



HAL
open science

Mobilisation et transfert de Zn, Cd, Cu et des colloïdes bactériens dans les bassins d'infiltration d'eaux pluviales : Influence des conditions hydrodynamiques

Hélène Larmet

► **To cite this version:**

Hélène Larmet. Mobilisation et transfert de Zn, Cd, Cu et des colloïdes bactériens dans les bassins d'infiltration d'eaux pluviales : Influence des conditions hydrodynamiques. Sciences de la Terre. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français. NNT: . tel-00326617

HAL Id: tel-00326617

<https://theses.hal.science/tel-00326617>

Submitted on 3 Oct 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse

pour obtenir le grade de

Docteur en sciences de l'université Joseph Fourier

Université Joseph Fourier – Grenoble I
École doctorale Terre Univers Environnement

Mobilisation et transfert de Zn, Cd, Cu et des colloïdes bactériens dans les bassins d'infiltration d'eaux pluviales : Influence des conditions hydrodynamiques

Préparée par

Hélène LARMET

au Laboratoire des Sciences de l'Environnement

Soutenue le 28 mars 2007 à l'ENTPE

Directrice de thèse :

Cécile DELOLME, IDTPE, LSE, Vaulx-en-Velin

Rapporteurs :

Lei CHOU, Professeur à l'Université Libre de Bruxelles

Marie-Odile SIMONNOT, Professeur à l'INPL, Nancy

Jury :

Bernard CHOCAT, Professeur à l'INSA, Lyon

Jean-Paul GAUDET, IR UJF, Grenoble

Béatrice BECHET, CR LCPC, Nantes

*A mes parents : Merci pour tout.
L' « éternelle étudiante »*

Table des matières

Remerciements	8
Liste des figures	9
Liste des tableaux	14
<u>INTRODUCTION</u>	16
<u>A- CONTEXTE</u>	18
A-1 L'INFILTRATION DES EAUX PLUVIALES	19
A-1-1 LA GESTION DES EAUX PLUVIALES EN MILIEU URBAIN : CONTEXTE RÉGLEMENTAIRE ET APPLICATION À L'EST LYONNAIS	19
A-1-2 QUALITÉ DES EAUX ENTRANT DANS LES BASSINS D'INFILTRATION.....	20
A-1-3 CONSÉQUENCES DE L'INFILTRATION À COURT ET LONG TERME.....	21
A-1-4 IMPORTANCE DES CONDITIONS ET DES VARIATIONS CHIMIQUES ET HYDRODYNAMIQUES DU MILIEU	23
A-2 CADRE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE DE L'ÉTUDE	25
A-2-1 L'OTHU	25
A-2-2 CHOIX DES POLLUANTS ÉTUDIÉS : TROIS MÉTAUX LOURDS	26
A-2-2-1 <i>Généralités sur les métaux</i>	26
A-2-2-2 <i>Choix de Zn, Cu, Cd</i>	28
A-2-2-3 <i>Les matières en suspension des eaux pluviales</i>	30
A-2-3 COLLOÏDES ET TRANSFERT FACILITÉ	31
A-2-3-1 <i>Définition et propriétés</i>	31
A-2-3-2 <i>Les colloïdes du sol : origine, abondance et diversité</i>	32
A-2-3-3 <i>Conditions de transport facilité</i>	32
A-2-3-4 <i>Le transfert associé des bactéries</i>	33
A-3 OBJECTIFS ET PROBLÉMATIQUE	35
A-3-1 ORIGINALITÉ DE L'ÉTUDE.....	35
A-3-2 OBJECTIFS	36
A-3-3 ORGANISATION DE L'ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE (B) : RÉTENTION ET TRANSFERT DANS LA ZONE NON-SATURÉE DES SOLS.....	37
<u>B- REVUE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	38
B-1 LA ZONE NON-SATURÉE DES BASSINS D'INFILTRATION ET LE TRANSFERT DE SOLUTÉS	39
B-1-1 ORGANISATION PHYSIQUE DU SOL.....	39
B-1-1-1 <i>Structure et texture de la matrice solide</i>	39
B-1-1-2 <i>L'occupation de l'espace poral, lieu du transfert</i>	41
B-1-2 L'ÉCOULEMENT EN MILIEU POREUX NON-SATURÉ : LES PARAMÈTRES HYDRODYNAMIQUES DU SOL	42
B-1-2-1 <i>La charge hydraulique</i>	42
B-1-2-2 <i>Relation succion-teneur en eau</i>	43

B-1-2-3	<i>L'écoulement en milieu non-saturé : la conductivité hydraulique</i>	45
B-1-2-4	<i>Relations entre K_s, θ, ψ</i>	47
B-1-3	LE TRANSPORT DE SOLUTÉ EN MILIEU POREUX	49
B-1-3-1	<i>Convection-dispersion</i>	49
B-1-3-2	<i>Hétérogénéité de l'écoulement : les flux préférentiels</i>	52
B-1-4	SYNTHÈSE	53
B-2	INTERACTIONS ENTRE LES MÉTAUX ET LA PHASE SOLIDE	
	55	
B-2-1	LA SPÉCIATION DES MÉTAUX.....	55
B-2-1-1	<i>Spéciation géochimique</i>	55
B-2-1-2	<i>Caractéristiques chimiques</i>	56
B-2-2	LES MÉCANISMES DE RÉTENTION DES MÉTAUX PAR LA PHASE SOLIDE.....	57
B-2-2-1	<i>La précipitation</i>	57
B-2-2-2	<i>L'adsorption</i>	58
B-2-2-3	<i>Précipitation ou adsorption ?</i>	61
B-2-3	INFLUENCE DES CARACTÉRISTIQUES ET DES VARIATIONS DES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DE LA SOLUTION.....	62
B-2-3-1	<i>Réversibilité des processus</i>	62
B-2-3-2	<i>Facteurs influençant le transfert des métaux</i>	63
B-2-4	LES ÉLÉMENTS RÉACTIFS DU MILIEU POREUX.....	67
B-2-4-1	<i>La matière minérale</i>	68
B-2-4-2	<i>La matière organique non-vivante du sol</i>	71
B-2-4-3	<i>Les bactéries</i>	73
B-2-5	COMPLEXITÉ DU SYSTÈME.....	77
B-2-5-1	<i>Liaisons entre matière organique et matière minérale : le complexe organo-minéral et les agrégats</i>	77
B-2-5-2	<i>Qualité de la solution de sol</i>	78
B-2-6	SYNTHÈSE	80
B-3	LE TRANSFERT COLLOÏDAL	84
B-3-1	LES INTERACTIONS COLLOÏDES-SOL	85
B-3-1-1	<i>Interactions colloïdes-surfaces solides</i>	85
B-3-1-2	<i>Piégeage « physique » des colloïdes</i>	86
B-3-1-3	<i>Hydrophobie et interface air-eau</i>	88
B-3-2	MOBILISATION ET MOBILITÉ DES COLLOÏDES.....	89
B-3-2-1	<i>Processus de mobilisation</i>	89
B-3-2-2	<i>Influence des paramètres chimiques de la solution</i>	90
B-3-2-3	<i>Influence des paramètres physiques</i>	93
B-3-2-4	<i>Influence de la matière organique</i>	96
B-3-3	LE CAS DES COLLOÏDES BACTÉRIENS : PROCESSUS BIOLOGIQUES	97
B-3-3-1	<i>L'attachement des bactéries aux surfaces solides : rôle des exopolymères</i>	98
B-3-3-2	<i>L'interface air-eau</i>	99
B-3-4	SYNTHÈSE	100
B-4	CONCLUSION DE L'ÉTAT DE L'ART ET CHOIX EXPÉRIMENTAUX	103

C- MATERIELS ET METHODES	106
C-1 LES SITES ÉTUDIÉS	107
C-1-1 PRÉSENTATION	107
C-1-1-1 <i>Le bassin de Django Reinhardt (DjR)</i>	107
C-1-1-2 <i>Le bassin du centre routier (BR)</i>	107
C-1-1-3 <i>Synthèse</i>	109
C-1-2 PRÉLÈVEMENTS	109
C-1-2-1 <i>Horizon B</i>	109
C-1-2-2 <i>Horizon A_{DjR}</i>	109
C-1-2-3 <i>Horizon A_{BR}</i>	110
C-1-2-4 <i>Préparation des matériaux</i>	110
C-1-3 CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX	110
C-1-3-1 <i>Paramètres chimiques</i>	111
C-1-3-2 <i>Etude du compartiment bactérien</i>	113
C-1-3-3 <i>Granulométrie laser</i>	115
C-2 ETUDE DE L'ENTRANT.....	117
C-2-1 ETUDE DE LA COMPOSITION DES EAUX DE RUISSELLEMENT URBAIN.....	117
C-2-1-1 <i>Conductivité</i>	117
C-2-1-2 <i>Teneurs en éléments majeurs</i>	118
C-2-1-3 <i>Choix expérimentaux</i>	119
C-2-2 ETUDE DE LA PLUVIOMÉTRIE LYONNAISE.....	120
C-2-2-1 <i>Détermination des évènements pluvieux-types</i>	120
C-2-2-2 <i>Calcul des volumes engendrés en entrée des bassins d'infiltration</i>	122
C-2-2-3 <i>Evaluation de la pluviométrie totale dans l'Est lyonnais</i>	123
C-3 EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES	125
C-3-1 TESTS D'INSTABILITÉ ET PREMIÈRES COLONNES : ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE L'ACIDITÉ.....	125
C-3-2 TESTS DE DÉSORPTION : ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE LA SALINITÉ ET DE LA VALENCE DES CATIONS	126
C-3-2-1 <i>Protocole initial : H₂O distillée et NaBr</i>	126
C-3-2-2 <i>NaCl et filtration</i>	128
C-3-2-3 <i>CaCl₂ et microfiltration</i>	130
C-3-3 CONCLUSION ET CONSÉQUENCES MÉTHODOLOGIQUES	133
C-4 ETUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES HYDRODYNAMIQUES	134
C-4-1 LES PETITES COLONNES	134
C-4-1-1 <i>Protocole mis en œuvre</i>	134
C-4-1-2 <i>Suivi hydrodynamique des colonnes</i>	136
C-4-2 LES GRANDES COLONNES	137
C-4-2-1 <i>Mise en œuvre</i>	137
C-4-2-2 <i>Phases d'expérimentation</i>	143
C-4-2-3 <i>Sacrifice des colonnes</i>	144
C-4-2-4 <i>Test de Beerkan</i>	144
C-4-3 DÉTERMINATION DES CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES DES COLONNES.....	145
C-4-3-1 <i>Densité</i>	145

C-4-3-2	<i>Masse volumique apparente sèche</i>	147
C-4-3-3	<i>Porosité ou volume de pore V_P</i>	147
C-5	LES MÉTHODES D'ANALYSE DES EFFLUENTS	148
C-5-1	ANALYSES CHIMIQUES	148
C-5-1-1	<i>Les métaux lourds étudiés</i>	148
C-5-1-2	<i>Fe, Al, Mn</i>	148
C-5-1-3	<i>Les éléments majeurs</i>	148
C-5-1-4	<i>Le Carbone Organique Total (COT)</i>	149
C-5-1-5	<i>La conductivité et le pH</i>	149
C-5-2	ANALYSES DÉDIÉES À L'ÉTUDE DES COMPARTIMENTS PARTICULAIRE ET COLLOÏDAL 149	
C-5-2-1	<i>La granulométrie laser</i>	149
C-5-2-2	<i>Séparations par filtration</i>	149
C-5-2-3	<i>Les comptages totaux de bactéries</i>	150
C-5-2-4	<i>La Microscopie Electronique à Transmission (MET)</i>	150
D-	RESULTATS	152
D-1	CARACTÉRISATION DES SOLS DE BASSINS D'INFILTRATION 153	
D-1-1	PARAMÈTRES CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES	153
D-1-1-1	<i>Caractérisation de la matière organique</i>	153
D-1-1-2	<i>Caractérisation élémentaire et ionique</i>	154
D-1-1-3	<i>Teneurs en métaux</i>	156
D-1-2	PARAMÈTRES PHYSIQUES	157
D-1-2-1	<i>Densité des matériaux</i>	157
D-1-2-2	<i>Caractérisation granulométrique</i>	157
D-1-3	SYNTHÈSE	162
D-2	ETUDE DES HORIZONS DE SURFACE DES BASSINS, EN PETITES COLONNES	163
D-2-1	RAPPEL DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES ET CONDITIONS INITIALES	163
D-2-2	FONCTIONNEMENT HYDRODYNAMIQUE DES COLONNES	165
D-2-2-1	<i>Déroulement des expériences</i>	165
D-2-2-2	<i>Flux entrant et sortant</i>	169
D-2-2-3	<i>Evaluation de la teneur en eau</i>	173
D-2-2-4	<i>Evaluation du traçage par l'ion Br^-</i>	174
D-2-3	ANALYSE DE LA GRANULOMÉTRIE DES EFFLUENTS	176
D-2-3-1	<i>Degré d'agrégation des échantillons</i>	176
D-2-3-2	<i>Evolution de la granulométrie pendant l'écoulement</i>	177
D-2-3-3	<i>Comparaison de la granulométrie des échantillons et du sol</i>	181
D-2-3-4	<i>Phases dissoute et particulaire des métaux mobilisés</i>	183
D-2-4	L'ÉLUTION	186
D-2-4-1	<i>Evolution de la composition des effluents au cours de l'infiltration</i>	186
D-2-4-2	<i>Comparaison des teneurs molaires en cations</i>	189
D-2-4-3	<i>L'éluion de Cd et Zn</i>	192
D-2-4-4	<i>L'éluion de Cu</i>	194

D-2-4-5	<i>L'élu­tion des bactéries</i>	197
D-2-5	INFLUENCE DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES	202
D-2-5-1	<i>Influence de la teneur en eau</i>	202
D-2-5-2	<i>Influence de la vitesse d'alimentation</i>	208
D-2-6	OBSERVATIONS EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE À TRANSMISSION	211
D-2-6-1	<i>Echantillon issu de DjR PO</i>	211
D-2-6-2	<i>Echantillon issu de DjR PN</i>	219
D-2-6-3	<i>Synthèse des observations MET</i>	223
D-2-7	BILANS DE MASSE.....	224
D-2-7-1	<i>Influence du type de pluie</i>	224
D-2-7-2	<i>Comparaison des proportions éluées pour les différents éléments</i>	225
D-2-7-3	<i>Extrapolation aux bassins</i>	226
D-2-8	CONCLUSIONS	228
D-3	ETUDE DU SYSTÈME {HORIZON A, HORIZON B} EN GRANDES COLONNES	231
D-3-1	RAPPEL DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES ET CONDITIONS INITIALES	231
D-3-2	FONCTIONNEMENT HYDRODYNAMIQUE DES COLONNES	233
D-3-2-1	<i>Conditions de colmatage</i>	233
D-3-2-2	<i>Temps de transfert et évolution physique des colonnes au fil des infiltrations</i> 234	
D-3-2-3	<i>Cas des Pluies Normales et des Pluies d'Automne</i>	239
D-3-2-4	<i>Cas des Pluies d'Orages</i>	242
D-3-2-5	<i>Courbes $\psi=f(\theta)$</i>	244
D-3-2-6	<i>Test de Beerkan</i>	247
D-3-3	L'ÉLUTION	249
D-3-3-1	<i>Cas particulier de la première Pluie simulée</i>	249
D-3-3-2	<i>Evolution de la composition des effluents au cours de l'élu­tion</i>	250
D-3-3-3	<i>L'élu­tion des métaux</i>	253
D-3-3-4	<i>Influence des alternances séchage/infiltration et bilans de masse</i>	257
D-3-4	INFLUENCE DU CALCAIRE DE L'HORIZON B.....	261
D-3-4-1	<i>Teneurs en calcium et pH</i>	261
D-3-4-2	<i>Conséquences pour les métaux en fin d'élu­tion</i>	263
D-3-5	RÉTENTION DANS L'HORIZON B	265
D-3-5-1	<i>Mesures de COT</i>	265
D-3-5-2	<i>Dénombrements bactériens</i>	266
D-3-5-3	<i>Concentrations en métaux</i>	267
D-3-6	OBSERVATIONS EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE À TRANSMISSION	269
D-3-6-1	<i>Echantillon collecté à partir de l'élu­tion de l'Horizon B seul</i>	269
D-3-6-2	<i>Echantillon collecté à partir des expériences réalisées avec la superposition des Horizons A_{DJR} et B</i>	273
D-3-6-3	<i>Synthèse</i>	289
D-3-7	CONCLUSIONS	291
E-	CONCLUSIONS.....	293
ANNEXES	302
BIBLIOGRAPHIE	346

Remerciements

Tâche délicate : les remerciements ne sauraient être exhaustifs, on oublie toujours quelqu'un. Que tous ceux qui ont participé de près ou de loin à ce travail se sentent concernés !

Je tiens tout d'abord à remercier Mmes SIMONNOT et CHOU, d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail, malgré les contraintes. Merci aux examinateurs, Béatrice BECHET, Bernard CHOCAT et Jean-Paul GAUDET.

Bonne continuation au LSE, que j'ai eu le plaisir de connaître sous la direction d'Yves PERRODIN, qui l'enrichit de son humanisme.

Merci à mon cher Marco, « sans qui rien n'aurait été possible » : pour les longues nuits à l'INSA, pour son bon sens, pour son amitié. C'était également un plaisir et une chance d'avoir bénéficié de la collaboration d'Alex SAINT-OLIVE pendant nos nocturnes « colonnes-pizza ». Et Aurélien JOUANNET, pendant son stage, pour son aide, sa gentillesse, sa curiosité.

Au labo aussi, Jean-Phi BEDELL et Alain DEVAUX ont été là quand j'en ai eu besoin, à travers leurs attentions autant professionnelles que personnelles.

Les doctorants, évidemment : Nikko CAUZZI et Xavier CAPILLA pour les « anciens » ; Clo BOILLOT, Manue NETO et David GOUTALAND pour la relève (le coup de bourre de la fin de rédaction, ils étaient là !! Merci aussi au LICIT au passage...) ; et les derniers arrivés, nos chers doctorants étrangers, venus enrichir notre petit laboratoire et la recherche française. « The last but not the least » : Yaya, bien sûr, le co-turne idéal.

Merci également à Martine et Thérèse pour toutes les analyses qu'elles ont assumées dans des temps records, et pour m'avoir initiée à l'usage de leurs mystérieuses machines.

Enfin, la meilleure secrétaire qui soit, Alicia!

Un grand merci à David GOUTALAND, Pierrick ESNAULT, Rafael ANGULO-JARAMILLO et Roberto GEREMIA pour m'avoir fait bénéficier de leurs connaissances, pour les conseils scientifiques et techniques qu'ils ont dispensés avec patience et bonne humeur. Une pensée spéciale pour Robert MORETTO, de la plate-forme EEDEMS.

A Laurent LASSABATERE, pour les discussions au téléphone ou devant une mousse.

Les techniciens, assistants-ingénieurs et doc's de labos externes, pour leur disponibilité, qui ont pris de leur temps même lorsque celui-ci n'était pas... monnayé...

Magali FLORIANI, Laureline FEVRIER pour l'IRSN, Jeanne-Chantal DUR pour l'INRA de Versailles, Jean-Paul LAURENT et Jean-Marc LAPETITE pour le LTHE, Yvan BERANGER pour l'INSA...

Béatrice BECHET et Jean-Paul GAUDET à nouveau, Jean MARTINS, Véro GUINE et Lorenzo SPADINI pour m'avoir apporté leur savoir et leur expérience lors des discussions sur les résultats.

Enfin, impliqués sans l'être, ils sont si importants...

Merci à Micha et Ursula, pour les petits plats des fins d'année studieuses. Merci à Lio et Flo, catalyseurs du meilleur comme du pire. A votre amitié, pendant ces trois années pas comme les autres.

