujets à biodégradation décroît, tandis qu'augmente la concentration en HAP sorbés à des colloïdes réfractaires à la biodégradation. La concentration en HAP libres dans l'eau est une combinaison des équilibres de sorption par la matrice sédimentaire et les deux populations de colloïdes. Cet équilibre peut être modulé par la biodégradation des HAP si sa cinétique est du même ordre de grandeur que celle des équilibres de sorption.

- caractérisation de la population micro-biologique (type de micro-organisme et densité),
- mesures plus fréquentes et sur une plage de temps plus longue,
- caractérisation plus poussée de la matrice sédimentaire et des colloïdes,
- mesures des concentrations globales et libres à différents temps après la centrifugation, afin d'observer l'état d'équilibre de la sorption des HAP par les colloïdes en l'absence de sédiments⁷.

De plus, cette approche pourrait être complétée par une analyse des signatures isotopiques des HAP (Compound Specific Isotope Analysis, CSIA). Ceci permettrait de séparer la modification de concentration en HAP libres à travers le temps en une première composante directement due à la biodégradation des HAP et en une seconde composante reflétant une modification des équilibres de sorption des matrices altérées par l'activité micro-biologique. Effectuer de telles analyses, d'une part sur les HAP libres, d'autre part sur l'ensemble des HAP, permettrait d'accéder à une quantification de l'écart de susceptibilité à la biodégradation entre HAP libres et HAP sorbés à des colloïdes.

7. Pour rappel, la mesure est ici systématiquement effectuée 30j après la centrifugation.

Conclusion et perspectives

Contexte et rappel des objectifs

La contamination du lit sédimentaire par des HAP fait courir un risque sur la qualité du cours d'eau, en raison de la capacité de ces HAP à repasser dans la colonne d'eau. Ce transfert des HAP est conditionné par de nombreux processus et paramètres interdépendants, tels que la sorption, la biodégradation ou la diffusion. La littérature rend majoritairement compte de ces mécanismes en les isolant, de manière à en obtenir une description fine. Ainsi peu d'études sont réalisées in situ ou sur un matériel naturel. De telles études sont pourtant nécessaires pour compléter la compréhension du devenir des HAP de fond de cours d'eau, en permettant de prendre en compte les effets croisés de ces différents processus.

L'enjeu de cette connaissance des transferts de HAP en conditions naturelles est pourtant une meilleure gestion environnementale des stocks de sédiments contaminés. En effet, la mission des gestionnaires des cours d'eau nécessite de pouvoir anticiper en pratique les conséquences des choix qui s'offrent à eux, tels que l'absence d'action, l'ouverture d'un canal à la navigation ou encore son curage. Cette étude avait alors pour objectif de mieux comprendre les mécanismes contrôlant la mobilité de ces HAP en conditions naturelles, et en particulier leur capacité à passer du sédiment contaminé à la colonne d'eau.

Pour ce faire, trois objectifs opérationnels ont été fixés :

1. Dans la colonne sédimentaire, observer l'évolution de la répartition des HAP entre sorption sur la matrice et forme libre dans l'eau interstitielle. Comparer cette évolution avec les caractéristiques physico-chimiques de la colonne sédimentaire.
2. Observer les profils de concentration en HAP sous forme libre, à travers l'interface et dans la colonne d'eau. Comparer ces profils pour une colonne d'eau au repos et une colonne d'eau brassée par la navigation.
3. Mesurer l'impact d'une remobilisation massive du matériel sédimentaire, tel qu'un curage, sur la libération de HAP sous forme libre et colloïdale dans la colonne d'eau. Observer les effets conjugués de l'âge du matériel sédimentaire remobilisé et de l'activité micro-biologique sur ce transfert des HAP.

Bilan des travaux effectués

Recherche d'un site expérimental

La recherche d'un site expérimental a été effectuée par l'exploration de la contamination du lit sédimentaire des canaux en région Nord-Pas-de-Calais, ceci à travers des données mises à disposition par Voies Navigables de France et l'Agence de l'Eau Artois-Picardie. Il apparaît alors que le canal de Lens est un canal représentatif du système hydrographique de surface régional. Ce canal présente de plus deux environnements contrastés, avec en CL1 une colonne d'eau au repos, et à sa confluence avec la Deûle, en CL0, une colonne d'eau brassée du fait de la navigation à proximité.

Développements méthodologiques

Le développement méthodologique des préleveurs passifs à l'École des Mines de Douai et à l'Institut Scientifique de Service Public a conduit à utiliser le polyoxyméthylène pour la quantification des HAP sous forme libre. Un protocole d'extraction répétable, aisé à mettre en place et sans perte de HAP mesurable a alors été conçu. A travers la comparaison des coefficients de partage des HAP (entre le POM et l'eau) obtenus et ceux issus de la littérature, il a été constaté que ces coefficients sont constants pour une grande variété de conditions (notamment concentration en HAP et rapport des masses de POM sur eau).

Ce matériau a alors été utilisé pour développer différents dispositifs pouvant être déployés in situ, en particulier dans la colonne sédimentaire ; ceci jusqu'à plus de 40cm de profondeur, avec une résolution maximale à l'interface de 0,6cm (en duplicas).

Équilibre de sorption des HAP le long de la colonne sédimentaire

Il a été entrepris l'étude in situ de la mobilité des HAP dans la colonne sédimentaire, au travers de la comparaison des concentrations en HAP libres dans l'eau interstitielle et dans la matrice sédimentaire. Le rapport des concentrations de ces deux formes de HAP dans la colonne sédimentaire a été utilisé comme indicateur de la capacité de la matrice sédimentaire à sorber les HAP. Cet indicateur a été mis en regard des caractéristiques physico-chimiques de la matrice sédimentaire. Sur cette base, deux colonnes sédimentaires de structures dissemblables ont été comparées, l'une correspondant à un tronçon du cours d'eau à sédimentation continue (non navigué), tandis que la seconde correspond à un tronçon du cours d'eau à sédimentation perturbée (exposé à la navigation).

Dans le cas du site à sédimentation continue (CL1), il a été observé une augmentation de la capacité de la matrice sédimentaire à sorber les HAP avec la profondeur. Cette évolution ne semble pas liée à la quantité de matière organique présente, mais à l'âge de la matrice sédimentaire. Ceci semble correspondre à l'expression du phénomène dit de vieillissement. A travers le temps, l'avancement de la diagenèse précoce et l'augmentation

du temps de contact entre les HAP et la matrice conduisent à un renforcement de la sorption des HAP.

Dans le cas du site à sédimentation perturbée (CL0), il n'a pas été observé une évolution progressive de la capacité de sorption de la matrice. Il a cependant été constaté de fortes variations de la capacité de sorption avec le changement brutale de typologie de la matrice sédimentaire. Dans l'eau interstitielle, il a alors été observé une transition plus progressive des concentrations en HAP libres. Ceci semble due à une diffusion des HAP au travers de la porosité de la colonne sédimentaire.

Profils de concentration en HAP libres à l'interface et dans la colonne d'eau

Les profils de concentration de HAP libres à l'interface eau-sédiment et dans la colonne d'eau ont été mesurés in situ. Le rôle du brassage de la colonne d'eau sur ces gradients a là encore été appréhendé par la comparaison de deux tronçons du même cours d'eau. Le premier ayant une colonne d'eau au repos (CL1), le second ayant une colonne d'eau brassée par la navigation fluviale à proximité (CL0).

Au niveau de l'interface eau-sédiment, il a été observé que pour les deux sites, la concentration en HAP libres dans l'eau interstitielle est supérieure à celle dans la colonne d'eau. Il apparaît ainsi un gradient de concentration qui suggère le transfert de HAP de la colonne sédimentaire contaminée vers la colonne d'eau, par la diffusion des HAP à travers l'interface. Ce gradient est plus fort en CL0 qu'en CL1. Ceci semble dû au fait que la navigation à proximité entraîne un brassage de la colonne d'eau, et diminue ainsi la couche limite de diffusion des HAP. La navigation du cours d'eau pourrait alors augmenter les flux de HAP en provenance du lit sédimentaire contaminé. De plus, il a été constaté un pic de concentration en HAP libre à l'interface en CL0. Ce pic pourrait être expliqué par une dégradation, par les micro-organismes, d'une matière organique sorbant des HAP. Cette dégradation serait limitée au sommet de l'interface, du fait de la faible infiltration du dioxygène à de plus grandes profondeurs. De plus, cet apport d'oxygène à l'interface serait permis en CL0 mais pas en CL1 du fait du brassage de la colonne d'eau.

Sur l'ensemble de la hauteur d'eau, la concentration en HAP libres dans la colonne d'eau tend à diminuer avec l'éloignement de l'interface eau-sédiment pour les deux sites. Mais en CL1 la hauteur +15cm montre des concentrations proches de celles à l'interface, tandis qu'en CL0, à +15cm on observe des concentrations en HAP libres proches des concentrations à un tiers et deux tiers de la hauteur d'eau (+70cm et +140cm). Ceci semble là encore être dû au brassage de la colonne d'eau en CL0. Ce brassage conduit à une homogénéisation des concentrations en HAP libres dans la colonne d'eau.

Impact du curage sur les concentrations en HAP libres dans la colonne d'eau

Afin d'observer les variations de concentration en HAP libres durant une remise en suspension massive de sédiment contaminé, des préleveurs passifs ont été placés en quatre

points le long du canal de Lens avant, pendant et après son curage.

Durant le curage, il a été constaté pour les quatre points de suivi et les différentes profondeurs une augmentation de la concentration en HAP libres (jusqu'à 220% d'augmentation de la concentration totale). L'amplitude de cette augmentation diminue avec la distance au curage (de l'amont à l'aval), sauf en CL0, site à la colonne d'eau brassée par la navigation. En CL0 on observe une augmentation de la concentration en HAP libres durant le curage proche de celle observée en CL3 (point de suivi à proximité du curage).

On suppose que l'augmentation de la concentration en HAP libres est le fruit de la remobilisation d'une partie du matériel sédiment (rupture brutale des équilibres physico-chimiques régnant dans la colonne sédimentaire et désorption de HAP), ainsi qu'une contamination de la colonne d'eau par de l'eau interstitielle (eau ayant une plus forte concentration en HAP libres). Pour expliquer la diminution de la concentration en HAP libre de l'amont à l'aval durant le curage, on suppose que les HAP libres sont progressivement refixés par les MES de la colonne d'eau durant le trajet de l'amont à l'aval. De ce fait, l'augmentation de concentration en HAP durant le curage est plus faible avec l'augmentation de la distance au curage. La forte augmentation de concentration en HAP libres en CL0, plus proche en amplitude de CL3 que CL1, est interprétée comme la dégradation des MES sur lesquels ont été refixés les HAP. Ceci du fait qu'en CL0, la colonne d'eau étant brassée, une meilleure oxygénation a pu permettre aux micro-organismes une activité de biodégradation plus intense des MES transportant les HAP⁸.

