

---

**PRECODD** - Programme ECOtechnologies et Développement Durable



## Programme ECOPLUIES

Techniques alternatives de traitement des eaux pluviales et de leurs sous-produits : vers la maîtrise du fonctionnement des ouvrages d'infiltration urbains

Projet ANR-05-ECOT-006

---

### **Délivrable A4**

Rapport sur l'efficacité du piégeage et/ou relargage des polluants et bactéries en fonction des modes de gestion (étape 1 – qualité de l'eau)

Responsable du rendu :

Cécile Delolme, J.P. Bedell

Laboratoire des Sciences de l'Environnement ENTPE

(Part. 1 – INSA VALOR - ENTPE L.S.E.)

**Mars 2007**

## **A-1 Introduction**

De nombreux facteurs liés aux variations de la qualité chimique des effluents de ruissellement sont susceptibles d'influencer la mobilité et le transfert des métaux lourds et des colloïdes dans les sols des bassins d'infiltration. La présente étude s'attache à évaluer la mobilité des métaux lourds et des bactéries (considérées ici comme colloïdes) piégés à la surface des bassins d'infiltration d'eaux pluviales en fonction de la qualité chimique de l'eau entrant en contact avec les sédiments. Les charges ioniques présentes dans les eaux de ruissellement peuvent modifier l'état des surfaces solides en contact avec l'eau et ainsi remettre en solution les métaux lourds (Zn, Cu, Cd) adsorbés sur les surfaces.

Nous avons donc dans un premier temps essayé de déterminer les fourchettes de variations de la conductivité des eaux entrantes ainsi que le type d'ion (monovalent ou divalent) présent.

Des tests de désorption des métaux ont ensuite été réalisés sur des suspensions de sédiments contaminés et d'eau synthétiques représentant les fourchettes de qualité des eaux entrantes.

## **A-2 Les sites étudiés**

### **A-2-1 Présentation**

Les deux bassins d'infiltrations étudiés sont situés dans l'Est de Lyon, sur un dépôt fluvio-glaciaire calcaire, qui constitue le fond des ouvrages (alluvions fluvio-glaciaires : galets, graviers et sable). Aucun géotextile, aucune couche drainante n'ont été ajoutés au sol sous-jacent, initialement très drainant.

Ces ouvrages sont suivis dans le cadre de l'OTHU.

#### **A-2-1-1 Le bassin de Django Reinhardt (DjR)**

L'ouvrage est situé dans la zone industrielle de la commune de Chassieu, dans la plaine de l'Est Lyonnais. Le bassin versant drainé est donc très industriel. Il est équipé d'un réseau séparatif eaux usées/eaux pluviales ; le réseau pluvial reçoit des eaux de temps sec. La surface du bassin versant drainé est de 185 ha, imperméabilisé à 75 %. La pente du bassin versant est d'environ 4 %, dans le sens Est-Ouest. La pente moyenne du bassin d'infiltration est d'environ  $0,004 \text{ m.m}^{-1}$ .

Cet ouvrage a une vingtaine d'années. A l'exutoire du réseau pluvial, on trouvait trois bassins : un bassin de rétention, un bassin d'infiltration et un bassin d'infiltration/rétention (lieu de raccordement du réseau d'eaux pluviales). Pour tenter de résoudre les problèmes de colmatage, il a été réhabilité au début de l'année 2002 : on y a alors construit un bassin de rétention suivi d'un bassin d'infiltration, qui est la configuration actuelle. Le bassin d'infiltration a une surface de 1 ha. La Figure 1 situe le bassin d'infiltration et son bassin versant.

#### A-2-1-2 Le bassin du centre routier (BR)

Le Bassin Routier est situé sur la commune de Bron à l'est du Boulevard des Droits de l'Homme et à proximité de l'aérodrome. L'ouvrage a été construit et mis en service en 1987 ; il est constitué d'un bassin de rétention suivi d'un bassin d'infiltration. La surface du bassin d'infiltration est de 550 m<sup>2</sup>.

Il draine une surface de 7 ha, imperméabilisée à 95 %, sur laquelle se trouvent un parking réservé aux poids lourds, une station service et un restaurant. Les eaux de ruissellement pluvial rejetées dans l'ouvrage sont collectées à l'amont par un réseau séparatif. Un prétraitement, placé entre les deux bassins, est constitué d'un séparateur à hydrocarbures en béton.

La Figure A-2 montre le bassin versant drainé par le Bassin Routier.



Figure 1 : Site de Django Reinhardt : ouvrage et bassin versant (photo Google Earth)



Figure 2 : Site du Centre Routier : ouvrage et bassin versant (photo Google Earth)

### A-2-1-3 Synthèse

Les principales caractéristiques des bassins sont présentées dans le Tableau 1 :

Tableau 1 : Caractéristiques des bassins d'infiltration étudiés  
[Barraud et Dechesne 2002, Winiarski *et al.* 2006]

	Type de bassin versant	Surface du bassin versant	Coefficient d'apport	Surface du bassin d'infiltration	Epaisseur de la zone non-saturée
<b>DjR</b>	Industriel	185 ha	0,75	10 000 m <sup>2</sup>	13 m
<b>BR</b>	Routier	7 ha	0,95	550 m <sup>2</sup>	4 m

Les deux ouvrages diffèrent largement par le type et les caractéristiques du bassin versant drainé et par leurs dimensions. Il en résulte un fonctionnement hydraulique propre à chaque bassin. On considère en effet :

- un système récent colmaté, qui draine un très grand bassin versant (DjR)
- un système ancien en fonctionnement, de plus petite échelle (BR)

Par conséquent, la stratification du sol des bassins d'infiltration n'est pas la même : la pollution ne s'accumule pas de la même manière à la surface. Dans le bassin d'infiltration de Django Reinhardt, l'horizon supérieur fortement pollué formé par les apports successifs des

effluents pluviaux (Horizon  $A_{DJR}$ ) et le sol récepteur originaire du dépôt fluvio-glaciaire carbonaté (Horizon B), sont superposés, distincts. En revanche, dans le bassin d'infiltration du centre routier (BR), un front de pollution est visible, et mélange les deux horizons (Horizons  $A_{BR}$  et B) à leur limite.

## **A-2-2 Prélèvements**

### **A-2-2-1 Horizon $A_{DJR}$**

Le prélèvement a été réalisé le 3 novembre 2004, après un temps légèrement humide. Au moment des prélèvements, à cause du colmatage, une partie du bassin d'infiltration était constamment en eau, tandis que l'autre était alternativement saturée et non-saturée, réellement soumise à l'infiltration. Le prélèvement de l'horizon de surface du bassin de Django Reinhardt ( $A_{DJR}$ ) a été réalisé à une dizaine de points de cette zone alternativement saturée et non-saturée.

Le dépôt superficiel pollué constituant l'horizon de surface  $A_{DJR}$  est, on l'a dit, facilement distinguable à l'œil nu. On a donc pu prendre soin de ne pas prélever de sable de la couche sous-jacente.

### **A-2-2-2 Horizon $A_{BR}$**

Le 20 avril 2004, un échantillon moyen a été prélevé ( $A_{BR}$ ) à partir de différents points du bassin relativement ou fortement sollicités par l'infiltration. En particulier, étaient inclus dans l'échantillon moyen le point d'entrée des effluents, très pollué, situé à la verticale de la buse, et le point bas du bassin d'infiltration, caractérisé par la pollution la plus importante, une très forte teneur en matière organique et une granulométrie plus fine [Barraud et Dechesne 2002].

