

Influence de la salinité et de la vitesse d'infiltration sur la mobilisation des métaux trace d'un sédiment de l'assainissement pluvial

Bertrand DURIN,
CETE Lyon, DETC, ES,
Lyon, France

Béatrice BÉCHET*,
Michel LEGRET

Laboratoire central des Ponts
et Chaussées, Bouguenais, France

Pierre Le CLOIREC
École supérieure de chimie de Rennes,
Rennes, France

■ RÉSUMÉ

En relation avec la problématique du transfert potentiel de polluants métalliques dans les bassins d'infiltration d'eaux pluviales vers les nappes souterraines, une étude est menée en colonne de laboratoire afin d'étudier la mobilisation des métaux à l'état de trace piégés dans un sédiment de bassin, sous l'effet de sollicitations chimiques et physiques. Les scénarios envisagés sont un épisode pluvieux en hiver sur un axe routier ayant reçu des sels de déverglaçage et une variation de débit d'infiltration par arrêt-reprise de la pluie. Dans le scénario de décroissance de salinité, les métaux les plus sensibles à la mobilisation sont le plomb, le cuivre et le chrome. Le seul métal vraiment sensible aux variations de débit est le cuivre, en concordance avec les variations de concentration en carbone organique. Un fractionnement granulométrique par filtration montre une distribution des métaux trace (cuivre, zinc, cadmium, chrome) de 20 à 50 % dans les fractions particulaires et colloïdales, en présence de fer, d'aluminium et de carbone organique. Pour le plomb, la distribution atteint 80 à 100 %. En terme de qualité (la référence étant les eaux de surface), les éluats du sédiment sont de mauvaise qualité par rapport au cuivre et au zinc et de qualité moyenne pour le plomb et le chrome.

Influence of salinity and infiltration velocity on trace metal mobilization of a stormwater drainage sediment

■ ABSTRACT

As a corollary to the problem of metal pollutant transfer potential into stormwater infiltration basins moving towards aquifers, a study has been carried out with a laboratory column to determine the mobilization of trace metals trapped in a basin sediment and exposed to the effects of chemical and physical loads. The various scenarios examined feature a wintertime rain event on an arterial highway that had been treated with deicing salts, and a variation in infiltration flow rate due to intermittent rainfall. Under the scenario of decreasing salinity, the metals most sensitive to mobilization are lead, copper and chrome. The only metal that shows any real sensitivity to flow rate variation is copper, as confirmed by organic carbon concentration variations. A particle size separation by filtration indicates a trace metal distribution (copper, zinc, cadmium, chrome) of between 20% and 50% in both the particle and colloidal fractions, in the presence of iron, aluminum and organic carbon. As for lead, the distribution reaches 80% to 100%. In terms of quality (as referenced to surface water), sediment eluates are of poor quality when compared with copper and zinc, while lead and chrome exhibit average quality.

* AUTEUR À CONTACTER :

Béatrice BÉCHET
beatrice.bechet@lpc.fr

INTRODUCTION

De nombreuses études ont montré que les zones urbanisées (villes, milieux routiers) contribuent à l'émission vers l'environnement de divers polluants : métaux à l'état de trace (notés métaux trace), particules, hydrocarbures (dont les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)), en quantité

très variable selon la source et les facteurs géographiques et environnementaux [1-5]. Les eaux de ruissellement des surfaces imperméabilisées en milieu urbain, et particulièrement les eaux de chaussées, sont un des vecteurs de cette pollution et constituent une source potentielle de contamination des ressources en eau du fait de leur charge importante en éléments trace métalliques et en hydrocarbures [6-8].

Le développement des ouvrages de décantation/rétention et d'infiltration des eaux pluviales pour réduire les flux et améliorer la qualité des eaux rejetées au milieu naturel a eu comme conséquence la formation de couches sédimentaires où se sont accumulés les polluants métalliques et organiques, comme par exemple dans les bassins d'infiltration [9-11]. Ces sédiments sont constitués d'un mélange intime de phases minérales naturelles, de particules issues de la corrosion des véhicules et des infrastructures et de matière organique d'origine naturelle ou anthropique [12, 13].

Par rapport au phénomène de concentration de la pollution, différents auteurs se sont interrogés sur les risques d'impact de l'infiltration sur les nappes souterraines par transfert de métaux trace dans les sols [14-16]. Dechesne [17], par exemple, a répertorié de nombreuses études sur des bassins d'âge différent qui montrent que les eaux souterraines sont très rarement contaminées par les eaux d'infiltration. Dans ce cas, les polluants détectés sont souvent des hydrocarbures de type HAP et du zinc, associés à une augmentation des concentrations en carbone organique total. Il faut noter cependant que l'épaisseur de la zone non saturée sous les bassins et les conditions physico-chimiques jouent un rôle important dans la rétention des polluants dans les cinquante premiers centimètres du sol [17]. Les bassins d'infiltration des eaux de ruissellement sont en effet des milieux où en fonction des saisons et de la pluviométrie, le sédiment accumulé en fond de bassin subit des variations de charges hydrauliques, provoquant des alternances d'arrêt et de reprise de l'infiltration [18] et des variations importantes de salinité des eaux d'infiltration en période hivernale du fait des alternances des salages et des épisodes pluvieux [19]. Le fait que le bassin puisse passer d'un état en eau à un état sec contribue également aux modifications des conditions d'oxydo-réduction qui gouvernent de nombreuses réactions de changement de spéciation des polluants pouvant agir sur la mobilisation des polluants, par exemple le changement de valence du chrome VI en chrome III va favoriser son immobilisation sur les phases solides [20].

Un autre aspect important à considérer dans l'évaluation des risques de transfert est la spéciation des polluants, c'est-à-dire les différentes formes chimiques qu'ils peuvent prendre au sein des fractions dissoutes, colloïdales et particulaires. La fraction dissoute contient les substances présentes sous forme de solutés, de complexes et de particules ayant une masse inférieure à 100-500 Daltons (taille de l'ordre du nanomètre) (unité de masse moléculaire, 1 Dalton = $1,66 \times 10^{-27}$ kg). Les colloïdes se définissent comme étant des particules dont une dimension est comprise entre un nanomètre et un micromètre (définition de l'Union internationale de chimie (IUPAC)) ou une dizaine de micromètres en sciences de l'environnement [21, 22].

De par leur petite taille et leurs propriétés de surface, les colloïdes possèdent une réactivité importante vis-à-vis des polluants et une capacité de transfert dans les sols supérieure à celle des particules de taille importante. En milieu urbain, des études sur les sols de bord de route ont d'ailleurs montré que certains métaux trace (cuivre, zinc, plomb) sont mobilisés pour une partie sous forme colloïdale et conjointement à la mobilisation de colloïdes organiques et d'oxydes métalliques lors de variation de salinité des eaux de ruissellement [23, 24]. Ces résultats sont à rapprocher du fait que, dans les eaux de ruissellement, les métaux lourds comme le cuivre, le zinc, le cadmium et le chrome se retrouvent habituellement à plus de 50 % dans les fractions particulaire et colloïdale, la proportion pouvant atteindre 90 % pour le plomb [25, 26, 19]. Les particules des eaux de ruissellement se retrouvent sous forme agrégée dans les sédiments des bassins formant des structures organo-minérales évoluées [27].

Les phénomènes de déstabilisation colloïdale, mis en évidence dans des milieux poreux naturels tels que des sols ou des aquifères, sont essentiellement dus à des variations des conditions d'écoulement

ou des variations de conditions chimiques de l'eau interstitielle [28, 29]. La variation des vitesses d'infiltration de l'eau peut entraîner des particules et conduire à une réduction de la perméabilité des milieux poreux [30]. Par ailleurs, si l'arrêt puis la reprise du flux ont un impact, l'intensité du débit semble avoir moins d'importance [31]. Ainsi, en présence de particules colloïdales argileuses, ce sont plus les variations de débit que la valeur du débit qui sont responsables des mécanismes physiques pouvant conduire à une déstabilisation du milieu poreux par mobilisation des colloïdes [32]. L'infiltration d'eaux de salinité variable peut aussi avoir un effet sur la mobilité colloïdale. Les variations de force ionique induisent des modifications des forces d'interaction entre les particules colloïdales du milieu poreux et sa matrice solide, favorisant l'entraînement des colloïdes par l'écoulement, lors de la décroissance de salinité [28].

À partir de ces éléments, il est apparu important d'étudier le transport des polluants métalliques en association avec les particules colloïdales des sédiments des bassins d'infiltration, ce volet ayant été très peu exploré. L'étude présentée ici porte sur la quantification globale de la libération des métaux trace contenus dans un sédiment de bassin d'infiltration en conditions saturées, pour se placer dans le cas des niveaux de nappe les plus hauts, associée à une étude de la distribution des éléments mobilisés entre fractions soluble, colloïdale et particulaire.

Afin de maîtriser les scénarios de mobilisation imposés au matériau sédimentaire, l'expérimentation a été menée en colonne de laboratoire saturée en eau, avec la mise en œuvre de deux types d'expérience : une expérience de variation de force ionique de la solution d'alimentation des colonnes et une expérience d'arrêt-reprise du débit. Les expériences de variation de salinité et de variation de charge hydraulique mises en œuvre sont présentées, ainsi que les résultats en terme de mobilisation de métaux trace et de phases colloïdales potentiellement porteuses de polluants métalliques. Les métaux analysés dans cette étude sont le zinc, le plomb, le cuivre, le cadmium et le chrome. Les métaux trace et les éléments chimiques constitutifs des particules colloïdales présentes classiquement dans les matériaux naturels ont été dosés dans les éluats de colonne. Pour définir la répartition des métaux entre les phases particulières, colloïdales et dissoutes, un protocole de filtration et d'ultrafiltration a été mis en œuvre. L'objectif est de mettre en évidence la concordance existant entre la mobilisation de particules colloïdales et celle des éléments trace métalliques. Enfin des mécanismes de mobilisation sont proposés en s'appuyant sur les résultats analytiques.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

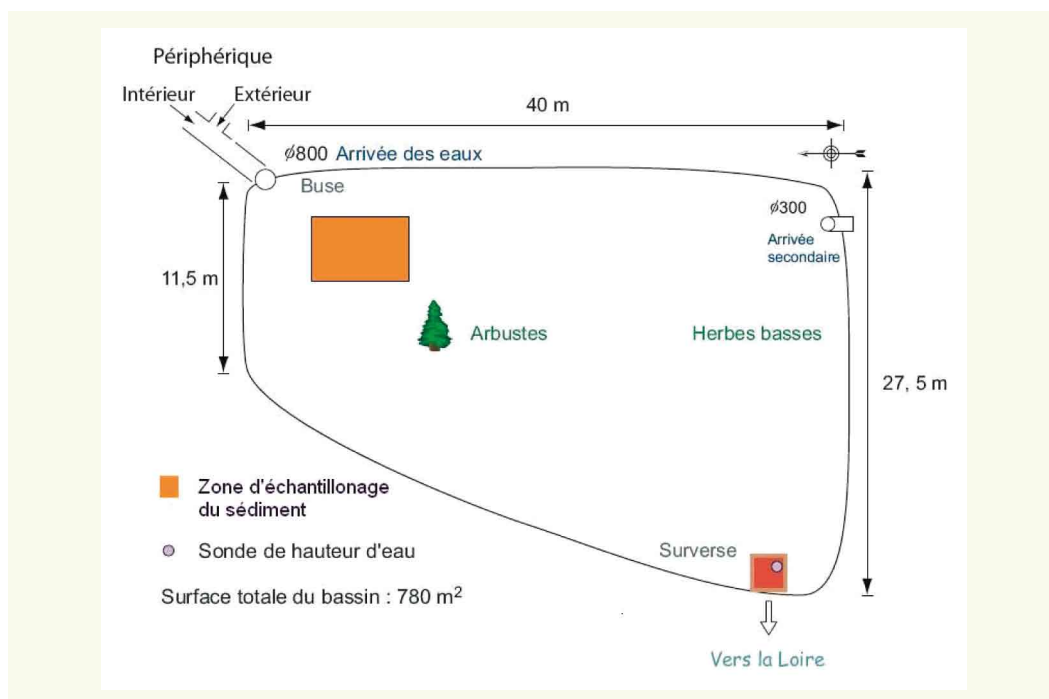
■ Site expérimental et échantillonnage du sédiment

Le site expérimental est un bassin de décantation des eaux de ruissellement de la partie sud du pont de Cheviré enjambant la Loire à l'ouest de Nantes (**figure 1**). Mis en service en 1991 pour compléter le périphérique nantais, le pont supporte de nos jours un trafic quotidien de l'ordre de 90 000 véhicules sur trois voies en montée et deux voies en descente.