Liste des figures

Figure A-1 : De la collecte à l'infiltration des eaux pluviales [Lassabatère 2002]	19
Figure A-2 : Stratification verticale d'un bassin d'infiltration	21
Figure A-3 : Bassin d'infiltration de Django Reinhardt à vide (a) et en eau (b)	23
Figure A-4 : Le transfert accéléré des colloïdes	31
Figure A-5 : Plan expérimental et présentation des essais mis en œuvre	37
Figure B-1 : Structure et texture des Horizons A et B (en 2 dimensions)	39
Figure B-2 : Types d'eau et occupation de l'espace poral en milieu non-saturé	41
Figure B-3 : Influence de la texture (a) et de la structure (b) sur la fonction $\psi(\theta)$ [Musy et Soutter 1991]	44
Figure B-4 : Hystérésis de la fonction $\psi(\theta)$ et courbes de passage [Musy et Soutter 1991]	44
Figure B-5 : Relation $K(\psi)$ pour deux sols de textures différentes [Musy et Soutter 1991]	48
Figure B-6 : Courbe $K(\theta)$ pour un sol à porosité bi-modale (d'après Zurmühl et Durner [1996] in Février [2001])	48
Figure B-7 : Effet de la convection sur la concentration d'un soluté	50
Figure B-8 : Hétérogénéité des vitesses microscopiques [Février 2001]	51
Figure B-9 : Effet de la convection-dispersion sur la concentration d'un soluté	51
Figure B-10 : Effet de l'adsorption irréversible sur la concentration d'un soluté	53
Figure B-11 : Solubilité des carbonates en milieu ouvert [Spadini 2004]	58
Figure B-12 : La double-couche électrique de Gouy-Stern (d'après Hillel [1998], Malvern Instruments [2002])	60
Figure B-13 : Mécanismes d'adsorption en solution aux interfaces solide-liquide [Ildefonse <i>et al.</i> 1999]	61
Figure B-14 : Influence de la force ionique sur l'épaisseur de la double-couche	65
Figure B-15 : Interactions de métaux lourds dans le sol (d'après Schulin <i>et al.</i> [1995])	67
Figure B-16 : Composition moyenne de la phase minérale [Duchaufour 1995]	68
Figure B-17 : Interactions microorganismes/métaux (d'après White <i>et al.</i> [1995], Hébrard-Labit [1998])	73
Figure B-18 : Adsorption du Cu sur l'alumine, avec : (1) 0 mg.l ⁻¹ de carbone organique dissous ; (2) 9,4 mg.l ⁻¹ ; (3) 46,8 mg.l ⁻¹ [Davis 1984 in Bourg 1988]	80
Figure B-19 : Diagrammes des résultats des extractions séquentielles, selon les protocoles du BCR et de l'IHSS de Zn, Cd, Cu dans trois bassins d'infiltration (exprimés en % de métal extrait) [Durand 2003]	82
Figure B-20 : Spéciation géochimique et mobilité des métaux [Bourg 1988]	83
Figure B-21 : L'énergie potentielle totale subie par un colloïde dans la double-couche, en fonction de sa distance de séparation à la surface solide [Ryan et Elimelech 1996]	86
Figure B-22 : Les trois modes de piégeage de fines dans une constriction de pore (d'après Kanti Sen et Khilar [2006], McGechan et Lewis [2002])	87
Figure B-23 : Représentation schématique d'un macropore [Jacobsen <i>et al.</i> 1998]	89
Figure B-24 : Approche théorique de l'influence de la force ionique sur les énergies d'attachement des colloïdes [Kretschmar <i>et al.</i> 1999 in Rousseau 2003]	91
Figure B-25 : Processus de détachement, de dépôt et de transport des particules [Rousseau 2003]	100
Figure B-26 : Mobilité et rétention des métaux en solution, dissous et liés à la phase colloïdale, dans un pore non-saturé	103
Figure C-1 : Site de Django Reinhardt : ouvrage et bassin versant (photo Google Earth)	108
Figure C-2 : Site du Centre Routier : ouvrage et bassin versant (photo Google Earth)	108

Figure C-3 : Coloration au DAPI, observée au microscope à épifluorescence (dans des effluents de colonne)	113
Figure C-4 : Echelle de conductivité des solutions aqueuses	118
Figure C-5 : Carte du Grand Lyon : emplacement des pluviomètres utilisés pour l'étude des volumes entrants dans les bassins, par rapport aux bassins d'infiltration	120
Figure C-6 : Application de la loi de Student inverse	121
Figure C-7 : Comparaison des teneurs en zinc et cadmium libérées avec de l'eau distillée (« H2O ») et une solution de NaBr 10^{-3} M (« NaBr »), pour les sols de surface A_{BR} et A_{DjR} , en fonction des ratios	127
Figure C-8 : 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_{BR} et A_{DjR}	127
Figure C-9 : 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)	128
Figure C-10 : Comparaison des teneurs en zinc libérées avec une solution de NaCl à 50 (jaune), 500 (bleu) ou 1000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (rouge), à partir de l'Horizon A_{DjR}	129
Figure C-11 : Comparaison des teneurs en bactéries libérées avec une solution de NaCl à 50 (jaune), 500 (bleu) ou 1000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (rouge), à partir de l'Horizon A_{DjR}	130
Figure C-12 : Filtration membranaire	131
Figure C-13 : Répartition granulométrique des bactéries libérées par une solution de CaCl_2 ($1000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	132
Figure C-14 : Schéma et photo du montage expérimental des Petites Colonnes	135
Figure C-15 : Les Grandes Colonnes	138
Figure C-16 : Sondes CS 616 et câblages (d'après Campbell Sci. Inc.)	139
Figure C-17 : Canne tensiométrique et capteur électronique (d'après SDEC France)	140
Figure C-18 : Bornier liant les sondes, la centrale d'acquisition HP 34970 et l'interface RS 232 de l'ordinateur	141
Figure C-19 : Mise en place de la sonde CS616 et du tensiomètre aux différentes cotes.....	142
Figure C-20 : Cycle de simulations de pluies	143
Figure D-1 : Distribution granulométrique de l'Horizon B, en termes de pourcentage volumique.....	158
Figure D-2 : Distribution granulométrique de l'Horizon B, en termes de pourcentage numérique : répétabilité	158
Figure D-3 : Distribution granulométrique de l'Horizon B, en termes de pourcentage numérique : agrégation	159
Figure D-4 : Distribution granulométrique de l'Horizon A_{BR} , en termes de pourcentage volumique.....	159
Figure D-5 : Distribution granulométrique de l'Horizon A_{BR} , en termes de pourcentage numérique.....	160
Figure D-6 : Distribution granulométrique de l'Horizon A_{BR} , en termes de pourcentage volumique.....	160
Figure D-7 : Distribution granulométrique de l'horizon A_{BR} , en termes de pourcentage numérique.....	160
Figure D-8 : Comparaison des distributions granulométriques élémentaires des trois Horizons ...	161
Figure D-9 : Teneurs totales en bactéries dans l'Horizon A_{DjR} lors de son prélèvement (barre grisée) et après séchage à différentes teneurs en eau massiques (barres blanches)	164
Figure D-10 : Evolution de la lame d'eau accumulée au-dessus du sol : cas général	166
Figure D-11 : Evolution des débits en sortie de colonne : cas général	166
Figure D-12 : Evolution de la lame d'eau accumulée au-dessus du sol : cas de DjR PO BIS	168
Figure D-13 : Evolution des vitesses d'infiltration	170

Figure D-14 : Evolution des débits entrant et sortant ($\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$) lors des expériences BR PN (a), BR PA (b), BR PO (c), DjR PN (d), DjR PA (e) et DjR PO (f)	171-172
Figure D-15 : Evolution des teneurs en brome, en fonction du volume collecté, exprimé en équivalents-Vp	175
Figure D-16 : Analyse granulométrique de l'échantillon BR PN 21-22 brut et désagrégé, en termes de pourcentage volumique (a) et numérique (b)	176
Figure D-17 : Analyse granulométrique de l'échantillon DjR PO 1 brut et désagrégé, en termes de pourcentage volumique (a) et numérique (b)	177
Figure D-18 : Analyse granulométrique élémentaire de différents échantillons au cours de l'expérience BR PN, en termes de pourcentage volumique (a) et numérique (b)	178
Figure D-19 : Analyse granulométrique élémentaire de différents échantillons au cours de l'expérience DjR PN, en termes de pourcentage volumique (a) et numérique (b)	179
Figure D-20 : Analyse granulométrique élémentaire de différents échantillons au cours de l'expérience DjR PO, en termes de pourcentage volumique	180
Figure D-21 : Comparaison de la granulométrie élémentaire des effluents récoltés pendant BR PN et du sol du Bassin Routier, en termes de pourcentage volumique (a) et numérique (b)	181
Figure D-22 : Comparaison de la granulométrie élémentaire des effluents récoltés pendant DjR PO et du sol du bassin de Django Reinhardt, en termes de pourcentage volumique (a et b) et numérique (c)	182
Figure D-23 : Comparaison des teneurs en métaux filtrés à $0,45\ \mu\text{m}$ (F) ou non (NF), lors de l'expérience BR PN	184
Figure D-24 : Comparaison des teneurs en métaux filtrés à $0,45\ \mu\text{m}$ (F) ou non (NF), lors de l'expérience DjR PN	185
Figure D-25 : Elution du zinc ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) pendant BR PN, BR PA et DjR PN	186
Figure D-26 : Elution du cuivre ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) pendant BR PN, BR PA et DjR PN	187
Figure D-27 : Elution du Carbone Organique Total ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) pendant BR PN, BR PA et DjR PN	187
Figure D-28 : Elution du calcium ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) pendant BR PN, BR PA et DjR PN	187
Figure D-29 : Elution des nitrates ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) pendant BR PN et DjR PN	188
Figure D-30 : Elution des chlorures ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) pendant BR PN et DjR PN	188
Figure D-31 : Evolution des teneurs en PO_4 et NO_2 ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) pendant les expériences BR PN (a) et DjR PN (b)	189
Figure D-32 : Evolution des teneurs en cations ($\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$) pendant l'infiltration des expériences BR PN (a) et DjR PA (b)	190
Figure D-33 : Elution de Cd ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) pendant BR PN, BR PA et DjR PN	192
Figure D-34 : Evolution de $\text{Zn} = f(\text{COT})$ pendant les expériences BR PN (a) et DjR PN (b)	193
Figure D-35 : Corrélation entre le cumul des quantités de Cu élué et la racine carrée du temps ..	196
Figure D-36 : Evolution de $\text{Cu} = f(\text{COT})$ pendant les expériences BR PN (a) et DjR PN (b)	197
Figure D-37 : Elution des bactéries (bactéries par ml) pendant les expériences (les barres d'erreurs correspondent aux écarts-types des comptages au DAPI)	198
Figure D-38 : Corrélation entre le cumul des quantités de bactéries éluées et la racine carrée du temps	200
Figure D-39 : Evolution de la proportion massique de carbone organique contenu dans les cellules bactériennes par rapport au COT mesuré dans les effluents des Petites Colonnes	201
Figure D-40 : Comparaison des débits infiltrés par le sol, au cours des expériences DjR PN et DjR PA	203
Figure D-41 : Effet du séchage du sol sur l'eau mobile	203
Figure D-42 : Concentrations (a) et quantités (b) de Zn élué pendant DjR PN et DjR PA	205
Figure D-43 : Concentrations (a) et quantités (b) de Cu élué pendant DjR PN et DjR PA	206

Figure D-44 : Concentrations (a) et quantités (b) de bactéries éluées pendant DjR PN et DjR PA	207
Figure D-45 : Evolution des concentrations en Br et Na pendant l'expérience DjR PO	209
Figure D-46 : Evolution des concentrations en métaux pendant l'expérience DjR PO	210
Figure D-47 : Observation MET d'une lame mince préparée à partir du premier échantillon collecté pendant DjR PO (grossissement x1750)	211
Figure D-48 : Observations MET d'une lame mince préparée à partir du premier échantillon collecté pendant DjR PO (grossissement x4900)	212
Figure D-49 : Analyses relatives au premier échantillon collecté pendant DjR PO	213-216
Figure D-50 : Observations MET d'une lame mince préparée à partir du premier échantillon collecté pendant DjR PO (grossissement x10500)	218
Figure D-51 : Diatomée observée au MET (grossissement x3300)	219
Figure D-52 : Observations MET d'une lame mince préparée à partir du premier échantillon collecté pendant DjR PN : grossissement x 1750 (a) et 4900 (b)	220
Figure D-53 : Analyses relatives au premier échantillon collecté pendant DjR PN	221-222
Figure D-54 : Distribution de la teneur volumique en eau dans la colonne, à l'état initial (Colonne 2)	232
Figure D-55 : Mesures de teneurs volumiques en eau au début de la simulation de la première pluie (PN), à 6,5, 14,5 et 29,5 cm de profondeur (Colonne 2)	233
Figure D-56 : Comparaison des débits en sortie de la Colonne 1, pendant PO et PO BIS	237
Figure D-57 : Progression de l'eau (a) et des solutés (b) dans un sol constitué d'une couche de surface hydrophobe et d'une couche sous-jacente drainante [Ritsema et Dekker 2000]	237
Figure D-58 : Fissuration de l'horizon de surface sous l'influence des alternances d'évènements pluvieux (Colonne 2, lors de son sacrifice)	238
Figure D-59 : Evolution du poids d'eau dans la colonne (a) et du débit de sortie des effluents (b) pendant les simulations de Pluies Normales (Colonne 1)	239
Figure D-60 : Evolution du poids d'eau dans la colonne (a) et du débit de sortie des effluents (b) pendant les simulations de Pluies d'Automne (Colonne 1)	240
Figure D-61 : Répartition de l'eau dans l'Horizon B pendant les Pluies Normales et d'Automne : mesures de tension (a) et de teneur volumique en eau (b) à trois profondeurs (PN et PA, Colonne 1)	241
Figure D-62 : Caractéristiques de Pluies d'Orage : évolution de la lame d'eau (a), de la masse d'eau dans la colonne (b) et du débit de sortie (c) (PO, Colonne 1)	242
Figure D-63 : Répartition de l'eau dans l'Horizon B pendant les Pluies d'Orage : mesures de tension (a) et de teneur volumique en eau (b) à trois profondeurs (PO, Colonne 1)	243
Figure D-64 : Courbe $\psi = f(\theta)$ obtenue pour PN, pour les sondes placées à 6,5 cm de profondeur (Col 1)	244
Figure D-65 : Courbe $\psi = f(\theta)$ obtenue pour PN, pour les sondes placées à 29,5 cm de profondeur (Col 1)	245
Figure D-66 : Courbe $H = f(\theta)$ obtenue pour PO, pour les sondes placées à 6,5, 14,5 et 29,5 cm de profondeur (Col 1)	246
Figure D-67 : Capacité d'infiltration des horizons dans la Colonne 1, déterminée grâce au Test de Beerkan réalisé (a) sur la surface de l'Horizon A et (b) sur la surface de l'Horizon B (à 0 et 12,5 cm de profondeur)	247
Figure D-68 : Evolution de la conductivité au cours des 8 expériences, en fonction du volume collecté	249
Figure D-69 : Evolution des teneurs en Na et Br, contenus dans la solution d'alimentation, pendant PN (Colonne 1)	250
Figure D-70 : Evolution de la conductivité, des teneurs en ions majeurs, en COT et en bactéries pendant PN (Colonne 1)	251

Figure D-71 : Evolution de la conductivité, des teneurs en Br et Na, en ions majeurs, en COT et en bactéries pendant PA (Colonne 1)	252
Figure D-72 : Evolution des concentrations en Cu « dissous » et « pseudo-total » pendant PN (Colonne 1)	253
Figure D-73 : Evolution des concentrations en Zn et Cd « dissous » et « pseudo-totaux » pendant PN	255
Figure D-74 : Elution des bactéries (bactéries par ml) pendant les expériences en Grandes Colonnes	258
Figure D-75 : Quantités de bactéries éluées pendant les expériences PN à PN QUATER (les écarts-types indiqués pour les bilans de bactéries sont les sommes des écarts-types) (Colonne 1)	259
Figure D-76 : Quantités de Cu élué (μg) pendant les expériences PN à PN QUATER (Colonne 1)	259
Figure D-77 : Quantités de Zn élué (μg) pendant les expériences PN à PN BIS (Colonne 1)	260
Figure D-78 : Evolution des teneurs en calcium en fonction des volumes écoulés	261
Figure D-79 : Evolution du pH en fonction des volumes écoulés (en litres)	262
Figure D-80 : Comparaison de l'évolution du pH et des teneurs en cuivre et en zinc « pseudo-totaux » pendant PO	264
Figure D-81 : Comparaison de l'évolution du pH et des teneurs en cuivre (filtré à $0,45 \mu\text{m}$ F ou non filtré NF) pendant PN	264
Figure D-82 : Teneurs en COT (g. kg^{-1}) dans l'Horizon de surface à l'état initial (trait gras) et à l'état final (trait pointillé) dans la Colonne 1	265
Figure D-83 : Concentrations en bactéries (par gramme de sol sec) à l'état initial (trait gras) et lors des sacrifices des trois colonnes, en fonction de la profondeur	266
Figure D-84 : Concentrations en métaux (Zn, Cd, Cu) à l'état initial (trait gras) et lors des sacrifices des trois colonnes, en fonction de la profondeur, dans l'Horizon B	267-268
Figure D-85 : Observations MET d'une lame mince préparée à partir des effluents collectés pendant l'élution de l'Horizon B seul (grossissement x4900)	269-270
Figure D-86 : Analyses relatives au premier échantillon collecté pendant l'élution de l'Horizon B seul	271-272
Figure D-87 : Observations MET d'un dépôt préparé à partir des effluents collectés pendant le pic d'élution de la Pluie Normale (grossissement x4900)	274-275
Figure D-88 : Analyses relatives aux effluents collectés pendant le pic d'élution de la Pluie Normale	276-278
Figure D-89 : Observations MET d'un dépôt préparé à partir des effluents collectés en milieu d'élution de la Pluie Normale (grossissement x4900)	280
Figure D-90 : Analyses relatives aux effluents collectés en milieu d'élution de la Pluie Normale	281-283
Figure D-91 : Observations MET d'un dépôt préparé à partir des effluents collectés au début de la Pluie d'Orage (grossissement x10500)	285
Figure D-92 : Analyses relatives au premier échantillon collecté pendant DjR PO	286-289

Liste des tableaux

Tableau A-1 : Concentrations en certains métaux admises dans les eaux, en fonction des usages ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	26
Tableau A-2 : Teneurs en métaux dans les bassins d'infiltration-rétention (mg.kg^{-1} de matière sèche)	27
Tableau A-3 : Estimations des émissions anthropogéniques et naturelles de métaux traces pour le milieu de la décennie 1990 ($10^3 \text{ tonnes.an}^{-1}$) [Pacyna et Pacyna 2001]	28
Tableau B-1 : Valeurs indicatives de la conductivité hydraulique à saturation dans des sols de différentes textures [Musy et Soutter 1991]	46
Tableau B-2 : Propriétés chimiques de Cu, Zn et Cd	56
Tableau B-3 : Mobilité relative de Zn, Cu, Cd en fonction du pH et du potentiel redox, d'après Förstner [1995] et Perrono [1999]	64
Tableau C-1 : Caractéristiques des bassins d'infiltration étudiés [Barraud et Dechesne 2002, Winiarski <i>et al.</i> 2006]	109
Tableau C-2 : Valeurs minimales, maximales et moyennes des teneurs en éléments majeurs dans les systèmes d'infiltration et de rétention de Django Reinhardt (mg.l^{-1}) (entre parenthèses, le nombre de mesures réalisées)	119
Tableau C-3 : Application de la loi de Student à la détermination des seuils de durée et d'intensité importantes	122
Tableau C-4 : Surfaces des bassins d'infiltrations et des bassins versants	122
Tableau C-5 : Hauteurs totales d'eau dans les bassins, en fonction du type de pluie et du bassin	123
Tableau C-6 : Taux d'alimentation (mm.min^{-1}) retenus pour l'approvisionnement des colonnes, pour chaque type de Pluie	123
Tableau C-7 : Pluviométrie dans l'est lyonnais sur les années 2003, 2004, 2005	124
Tableau D-1 : Caractéristiques relatives à la matière organique	153
Tableau D-2 : Teneurs en Fe, Al, Mn et éléments majeurs	154
Tableau D-3 : Humidité et caractéristiques physico-chimiques des Horizons	155
Tableau D-4 : Teneurs en métaux des horizons	156
Tableau D-5 : Proportion de matière organique, densité de la matière organique et densité du solide des horizons de surface	157
Tableau D-6 : Conditions expérimentales et initiales	163
Tableau D-7 : Temps caractéristiques (en min) des expériences en Petites Colonnes	167
Tableau D-8 : Description de l'évolution de la lame d'eau (H en cm) : hauteurs maximales et courbes de tendance (coefficients de régression entre parenthèses)	169
Tableau D-9 : Volumes poraux et teneurs volumiques en eau des sols ($\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$)	173
Tableau D-10 : Comparaison de la solubilité des carbonates de métaux à pH 8,5 avec les concentrations en métaux en fin d'expérience DjR PA	191
Tableau D-11 : Maximum et minimum des concentrations en Cu, Zn, COT, Ca, Cl et NO_3 pendant BR PN	194
Tableau D-12 : Maximum et minimum des concentrations en Cu, Zn, COT, Ca, Cl pendant BR PA	195
Tableau D-13 : Maximum et minimum des concentrations en Cu, Zn, COT, Ca, Cl et NO_3 pendant DjR PN	195
Tableau D-14 : Maximum et minimum des concentrations en bactéries pendant les expériences	198
Tableau D-15 : Maximum et minimum des concentrations en Cu, Zn, COT, Ca, Cl et NO_3 pendant DjR PA	205

Tableau D-16 : Maximum et minimum des concentrations en Cu, Zn, COT, Ca et Cl pendant BR PO	208
Tableau D-17 : Maximum et minimum des concentrations en Cu, Zn, COT, Ca, Cl pendant DjR PO	209
Tableau D-18 : Maximum et minimum des concentrations en Cu, Zn, Ca, Cl pendant DjR PO BIS	210
Tableau D-19 : Sommes de métaux, de COT, de bactéries et de Ca éluées en sortie de colonne	224
Tableau D-20 : Proportions massiques éluées au cours de chaque expérience, par rapport aux teneurs totales initialement présentes dans les sols mis en colonne	225
Tableau D-21 : Sommes de métaux, de COT, de bactéries et de Ca élués extrapolées à la surface des bassins	226
Tableau D-22 : Quantités de métaux, COT, bactéries et Ca potentiellement élués en une année	227
Tableau D-23 : Caractéristiques physiques moyennes des Horizons dans les Grandes Colonnes (écart-types entre parenthèses)	231
Tableau D-24 : Hauteurs maximales des lames d'eau	234
Tableau D-25 : « Temps de percée »	235
Tableau D-26 : Temps théorique de remplissage du volume poral de la colonne en conditions saturées (en minutes)	235
Tableau D-27 : Temps de traversée de la solution d'alimentation à travers l'Horizon A et au début de l'Horizon B	236
Tableau D-28 : Comparaison des teneurs maximales en Cu atteintes pendant les expériences en Petites Colonnes (DjR PN) et en Grandes Colonnes (PN)	254
Tableau D-29 : Comparaison des teneurs maximales en Zn et en Cd atteintes pendant les expériences en Petites Colonnes (DjR PN) et en Grandes Colonnes (PN)	256
Tableau D-30 : Comparaison des concentrations en métaux « dissous » en fin d'expérience DjR PA en Petites Colonnes, et en fin de PN en Grandes Colonnes	263

INTRODUCTION

L'extension des villes et le développement des infrastructures de transport tendent à accroître l'imperméabilisation des surfaces. Les polluants organiques et minéraux, générés par les activités humaines et déposés sur ces surfaces, sont collectés par le ruissellement de l'eau lors des événements pluvieux. Les volumes qui en résultent ne peuvent donc pas être rejetés en l'état au milieu naturel.

Dans l'Est lyonnais, en l'absence de réseau hydrographique surfacique, le gestionnaire a choisi de traiter ces effluents grâce à des techniques alternatives : les bassins d'infiltration. De ces pratiques résulte la formation d'un horizon de surface pollué, organique, de granulométrie fine, témoignant de l'accumulation des polluants en surface. Les métaux lourds, en particulier, inorganiques, sont émis de façon importante en milieux urbain et routier, et ne sont pas dégradés. Ils se concentrent donc à la surface des bassins d'infiltration.

Peu de choses sont connues quant au devenir de ces polluants à long terme. Lors des phases d'infiltration, les métaux lourds sont susceptibles de migrer à travers la zone non-saturée (en eau), et de menacer la qualité du sol récepteur et de la nappe phréatique sous-jacente.

Les colloïdes, originaires du sol ou déposés par les activités humaines et charriés par les effluents, sont abondants dans les horizons de surface des bassins. Ils sont mobiles de par leur taille, et offrent une surface spécifique et une réactivité importantes vis-à-vis des métaux : ils sont donc capables de faciliter le transfert des contaminants. Les colloïdes bactériens, en particulier, sont plusieurs centaines de fois plus nombreux dans les horizons de surface des bassins que dans le sol sous-jacent.

La matrice formée à la surface des bassins au fil des infiltrations est riche et complexe. Une large gamme de mécanismes biologiques et physico-chimiques peuvent par conséquent être impliqués dans la rétention ou le transfert des métaux.

Elle constitue un milieu poreux original ; les conditions hydrodynamiques et chimiques de fonctionnement des bassins, liées à leur fonction, sont également particulières.