La couche de surface était moins clairement définie que dans le bassin de Django Reinhardt. On n'a prélevé que la couche de surface la plus polluée, en excluant la couche limite du front de pollution, en se basant sur la couleur et à la granulométrie du matériau.

### **A-2-2-3 Préparation des matériaux**

Les Horizons  $A_{DJR}$  et  $A_{BR}$  sont ensuite homogénéisés, puis tamisés à 1,6 cm. L'Horizon  $A_{BR}$  présente peu de refus (constitué essentiellement de débris végétaux). Le tamisage de l'Horizon  $A_{DJR}$  est rendu difficile par la texture grasse et collante du matériau, mais il n'y a pas de refus. Les horizons de surface sont conservés à 4°C avant les différentes expériences mises en œuvre. Ce mode de conservation a permis de préserver leurs caractéristiques texturales apparentes, ainsi que leur teneur en eau, en matière organique et en bactéries.

### **A-2-3 Caractérisation des matériaux**

L'humidité massique H (en %) des échantillons a tout d'abord été mesurée, par différence entre le poids de l'échantillon humide (m) et son poids après séchage à l'étuve à 105°C pendant 24 heures.

Chacun des horizons a ensuite été caractérisé d'un point de vue physique, chimique et biologique, les différents paramètres étant alors exprimés par rapport à la masse sèche des échantillons.

#### **pH, conductivité, CEC, éléments échangeables et totaux**

Les mesures de pH et de conductivité des échantillons ont été réalisées au LSE, en triplicats .(norme française X 31-117 pour le pH et X 31-113 pour la conductivité).

La Capacité d'Echange Cationique ou CEC (NF X 31-130) et les teneurs en bases échangeables ( $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  et  $Na^+$ ) (NF X 31-108) et la teneur en calcaire total (NF X 31-105) sont analysées par le Centre Scientifique Agro-alimentaire Régional (CESAR).

#### **Les métaux**

La minéralisation des échantillons est réalisée au LSE. Une prise d'essai de 50 mg de sol sec est reprise dans 25 ml (dont 1,25 ml  $HNO_3$  et 3,75 ml  $HCl$  : « eau régale »), et minéralisée au four micro-ondes, type CEM (Mars 5) : montée à 150°C pendant 30 min, palier de 5 min, montée à 180°C en 15 min, palier de 5 min, montée à 200 °C pendant 15 min, palier de 20 min.

On mesure alors, sur les échantillons minéralisés (3 par Horizon), les teneurs totales en métaux par un Spectromètre d'Absorption Atomique (appareillage HITACHI Z8200). Les mesures de Zn (limite de détection : 0,1 ppm) sont réalisées à la flamme et celles de Cd (LD = 0,1 ppb) et de Cu (LD = 1 ppb) au four.

Cette méthode de minéralisation permet d'obtenir des mesures « pseudo-totales » de métaux. En effet, l'eau régale ne minéralise pas les silicates et les éléments éventuellement piégés dans ces minéraux. Cependant, des essais menés au LSE n'ont pas montré de différences significatives entre des minéralisations réalisées avec de l'HF ou de l'eau régale, quelle que soit la concentration relative en  $HNO_3$  et en  $HCl$ .

#### **La matière organique**

La perte au feu (perte de masse par combustion) est mesurée au LSE. Elle est mesurée par la différence entre le poids de l'échantillon sec ( $m_s$ ) et le poids de l'échantillon mis au four à 505°C pendant 2 heures .

## Dénombrements bactériens

Les bactéries ont été dénombrées par coloration au DAPI, couplée à la microscopie à épifluorescence. Le DAPI (4,6-Di-Amino-Phényl-Indole) est un fluorochrome qui s'intercale dans l'ADN des organismes (il se fixe sur les acides nucléiques). Lorsqu'il reçoit une lumière à une longueur d'onde de 340-380 nm, le complexe formé entre la DAPI et l'ADN fluoresce, permettant ainsi de visualiser les bactéries.

Concrètement, on laisse incuber avec  $2 \mu\text{g.ml}^{-1}$  de DAPI, pendant une demi-heure, une dilution de l'extraction de sol dont on veut déterminer la concentration en bactéries. On rajoute également du formol, pour tuer les microorganismes et limiter la croissance bactérienne, ainsi que du glutaraldéhyde, destiné à améliorer la pénétration du DAPI dans les cellules bactériennes. Le mélange est ensuite filtré (rampe à filtration Millipore dotée de 12 puits de 25 mm de diamètre) à travers une membrane de  $0,22 \mu\text{m}$  de porosité (Millipore GTBP en polycarbonates) qui retient les bactéries colorées, supportée par un filtre grossier (Fischerbrand en microfibre de verre). Cette membrane est ensuite placée entre lame et lamelle, entre deux gouttes d'huile pour favoriser le contact entre le filtre et le verre. Les observations se font avec un microscope à épifluorescence ZEISS doté d'un objectif à immersion (grossissement  $\times 100$  à l'objectif,  $\times 10$  à l'oculaire). Les bactéries fluorescent alors en bleu et peuvent être dénombrées.

L'extraction de sol utilisée est réalisée à partir d'un échantillon solide de masse  $m$  (10-12 g environ), dilué avec 50 ml de NaCl 0,8% (massique) dans un Waring Blender, pendant 1 min 30. Pour chaque lame préparée, on dénombre 12 champs choisis au hasard. On note  $N$  le nombre moyen de bactéries par champ. On obtient donc la concentration en bactéries par gramme de sol sec par la formule :

$$\left[ N \times (Sf / Sg) \times 10^{-d} / V \right] \times \{100 * (m + 50)\} / \{m(100 - H)\} \quad \text{Équation C-3}$$

où  $Sf = 254,34 \text{ mm}^2$  est la surface du filtre et  $Sg = 0,015625 \text{ mm}^2$  la surface du champ,  $d$  la dilution utilisée et  $V$  le volume filtré ;  $H$  désigne l'humidité massique (en %).

Pour chaque Horizon, la moyenne et l'écart-type du nombre de bactéries rapportés à l'échantillon par gramme de sol sec sont calculés à partir de trois filtres préparés à la même dilution.

## **A-3 Etude de l'entrant**

### **A-3-1 Etude de la composition des eaux de ruissellement urbain**

Les eaux pluviales se caractérisent par une grande variabilité [Pitt et Maestre 2005]. En particulier, dans les zones résidentielles et liées au transport, la charge saline des effluents augmente fortement en hiver, à cause de l'épandage de fondants routiers [Aucharova et Khomich 2005, Antunes et Barbosa 2005]. Guo *et al.* [2005] suggèrent que les variations de conductivité sont également dues à un changement de spéciation des métaux. De plus, les effluents sont caractéristiques du bassin versant considéré [Aucharova et Khomich 2005]. Par exemple, les effluents autoroutiers présentent une conductivité plus élevée et contiennent des teneurs plus grandes en anions que les effluents de toiture ou de chaussée en zone résidentielle [Rangsivek et Jekel 2005]. Enfin, les mesures réalisées suivent rarement le même protocole. Des écarts importants peuvent être dus à des méthodes de minéralisation, de filtration ou analytiques différentes.

Les domaines de variations de conductivité et de concentrations en éléments majeurs sont par conséquent déterminés à partir de données portant sur les sites d'étude. Précisons qu'il ne s'agit pas de réaliser une étude exhaustive quant aux paramètres chimiques mesurés, mais seulement de dégager des plages de variations réalistes pour les reproduire en laboratoire.