Plusieurs mois après le curage, les concentrations en HAP libres dans la colonne d'eau retrouvent des valeurs comparables à celles d'avant le curage. Cependant, les importances relatives en HAP légers et lourds sont modifiées. Les différentes mesures réalisées ne permettent pas de déterminer si les variations observées après le curage traduisent un état transitoire de retour à l'équilibre, ou un effet de saisonnalité dans la colonne d'eau.

Influence de l'âge de la matrice sédimentaire et de l'activité micro-biologique sur le transfert de HAP durant une remobilisation du sédiment

Les concentrations en HAP sous formes libres et sorbées sur colloïdes ont été mesurées durant la remobilisation stimulée de deux matrices sédimentaires, l'une récente, l'autre ancienne. Cette remobilisation a été réalisée dans trois conditions : abiotiques-anaérobies, biotiques-aérobies et biotiques-anaérobies.

L'observation de ces concentrations en conditions abiotiques fait alors apparaître le rôle de l'âge de la matrice sur cet équilibre de répartition entre HAP libres et sorbés à des colloïdes. Durant la remobilisation, la matrice âgée transfère une plus grande concentration de HAP dans la colonne d'eau que la matrice sédimentaire récente. Mais dans le même temps, cette matrice sédimentaire âgée libère une moindre fraction de HAP sous forme libre, le matériel colloïdale ayant une plus grande capacité de sorption

8. Ce scénario hypothétique est concordant avec les résultats obtenus par les expérimentations en conditions contrôlées.

des HAP. L'écart entre les deux matrices semble cependant diminuer au cours du temps. Il est envisagé que des contraintes cinétiques contribuent aux différences observées, mais qu'à des temps plus longs, des capacités de transfert analogues des HAP vers la colonne d'eau soient obtenues pour les deux matrices.

Lorsque une activité microbiologique peut s'exprimer durant l'agitation des échantillons, les concentrations en HAP libres dans la colonne d'eau sont plus faiblement impactées que les concentrations en HAP sorbés à des colloïdes. Dans un premier temps, cette concentration en HAP sorbés à des colloïdes augmente, puis décroît en conditions biotiques-aérobies. Ces résultats semblent indiquer que l'activité des micro-organismes conduit à une dégradation de la matière organique, celle-ci augmente dans un premier temps la concentration en colloïdes, et donc la concentration en HAP sorbés à des colloïdes. Dans un second temps, les micro-organismes semblent dégrader les colloïdes, et donc diminuer la concentration en HAP sorbés à des colloïdes⁹.

Cependant, cette biodégradation partielle des colloïdes par les micro-organismes augmente la capacité de sorption de la fraction restante des colloïdes. De plus, cette biodégradation des colloïdes semble diminuer avec l'augmentation de l'âge de la matrice, donc du degré de maturation de la matière organique.

En effet ces observations en conditions contrôlées étayent l'hypothèse d'une ré-augmentation de la concentration en HAP libres du fait d'une biodégradation des particules transportant les HAP.

Apports des travaux effectués

Rôle de la matière organique

Les présents travaux ont permis d'obtenir un corpus cohérent de mesures de concentrations dans des environnements et conditions variés, en vue de leurs inter-comparaisons. Ces résultats amènent à considérer que l'on observe ici l'expression d'interactions entre les processus de sorption, de biodégradation et des transport. On propose ici un modèle hypothétique quant au rôle de la matière organique à servir de média de ces interactions.

La navigation d'un cours d'eau conduit au brassage de la colonne d'eau, et donc à une homogénéisation de celle-ci. Ceci conduit notamment à une meilleure oxygénation de la colonne d'eau et de l'interface eau-sédiment. L'activité micro-biologique est alors renforcée, biodégradant alors plus activement la matière organique environnante. Cette consommation de la matière organique peut alors conduire parallèlement à :

- une libération de HAP qui y étaient fixés,
- une modification des concentrations en particules support dans la colonne d'eau,
- une fraction de matière organique restante avec une plus forte capacité de sorption des HAP.

9. Ces résultats sont concordants avec les observations réalisées in situ durant le curage.

Indications pour les gestionnaires de cours d'eau

Ces mesures en conditions naturelles pourraient constituer d'utiles indications pour les gestionnaires de cours d'eau. Ces travaux permettent aux gestionnaires de considérer les conséquences potentielles de l'ouverture à la navigation ou du curage d'un canal à lit sédimentaire contaminé.

Perspectives

A la suite de ce travail de mise en place de la méthodologie, il est apparu plusieurs axes de développement pour des travaux ultérieurs.

Dispositifs de prélèvement passifs in situ

Au vu du savoir-faire acquis, les préleveurs passifs peuvent être améliorés, notamment par l'augmentation de la résolution spatiale (par des structures porteuses plus performantes) et l'utilisation de composés de référence (pour le suivi de l'équilibration avec l'environnement). Ces perfectionnement pourraient être mis en place au cours de future campagnes de mesures in situ, en d'autres sites et conditions. Ces futures campagnes permettraient d'apprécier la spécificité des présents résultats vis-à-vis du canal de Lens.

Études mécanistiques

Ce travail a permis de mettre en avant la nécessité de certaines mesures complémentaires lors des campagnes de terrains ou d'expérimentations en conditions contrôlées. Ceci afin d'approfondir les hypothèses mécanistiques qui ont pu être ici formulées. Principalement, ces mesures complémentaires concernent :

- le cours d'eau : vitesse du courant, turbidité et saisonnalité ;
- les MES (dont colloïdes) : concentration, granulométrie, physico-chimie, coefficient de partage des HAP et cinétiques de sorption, susceptibilité à la biodégradation ;
- la matière organique de la matrice sédimentaire : degré de maturation, évolution lorsque exposée à la biodégradation ;
- les micro-organismes : caractérisation du consortium, de sa capacité à biodégrader la matière organiques et les HAP.

Approche isotopique

L'extraction de HAP sous forme libre par préleveurs passifs semble un outil qui pourrait offrir une appréciable complémentarité à l'analyse isotopique (Compound-Specific Isotope Analysis). En effet, ce type d'analyse nécessite des échantillons extrêmement concentrés mais dans le même temps très purs. Or l'extraction par préleveurs passifs permet une pré-concentration et une pré-purification des HAP remarquable, diminuant ainsi les post-traitements potentiellement sources de fractionnement isotopique parasite.

De plus, dans le cadre d'une étude de la biodégradation des HAP dans la colonne sédimentaire, cette combinaison apparaît riche de potentiels. En effet, les HAP sous forme libre dans l'eau interstitielle sont les plus exposés à une biodégradation, et donc à un fractionnement isotopique mesurable par CSIA. Procédant à de telles mesures à différentes profondeurs, on pourrait alors obtenir un historique de la biodégradation des HAP à travers le temps. Or l'utilisation de préleveurs passifs permettrait d'accéder à ces HAP sous forme libre dans la colonne sédimentaire, jusqu'alors difficilement accessible pour une analyse CSIA.

Bibliographie

- [Accadi-Dey 03] AmyMarie Accadi-Dey. *Black Carbon in Marine Sediments : Quantification and Implications for the Sorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology Woods Hole Oceanographic Institution, 2003.
- [Achten 09] C. Achten & T. Hofmann. *Native polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in coals-A hardly recognized source of environmental contamination*. *Science of the total Environment*, vol. 407, no. 8, pages 2461–2473, 2009.
- [Ahn 05a] S. Ahn, D. Werner, H. K. Karapanagioti, D.R. McGlothlin, R. N. Zare & R. G. Luthy. *Phenanthrene and pyrene sorption and intraparticle diffusion in polyoxymethylene, coke, and activated carbon*. *Environmental Science & Technology*, vol. 39, pages 6516–6526, September 2005.
- [Ahn 05b] Sungwoo Ahn, David Werner & Richard G. Luthy. *Physico-chemical characterization of coke-plant soil for the assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon availability and the feasibility of phytoremediation*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 24, no. 9, pages 2185–2195, 2005.
- [Ahn 08] Sungwoo Ahn, David Werner & Richard G. Luthy. *Modeling PAH mass transfer in a slurry of contaminated soil or sediment amended with organic sorbents*. *Water Research*, vol. 42, no. 12, pages 2931–2942, June 2008. [www](#)
- [Ahrens 04] Michael J. Ahrens & Craig V. Depree. *Inhomogeneous distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons indifferent size and density fractions of contaminated sediment from Auckland Harbour, New Zealand : an opportunity for mitigation*. *Marine Pollution Bulletin*, vol. 48, no. 3-4, pages 341–350, February 2004. [www](#)
- [Allan 09] Ian J. Allan, Kees Booij, Albrecht Paschke, Graham A. Vrana Branislavand Mills & Richard Greenwood. *Field Performance of Seven Passive Sampling Devices for Monitoring of*

- Hydrophobic Substances*. Environmental Science & Technology, vol. 43, no. 14, pages 5383–5390, July 2009. [www](#)
- [Allan 10] Ian J. Allan, Christopher Harman & Erling Kringstad Alf-hild and Bratsberg. *Effect of sampler material on the uptake of PAHs into passive sampling devices*. Chemosphere, vol. 79, no. 4, pages 470–475, April 2010. [www](#)
- [Amer 06] Ahmed Khalil Souliman Amer. *L'influence des interactions physico-chimiques des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) avec les constituants des sols sur leurs mobilité et leur transfert dans l'environnement*. PhD thesis, Université Henri Poincaré, Nancy I, 2006.
- [Arp 09] Hans Peter H. Arp, Gijs D. Breedveld & Gerard Cornelissen. *Estimating the in situ Sediment-Porewater Distribution of PAH-s and Chlorinated Aromatic Hydrocarbons in Anthropogenic Impacted Sediments*. Environmental Science & Technology, vol. 43, no. 15, pages 5576–5585, August 2009. [www](#)
- [Arp 11] Hans Peter H. Arp, Frederic Villers, Aivo Lepland, Stavros Kalaitzidis, Kimon Christanis, Amy M.P. Oen, Gijs D. Breedveld & Gerard Cornelissen. *Influence of historical industrial epochs on pore water and partitioning profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in Oslo Harbor, Norway, sediment cores*. Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 30, no. 4, pages 843–851, 2011. [www](#)
- [Auvray 07] Isabelle Auvray. *Biodégradabilité - stabilité des matières organiques dans des sédiments de rivières : caractérisation des dynamique des fractions extractibles et des nutriments et polluants associés*. Master's thesis, Université Henri Poincaré ED RP2E, 2007.
- [Baek 91] S. O. Baek, R. A. Field, M. E. Goldstone, J. N. Kirk P. W. and Lester & R. Perry. *A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons : Sources, fate and behavior*. Water, Air, & Soil Pollution, vol. 60, no. 3, pages 279–300, December 1991. [www](#)
- [Barthe 08] Mickael Barthe, Emilien Pelletier & Gerard Breedveld Gijs D. and Cornelissen. *Passive samplers versus surfactant extraction for the evaluation of PAH availability in sediments with variable levels of contamination*. Chemosphere, vol. 71, no. 8, pages 1486–1493, April 2008. [www](#)
- [Bayen 09] Stephane Bayen, Thomas L. ter Laak, Jacques Buffle & Joop L. M. Hermens. *Dynamic Exposure of Organisms and Passive*