Lors des événements pluvieux, les eaux de ruissellement sont collectées par des avaloirs et recueillies dans des gouttières en aluminium de part et d'autre du pont [11]. Elles sont ensuite canalisées dans une buse en béton de 800 mm de diamètre qui déverse les eaux dans le bassin. Les deux buses secondaires de 300 mm de diamètre en amont et en aval du bassin sont aujourd'hui inactives.

La surface du bassin est de 780 m². En cas de trop plein, le surplus d'eau est évacué vers la Loire par une surverse placée en aval. Néanmoins, le fond du bassin n'étant pas imperméabilisé, une partie importante des eaux peut s'évacuer rapidement par infiltration dans le sol sableux-limoneux. Nantes, située dans l'ouest de la France à 50 km de l'océan Atlantique, bénéficie d'un climat océanique se traduisant par une pluviosité moyenne annuelle de l'ordre de 820 mm sur 50 ans (données Météo-France).

figure 1
Schéma du bassin de
décantation-infiltration du
pont de Cheviré.



Une couche sédimentaire hétérogène, constituée d'une imbrication de couches de matériau fin gris et de matériau sableux, s'est formée dans la partie amont du bassin. Elle est surmontée d'une couche de sédiment très fin de couleur noire, riche en résidus végétaux, d'une épaisseur de 10 à 15 cm. Le bassin ne restant pas en eau sur de longues périodes, des arbustes et des plantes se sont développés et contribuent à la formation et à l'évolution de cette couche. Au centre du bassin, la couche organique épaisse de 5 à 10 cm est au contact du sable alluvial jaune. En aval, l'épaisseur de la couche organique atteint 30 cm et repose sur un sable de couleur grise par transfert de matière à partir de la couche sédimentaire.

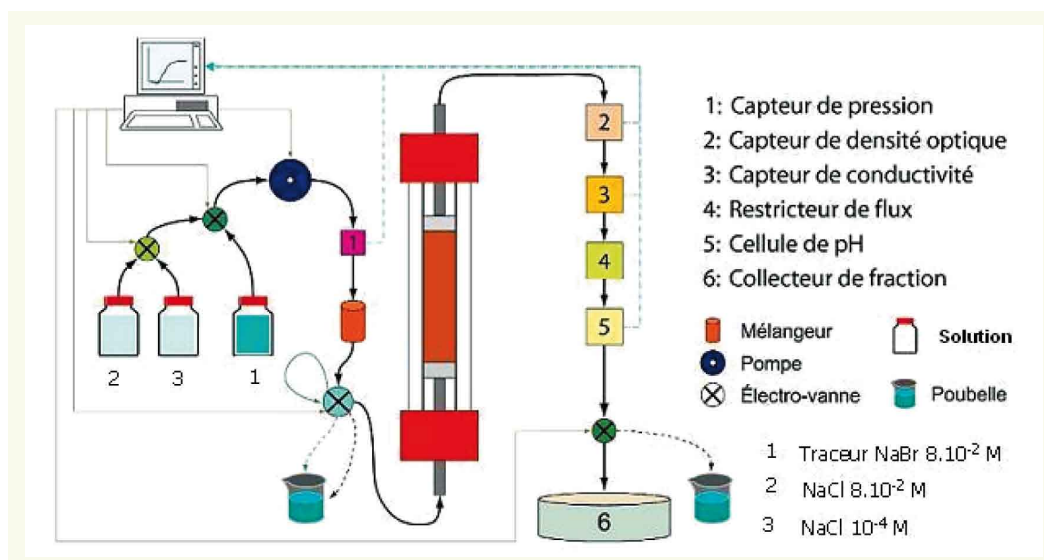
Le sédiment utilisé dans cette étude a été prélevé avec une pelle en inox en août 2003, par temps sec, dans la zone amont du bassin. Le sédiment est tamisé à 2 mm pour éliminer les éléments les plus grossiers (macro-déchets) puis à 200 μm afin d'obtenir un échantillon homogène utilisé pour l'expérimentation en colonne.

■ Expérimentation en colonne de laboratoire

➤ Dispositif expérimental

Les expériences sont réalisées sur des colonnes de laboratoire (colonnes XK Biotech Pharmacia) insérées dans le circuit fluide d'un système automatisé de chromatographie liquide basse pression à lit fixe (AktaPrime, Amersham Biosciences). Ce système est constitué d'une pompe à membranes, d'une vanne d'injection à boucle de volume variable, d'un échantillonneur automatique et d'une chaîne de capteurs pour une mesure en continu en tête de colonne, de la pression dans le circuit et en sortie de colonne, de la température, de la conductivité, de la densité optique (notée DO) et du pH (**figure 2**). La densité optique correspond à l'absorbance mesurée à une longueur d'onde fixée à 254 nm. Elle se définit par $A = \log_{10}(I_0/I)$, I_0 étant l'intensité de la lumière incidente et I , l'intensité de la lumière transmise. Cette grandeur sans unité est exprimée en unité arbitraire, notée Au (unité d'absorbance) (ou mAu pour 10^{-3} Au). La mesure de l'absorbance à 254 nm est généralement utilisée pour accéder à une indication de la concentration globale en matière organique naturelle [33]. Chacun des deux pistons de la colonne, maintenant le sol en place, est terminé par un filtre de 10 μm de taille de pores, ce qui correspond à la limite supérieure de taille des colloïdes. Un logiciel d'acquisition de données est associé à l'interface de programmation de la pompe et des vannes d'injection.

figure 2
Schéma du dispositif
expérimental.



› Préparation des colonnes

Après un remplissage homogène à sec et le remplacement de l'air contenu dans l'espace poral par du CO_2 (le CO_2 étant plus soluble que l'air), la colonne de sédiment est saturée à l'aide d'une solution de conditionnement de chlorure de sodium (NaCl) à une concentration de $8 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, à un débit de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La phase d'équilibration chimique de la colonne se poursuit jusqu'à l'obtention de valeurs de densité optique, de conductivité et de pH constantes en sortie de colonne.

L'homogénéité de l'écoulement dans le milieu poreux est évaluée par un traçage non réactif avec une solution de bromure de sodium (NaBr) à une concentration de $8 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'injection d'un volume faible par rapport au volume poreux (noté V_p) des colonnes (0,5 mL) simule un signal impulsionnel de type Dirac. L'analyse de la courbe de percée des bromures par la méthode des moments permet d'accéder aux valeurs de volume poreux et de dispersivité de l'écoulement dans le milieu poreux [34, 33].

Les colonnes ont soit un diamètre de 2,54 cm et une hauteur moyenne de lit poreux de 12 ± 4 cm (masse moyenne de sédiment de 63 g), ce qui conduit à un volume poreux moyen théorique de $33,5 \pm 9$ mL ; soit 5 cm de diamètre et un lit poreux de 22 ± 4 cm (masse moyenne de sédiment de 466 g), le volume poreux théorique est alors en moyenne de 225 ± 44 mL. Le tassement du sédiment peut varier sensiblement d'une colonne à l'autre et la densité apparente a, de ce fait, une variabilité de l'ordre de 5 %.

L'utilisation de colonnes de taille différente est justifiée dans le paragraphe suivant sur les protocoles expérimentaux.

› Protocoles expérimentaux

Application d'un échelon décroissant de salinité

La réalisation de ce premier scénario de sollicitation du sédiment fait intervenir le choix de la nature et de la concentration en sels des solutions d'alimentation des colonnes de façon à simuler une infiltration d'eaux de ruissellement en période de salage et hors salage. Le sodium et le calcium sont les cations majoritairement présents dans les eaux de ruissellement, avec une concentration en sodium pouvant être jusqu'à vingt fois supérieure à celle du calcium pendant la période hivernale par épandage de fondants routiers [6, 35]. Par rapport à la concentration en sodium majoritaire, une solution de chlorure de sodium est choisie comme solution d'alimentation.

Le choix de la solution saline à forte concentration ($8 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) est issu d'un compromis entre les données de la littérature et celles du terrain. Faure *et al.* [35] et Kretzschmar *et al.* [37] indiquent que la mobilisation des particules colloïdales est effective pour une concentration en sel inférieure

à $0,16 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et s'accroît à mesure que la concentration en sel diminue [38]. Par ailleurs, Legret *et al.* [39] ont mesuré des concentrations en sels dissous dans les eaux de ruissellement de sites nantais en période hivernale qui conduisent à une force ionique de l'ordre de $4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et pouvant atteindre $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le choix de la concentration basse en chlorure de sodium ($10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) a été également effectué en référence au suivi de la qualité des eaux de ruissellement de ponts sur le périphérique nantais [39, 40].

Le débit d'alimentation des colonnes a été fixé à partir d'une estimation de la vitesse d'infiltration faite *in situ* et en tenant compte des contraintes expérimentales. La valeur d'infiltration terrain ramenée à un débit en colonne de 2,54 cm de diamètre conduisait à une valeur de l'ordre de $0,1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Ce débit correspond à la valeur minimale de débit de la pompe. De plus, le matériau très fin est responsable de pertes de charge, influençant la stabilisation du débit. Aussi, la durée d'expérimentation a-t-elle été réduite en augmentant la vitesse d'infiltration d'un facteur d'environ dix par rapport au terrain. Ceci a probablement, *a priori*, pour effet d'engendrer une mobilisation plus importante de particules colloïdales par augmentation des contraintes de cisaillement [41].