Le présent travail s'attache par conséquent à étudier les mécanismes et les conditions de libération et de transfert de trois métaux lourds (zinc, cadmium, cuivre) et des colloïdes bactériens. Il s'organise de la manière suivante :

- A- Présentation du contexte de l'étude, et déclinaison des objectifs
- B- Synthèse de l'état de l'art concernant le transfert et la rétention des métaux et des colloïdes dans les sols
- C- Matériels et méthodes mis en oeuvre
- D- Résultats des phases expérimentales
- E- Conclusions (scientifiques, méthodologiques et à l'attention des gestionnaires) et perspectives

A- CONTEXTE

A-1 L'infiltration des eaux pluviales

A-1-1 La gestion des eaux pluviales en milieu urbain : contexte réglementaire et application à l'Est lyonnais

Le développement de l'urbanisation entraîne une extension des surfaces imperméabilisées. Lors d'un événement pluvieux, les effluents engendrés ne peuvent plus s'infiltrer, et ruissellent sur des distances plus importantes avant de rejoindre le milieu naturel, augmentant ainsi les volumes d'effluents pluvieux ainsi que la charge de polluants, collectés sur la voirie et les toitures [Legret *et al.* 1994, Lind et Karro 1995, Crosnier 1999, Allen-Burton et Pitt 2002, Schiff *et al.* 2002, Lassabatère 2002, Durand 2003]. Les effluents pluviaux seraient ainsi à l'origine de plus de la moitié des charges polluantes déversées dans les eaux aux Etats-Unis [Smullen *et al.* 1999].

Dans un souci de protection des ressources en eau, renforcé par le contexte législatif national et européen, les eaux pluviales issues du ruissellement en milieu urbain doivent donc être traitées avant d'être rejetées dans le milieu naturel. Cette gestion est assurée par les communes (ou leurs établissements publics). Elles doivent en particulier délimiter « les zones où des mesures doivent être prises pour limiter l'imperméabilisation des sols et pour assurer la maîtrise du débit et de l'écoulement des eaux pluviales et de ruissellement », ainsi que « les zones où il est nécessaire de prévoir des installations pour assurer la collecte, le stockage éventuel et, en tant que de besoin, le traitement des eaux pluviales et de ruissellement lorsque la pollution qu'elles apportent au milieu aquatique risque de nuire gravement à l'efficacité des dispositifs d'assainissement » (Code Général des Collectivités Territoriales - Article L. 2224-10).

Dans l'Est Lyonnais, en l'absence de réseau hydrographique surfacique, et en raison de la forte perméabilité du sol, le Grand Lyon a opté pour une évacuation et un traitement des eaux pluviales *via* des techniques alternatives, les bassins d'infiltration, précédés d'un bassin de rétention : par ce biais, les eaux pluviales rechargent les aquifères tandis que les polluants qu'elles contiennent sont supposés s'accumuler dans le sol des bassins (Figure A-1).

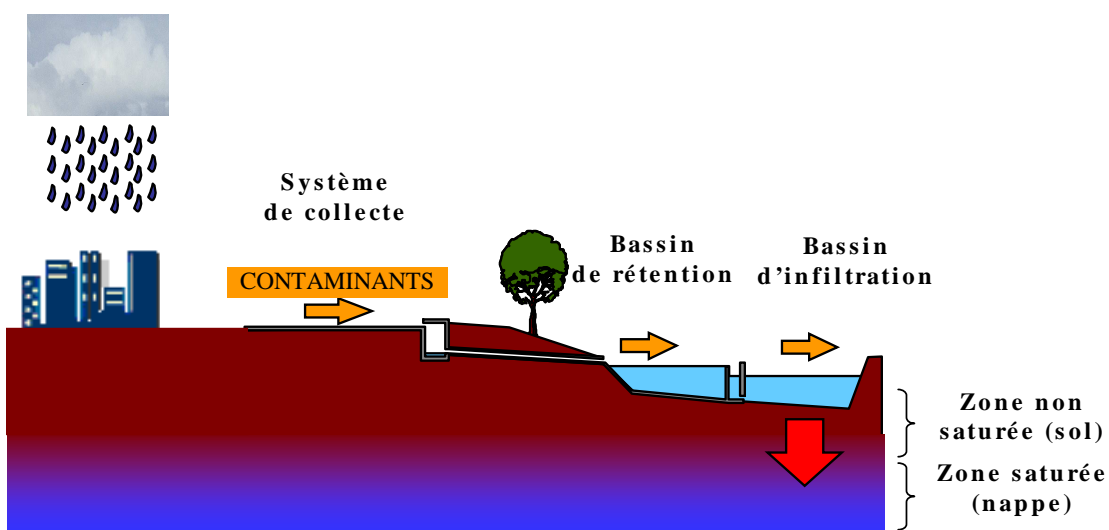


Figure A-1 : De la collecte à l'infiltration des eaux pluviales [Lassabatère 2002]

Les bassins de rétention-infiltration assurent donc un triple rôle, de maîtrise des débits, de recharge des nappes, et d'épuration.

A-1-2 Qualité des eaux entrant dans les bassins d'infiltration

Les bassins d'infiltration recueillent les effluents engendrés par temps de pluie, ainsi que les flux de temps sec domestiques et industriels [Gounou *et al.* 2005]. La composition de ces derniers est variée et rarement maîtrisée. Les eaux pluviales, quant à elles, charrient [Durand 2003, Ruban *et al.* 2004] :

→ les dépôts météoritiques : ce sont les apports atmosphériques secs (déposés par le vent) et humides (par la pluie, la neige) ;

→ les eaux de ruissellement : il s'agit des eaux de ruissellement des toitures et des voiries des villes (désignées sous l'appellation « rejet urbain par temps de pluie ») et des eaux de ruissellement liées aux infrastructures routières (« rejet routier par temps de pluie »).

Les flux de dépôt atmosphérique des polluants en milieu urbain, en particulier pour les métaux lourds étudiés, sont extrêmement variables d'un site à l'autre et en fonction des conditions météorologiques. En milieu urbain, le trafic routier et le chauffage résidentiel sont les facteurs majeurs de dépôt atmosphérique [Azimi *et al.* 2005]. Dans les zones industrielles, comme dans le nord de la France, les retombées atmosphériques seules peuvent engendrer une pollution importante [Denaix *et al.* 2002]. L'importance relative de leur contribution est donc controversée [Ruban *et al.* 2004, Guo *et al.* 2005, Colin 2006]. On peut cependant préciser que le dépôt sec est pour les métaux lourds le mode de dépôt atmosphérique préférentiel quel que soit le milieu d'étude [Azimi *et al.* 2003].

Quant aux eaux de ruissellement, les sources principales de pollution sont les émissions dues à la circulation automobile, et la corrosion des toitures, du mobilier urbain et des véhicules ; cette altération est renforcée par l'acidité des précipitations [Clark *et al.* 2005] et les pollutions saisonnières, en particulier l'épandage de fondants routiers en hiver [Pagotto 1999, Azimi 2004, Ermakov *et al.* 2004, Crabtree *et al.* 2004, Maurice 2005, Maurice 2006]. Les sources étant nombreuses, il existe des similarités entre les effluents autoroutiers et urbains, en particulier en termes de concentrations en métaux [Barrett *et al.* 1998].

Les polluants présents dans les eaux pluviales ont donc des origines variées. Mais ils sont spécifiques des caractéristiques hydrologiques et morphologiques du bassin versant drainé (déterminant la vitesse de transport et les temps de séjour des polluants), et des activités qui s'y développent [Barrett *et al.* 1998, Ruban *et al.* 2004, Salvia-Castellvi *et al.* 2005, Pitt *et al.* 2005, Michiokui *et al.* 2005].

Les charges polluantes sont également inhérentes aux conditions météorologiques, qu'il s'agisse des caractéristiques des événements pluvieux (intensité et durée) ou de leur fréquence [Barrett *et al.* 1998, Ruban *et al.* 2004, Michioku *et al.* 2005, Aucharova et Khomich 2005].

Les apports anthropogéniques constituent ainsi une pollution diffuse¹ qui est charriée par les effluents pluviaux [Allen-Burton et Pitt 2002, Lee-Hyung *et al.* 2005, Salvia-Castellvi *et al.* 2005, Kayhanian *et al.* 2005], et qui représente, lorsque l'on considère non pas les flux mais les charges totales engendrées, une contamination massive. Le rôle des bassins d'infiltration est de piéger et de concentrer cette pollution diffuse, avant qu'elle ne rejoigne la nappe phréatique sous-jacente.

¹ *Non-Point Source* dans la littérature anglophone.

A-1-3 Conséquences de l'infiltration à court et long terme

Les eaux pluviales charrient des polluants organiques (Ex : hydrocarbures, coliformes fécaux) et minéraux (Ex : métaux lourds).

Ils s'accumulent dans le sol de surface des bassins d'infiltration, milieu poreux qui agit comme un filtre [Lind et Karro 1995, Pagotto 1999] : les particules les plus grossières (de diamètre supérieur à 30 μm) assurent un tamisage mécanique par filtration, et les plus fines (inférieures à 1 μm) retiennent les polluants par diverses interactions bio-physico-chimiques (les particules de diamètre compris entre 1 et 30 μm assurent les deux types de filtration). De plus, les effluents qui pénètrent dans les bassins sont caractérisés par une abondance de particules en suspension et d'éléments réactifs qui alimentent ces phénomènes. On assiste donc à la formation progressive d'un sédiment de surface fortement anthropisé, en particulier très riche en matière organique et en métaux lourds.

On observe ainsi une stratification singulière en deux horizons (Horizon A : couche de surface, polluée ; Horizon B : sol sous-jacent), comme l'illustre la photo ci-dessous, prise dans une tranchée réalisée dans un bassin d'infiltration (Figure A-2) :

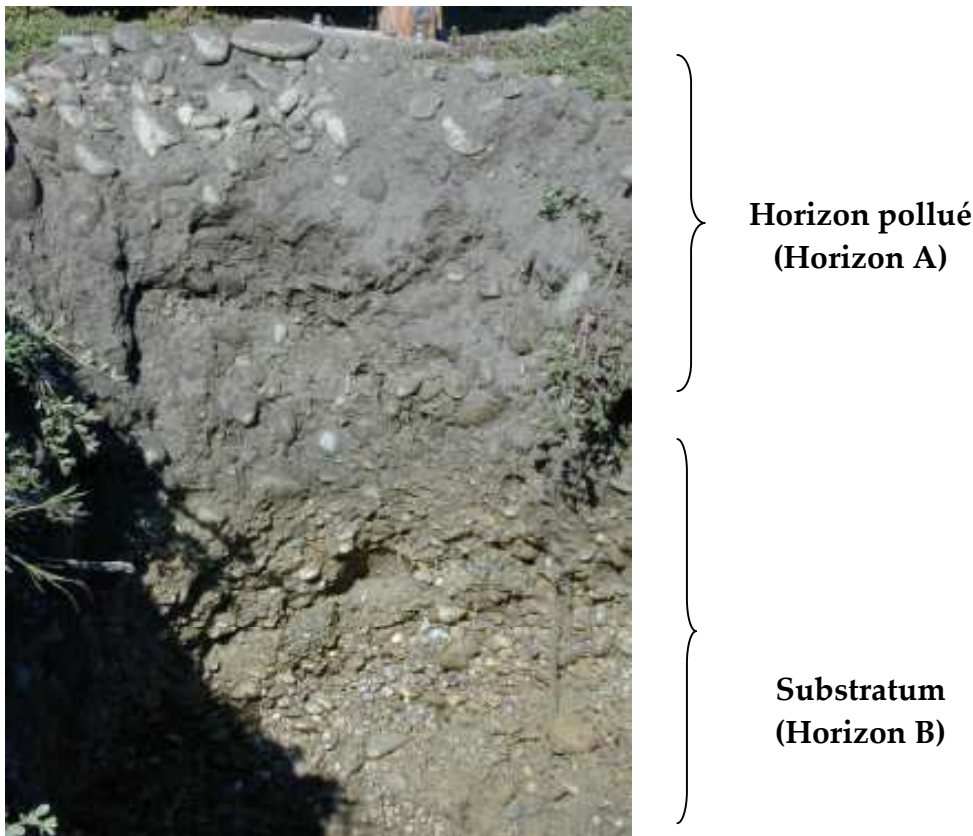


Figure A-2 : Stratification verticale d'un bassin d'infiltration

Dans un sol, la matière organique est composée d'éléments aussi variés que les débris végétaux, les bactéries, l'humus... Elle est en constante évolution, transformée et dégradée sous l'action des microorganismes. Les bassins d'infiltration se distinguent cependant des sols rencontrés en conditions naturelles par des apports importants en polluants organiques, incluant les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, linéaires ou polycycliques, les composés organochlorés (les pesticides, les herbicides, comme les organophosphorés ou les polychlorobiphényles, PCB), les phénols, ou encore les détergents. Des microorganismes

charriés par les eaux pluviales, éventuellement pathogènes (comme *Escherichia Coli* ou *Staphylococcus Aureus*), viennent enfin s'ajouter à la microflore indigène des sols de surface des bassins.

Les métaux lourds ont quant à eux particulièrement retenu l'attention du fait que, inorganiques, ils ne peuvent pas être dégradés dans l'environnement : ils se concentrent par conséquent à la surface des bassins, ce qui va influencer leur transfert ultérieur [Valsecchi *et al.* 1995, Roane et Kellogg 1996, Guiné 2006].

Les particules apportées par les effluents induisent à plus ou moins long terme un colmatage de la surface des bassins [Dechesne *et al.* 2004b, Siriwardene *et al.* 2005, Guo *et al.* 2005, Hatt *et al.* 2005], qui entraîne le développement d'une lame d'eau qui perturbe directement l'infiltration, d'un point de vue tant quantitatif que qualitatif.

Enfin, les bassins sont soumis à des facteurs environnementaux externes susceptibles de favoriser le relargage des polluants emprisonnés à la surface des bassins : l'intensité et la fréquence des pluies, l'acidité et la conductivité des effluents qui en résultent, et leur teneur en éventuels produits de déverglaçage [Antunes et Barbosa 2005], sont autant de paramètres susceptibles d'influencer le transfert ou la rétention des métaux.

Ainsi, les sols de surface des bassins d'infiltration² évoluent d'un point de vue physique, chimique et biologique : les polluants se concentrent en surface, et sont soumis à des variations environnementales propres aux sites, qui peuvent favoriser leur migration dans la zone non-saturée vers la nappe phréatique. Cette accumulation est souhaitable, car elle témoigne de la rétention des polluants à la surface du sol, mais la formation de matrices très contaminées peut présenter un risque [Delmas-Gadras 2000].

Les acteurs opérationnels de l'infiltration et la littérature scientifique s'accordent sur l'efficacité des ouvrages d'infiltration d'eaux pluviales dans leurs premières années de fonctionnement : l'accumulation se fait principalement dans la surface et l'entraînement des polluants en profondeur est peu significatif [Nightingale 1987, Allen-Burton et Pitt 2002]. L'effet à long terme, en revanche, est beaucoup plus controversé, du fait de la transformation progressive des sols par les apports des eaux pluviales [Peudecerf *et al.* 1978, Pitt *et al.* 1999]. Les polluants qui s'accumulent en surface sont alors susceptibles, à terme, de s'infiltrer à travers la zone non-saturée jusqu'à la nappe phréatique et d'induire un risque de contamination du sol et de la nappe [Pitt *et al.* 1999, Allen-Burton et Pitt 2002, Béchet *et al.* 2005]. Goldschmidt [1984] considère même la zone non-saturée comme une « bombe chimique » qui « explosera » en fin de compte. En effet, le transfert peut être grandement accéléré lorsque les teneurs augmentent [Ermakov *et al.* 2004], et la diversité des éléments mis en présence conduit à une large gamme de mécanismes bio-géo-physico-chimiques possibles. Diverses études portant sur des sols pollués montrent, en-dessous des horizons pollués, une diminution régulière des teneurs en métaux lourds avec la profondeur, suggérant leur diffusion, leur transfert progressif [Denaix *et al.* 2002, Winiarski *et al.* 2006]. Par ailleurs, l'absence de dépôt dans le sous-sol ne prouve pas qu'il n'y a pas de migration : ce peut être dû au contraire à une grande mobilité des polluants, qui percolent en profondeur dans les flux préférentiels et/ou sans interagir avec la matrice [Tack *et al.* 1999].

² Par facilité de langage, on désignera indistinctement les Horizons A ou B par le terme de « sol ». Cela peut paraître impropre pour désigner les horizons de surface des bassins d'infiltration, et certains auteurs préfèrent l'appellation « sédiment » pour mieux rendre compte de leur anthropisation. Mais cette terminologie peut prêter à confusion avec les sédiments de dragage, largement étudiés, mais présentant des caractéristiques biologiques, physiques et chimiques très différentes des matrices formées dans les bassins d'infiltration.

Etant donnée la complexité de la matrice qui en résulte et la diversité des mécanismes pouvant être mis en jeu, la connaissance des teneurs totales en polluants est insuffisante pour prévoir leur transfert [Baize 1994, Pagotto 1999, Baize 2002, Baize et Tercé 2002].

A-1-4 Importance des conditions et des variations chimiques et hydrodynamiques du milieu

L'eau est le vecteur du transfert aqueux et colloïdal dans le sol. Ses propriétés chimiques et hydrodynamiques peuvent donc affecter à la fois le transport des colloïdes et des métaux, et les interactions des métaux avec les surfaces et les colloïdes [Bourg 1988, Ryan et Elimelech 1996].

La surface des bassins d'infiltration est réduite par rapport à la taille des bassins versants drainés. Les volumes et les débits d'effluents engendrés par un événement pluvieux peuvent entraîner le développement d'une lame d'eau, favorisé par le colmatage des systèmes (Figure A-3).



Figure A-3 : Bassin d'infiltration de Django Reinhardt à vide (a) et en eau (b)

Les débits d'entrée et la hauteur de cette charge hydraulique supplémentaire modifient alors la vitesse d'infiltration et le temps de contact dans la zone non-saturée. Les études réalisées en laboratoire visant à étudier l'influence de la pluviométrie sur le transfert des métaux ou des colloïdes reproduisent des volumes et des hauteurs d'eau largement en-deçà de ces conditions hydrodynamiques particulières.

De plus, l'alternance d'épisodes pluvieux et de temps secs entraîne des variations de la teneur en eau et éventuellement la formation de fissures, qui influencent la perméabilité du système.

Les eaux pluviales qui pénètrent dans les bassins d'infiltration sont composées d'éléments chimiques très variés, d'origines naturelles ou anthropiques, majoritairement dissous : Na^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- ... confèrent ainsi une charge ionique, une force ionique aux effluents. Celle-ci peut être particulièrement élevée en hiver, lorsque les eaux pluviales charrient les sels contenus dans les produits de déverglaçage répandus sur les routes [Antunes et Barbosa 2005].

La qualité de ces eaux (le type d'ions en présence et le niveau de force ionique engendrée) influence directement le transfert dans les sols lorsqu'elles sont infiltrées. Des connaissances théoriques, concernant l'influence de leur présence sur les interactions physiques, chimiques et biologiques des métaux, ont été établies dans des milieux modèles, en conditions maîtrisées. Mais peu de choses sont connues dans le contexte des bassins d'infiltration, soumis à des variations importantes de la qualité des effluents.

A-2 Cadre scientifique et technique de l'étude

A-2-1 L'OTHU

L'OTHU (Observatoire de Terrain en Hydrologie Urbaine) a été créé en 1999. Il s'agit d'une fédération de recherche, groupant des gestionnaires et des scientifiques lyonnais, qui vise à l'étude des rejets urbains et de leurs impacts sur les milieux récepteurs, notamment par temps de pluie, pour proposer de nouvelles solutions de conception et de gestion de l'assainissement. Les partenaires institutionnels et opérationnels assurent le soutien logistique et financier du projet : le Grand Lyon (qui met ses équipements à disposition), l'Agence de l'Eau (Rhône Méditerranée & Corse), les Ministères de l'Equipement, de l'Ecologie et de la Recherche, et la Région Rhône-Alpes. 11 équipes de recherche appartenant à 7 établissements d'enseignement et de recherche régionaux constituent les partenaires scientifiques du projet (BRGM, Cemagref, ENTPE, ECL, INSA, UCB Lyon1 et UJM Lyon3). Cette association permet une approche multidisciplinaire du problème en prenant en compte des domaines aussi variés que la climatologie, l'hydrologie, l'hydraulique, la mécanique du sol, la chimie, la biologie, l'hydrobiologie, la sociologie ou l'économie³.

Pour les scientifiques, ce projet peut permettre d'étudier sur le terrain et sur le long terme le devenir des eaux pluviales, des précipitations jusqu'à leur impact sur les milieux récepteurs. D'un partenariat avec la communauté scientifique, le Grand Lyon peut retirer une aide à la gestion durable de ses ouvrages d'infiltration, ainsi qu'un support pour la conception et l'entretien de bassins.

L'étude du transfert des polluants dans la zone non-saturée des sols de bassins d'infiltration constitue l'un des axes de recherche de l'OTHU.

C'est l'occasion pour nous de confronter les connaissances théoriques acquises jusqu'à lors en milieu modèle, avec d'une part des expériences en laboratoire sur ces matériaux complexes, et d'autre part des données obtenues à partir des études de terrain. En effet, de nombreuses études ont porté sur le transfert de polluants dans des milieux modèles simplifiés soumis à des phases d'infiltration, et ont permis d'identifier certains mécanismes mis en jeu et paramètres d'influence prépondérants. Ces connaissances et ces acquis ne sont cependant pas nécessairement transposables lorsque l'on considère des matrices complexes. L'OTHU offre alors la possibilité de mettre à l'épreuve ces hypothèses, de les appliquer à un bassin réel, pour comprendre et éventuellement prévoir la dynamique des polluants.

³ Il s'agit en particulier d'améliorer les connaissances concernant [Muris 2004] :

- les précipitations et la climatologie, les volumes d'eaux engendrés, dans le cadre de la maîtrise des inondations ;
- les concentrations et les masses de polluants produits et rejetés par les zones urbaines (accumulation et transfert lié au ruissellement) ;
- leur évolution à travers les divers ouvrages (réseaux, bassins de retenue, dispositifs d'infiltration) ;
- leur devenir dans les systèmes naturels (rivières, sols et nappes) ;
- les changements, à différentes échelles de temps, dans les peuplements animaux et végétaux sur des gradients d'urbanisation.

La variété des domaines abordés explique la grande diversité des disciplines impliquées dans ce projet.

A-2-2 Choix des polluants étudiés : trois métaux lourds

A-2-2-1 Généralités sur les métaux

Parmi les polluants étudiés, les métaux lourds tiennent une part importante, on l'a dit, du fait de leur non-dégradabilité et de leur persistance subséquente dans les milieux naturels et dans les systèmes biologiques.

On désigne par le terme «métaux lourds» les éléments de masse volumique supérieure à 4,5 (d'après la Convention de Genève) ou 5 g.cm^{-3} [Doelman 1995, Crosnier 1999] et de numéro atomique élevé (supérieur à celui du sodium) [Guiné 2002]. Beaucoup de métaux sont des oligo-éléments, nécessaires à faible concentration aux êtres vivants et faisant partie intégrante des cycles métaboliques (comme le zinc et le cuivre), tandis que d'autres n'ont pas de fonction biologique essentielle connue (comme le cadmium) [Gadd 1992, Azimi 2004]. Mais tous les métaux lourds sont potentiellement toxiques à partir d'une certaine dose, en fonction de leur spéciation [Gadd 1992, Valsecchi *et al.* 1995].