- Samplers to Hydrophobic Chemicals*. Environmental Science & Technology, vol. 43, no. 7, pages 2206–2215, 2009. [www](#)
- [Berner 80] R.A. Berner. Early diagenesis : A theoretical approach. Numéro 1. Princeton University Press, 1980.
- [Bidleman 95] Terry F. Bidleman & Laura L. McConnell. *A review of field experiments to determine air-water gas exchange of persistent organic pollutants*. Science of The Total Environment, vol. 159, no. 2-3, pages 101–117, January 1995. [www](#)
- [Blum 09] Philipp Blum, Daniel Hunkeler, Matthias Weede, Christof Beyer, Peter Grathwohl & Barbara Morasch. *Quantification of biodegradation for o-xylene and naphthalene using first order decay models, Michaelis-Menten kinetics and stable carbon isotopes*. Journal of Contaminant Hydrology, vol. 105, no. 3-4, pages 118–130, April 2009. [www](#)
- [Boitsov 09] Stepan Boitsov, H.K.B. Jensen & Jarle Klungsoyr. *Natural background and anthropogenic inputs of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in sediments of South-Western Barents Sea*. Marine Environmental Research, vol. 68, no. 5, pages 236–245, December 2009. [www](#)
- [Booij 02] Kees Booij, Foppe Smedes & Evaline M. van Weerlee. *Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers*. Chemosphere, vol. 46, no. 8, pages 1157–1161, March 2002. [www](#)
- [Booij 03] Kees Booij, Jose R. Hoedemaker & Joop F. Bakker. *Dissolved PCBs, PAHs, and HCB in Pore Waters and Overlying Water of Contaminated Harbor Sediments*. Environmental Science & Technology, vol. 37, no. 18, pages 4213–4220, September 2003. [www](#)
- [Boudreau 01] B.P. Boudreau & B.B. Jorgensen. The benthic boundary layer : Transport processes and biogeochemistry. Oxford University Press, USA, 2001.
- [Bouloubassi 06] Ioanna Bouloubassi, Laurence Méjanelle, Romain Pete, Joëlle Fillaux, Anne Lorre & Vanessa Point. *PAH transport by sinking particles in the open Mediterranean Sea : A 1 year sediment trap study*. Marine Pollution Bulletin, vol. 52, no. 5, pages 560 – 571, 2006. [www](#)
- [Bouloubassi I 93] I. Bouloubassi & A. Saliot. *Dissolved, Particulate And Sedimentary Naturally Derived Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons In A Coastal Environment - Geochemical Significance*. Marine Chemistry, vol. 42, no. 2, pages 127–143, April 1993.

- [Braendli 08] Rahel C. Braendli, Thomas Hartnik & Gerard Henriksen Thomas and Cornelissen. *Sorption of native polyaromatic hydrocarbons (PAH) to black carbon and amended activated carbon in soil*. Chemosphere, vol. In Press, Corrected Proof, pages –, 2008. [www](#)
- [Cerniglia 92] C.E. Cerniglia. *Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons*. Biodegradation, vol. 3, no. 2, pages 351–368, 1992.
- [Cha] *Charbonnage de France*. http://webcdf.brgm.fr/dArticle.php?id_rubrique=126&id_article=324
- [Cho 10] Yeo-Myoung Cho, David Werner, Kevan B. Moffett & Richard G. Luthy. *Assessment of Advective Porewater Movement Affecting Mass Transfer of Hydrophobic Organic Contaminants in Marine Intertidal Sediment*. Environmental Science & Technology, vol. 44, no. 15, pages 5842–5848, August 2010. [www](#)
- [Christensen 05] Erik R. Christensen & Philip A. Bzdusek. *PAHs in sediments of the Black River and the Ashtabula River, Ohio : source apportionment by factor analysis*. Water Research, vol. 39, no. 4, pages 511–524, February 2005. [www](#)
- [Chung 93] Gui-Yung Chung, Ben J. McCoy & Kate M. Scow. *Criteria to assess when biodegradation is kinetically limited by intraparticle diffusion and sorption*. Biotechnology and Bioengineering, vol. 41, no. 6, pages 625–632, 1993.
- [Citeau 04] Laëtitia Citeau. *Etude des colloïdes naturels présents dans les eaux gravitaires de sols contaminés : relation entre nature des colloïdes et réactivité vis-à-vis des métaux (Zn, Cd, Pb, Cu)*. PhD thesis, 2004.
- [Cornelissen 04a] Gerard Cornelissen, Marie Elmquist, Inga Groth & Orjan Gustafsson. *Effect of Sorbate Planarity on Environmental Black Carbon Sorption*. Environmental Science & Technology, vol. 38, no. 13, pages 3574–3580, 2004. [www](#)
- [Cornelissen 04b] Gerard Cornelissen & Orjan Gustafsson. *Sorption of Phenanthrene to Environmental Black Carbon in Sediment with and without Organic Matter and Native Sorbates*. Environmental Science & Technology, vol. 38, no. 1, pages 148–155, 2004. [www](#)
- [Cornelissen 05a] G. Cornelissen, O. Gustafsson, T. D. Bucheli, M. T. O. Jonker, A. A. Koelmans & P. C. M. Van Noort. *Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils : Mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation*. Environmental

- Science & Technology, vol. 39, no. 18, pages 6881–6895, September 2005.
- [Cornelissen 05b] Gerard Cornelissen & Orjan Gustafsson. *Importance of Unburned Coal Carbon, Black Carbon, and Amorphous Organic Carbon to Phenanthrene Sorption in Sediments*. Environmental Science & Technology, vol. 39, no. 3, pages 764–769, February 2005. [www](#)
- [Cornelissen 05c] Gerard Cornelissen, Joris Haftka, John Parsons & Orjan Gustafsson. *Sorption to Black Carbon of Organic Compounds with Varying Polarity and Planarity*. Environmental Science & Technology, vol. 39, no. 10, pages 3688–3694, May 2005. [www](#)
- [Cornelissen 06] Gerard Cornelissen, Gijs D. Breedveld, Kimon Kalaitzidis Stavros and Christanis, Anne Kibsgaard & Amy M. P. Oen. *Strong sorption of native PAHs to pyrogenic and unburned carbonaceous geosorbents in sediments*. Environmental Science & Technology, vol. 40, no. 4, pages 1197–1203, February 2006. [www](#)
- [Cornelissen 08a] G. Cornelissen, A. Pfttersen, D. Broman & G. D. Mayer P. and Breedveld. *Field testing of equilibrium passive samplers to determine freely dissolved native polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations*. Environmental Toxicology And Chemistry, vol. 27, no. 3, pages 499–508, March 2008.
- [Cornelissen 08b] Gerard Cornelissen, Hans Peter H. Arp, Audun Pettersen Arne and Hauge & Gijs D. Breedveld. *Assessing PAH and PCB emissions from the relocation of harbour sediments using equilibrium passive samplers*. Chemosphere, vol. 72, no. 10, pages 1581–1587, August 2008. [www](#)
- [Cornelissen 09] Gerard Cornelissen, Gudny Okkenhaug, Gijsbert D. Breedveld & Jan-Erik Sorlie. *Transport of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in a landfill : A novel equilibrium passive sampler to determine free and total dissolved concentrations in leachate water*. Journal of Hydrology, vol. 369, no. 3-4, pages 253–259, May 2009. [www](#)
- [Couling 10] Natalie R. Couling, Marcie G. Towell & Kirk T. Semple. *Bio-degradation of PAHs in soil : Influence of chemical structure, concentration and multiple amendment*. Environmental Pollution, vol. In Press, Corrected Proof, pages –, 2010. [www](#)
- [Cuypers 00] Chiel Cuypers, Tim Grotenhuis, Jan Joziassse & Wim Rulkens. *Rapid Persulfate Oxidation Predicts PAH Bioavailability in Soil and Sediments*. Environmental Science & Technology, vol. 34, no. 10, pages 2057–2063, 2000. [www](#)

- [de Perre 09] Chloé de Perre. *Etude des interactions matière organique dissoute - contaminants organiques dans l'environnement aquatique*. PhD thesis, 2009.
- [Delaune 81] R. D. Delaune, W. H. Patrick & M. E. Casselman. *Effect of sediment pH and redox conditions on degradation of benzo(a)pyrene*. *Marine Pollution Bulletin*, vol. 12, no. 7, pages 251–253, July 1981. [www](#)
- [Deschamps 09] Thomas Deschamps. *Comment déterminer le degré d'évolution de la matière organique dans les sédiments de cours d'eau*. Rapport technique, 2009.
- [Dormard 01] S. Dormard. *L'économie du nord-pas-de-calais : histoire et bilan d'un demi-siècle de transformations*. Presses universitaires du Septentrion, 2001.
- [Dou 09] Junfeng Dou, Xiang Liu & Aizhong Ding. *Anaerobic degradation of naphthalene by the mixed bacteria under nitrate reducing conditions*. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 165, no. 1-3, pages 325–331, June 2009. [www](#)
- [DRIRE 04] Nord Pas-de-Calais DRIRE. *L'industrie au Regard de l'Environnement en 2003*. Rapport technique, 2004.
- [Eek 08] Espen Eek, Gerard Cornelissen, Anne Kibsgaard & Gijs D. Breedveld. *Diffusion of PAH and PCB from contaminated sediments with and without mineral capping; measurement and modelling*. *Chemosphere*, vol. 71, no. 9, pages 1629–1638, April 2008. [www](#)
- [Eek 10] Espen Eek, Gerard Cornelissen & Gijs D. Breedveld. *Field Measurement of Diffusional Mass Transfer of HOCs at the Sediment-Water Interface*. *Environmental Science & Technology*, pages null–null, August 2010. [www](#)
- [Eggleton 04] Jacqueline Eggleton & Kevin V. Thomas. *A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events*. *Environment International*, vol. 30, no. 7, pages 973–980, September 2004. [www](#)
- [E.Honrath 95] Richard E. Honrath. *CE251 - Environmental Engineering Fundamentals - Part I. Physical Processes - Mass Transport Processes*. Rapport technique, 1995. [www](#)
- [Elmqvist 04] M. Elmqvist, O. Gustafsson & P. Andersson. *Quantification of sedimentary black carbon using the chemothermal oxidation method : an evaluation of ex situ pretreatments and standard additions approaches*. *Limnology And Oceanography-Methods*, vol. 2, pages 417–427, December 2004. [www](#)