L'expérience type correspond à une variation en échelon de concentration décroissante de la salinité de la solution d'alimentation de la colonne. Les expériences sont réalisées sur des colonnes de 2,54 cm de diamètre. Après stabilisation des signaux de conductivité, d'absorbance et de pH au cours du conditionnement avec la solution de $\text{NaCl } 8 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, on injecte une solution de $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans la colonne. Le débit d'injection des solutions dans la colonne est constant, de l'ordre de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. L'éluat est recueilli en continu par fractions de 5 mL. L'expérience est conduite trois fois afin de s'assurer de la reproductibilité des phénomènes et de pouvoir réaliser toutes les analyses nécessaires. En effet, pour garder une bonne précision sur les courbes de percée des éléments chimiques, les fractions sont regroupées par 4 ou 5 (volume total de 20-25 mL), mais de ce fait toutes les analyses ne peuvent être effectuées sur chaque échantillon. Chaque replicat est dévolu à un ou deux types d'analyse : concentrations en carbone organique total, en éléments trace ou en éléments majeurs.

Application de cycles d'arrêt-reprise de l'écoulement

Les expériences sont réalisées à la fois sur des colonnes de 2,54 cm et de 5 cm de diamètre. L'augmentation du volume des fractions collectées permet alors de compléter le dosage des éléments trace par celui des majeurs pour mettre en évidence leur influence dans le phénomène de mobilisation des métaux.

Toute l'expérimentation (phase d'équilibrage du milieu poreux et cycles d'arrêt-reprise de l'écoulement) est réalisée à une même vitesse de pore de $0,3 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ ($Q = 1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour les colonnes de 2,54 cm de diamètre et $Q = 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour celles de 5 cm, la densité apparente du matériau n'étant pas exactement la même). La solution éluante utilisée dans l'expérimentation est la solution de NaCl à forte concentration ($8 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Elle contribue à la stabilité de la conductivité tout au long de l'expérience, permettant ainsi de s'affranchir des variations des paramètres chimiques et d'étudier les effets de l'écoulement sur le relargage des métaux trace. Il faut noter, cependant, que les forces d'interaction physico-chimiques entre colloïdes et surfaces solides sont fortes à salinité élevée.

Deux types d'expériences ont été menés, soit des cycles identiques de deux heures d'éluion suivi de deux heures d'arrêt (figure 3a), soit une période d'éluion de deux heures suivie par une période d'arrêt de deux à seize heures (figure 3b). Les expériences d'arrêt-reprise d'écoulement sont classiquement utilisées pour étudier les effets des pluies ou de l'irrigation [31], mais également pour atteindre des débits d'infiltration équivalents faibles. Ainsi le premier type d'expérience correspond à la représentation d'une séquence pluvieuse observable en région nantaise. La deuxième configuration représente des pluies dont l'espacement diminue. Le premier cycle donne en volume infiltré un volume correspondant à un débit d'infiltration de l'ordre de $0,1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, débit d'infiltration de l'ordre de grandeur de ceux observés sur le terrain. L'application d'arrêts de durée variable est

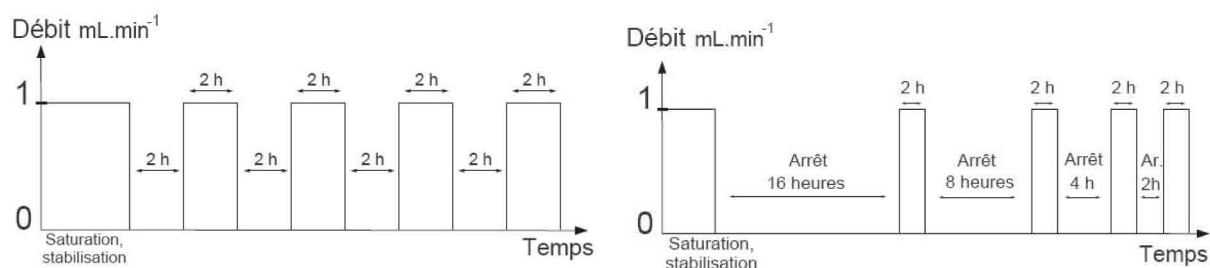


figure 3

(a) Arrêt de durée constante ; (b) Arrêt de durée variable.

a | b

également nécessaire pour vérifier l'influence des phénomènes de diffusion liés au temps dans le processus de mobilisation des particules colloïdales [31].

Dans la suite, les résultats des expériences d'arrêt-reprise de débit sont représentés en temps en intégrant les arrêts de l'écoulement ou en volume élué sur volume poreux (V/V_p). Dans ce cas, les données ne correspondent qu'aux phases d'élué.

Fractionnement granulométrique des éluats

Un protocole de filtration puis d'ultrafiltration en cascade est appliqué aux solutions issues de deux expériences afin de déterminer la répartition des métaux lourds dans les différentes fractions dissoutes, colloïdales ou particulaires des solutions. Etant donné qu'un volume minimum d'environ 1,5 litre est nécessaire pour réaliser la cascade de filtrations, les expériences sont réalisées sur grande colonne de 5 cm de diamètre. L'éluat de sédiment est collecté après application d'une variation de salinité et de quelques arrêts-reprise de débit pour augmenter la libération de particules colloïdales.

La première partie du fractionnement granulométrique consiste en une filtration sous vide sur des filtres en esters de cellulose de porosité décroissante : 8 ; 3 ; 1,2 ; 0,45, 0,22 et 0,05 μm . La suite du protocole est une ultrafiltration par pression dans une cellule Amicon avec des coupures de 100 000, 30 000, 10 000 et 5000 Daltons (taille des particules de l'ordre de 4 à 10 nm). Pour chaque coupure, une fraction est prélevée afin de déterminer la teneur en éléments trace (Zn, Cu, Pb, Cr, Cd) et en éléments majeurs (Ca, Na, K, Mg, Fe, Al, Mn).

De façon synthétique, les résultats sont présentés en pourcentage d'éléments dans les trois fractions granulométriques définies ainsi : fraction particulaire = fraction supérieure à 3 ou 1,2 μm ; fraction colloïdale = fraction comprise entre 5 kDa et 3 ou 1,2 μm et fraction dissoute = fraction contenant des substances inférieures en masse moléculaire à 5 kDa.

■ Caractérisation physique et chimique du sédiment et des éluats

La distribution granulométrique du sédiment est déterminée à partir de tamis en nylon standardisés pour les particules de taille supérieure à 500 μm et avec un granulomètre laser (Malvern MS 1005) pour les particules les plus fines. Les valeurs de pH, de concentration en carbone organique, de concentration totale en éléments trace et de teneur en carbonates sont déterminées selon les normes françaises d'analyses des sols (AFNOR, *Qualité des sols*, 1999).

Pour les échantillons aqueux, la concentration en carbone organique total en solution est mesurée d'après la norme NF EN 1484 (T90-102) par oxydation et détection du dégagement de CO_2 . La limite de détection se situe à 2 $\mu\text{g/L}$. Le volume d'échantillon nécessaire est de 20 mL. Les concentrations en éléments majeurs (Na, Ca, Mg, K), en fer, aluminium, manganèse et en zinc sont déterminées par spectrométrie d'émission atomique (Inductively-Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, Liberty 220 Varian), la limite de détection se situe pour le zinc à 10 $\mu\text{g/L}$. Les concentrations en cuivre, plomb, cadmium, nickel et chrome sont obtenues par spectromé-

trie d'absorption atomique (Varian AA330). Les limites de détection sont respectivement de 2 ; 0,5 ; 0,1 et 0,5 µg/L. La précision sur les mesures de concentration des métaux se situe entre 3 et 5 %. Les concentrations dénommées « concentrations totales » sont obtenues sur un échantillon d'eau brute, acidifié avec du HNO₃ à pH 1 puis filtré à 0,45 µm. L'eau ultra-pure employée dans l'ensemble des manipulations est dé-ionisée en utilisant une colonne d'échange ionique (Elga Maxima).

RESULTATS ET DISCUSSION

■ Caractéristiques du sédiment

Le bassin de Cheviré a fait l'objet de plusieurs campagnes de prélèvements de sédiments depuis sa mise en service [11, 42, 43].

La granulométrie moyenne du sédiment est très fine (D_{50} (diamètre médian des grains) = 30 µm). L'analyse minéralogique par diffraction aux rayons X indique que le sédiment contient majoritairement du quartz (40 %) et des feldspaths (plagioclases et microcline) (20 %), ainsi que des chlorites ferromagnésiennes et de l'amphibole (en trace) [42, 12]. La proportion d'argiles est évaluée à quelques pourcents. On note que le potassium est présent en quantité plus importante que le calcium, le sodium et le magnésium dans la fraction solide. Cette caractéristique se retrouve aussi pour le sédiment d'un autre bassin de rétention des eaux pluviales nantais et pourrait être attribuée au fond géochimique local [27]. Le sédiment se caractérise également par une forte proportion de matière organique (13 %) dont 84 g·kg⁻¹ de carbone organique. Le pH du sédiment en zone amont en présence d'eau est de 7,9. La masse volumique du sédiment mesurée à l'aide d'un pycnomètre à eau est de 2,33 g·cm⁻³.

Les teneurs en métaux lourds sont de l'ordre de 1500 mg·kg⁻¹ pour le zinc, 210 mg·kg⁻¹ pour le cuivre, 250 mg·kg⁻¹ pour le plomb, 75 mg·kg⁻¹ pour le chrome et 1 mg·kg⁻¹ pour le cadmium. Une recherche des phases porteuses des métaux a été effectuée par Clozel *et al.* [12] sur la fraction 40-80 µm du sédiment. Dans cette fraction apparaissent de nombreux sphéroïdes d'oxydes de fer et des fragments d'alliages Fe-Cr-Ni, Cu-Al-Ni-Fe-Mn. Du plomb associé à du phosphore ou du soufre est observé dans des oxyhydroxydes de fer poreux.

