

THESE DE DOCTORAT

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596

Matière, Molécules, Matériaux et Géosciences

Spécialité : Sciences de la Terre et de l'environnement

Par

Elisabeth Fries

**Transport of Per- and Polyfluoroalkyl substances (PFAS) in soils –
magnetic resonance imaging, column scale experiments, modeling**

Thèse présentée et soutenue à Bouguenais, le 12.12.2023

Unité de recherche : GERS /LEE

Rapporteurs avant soutenance :

Eric Van Hullebusch Professeur, Université Paris Cité – Paris
Samer Majdalani Maître de conférences HDR, Université de Montpellier / Polytech

Composition du Jury :

Président : Prénom Nom *A préciser après la soutenance*

Examineurs :

Eric Van Hullebusch	Professeur, Université Paris Cité – Paris
Samer Majdalani	Maître de conférences HDR, Université de Montpellier / Polytech
Didier Stemmelen	Chargé de recherche, Lorraine Université - Nancy
Aurore Zalouk-Vergnoux	Professeur, Université Nantes

Dir. de thèse : Béatrice Béchet

Directrice de recherche, Université Gustave Eiffel

Co-dir. de thèse : Eric Michel

Chargé de recherche, INRAE Avignon

Invité(s)

Pierre-Emmanuel Peyneau (co-encadrant)

IPEF HDR, Université Gustave Eiffel

Denis Courtier-Murias (co-encadrant)

Chargé de recherche, Université Gustave Eiffel

Julie Lions

Ingénieur chercheur, BRGM

Titre : Transport des substances Per- et Polyfluoroalkylées (PFAS) dans les sols - imagerie par résonance magnétique, expériences à l'échelle de la colonne, modélisation

Mots clés : transport, PFAS, 19F-IRM, lixiviation, expérience en colonne, modélisation, colloïdes

Résumé : Afin de mieux évaluer le devenir des PFAS dans les sols, deux approches différentes mais complémentaires basées sur le transport en colonne de laboratoire ont été proposées dans le cadre de la thèse : (i) l'injection de solutions dopées en PFAS dans des colonnes de sols modèles, suivie par imagerie par résonance magnétique du fluor-19 (IRM-19), et (ii) la lixiviation de PFAS à partir de sols non remaniés contaminés, au cours de simulation d'événements pluvieux. Les données obtenues en laboratoire (profils IRM et BTC) ont été comparées aux simulations numériques de transport développées pour le cas non réactif du PFBA (PFCA à chaîne courte, C4) à travers du sable fin modèle, dans des conditions de saturation en eau. En conséquence, la performance de la méthodologie de l'IRM 19F / approche de modélisation pour les expériences en colonne de transport des PFAS a été validée avec succès. Cela ouvre la voie à l'application future de cette approche innovante et améliore de manière concluante la compréhension et la capacité de modélisation du devenir des PFAS dans les milieux poreux afin de discrétiser les types individuels de transport dus à des mécanismes distincts de rétention / mobilisation des PFAS.

Des sols non remaniés et contaminés par des PFAS, exposés aux mêmes événements pluvieux simulés, révèlent l'influence de l'hydrodynamique sur la lixiviation des PFAS en raison de la structure hétérogène du sol (et de la porosité associée) présentant une matrice de sol à pores fins (écoulement lent de l'eau interstitielle) et des macropores (écoulement rapide et préférentiel). En outre, il a été montré que le transport des PFAS facilité par les colloïdes du sol - en mesurant les PFAS en solution et adsorbés sur les particules de sol mobilisées - contribuait de manière significative au transport global des PFAS à chaîne longue. Grâce à une série de pluies successives de différentes intensités et périodes d'interruption des pluies, il est possible d'évaluer la contribution générale de la structure du sol et du transport des PFAS facilité par les colloïdes sur le devenir des PFAS dans des conditions pseudo-naturelles, ce qui constitue une première étape vers la compréhension du devenir des PFAS en subsurface dans le contexte du changement climatique.

Title : Transport of Per- and Polyfluoroalkyl substances (PFAS) in soils – magnetic resonance imaging, column scale experiments, modeling

Keywords : transport, PFAS, 19F-MRI, leaching, column experiment, modeling, colloids

Abstract : In order to better deduce the fate of PFAS in soils, two different but complementary approaches of transport column experiment were executed within the thesis: (i) displacement of spiked PFAS solutions through packed modeled soils monitored with fluorine-19 magnetic resonance imaging (19F-MRI), and (ii) leaching of PFAS from PFAS contaminated undisturbed soils during rainfall simulation events. Laboratory obtained data (MRI profiles and BTCs) were compared with the developed numeric transport simulations for the non-reactive case of PFBA (short-chain PFCA, C4) through clean, fine sand under saturated conditions. As a result, the methodology performance of the 19F-MRI / modeling approach for PFAS transport column experiments was successfully validated, which paves the way for the future application of this innovative approach and conclusively to improve the understanding and modeling capability of PFAS fate in porous media in order to discretize individual types of transport due to distinct retention / mobilization mechanisms of PFAS.

Undisturbed PFAS contaminated soils exposed to the same rainfall conditions reveal the influence of the hydrodynamics on PFAS leaching as result of the heterogenous soil structure / porosity consisting of fine pored soil matrix (slow pore water flow) and macro pores (fast, preferential flow). Additionally, the soil colloid facilitated transport of PFAS - by measuring PFAS once in the liquid phase and once adsorbed to eroded soil particles - was shown to significantly contribute to the overall transport of long-chain PFAS. With the series of successive rainfalls of different rain intensities and periods of rain interruption, it is aimed to predict the general contribution of soil structure and colloid facilitated PFAS transport on PFAS fate under natural conditions, a first step towards understanding the fate of PFAS in the subsurface in the context of climate change.