- [Endo 09] Satoshi Endo, Peter Grathwohl, Stefan B. Haderlein & Torsten C. Schmidt. *Effects of Native Organic Material and Water on Sorption Properties of Reference Diesel Soot*. Environmental Science & Technology, vol. 0, no. 0, 2009. [www](#)
- [Eyrolle 94] Frédérique Eyrolle. *La fraction colloïdale organique dans les processus de transport des métaux dans les eaux de surface : application aux systèmes d'altération en milieu tropical (Brésil)*. PhD thesis, Université d'Aix-Marseille III, 1994.
- [Fan 10] Cheng-Wei Fan, Tien-Nan Yang & Shuh-Ji Kao. *Characteristics of sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the subtropical Feitsui Reservoir, Taiwan*. Journal of Hydrology, vol. In Press, Corrected Proof, pages –, 2010. [www](#)
- [Fasnacht 02] Matthew P. Fasnacht & Neil V. Blough. *Aqueous Photodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Environmental Science & Technology, vol. 36, no. 20, pages 4364–4369, 2002. [www](#)
- [Fasnacht 03a] Matthew P. Fasnacht & Neil V. Blough. *Kinetic analysis of the photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solution*. Aquatic Sciences - Research Across Boundaries, vol. 65, no. 4, pages 352–358, December 2003. [www](#)
- [Fasnacht 03b] Matthew P. Fasnacht & Neil V. Blough. *Mechanisms of the Aqueous Photodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Environmental Science & Technology, vol. 37, no. 24, pages 5767–5772, 2003. [www](#)
- [Fechner 94] Hemond & Fechner. *Dispersion mécanique*, 1994.
- [Fernandez 09a] Loretta A. Fernandez, Charles F. Harvey & Philip M. Gschwend. *Using Performance Reference Compounds in Polyethylene Passive Samplers to Deduce Sediment Porewater Concentrations for Numerous Target Chemicals*. Environmental Science & Technology, vol. 43, no. 23, pages 8888–8894, December 2009. [www](#)
- [Fernandez 09b] Loretta A. Fernandez, John K. MacFarlane, Alexandra P. Tcaiciuc & Philip M. Gschwend. *Measurement of Freely Dissolved PAH Concentrations in Sediment Beds Using Passive Sampling with Low-Density Polyethylene Strips*. Environmental Science & Technology, vol. 43, no. 5, pages 1430–1436, 2009. [www](#)
- [Fisher 11] Tom T. Fisher, Robin J. Law, Heather S. Rumney, Mark F. Kirby & Carole Kelly. *Towards a scheme of toxic equivalency factors (TEFs) for the acute toxicity of PAHs in sediment*. Ecotoxicology and Environmental Safety, no. 0, pages –, 2011. [www](#)

- [Fry 94] V. A. Fry & J. D. Istok. *Effects Of Rate-Limited Desorption On The Feasibility Of In-Situ Bioremediation*. Water Resources Research, vol. 30, no. 8, pages 2413–2422, August 1994.
- [Gevao 98] B. Gevao, K. C. Jones & J. Hamilton-Taylor. *Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) deposition to and processing in a small rural lake, Cumbria UK*. The Science of The Total Environment, vol. 215, no. 3, pages 231–242, May 1998. [www](#)
- [Ghosh 00] Upal Ghosh, J. Seb Gillette, Richard G. Luthy & Richard N. Zare. *Microscale Location, Characterization, and Association of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Harbor Sediment Particles*. Environmental Science & Technology, vol. 34, no. 9, pages 1729–1736, May 2000. [www](#)
- [Ghosh 10] Upal Ghosh & Steven B. Hawthorne. *Particle-Scale Measurement of PAH Aqueous Equilibrium Partitioning in Impacted Sediments*. Environmental Science & Technology, vol. 44, no. 4, pages 1204–1210, February 2010. [www](#)
- [Gillet 84] M. Gillet. *Histoire sociale du nord et de l'europe du nord-ouest*, volume 14. Université de Lille III, 1984.
- [Go 09] Jason Go, David J. Lampert, Julia A. Stegemann & Danny D. Reible. *Predicting contaminant fate and transport in sediment caps : Mathematical modelling approaches*. Applied Geochemistry, vol. 24, no. 7, pages 1347 – 1353, 2009. [www](#)
- [Go 11] Jason Go & Julia Stegemann. *Modelling post-depositional transport of PAHs in aquatic bed sediments using CoReTranS*. Journal of Soils and Sediments, pages 1–8, 2011. 10.1007/s11368-012-0553-6. [www](#)
- [Gocht 07a] Tilman Gocht, Johannes A.C. Barth, Michaela Epp, Maik Jochmann, Michaela Blessing, Torsten C. Schmidt & Peter Grathwohl. *Indications for pedogenic formation of perylene in a terrestrial soil profile : Depth distribution and first results from stable carbon isotope ratios*. Applied Geochemistry, vol. 22, no. 12, pages 2652–2663, December 2007. [www](#)
- [Gocht 07b] Tilman Gocht, Bertrand Ligouis, Matthias Hinderer & Peter Grathwohl. *Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbon in rural soils based on mass balances at the catchment scale*. Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 26, no. 4, pages 591–600, 2007. [www](#)
- [Gomez-Lahoz 05] Cesar Gomez-Lahoz & José-Julio Ortega-Calvo. *Effect of Slow Desorption on the Kinetics of Biodegradation of Polycyclic A-*

- romatic Hydrocarbons*. Environmental Science & Technology, vol. 39, no. 22, pages 8776–8783, November 2005. [www](#)
- [Gourlay-Francé 08] Catherine Gourlay-Francé, Catherine Lorgeoux & Marie-Hélène Tusseau-Vuillemin. *Polycyclic aromatic hydrocarbon sampling in wastewaters using semipermeable membrane devices : Accuracy of time-weighted average concentration estimations of truly dissolved compounds*. Chemosphere, vol. 73, no. 8, pages 1194 – 1200, 2008. [www](#)
- [Gourlay 04] Catherine Gourlay. *Biodisponibilité des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les écosystèmes aquatiques : influence de la matière organique naturelle et anthropique*. PhD thesis, 2004.
- [Gourlay 05a] Catherine Gourlay, Cécile Miège, Aurélien Noir, Corinne Ravellet, Jeanne Garric & Jean-Marie Mouchel. *How accurately do semi-permeable membrane devices measure the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons to Daphnia magna ?* Chemosphere, vol. 61, no. 11, pages 1734 – 1739, 2005. [www](#)
- [Gourlay 05b] Catherine Gourlay, Jean-Marie Mouchel, Marie-Hélène Tusseau-Vuillemin & Jeanne Garric. *Influence of algal and bacterial particulate organic matter on benzo[a]pyrene bioaccumulation in Daphnia magna*. Science of The Total Environment, vol. 346, no. 1–3, pages 220 – 230, 2005. [www](#)
- [Gourlay 05c] Catherine Gourlay, Marie-Hélène Tusseau-Vuillemin, Jean-Marie Mouchel & Jeanne Garric. *The ability of dissolved organic matter (DOM) to influence benzo[a]pyrene bioavailability increases with DOM biodegradation*. Ecotoxicology and Environmental Safety, vol. 61, no. 1, pages 74 – 82, 2005. [www](#)
- [Guerin 97] William F. Guerin & Stephen A. Boyd. *Bioavailability of naphthalene associated with natural and synthetic sorbents*. Water Research, vol. 31, no. 6, pages 1504–1512, June 1997. [www](#)
- [Gustafsson 97] Orjan Gustafsson, Farnaz Haghseta, Charmaine Chan, John MacFarlane & Philip M. Gschwend. *Quantification of the Dilute Sedimentary Soot Phase and Implications for PAH Speciation and Bioavailability*. Environmental Science & Technology, vol. 31, no. 1, pages 203–209, 1997. [www](#)
- [Hammes 07] K. Hammes, M.W.I. Schmidt, R.J. Smernik, W.P. Currie L.A. and Ball, T.H. Nguyen, P. Louchouart, Ö. Houel S. and Gustafsson, M. Elmquist *et al.* *Comparison of quantification methods to measure fire-derived (black/elemental) carbon in soils and sediments using reference*

- materials from soil, water, sediment and the atmosphere. *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 21, no. 3, 2007. [www](#)
- [Haritash 09] A.K. Haritash & C.P. Kaushik. *Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) : A review*. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 169, no. 1–3, pages 1 – 15, 2009. [www](#)
- [Harris 11] Kate A. Harris, Mark B. Yunker, Neil Dangerfield & Peter S. Ross. *Sediment-associated aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal British Columbia, Canada : Concentrations, composition, and associated risks to protected sea otters*. *Environmental Pollution*, vol. 159, no. 10, pages 2665–2674, October 2011. [www](#)
- [Hatzinger 95] P.B. Hatzinger & M. Alexander. *Effect of Aging of Chemicals in Soil on Their Biodegradability and Extractability*. *Environmental Science & Technology*, vol. 29, no. 2, pages 537–545, 1995.
- [Haven 89] J. ; Welte D. H. Haven H. L. Ten ; Rullkotter. *Steroid biological marker hydrocarbons as indicators of organic matter diagenesis in Deep Sea sediment : geochemical reactions and influence of different heat flow regimes*. *Geologische Rundschau*, vol. 78, no. 3, pages 841–850, 1989.
- [Hawthorne 08] Steven B. Hawthorne, Randy W. St. Germain & Nicholas A. Azzolina. *Laser-Induced Fluorescence Coupled with Solid-Phase Microextraction for In Situ Determination of PAHs in Sediment Pore Water*. *Environmental Science & Technology*, vol. 42, no. 21, pages 8021–8026, 2008. [www](#)
- [Hawthorne 11] Steven B. Hawthorne, Michiel T. O. Jonker, Stephan A. van der Heijden, Carol B. Grabanski, Nicholas A. Azzolina & David J. Miller. *Measuring Picogram per Liter Concentrations of Freely Dissolved Parent and Alkyl PAHs (PAH-34), Using Passive Sampling with Polyoxymethylene*. *Analytical Chemistry*, vol. 83, no. 17, pages 6754–6761, 2011. [www](#)
- [Heijden 09] Stephan A. van der Heijden & Michiel T. O. Jonker. *PAH Bioavailability in Field Sediments : Comparing Different Methods for Predicting in Situ Bioaccumulation*. *Environmental Science & Technology*, vol. 43, no. 10, pages 3757–3763, 2009. [www](#)
- [Hellou 95] J. Hellou, D. Mackay & B. Fowler. *Bioconcentration Of Polycyclic Aromatic-Compounds From Sediments To Muscle Of Finfish*. *Environmental Science & Technology*, vol. 29, no. 10, pages 2555–2560, October 1995.
- [Hesse 10] Falk Hesse, Hauke Harms, Sabine Attinger & Martin Thullner. *Linear Exchange Model for the Description of Mass Transfer Li-*