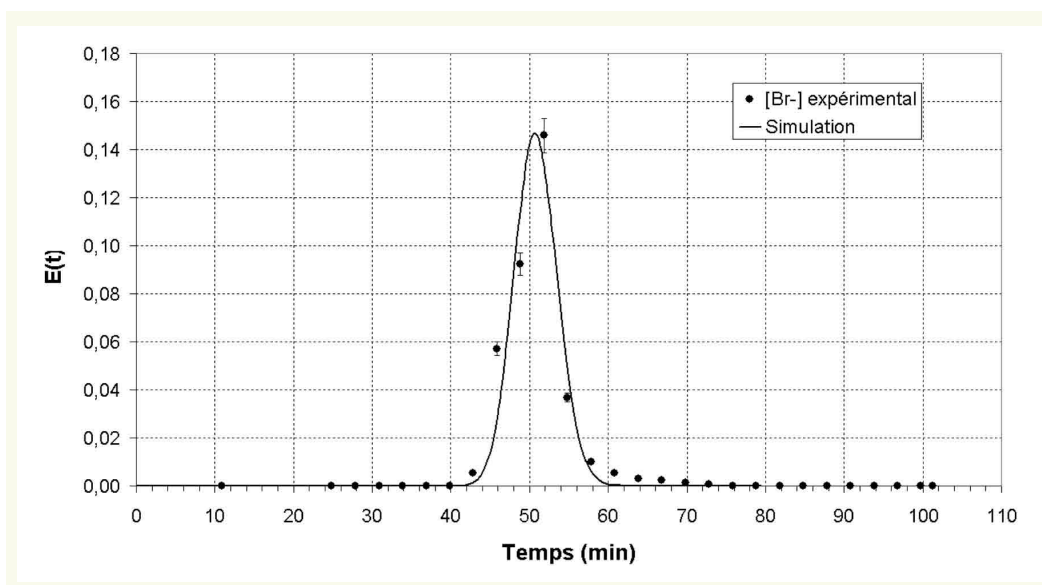
■ Conditionnement et caractérisation de l'hydrodynamique dans les colonnes

La phase de conditionnement du sédiment permet d'obtenir un régime permanent d'écoulement et d'établir un équilibre physico-chimique dans le milieu poreux. Cette stabilité est obtenue après 2,5 volumes poreux en moyenne. Les mesures et dosages effectués sur le premier volume poreux élué montrent que le début de la phase de conditionnement s'accompagne d'un relargage important de particules (pic important de densité optique), de sels minéraux et de métaux trace. En fin de phase de conditionnement, le pH est stabilisé autour de 7 et la conductivité se situe entre 8 et 9 mS·cm⁻¹ (légèrement inférieure à la valeur de la solution de NaCl d'alimentation).

Après cette phase, le volume poreux et la qualité de l'écoulement sont déterminés par traçage au NaBr et analyse des moments de la courbe expérimentale. Le calcul du moment d'ordre 1 conduit au temps de séjour moyen du traceur dans la colonne et connaissant le débit d'alimentation, au volume poreux accessible au fluide. L'écart entre le volume poreux calculé et le volume poreux théorique varie entre 0 et 15 %. La symétrie de la distribution des temps de séjour (DTS) et la faible dispersion des courbes de percée (coefficient de dispersion de l'ordre de 0,015 cm·min⁻¹) indiquent que le remplissage de la colonne est homogène [34] (figure 4). L'analyse des courbes de DTS montre que la fraction du volume poreux, dans laquelle l'eau est immobile ne dépasse pas 6 %, ce qui conforte la faible dispersion.

figure 4

Courbes de distribution des temps de séjour expérimentale et simulée ($\text{NaBr } 8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, volume injecté 0,5 mL) ; $Q = 0,9 \text{ mL/min}$; $V_p = 46,5 \text{ cm}^3$.



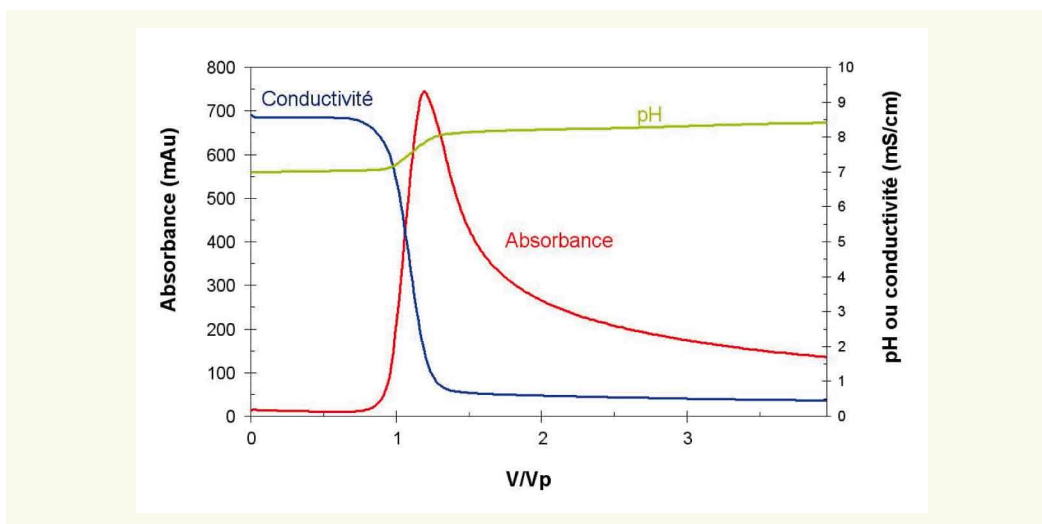
■ Mobilisation des métaux trace sous l'effet de la décroissance de salinité

► Variation des paramètres physico-chimiques globaux

Les variations de l'absorbance, de la conductivité et du pH durant l'expérience de décroissance de salinité sont présentées sur la **figure 5**, en fonction du volume élué en sortie de colonne rapporté au volume poreux (V/V_p). Le zéro en abscisse correspond au changement de salinité dans l'injection. On constate que le changement de salinité induit un pic net de l'absorbance avec une traînée importante, l'absorbance ne revenant pas à son niveau initial. La chute de conductivité s'accompagne également d'une augmentation du pH de plus d'une unité.

figure 5

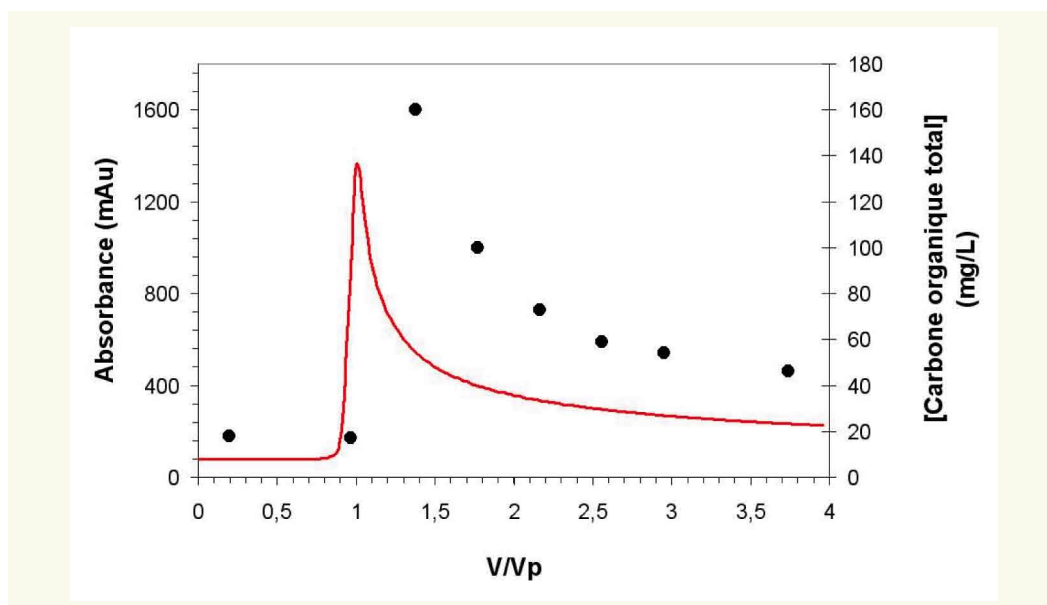
Variation du pH, de la conductivité et de l'absorbance de l'éluat en sortie de colonne de sédiment sous l'effet d'un changement de salinité ($\text{NaCl } 8 \times 10^{-2} \text{ M}$ à 10^{-4} M) ; $Q = 0,8 \text{ mL/min}$; $V_p = 30 \text{ cm}^3$.



La **figure 6** fait apparaître la concomitance entre le pic d'absorbance et l'augmentation de la concentration en carbone organique total (COT). La valeur moyenne lors du conditionnement est de 17 mg/L alors qu'elle atteint 160 mg/L lors du pic, soit 10 fois plus. Le coefficient de corrélation entre l'absorbance et la teneur en COT est de 0,96, confirmant que le suivi de l'absorbance est adapté pour le sédiment comme indicateur d'éluat de composés riches en carbone organique.

Les fronts de conductivité et d'absorbance se croisent à un volume poreux, indiquant que les substances organiques déstabilisées par la chute de salinité se comportent comme des traceurs de l'eau,

figure 6
Variation de la concentration en COT et de l'absorbance en sortie de colonne de sédiment sous l'effet d'un changement de salinité ($\text{NaCl } 8 \times 10^{-2} \text{ M à } 10^{-4} \text{ M}$) ; $Q = 0,9 \text{ mL/min}$; $V_p = 47 \text{ cm}^3$.



c'est-à-dire qu'elles ne sont pas retenues dans le milieu poreux une fois qu'elles sont mobilisées. La sortie très rapide de matière organique accompagnée d'une traînée très longue pourrait être interprétée selon Grolimund *et al.* [44] comme une désorption de particules faiblement adsorbées suivie de celle de particules plus fortement liées à la matrice solide. L'augmentation du pH est consécutive au déplacement des réactions d'échange d'ions entre les ions Na^+ et les protons lors de la baisse de salinité [45].

► Éluion des métaux trace et des éléments métalliques majeurs (Fe, Al, Mn)

Les courbes d'éluion en fonction du temps des concentrations totales des métaux trace (Pb, Zn, Cu, Cr, Cd) et des éléments métalliques majeurs (Fe, Al, Mn) sont représentées sur les figures 7a et b.

La figure 7a illustre la relation entre l'augmentation de l'absorbance et celle des concentrations en plomb, cuivre et chrome. Le relargage de ces éléments trace est provoqué par la diminution de la force ionique et il est conjoint à une augmentation de la teneur en aluminium en solution. Le zinc et le fer apparaissent peu influencés par le changement de salinité (figure 7b). Quant au manganèse et au cadmium, leurs concentrations diminuent avec le volume élué, la chute de concentration accompagnant le front décroissant de salinité. Du fait de la relation directe avec la variation de concentration en Na^+ , le comportement du cadmium pourrait être contrôlé par un mécanisme d'échange d'ions, la diminution du sodium entraînant une réadsorption de cadmium. Durand *et al.* [43] ayant montré à l'aide d'extractions séquentielles que le cadmium et le zinc étaient présents, dans le sédiment de Cheviré, sur les phases échangeables et acido-solubles pour environ 60 % de leur concentration totale, ce mécanisme pourrait aussi contrôler en partie le comportement du zinc.