D'après Förstner et Wittman [1983 in Rocher 2003 et Azimi 2004], ils peuvent donc être classés selon trois catégories : non critiques (Cu, Zn...), toxiques mais insolubles ou très rares, très toxiques et relativement répandus (Au, Cd, Hg, Ni, Pb ...).

Les limites de teneurs autorisées par la législation appliquée en France pour les différents usages de l'eau reflètent également la toxicité. Les métaux lourds fréquemment rencontrés en milieu urbain sont le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le plomb (Pb) et le zinc (Zn) [Hébrard-Labit 1998, Delmas-Gadras 2000]. Les teneurs-limites réglementaires couramment utilisées sont données pour ces métaux dans le Tableau A-1 :

Tableau A-1 : Concentrations en certains métaux admises dans les eaux, en fonction des usages ($\mu\text{g.l}^{-1}$)

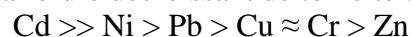
		Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Eaux destinées à la consommation humaine (Décret 2001-1220 du 20 décembre 2001*)		5	50	50-1000	-	25	3000-5000
Eau verte (SEQ eau)**		0,85	36	27	20	23	140
Valeur de constat d'impact (VCI) pour les eaux ***	Usage sensible	5	50	2000	20	25	3000
	Usage non-sensible	25	250	4000	100	125	6000
Eaux résiduaires rejetées au milieu naturel par les ICPE (Arrêté du 2 février 1998)		200	500	500	500	500	2000

* Transposant la Directive Européenne relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine.

** La promulgation de la Loi sur l'eau du 3 janvier 1992 et l'élaboration des SDAGE ont amené le Ministère chargé de l'environnement et les Agences de l'eau à reconsidérer les grilles de qualité utilisées depuis 1971. Un important programme d'études a été engagé depuis 1992 et a débouché en 1999 sur la proposition d'un nouveau Système d'Évaluation de la Qualité de l'Eau (SEQ-Eau). « Eau verte » correspond à un indice de bonne qualité.

*** Valeur guide française utilisée dans le cadre de la méthode nationale d'évaluation simplifiée des risques, permettant de constater l'impact de la pollution d'un milieu, en fonction de son usage.

Ces limites reflètent la toxicité des éléments vis-à-vis de l'Homme et de l'environnement. On peut donc classer ces métaux par ordre décroissant de toxicité :



Les teneurs en métaux lourds dans les eaux de ruissellement urbain sont bien plus élevées que dans la pluie [Lassabatère 2002, Ruban *et al.* 2004, Karlsson et Viklander 2005]. Ce sont donc des polluants caractéristiques des milieux urbains, liés en particulier au domaine routier [Barrett *et al.* 1998, Pagotto 1999] et au ruissellement des toitures.

Ces polluants s'accumulent à la surface des bassins d'infiltration jusqu'à des niveaux de pollution importante. Le Tableau A-2 compare des teneurs en métaux (mg.kg^{-1} de sol sec) dans des surfaces de bassins d'infiltration (relevées dans la littérature ou issues des études menées dans le cadre de l'OTHU), avec diverses valeurs cibles et réglementaires fréquemment rencontrées dans la littérature d'une part, et avec les teneurs de la croûte continentale d'autre part :

Tableau A-2 : Teneurs en métaux dans les bassins d'infiltration-rétention (mg.kg^{-1} de matière sèche)

		Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	
Bassin de rétention d'une autoroute ^a		0,23	-	29,1	43,8	35,2	221	
Bassins d'infiltration routiers ^b	Wissous	4,5	348	324	499	323	1575	
	Ronchin	7,8	88	254	59	633	1417	
	Cheviré	1,8	88	271	38	419	1847	
Bassins d'infiltration suivis dans le cadre de l'OTHU	Bassin Routier ^c		0,9-5,23	47	25-175	38	155	225-1827
	Bassin de Django Reinhardt	1999 ^c	3,3-4,1	86-96	84-119	34-51	81-112	627-925
		2000 ^c	12,3-19,1	181-334	243-248	-	314-402	1489-3450
		2001 ^c	14	118	248	-	197	2520
		2002 ^c	6,9-12,38	62-105	159-253	82-122	136-144	1340-3170
		2004 ^d	2,58	181	232	116	165	2354
	2005 ^d	5,60	213	230	131	134	2415	
	Bassin de Bron ^e		4,75	-	175	-	-	1827
Bassin de l'Homme ^e		3,1	-	355	-	-	1156	
VDSS*		10	65	95	70	200	4500	
VCI (sols)	Usage sensible	20	130	190	140	400	9000	
	Usage non sensible	60	7000	950	900	2000	-	
Valeur limite de teneur dans les sols destinés à recevoir un épandage de boues de STEP**		2	150	100	50	100	300	
Valeur limite de concentration dans les boues de STEP**		10	1000	1000	200	800	3000	
Norme hollandaise (Valeur cible/valeur d'intervention)		0,8/12	100/380	36/190	35/210	85/530	140/720	
Croûte continentale ^f		0,10	35	14,3	18,6	17	52	

^a [Stead-Dexter et Ward 2004], *in* Colin [2006], ^b Durand [2003], ^c Analysé au LSE, ^d Analysé par le LCPC de Nantes ; ^e Dechesne *et al.* [2004a] et Barraud *et al.* [2005a] ; ^f Wedepohl [1995]

* « Valeur de Définition de Source Sol » : valeur-guide française devant servir à identifier une source de pollution constituée de sols, et à délimiter sa surface.

** Pour l'utilisation en agriculture (STEP = Station d'épuration) ; Décret du 08/12/97 et Arrêté du 08/01/1998 en mg.kg^{-1} de sol sec, reprenant pour les sols les valeurs fixées par la norme AFNOR U 44-041.

Les concentrations dans les sédiments dépendent des points de prélèvement et des méthodes analytiques utilisées [Dechesne *et al.* 2004a, Winiarski *et al.* 2006]. Ce tableau ne fait en particulier pas apparaître les écarts-types obtenus sur les mesures. Les concentrations indiquées ne sauraient donc représenter une valeur absolue.

De plus, la comparaison des teneurs relevées dans des sols avec les objectifs réglementaires relevant de l'Arrêté du 08/01/1998 doit se faire avec la plus grande prudence : il ne s'agit pas de seuils en soi, mais de valeurs-guides, qui ne tiennent compte ni des caractéristiques pédologiques (physiques, chimiques, géologiques et biologiques), ni des usages du sol (culture, parc...) [Baize 1994, Baize 2002]. Les teneurs en calcaire, en matière organique et en argiles, la Capacité d'Echange Cationique du sol et son pH ont en particulier une incidence importante sur la disponibilité des métaux [Baize 1994, Baize 2002]. C'est pourquoi les valeurs cibles fixées par la législation néerlandaise sont calculées en fonction de la proportion de fines particules et de matière organique ; la valeur cible présentée dans le Tableau A-2 correspond à un sol « standard » hollandais (25% de particules inférieures à 2 µm et 10% de matière organique).

Enfin, les métaux sont issus de prime abord du fond géochimique, enrichi par les apports anthropiques [Lamy *et al.* 1999, Baize et Roddier 2002]. Certains sols sont naturellement riches en métaux, mais la part anthropique, fréquemment liée à de la matière organique, est généralement plus mobile que la part issue de la pédogénèse, liée à des constituants du sol [Baize et Tercé 2002].

Les teneurs totales n'ont donc pas de valeur prédictive quant au risque pour les milieux récepteurs, *a fortiori* dans des matrices complexes comme celles résultant des pratiques d'infiltration. On mesure quoiqu'il en soit dans les sols de surface des bassins d'infiltration des intervalles de concentrations nettement supérieures aux concentrations naturelles, témoignant ainsi d'un enrichissement important des sols en métaux lourds.

A-2-2-2 Choix de Zn, Cu, Cd

Nous avons choisi d'étudier trois métaux lourds : le zinc (Zn), le cuivre (Cu) et le cadmium (Cd). Ce sont trois métaux de transition représentatifs des pollutions urbaines. S'ils sont présents naturellement dans notre environnement, la moitié au moins des émissions de ces métaux est engendrée par les activités humaines (Tableau A-3). Cette caractéristique justifie à elle seule l'importance que l'on doit leur accorder.

Tableau A-3 : Estimations des émissions anthropogéniques et naturelles de métaux traces pour le milieu de la décennie 1990 (10³ tonnes.an⁻¹) [Pacyna et Pacyna 2001]

	Emissions anthropiques	Emissions naturelles (Valeurs médianes)	Rapport anthropique/naturelle
Cd	3,0	1,3	2,3
Cu	25,9	28,0	0,93
Zn	57,0	45,0	1,3

De plus, le cadmium et le zinc sont réputés pour leur mobilité [Allen-Burton et Pitt 2002]. Le cadmium est l'un des métaux les plus toxiques (Tableau A-1) et peut avoir chez l'Homme des effets carcinogènes et tératogènes [Lichner *et al.* 2004]. Le zinc est quant à lui le métal le plus abondant dans les sols de bassins d'infiltration (Tableau A-2). Le cuivre, enfin, est connu pour

son affinité avec la matière organique, ce qui justifie son étude dans le cadre des bassins d'infiltration d'eaux pluviales. Ces trois métaux sont donc des polluants à étudier en priorité⁴.

En milieux routier et urbain, le cuivre provient principalement des garnitures de frein, mais aussi des toitures, des pneus et des carrosseries. Le zinc provient de la dégradation des toits, l'usure des pneumatiques, des glissières de sécurité et des panneaux de signalisation, des toitures, des huiles, et des garnitures de frein [Legret *et al.* 1994, Pagotto 1999, Durand 2003, Clark *et al.* 2005]. Le cadmium est quant à lui difficilement imputable à une origine prépondérante dans le domaine routier, mais il est détecté dans les effluents autoroutiers pour tous les évènements pluvieux, en concentrations plus élevées après les épandages de fondants routiers [Crabtree *et al.* 2004]. Il provient des pneumatiques, des panneaux de signalisation et des huiles [Legret *et al.* 1994, Durand 2003]. Enfin, ces trois métaux sont présents dans les sels de déverglaçage [Pagotto 1999] et dans les produits de combustions, industrielles et domestiques [Durand 2003, Azimi *et al.* 2005], les carburants d'origine pétrolière, les éléments des voitures, les lubrifiants [Azimi *et al.* 2005]. Les flux métalliques sont donc importants en ville à cause du chauffage urbain et du trafic routier, mais les métaux sont originaires d'une pollution multisource [Azimi *et al.* 2005].

Sur un site donné, la variabilité temporelle des teneurs en métaux est inhérente aux conditions météorologiques, donc à la saison [Ruban *et al.* 2004, Silvia-Castellvi *et al.* 2005]. Une pluie violente engendre des pics de pollution et des charges totales importantes [Barrett *et al.* 1998, Ruban *et al.* 2004, Michioku *et al.* 2005, Aucharova et Khomich 2005]. De même, des pluies longues engendrent davantage de pollution [Michiokui *et al.* 2005]. Enfin, les effluents contiennent de façon générale davantage de polluants et des concentrations plus importantes après un long temps sec [Ruban *et al.* 2004].

Les études de terrains montrent donc une variation spatio-temporelle importante des teneurs en métaux dans les eaux de ruissellement [Pagotto 1999, Ruban *et al.* 2004, Silvia-Castellvi *et al.* 2005]. Mais ceux-ci présentent une certaine ubiquité en milieux urbain et routier.

Rocher [2003] a relevé dans la littérature les domaines de variations suivants, caractéristiques de milieux urbanisés des pays du Nord :

$$\text{Zn (236-603 } \mu\text{g.l}^{-1}\text{)} > \text{Cu (63-144 } \mu\text{g.l}^{-1}\text{)} > \text{Cd (0,5-6,4 } \mu\text{g.l}^{-1}\text{)}$$

⁴ Le plomb est également présent à des concentrations élevées dans les sols de surface des bassins, et a été abondamment étudié. Mais :

→ les apports en Pb diminuent en France depuis l'interdiction de l'essence plombée ; on observe donc une diminution des apports ;

→ il est particulièrement peu mobile, en particulier peu soluble [Gerritse et Van Driel 1984, Chartier et Couillard 1997...]. Février [2001] a montré une rétention totale du plomb dans le sol fluvio-glaciaire calcaire d'un bassin d'infiltration dans la région lyonnaise.

A-2-2-3 Les matières en suspension des eaux pluviales

Les eaux pluviales sont riches en matières en suspension (MES), déposées par temps sec ou arrachées par la pluie [Ruban *et al.* 2004, Salvia-Castellvi *et al.* 2005 ...]. Les pluies violentes, plus particulièrement, engendrent des volumes importants très concentrés en matières en suspension [Aucharova et Khomich 2005].

En particulier, en milieu urbain, le zinc, le cuivre et le cadmium sont dans les eaux pluviales associés à des particules⁵ [Durand 2003, Ruban *et al.* 2004, Crabtree *et al.* 2004, Crabtree *et al.* 2005, Karlsson et Viklander 2005, Aucharova et Khomich 2005, Béchet *et al.* 2005, Durin 2006].

Ruban *et al.* [2004] ont noté par ailleurs que les matières en suspension, le zinc, le cuivre et le cadmium sont très majoritairement apportés pendant les pluies, et non dans les effluents de temps sec. Ces apports sont donc eux aussi conditionnés par les conditions météorologiques et inhérentes aux bassins versants.

D'une part, la matière particulaire constitue un vecteur de la pollution qui pénètre dans les bassins d'infiltration ; d'autre part, ces fines, auxquelles sont éventuellement associés des polluants, participent au colmatage des systèmes d'infiltration. L'occurrence et la distribution granulométrique des fines dans les effluents doivent donc être prises en compte pour étudier les flux et le devenir des métaux lourds.

Ainsi, le sol de surface des bassins est continuellement enrichi en matière organique et en pollution inorganique sous diverses formes granulométriques. On aboutit donc à un compartiment de granulométrie fine, très organique et de teneurs en métaux importantes. Les particules fines, exogènes ou générées par le sol lui-même, sont suspectées d'être un vecteur de mobilité pour les polluants lors de l'infiltration.

En particulier, le Laboratoire des Sciences de l'Environnement, dans le cadre de l'OTHU, s'intéresse au transfert des polluants solubles et associés aux particules dans la zone non-saturée en eau du sol. Parmi les particules, c'est le compartiment colloïdal qui depuis deux décennies force l'attention de la communauté scientifique : les colloïdes sont très abondants dans les milieux naturels, sont de par leurs propriétés surfaciques susceptibles d'interagir avec les polluants métalliques, et sont du fait de leur petite taille particulièrement mobiles. Ils remplissent donc toutes les conditions pour faciliter le transfert des contaminants dans les sols [Ryan et Elimelech 1996].

⁵ A notre connaissance, seuls Guo *et al.* [2005] insistent sur la prépondérance de la phase dissoute (95% pour Zn, 80% pour Cd et Cu). Pour Pagotto [1999], dans les eaux de ruissellement du domaine routier, Cd est surtout associé aux particules, Zn plutôt dissous. Ces exceptions soulignent que cette caractéristique dépend du bassin versant et du temps de séjour, et évolue au cours d'un événement pluvieux.

A-2-3 Colloïdes et transfert facilité

A-2-3-1 Définition et propriétés

Les colloïdes sont communément définis par leur taille. La chimie physique définit les colloïdes comme des sphères de diamètre compris entre 1 nm et 1 μm [Stumm 1993, Mercier 2001, Totsche 2004]. Ce sont de petites particules solides, très peu solubles, qui ne sont que faiblement sensibles aux forces gravitationnelles : elles ne sédimentent pas et restent en suspension dans un fluide [Laegdsmand *et al.* 1999, Denaix *et al.* 2002]. Ils constituent donc une sorte de troisième classe granulométrique, située entre la phase dissoute et la phase particulaire. Ils sont en pratique très variés et très peu sphériques, si bien que d'un point de vue opérationnel et dans le cadre des sciences environnementales, leur définition a été étendue aux particules dont l'une des dimensions peut atteindre 2 à 10 μm [McCarthy et Zachara 1989, Totsche 2004, Kanti Sen et Khilar 2006].

Lors de l'infiltration dans un milieu poreux, les colloïdes sont donc suffisamment petits pour pouvoir être potentiellement transportés à travers la porosité du sol, en étant moins soumis à la filtration que les particules plus grossières [Totsche 2004]. D'autre part, contrairement aux substances dissoutes, ils ne diffusent pas dans tous les pores mais seulement dans la porosité hydrologiquement active (biopores, pores inter-agrégats et fissures) ; ils sont charriés dans les chemins préférentiels et sont exclus des plus petits pores et des pores les plus tortueux [Ryan et Elimelech 1996, Kretschmar et Sticher 1998, Lichner *et al.* 2004]. Enfin, dans le pore, le profil des vitesses est parabolique : la propagation est plus rapide dans l'axe du pore et quasi nulle sur les bords (écoulement de Poiseuille). Contrairement aux solutés, les colloïdes sont principalement transportés au centre du profil de vitesse [Février 2001]. C'est pourquoi ils sont susceptibles de se déplacer plus rapidement dans les milieux poreux que les traceurs de l'eau (Figure A-4) :

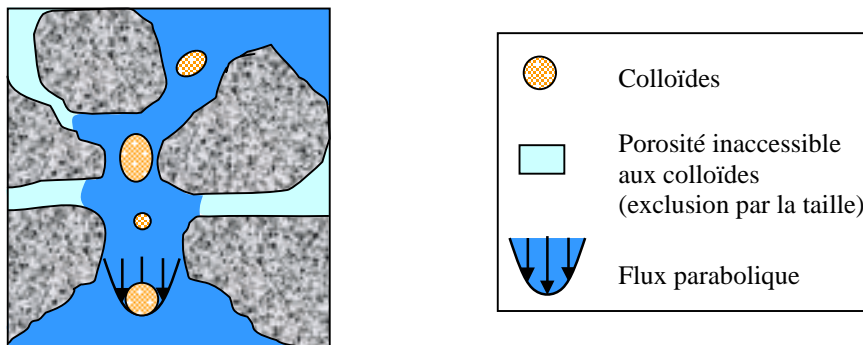


Figure A-4 : Le transfert accéléré des colloïdes

De plus, en raison de leur petite taille, les colloïdes se caractérisent par leurs propriétés de surface plutôt que par leur masse [Totsche 2004] : ils possèdent une très grande surface spécifique et un nombre important de groupes fonctionnels surfaciques, qui leur confèrent une réactivité importante [Ryan et Elimelech 1996, Laegdsmand *et al.* 1999, Sigg *et al.* 2000, Citeau *et al.* 2001, Denaix *et al.* 2002]. C'est pourquoi ils sont susceptibles de se lier avec les polluants [McCarthy et Zachara 1989, Mercier *et al.* 2001, Deberdt *et al.* 2002, Denaix *et al.* 2002, Hofmann et Christ 2004], en particulier ceux qui sont peu solubles et qui ont un coefficient de partition entre sol et eau élevé [Laegdsmand *et al.* 1999].

Ainsi, la combinaison de leur mobilité et de leur réactivité confère aux colloïdes la possibilité de participer au transfert facilité des métaux lourds dans les sols [McCarthy et

Zachara 1989, Jacobsen *et al.* 1998, Laegdsmand *et al.* 1999, Denaix *et al.* 2002], c'est-à-dire à l'augmentation et à l'accélération du transfert des métaux. Seule leur prise en compte a permis d'expliquer des temps de transfert très courts sur des distances importantes observées *in situ*, dans le cas des radionucléides puis des métaux. Puis des études en laboratoire ont par la suite confirmé que les colloïdes étaient capables d'accélérer et d'augmenter la migration des polluants, et que ce transfert facilité pouvait être prépondérant par rapport au transfert soluble [McDowell-Boyer *et al.* 1986, McCarthy et Zachara 1989, Saiers et Hornberger 1996, Guiné *et al.* 2004].

Ainsi, tandis que l'on considérait jusqu'à lors les métaux comme partitionnés entre une phase solide immobile et une phase aqueuse mobile, la recherche s'est axée sur l'étude des colloïdes, solides mobiles dans la phase liquide.

A-2-3-2 Les colloïdes du sol : origine, abondance et diversité

Dans un sol, les colloïdes peuvent soit être apportés à la surface par les eaux de ruissellement, soit émaner du sol lui-même : ils sont alors créés à l'intérieur du sol ou détachés de la matrice [McGechan et Lewis 2002].

Les colloïdes présents dans les milieux naturels sont donc de natures variées, organiques et minérales : ce sont principalement des carbonates, de la silice, des argiles, de la matière organique naturelle (composants macromoléculaires de matière organique naturelle, matière organique morte et bactéries) et des oxydes/hydroxydes [Kretzschmar et Sticher 1997, Laegdsmand 1999, McGechan et Lewis 2002, Totsche 2004, Kanti Sen et Khilar 2006]. Ils présentent donc une grande diversité de propriétés physico-chimiques et structurales.

Ils sont formés par abrasion, précipitation, dissolution d'agents cimentant, humification, et enfin biogénèse pour le cas particulier des colloïdes bactériens [Totsche 1994, Kretzschmar et Sticher 1997]. Leur mobilisation est gouvernée par des modifications chimiques ou hydrodynamiques de l'eau du sol, qui entraîne des phénomènes d'abrasion, de dispersion/floculation, par les mouvements à l'interface air-eau et par la diffusion depuis les agrégats des pores internes [Totsche 2004]. Ils sont donc abondants, semblent même constituer un *pool* renouvelable, infini, dans les systèmes naturels [Laegdsmand *et al.* 1999, Rousseau 2003].

A-2-3-3 Conditions de transport facilité

Trois conditions doivent être remplies pour qu'il y ait un transfert facilité des métaux : (i) des colloïdes doivent être présents, (ii) les métaux doivent s'associer à ces colloïdes, et (iii) les couples colloïde-métal doivent être transportés [Ryan et Elimelech 1996]. Donc seuls les contaminants très peu solubles qui se sorbent facilement sur les solides vont être affectés par le transfert facilité par les colloïdes. De plus, des polluants associés à des colloïdes peuvent être détectés sans que ce soient ces colloïdes qui aient été responsables de leur transfert en amont (comme Ryan et Elimelech [1996] le rapportent pour le ^{137}Cs sur le site de Tchernobyl, par exemple).

Kretzschmar et Sticher [1997] et Grolimund *et al.* [1998] ont observé deux différences entre le transport des colloïdes et celui d'un traceur conservatif :

→ la percée des colloïdes est plus précoce que celle du traceur : leur transfert peut être accéléré ;

→ seule une fraction des colloïdes injectés sont récupérés en sortie de colonne : leur transfert n'est pas conservatif.

En effet, les colloïdes sont particulièrement disponibles, on l'a évoqué, pour le transfert dans les macropores. Leur migration dépend ensuite des propriétés du sol et des variations subies par le système. Cependant, la mobilisation effective des colloïdes n'implique pas nécessairement un transfert ultérieur, car celui-ci est limité par le dépôt plus ou moins réversible des particules dans certains pores, qui diminue la perméabilité du milieu [McDowell-Boyer *et al.* 1986]. La revue de Kanti Sen et Khilar [2006] souligne tout particulièrement le rôle que les colloïdes peuvent jouer dans l'obstruction des pores et le colmatage du sol, et dans l'immobilisation subséquente des polluants associés. Ainsi, les interactions des colloïdes avec la phase solide affectent la structure et la porosité du sol, mais également ses propriétés de surface [Totsche 2004].