- imited Bioavailability at the Pore Scale*. Environmental Science & Technology, vol. 44, no. 6, pages 2064–2071, March 2010. [www](#)
- [Hong 08] Lei Hong & Richard G. Luthy. *Uptake of PAHs into polyoxymethylene and application to oil-soot(lampblack)-impacted soil samples*. Chemosphere, vol. 72, no. 2, pages 272–281, May 2008. [www](#)
- [Huang 97] Weilin Huang, Thomas M. Young, Mark A. Schlautman, Hong Yu & Walter J. Weber. *A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments.9. General Isotherm Nonlinearity and Applicability of the Dual Reactive Domain Model*. Environmental Science & Technology, vol. 31, no. 6, pages 1703–1710, June 1997. [www](#)
- [Huang 03] Weilin Huang, Pingan Peng, Zhiqiang Yu & Jiamo Fu. *Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments*. Applied Geochemistry, vol. 18, no. 7, pages 955–972, July 2003. [www](#)
- [Huckins 02] James N. Huckins, Jimmie D. Petty, Jon A. Lebo, Fernanda V. Almeida, Kees Booij, David A. Alvarez, Walter L. Cranor, Randal C. Clark & Betty B. Mogensen. *Development of the Permeability/Performance Reference Compound Approach for In Situ Calibration of Semipermeable Membrane Devices*. Environmental Science & Technology, vol. 36, no. 1, pages 85–91, January 2002. [www](#)
- [Hur 11] Jin Hur, Bo-Mi Lee & Hyun-Sang Shin. *Microbial degradation of dissolved organic matter (DOM) and its influence on phenanthrene-DOM interactions*. Chemosphere, vol. In Press, Corrected Proof, pages –, 2011. [www](#)
- [Jayr 01] Emmanuel Jayr. *Devenir des hydrocarbures aromatique polycycliques (HAP) en milieu crayeux : Sorption et biodégradation*. PhD thesis, 2001.
- [Johnsen 05] Anders R. Johnsen, Lukas Y. Wick & Hauke Harms. *Principles of microbial PAH-degradation in soil*. Environmental Pollution, vol. 133, no. 1, pages 71–84, January 2005. [www](#)
- [Johnson 98] Kraig Johnson & Sambhunath Ghosh. *Feasibility of anaerobic biodegradation of PAHs in dredged river sediments*. Water Science and Technology, vol. 38, no. 7, pages 41–48, 1998. [www](#)
- [Jones 99] Kim D. Jones & Christine L. Tiller. *Effect of Solution Chemistry on the Extent of Binding of Phenanthrene by a Soil Humic Acid : A Comparison of Dissolved and Clay Bound Humic*. Envi-

- ronmental Science & Technology, vol. 33, no. 4, pages 580–587, February 1999. [www](#)
- [Jonker 00] Michiel T. O. Jonker & Foppe Smedes. *Preferential Sorption of Planar Contaminants in Sediments from LakeKetelmeer, The Netherlands*. Environmental Science & Technology, vol. 34, no. 9, pages 1620–1626, May 2000. [www](#)
- [Jonker 01] Michiel T. O. Jonker & Albert A. Koelmans. *Polyoxymethylene Solid Phase Extraction as a Partitioning Method for Hydrophobic Organic Chemicals in Sediment and Soot*. Environmental Science & Technology, vol. 35, no. 18, pages 3742–3748, 2001. [www](#)
- [Jonker 02] Michiel T. O. Jonker & Albert A. Koelmans. *Sorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls to Soot and Soot-like Materials in the Aqueous Environment : Mechanistic Considerations*. Environmental Science & Technology, vol. 36, no. 17, pages 3725–3734, 2002. [www](#)
- [Jonker 05] Michiel T. O. Jonker, Steven B. Hawthorne & Albert A. Koelmans. *Extremely Slowly Desorbing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soot and Soot-like Materials : Evidence by Supercritical Fluid Extraction*. Environmental Science & Technology, vol. 39, no. 20, pages 7889–7895, 2005. [www](#)
- [Kalbitz 03] K. Kalbitz, J. Schmerwitz, D. Schwesig & E. Matzner. *Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties*. Geoderma, vol. 113, no. 3–4, pages 273 – 291, 2003. Ecological aspects of dissolved organic matter in soils. [www](#)
- [Karapanagioti 00] H. K. Karapanagioti, S. Kleineidam, D. A. Sabatini, P. Grathwohl & B. Ligouis. *Impacts of heterogeneous organic matter on phenanthrene sorption : Equilibrium and kinetic studies with aquifer material*. Environmental Science & Technology, vol. 34, no. 3, pages 406–414, February 2000.
- [Karapanagioti 01a] H. K. Karapanagioti, C. M. Gossard, K. A. Strevett, R. L. Kolar & D. A. Sabatini. *Model coupling intraparticle diffusion/sorption, nonlinear sorption, and biodegradation processes*. Journal Of Contaminant Hydrology, vol. 48, no. 1-2, pages 1–21, March 2001.
- [Karapanagioti 01b] Hrissi K. Karapanagioti, Jeffrey Childs & David A. Sabatini. *Impacts of Heterogeneous Organic Matter on Phenanthrene Sorption : Different Soil and Sediment Samples*. Environmental Science & Technology, vol. 35, no. 23, pages 4684–4690, 2001. [www](#)

- [Karimi-Lotfabad 96] Soheila Karimi-Lotfabad, Michael A. Pickard & Murray R. Gray. *Reactions of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons on Soil*. Environmental Science & Technology, vol. 30, no. 4, pages 1145–1151, January 1996. [www](#)
- [King 07] Amanda J. King, James W. Readman, John L. Zhou, A.J. King, J.W. Readman & J.L. Zhou. *Behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons in dissolved, colloidal, and particulate phases in sedimentary cores*. International Journal of Environmental and Analytical Chemistry, vol. 87, no. 3, pages 211–225, 2007.
- [Koelmans 06] Albert A. Koelmans, Michiel T.O. Jonker, Thomas D. Cornelissen Gerard and Bucheli, Paul C.M. Van Noort & Orjan Gustafsson. *Black carbon : The reverse of its dark side*. Chemosphere, vol. 63, no. 3, pages 365–377, April 2006. [www](#)
- [Koelmans 10] Albert A. Koelmans, Anton Poot, Ilona Lange Hendrika J. De and Velzeboer, Joop Harmsen & Paul C.M. van Noort. *Estimation of In Situ Sediment-to-Water Fluxes of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Polychlorobiphenyls and Polybrominated Diphenylethers*. Environmental Science & Technology, vol. 44, no. 8, pages 3014–3020, April 2010. [www](#)
- [Kraaij 03] Rik Kraaij, Philipp Mayer, Frans J. M. Busser, Maarten van het Bolscher, Willem Seinen, Johannes Tolls & Angelique C. Belfroid. *Measured Pore-Water Concentrations Make Equilibrium Partitioning Work A Data Analysis*. Environmental Science & Technology, vol. 37, no. 2, pages 268–274, 2003. [www](#)
- [Kukkonen 03] J. V. K. Kukkonen, P. F. Landrum, S. Mitra, D. C. Gossiaux, J. Gunnarsson & D. Weston. *Sediment Characteristics Affecting Desorption Kinetics of Select PAH and PCB Congeners for Seven Laboratory Spiked Sediments*. Environ. Sci. Technol., vol. 37, no. 20, pages 4656–4663, September 2003. [www](#)
- [Kuo 07] Dave T. F. Kuo, Rachel G. Adams, Steven M. Rudnick, Robert F. Chen & Philip M. Gschwend. *Investigating Desorption of Native Pyrene from Sediment on Minute-to Month-Timescales by Time-Gated Fluorescence Spectroscopy*. Environmental Science & Technology, vol. 41, no. 22, pages 7752–7758, November 2007. [www](#)
- [Laor 98] Yael Laor, Walter J. Farmer, Y. Aochi & Peter F. Strom. *Phenanthrene binding and sorption to dissolved and to mineral-associated humic acid*. Water Research, vol. 32, no. 6, pages 1923–1931, June 1998. [www](#)

- [Laor 99] Yael Laor, Peter F. Strom & Walter J. Farmer. *Bioavailability of phenanthrene sorbed to mineral-associated humic acid*. Water Research, vol. 33, no. 7, pages 1719–1729, May 1999. [www](#)
- [Latimer 99] J. S. Latimer, W. R. Davis & D. J. Keith. *Mobilization of PAHs and PCBs from In-Place Contaminated Marine Sediments During Simulated Resuspension Events*. Estuarine, Coastal and Shelf Science, vol. 49, no. 4, pages 577–595, October 1999. [www](#)
- [Leaute 08] Leaute. *Biogéochimie des contaminants organiques HAP, PCB et pesticides organochlorés dans les sédiments de l'étang de Thau*. PhD thesis, 2008.
- [Lerman 78] A. Lerman. *Chemical Exchange Across Sediment-Water Interface*. Annual Review Of Earth And Planetary Sciences, vol. 6, pages 281–303, 1978.
- [Li 08] Xiaojun Li, Peijun Li, Xin Lin, Chungui Zhang, Qi Li & Zongqiang Gong. *Biodegradation of aged polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by microbial consortia in soil and slurry phases*. Journal of Hazardous Materials, vol. 150, no. 1, pages 21–26, January 2008. [www](#)
- [Lichtfouse 97] Eric Lichtfouse, Hélène Budzinski & Timothy I. Garrigues Philippe and Eglinton. *Ancient polycyclic aromatic hydrocarbons in modern soils : ^{13}C , ^{14}C and biomarker evidence*. Organic Geochemistry, vol. 26, no. 5-6, pages 353–359, 1997. [www](#)
- [Lohmann 05] R. Lohmann, J. K. MacFarlane & P. M. Gschwend. *Importance of black carbon to sorption of native PAHs, PCBs, and PCDDs in Boston and New York, Harbor sediments*. Environmental Science & Technology, vol. 39, no. 1, pages 141–148, January 2005. [www](#)
- [Lohmann 11] Rainer Lohmann, Meredith Dapsis, Eric J. Morgan, Victoria Dekany & Pamela J. Luey. *Determining Air - Water Exchange, Spatial and Temporal Trends of Freely Dissolved PAHs in an Urban Estuary Using Passive Polyethylene Samplers*. Environmental Science & Technology, vol. 45, no. 7, pages 2655–2662, 2011. [www](#)
- [Lohse 96] L. Lohse, E.H.G. Epping, W. Helder & W. Van Raaphorst. *Oxygen pore water profiles in continental shelf sediments of the North Sea : Turbulent versus molecular diffusion*. Marine Ecology Progress Series, vol. 145, no. 1, pages 63–75, 1996.
- [Lorke 03] A. Lorke, B. Muller, M. Maerki & A. Wuest. *Breathing sediments : The control of diffusive transport across the sediment-water interface by periodic boundary-layer turbulence*. Limnology