#### **A-3-1-1 Conductivité**

La conductivité est régulièrement mesurée en entrée du bassin d'infiltration de Django Reinhardt par le laboratoire URGC-HU, partenaire au sein de l'OTHU. Yvan Béranger (URGC-HU, INSA, Lyon) a observé que dans le cas particulier de Django Reinhardt, un événement pluvieux provoque généralement un pic de conductivité (parfois aucun, ou deux). Les effluents les plus concentrés ne sont pas toujours dans les premières eaux pénétrant les bassins lors d'un événement pluvieux, du fait des remises en suspension dans les réseaux. Par ailleurs, ces premières eaux sont généralement concentrées, mais peu abondantes ; elles ne représentent donc pas nécessairement un pourcentage important de la totalité des éléments entrant dans les bassins pendant un événement pluvieux.

Les conductivités minimales observées sont de l'ordre de  $50 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  ; on mesure en moyenne entre 500 et  $600 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  ; enfin, on observe fréquemment des pics de conductivité de l'ordre de 1100 à  $1500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , mais cette valeur peut atteindre  $2500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Une mesure ponctuelle en entrée du bassin d'infiltration de Django Reinhardt donne  $244 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .



En entrée du Bassin Routier, on a mesuré ponctuellement les valeurs de conductivité suivantes :  $33 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (au mois de décembre),  $34 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (janvier),  $99,2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (juillet) et  $78 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (octobre).

Ces niveaux de concentration sont relativement élevés au regard de ce qui est rencontré dans les milieux naturels.

### **A-3-1-2 Teneurs en éléments majeurs**

Certains ions sont représentatifs des effluents urbains et routiers. Ainsi, le Sodium est détecté dans tous les effluents autoroutiers suivis par Crabtree *et al.* [2004] avec une concentration moyenne de  $171,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . De même, Kretzschmar et Sticher [1998] soulignent l'abondance des ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans les solutions de sol des milieux naturels. Yvan Béranger (URGC-HU, INSA, Lyon) a quant à lui noté que les ions  $\text{Cl}^-$  étaient très abondants en entrée du bassin d'infiltration de Django Reinhardt.

Quelques prélèvements ont été réalisés sur le site de Django Reinhardt :

→ plusieurs prélèvements ont été réalisés par Barraud et Dechesne [2002], comparant des teneurs en entrée des bassins d'infiltration et de décantation, et pendant des temps de pluie et des temps secs ;

→ dans le cadre du contrat ECCO-INSU EMMAUS, un échantillon moyen est prélevé au mois d'avril lors d'un événement pluvieux (on prélève un litre par mètre cube pendant les quatre premières heures d'arrivée des effluents) ;

→ plusieurs prélèvements ponctuels sur quelques jours à divers horaires en mai 2005, en entrée du bassin d'infiltration, en entrée du bassin de rétention et dans les eaux surnageants dans le bassin (Alexandre Saint-Olive, LSE).

Barraud et Dechesne [2002] n'ont pas pu établir de tendance quant au lieu de prélèvement et au type d'effluent (temps sec/temps de pluie). De même, pour les prélèvements réalisés par nos soins, le logiciel Statistica© (StatSof Inc., Version 6) n'a identifié ni différence ni point commun quant au lieu de prélèvement.

Le Tableau 2 présente donc les intervalles de variations et les valeurs moyennes obtenues pour chaque élément suivi sur l'ensemble de ces données

**Tableau 2 : Valeurs minimales, maximales et moyennes des teneurs en éléments majeurs dans les systèmes d'infiltration et de rétention de Django Reinhardt (mg.l<sup>-1</sup>) (entre parenthèses, le nombre de mesures réalisées)**

mg.l <sup>-1</sup>	Maximum	Minimum	Moyenne	Médiane
Cl (19)	110	4,42	31,34	19,5
Br (12)	102	4,48	35,51	29,2
NO <sub>3</sub> (7)	26,8	0,36	9,09	5,2
NO <sub>2</sub> (6)	33,1	0,9	20,0	27,4
PO <sub>4</sub> (6)	1,18	0,33	0,63	0,49
SO <sub>4</sub> (3)	16,6	12	14,4	14,6
NH <sub>4</sub> (6)	1,7	0,21	1,09	1,27
Na (13)	17,9	3,28	10,12	10,5
Ca (13)	111	13,6	55,4	48,8
K (1)	1,74	1,74	1,74	1,74
Mg (1)	2,2	2,2	2,2	2,2

Ces échantillons illustrent la variabilité des concentrations en éléments majeurs dans les effluents. Les concentrations maximales sont atteintes par les éléments Cl, Ca et Br.

### A-3-1-3 Choix expérimentaux

On utilise pour nos tests les variations de conductivité observées dans les effluents entrant dans le bassin de Django Reinhardt, soit 50, 500 et 1000  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

On considère des solutions salines mono-molécules : NaCl et CaCl<sub>2</sub>. Elles contiennent donc entre 9 et 184 mg.l<sup>-1</sup> de Na, entre 12 et 300 mg.l<sup>-1</sup> de Cl et entre 7 et 148 mg.l<sup>-1</sup> de Ca. En considérant que les fondants routiers constituent en hiver un apport de Sodium et de Chlorures, et dans une moindre mesure de Calcium [Aucharova et Khomich 2005], ces teneurs sont cohérentes avec les plages de variations données dans le Tableau 2.

Le choix des solutions vise en outre à étudier l'influence de la valence du cation sur la mobilisation des métaux.

A titre comparatif, on réalise également ces tests avec de l'eau distillée et une solution de NaBr 10<sup>-3</sup> (23 mg.l<sup>-1</sup>), cette dernière étant utilisée pour des expériences en colonnes présentées dans les **délivrables 9**.

## A-3-2 Tests de désorption : étude de l'influence de la salinité et de la valence des cations

### A-3-2-1 Protocole initial : H<sub>2</sub>O distillée et NaBr

Le protocole est décrit précisément par Wu *et al.* [2004]. On fait varier le ratio de sol en contact avec une solution pendant 24h : on utilise un volume de sol pour 1, 2, 4, 6, 10 ou 20 volumes de solution (ratio 1:1, 1:2, 1:4, 1:6, 1:10 et 1:20). Chaque ratio est agité pendant 30 min dès contact, puis après 12h de contact et enfin juste avant récupération des échantillons. Ceux-ci sont centrifugés à 8500 tours.min<sup>-1</sup> (~7000-8000 g) pendant 10 minutes, puis les surnageants sont filtrés à 0,45 µm grâce à des seringues prolongées de filtres-disques (Sartorius Minisart hydrophiles). On mesure dans les filtrats les teneurs en métaux (par absorption atomique) et en COT (COT-mètre LABTOC)<sup>1</sup>.

Le protocole a été adapté en faisant varier la composition chimique de la solution et les seuils de filtration utilisés.

Tout d'abord, des désorptions ont été réalisées, pour les deux sols de surface étudiés (A<sub>DJR</sub> et A<sub>BR</sub>) avec une solution d'eau distillée et une solution de NaBr 10<sup>-3</sup> M, cette dernière étant également utilisée pour l'alimentation des Petites et des Grandes Colonnes (D9). Les échantillons sont filtrés à 0,45 µm puis acidifiés (HNO<sub>3</sub>) pour les besoins analytiques.

On n'observe pas d'influence de la charge saline sur la libération de Cd et Zn (Figure 3). Les barres d'erreur sont les écarts-types sur un duplicat pour les expériences réalisées avec NaBr 10<sup>-3</sup>, triplicat avec l'eau distillée.