La mobilisation des particules, leur dépôt et leur agrégation ont généralement lieu simultanément ; l'importance relative de ces trois processus dépend des conditions chimiques et physiques du système. La mobilisation, le transport, et le dépôt des particules colloïdales sont encore peu compris, si bien qu'il est difficile de prédire l'importance du transport facilité par les colloïdes sur des sites contaminés, c'est-à-dire de déterminer si le transfert des colloïdes résulte en un transfert ou une immobilisation facilité(e) des polluants liés [Kretzschmar et Sticher 1998, Totsche 2004]. On parlera donc de transport « associé » plutôt que « facilité ».

A-2-3-4 Le transfert associé des bactéries

Les bactéries sont des êtres vivants unicellulaires, qui représentent une proportion importante des interfaces exposées au fluide dans les sols [Fein *et al.* 1997]. La plupart mesurent entre 0,5 et 2 μm [Marshall 1980, McCarthy et Zachara 1989] : ce sont donc des colloïdes organiques. Parmi les colloïdes rencontrés dans les sols, les bactéries forment un compartiment original, car les processus biologiques et le métabolisme influencent à la fois leur réactivité vis-à-vis des métaux et leur transfert.

De façon générale, dans la zone non-saturée en eau du sol, les populations microbiennes sont très diversifiées [Skipper *et al.* 1996]. Elles participent activement au fonctionnement du sol, par leurs activités enzymatiques et respiratoires, leur rôle dans la fixation de l'azote, la nitrification et les cycles du carbone, de l'azote et du phosphore, la dégradation de la matière organique et les transformations bio-géochimiques des minéraux [Marshall 1980, Rebillard et Torre 1993, Schulin *et al.* 1995, Valsecchi *et al.* 1995, Bölker *et al.* 2002].

Les populations bactériennes dépendent de l'accessibilité et de la disponibilité du substrat, qui induit des stratégies de conquêtes des surfaces, des compétitions ou des synergies entre elles, éventuellement la lyse de certaines populations [Skipper *et al.* 1996, Beveridge 1997]. On observe une grande variabilité spatiale de la répartition des populations bactériennes (en fonction du type de sol et de la profondeur), et temporelle (en raison des variations environnementales) [Skipper *et al.* 1996]. Les bactéries sont en particulier abondantes à la surface des sols, généralement active et riche en substrat.

A l'inverse, elles sont elles-mêmes influencées par les propriétés de la matrice et par les conditions environnementales, comme la présence de nutriments et la teneur en eau, qui modulent leur activités [Skipper *et al.* 1996].

En particulier, la microflore du sol interagit avec les métaux. Les bactéries ont besoin de certains métaux en tant qu'oligo-éléments, mais tous deviennent toxiques à partir d'un certain seuil et sous certaines formes. Les métaux ont un effet sur la croissance, la morphologie et l'activité (respiration, dégradation, minéralisation...) des microorganismes [Schulin *et al.* 1995, Roane et Kellogg 1996]. En particulier, les bactéries utilisent davantage d'énergie pour

se maintenir, au lieu de se développer, et consomment alors moins de carbone : la minéralisation de la matière organique diminue [Valsecchi *et al.* 1995, Schulin *et al.* 1995]. Dans les sols de surface des bassins d'infiltration, fortement contaminés, les populations bactériennes présentes sont donc celles, parmi les bactéries autochtones et celles qui sont apportées par les eaux de ruissellement, qui ont su résister et s'adapter aux conditions extrêmes : pollution continue, salinités élevées, périodes importantes de dessiccation... Ce sont des stratégistes K, moins sensibles aux toxiques que les stratégistes r [Kozdrój 1995]. Elles sont donc plus abondantes [Skipper *et al.* 1996], mais probablement moins diversifiées [Schulin *et al.* 1995, Roane et Kellogg 1996, Almas *et al.* 2004].

En raison de l'effet toxique des métaux, une sélection, puis une adaptation et des mécanismes de résistance des populations bactériennes s'opèrent dans les sols pollués : les bactéries restantes sont moins sensibles aux apports de polluants [Valsecchi *et al.* 1995, Schulin *et al.* 1995, Doelman 1995, Roane et Kellogg 1996, Diaz-Ravina et Baath 1996, Almas *et al.* 2004]. En réponse à ce type de stress, les microorganismes sont par exemple capables de changements morphologiques : en sporulant ou en développant une protection via la membrane lipidique, ils forment une barrière physique, à l'instar des champignons qui accroissent leur production de mélanine extracellulaire face à une contamination au cuivre [Mowll et Gadd 1984, Gadd et Mowll 1985, Gadd et De Rome 1988, Roane et Kellogg 1996].

Les colloïdes bactériens peuvent également immobiliser les métaux : on parle alors de « biosorption » [Beveridge et Murray 1980, Fein *et al.* 1997, Ledin 2000]. Ce terme désigne la rétention des métaux par la biomasse *via* divers mécanismes physico-chimiques, essentiellement dus aux propriétés surfaciques naturelles des bactéries (groupes fonctionnels, charges de surfaces...).

Une partie de ces processus relève également du développement d'une résistance de la part des microorganismes. Welp [1999] a ainsi observé que la capacité des métaux à être adsorbés était positivement corrélée à leur toxicité : la sorption et l'immobilisation des métaux constituent donc un procédé efficace de détoxification.

Les deux premières conditions énoncées par Ryan et Elimelech [1996] pour le transfert facilité sont donc réunies : les bactéries forment un compartiment abondant et réactif des sols de bassins d'infiltration. Le devenir des métaux adsorbés à la surface des bactéries est alors lié à celui des organismes eux-mêmes : les bactéries sont susceptibles de faciliter et d'accélérer le transport des contaminants en milieu poreux, en les biosorbant avant de migrer [Bellin et Rao 1993, Ledin 2000, Guiné *et al.* 2003]. Cependant, dans les sols, peu de microorganismes sont libres ; la plupart sont adsorbés ou emprisonnés dans de petits pores ou dans des culs-de-sac [Skipper *et al.* 1996, Ledin 2000]. Ainsi, de même que pour les colloïdes de façon générale, les bactéries peuvent diminuer la quantité de métaux transportés [McDowell-Boyer *et al.* 1986, Ledin 2000, Guiné *et al.* 2003].

Enfin, les systèmes d'assainissement contiennent des bactéries pathogènes [Chebbo *et al.* 1995]. L'étude de la mobilité des microorganismes est donc également justifiée vis-à-vis des risques de contamination biologique de la nappe sous-jacente.

A-3 Objectifs et problématique

A-3-1 Originalité de l'étude

La rétention et le transfert des métaux lourds et des colloïdes dans le sol des bassins d'infiltration dépendent d'une part des caractéristiques inhérentes au sol lui-même, et d'autre part des variations chimiques et hydrodynamiques de la solution de sol, induites par les conditions environnementales.

La zone non-saturée (en eau) du sol est un milieu poreux triphasique, constitué d'une phase solide et de pores dans lesquels se trouvent une phase liquide et une phase gazeuse. Ces phases sont en équilibre et interdépendantes, et forment le milieu poreux dans son ensemble. La dilution par la pluie, la concentration par l'évaporation, et les variations horizontales et verticales de la phase solide engendrent de grandes variations spatio-temporelles des conditions chimiques et hydrodynamiques [Kanti Sen et Khilar 2006]. De ces interactions permanentes dans le sol et avec l'environnement résulte une matrice complexe et hétérogène.

Les bassins d'infiltration se caractérisent ainsi par une large gamme de surfaces et d'interfaces : solide-liquide, gaz-liquide, liquide-liquide (Ex : eau-huile) et solide-gaz [Marshall 1980]. En particulier, la présence d'air et d'une interface air-eau, inexistantes en milieu saturé en eau, induisent des flux préférentiels et des mécanismes de transport de la matière soluble et colloïdale ou particulaire différents de ceux mis en jeu dans la nappe [Marshall 1980, Kanti Sen et Khilar 2006]. Les interactions entre l'eau, les solutés et la surface des particules deviennent de plus en plus importantes quand le sol sèche [Nielsen *et al.* 1986]. La zone non-saturée reste donc plus difficile à comprendre que la zone saturée, d'un point de vue du transfert aqueux [Nielsen *et al.* 1986], et du transport des colloïdes et leur impact sur les métaux [Kanti Sen et Khilar 2006]. Elle se situe à la frontière entre plusieurs disciplines scientifiques, telles que les sciences du sol, la géochimie, l'hydrologie ou encore la microbiologie appliquée aux sols [Nielsen *et al.* 1986].

Des travaux antérieurs ou en cours réalisés au LSE dans le cadre de l'OTHU ont porté sur des expériences et des mesures *in situ* et en milieu modèle. Ils ont permis d'améliorer :

→ la connaissance des caractéristiques biologiques et physico-chimiques des horizons de surface des bassins [Neto 2003, Bedell *et al.* 2003, Bedell *et al.* 2004, Winiarski *et al.* 2006...];

→ la compréhension du comportement hydraulique des bassins [Février 2001, Lassabatère 2002, Goutaland *et al.* 2005, Goutaland *et al.* 2006];

→ l'évaluation de la capacité de rétention des métaux [Février 2001] et des bactéries [Muris 2004] de la zone sous-jacente (Horizon B), ainsi que les mécanismes pouvant être impliqués.

D'autres laboratoires impliqués dans l'OTHU ont contribué à appréhender le fonctionnement des ouvrages d'infiltration, ainsi que l'étude des effluents en entrée et en sortie de ces systèmes.

Les connaissances acquises par la communauté scientifique, enfin, quant au transfert des métaux et à la mobilité des colloïdes s'appuient sur des expérimentations en milieux modèles et en conditions maîtrisées. Les horizons de surface des bassins sont en revanche des matrices originales, polluées, enrichies sous l'influence des apports dus aux eaux de ruissellement d'une grande diversité d'éléments réactifs minéraux et organiques (dont bactériens).

La présente étude se propose par conséquent d'aborder l'aspect dynamique de la mobilisation et du transfert des métaux lourds (Zn, Cd, Cu) et des colloïdes (en particulier bactériens) dans le sol de deux bassins d'infiltration d'eaux pluviales de l'Est lyonnais. Elle porte sur un matériau complexe, en conditions réalistes, dans la zone non-saturée, et s'attache à évaluer l'influence des paramètres environnementaux sur le transfert. Il s'agit d'une étude pluri-disciplinaire, qui couple des approches physiques, chimiques, hydrologiques et microbiologiques de la mobilité des métaux lourds dans la zone non-saturée.

A-3-2 Objectifs

La notion de transfert implique (i) la libération et (ii) la mobilité ultérieure des métaux et des colloïdes, et (iii) les paramètres qui les gouvernent. La complexité des matrices considérées nous oblige à les considérer comme des « boîtes noires ». Ce manuscrit ne considérera donc que la part mobile des éléments considérés, dans des conditions chimiques et hydrodynamiques réalistes propres aux bassins d'infiltration étudiés.

Les objectifs **scientifiques** sont donc :

- a) l'étude de la libération de la fraction mobile du zinc, du cuivre et du cadmium depuis le sol de surface des bassins d'infiltration (Horizon A) ; mais aussi des colloïdes (dont bactériens) et des principaux éléments réactifs, afin d'évaluer leur implication dans la mobilisation des métaux ;
- b) la compréhension des mécanismes bio-physico-chimiques prépondérants de transfert et de rétention des métaux et des bactéries dans le sol sous-jacent (Horizon B) dans des conditions hydrodynamiques et physico-chimiques réalistes ;
- c) l'évaluation de l'influence des conditions environnementales : chimiques (niveau de force ionique, type et valence des cations) et hydrodynamiques (intensité et durée des événements pluvieux, cycles d'alternance séchage/humidification).

Cette approche nous permettra également de répondre à certaines attentes des **gestionnaires** des bassins d'infiltration. On se propose d'évaluer la capacité épuratoire des ouvrages, la qualité de leur protection vis-à-vis du sol et de la nappe phréatique. Il s'agit donc de résultats propres à la compréhension du fonctionnement des bassins dans des conditions réalistes, visant à une éventuelle amélioration des systèmes d'infiltration étudiés.

D'un point de vue **méthodologique**, enfin, ces questions sont abordées à différentes échelles d'approche, de complexité et de difficulté de mise en œuvre croissante. Les différents horizons considérés sont tout d'abord caractérisés d'un point de vue physique, chimique et microbiologique. Pour étudier l'influence des variations de la composition chimique des effluents sur le sol de surface des bassins (Horizon A), nous nous appuyons sur des tests simples, faciles à mettre en œuvre. Puis de Petites Colonnes sont utilisées pour étudier l'influence des paramètres hydrodynamiques sur la mobilisation depuis les horizons de surface. Enfin, la superposition des Horizons A et B est reproduite dans des Grandes Colonnes, afin d'évaluer le rôle du sol sous-jacent, et de simuler l'influence des paramètres hydrodynamiques sur le transfert, par la simulation d'une succession d'événements pluvieux. La Figure A-5 illustre ce plan expérimental, les différents niveaux de complexité engendrés, et les différents temps de contact reproduits :

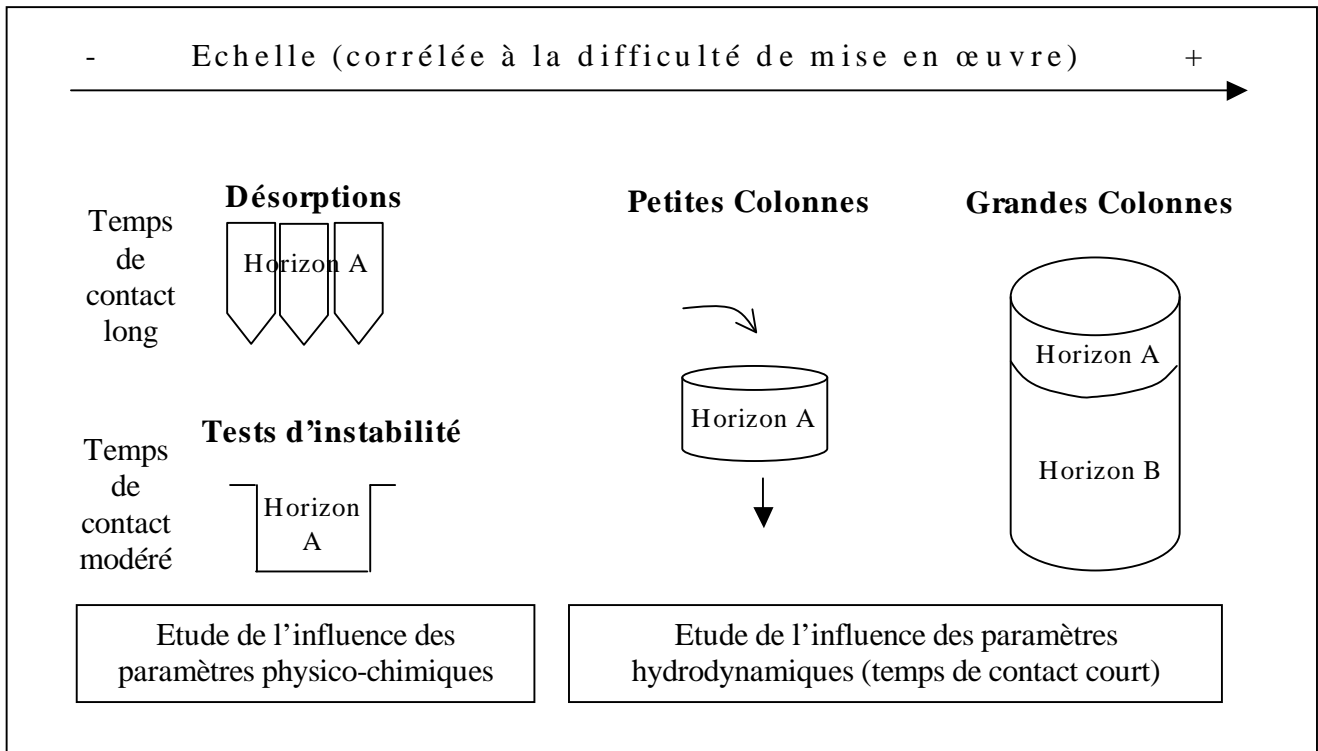


Figure A-5 : Plan expérimental et présentation des essais mis en oeuvre

A-3-3 Organisation de l'étude bibliographique (B) : rétention et transfert dans la zone non-saturée des sols

La migration des polluants et des colloïdes est donc gouvernée par le flux d'eau et par le comportement propre des substances présentes [Peudecerf *et al.* 1978]. Dans la zone non-saturée, elle dépend de la résultante entre :

→ leur rétention dans le sol, qui offre des barrières physiques, physico-chimiques, biochimiques [Peudecerf *et al.* 1978], dans ou sur la matrice solide ou aux interfaces air-eau ;

→ leur transfert, opéré par l'eau du sol : il y a transfert des métaux lorsque ceux-ci sont transportés par l'eau, sous forme dissoute ou par l'intermédiaire des particules colloïdales.

La nature du sol influence donc la mobilité des métaux de par son organisation physique, qui régit le transfert de la solution de sol et le transfert par celle-ci (§ B-1), et de par sa composition, qui gouverne la rétention et la libération des métaux dans le sol (§ B-2). Enfin, la partie B-3 traite du transfert colloïdal, c'est-à-dire à la fois du transfert des colloïdes eux-mêmes et de la possibilité de transfert des métaux liés à une phase solide mobile dans la phase liquide.

Nous replacerons ces connaissances par rapport aux caractéristiques physiques, chimiques et biologiques des matrices étudiées, et nous insisterons sur l'influence des conditions chimiques et hydrologiques influençant le transfert des métaux et des colloïdes, et les interactions entre métaux et colloïdes.

**B- REVUE
BIBLIOGRAPHIQUE**

B-1 La zone non-saturée des bassins d'infiltration et le transfert de solutés

Le sol est un milieu poreux triphasique : il est constitué d'une phase solide, et de pores dans lesquels se trouvent une phase liquide et une phase gazeuse et par lesquels s'écoule l'eau, vecteur de la pollution lors de l'infiltration dans la zone non-saturée. Le transfert dépend donc en premier lieu de l'organisation du milieu physique dans lequel s'effectue le transfert (§ B-1-1), du transfert de l'eau dans des conditions non-saturées en eau (§ B-1-2), et du comportement des solutés transportés par l'eau (§ B-1-3).

B-1-1 Organisation physique du sol

B-1-1-1 Structure et texture de la matrice solide

L'organisation physique de la phase solide du sol est qualifiée par les notions de structure et de texture. La structure du sol traduit l'organisation des éléments solides dans l'espace, leur agencement les uns par rapport aux autres et leurs liaisons. Cette notion dépend directement de l'occurrence des lacunes, de l'état d'agrégation du sol et de sa compacité.

La texture du sol est définie par la proportion des différentes classes granulométriques. La fraction la plus grossière est constituée de cailloux, de graviers, de racines (de diamètre supérieur à 2000 μm) ; les particules plus fines sont subdivisées en sables (entre 50 et 2000 μm), limons (entre 2 et 50 μm) et argiles (de diamètre inférieur à 2 μm) [Duchaufour 1995].

Dans les bassins d'infiltrations, ces caractéristiques sont très différentes pour la couche de surface (Horizon A) et pour le sol original récepteur (Horizon B). Ce dernier est de texture sableuse, formant une structure élémentaire, particulière, tandis que l'Horizon A est de texture fine, car enrichie en particules contenues dans les eaux pluviales. Le sol de surface possède donc une structure fragmentaire et des pores de taille réduite : les colloïdes et la matière organique jouent en effet un rôle de ciment, et rendent le sol agrégé et assez compact (Figure B-1).

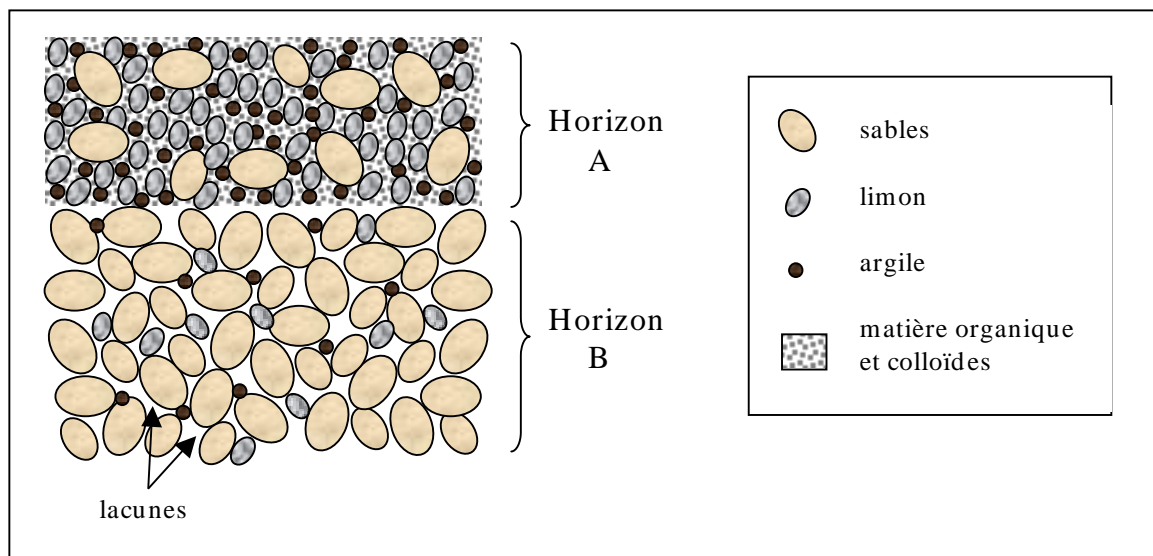


Figure B-1 : Structure et texture des Horizons A et B (en 2 dimensions)

La structure et la texture déterminent donc l'ossature du sol, et conditionnent par là l'organisation des vides, des pores, qui sont remplis de gaz et d'eau, et dans lesquels s'effectue le transfert. La proportion du volume de vides par rapport au volume total définit la notion de porosité volumique ou volume poral. Mais seule la fraction de la porosité accessible à l'eau participe réellement à l'écoulement ; cette porosité effective dépend de la distribution de la taille des pores et de leur continuité⁶.

On distingue, en fonction de leur diamètre, les macropores, les mésopores et les micropores.