- And Oceanography, vol. 48, no. 6, pages 2077–2085, November 2003.
- [Lotufo 98] Guilherme R. Lotufo. *Bioaccumulation of sediment-associated fluoranthene in benthic copepods :uptake, elimination and biotransformation*. Aquatic Toxicology, vol. 44, no. 1-2, pages 1–15, December 1998. [www](#)
- [Lu 05] Jianhang Lu, Philip A. Bzdusek, Erik R. Christensen & Sidharta Arora. *Estimating Sources of PAHs in Sediments of the Sheboygan River, Wisconsin, by a Chemical Mass Balance Model*. Journal of Great Lakes Research, vol. 31, no. 4, pages 456–465, 2005. [www](#)
- [Lu 11] Xiao-Ying Lu, Tong Zhang, Bing Li & Herbert H.P. Fang. *Enhanced Anoxic Bioremediation of PAHs-contaminated Sediment*. Bioresource Technology, no. 0, pages –, 2011. [www](#)
- [Mackay 92] D. Mackay, WY Shiu & KC Ma. Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals, vol. 2, polynuclear aromatic hydrocarbons, polychlorinated dioxines, and dibenzofurans. Lewis Publisher, London, UK, 1992.
- [MacKay 01] A. A. MacKay & P. M. Gschwend. *Enhanced concentrations of PAHs in groundwater at a coal tar site*. Environmental Science & Technology, vol. 35, no. 7, pages 1320–1328, April 2001.
- [Magee 91] Brian R. Magee, Leonard W. Lion & Ann T. Lemley. *Transport of dissolved organic macromolecules and their effect on the transport of phenanthrene in porous media*. Environmental Science & Technology, vol. 25, no. 2, pages 323–331, 1991. [www](#)
- [Magi 02] E. Magi, R. Bianco, C. Ianni & M. Di Carro. *Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea*. Environmental Pollution, vol. 119, no. 1, pages 91–98, August 2002. [www](#)
- [Manoli 99] E. Manoli & C. Samara. *Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters : sources, occurrence and analysis*. Trac-Trends In Analytical Chemistry, vol. 18, no. 6, pages 417–428, June 1999.
- [Masclat 88] P. Masclat, P. Pistikopoulos, S. Beyne & G. Mouvier. *Long range transport and gas/particle distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons at a remote site in the Mediterranean Sea*. Atmospheric Environment (1967), vol. 22, no. 4, pages 639–650, 1988. [www](#)
- [McNally 98] Dan L. McNally, James R. Mihelcic & Don R. Lueking. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Degrading Microorganisms in Great*

- Lakes Sediments*. Journal of Great Lakes Research, vol. 24, no. 2, pages 392 – 403, 1998. [www](#)
- [Meharg 98] A. A. Meharg, J. Wright, H. Dyke & D. Osborn. *Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) dispersion and deposition to vegetation and soil following a large scale chemical fire*. Environmental Pollution, vol. 99, no. 1, pages 29–36, 1998. [www](#)
- [Menichini 92] Edoardo Menichini. *Urban air pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons : levels and sources of variability*. The Science of The Total Environment, vol. 116, no. 1-2, pages 109–135, May 1992. [www](#)
- [Mitra 99] Siddhartha Mitra, Rebecca M. Dickhut & Kimani L. Kuehl Steven A. and Kimbrough. *Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) source, sediment deposition patterns, and particle geochemistry as factors influencing PAH distribution coefficients in sediments of the Elizabeth River, VA, USA*. Marine Chemistry, vol. 66, no. 1-2, pages 113–127, July 1999. [www](#)
- [Moermond 07] Caroline T.A. Moermond, Ivo Roessink, Thijs Jonker Michiel T.O. and Meijer & Albert A. Koelmans. *Impact of polychlorinated biphenyl and polycyclic aromatic hydrocarbon sequestration in sediment on bioaccumulation in aquatic food webs*. Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 26, no. 4, pages 607–615, 2007. [www](#)
- [Morasch 07] B. Morasch, P. Hohener & D. Hunkeler. *Evidence for in situ degradation of mono- and polyaromatic hydrocarbons in alluvial sediments based on microcosm experiments with ¹³C-labeled contaminants*. Environmental Pollution, vol. 148, no. 3, pages 739–748, August 2007. [www](#)
- [Motelay-Massei 06] A. Motelay-Massei, B. Garban, K. Tiphagne-larcher, M. Chevreuil & D. Ollivon. *Mass balance for polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban watershed of Le Havre (France) : Transport and fate of PAHs from the atmosphere to the outlet*. Water Research, vol. 40, no. 10, pages 1995–2006, June 2006. [www](#)
- [Motelay-Massei 07] A. Motelay-Massei, D. Ollivon, B. Garban, K. Tiphagne-Larcher & M. Chevreuil. *Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Seine estuary, France : mass balance and role of atmospheric deposition*. Hydrobiologia, vol. 588, no. 1, pages 145–157, September 2007. [www](#)
- [Muijs 12] Barry Muijs & Michiel T. O. Jonker. *Does Equilibrium Passive Sampling Reflect Actual in Situ Bioaccumulation of PAHs*

- and Petroleum Hydrocarbon Mixtures in Aquatic Worms?* Environmental Science & Technology, vol. 46, no. 2, pages 937–944, 2012. [www](#)
- [Nam 98] Kyoungphile Nam & Martin Alexander. *Role of Nanoporosity and Hydrophobicity in Sequestration and Bioavailability : Tests with Model Solids*. Environmental Science & Technology, vol. 32, no. 1, pages 71–74, 1998. [www](#)
- [Neilson 98] Neilson. *PAH's and related compounds chemistry. the handbook of environmental chemistry 3.1*. 1998.
- [Nguyen 04a] Thanh H. Nguyen, Roberta A. Brown & William P. Ball. *An evaluation of thermal resistance as a measure of black carbon content in diesel soot, wood char, and sediment*. Organic Geochemistry, vol. 35, no. 3, pages 217–234, March 2004. [www](#)
- [Nguyen 04b] Thanh H. Nguyen, Isam Sabbah & William P. Ball. *Sorption Nonlinearity for Organic Contaminants with Diesel Soot : Method Development and Isotherm Interpretation*. Environmental Science & Technology, vol. 38, no. 13, pages 3595–3603, 2004. [www](#)
- [Nocentini 01] M. Nocentini & D. Pinelli. *Biodegradation of PAHs in Aggregates of a Low Permeability Soil*. Soil and Sediment Contamination : An International Journal, vol. 10, no. 2, pages 211–226, 2001. [www](#)
- [Normand] Le Lensois Normand. *Chargement des bateaux en coke à Lens*. <http://lelensoisnormand.unblog.fr/2010/02/27/le-canal-de-lens>
- [Northcott 01] Grant L. Northcott & Kevin C. Jones. *Partitioning, Extractability, and Formation of Nonextractable PAH Residues in Soil. 1. Compound Differences in Aging and Sequestration*. Environmental Science & Technology, vol. 35, no. 6, pages 1103–1110, 2001. [www](#)
- [Oen 06a] A. M. R. Oen, G. D. Breedveld, S. Kalaitzidis, K. Christanis & G. Cornelissen. *How quality and quantity of organic matter affect polycyclic aromatic hydrocarbon desorption from Norwegian harbor sediments*. Environmental Toxicology And Chemistry, vol. 25, no. 5, pages 1258–1267, May 2006.
- [Oen 06b] Amy M.P. Oen, Gerard Cornelissen & Gijs D. Breedveld. *Relation between PAH and black carbon contents in size fractions of Norwegian harbor sediments*. Environmental Pollution, vol. 141, no. 2, pages 370–380, May 2006. [www](#)

- [Oen 11] Amy M. P. Oen, Elisabeth M. L. Janssen, Gerard Cornelissen, Gijs D. Breedveld, Espen Eek & Richard G. Luthy. *In Situ Measurement of PCB Pore Water Concentration Profiles in Activated Carbon-Amended Sediment Using Passive Samplers*. Environmental Science & Technology, vol. 45, no. 9, pages 4053–4059, 2011. [www](#)
- [Okuda 02] Tomoaki Okuda, Hidetoshi Kumata, Hiroshi Naraoka & Hide-shige Takada. *Origin of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chinese cities solved by compound-specific stable carbon isotopic analyses*. Organic Geochemistry, vol. 33, no. 12, pages 1737–1745, December 2002. [www](#)
- [Opel 11] Oliver Opel, Wolf-Ulrich Palm, Dieter Steffen & Wolfgang K.L. Ruck. *Inside-sediment partitioning of PAH, PCB and organo-chlorine compounds and inferences on sampling and normalization methods*. Environmental Pollution, vol. 159, no. 4, pages 924–931, April 2011. [www](#)
- [Park 02] Seung S. Park, Young J. Kim & Chang H. Kang. *Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea*. Atmospheric Environment, vol. 36, no. 17, pages 2917–2924, June 2002. [www](#)
- [Patt 96] Patt. 1996.
- [Payen 10] G Payen & E Robbe. *Rapport PDR. Impact des sédiments contaminés sur l'environnement aquatique : Quels sont les rôles des caractéristiques physiques et chimiques de la matrice sédimentaire*. Rapport technique, 2010.
- [Pignatello 98] Joseph J. Pignatello. *Soil organic matter as a nanoporous sorbent of organic pollutants*. Advances in Colloid and Interface Science, vol. 76-77, pages 445–467, July 1998. [www](#)
- [Pignatello 06] Joseph J. Pignatello, Seokjoon Kwon & Yufeung Lu. *Effect of Natural Organic Substances on the Surface and Adsorptive Properties of Environmental Black Carbon (Char) : Attenuation of Surface Activity by Humic and Fulvic Acids*. Environmental Science & Technology, vol. 40, no. 24, pages 7757–7763, 2006. [www](#)
- [Poeton 99] Thomas S. Poeton, H. David Stensel & Stuart E. Strand. *Bio-degradation of polyaromatic hydrocarbons by marine bacteria : effect of solid phase on degradation kinetics*. Water Research, vol. 33, no. 3, pages 868–880, February 1999. [www](#)
- [Prevedouros 04] Konstantinos Prevedouros, Eva Brorstrom-Lundén, Crispin J. Halsall, Kevin C. Jones, Robert G. M. Lee & Andrew J.