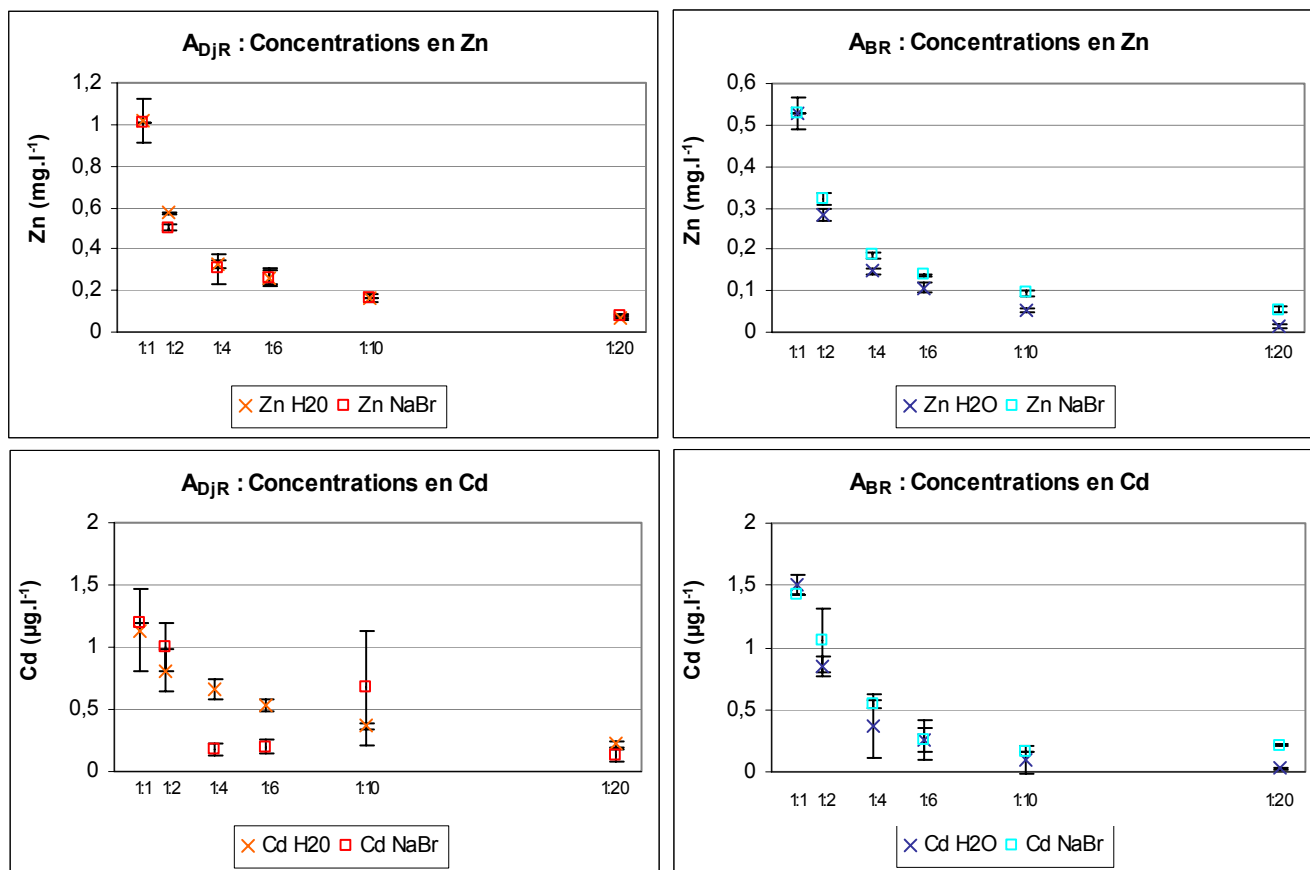
Tout se passe comme si l'on avait un *pool* de métaux relargables quelles que soient les conditions chimiques. Il s'agit donc probablement de liaisons de sphère interne (chimisorption) ou de précipitation. Les teneurs en Cadmium présentent cependant des écarts-type importants, qui suggèrent la présence de « pépites » de Cadmium.

Les teneurs en Carbone Organique Total obtenues pour chaque ratio sont par ailleurs fortement corrélées à celles du Zn, et du Cd pour le sol A<sub>BR</sub> (Figure 4) :

<sup>1</sup> La terminologie « désorption » est donc impropre selon les conventions adoptées dans ce manuscrit : les cations peuvent être extraits par échange de cations, rupture des liaisons de complexation, mais aussi par dissolution.

Il y a donc un lien fort entre la libération de ces métaux et celle du COT, suggérant que la matière organique est conjointement libérée par dissolution ou rupture de liaisons de sphère interne.

Notons enfin que le sol du Bassin Routier libère 2 fois moins de Zn et 6 fois moins de Cu que celui du bassin de Django Reinhardt, et des concentrations équivalentes en Cadmium.



**Figure 3: Comparaison des teneurs en Zinc et Cadmium libérées avec de l'eau distillée (« H<sub>2</sub>O ») et une solution de NaBr 10<sup>-3</sup> M (« NaBr »), pour les sols de surface A<sub>BR</sub> et A<sub>DJR</sub>**

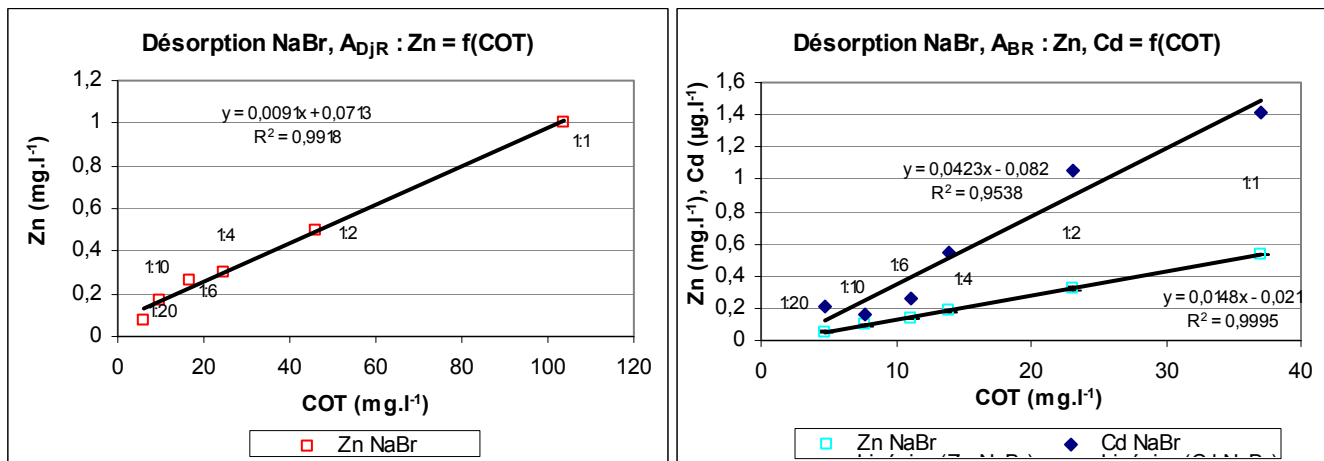
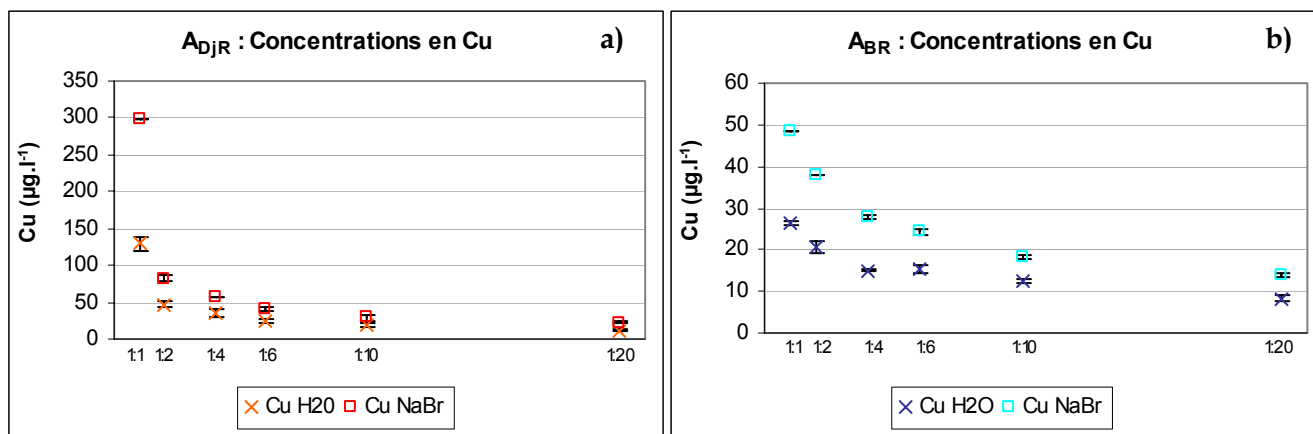