→ la macroporosité est la plus grossière. Les macropores peuvent être formés par des racines ou des vers de terre (ils sont alors très stables et persistants dans le temps), dus à des gonflements/dégonflements successifs (fissures et craquements) ou à l'exploitation agricole [Kutilek 2004]. Ils constituent donc la porosité efficace, où se déroule l'essentiel du transfert de l'eau [Musy et Soutter 1991, Laegdsmand *et al.* 1999], c'est-à-dire un réseau dans lequel l'eau s'écoule rapidement et de façon gravitaire ;

→ la microporosité (ou porosité capillaire) correspond à la fraction du système poral de faible diamètre des orifices, ce qui leur confère la propriété d'empêcher l'écoulement gravitaire de l'eau [Musy et Soutter 1991]. L'eau circule plus lentement, il y a davantage d'échanges aux interfaces mettant en jeu à la fois la solution de sol, des solides et des gaz [Février 2001]. L'interface entre l'air et l'eau est un ménisque capillaire (d'où la terminologie), tandis qu'elle est plus plane dans les macropores [Kutilek 2004].

Le passage de l'eau dépend également de l'ouverture des pores et de la continuité du réseau poral. Il existe en effet des pores totalement fermés, inaccessibles, ou finissant en culs-de-sac, qui ne permettent pas le passage de l'eau. En milieu saturé en eau, on subdivise ainsi la microporosité en deux catégories : les pores matriciels ou texturaux, qui sont isolés à l'intérieur des agrégats du sol ; et les pores structuraux, situés entre les agrégats du sol [Musy et Soutter 1991]. On peut situer la frontière entre les deux classes autour de 15-30 μm [Kutilek 2004].

Différents auteurs ont tenté d'attribuer des plages de valeurs aux diamètres des pores pour chacune de ces classes [Février 2001, Kutilek 2004, Sasal *et al.* 2006...]. On peut considérer que la limite entre micro- et macroporosité se situe autour de 30-60 μm [Musy et Soutter 1991]. Dans la pratique, ce n'est pas tant le diamètre du pore qui importe, mais le régime hydraulique qui en découle : l'écoulement de l'eau s'effectue essentiellement dans les macropores et dans les micropores structuraux [Kutilek 2004], que dans ce manuscrit on désignera plus simplement par la suite sous le terme de « macroporosité ».

On définit par conséquent la porosité de drainage μ , comme la proportion de la porosité pouvant participer à l'écoulement :

$$\mu = \frac{\text{Volume (macroporosité)}}{V_t} \quad \text{Équation B-1}$$

où V_t est le volume total du sol.

μ décroît avec la texture du sol. Elle vaut 20 à 30% dans des sables moyens à grossiers, quelques pourcents dans un sol argileux [Musy et Soutter 1991].

Enfin, dans la zone non-saturée, tous les pores ne sont pas remplis et certains ne participent pas à l'écoulement. On distingue donc la fraction de la macroporosité concernée par l'écoulement comme étant la « macroporosité active ».

⁶ Donc également de l'histoire du sol (formation, variations de teneurs en eau...).

B-1-1-2 L'occupation de l'espace poral, lieu du transfert

L'espace poral constitue donc un réseau, plus ou moins relié, dans lequel s'effectue le transfert. Le volume, la distribution de la porosité du sol et son interconnectivité déterminent l'état de l'eau dans le sol et son transfert [Sasal *et al.* 2006]. Dans la zone non-saturée, l'eau liquide est présente sous trois formes, définies en fonction des forces d'attachement à la matrice solide, qui dépendent de l'épaisseur du film d'eau [Boussetta 2000].

L'eau dite « adsorbée » ou « hygroscopique » forme une mince pellicule irréductible qui adhère très fortement aux solides (forces d'adsorption). Elle représente une fraction plus ou moins importante de l'eau du sol en fonction des caractéristiques physiques : égale à 1 % dans les sables, elle peut atteindre 17% du volume total dans des argiles [Boussetta 2000]. L'eau « capillaire » est quant à elle située dans les petits pores du sol, immobile mais attachée moins fortement, par le biais des forces capillaires. L'eau adsorbée et l'eau capillaire sont donc liées à la matrice solide. Par opposition, lorsque le degré de saturation (soit la proportion de la porosité occupée par l'eau) augmente, l'eau « libre » ou « gravitaire » est la fraction qui s'écoule sous l'action de la pesanteur à travers les pores les plus grossiers (forces gravitaires). C'est donc cette dernière qui assure le transfert des solutés et des particules, si la teneur en eau devient suffisante.

Cette approche permet de différencier les différentes forces (d'adsorption, capillaires, gravitaires) qui agissent sur les liaisons entre la solution de sol et la matrice. Cependant, il est important de souligner la continuité entre ces différentes fractions [Musy et Soutter 1991] : dans les macropores, l'eau est formée d'une couche d'eau stagnante et du flux gravitaire [Jacobsen *et al.* 1998], tandis qu'elle est liée plus fortement dans la microporosité.

Enfin, dans la zone non-saturée, la phase gazeuse occupe la fraction de l'espace poral qui n'est pas occupée par l'eau (Figure B-2). Elle est constituée de l'air de l'atmosphère et des gaz issus de l'activité de dégradation des organismes vivants. Il s'agit en particulier d'azote, d'O₂ et de CO₂ en milieu oxygène [Février 2001], mais aussi de H₂, CO₂, CH₄, H₂S, dans les sols en milieu anoxique [Marshall 1980].

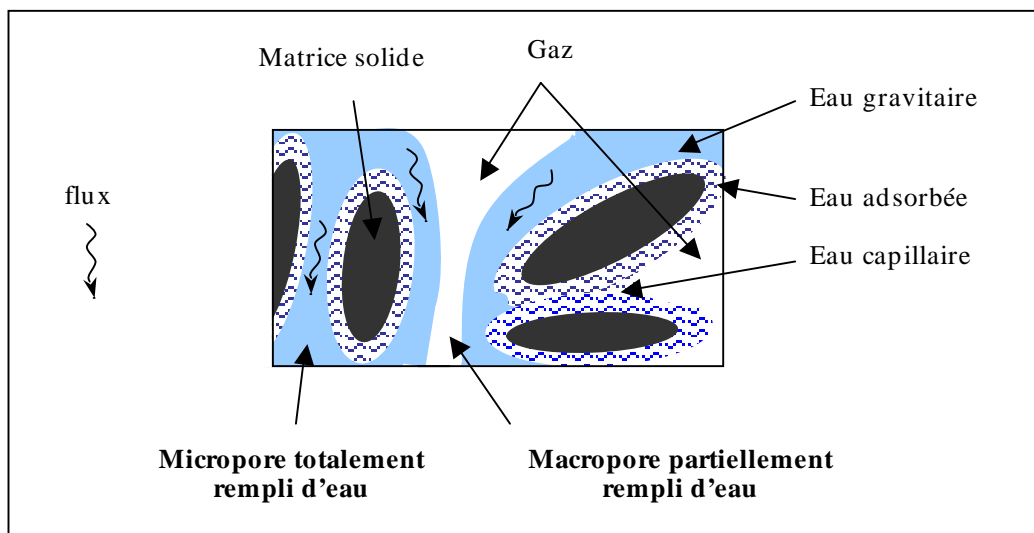


Figure B-2 : Types d'eau et occupation de l'espace poral en milieu non-saturé

La fraction de volume de sol rempli par l'eau définit la teneur volumique en eau θ :

$$\theta = \frac{V_w}{V_t} \quad (\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}) \quad \text{Équation B-2}$$

où V_w est le volume d'eau et V_t le volume total du sol.

A l'extrême, la teneur volumique en eau varie donc entre :

→ une valeur minimale, la teneur résiduelle θ_r , lorsque le flux est nul et que ne subsiste que l'eau adsorbée ;

→ et une valeur maximale, la teneur en eau à saturation θ_s . Cette dernière est théoriquement égale au volume poral (porosité volumique), mais dans les conditions naturelles, un sol ne parvient jamais réellement à saturation, car de l'air reste occlus dans des poches ou dans des culs-de-sac [Musy et Soutter 1991].

B-1-2 L'écoulement en milieu poreux non-saturé : les paramètres hydrodynamiques du sol

B-1-2-1 La charge hydraulique

Dans la zone non-saturée, le transport des fluides est essentiellement vertical, alors qu'il est horizontal dans la nappe [Kanti Sen et Khilar 2006]. Les particules d'eau sont soumises à une énergie cinétique et une énergie potentielle. Compte-tenu de la taille restreinte des pores, les mouvements sont suffisamment lents pour que l'on puisse négliger le premier terme. Pour le second, on distingue le potentiel osmotique (dû à des différences de concentrations en soluté), le potentiel électrochimique, le potentiel thermique, le potentiel gravitationnel et le potentiel de pression [Nielsen *et al.* 1986, Musy et Soutter 1991, Février 2001], mais l'influence des potentiels osmotique, électrique et thermique dans les processus de transfert est généralement faible [Musy et Soutter 1991].

Le potentiel gravitationnel représente l'énergie qu'il faut fournir à l'eau pour combattre les forces de gravité [Musy et Soutter 1991, Hillel 1998]⁷ :

$$E_g = \rho_w \cdot g \cdot z \quad (\text{Pa}) \quad \text{Équation B-3}$$

où ρ_w la masse volumique de l'eau ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) et g l'accélération de la pesanteur ($\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$) ; z est la hauteur de l'eau par rapport à un niveau de référence (m).

La phase liquide est considérée ici comme homogène et incompressible ; le potentiel de gravité peut donc s'exprimer sous la forme plus simple d'une énergie par unité de poids, exprimée en $\text{J} \cdot \text{N}^{-1}$, soit en mètres. La charge de gravité devient donc :

$$\frac{E_g}{\rho_w \cdot g} = z \quad (\text{m}) \quad \text{Équation B-4}$$

De même, le potentiel de pression ψ s'exprime sous la forme d'une charge (en mètres) par rapport à la pression atmosphérique P_o :

$$\psi = \frac{P_w - P_o}{\rho_w \cdot g} \quad (\text{m}) \quad \text{Équation B-5}$$

où P_w est la pression de l'eau.

⁷ Les énergies et les potentiels sont ici exprimés par unité de volume.

La pression de l'eau est supérieure à la pression atmosphérique en conditions saturées et inférieure en conditions non-saturées [Nielsen *et al.* 1986, Musy et Soutter 1991, Hébrard-Labit 1998]. Deux domaines de variation du potentiel de pression sont donc différenciés. Dans la zone saturée, le potentiel de pression est une valeur positive provenant de la pression hydrostatique de la colonne d'eau. Dans le cas de la zone non-saturée, en revanche, la teneur en eau étant inférieure à la porosité du sol, l'eau est plus ou moins attachée aux particules par les forces décrites dans le paragraphe précédent. Il existe donc à l'interface air-eau une tension superficielle, qui détermine la relation entre la pression de l'air et celle de l'eau. Le potentiel de pression est alors dû aux effets de liaison autour des particules solides et aux effets de capillarité dans les pores [Musy et Soutter 1991].

En raison de l'assujettissement à la matrice, on parlera de « potentiel matriciel ». On utilise aussi couramment le terme de « succion ». C'est une valeur négative qui diminue avec l'augmentation des forces de capillarité et d'adsorption (sa valeur absolue augmente).

La charge hydraulique totale en milieu non-saturé est donc $H = \psi + z$, où z est la cote du point considéré (orientée positivement vers le haut) et ψ est le potentiel matriciel. Notons que le potentiel matriciel et le potentiel gravitationnel peuvent par conséquent être antagonistes [Hébrard-Labit 1998].

Le potentiel gravitationnel intervient surtout lorsque les pores sont saturés, ou si une lame d'eau se développe à la surface du sol ; sinon, c'est le potentiel de pression qui intervient principalement [Duchaufour 1995].

B-1-2-2 Relation succion-teneur en eau

La variation spatiale du potentiel de pression en fonction de la teneur en eau permet de décrire la dynamique de la phase liquide dans le sol, en exprimant les variations des forces de capillarité et d'adsorption en relation avec la teneur en eau.

D'après ce qui précède, ce sont les forces capillaires qui prédominent à des faibles succions matricielles (teneur en eau importante), les forces d'adsorption à des fortes succions matricielles (teneur en eau faible) [Musy et Soutter 1991]. D'après les lois de la capillarité, les pores qui retiennent l'eau ont un diamètre d'autant plus élevé que la succion est proche de 0 [Fiès et Castelao-Gegunde 1996, McGechan 2002].

Ces forces étant dépendantes de l'organisation du sol décrite plus haut, la forme de la relation $\psi(\theta)$ entre le potentiel de pression (ψ) et la teneur volumique en eau (θ) est une caractéristique de chaque sol, connue sous le nom de « courbe caractéristique d'humidité du sol ».

Typiquement, dans un sol de texture sableuse et fragmenté comme l'Horizon B, l'eau peut s'écouler facilement, elle est donc peu attachée à la matrice : la succion n'est élevée que pour de très faibles teneurs en eau, varie peu lorsque la teneur en eau augmente, et chute enfin tout à fait près de la saturation. Dans l'Horizon A, en revanche, plus fin et plus agrégé, la succion varie plus fortement dans tout le domaine de variation de la teneur en eau ; elle est en particulier très importante aux faibles teneurs en eau (Figure B-3) :

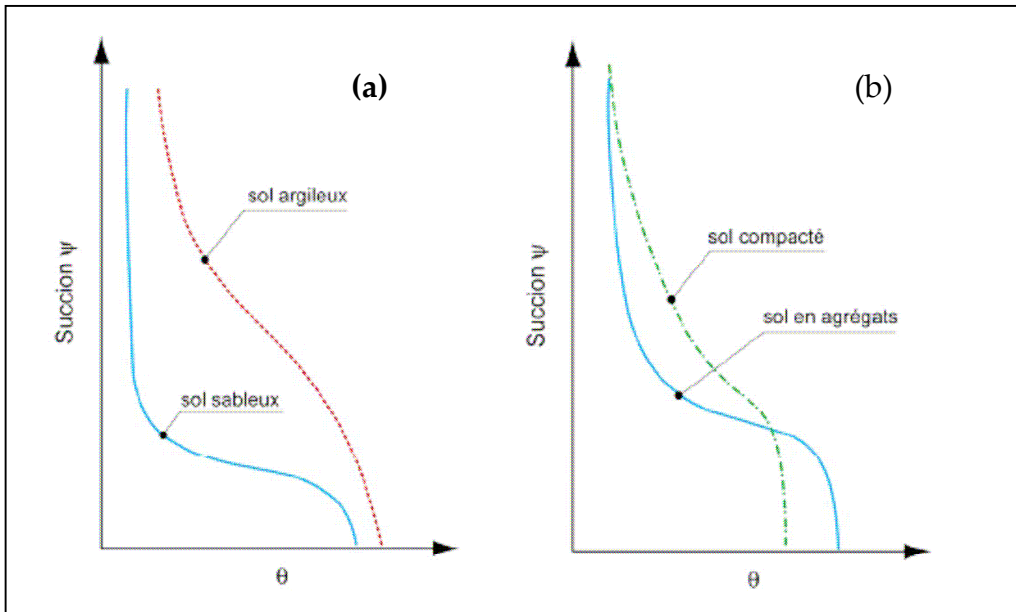


Figure B-3 : Influence de la texture (a) et de la structure (b) sur la fonction $\psi(\theta)$
[Musy et Soutter 1991]

De plus, la relation entre potentiel de pression (ψ) et teneur en eau (θ) dépend de l'historique du processus, elle n'est pas univoque (hystérésis), car un pore ne se vide pas de la même façon qu'il se remplit. On obtient deux courbes distinctes, suivant si ψ et θ croissent (pendant l'infiltration, quand l'humidité du sol augmente) ou décroissent (pendant le drainage). Ainsi, la teneur en eau d'un sol en équilibre à un potentiel de pression donné est plus grande lorsque le sol est en phase de drainage que s'il est en cours d'humidification. Lorsque le sol subit des phases de séchage et d'humidification entre deux états hydriques quelconques, la relation entre θ et ψ suit des chemins intermédiaires, appelés « courbes de passage » (Figure B-4) :

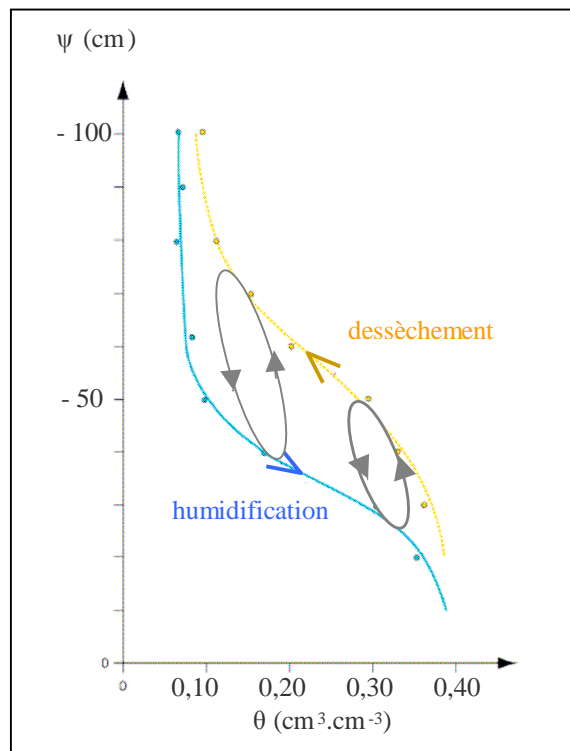


Figure B-4 : Hystérésis de la fonction $\psi(\theta)$ et courbes de passage [Musy et Soutter 1991]

Divers travaux ont tenté d'établir une formulation mathématique pour exprimer la relation entre la teneur en eau et le potentiel matriciel (Kozeny-Carman, Brooks et Corey... [Goutaland *et al.* 2006]). Une équation largement usitée est due à Van Genuchten (1980) :

$$\theta = \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{\left[1 + |\alpha\psi|^n\right]^m} \quad \text{Équation B-6}$$

Soit, en introduisant la notion de saturation effective ou relative S qui exprime le degré de saturation du milieu :

$$S = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} = \frac{1}{\left[1 + (\alpha\psi)^n\right]^m} \quad \text{Équation B-7}$$

θ_r et θ_s sont respectivement les teneurs en eau résiduelle et à saturation (définies plus haut), α , n et m des constantes empiriques (paramètres dits « de Van Genuchten », intrinsèques aux propriétés du sol). Dans la pratique, θ_r et θ_s doivent également être considérées comme empiriques, elles sont généralement ajustées [Nielsen *et al.* 1986, Kutilek 2004].

B-1-2-3 L'écoulement en milieu non-saturé : la conductivité hydraulique

L'écoulement est régi par la combinaison de deux lois : une équation dynamique qui exprime la densité de flux dans le sol ; et une équation de continuité, qui exprime le principe de conservation de la masse, en traduisant le lien entre la variabilité spatiale du flux et la variabilité temporelle de la teneur en eau [Musy et Soutter 1991].

L'écoulement en milieu saturé est donné par la loi de Darcy (1856). Cette loi exprime le débit total Q transitant à travers une colonne, comme le produit de sa section S (en m^2), du rapport de la différence de charge totale ΔH entre les deux extrémités de la colonne à sa longueur L et d'un coefficient de proportionnalité K_s :

$$Q = S \cdot K_s \cdot \frac{\Delta H}{L} \quad (m^3 \cdot s^{-1}) \quad \text{Équation B-8}$$

avec K_s en $m \cdot s^{-1}$.

D'où l'expression de la vitesse fictive d'écoulement, dite « vitesse de Darcy » :

$$q = \frac{Q}{S} = K_s \cdot \frac{\Delta H}{L} \quad (m \cdot s^{-1}) \quad \text{Équation B-9}$$

K_s exprime la capacité d'un sol à conduire l'eau, la rapidité à laquelle l'eau peut se déplacer dans la porosité du sol, en fonction de sa résistance à l'écoulement due aux forces de frottement du système. On le désigne par le terme « conductivité hydraulique à saturation ». Elle est intrinsèque au sol (l'eau passe plus facilement à travers un sol sableux comme l'Horizon B, qu'à travers un sol fin et agrégé comme l'Horizon A), comme illustré par le Tableau B-1, et dans une moindre mesure au fluide.

Tableau B-1 : Valeurs indicatives de la conductivité hydraulique à saturation dans des sols de différentes textures [Musy et Soutter 1991]

Nature du sol	Ks en m.s ⁻¹	Ks en m.jour ⁻¹
Sols argileux de surface	10 ⁻⁷ à 10 ⁻⁶	0,01 à 0,1
Sols limoneux de surface	10 ⁻⁶ à 10 ⁻⁵	0,1 à 1
Sable fin	10 ⁻⁵ à 5.10 ⁻⁵	1 à 5
Sable moyen	5.10 ⁻⁵ à 2,5.10 ⁻⁴	5 à 20
Sable grossier	2,5.10 ⁻⁴ à 10 ⁻³	20 à 100
Gravier	> 10 ⁻³	>100

Généralement, lorsque le sol se désature, les pores les plus larges se vident en premier, conduisant à une diminution de la section totale d'écoulement. La vitesse moyenne s'en trouve réduite du fait de la disparition des zones de vitesses relativement élevées situées au centre des pores. Dans les pores qui ne sont plus remplis, le cheminement de l'eau se fait donc le long des films d'hydratation, il s'allonge et la tortuosité augmente, si bien que la résistance globale à l'écoulement s'accroît. Donc la conductivité hydraulique en milieu non-saturé diminue quand la teneur en eau diminue ou que la succion augmente [Hillel 1998, Jewett *et al.* 1999, McGechan 2002].

En conditions non-saturées, l'équation dynamique a été généralisée par Richards sous la forme :

$$\vec{q} = -K(\theta).grad H(\theta) \quad (m.s^{-1}) \quad \text{Équation B-10}$$

La conductivité hydraulique K (m.s⁻¹) est donc le rapport du flux sur le gradient hydraulique [Hillel 1998].

Notons que la vitesse de Darcy (q) est une vitesse fictive, puisqu'elle suppose que toute la surface (y compris les grains solides) participe à l'écoulement. Pour ne considérer que la section à travers laquelle s'effectue réellement l'écoulement, on définit la vitesse de pore v comme le rapport entre la vitesse de Darcy et la teneur en eau effective dans le processus d'écoulement :

$$v = \frac{q}{\theta_{eff}} \quad (m.s^{-1}) \quad \text{Équation B-11}$$

Si l'on considère par exemple que toute l'eau du milieu poreux participe à l'écoulement, la vitesse de pore est définie par :

$$v = \frac{q}{\theta} \quad (m.s^{-1}) \quad \text{Équation B-12}$$

B-1-2-4 Relations entre K_s , θ , ψ

L'équation de continuité exprime la conservation de la masse d'eau dans le milieu :

$$\operatorname{div}(\vec{q}) = -\frac{\partial \theta}{\partial t} \quad \text{Équation B-13}$$

Cette loi traduit le lien entre la variation spatiale du flux et la variation temporelle de la teneur en eau. Couplée à l'Equation B-10, elle donne :

$$\operatorname{div}[K(\theta). \vec{\operatorname{grad}} H(\theta)] = \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad \text{Équation B-14}$$

En introduisant la notion de capacité capillaire, ou capacité spécifique de rétention en eau $C(\psi) = \frac{d\theta}{d\psi}$ (soit la pente de la courbe caractéristique), et en ne considérant que la dimension verticale du flux, on obtient une loi connue sous le nom d'équation de Richards (1931) pour le flux de liquide dans la zone non-saturée [Nielsen *et al.* 1986, Musy et Soutter 1991] :

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[K(\psi) \cdot \frac{\partial \psi}{\partial z} \right] - \frac{\partial K(\psi)}{\partial z} = C(\psi) \cdot \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad \text{Équation B-15}$$

Cependant, ces équations ne sont valables que dans un certain domaine d'application. En particulier, l'équation de Richards ne prend pas en compte le rôle de la phase gazeuse [Nielsen *et al.* 1986].