- Sweetman. *Seasonal and long-term trends in atmospheric PAH concentrations :evidence and implications*. Environmental Pollution, vol. 128, no. 1-2, pages 17–27, March 2004. [www](#)
- [Quantin 01] Cécile Quantin. *Incidence de la biodégradation des matières organiques sur le devenir des métaux et des contaminants organiques dans un sol nickelifère et un sédiment de rivière*. PhD thesis, Université Henri Poincaré, Nancy I, 2001.
- [Quantin 05] C. Quantin, E.J. Joner, J.M. Portal & J. Berthelin. *PAH dissipation in a contaminated river sediment under oxic and anoxic conditions*. Environmental Pollution, vol. 134, no. 2, pages 315–322, March 2005. [www](#)
- [Reid 00a] B. J. Reid, K. C. Jones & K. T. Semple. *Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments—aperspective on mechanisms, consequences and assessment*. Environmental Pollution, vol. 108, no. 1, pages 103 – 112, 2000. [www](#)
- [Reid 00b] Brian J. Reid, Joanna D. Stokes, Kevin C. Jones & Kirk T. Semple. *Nonexhaustive Cyclodextrin-Based Extraction Technique for the Evaluation of PAH Bioavailability*. Environmental Science & Technology, vol. 34, no. 15, pages 3174–3179, 2000. [www](#)
- [Rockne 02] K. J. Rockne, L. M. Shor, L. Y. Young & D. S. Taghon G. L. and Kosson. *Distributed sequestration and release of PAHs in weathered sediment :The role of sediment structure and organic carbon properties*. Environmental Science & Technology, vol. 36, no. 12, pages 2636–2644, 2002.
- [Roper 97] J. M. Roper, D. S. Cherry, J. W. Simmers & H. E. Tatem. *Bioaccumulation of PAHs in the zebra mussel at Times beach, Buffalo, New York*. Environmental Monitoring And Assessment, vol. 46, no. 3, pages 267–277, July 1997.
- [Rothermich 02] Mary M. Rothermich, Lory A. Hayes & Derek R. Lovley. *Anaerobic, Sulfate-Dependent Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Petroleum-Contaminated Harbor Sediment*. Environmental Science & Technology, vol. 36, no. 22, pages 4811–4817, November 2002. [www](#)
- [Ruus 10] Anders Ruus, Olav Bååyum, Merete Grung & Kristoffer Næs. *Bioavailability of PAHs in Aluminum Smelter Affected Sediments : Evaluation through Assessment of Pore Water Concentrations and in Vivo Bioaccumulation*. Environ. Sci. Technol., vol. 44, no. 24, pages 9291–9297, November 2010. [www](#)

- [Safinowski 06] Michael Safinowski, Christian Griebler & Rainer U. Meckenstock. *Anaerobic Cometabolic Transformation of Polycyclic and Heterocyclic Aromatic Hydrocarbons : Evidence from Laboratory and Field Studies*. Environmental Science & Technology, vol. 40, no. 13, pages 4165–4173, July 2006. [www](#)
- [Schaanning 11] Morten Schaanning, Christopher Harman & André Staalstrøm. *Release of dissolved trace metals and organic contaminants during deep water disposal of contaminated sediments from Oslo harbour, Norway*. Journal of Soils and Sediments, vol. 11, pages 1477–1489, 2011. 10.1007/s11368-011-0436-2. [www](#)
- [Schlautman 93] Mark A. Schlautman & James J. Morgan. *Effects of aqueous chemistry on the binding of polycyclic aromatic hydrocarbons by dissolved humic materials*. Environmental Science & Technology, vol. 27, no. 5, pages 961–969, May 1993. [www](#)
- [Schlautman 94] Mark A. Schlautman & James J. Morgan. *Sorption of Perylene on a Nonporous Inorganic Silica Surface : Effects of Aqueous Chemistry on Sorption Rates*. Environmental Science & Technology, vol. 28, no. 12, pages 2184–2190, November 1994. [www](#)
- [Schneider 95] Grégoire Schneider. *Le curage des sédiments des cours d'eau*, 1995. <http://www.inra.fr/dpenv/curage.htm>
- [Schneider 02] Abby R. Schneider, Brian J. Eadie & Joel E. Baker. *Episodic Particle Transport Events Controlling PAH and PCB Cycling in Grand Traverse Bay, Lake Michigan*. Environmental Science & Technology, vol. 36, no. 6, pages 1181–1190, March 2002. [www](#)
- [Schwarzenbach 93] Schwarzenbach. 1993.
- [Scow 92] K. M. Scow & J. Hutson. *Effect Of Diffusion And Sorption On The Kinetics Of Biodegradation- Theoretical Considerations*. Soil Science Society Of America Journal, vol. 56, no. 1, pages 119–127, January 1992.
- [Seinfeld 86] Seinfeld. *Schéma explicatif la diffusion turbulente*, 1986.
- [Sheu 97] Hwey-Lin Sheu, Wen-Jhy Lee, Sue J. Lin, Huei-Chuau Fang Guor-Cheng and Chang & Wen-Chun You. *Particle-bound PAH content in ambient air*. Environmental Pollution, vol. 96, no. 3, pages 369–382, 1997. [www](#)
- [Shor 03a] Leslie M. Shor, Wenhsin Liang, Karl J. Rockne, L. Y. Young, Gary L. Taghon & David S. Kosson. *Intra-Aggregate Mass Transport-Limited Bioavailability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Mycobacterium Strain PC01*. Environmental Science & Technology, vol. 37, no. 8, pages 1545–1552, 2003. [www](#)

- [Shor 03b] Leslie M. Shor, Karl J. Rockne, Gary L. Taghon, L. Y. Young & David S. Kosson. *Desorption Kinetics for Field-Aged Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Sediments*. Environmental Science & Technology, vol. 37, no. 8, pages 1535–1544, 2003. [www](#)
- [Sicre 08] Marie-Alexandrine Sicre, Milena B. Fernandes & Didier Pont. *Poly-aromatic hydrocarbon (PAH) inputs from the Rhône River to the Mediterranean Sea in relation with the hydrological cycle : Impact of floods*. Marine Pollution Bulletin, vol. 56, no. 11, pages 1935–1942, November 2008. [www](#)
- [Simcik 99] Matt F. Simcik, Steven J. Eisenreich & Paul J. Lioy. *Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan*. Atmospheric Environment, vol. 33, no. 30, pages 5071–5079, December 1999. [www](#)
- [Simoneit 02] Bernd R. T. Simoneit. *Biomass burning- a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion*. Applied Geochemistry, vol. 17, no. 3, pages 129–162, March 2002. [www](#)
- [Skert 10] Nicola Skert, Jari Falomo, Luigi Giorgini, Alessandro Acquavita, Lorenzo Capriglia, Roberto Grahonja & Nordio Miani. *Biological and Artificial Matrixes as PAH Accumulators : An Experimental Comparative Study*. Water, Air, & Soil Pollution, vol. 206, pages 95–103, 2010. 10.1007/s11270-009-0089-6. [www](#)
- [Smith 09] Kilian E.C. Smith, Martin Thullner, Lukas Y. Wick & Hauke Harms. *Sorption to Humic Acids Enhances Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Biodegradation*. Environmental Science & Technology, vol. 43, no. 19, pages 7205–7211, October 2009. [www](#)
- [Srogi 07] K. Srogi. *Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons : a review*. Environmental Chemistry Letters, vol. 5, no. 4, pages 169–195, November 2007.
- [Stoffyn-Egli 97] P. Stoffyn-Egli, T. M. Potter, J. D. Leonard & R. Pocklington. *The identification of black carbon particles with the analytical-canning electron microscope : methods and initial results*. Science of The Total Environment, vol. 198, no. 3, pages 211–223, May 1997. [www](#)
- [Stracquadano 03] M. Stracquadano, E. Dinelli & C. Trombini. *Role of volcanic dust in the atmospheric transport and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons and mercury*. Journal Of Environmental Monitoring, vol. 5, no. 6, pages 984–988, 2003.
- [Talley 02] J. W. Talley, U. Ghosh, S. G. Tucker & R. G. Furey J. S. and Luthy. *Particle-scale understanding of the bioavailability of PAHs*

- in sediment*. Environmental Science & Technology, vol. 36, no. 3, pages 477–483, February 2002.
- [Tang 06] Yinjie J. Tang, Shelly D. Carpenter & Barbara Deming Jody W. and Krieger-Brockett. *Depth-related influences on biodegradation rates of phenanthrene in polluted marine sediments of Puget Sound, WA*. Marine Pollution Bulletin, vol. 52, no. 11, pages 1431–1440, November 2006. [www](#)
- [ter Laak 05] Thomas L. ter Laak, Mojca Durjava, Jaap Struijs & Joop L. M. Hermens. *Solid Phase Dosing and Sampling Technique To Determine Partition Coefficients of Hydrophobic Chemicals in Complex Matrixes*. Environmental Science & Technology, vol. 39, no. 10, pages 3736–3742, May 2005. [www](#)
- [ter Laak 06] Thomas L. ter Laak, Arjan Barendregt & Joop L. M. Hermens. *Freely Dissolved Pore Water Concentrations and Sorption Coefficients of PAHs in Spiked, Aged, and Field-Contaminated Soils*. Environmental Science & Technology, vol. 40, no. 7, pages 2184–2190, 2006. [www](#)
- [Thiele 02] Soren Thiele & Gerhard W. Brummer. *Bioformation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil under oxygen deficient conditions*. Soil Biology and Biochemistry, vol. 34, no. 5, pages 733–735, May 2002. [www](#)
- [Tremblay 05] Luc Tremblay, Scott D. Kohl, James A. Rice & Jean-Pierre Gagné. *Effects of temperature, salinity, and dissolved humic substances on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to estuarine particles*. Marine Chemistry, vol. 96, no. 1-2, pages 21–34, August 2005. [www](#)
- [Tsapakis 05] Manolis Tsapakis & Euripides G. Stephanou. *Occurrence of gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere : study of sources and ambient temperature effect on the gas/particle concentration and distribution*. Environmental Pollution, vol. 133, no. 1, pages 147–156, January 2005. [www](#)
- [Tusseau-Vuillemin 07] Marie-Hélène Tusseau-Vuillemin, Catherine Gourlay, Catherine Lorgeoux, Jean-Marie Mouchel, Rémy Buzier, Rodolphe Gilbin, Jean-Luc Seidel & Françoise Elbaz-Poulichet. *Dissolved and bioavailable contaminants in the Seine river basin*. Science of The Total Environment, vol. 375, no. 1–3, pages 244 – 256, 2007. [www](#)
- [van Noort 03] Paul C. M. van Noort, Gerard Cornelissen, Theodora E. M. ten Hulscher, Bea A. Vrind, Henk Rigterink & Angélique Belfroid.