Figure 4: Teneurs en Zinc et Cadmium libérés en fonction du COT, pour les désorptions



réalisées avec la solution de NaBr  $10^{-3}$  M (« NaBr »), pour les sols de surface A<sub>BR</sub> et A<sub>DJR</sub>

Le Cuivre est quant à lui libéré de façon significativement plus importante au contact d'une solution de NaBr  $10^{-3}$  (Figure 5) :

Le Cuivre est donc probablement retenu au moins partiellement par des mécanismes de physisorption. La théorie DLVO implique pourtant que les métaux peuvent être plus facilement libérés lorsque la force ionique est faible. La qualité chimique de la solution prédomine donc par rapport au niveau de force ionique.

Les ions Br<sup>-</sup> contenus dans la solution de contact NaBr  $10^{-3}$ M sont des traceurs, quasiment inertes, qui réagissent peu. En revanche, une partie des ions Na<sup>+</sup> peuvent avoir été échangés contre des cations métalliques. Les autres cations libérés dans la phase liquide (comme Ca<sup>2+</sup>, issus de la dissolution de la calcite) peuvent également participer à l'échange ; on ne peut donc pas quantifier la part de rétention du Cuivre par physisorption par comparaison des deux expériences.

De plus, les concentrations maximales libérées sont de  $300 \mu\text{g.l}^{-1}$  de Cu, soit  $0,005 \cdot 10^{-3}$  mol pour le sol du bassin de Django Reinhardt, et  $50 \mu\text{g.l}^{-1}$  de Cu, soit  $0,0008 \cdot 10^{-3}$  mol pour le sol du Bassin Routier. Les ions  $\text{Na}^+$  disponibles sont donc largement en excès. Soit des recombinaisons ont lieu pendant les 24 heures de contact, soit la solubilité de certains solides limitent la libération de ce cation métallique.

Notons enfin que le sol du Bassin Routier libère 2 fois moins de Zn et 6 fois moins de Cu que celui du bassin de Django Reinhardt, et des concentrations équivalentes en Cadmium.

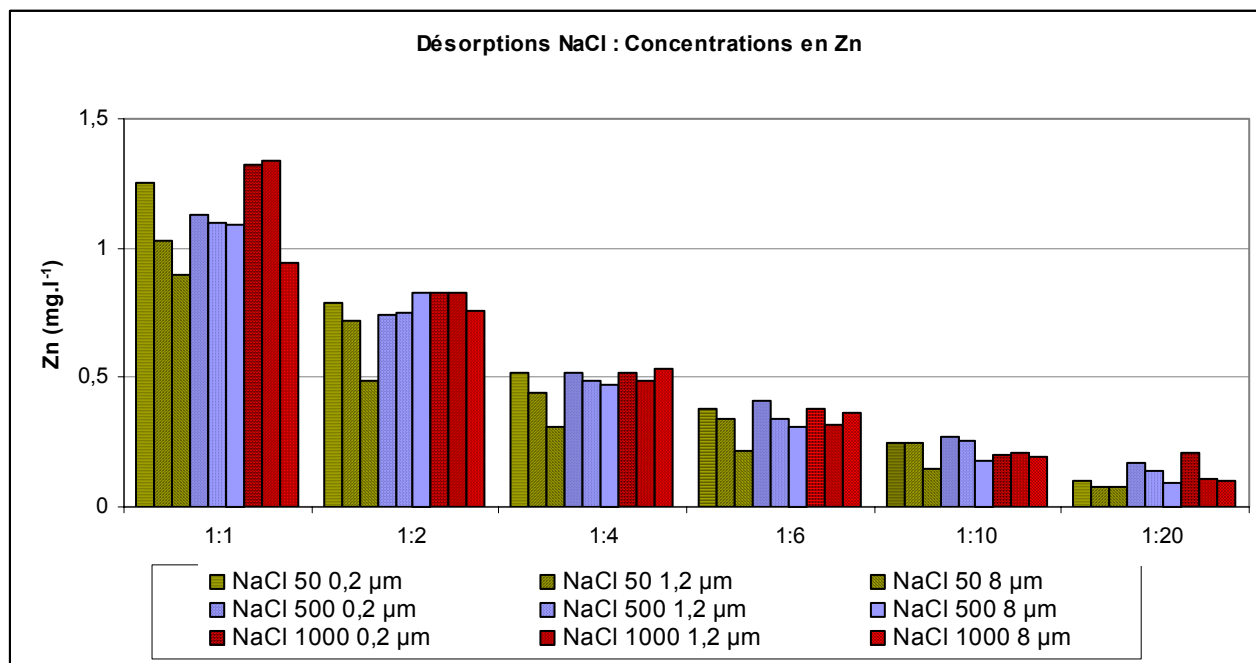
**Figure 5: Comparaison des teneurs en Cuivre libérées avec de l'eau distillée (« H2O ») et une solution de NaBr  $10^{-3}$  M (« NaBr »), pour les sols de surface  $A_{BR}$  (a) et  $A_{DJR}$  (b)**

### A-3-2-2 NaCl et filtration

Pour étudier l'éventualité de liaisons entre les métaux et les bactéries libérés, on a étudié la répartition « granulométrique » des métaux libérés. On a donc choisi de filtrer les surnageants des centrifugations à  $0,22 \mu\text{m}$ ,  $1,2 \mu\text{m}$  et  $8 \mu\text{m}$ , les bactéries étant supposées être présentes majoritairement dans la fraction comprise entre  $0,22$  et  $1,22 \mu\text{m}^2$ . Trois séries de désorption ont été réalisées avec le sol du bassin de Django Reinhardt ( $A_{DJR}$ ), en contact avec des solutions de NaCl de conductivités différentes : à  $50$  (« NaCl 50 »),  $500$  (« NaCl 500 ») et  $1000 \mu\text{S.cm}^{-1}$  (« NaCl 1000 »).