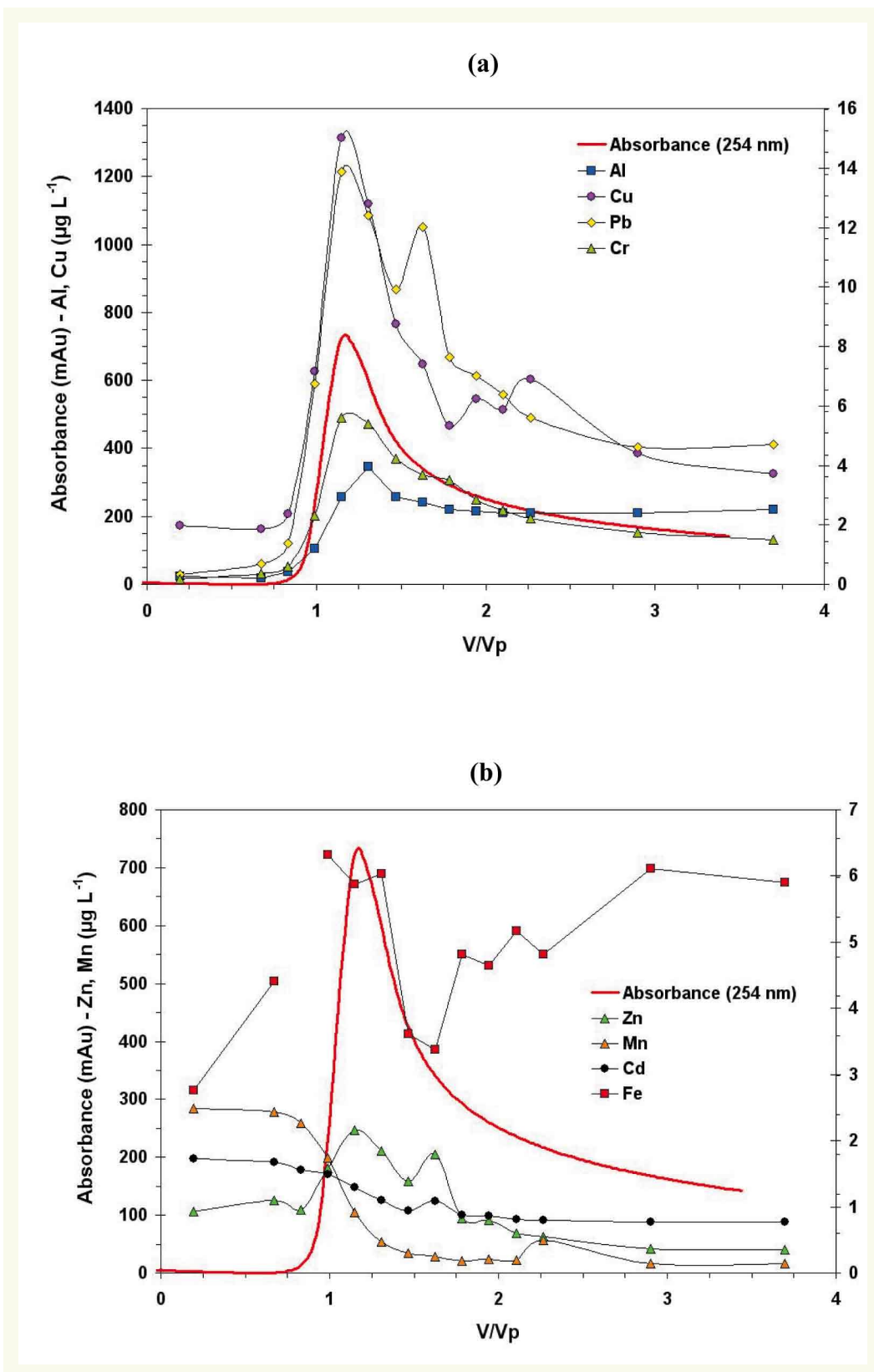
Les métaux élués avec une concentration forte sont le cuivre (entre 200 et 1400 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) et le zinc (entre 100 et 200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Les teneurs en plomb n'excèdent pas 15 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, celles en chrome sont faibles et ne dépassent pas 6 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Pour cet élément, un dosage Cr(VI)/Cr(III) serait intéressant du fait de la toxicité de la forme (VI). Le cadmium est en limite de quantification.

Par rapport au système d'évaluation de la qualité des eaux de surface (SEQ, version 2003), l'infiltration d'eau dans le sédiment conduit à des éluats de mauvaise qualité par rapport au cuivre et au zinc et de qualité moyenne par rapport au plomb et au chrome.

Les valeurs de concentrations en métaux lors des différentes phases d'une expérience de variation de salinité ont été reportées dans le tableau 1. Le rapport des concentrations entre phase de conditionnement et pic d'absorbance indique que les éléments les plus sensibles à la variation des conditions de force ionique sont le plomb, le chrome, le cuivre et le zinc.

figure 7ab

Variation de l'absorbance et de la concentration en métaux en sortie de colonne de sédiment sous l'effet d'un changement de salinité ($\text{NaCl } 8 \times 10^{-2} \text{ M}$ à 10^{-3} M) ;
 $Q = 0,8 \text{ mL/min}$;
 $V_p = 30 \text{ cm}^3$.



a
b

tableau 1

Concentrations en métaux trace au cours des différentes phases d'une expérience de décroissance de salinité.

Concentration ($\mu\text{g/L}$)	Pb	Cr	Cu	Zn	Cd
Phase de conditionnement	0,8	0,4	182	113	1,7
Pic d'absorbance	13,9	5,6	1313	247	0,8
Rapport	17,4	14	7,2	2,2	< 1

■ Influence de la variation de charge hydraulique sur le relargage des métaux trace

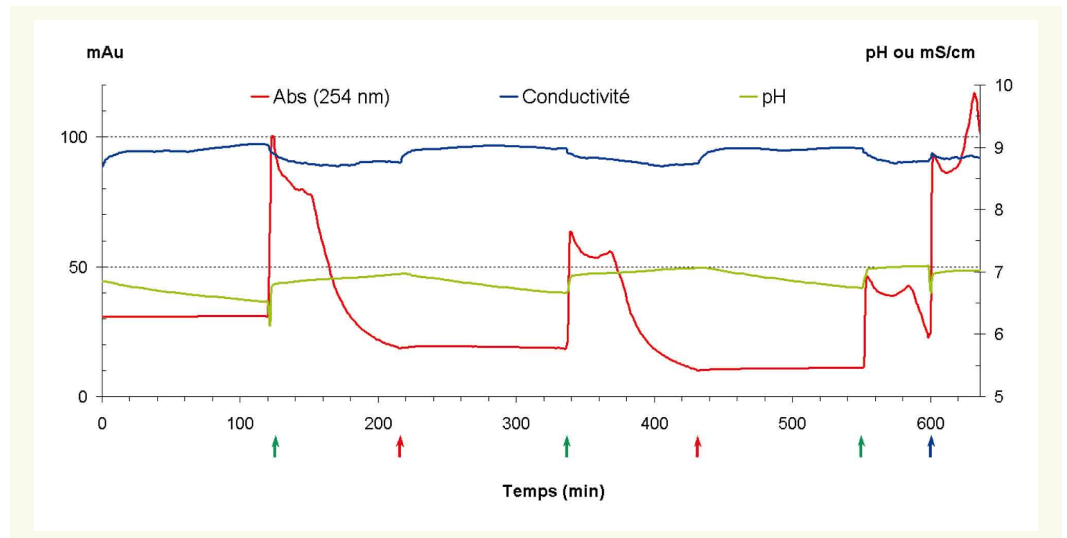
➤ Cycles d'arrêt-reprise de l'écoulement de durée constante

Sur la **figure 8** illustrant l'effet d'arrêts de durée constante sur les paramètres de l'éluat de sédiment, le début des éluations est marqué par une flèche blanche, la fin par une flèche grise. Lors des cycles de durée constante, la reprise du flux provoque une modification du signal de densité optique que l'on peut décomposer en deux approches, globale et par cycle. On observe que l'amplitude de la variation de densité optique décroît au cours du temps (au fur et à mesure des cycles). Au sein d'un cycle, la reprise du débit provoque un pic de densité optique significatif. Le signal décroît par la suite pour atteindre un minimum local en milieu de premier V_p puis on remarque un second pic en fin de premier V_p . Le signal diminue ensuite régulièrement jusqu'à atteindre une valeur inférieure à celle de début de cycle. L'expérience avec trois cycles d'arrêts-reprises de l'écoulement représentée sur la **figure 8** a été suivie d'un arrêt de 12 h puis reprise de l'éluution.

Pour chacun des cycles, le comportement du pH est similaire c'est-à-dire qu'il croît légèrement de 0,2 unité entre le début et la fin de la séquence d'éluution. On peut également noter que la conductivité de l'éluat est constante durant toute l'expérience et vaut environ $8,7 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, valeur très proche de la conductivité de la solution de NaCl d'alimentation.

figure 8

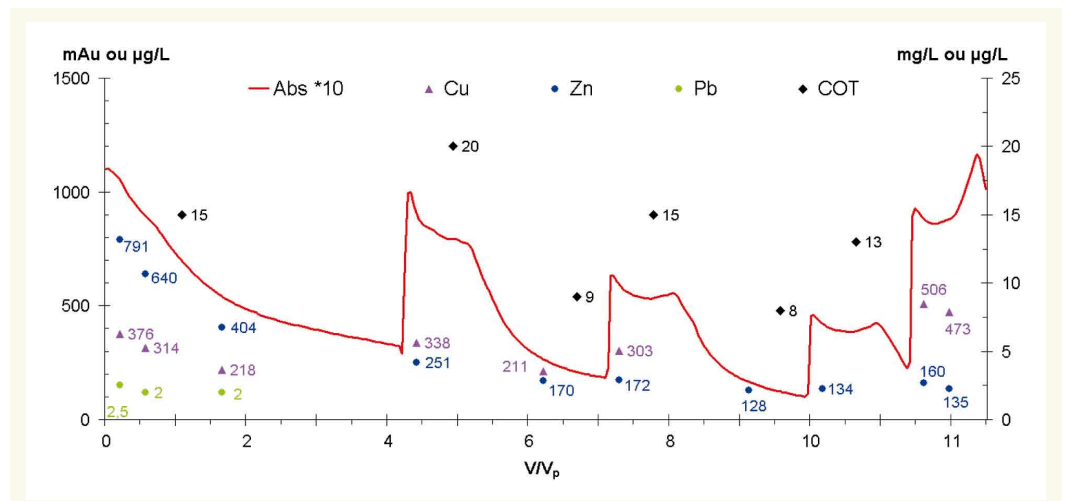
Absorbance, pH et conductivité au cours d'une succession de 4 cycles d'arrêt reprise de l'écoulement (durée du dernier arrêt = 12 h) ($V_p = 35 \text{ mL}$).



La **figure 9** présente les concentrations en métaux trace, majoritairement présents dans le sédiment (Zn, Cu et Pb), élués au cours des cycles, ainsi que les concentrations en COT dans les éluats. On observe une forte concentration en zinc ($790 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) et en cuivre ($480 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) au début de l'éluution

figure 9

Concentrations en Cu, Pb, Zn et COT ($V_p = 35 \text{ mL}$).



avec ensuite un comportement qui diffère au cours des cycles d'élution. Au début d'un nouveau cycle, la concentration en zinc est la même que celle de la fin du cycle précédent. La concentration du zinc diminue donc au cours du temps et indépendamment des arrêts-reprises de flux. La concentration du cuivre suit les évolutions du signal de densité optique. Le signal d'absorbance étant continu et les mesures du cuivre discrètes, il est difficile d'établir une corrélation stricte, mais l'influence de la reprise du flux est nette sur le cuivre : sa concentration augmente et diminue en même temps que le signal de densité optique. Le plomb est à peine détectable en début d'expérience et en dessous de la limite de quantification dès le deuxième cycle. On constate le même comportement pour le COT que pour le cuivre. La concentration en COT est bien corrélée avec la densité optique par une relation linéaire ($R^2 = 0,92$). Ainsi, il apparaît que la reprise du flux induit une remise en solution de composés organiques absorbant fortement dans l'UV du fait de la présence de groupes à noyaux aromatiques ou de cycles benzéniques par exemple.