- Slow and very slow desorption of organic compounds from sediment :influence of sorbate planarity.* Water Research, vol. 37, no. 10, pages 2317–2322, May 2003. [www](#)
- [Vermeulen 07] Johan Vermeulen, Martine P.M. van Gool, Jan Mentink Geert H. and Joziase, Harry Bruning, Wim H. Rulkens & J.T.C. (Tim) Grotenhuis. *Biochemical ripening of dredged sediments. part 2. degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and total petroleum hydrocarbons in slurried and consolidated sediments.* Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 26, no. 12, pages 2540–2549, 2007. [www](#)
- [Vessigaud 03] Sandrine Vessigaud. *Etude bibliographique sur les mécanismes de rétention / remobilisation des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans les sols.* Rapport technique, 2003.
- [Vessigaud 07] Sandrine Vessigaud. *Re-mobilisation des hydrocarbures aromatiques polycycliques de terres industrielles de cokerie et mécanismes impliqués dans le "vieillissement" du fluoranthène.* PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2007.
- [Vila-Escalé 07] M. Vila-Escalé, T. Vegas-Vilarrà & N. Prat. *Release of polycyclic aromatic compounds into a Mediterranean creek (Catalonia, NE Spain) after a forest fire.* Water Research, vol. 41, no. 10, pages 2171–2179, May 2007. [www](#)
- [VNF 07] VNF. *Schéma Directeur Régional des terrains de dépôt à t Phase 1 : Recueil et synthèse des informations.* Rapport technique, 2007.
- [VNF 09] VNF. Donnée de suivis de cours d'eau. 2009.
- [Vrana 05] Branislav Vrana, Ian J. Allan, Richard Greenwood, Graham A. Mills, Ewa Dominiak, Katarina Svensson, Jesper Knutsson & Gregory Morrison. *Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water.* TrAC Trends in Analytical Chemistry, vol. 24, no. 10, pages 845–868, November 2005. [www](#)
- [W. Salomons 95] W.M. Stigliani W. Salomons. *Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments : risk assessment of delayed and non-linear responses.* Springer-Verlag, 1995.
- [Wang 02] Meng-Jiao Wang, Charles A. Gray, Steve R. Reznick, Khaled Mahmud, Yakov Kutsovsky, Meng-Jiao Wang, Charles A. Gray, Steve R. Reznick, Khaled Mahmud & Yakov Kutsovsky. *Carbon black.* John Wiley & Sons, Inc., 2002. [www](#)
- [Wang 09a] Jingxian Wang, Yonghong Bi, Gerd Pfister, Bernhard Henkelmann, Kongxian Zhu & Karl-Werner Schramm. *Determination*

- of PAH, PCB, and OCP in water from the Three Gorges Reservoir accumulated by semipermeable membrane devices (SPMD)*. Chemosphere, vol. 75, no. 8, pages 1119 – 1127, 2009. [www](#)
- [Wang 09b] Y. Wang, C.S. Liu, F.B. Li, C.P. Liu & J.B. Liang. *Photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbon pyrene by ironoxide in solid phase*. Journal of Hazardous Materials, vol. 162, no. 2-3, pages 716–723, March 2009. [www](#)
- [Watanabe 05] Naoko Watanabe, Egbert Schwartz, Kate M. Scow & Thomas M. Young. *Relating Desorption and Biodegradation of Phenanthrene to SOM Structure Characterized by Quantitative Pyrolysis GC-MS*. Environmental Science & Technology, vol. 39, no. 16, pages 6170–6181, August 2005. [www](#)
- [Werner Stumm 96] James J. Morgan Werner Stumm. Aquatic chemistry : Chemical equilibria and rates in natural waters. Wiley-Interscience, wiley edition, 1996.
- [White 05] Helen K. White, Li Xu, Timothy I. Eglinton & Christopher M. Reddy. *Abundance, Composition, and Vertical Transport of PAHs in Marsh Sediments*. Environmental Science & Technology, vol. 39, no. 21, pages 8273–8280, 2005. [www](#)
- [Witt 09] Gesine Witt, Gladys A. Liehr, Dorte Borek & Philipp Mayer. *Matrix solid-phase microextraction for measuring freely dissolved concentrations and chemical activities of PAHs in sediment cores from the western Baltic Sea*. Chemosphere, vol. 74, no. 4, pages 522–529, January 2009. [www](#)
- [Yang 01] Y. Yang, D. Ratté, B. F. Smets & D. Pignatello J. J. and Grasso. *Mobilization of soil organic matter by complexing agents and implications for polycyclic aromatic hydrocarbon desorption*. Chemosphere, vol. 43, no. 8, pages 1013–1021, June 2001. [www](#)
- [Yang 08] Zhifeng Yang, Jinglan Feng, Junfeng Niu & Zhenyao Shen. *Release of polycyclic aromatic hydrocarbons from Yangtze River sediment cores during periods of simulated resuspension*. Environmental Pollution, vol. 155, no. 2, pages 366–374, September 2008. [www](#)
- [Yang 10] Y. Yang, N. Zhang, M. Xue & S. Tao. *Impact of soil organic matter on the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils*. Environmental Pollution, vol. 158, no. 6, pages 2170–2174, June 2010. [www](#)
- [Yanik 03] Peter J. Yanik, Thomas H. O'Donnell, Yaorong Macko Stephen A. and Qian & Mahlon C. Kennicutt. *Source apportionment of*

- polychlorinated biphenyls using compound-specific isotope analysis*. *Organic Geochemistry*, vol. 34, no. 2, pages 239–251, February 2003. [www](#)
- [Yeom 98] I. T. Yeom & M. M. Ghosh. *Mass transfer limitation in PAH-contaminated soil remediation*. *Water Science And Technology*, vol. 37, no. 8, pages 111–118, 1998.
- [Yu 09] Yong Yu, Jian Xu, Ping Wang, Hongwen Sun & Shugui Dai. *Sediment-porewater partition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from Lanzhou Reach of Yellow River, China*. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 165, no. 13, pages 494 – 500, 2009. [www](#)
- [Yu 11] Hui Yu, Guo he Huang, Chun jiang An & Jia Wei. *Combined effects of DOM extracted from site soil/compost and biosurfactant on the sorption and desorption of PAHs in a soil water system*. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 190, no. 1–3, pages 883 – 890, 2011. [www](#)
- [Yunker 02] M.B. Yunker, S.M. Backus, E. Graf Pannatier, D.S. Jeffries & R.W. Macdonald. *Sources and Significance of Alkane and PAH Hydrocarbons in Canadian Arctic Rivers*. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol. 55, no. 1, pages 1–31, July 2002. [www](#)
- [Zebracki 08] Mathilde Zebracki. *Devenir des polluants métallique associés aux sédiments contaminés dans un cours d'eau en relation avec la dynamique sédimentaire*. PhD thesis, Université Paris Sud XI ED Rayonnements et Environnement, 2008.

Étude des mécanismes de mobilité des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques contaminants des sédiments fluviaux

Un lit sédimentaire contaminé par des HAP représente une menace pour la qualité de la colonne d'eau. Ces HAP peuvent se désorber de la matrice lors d'une remobilisation du matériel sédimentaire ou diffuser à travers l'interface eau-sédiment au cours du temps. Il est alors nécessaire de mieux comprendre les processus régulant ces transferts potentiels pour mieux gérer les stocks de sédiments contaminés.

Cette étude conjugue des observations de terrains et des expérimentations en conditions contrôlées. Des préleveurs passifs sont déployés dans un canal afin de mesurer les profils de concentrations en HAP libres dans la colonne d'eau, à l'interface eau-sédiment et dans la colonne sédimentaire. Ces mesures sont effectuées avant, pendant et après curage du cours d'eau. Par ailleurs, on caractérise la matrice solide grâce à des carottes sédimentaires et l'impact de sa remobilisation par une remise en suspension stimulée en laboratoire.

Les gradients de concentration à l'interface eau-sédiment font apparaître un flux de HAP en direction de la colonne d'eau. Ce flux est intensifié par le brassage de la colonne d'eau, qui diminue la contrainte cinétique de diffusion des HAP dans l'eau. Sous l'interface, le partage des HAP entre la matrice solide et l'eau porale évolue avec la profondeur. Ces variations coïncident avec les variations de concentration et de typologie de la matière organique de la matrice. Durant le curage du lit sédimentaire, on observe une augmentation de la concentration en HAP libres dans la colonne d'eau. Lors du transport de la masse d'eau de l'amont à l'aval, ces HAP semblent sorbés par les matières en suspension (MES) et colloïdales. Mais cette fixation est précaire, le brassage de cette masse d'eau conduisant à une re-libération des HAP. Les expérimentations en conditions contrôlées suggèrent que ceci est due à une dégradation partielle des MES et colloïdes transportant les HAP par les micro-organismes, stimulés par de meilleures conditions d'oxygénation. Trois cents jours après le curage, on observe que la concentration en HAP légers a diminué dans la colonne d'eau comparativement à l'avant curage, mais que celle des HAP lourds a augmentée.

Pour cette étude ont été développées de manière conjointe des méthodologies expérimentales de terrains et au laboratoire en conditions contrôlées. Cette approche permet d'apprécier l'importance en conditions naturelles des interactions entre les différents processus contrôlant le devenir des HAP. Il apparaît alors que la matière organique est impliquée dans plusieurs processus antagonistes, lui conférant un rôle clé dans la régulation de la mobilité des HAP.

Mots clés : HAP, préleveurs passifs, sédiment, sorption, biodégradation, diffusion, colloïdes, MES, matière organique, vieillissement, remobilisation, curage.

Study of Mechanisms Affecting Mobility of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Contaminated Fluvial Sediments

PAHs contamination of sediment is a threat to the quality of the water column. PAHs can be desorbed from the matrix by sediment remobilization or diffused through the water-sediment interface over time. To improve contaminated sediment management, it is therefore necessary to have a better understanding of the processes regulating these potential transfers.

This study combines field observations and laboratory experiments under controlled conditions. Passive samplers have been setup along a canal in order to measure the concentration profiles of free PAHs in the water column, at the sediment-water interface and in the sediment column. Measurements are taken before, during and after the dredging of the river. The solid matrix is characterized through sediment cores analysis and the impact of its remobilization by resuspension stimulated in the laboratory.

Concentration gradients at the interface show a PAHs flux toward the water column. This flux is intensified by the mixing of the water column, which reduces the kinetic constraint of PAHs diffusion in water. Under the interface, PAHs distribution between the solid matrix and pore water varies depending on depth. These variations correspond to variations in concentration and type of organic matter. During the dredging of the sedimentary bed, the concentrations of free PAHs increase in the water column. Throughout the transfer of the water mass downstream, the PAHs in the water column seem to be sorbed by suspended solids (TSS) and colloids. But this fixation is transitory : the mixing of the water column leads to a new release of free PAHs. Experiments under controlled conditions suggest that this is due to a partial degradation of the TSS and colloids carrying the PAHs under the action of microorganisms stimulated by improved oxygenation conditions. Three hundred days after the cleaning, it is observed that the concentration of light PAHs decreased in the water column compared to before the dredging, while the heavy PAHs concentration increased.

During this study were developed both field and laboratory experiments. This approach allows us to appreciate the importance of interactions in natural conditions between the various processes controlling the fate of PAHs. It appears that organic matter involved in several antagonists processes has a key role in PAHs mobility regulation.

Keywords : PAH, passive sampler, sediment, sorption, biodegradation, diffusion, colloid, suspended material, organic matter, ageing, remobilization, dredging.