Les teneurs en métaux et en COT sont du même ordre que pour l'expérience précédente. Mais les teneurs dosées dans les surnageants filtrés à  $0,22 \mu\text{m}$  sont souvent supérieures à celles dosées dans les surnageants filtrés à  $1,2$  ou  $8 \mu\text{m}$ , comme illustré par la Figure 6 pour le Zn :

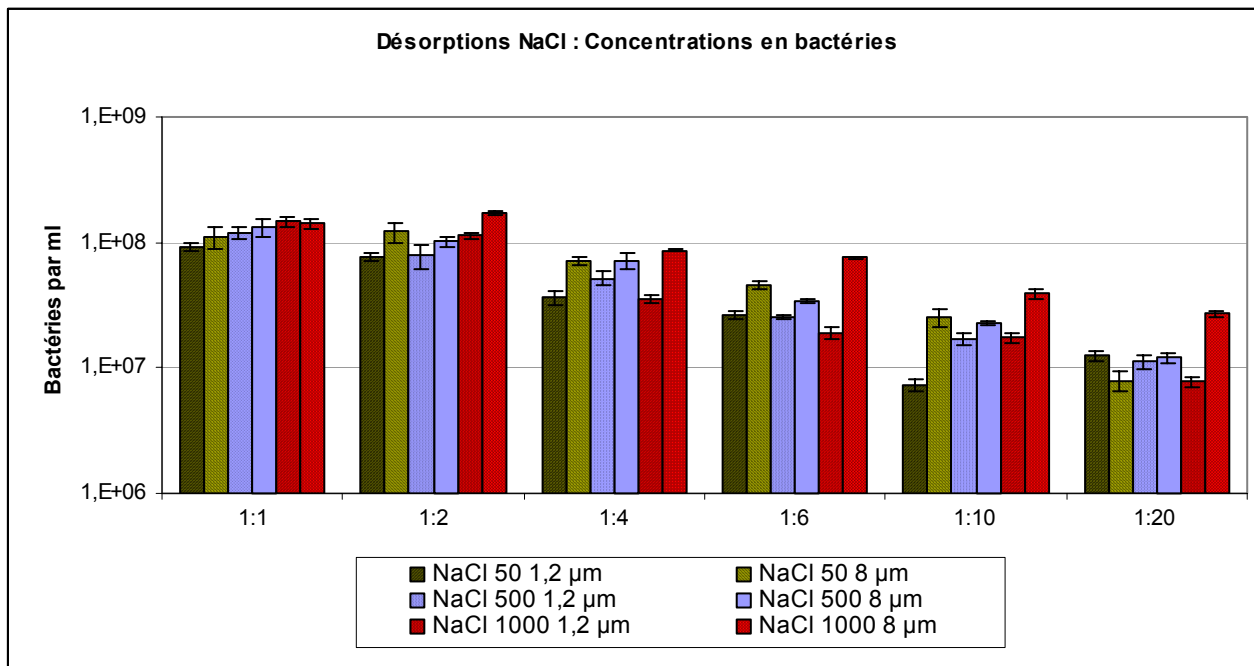
<sup>2</sup> Une bactérie est supposée ne pas pouvoir être plus petite que  $0,14 \mu\text{m}$ , pour satisfaire toutes ses exigences métaboliques [Maniloff *et al.* 1997]. De plus, les bactéries en milieu pollué, stressées, sont plus petites que dans les autres milieux naturels. Elles n'excèdent probablement pas  $1,2 \mu\text{m}$  ; ceci n'est pas infirmé par les observations au DAPI (Figure C-3).



**Figure 6: Comparaison des teneurs en Zinc libérées avec une solution de NaCl à 50 (jaune), 500 (bleu) ou 1000  $\mu\text{S.cm}^{-1}$  (rouge), à partir de l'Horizon A<sub>DJR</sub>**

La filtration des surnageants des échantillons, turbides, induit donc une accumulation à la surface des filtres (formation d'un « gâteau »), donc une filtration plus fine que la porosité des filtres. La rétention lors de la filtration est d'autant plus prononcée à force ionique faible, lorsque les particules sont plus facilement libérées. Aucune conclusion n'a donc pu être tirée de cette série d'expériences quant à l'influence du niveau de force ionique sur la libération des métaux et du Carbone organique.

De même, la libération des bactéries (dénombrées par coloration au DAPI) n'est pas significativement influencée par la force ionique de la solution (Figure 7) :



**Figure 7 : Comparaison des teneurs en bactéries libérées avec une solution de NaCl à 50 (jaune), 500 (bleu) ou 1000  $\mu\text{S.cm}^{-1}$  (rouge), à partir de l'Horizon  $A_{DJR}$**

On a représenté les barres d'écart-types obtenus avec les comptages au DAPI. On a donc une très bon degré de précision des mesures par cette méthode, mais ces écart-types ne rendent pas compte des imprécisions liées aux artefacts, liés aux dilutions successives, ou aux filtrations, qui sont prépondérants pour ces séries d'expériences comme l'ont montré les teneurs en métaux et en COT. On ne peut donc pas raisonnablement conclure quant à une quelconque influence du niveau de force ionique.

On remarque que les concentrations dans les ratios 1:1 et 1:20 ne diffèrent que d'une unité logarithmique. Leur libération est donc peu influencée par le ratio sol/solution.

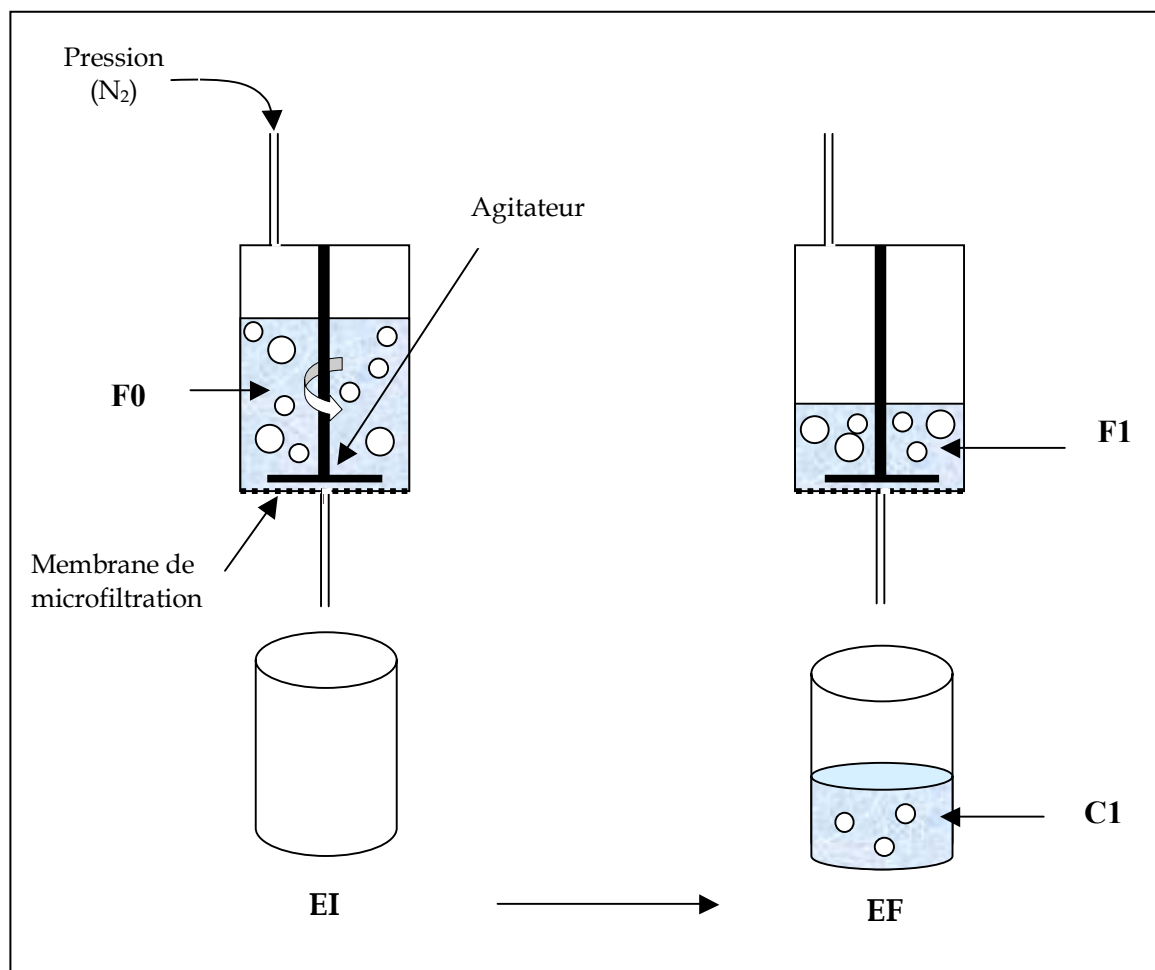
Il est également possible que, pour 24 heures de contact entre la solution et le sol, les différences de force ionique ne soient pas suffisantes pour conduire à des écarts importants. Elles sont représentatives des variations de charges salines présentes dans les effluents entrant dans les bassins, mais le temps de contact est supérieur.