La reprise du flux provoque systématiquement un relargage de particules de nature organique dans le milieu poreux mais on constate un « épuisement » de la quantité de particules disponibles lorsque la vitesse d'écoulement reste la même. En revanche, après un arrêt long (dernier cycle avec un arrêt de douze heures, flèche noire sur la **figure 8**), une grande quantité de particules peut être mobilisée. Dans ce cas, l'hypothèse avancée est que le temps d'arrêt de l'écoulement a permis une diffusion des particules colloïdales dans l'espace poral, depuis les agrégats du matériau. La présence d'un pic de densité optique en début et fin de premier volume poreux n'a pas été clairement expliquée. Elle pourrait être liée à la reprise d'une activité biologique, très intense dans les sédiments en place dans les bassins [40].

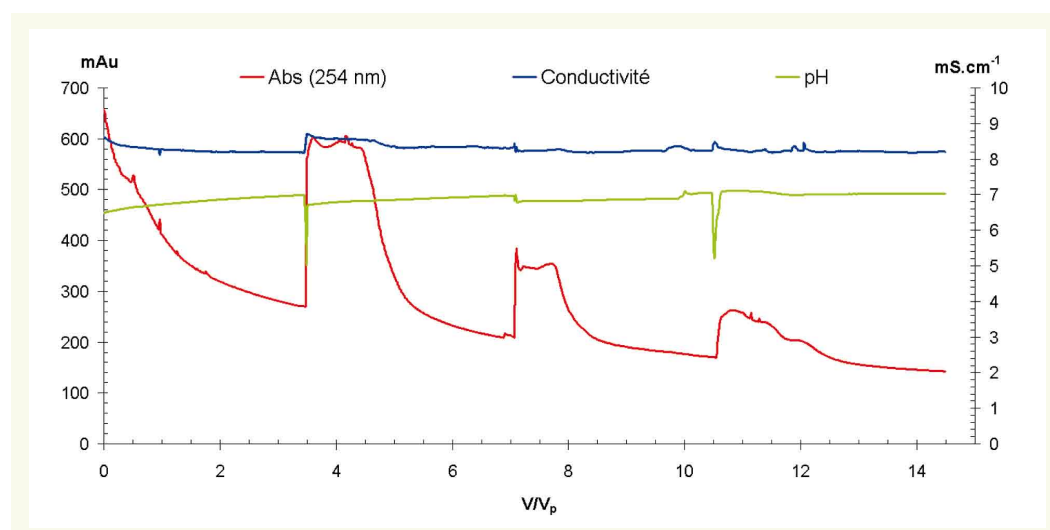
› Cycles d'arrêt-reprise de l'écoulement de durée variable

Sur la **figure 10**, on distingue 4 séquences d'environ 600 mL chacune, soit $3 V_p$. La première correspond à une élution de $3 V_p$ après 16 h d'arrêt, la seconde après 8 h, la troisième après 4 h et la dernière après 2 h. Pour chaque cycle, on note que la densité optique forme un palier correspondant à l'élution du premier volume poreux puis elle décroît rapidement (**figure 10**). Cette forme de courbe n'est pas observée pour le premier cycle.

On note également que la valeur de l'absorbance en fin d'élution diminue dans le temps, ce qui laisse penser que la solution « s'appauvrit » à mesure de l'élution. En d'autres termes, on a un effet global de diminution du relargage des composés organiques, et un effet ponctuel lié à la reprise du flux.

Les résultats montrent que l'amplitude du signal d'absorbance est proportionnelle à la durée de l'arrêt, pour des arrêts entre 2 et 8 h. Les cycles faisant suite aux arrêts de 16 h et 8 h démarrent avec

figure 10
Absorbance, pH
et conductivité
($V_p = 200$ mL).



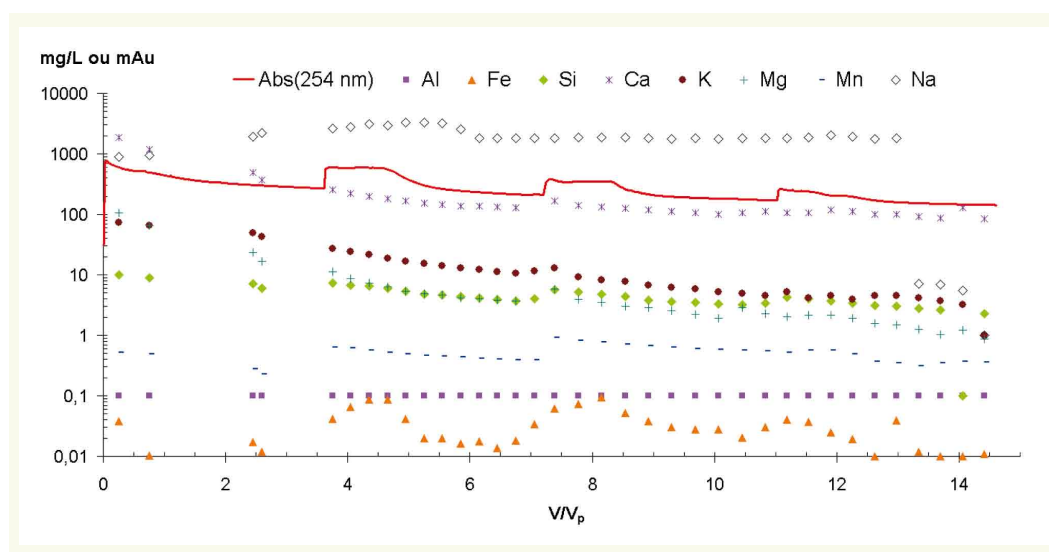
un signal d'absorbance autour de 600 mAu. Les cycles faisant suite aux arrêts de quatre et deux heures commencent avec des signaux d'absorbance respectifs de 350 et 250 mAu. On retrouve donc approximativement le fait que le signal d'absorbance après une reprise de flux peut être relié à la durée de l'arrêt avec un écrêtement autour de huit heures. L'hypothèse proposée est qu'au-delà de huit heures d'arrêt, un équilibre s'est établi entre la solution éluante et le milieu poreux, c'est-à-dire que la quantité maximale mobilisable de particules est atteinte en tant que résultante d'un équilibre entre les processus de diffusion depuis la matrice et les forces de cisaillement dues au phénomène d'écoulement [31].

Les concentrations en éléments majeurs au cours des cycles d'éluion sont représentées sur la **figure 11**. L'aluminium est en dessous de la limite de détection, la concentration en fer est très faible. Par ailleurs, on remarque que tous les éléments sont sensibles à l'arrêt-reprise du flux. On peut néanmoins les classer en deux groupes, les éléments sensibles aux cycles (influence locale), les éléments peu sensibles aux cycles d'alternances (influence globale).

Les éléments sensibles aux cycles d'arrêt-reprise de l'écoulement ont un bruit de fond fixe, à savoir le calcium, le manganèse et le fer. À la reprise du flux, leur concentration augmente plus ou moins proportionnellement à la durée de l'arrêt, puis diminue pour atteindre une valeur constante de référence, respectivement 100 ; 0,05 et 0,01 mg·L⁻¹.

Les éléments faiblement sensibles aux variations de débit, avec une concentration moyenne qui diminue au fil des cycles (influence globale) sont le magnésium, le potassium et la silice.

figure 11
Concentrations en
éléments majeurs
($V_p = 200$ mL).

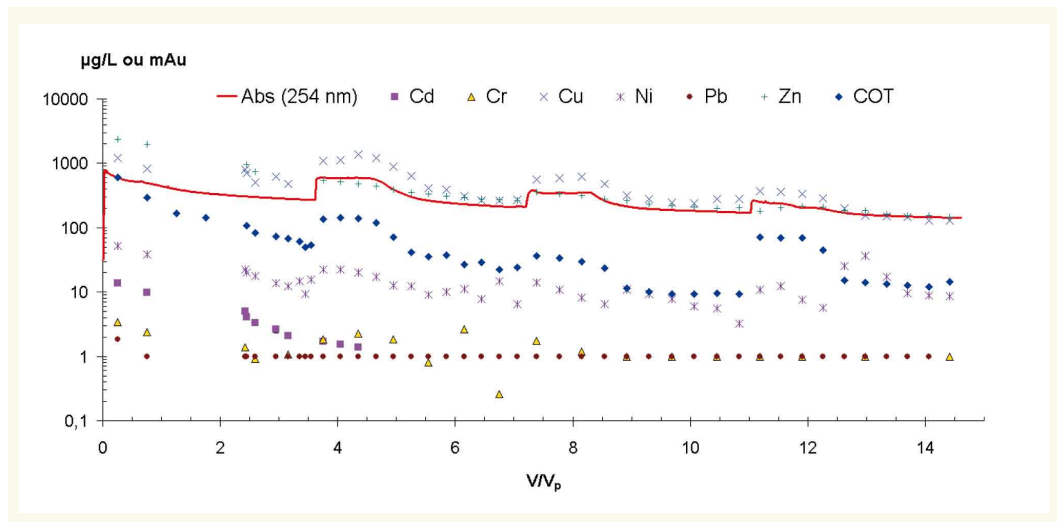


L'évolution des concentrations en éléments trace et en COT mise en évidence dans les expériences à durée de cycle constante se retrouve lorsque la durée d'arrêt varie (**figure 12**).

Le plomb n'est en concentration supérieure à la limite de quantification qu'en tout début d'expérience, il n'est donc pas mobilisé lors des variations de la vitesse d'écoulement. Les concentrations en chrome sont très faibles tout au long de l'expérimentation, il est considéré comme non mobilisé par les variations d'écoulement. Le premier cycle mobilise le cadmium qui atteint une concentration supérieure à 10 µg·L⁻¹, cet élément n'est plus quantifiable ensuite. Le zinc n'est que peu influencé par les modifications de flux et sa concentration diminue au fil de l'expérience.

Le cuivre et le nickel ont des concentrations qui évoluent de la même façon que le signal d'absorbance ce qui laisse supposer une relation entre les substances organiques et ces éléments. En parallèle d'un phénomène d'échange d'ions, et en l'absence de modification de la force ionique ou du pH, on peut penser que durant les phases d'arrêt, les particules colloïdales diffusent dans la porosité intra-agrégat ou depuis la surface des particules minérales vers la couche limite autour des agrégats

figure 12
Concentrations en
éléments trace et en COT
($V_p = 200$ mL).



(zone d'eau immobile autour des agrégats). À la reprise du flux, sous l'effet du cisaillement, les particules sont mobilisées et transportées dans le sédiment. Le cuivre étant préférentiellement adsorbé sur les particules organiques [46], il présente la même sensibilité que le COT aux variations de la vitesse d'écoulement et du flux.