De plus, elle s'appuie sur l'extension de la loi de Darcy à un milieu non-saturé, qui peut ne pas s'appliquer dans des sols de texture très fine [Nielsen *et al.* 1986] ou très grossière, lorsque le flux devient turbulent [Nielsen *et al.* 1986, Hillel 1998]. Enfin, l'échelle à laquelle les calculs de flux sont effectués n'est pas toujours adaptée à la structure de la zone non-saturée (hétérogénéité, présence de cailloux, d'agrégats...) [Nielsen *et al.* 1986].

Dans la zone non-saturée de façon générale, et plus particulièrement dans les matrices étudiées ici, trop peu de paramètres sont donc connus pour que la conductivité hydraulique puisse être approchée par l'équation de Richards. On s'intéresse donc plutôt à la relation entre la conductivité hydraulique et la teneur en eau $K(\theta)$, ou le potentiel matriciel $K(\psi)$.

Une hystérésis importante a été démontrée dans certains cas pour la relation $K(\theta)$, en particulier pour des sols initialement très secs [Vachaud et Thony 1971 *in* Février 2001]. En pratique, les sols étudiés sous nos latitudes ne balayent pas ces domaines extrêmes de variation. Pour la plupart des sols, on peut donc négliger l'hystérésis [Muallem 1986, Nielsen *et al.* 1986, Février 2001]. En revanche, on retrouve une hystérésis importante pour la relation $K(\psi)$, en raison de l'hystérésis de la fonction $\psi(\theta)$ [Nielsen *et al.* 1986].

De manière générale, la conductivité hydraulique est nulle en-dessous d'un certain seuil de teneur en eau, puis croît de façon exponentielle pour atteindre sa valeur maximale à saturation. De même, elle varie peu pour de faibles succions, puis décroît exponentiellement. La conductivité hydraulique, sur toute la gamme de teneur en eau, dépend en premier lieu des propriétés physiques du sol [Nielsen *et al.* 1986, Février 2001]. L'influence de la texture sur la conductivité hydraulique à saturation a été illustrée par le Tableau B-1 ; les variations de la conductivité hydraulique en fonction de la succion sont représentées pour deux sols de texture différente sur la Figure B-5 :

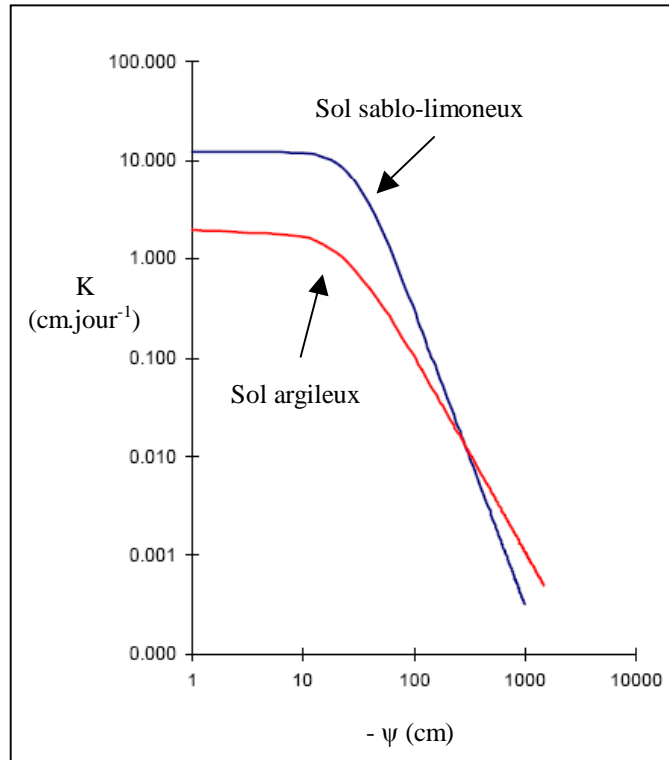


Figure B-5 : Relation $K(\psi)$ pour deux sols de textures différentes [Musy et Soutter 1991]

La conductivité hydraulique est également liée à l'organisation du milieu poral. Elle dépend par conséquent de la structure et de la porosité : tous les pores continus remplis d'eau participant au flux, la conductivité hydraulique dépend de la distribution des tailles de pores, et de la continuité du réseau poral [McGechan 2002]. Par exemple, on obtient la fonction suivante pour un sol bi-modal, caractérisé par une augmentation subite de la conductivité lorsque l'on arrive près de la saturation (Figure B-6) :

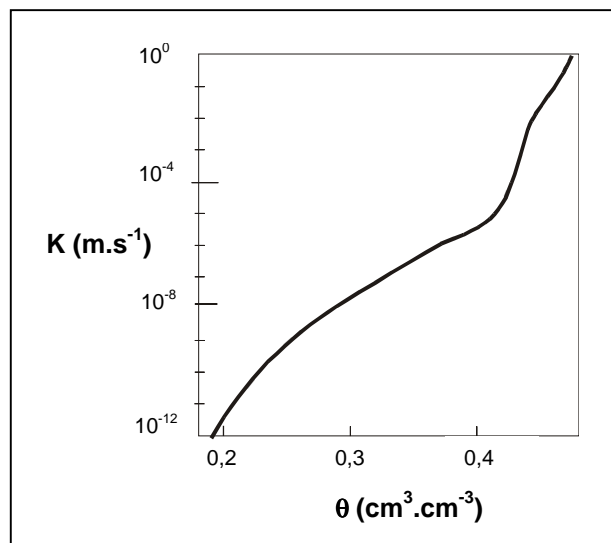


Figure B-6 : Courbe $K(\theta)$ pour un sol à porosité bi-modale (d'après Zurmühl et Durner [1996] in Février [2001])

L'utilisation des sols et les changements structurels ont donc également un impact sur la conductivité hydraulique [Nielsen *et al.* 1986]. Si par exemple le sol subit des cycles de dessiccation/réhumidification importants, des fissures de grande conductivité hydraulique peuvent apparaître à la surface ; de même, les vers de terre peuvent créer des biopores dans lesquels le transfert de l'eau sera accéléré.

Dans le cas des bassins d'infiltration, l'abondance des particules fines, le degré de pollution et la teneur en matière organique auront un impact majeur sur la conductivité hydraulique : le sol de surface est par exemple un matériau hydrophobe de faible perméabilité, par opposition au sol sableux sous-jacent.

Des expressions analytiques ont été proposées pour prédire les relations entre K et θ , ou K et ψ . Par exemple, Nielsen *et al.* [1986] présentent des résultats utilisant, dans un domaine restreint de variations, une relation quasi-linéaire entre θ et K en échelle logarithmique. Les formules proposées par Van Genuchten sont également fréquemment utilisées dans les modèles, comme HYDRUS :

$$K(\theta) = K_s \left(\frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \right) \left[1 - \left(1 - \left(\frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \right)^{1/m} \right)^m \right]^2 \quad \text{Équation B-16}$$

ou

$$K(\psi) = \frac{K_s \left\{ 1 - (\alpha\psi)^{n-1} \left[1 + (\alpha\psi)^n \right]^{-m} \right\}^2}{\left[1 + (\alpha\psi)^n \right]^{m/2}} \quad \text{Équation B-17}$$

où les différents paramètres sont définis plus haut.

La taille des pores ou la tortuosité peuvent également être prises en compte [Mualem 1986]. Il convient dans certains cas d'ajuster les modèles par la prise en compte de la salinité et de la température, qui influencent la viscosité et la tension de surface des liquides [Nielsen *et al.* 1986].

Mais quelle que soit la complexité des modèles proposés, ils ne seront toujours que des simplifications des systèmes réels. Des protocoles expérimentaux de terrain, comme l'infiltrométrie, le test de Beerkan [Lassabatère *et al.* 2007] ou la méthode de la tache saturée [Fiès et Castelao-Gegunde 1996] ont donc été établis pour obtenir une relation empirique entre la charge hydraulique et la conductivité hydraulique. Ces essais, qui permettent d'appréhender l'écoulement de façon dynamique, sont bien adaptés à l'estimation des propriétés hydrauliques de milieux complexes.

B-1-3 Le transport de soluté en milieu poreux

B-1-3-1 Convection-dispersion

Le transfert de soluté en milieu poreux en zone non-saturée se fait principalement par convection et par dispersion.

La **convection** illustre le transport des solutés par le mouvement général de l'eau, à la vitesse de Darcy (q). Le flux massique convectif du soluté est alors donné par :

$$\vec{\Phi}_c = \vec{q} \cdot C \quad (\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}) \quad \text{Équation B-18}$$

où C est la concentration du soluté en solution (g.m^{-3}).

La progression du soluté peut être illustrée par la figure suivante (Figure B-7) :

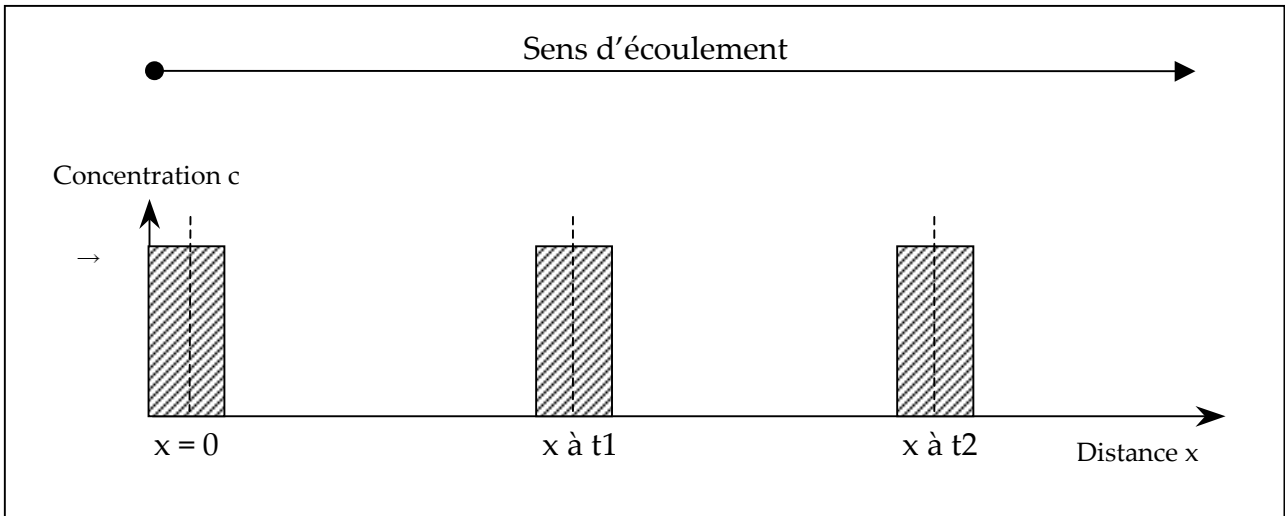


Figure B-7: Effet de la convection sur la concentration d'un soluté

Or la masse des éléments en solution reste constante, tandis que le volume qu'occupe la phase liquide augmente avec la distance parcourue, au cours de l'infiltration. C'est le phénomène de **dispersion**, qui est dû à deux mécanismes physiques : la diffusion moléculaire (due à l'hétérogénéité des concentrations des solutés) et la dispersion cinématique (due à l'hétérogénéité du champ de vitesses). La diffusion moléculaire dépend donc des caractéristiques des éléments en solution, et la dispersion cinématique des caractéristiques de l'écoulement. La loi de Fick exprime le flux dispersif :

$$\vec{\Phi}_d = -\theta.D.\vec{\text{grad}}(C) \quad (\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}) \quad \text{Équation B-19}$$

où $D = D_{\text{mol}} + D_{\text{cin}}$ est le coefficient de dispersion hydrodynamique ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

Le coefficient de diffusion moléculaire D_{mol} est lié à l'agitation des particules (mouvement brownien), qui entraîne un déplacement des solutés des zones où les concentrations sont les plus élevées vers celles où les concentrations sont les plus faibles. D_{mol} est proportionnel à la tortuosité, qui dépend de la teneur en eau, mais pas de la vitesse du fluide [Nielsen *et al.* 1986]. On peut exprimer le coefficient de diffusion moléculaire comme :

$$D_{\text{mol}} = D_0\tau \quad (\text{m}^2.\text{s}^{-1}) \quad \text{Équation B-20}$$

où D_0 est le coefficient de diffusion moléculaire en eau libre et τ la tortuosité.

Le coefficient de dispersion cinématique D_{cin} illustre quant à lui l'hétérogénéité de la vitesse dans le milieu (la vitesse de Darcy n'est qu'une valeur moyenne), due à la non-uniformité de la distribution des vitesses dans un pore, aux différences dans les vitesses moyennes de propagation causées par différentes dimensions des pores et longueurs de trajets, et à la fluctuation des parcours des filets liquides par rapport à la direction principale d'écoulement (Figure B-8) :

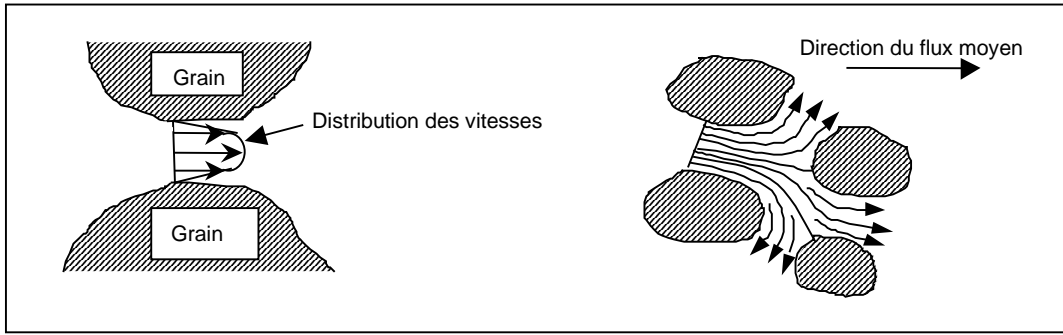


Figure B-8 : Hétérogénéité des vitesses microscopiques [Février 2001]

En pratique, la dispersion cinématique engendre un étalement dans l'espace des substances dissoutes dans la solution de sol. On peut l'exprimer sous la forme :

$$D_{cin} = \lambda |v|^n \quad (\text{m}^2.\text{s}^{-1}) \quad \text{Équation B-21}$$

où v est la vitesse de pore ($\text{m}.\text{s}^{-1}$) et λ et n des constantes empiriques.

Puisque cet étalement dépend du sol, on définit la dispersivité d , intrinsèque au milieu :

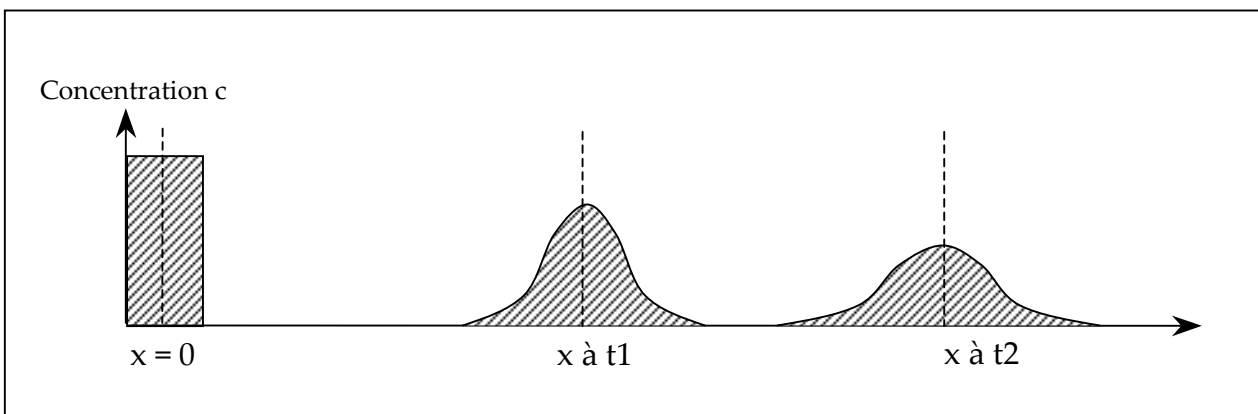
$$d = \frac{D}{v} \quad (\text{m}) \quad \text{Équation B-22}$$

où v est la vitesse de pore ($\text{m}.\text{s}^{-1}$) et D le coefficient de dispersion hydrodynamique ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

Le coefficient de diffusion moléculaire est généralement faible et peut être négligé devant la dispersion cinématique, à partir d'une certaine vitesse de pores [Février 2001]. De plus, en milieu saturé et homogène, on considère que le coefficient n peut être considéré comme étant égal à 1 ; le coefficient λ (Equation B-21) est alors assimilé à la dispersivité d (Equation B-22) [Nielsen *et al.* 1986].

D'après ce qui précède, la dispersivité est déterminée par la texture et la structure du milieu et par son degré de saturation. Elle est d'autant plus élevée que la texture est grossière, et est en général plus faible en conditions saturées qu'en conditions non-saturées [Février 2001]. Elle dépend également de l'hétérogénéité du sol [Nielsen *et al.* 1986].

L'effet combiné de la convection et de la dispersion sur le transfert de soluté est illustré par la Figure B-9 :



Note : Les surfaces sous ces courbes sont identiques

Figure B-9 : Effet de la convection-dispersion sur la concentration d'un soluté

B-1-3-2 Hétérogénéité de l'écoulement : les flux préférentiels

La zone non-saturée est un milieu déformable, hétérogène et anisotrope, conduisant à une hétérogénéité de la phase liquide [Musy et Soutter 1991]. Il se forme d'une part des écoulements préférentiels de l'eau convective, très rapides, dans les macropores et les micropores structurels, qui peuvent accélérer le transfert de l'eau et des polluants [Hébrard-Labit 1998, Tack *et al.* 1999, Bousseta 2000, Kutilek 2004, Lichner *et al.* 2004]. A l'opposé, toute l'eau des pores ne participe pas au transfert : une fraction de l'eau est immobile, en particulier celle qui est liée aux particules ou enfermée dans certains micropores [Hébrard-Labit 1998, Bousseta 2000]. C'est pourquoi l'écoulement est fréquemment décrit en prenant en compte séparément chacun de ces compartiments, eau mobile et eau immobile [Gaudet *et al.* 1977, Nielsen *et al.* 1986].

En sciences du sol, on désigne par le terme « sols structurés » les sols contenant des vides plus ou moins larges et plus ou moins continus [Nielsen *et al.* 1986], comme c'est le cas pour les sols originels des bassins d'infiltration ; ils se caractérisent en particulier par la présence d'agrégats et de macropores. Le flux dans ces milieux peut être décrit par une approche considérant deux domaines [Nielsen *et al.* 1986, Kutilek 2004] :

- le flux dans les micropores structuraux, décrit par l'équation de Darcy en non-saturé, par l'équation de convection/dispersion ;
- le flux dans les macropores, décrit par exemple par l'équation de Chézy modifiée, par l'équation de cinématique d'onde...

Dans les modèles, la connexion entre ces deux domaines se fait par les conditions aux limites ; l'échange de solutés entre la phase mobile et la phase immobile peut être modélisé par un terme de diffusion [Nielsen *et al.* 1986].

Mais la détermination du volume et de la distribution de la taille des pores ne suffit pas : leur continuité, leur orientation et leur stabilité influencent également le transfert, et mettent à mal la modélisation [Destouni 1992, Sasal *et al.* 2006].

Enfin, la stratification du sol augmente l'hétérogénéité du transfert [Bousseta 2000, Goutaland *et al.* 2005]. La conductivité hydraulique moyenne peut alors être calculée à partir de la conductivité hydraulique et de la hauteur de chaque couche [Musy et Soutter 1991]. Les bassins d'infiltration sont particulièrement concernés par cet aspect, du fait de la formation d'une couche peu perméable, polluée, à la surface. Il en résulte de telles différences de conductivité entre les deux horizons des bassins que l'on peut considérer la couche supérieure comme limitante [Dechesne *et al.* 2004b]. On étayera cette hypothèse par les résultats des expériences en Grandes Colonnes (§ D-3).

Les modèles présentent l'avantage de souligner l'importance de la macroporosité et des flux préférentiels dans le transfert. Ils sont cependant limités dans le cadre de leur application à des sols structurés [Nielsen *et al.* 1986], *a fortiori* dans des matrices comme les nôtres (bassins d'infiltration). En effet, la conductivité hydraulique évolue dans les bassins d'infiltration, sous l'effet :

- des cycles de séchage/humidification subis par le sol de surface : la porosité peut alors augmenter de par la formation de fissures [Pardini *et al.* 1996] ;
- des événements pluvieux successifs, qui peuvent au contraire diminuer le passage de l'eau [Fiès et Castelao-Gegunde 1996] :
 - par la fermeture de pores, par déformation et coalescence ou sous l'effet de l'impact des gouttes ;
 - par le blocage, l'encombrement de pores grossiers par des particules.

B-1-4 Synthèse

Le mouvement de l'eau du sol dépend à la fois :

→ des propriétés du sol : de la texture, de la structure, et des caractéristiques de la porosité du sol ;

→ des conditions hydrodynamiques : du flux, du degré de saturation en eau des pores, et des variations de ces deux paramètres).

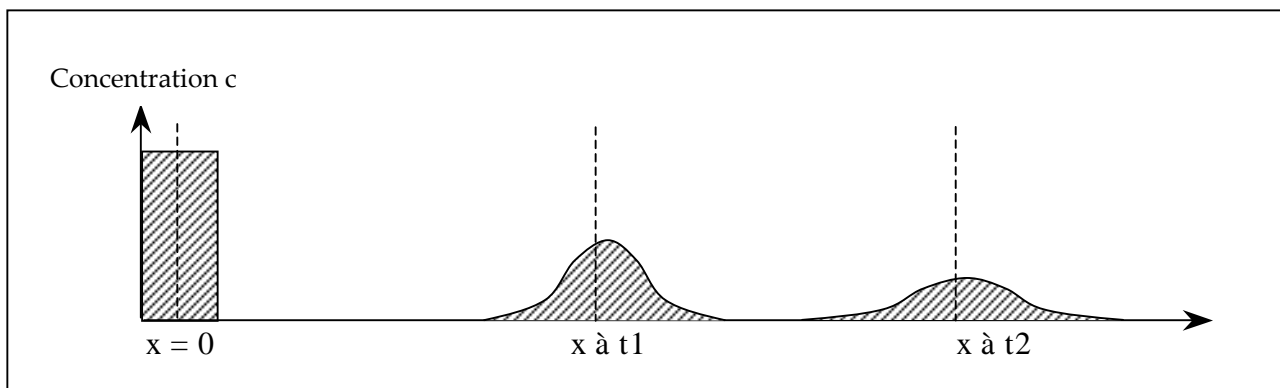
La zone non-saturée se distingue par sa spécificité physique et par le régime hydraulique qui en découle. Mais l'estimation des fonctions hydrauliques $\psi(\theta)$ et/ou $K(h)$, intrinsèques au sol, associée à la connaissance des conditions initiales et aux limites, suffisent généralement pour décrire les propriétés hydrauliques du sol [Nielsen *et al.* 1986, Kutilek 2004].