### A-3-2-3 $\text{CaCl}_2$ et microfiltration

Les techniques de filtration membranaire ont été envisagées pour pallier au colmatage pendant la filtration : l'échantillon est alors agité pendant la filtration, qui s'effectue tangentiellement à la membrane. On parle de microfiltration lorsque l'on sépare des classes de taille ; en-deçà, l'ultrafiltration isole les particules en fonction de leur poids moléculaire.



On utilise une cellule à ultrafiltration MILLIPORE (XFUF 047 01). Lors d'une filtration membranaire, on filtre la moitié environ de la solution (la membrane ne doit pas être sèche). Seules des particules de tailles inférieures au seuil passent la membrane. Au-dessus, restent toutes les particules de tailles supérieures, ainsi que des particules de tailles inférieures à la même concentration que dans le filtrat (Figure 8).



**Figure 8 : Filtration membranaire**

La comparaison des teneurs mesurées dans les fractions totales (F0), en amont (F1) et en aval (C1) de la membrane permet de déterminer la concentration de chaque classe de taille (totale, inférieure au seuil de filtration ou supérieure) et d'établir des bilans de masse.

On a réalisé une série de désorptions avec le sol de surface  $A_{DJR}$  et une solution de  $CaCl_2$  à  $1000 \mu S \cdot cm^{-1}$ . Les surnageants des centrifugations sont microfiltrés à  $8 \mu m$  puis à  $0,2$  et  $1,2 \mu m$ . Pour chaque microfiltration, les teneurs en Zn, Cd, Cu, Ca et bactéries ont été déterminées :

- dans la fraction totale du surnageant des centrifugations (F0) ;
- dans les deux fractions séparées par la membrane : fraction en amont de la membrane (F1), et fraction en amont (C1).

Les dosages et bilans concernant le ratio 1:1 présentent diverses anomalies. Celui-ci est en effet trop turbide pour une filtration efficace, sans colmatage de la membrane.

Les teneurs en métaux dans les fractions totales (F0) sont plus élevées dans les fractions filtrées à 0,45 µm des tests de désorption réalisées avec de l'eau distillée ou du NaBr (2,5 fois plus de Zn, 4 fois plus de Cd et 1,5 à 3 fois plus de Cu). Une partie des métaux se trouvent donc dans la fraction supérieure à 0,45 µm, qui n'avait pas été prise en compte dans les désorptions réalisées avec l'eau distillée ou la solution de NaBr, et/ou avait été retenue sur les filtres lors des désorptions réalisées avec les solutions de NaCl. On ne peut donc pas évaluer l'influence du cation  $Ca^{2+}$ , qui a tendance à agglomérer les particules, à stabiliser les agrégats, pouvant éventuellement limiter la mobilité.

Si l'on exclut le ratio 1:1, on peut considérer que 70 à 99 % du Cd et du Zn sont liés à la fraction inférieure à 0,2 µm. Le Cuivre apparaît quant à lui comme étant réparti de façon plus hétérogène, dans les différentes fractions granulométriques : 40 à 60% du Cu sont inférieurs à 0,22 µm, 15 à 40 % sont compris entre 0,2 et 1,2 µm et 15 à 20 % sont supérieurs à 8 µm. Mais les bilans de masse sont trop peu satisfaisants pour une interprétation plus fine des résultats.

Les bilans de masse pour les bactéries ne sont pas non plus satisfaisants. On détermine en effet que pour la plupart des ratios, le tiers des bactéries sont de tailles supérieures à 8 µm (Figure 9).

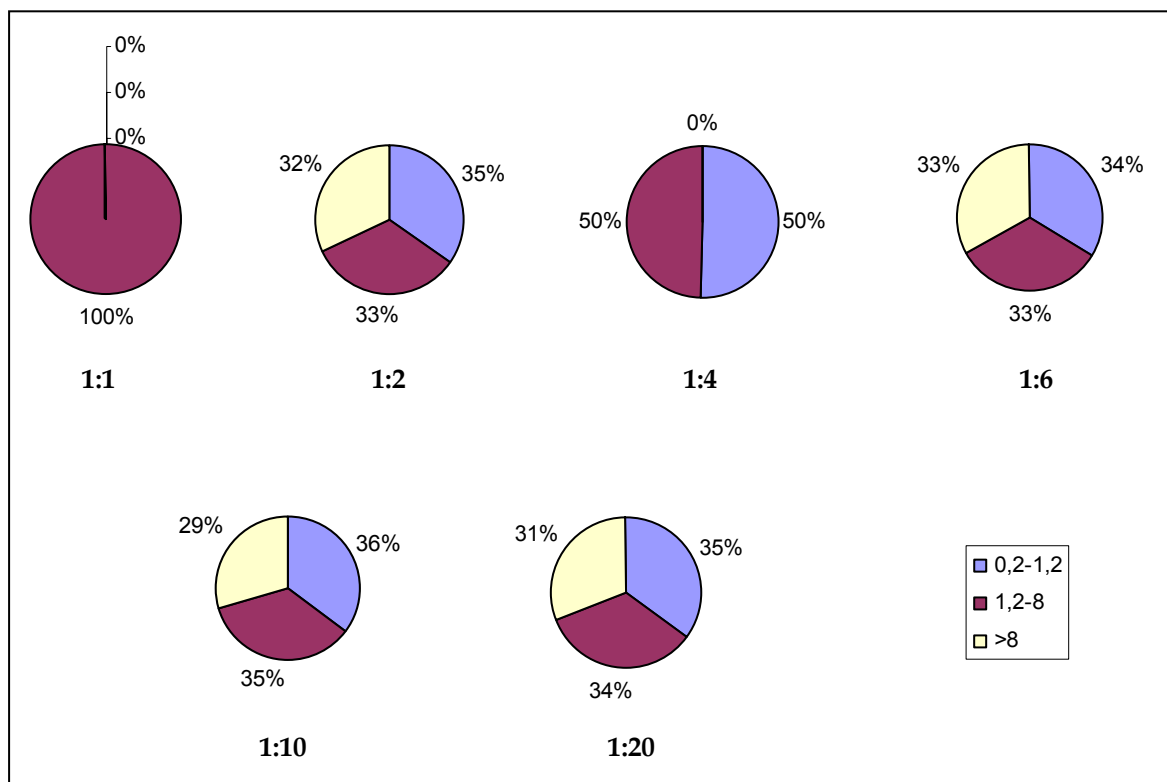


Figure 9 : Répartition granulométrique des bactéries libérées par une solution de CaCl<sub>2</sub> (1000 µS.cm<sup>-1</sup>)