On constate une relation assez étroite entre la concentration en COT et les signaux de densité optique pour les trois premiers cycles. Les composés organiques sont lessivés dans les premiers volumes poreux. Pour le quatrième cycle en revanche, l'amplitude du signal de COT est très forte alors que celle de l'absorbance est faible. Un lessivage de composés organiques n'absorbant pas dans l'UV à 254 nm pourrait expliquer ce résultat.

En outre, on trouve de manière concomitante, le fer, le nickel et le cuivre. On peut alors penser à une association des éléments métalliques avec des particules d'oxyde de fer en s'appuyant sur les résultats de Sen *et al.* [47] qui montrent que les ions Cu^{2+} et le Ni^{2+} s'adsorbent préférentiellement sur les particules colloïdales et les oxydes de fer.

■ Distribution des métaux et des éléments majeurs dans les fractions particulaires, colloïdales et dissoutes

Deux expériences en grande colonne (expériences 1 et 2) sont réalisées pour collecter l'éluat sur lequel est appliqué le protocole de filtration et ultrafiltration. Un créneau de salinité puis un cycle d'arrêt-reprise de débit a été appliqué lors de l'expérience 1. Au cours de l'expérience 2, seul un cycle d'arrêt-reprise a été appliqué. Les concentrations en métaux et en éléments majeurs dans l'éluat de colonne à chaque étape de filtration et ultrafiltration sont présentées dans les **tableaux 2** et **3**. Entre les deux expériences, on observe en premier lieu une forte variabilité des concentrations en fer, silicium, cuivre, plomb et sur les cations majeurs.

Les valeurs de concentration dans les éluats moyens de l'expérience 1 sont en bonne concordance avec les valeurs de fin d'échelon de salinité (excepté pour le fer) et celles de l'expérience 2 sont plus proches de ce qui est obtenu lors de l'expérience d'arrêt-reprise de débit : par exemple, le plomb est détecté pour l'expérience 1 alors qu'il ne l'est pas dans l'éluat de la deuxième expérience. Les concentrations en cations majeurs (Na, Ca, K) sont également plus élevées dans l'éluat de l'expérience 1. Il semblerait que la concentration en silice soit dépendante de cette teneur en cations. La teneur en carbone organique n'est sensible qu'à la filtration à 5 kDa.

La **figure 13ab** fait apparaître les résultats en pourcentage par rapport aux concentrations totales, regroupés en 3 coupures, pour les 2 colonnes.

tableau 2
Concentrations en métaux et en éléments majeurs dans les fractions granulométriques pour l'expérience 1.

Fraction	Cu	Pb	Zn	Cd	Cr	Al	Fe	Mn	Ca	K	Mg	Na	Si	COT
	(µg/L)								(mg/L)					
Eluat brut	1137	21,3	578	2,1	4,1	98	602	201	113,4	53,1	6,7	276,7	7,6	nd
< 3 µm	700	6,5	489	1,9	4,3	84	542	196	112,7	46,4	6,6	273,5	7,2	nd
< 0,45 µm	675	6,1	490	2,0	4,2	77	510	195	113,9	39,8	6,6	275,9	7,5	nd
< 0,22 µm	650	6,0	462	2,0	4,3	76	513	193	113,7	20,6	6,6	280,1	7,65	nd
< 30 kDa	602	3,5	340	1,5	3,1	36	261	166	111,6	20,7	6,5	279	7,02	nd
< 10 kDa	651	4,3	318	1,6	3,5	33	276	167	105,8	20,1	6,2	263,8	7,26	nd
< 5 kDa	525	2,7	246	1,4	3,2	15	184	155	105,6	21,1	6,1	262	7,04	nd

nd : non déterminé

tableau 3
Concentrations en métaux et en éléments majeurs dans les fractions granulométriques pour l'expérience 2.

Fraction	Cu	Pb	Zn	Cd	Cr	Al	Fe	Mn	Ca	K	Mg	Na	Si	COT
	(µg/L)								(mg/L)					
< 8 µm	409	< 1	341	0,6	2,8	< 100	90	148	4,36	8,32	16,64	11,94	78,7	68
< 1,2 µm	354	< 1	344	0,6	3	< 100	74	144	4,46	8,36	16,69	11,84	79,7	71
< 0,22 µm	308	< 1	340	0,6	3,7	< 100	65	143	4,36	8,41	16,76	11,96	79,4	74
< 0,05 µm	301	< 1	293	0,6	4,5	< 100	52	112	4,46	8,37	16,55	12	80,1	73
< 100 kDa	296	< 1	258	0,5	ne	< 100	49	99	4,26	8,2	16,24	11,55	77,3	71
< 30 kDa	274	< 1	240	0,6	ne	< 100	46	98	4,23	8,05	15,3	11,38	76	69
< 5 kDa	199	< 1	187	0,4	ne	< 100	33	86	3,57	7,27	12,4	9,41	63,3	53

ne : donnée non exploitable (contamination)

La distribution des métaux trace entre les différentes fractions est très comparable entre les 2 expériences : 20 à 50 % des métaux sont sous forme particulaire ou colloïdale et jusque 80 à 100 % pour le plomb. Les formes particulières sont plus présentes dans les éluats à plus forte concentration en cations majeurs, témoignant d'un phénomène d'agrégation des particules lié à la salinité plus forte. Cette constatation est également valable pour le carbone organique total mais ne semble pas s'appliquer aux autres phases colloïdales (silice, oxydes métalliques). Les éléments métalliques (Fe, Mn et Al (quand il est quantifiable)) sont présents dans des phases particulières ou colloïdales pour 40 à 80 % de la concentration totale. Le résultat sur le fer est cohérent avec les spinelles ferromagnétiques observés dans le sédiment de Cheviré par Clozel *et al.* [12]. Ces résultats mettent en évidence qu'une partie des éléments trace présents dans les éluats de sédiment est bien associée à des phases colloïdales constituées d'oxyhydroxydes métalliques (Fe, Al) et de carbone organique. Cette association avait été mise en évidence par extraction séquentielle sur le sédiment de Cheviré [43]. 10 à 30 % de la concentration totale des métaux sont présents dans les phases réductibles (oxydes) du matériau. Le cuivre, le plomb et le chrome sont majoritairement présents dans la phase solide organique, par rapport à la phase réductible ou échangeable.

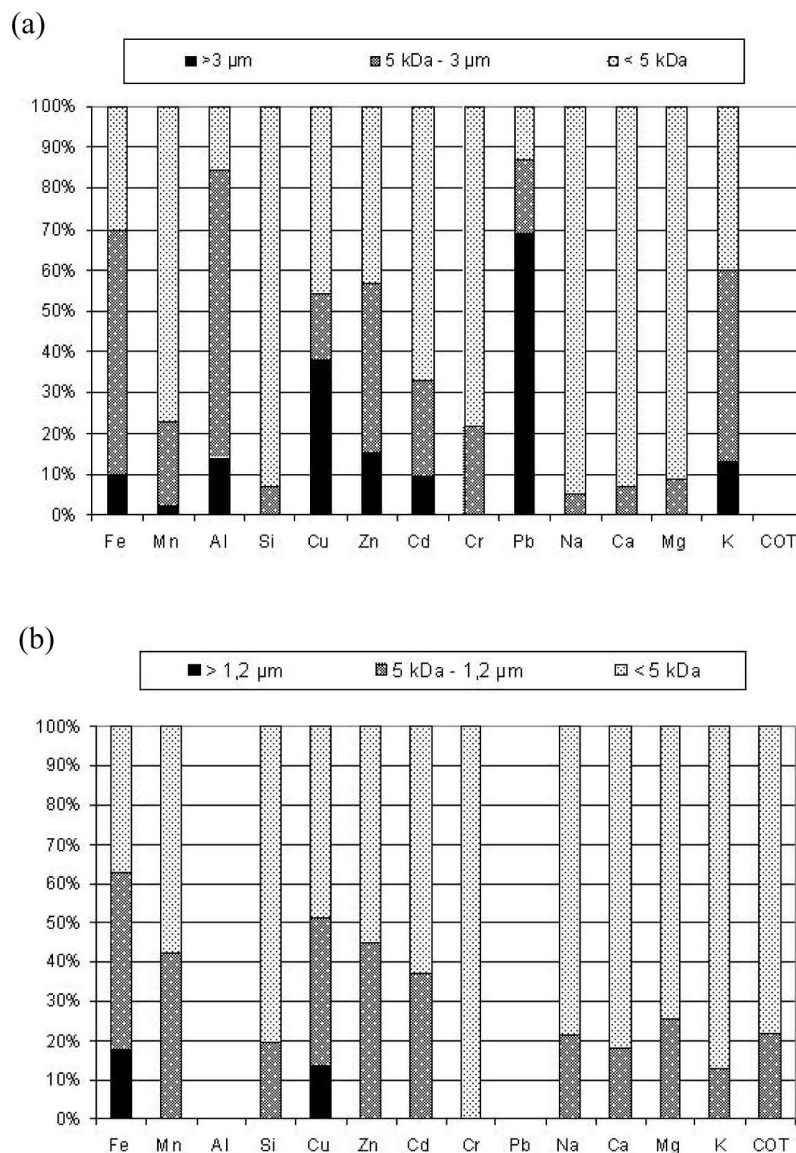
Les cations majeurs sont très peu sensibles à la filtration, ils sont donc majoritairement sous forme ionique. Le potassium semble avoir un comportement légèrement différent et être intégré dans des phases colloïdales ou particulières, par exemple dans des fractions colloïdales minérales comme les feldspaths potassiques présents dans le matériau brut.

CONCLUSIONS

Cette étude a mis en évidence la possibilité de mobilisation de métaux trace contenus dans un sédiment de bassin de rétention/infiltration lors d'une variation de salinité de l'eau interstitielle et de variation de débit d'infiltration. Les métaux les plus sensibles sont le plomb, le cuivre et le chrome

figure 13
Distribution des éléments chimiques en fraction particulaire, colloïdale et dissoute : (a) expérience 1 ; (b) expérience 2.

a
b



dans le scénario de décroissance de salinité. Le seul métal vraiment sensible aux variations de débit est le cuivre, en concordance avec les variations de concentration en carbone organique. Les particules organiques sont à rechercher parmi les acides organiques issus de la dégradation de végétaux (acides humiques et fulviques) ou des débris biologiques (biofilm, virus, protozoaires, etc.). Les expériences de filtration et ultrafiltration ont mis en évidence une distribution des métaux trace (Cu, Zn, Cd, Cr) de 20 à 50 % dans les fractions particulaires et colloïdales, en association avec le fer et l'aluminium et le COT. Pour le plomb, la distribution atteint 80 à 100 %. On note également que par rapport au système d'évaluation de la qualité des eaux de surface (SEQ, version 2003), l'infiltration d'eau dans le sédiment conduit à des éluats de mauvaise qualité par rapport au cuivre et au zinc et de qualité moyenne pour le plomb et le chrome. Si ces travaux permettent de mettre en évidence la concomitance de la mobilisation de certains métaux trace avec des phases colloïdales, des méthodes d'investigation fines doivent être mises en œuvre pour accéder à la distribution des métaux sur ces phases minérales et organiques.