L'hypothèse d'une contamination est écartée dans la mesure où le matériel a été autoclavé, et que les importantes teneurs en bactéries dans les effluents limitent l'impact des apports exogènes de microorganismes sur l'acuité des mesures. La filtration membranaire ne semble donc pas adaptée pour les cellules bactériennes. Il est possible qu'une partie d'entre elles soit retenue par la membrane, par exemple à cause de leurs propriétés hydrophobes.

Les dosages en Ca montrent que cet élément se trouve intégralement dans la fraction inférieure à 0,22 µm (>99%) (sauf dans le ratio 1:1 pour lequel on ne peut pas conclure).

Initialement, la solution de CaCl<sub>2</sub> à 1000 µS.cm<sup>-1</sup> contient 150 mg.l<sup>-1</sup> soit 3,7.10<sup>-3</sup> mol.l<sup>-1</sup> de Ca. Après 24 heures de contact avec le sol, la concentration en Calcium est similaire pour tous les ratios excepté 1:1, autour de 5.10<sup>-3</sup> mol.l<sup>-1</sup> : la libération du Calcium dépend de sa teneur en solution, ce qui suggère des mécanismes de dissolution.

### A-3-3 Conclusion et conséquences méthodologiques

Ces tests montrent que la qualité des eaux entrant a peu d'impact sur la mobilité du Zinc, du Cadmium et de la matière organique (y compris les bactéries), quelle que soit le temps de contact. Ces éléments semblent en effet retenus par des mécanismes de chimisorption ou de précipitation. De plus, la richesse, la diversité de la composition des sols de surface de bassin d'infiltration et leur réactivité tamponnent les effets des variations de pH, de force ionique et de composition chimique de la solution mise en contact avec le sol. Le Cuivre se distingue nettement des autres éléments : sa sorption est en partie assurée par des liaisons de type « physisorption ».

Ces tests permettent donc d'obtenir une vision globale des liaisons mises en jeu, à une échelle de temps et d'espace très différente de ce qui se passe pendant les phases d'infiltration dans les bassins. Il s'agit d'une « moyenne de réactions potentielles », sans discrimination possible de chaque type de réactions et sans information sur sa probabilité de se produire. Ces tests font disparaître le rôle des caractéristiques physiques du sol et de l'organisation de l'espace poral (structure, flux préférentiels, continuité des pores, dispersion hydrodynamique...).

Les tests de désorption pêchent de plus par la qualité de la séparation granulométrique des fractions, à cause de la turbidité des échantillons. En particulier, les analyses concernant le ratio 1:1 sont limitées, alors qu'il s'agit du ratio sol/solution le plus représentatif de conditions non saturées en eau. La filtration membranaire est probablement un procédé efficace de séparation des effluents comportant moins de particules fines et une texture moins grasse ; mais ici, on observe une rétention partielle sur les membranes, au moins des bactéries. Denaix *et al.* [2002] ont utilisé la technique d'ultracentrifugation (2 700 000 g) pour séparer les colloïdes supérieurs à 10 nm de la fraction soluble, car ils ont également rencontré des difficultés liées au colmatage des filtres avec les filtrations tangentielles. L'ultracentrifugation n'est cependant pas adaptée pour l'étude des bactéries : l'intégrité des cellules soumises à une telle force ne serait pas conservée.

Si des variations d'apports ioniques exogènes ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ...) n'impactent pas ces systèmes, aucune conclusion ne peut être tirée de ces expériences quant à l'influence des variations de chimie de la solution pendant les phases d'infiltration et de drainage. De plus, ces tests ne permettent pas de conserver les surfaces de contact offertes entre le sol et la solution de sol pendant les phases d'infiltration. C'est pourquoi des expériences en colonne

doivent être mise en oeuvre : elles permettent d'appréhender de façon réaliste les phénomènes de libération et de mobilité de ce qui est présent dans les sols de surface des bassins d'infiltration. Les méthodologie d'étude du comportement des sédiments en colonnes et les résultats sont donnés dans le D9 et le D..

## A-4 Bibliographie

- Antunes, P. A. et A. E. Barbosa (2005). Highway runoff characteristics in coastal areas. ICUD (International conference on urban drainage), Copenhagen (Danemark).
- Aucharova, A. et V. Khomich (2005). Priority pollutants in urban runoff (on an example of Minsk city). ICUD (International conference on urban drainage), Copenhagen (Danemark).
- Barraud, S., M. Dechesne, J.-P. Bardin et J. C. Varnier (2005). "Statistical analysis of pollution in stormwater infiltration basins." Water Science and Technology **51**: 1-9.
- Crabtree, B., F. Moy, A. Roe et M. Whitehead (2004). Long-term monitoring of pollutants in highway runoff. International Scientific-Technical Conference, Krzyzowa (Pologne).
- Denaix, L., R. M. Semlali et F. Douay (2002). Transferts de Zn, Pb et Cd par voie soluble ou colloïdale. Les éléments traces métalliques dans les sols, approches fonctionnelles et spatiales. D. Baize and M. Tercé. Paris, INRA. **Un point sur...**: 255-267.
- Guo, T., J. Sansalone et P. Piro (2005). The role of in-situ unit operation/process infiltration treatment on partitioning and speciation of rainfall-runoff. ICUD (International conference on urban drainage), Copenhagen (Danemark).
- Kretzschmar, R. et H. Sticher (1998). "Colloid transport in natural porous media: influence of surface chemistry and flow velocity." Phys. Chem. Earth **23**(2): 133-139.
- Maniloff, J., K. H. Nealson, R. Psenner, M. Loferer et R. L. Folk (1997). "Nannobacteria: size limits and evidence." Science New Series, Vol. 276, No. 5320 (Jun. 20, 1997): 1776-1777.
- Pitt, R. et A. Maestre (2005). Stormwater quality as described in the National Stormwater Quality Database. ICUD 2005 (International conference on urban drainage), Copenhagen (Danemark).
- Rangsvik, R. et M. R. Jekel (2005). Removal of dissolved metals by zero-valent iron (ZVI): Kinetics, equilibria, processes and implications for stormwater runoff treatment. ICUD (International conference on urban drainage), Copenhagen (Danemark).
- Winiarski, T., J.-P. Bedell, C. Delolme et Y. Perrodin (2006). "The impact of stormwater on a soil profile in an infiltration basin." Hydrogeology Journal **14**: 1244-1251.
- Wu, Q. T., Z. Xu, Q. Meng, E. Gerard et J.-L. Morel (2004). "Characterization of Cd desorption in soils and its relationship to plant uptake and Cd leaching." Plant and Soil **258**: 217-226.