REMERCIEMENTS

Ce travail a bénéficié du soutien financier du Fonds National pour la Science dans le cadre du projet de recherche « EMMAUS » (2005-2006), inscrit dans le programme national coordonné « ECCO » (ECosphère COntinentale).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 **AZIMI S., LUDWIG A., THEVENOT D.R., COLIN J.-L.**, Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas, *The Science of The Total Environment*, vol. **308**, **2003**, pp. 247-256.
- 2 **DAVIS J.**, Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, vol. **48**, **1984**, pp. 679-691.
- 3 **FERNANDEZ ESPINOSA A.J., TERNERO RODRIGUEZ M., BARRAGAN DE LA ROSA F.J., JIMENEZ SANCHEZ J.C.**, A chemical speciation of trace metals for fine urban particles, *Atmospheric Environment*, vol. **36**, **2002**, pp. 773-780.
- 4 **GARNAUD S., MOUCHEL J.-M., CHEBBO G., THEVENOT D.R.**, Heavy metal concentrations in dry and wet atmospheric deposits in Paris district: comparison with urban runoff, *The Science of The Total Environment*, vol. **235**, **1999**, pp. 235-245.
- 5 **SORME L., LAGERKVIST R.**, Sources of heavy metals in urban waste water in Stockholm, *The Science of The Total Environment*, vol. **298**, **2002**, pp. 131-145.
- 6 **LEGRET M., PAGOTTO C.** Evaluation of pollutant loadings in the runoff waters from a major rural highway, *The Science of the Total Environment*, vol. **235**, n° 1-3, **1999**, pp. 143-150.
- 7 **SANSALONE J.J., BUCHBERGER S.G.**, Partitioning and first flush of metals and solids in urban highway runoff, *J. Envir. Eng. Div. ASCE*, vol. **123**, n° 2, **1997**, pp. 134-143.
- 8 **CRABTREE B., MOY F., ROE A., WHITEHEAD M.**, Long term monitoring of pollutants in highway runoff, *Proc. 5th Int. Conf. Novatech, Lyon, France, 7-9 June 2004*, Ed : Graie. **2004**.
- 9 **NIGHTINGALE H.I.**, Accumulation of As, Ni, Cu and Pb in retention and recharge basins soils from urban runoff, *Wat. Resources Bull.*, vol. **23**, **1987**, pp. 663-672.
- 10 **YOUSEF Y.A., HVIITVED-JACOBSEN T., HARPER H.H., LIN L.Y.**, Heavy metal accumulation and transport through detention ponds receiving highway runoff, *The Science of the Total Environment*, vol. **93**, **1990**, pp. 433-440.
- 11 **LEGRET M., LE MARC C., DEMARE D., COLANDINI V.**, Pollution par les métaux lourds dans un bassin de décantation recevant des eaux de ruissellement d'origine routière, *Environmental Technology*, vol. **16**, **1995**, pp. 1049-1060.
- 12 **CLOZEL B., RUBAN V., DURAND C., CONIL P.**, Origin and mobility of heavy metals in contaminated sediments from retention and infiltration ponds, *Applied Geochemistry*, vol. **21**, **2006**, pp. 1781-1798.
- 13 **DURAND C., RUBAN V., AMBLES A.**, Characterisation of complex organic matter present in contaminated sediments from water retention ponds, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. **73**, **2005**, pp. 17-28.
- 14 **YOUSEF Y.A., LIN L.Y.**, Potential contamination of groundwater from Cu, Pb and Zn in wet detention ponds receiving highway runoff, *J. Environ. Sci. Health*, vol. **A27**(4), **1992**, pp. 1033-1044.
- 15 **WINIARSKI T., BEDELL J.-P., DELOLME C., PERRODIN Y.**, The impact of stormwater on a soil profile in an infiltration basin, *Hydrogeology Journal*, vol. **14**, n° 7, **2006**, pp. 1244-1251.
- 16 **DURIN B., BÉCHET B., LEGRET M., LE CLOIREC P.**, Mobilisation par changement de salinité des métaux lourds d'un sédiment de bassin d'infiltration, *La Houille Blanche*, 5, **2005**, pp. 19-25.
- 17 **DECHESNE M.**, *Connaissance et modélisation du fonctionnement des bassins d'infiltration d'eaux de ruissellement urbain pour l'évaluation des performances technique et environnementale sur le long terme*, Thèse de doctorat de l'INSA de Lyon, Villeurbanne, France, **2002**, 274 pages.
- 18 **DATRY T., MALARD F., VITRY L., HERVANT F., GIBERT J.**, Solute dynamics in the bed sediments of a stormwater infiltration basin, *Journal of Hydrology*, vol. **273**, **2003**, pp. 217-233.
- 19 **DURIN B., BÉCHET B., LEGRET M., LE CLOIREC P.**, Role of colloids in heavy metal transfer through a retention-infiltration basin, *Water Science & Technology*, vol. **56**, n° 11, **2007**, pp. 91-99.
- 20 **FENDORF S.E.**, Surface reactions of chromium in soils and waters, *Geoderma*, vol. **67**, **1995**, pp. 55-71.
- 21 **BUFFLE J., WILKINSON K.J., STOLL S., FILELLA M. and ZHANG J.**, A generalized description of aquatic colloidal interactions : the three-colloidal component approach, *Environmental Science and Technology*, vol. **32**, **1998**, pp. 2887-2899.
- 22 **BAUMANN T., MULLER S., NIESSNER R.**, Migration of dissolved heavy metals compounds and PCP in the presence of colloids through a heterogeneous calcareous gravel and a homogeneous quartz sand – Pilot scale experiments, *Water Research*, vol. **36**, n° 5, **2002**, pp. 1213-1223.
- 23 **NORRSTRÖM A.C., JACKS G.**, Concentration and fractionation of heavy metals in roadside soils receiving de-icing salts, *The Science of the Total Environment*, vol. **218**, **1998**, pp. 161-174.
- 24 **BÉCHET B., LEGRET M.**, Colloid-mediated transport of heavy metals from a contaminated roadside soil, *Proceedings of the 7th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements*, Uppsala, Sweden, vol. **4**, **2003**, pp. 54-55.
- 25 **LEGRET M.**, *Pollution et impact d'eaux de ruissellement de chaussées*. Série Etudes et recherches des laboratoires des Ponts et Chaussées, Routes CR27, **2001**.
- 26 **TUCCILLO M.E.**, Size fractionation of metals in runoff from residential and highway storm events, *The Science of The Total Environment*, vol. **355**, n° 1-3, **2006**, pp. 288-300.
- 27 **DURAND C.**, *Caractérisation physico-chimique des produits de l'assainissement pluvial. Origine et devenir des métaux trace et des polluants organiques*, Thèse de doctorat de l'université de Poitiers, France, **2003**, 268 pages.
- 28 **MCDOWELL-BOYER L.M., HUNT J.R., SITAR N.**, Particle transport through porous media, *Water Resources Research*, vol. **22**, n° 13, **1986**, pp. 1901-1921.
- 29 **MACCARTHY J.F., ZACHARA J.M.**, Subsurface transport of contaminants, *Environmental Science and Technology*, vol. **23**, **1989**, pp. 496-502.
- 30 **KONIKOW L., AUGUST L., VOSS C.**, Effects of clay dispersion on aquifer storage and recovery in coastal aquifers, *Transport in Porous Media*, vol. **43**, **2001**, pp. 45-64.
- 31 **JACOBSEN O., MOLDRUP P., DEJONGE H., DEJONGE L.**, Mobilization and transport of natural colloids in a macroporous soil, *Physics and Chemistry of the Earth*, vol. **23**, **1998**, pp. 159-162.
- 32 **GAO B., SAIERS J.E., RYAN J.N.**, Deposition and mobilization of clay colloids in unsaturated porous media, *Water Resources Research*, vol. **40**, **2004**, W086021-W086028.

- 33 KORSHIN G.V., LI C.-W., BENJAMIN M.M., Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: A consistent theory, *Water Research*, vol. **31**, n° 7, **1997**, pp. 1787-1795.
- 34 VILLERMAUX J., *Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs*, Technique et Documentation, Paris, France, **1998**, 448 pages.
- 35 BÉCHET B., DURIN B., LEGRET M., LE CLOIREC P., Colloidal speciation of heavy metals in runoff and interstitial waters of a retention/infiltration pond, *Water Science & Technology*, vol. **54**, n° 6-7, **2006**, pp. 307-314.
- 36 FAURE M.H., SARDIN M., VITORGE P., Transport of clay particles and radioelements in a salinity gradient: experiments and simulations, *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. **21**, **1996**, pp. 255-267.
- 37 KRETZSCHMAR R., BORKOVEC M., GROLIMUND D., ELIMELECH M., Mobile subsurface colloids and their role in contaminant transport, *Advances in Agronomy*, vol. **66**, **1999**, pp. 1-94.
- 38 GAMERDINGER A., KAPLAN D., KESSLER J., Impact of ionic strength on colloid mobility in saturated and unsaturated porous media, *The 1998 MRS Fall Meeting - Symposium 'Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXII'*, **556**, **1999**, pp. 737-742.
- 39 LEGRET M., LE MARC C., DEMARE D., Pollution des eaux de chaussées autoroutières. L'autoroute A11 près de Nantes, *Bull. Labo. P. et Ch.*, vol. **211**, **1997**, pp. 101-115.
- 40 DURIN B., *Transfert et transport colloidal des polluants métalliques – Application en assainissement routier*, Thèse de doctorat de l'université de Nantes, France, **2006**, 267 pages.
- 41 KAPLAN D.I., BERTSCH P.M., ADRIANO D.C., MILLER W.P., Soil-borne mobile colloids as influenced by water flow and organic carbon, *Environ. Sci. Technol.*, **27** (6), **1993**, pp. 1193-1200.
- 42 DELMAS C., *Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment en domaine routier*, Thèse de doctorat de l'université de Pau et des Pays de l'Adour, France, **2000**, 176 pages.
- 43 DURAND C., RUBAN V., AMBLES A., Mobility of trace metals in retention pond sediment, *Environmental Technology*, vol. **8**, n° 25, **2004**, pp. 881-888.
- 44 GROLIMUND D., BARTMETTLER B., BORKOVEC M., Release and transport of colloidal particles in natural porous media 2. Experimental results and effects of ligands, *Water Resources Research*, vol. **37**, **2001**, pp. 571-582.
- 45 SCHWEICH D., SARDIN M., JAUZEIN M., Properties of concentration waves in presence of nonlinear sorption, precipitation/dissolution, and homogeneous reactions, 2. Illustrative examples, *Water Resources Research*, vol. **29**, **1993**, pp. 735-741.
- 46 DAVIS A.P., SHOKOUHIAN M., NI S., Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources, *Chemosphere*, vol. **44**, **2001**, pp. 997-1009.
- 47 SEN T.K., KHILAR K.C., MAHAJAN S., Adsorption of Cu²⁺ and Ni²⁺ on iron oxide and kaolin and its importance on Ni²⁺ transport in porous media, *Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects*, vol. **211**, **2002**, pp. 91-102.