On retiendra que la couche de surface de bassins (Horizon A), de texture fine et agrégée, peut présenter des succions élevées et une résistance importante au passage de l'eau, ce qui contribue à expliquer le colmatage observé *in situ*. L'horizon sous jacent (Horizon B), sableux, possède au contraire des conductivités hydrauliques à saturation élevées.

Ces propriétés sont essentielles dans le cadre de l'étude des bassins d'infiltration, soumis à des événements hydrodynamiques extrêmes.

En outre, les solutés transportés par le flux de solution dans le sol sont susceptibles de réagir avec les différents constituants de la matrice, et aux interfaces avec la phase solide (interface liquide-solide) et la phase gazeuse (interface air-eau), cette dernière étant propre aux milieux insaturés. La migration des solutés n'est donc pas conservative : l'étude du transfert doit prendre en compte des termes sources ou puits, auxquels contribuent les phénomènes d'adsorption et de désorption, de précipitation et de dissolution, qui affectent les bilans de masse.

On parle alors de transfert réactif. Ces mécanismes peuvent être réversibles, auquel cas, on observera un simple retard [Nielsen *et al.* 1986, Hébrard-Labit 1998]. Mais les liaisons avec la matrice solide peuvent être plus fortes, induisant une rétention à long terme, voire définitive. L'effet d'une adsorption irréversible est illustré par la Figure B-10 :



Note : les surfaces sous les courbes sont de plus en plus petites

Figure B-10 : Effet de l'adsorption irréversible sur la concentration d'un soluté

Rappelons que le transfert des métaux résulte du bilan entre leur rétention et leur transport. La rétention peut s'opérer sur ou dans la matrice (minérale et organique), ou à l'interface air-eau. Le transfert, quant à lui, est dû au transport dans la phase liquide du sol des métaux libres ou associés à des particules (minérales et organiques).

La partie suivante (§ B-2) s'intéresse donc aux mécanismes de rétention des métaux aux surfaces solides de la matrice poreuse, ainsi qu'aux facteurs qui les influencent. La dernière partie de la synthèse bibliographique (§ B-3) décrira quant à elle la mobilité et la rétention des colloïdes aux surfaces et interfaces de la zone non-saturée.

B-2 Interactions entre les métaux et la phase solide

Dans les sols, les métaux se répartissent entre la phase solide et la phase liquide qui constituent ces sols, et qui sont en perpétuelle interaction. La partition des métaux entre la phase liquide et la phase solide dépend des propriétés chimiques du polluant considéré, des propriétés chimiques du milieu, des caractéristiques physico-chimiques de la phase solide [Sigg *et al.* 2000].

Les métaux ont tendance à se concentrer dans la fraction solide du sol, où ils se répartissent dans les différentes fractions organiques et minérales [Perrono 1999]. Les sols de surface des bassins d'infiltrations se sont ainsi progressivement enrichis en métaux. La rétention des métaux par la phase solide du sol dépend de leur spéciation (§ B-2-1), de la nature des liaisons mises en jeu avec les surfaces (§ B-2-2), de la nature et de la réactivité de la phase solide auxquels ils sont associés (§ B-2-4) [Förstner 1995, Schulín *et al.* 1995].

Mais les métaux retenus peuvent être libérés dans la solution de sol, lorsque la qualité ou la composition de la solution de sol change (§ B-2-3). La complexité du milieu étudié est la conséquence de la diversité des éléments en présence dans les sols et par conséquent dans la solution interstitielle, et de leurs interactions (§ B-2-5).

Cette partie bibliographique s'appuie essentiellement sur des phénomènes décrits dans des sols modèles ou « naturels », pour être enrichie de résultats obtenus dans le cas de sols pollués, avec des métaux (Zn, Cd, Cu plus particulièrement) ou des radionucléides ; on s'efforcera d'illustrer nos propos dans le cadre de l'étude de matrices complexes.

B-2-1 La spéciation des métaux

B-2-1-1 Spéciation géochimique

La connaissance des teneurs totales en métaux est insuffisante pour prédire la mobilité, la disponibilité et le transport des polluants. Le transfert (les flux géochimiques, l'aptitude des métaux à être libérés dans la solution de sol) dépend en particulier de forme physico-chimique sous laquelle ils se trouvent dans le sol, c'est-à-dire de leur spéciation [Bourg 1988, Schulín *et al.* 1995, Pagotto 1999, Ildefonse *et al.* 1999, Lamy *et al.* 1999].

La spéciation d'un métal peut être définie comme la distribution d'un élément donné sous ses différentes formes chimiques [Bourg 1988, Sigg *et al.* 2000]. Ce terme désigne initialement la forme chimique des éléments dans la phase liquide. Dans le cadre des sciences du sol, où les échanges sont nombreux entre les différentes phases, cette appellation a été étendue aux formes chimiques des éléments liés aux phases solides (minérales ou organiques).

On considère généralement que les métaux sont les plus toxiques sous leur forme libre, c'est-à-dire sous forme ionique, car ils sont alors davantage biodisponibles pour les êtres vivants [Roane et Kellogg 1996, Azimi 2004]. Toutefois, la formation de complexes organométalliques ou encore l'association de métaux avec des chlorures ou des sulfates augmentent la toxicité des éléments considérés [Azimi 2004].

La spéciation résulte à la fois des interactions entre les formes dissoutes, et d'interactions entre solutés et surfaces réactives, minérales, organiques et biologiques [Ildefonse *et al.* 1999]. Elle dépend de la concentration en métaux, de chaque type de réaction, des équilibres thermodynamiques et des cinétiques de réaction. Nous décrivons donc dans ce qui suit les différents types d'interactions liées aux propriétés des métaux et aux interactions avec la phase solide.

B-2-1-2 Caractéristiques chimiques

Les caractéristiques chimiques des trois métaux étudiés sont présentées dans le Tableau B-2 :

Tableau B-2 : Propriétés chimiques de Cu, Zn et Cd

	Numéro atomique	Masse atomique	Rayon ionique	Masse volumique	Electro-négativité	Potentiel redox
Cu	29	63,54	73 pm	8,96 g.cm ⁻³	1,9	+ 0.34 V
Zn	30	65,37	74 pm	7,14 g.cm ⁻³	1,65	- 0.76 V
Cd	48	112,40	97 pm	8,65 g.cm ⁻³	1,69	- 0.40 V

Les numéros atomiques de Cu et Zn se suivent dans le tableau de Mendeleïev : ils ont des masses atomiques très proches. Zn et Cd appartiennent à la même colonne du tableau ; le nombre d'électrons de leur couche périphérique est identique, ce qui leur confère des propriétés chimiques et géochimiques proches. Leur réactivité est donc supposée être assez similaire.

Le cuivre appartient au groupe des métaux de transition, caractérisé par une configuration électronique incomplète de la sous-couche de valence *d* (orbitale *d*). Cu présente en outre une configuration anormale : il possède un électron dans son orbitale extérieure *s* alors que l'orbitale *d* est incomplète, pour des questions de stabilité énergétique. Les métaux de transition sont chimiquement stables, sont sensibles aux processus redox et interviennent dans la formation de complexes de coordination. Puisqu'ils partagent ces caractéristiques, cette appellation est généralement utilisée pour Cd et Zn, bien qu'ils présentent une orbitale *d* pleine.

L'électronégativité indique la capacité de l'élément à attirer les électrons lors de la formation d'une liaison chimique avec un autre élément : plus elle est grande, plus l'élément est susceptible d'attirer des électrons. Ainsi, la liaison chimique avec un autre élément sera covalente si la différence d'électronégativité est faible (<1,7), ionique sinon.

Les électronégativités des trois métaux sont proches, laissant penser que le type de liaisons mises en jeu est assez similaire. Ils présentent un caractère général mixte ionique-covalent, avec une tendance dominante à former des liaisons covalentes pour Cd (II) et Cu (I) (Cations B), de nature électrostatique pour Zn (II) et Cu (II) (Cations A) [Sigg *et al.* 2000].

L'électronégativité est directement liée au pouvoir oxydant, qui est la capacité à accepter des électrons : un élément plus électronégatif attire davantage d'électrons, il est plus oxydant (Cu²⁺ est plus oxydant que Cd²⁺, lui-même plus oxydant que Zn²⁺). Les potentiels rédox de Zn²⁺/Zn et Cd²⁺/Cd sont négatifs, donc Zn et Cd réagissent avec les acides minéraux non-oxydants. En revanche, Cu est électronégatif ($E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} > 0$) : il réagit avec les acides minéraux oxydants.

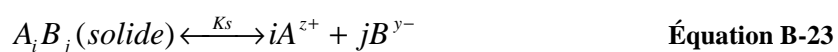
Enfin, généralement, la quantité de métal adsorbé augmente avec l'électronégativité de l'ion considéré: Zn (1,65) < Cd (1,69) < Cu (1,90) [Lair *et al.* 2004].

B-2-2 Les mécanismes de rétention des métaux par la phase solide

La **sorption** des métaux par la phase solide est due à deux familles de phénomènes distincts : l'adsorption et la précipitation [Isenbeck *et al.* 1987, Robert et Juste 1999, Ildefonse *et al.* 1999, Sigg *et al.* 2000].⁸

B-2-2-1 La précipitation

Il y a précipitation lorsqu'un solide, une structure tridimensionnelle, se forme à partir de la solution de sol. Généralement, un précipité apparaît lorsque deux espèces dissoutes sont saturées dans la phase liquide : le produit de leurs activités est alors supérieur au coefficient de solubilité $K_s = [A^{z+}]^i [B^{y-}]^j$, l'équation de dissolution étant donnée par :



Mais dans un sol, la précipitation a plus fréquemment lieu au niveau de la surface solide. On distingue alors [Robert et Juste 1999, Ildefonse *et al.* 1999] :

→ la précipitation de surface, qui intervient à la suite d'une phase d'adsorption : la surface est progressivement couverte par le précipité ;

→ la co-précipitation, qui est l'incorporation d'un élément dans la structure minérale, pendant la formation d'un solide ou la recristallisation d'un minéral. Ce mécanisme est conditionné par le rayon ionique de l'élément : les minéraux n'incorporent dans leur structure que les éléments de rayon ionique inférieur à celui des éléments qui composent la structure. Par exemple, pendant la formation de la calcite, Cd^{2+} peut être intégré à la structure minérale car Ca^{2+} et Cd^{2+} ont le même rayon ionique. Les réactions de co-précipitation sont également contrôlées par le taux de dissolution des sols.

Les polluants métalliques peuvent précipiter dans les sols, suivant les conditions qui y règnent, pour former des composés chimiques peu ou pas solubles, tels que des sulfures, des phosphates, des hydroxydes ou des sels organiques [Perrono 1999]. Les mécanismes de dissolution/précipitation sont souvent liés aux conditions d'oxydo-réduction [Spadini 2004].

Les bassins d'infiltration sont situés dans un dépôt fluvio-glaciaire carbonaté. Les équilibres géochimiques vont être fortement contrôlés par le système $\{CaCO_{3(s)} - H_2O - CO_2\}$. L'équilibre de solubilité de la calcite se généralise sous la forme [Zachara *et al.* 1989, Sigg *et al.* 2000] :

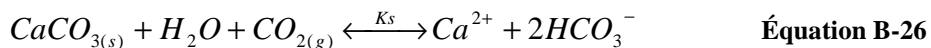


où $K_s = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 10^{-8,48}$ (T = 25°C)

La solubilité de la calcite dépend des donneurs de l'abondance des protons, donc du pH et de la dissociation du CO_2 [Spadini 2004]. Ce dernier devient en effet un diacide, qui favorise la dissolution de la calcite :



⁸ Le vocabulaire utilisé pour décrire les mécanismes de sorption des métaux dépend considérablement de la discipline étudiée et du parti pris de l'auteur. Le choix de la terminologie et l'approche théorique développée ici permettent selon nous de concilier les différentes sensibilités, physiques, chimiques et biologiques.



La concentration en Ca^{2+} à l'équilibre peut donc varier en fonction de la pression en CO_2 et de l'ouverture du système. En théorie, la calcite pure s'équilibre :

- en système ouvert : à pH = 8,26 avec $[\text{Ca}^{2+}] = 4,62 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$;
- en système fermé : à pH = 9,91 avec $[\text{Ca}^{2+}] = 1,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$.

En système ouvert ($P_{\text{CO}_2} = P_{\text{CO}_2(\text{Atm})} = 3,5 \text{ Atm}$), la concentration en calcium peut varier de façon logarithmique entre pH 6 et 8. La concentrations en Ca et en métaux à l'équilibre de dissolution de leurs carbonates en fonction du pH en milieu ouvert est présentée sur la Figure B-11 :

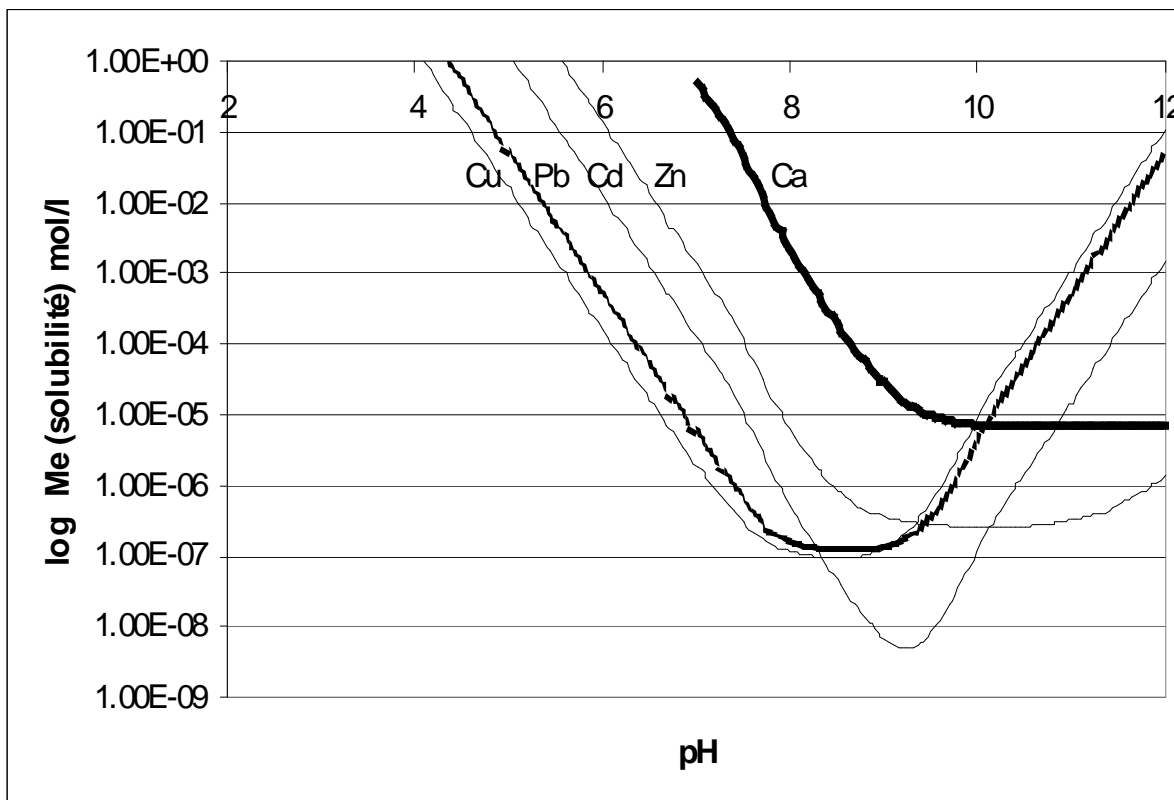


Figure B-11 : Solubilité des carbonates en milieu ouvert [Spadini 2004]

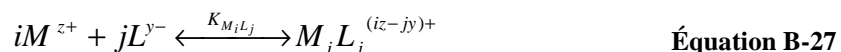
Ces relations ne sont cependant vérifiées qu'en milieu dénué d'impuretés. Des éléments tels que la matière organique augmentent le pouvoir tampon du sol, et la présence de métaux peut modifier les équilibres chimiques [Martin-Garin 2000, Février 2000].

B-2-2-2 L'adsorption

Lorsqu'il y a accumulation de matière à l'interface d'une phase liquide et d'une phase solide, par différentes forces de liaison, sans formation d'une structure tri-dimensionnelle, on parle d'adsorption [Pagotto 1999, Robert et Juste 1999]. L'adsorption peut être due à des interactions chimiques (spécifiques), faisant intervenir des liaisons covalentes, ou physiques (non-spécifiques), où l'adsorption est interprétée en termes d'interactions électrostatiques [Bourg 1988, Ildefonse *et al.* 1999]. On parle respectivement de « chimisorption » et de « physisorption » ; la première est une liaison forte, la seconde plus faible [Pardo et Guadalix

1996, Sigg *et al.* 2000]. L'adsorption inclut ainsi les phénomènes de complexation de surface, d'échange d'ions et d'hydrophobie [Sigg *et al.* 2000].

L'adsorption chimique (chimisorption) est décrite par les réactions de coordination. Leur aptitude à former facilement des composés de coordination ou des complexes est une caractéristique des métaux de transition. En particulier, la complexation métallique est la formation d'une entité chimique comportant au moins une liaison de coordination, entre un atome donneur d'électron (ligand L) et un métal M [Bourg 1988, Hébrard-Labit 1998] :



où $K_{M_iL_j}$ est la constante de formation du complexe.

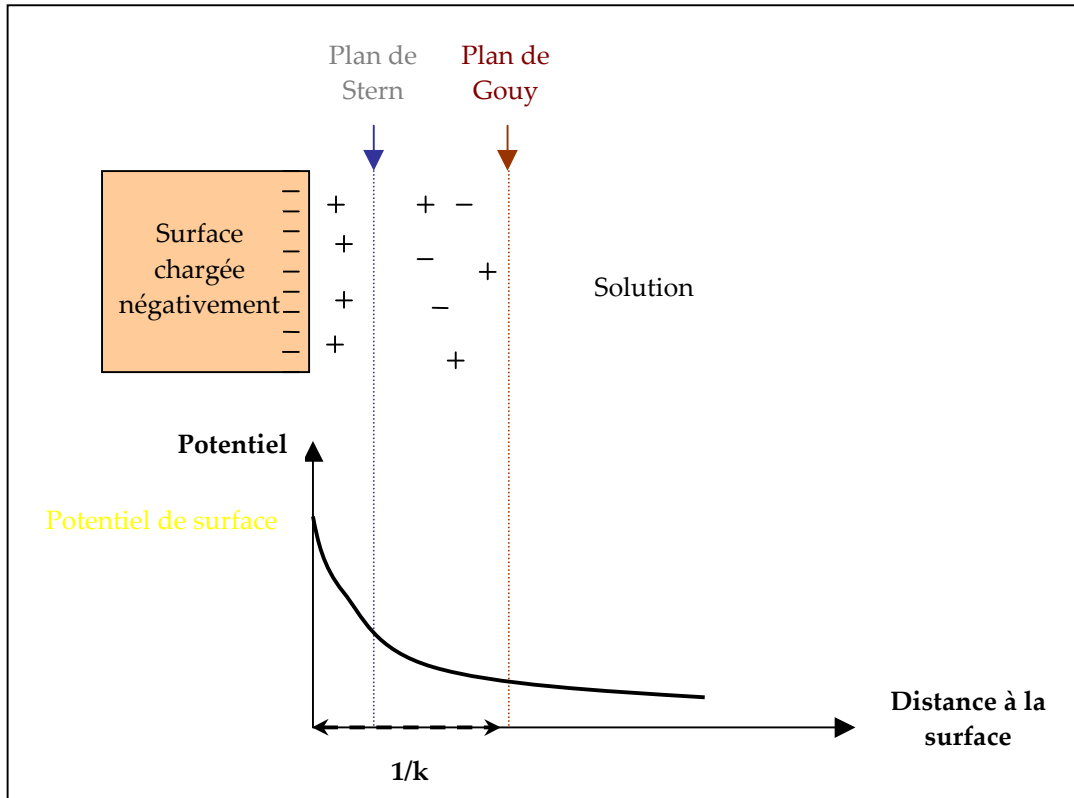
Un complexe contient donc un ou plusieurs atomes centraux M qui sont coordonnés par les ligands L (atomes, molécules ou ions). La coordinence, c'est-à-dire le nombre de liaisons métal-ligand M-L, peut être variable et conditionne la géométrie de ces espèces.

De plus, la complexation ne concerne pas que les ions libres, mais également les complexes métalliques. Ainsi, l'adsorption peut donc se faire sous la forme surface-métal-ligand, mais aussi surface-ligand-métal. On parle alors de complexation de surface ternaire [Bourg 1988].

La manière dont les ligands peuvent se coordonner est appelée denticité (ligands monodentate, bidentate, tridentate, etc.). Les ligands monodentates se coordonnent par une seule liaison métal-ligand, les ligands bidentates forment deux liaisons M-L avec le même atome central ou avec deux atomes centraux différents, etc...

L'adsorption physique (physisorption) est quant à elle due au fait que la matrice solide immergée en milieu aqueux n'est pas électriquement neutre : les imperfections et l'assemblage des particules résulte en un champ électrique, qui interagit avec les anions et les cations présents dans l'eau [Nielsen *et al.* 1986].

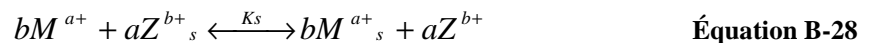
Les ions de charges opposées (contre-ions) présents dans la phase aqueuse sont alors attirés par ces charges, formant une couche solidement attachée à la surface (couche électrique fixe, dite « couche de Stern »), qui est elle-même entourée d'une couche plus diffuse d'anions et de cations (couche électrique mobile). L'ensemble forme la double-couche électrique de Gouy-Stern. La représentation de cette double-couche et les potentiels qui en découlent sont représentés sur la Figure B-12 :



- $1/k$ est l'épaisseur de la double-couche, appelée longueur de Debye
- Le plan de Stern mesure 1 à 2 nm

Figure B-12 : La double-couche électrique de Gouy-Stern
(d'après Hillel [1998], Malvern Instruments [2002])

La distribution des ions et des contre-ions résulte de la compétition entre l'attraction électrostatique (Coulomb) et le mouvement cinétique (brownien), qui induit une diffusion des ions depuis la surface pour atteindre la même concentration que dans la solution [Hillel 1998]. La couche diffuse, plus mobile, est plus facilement échangeable : on a alors échange d'ions. Généralement, dans les sols, les surfaces sont chargées négativement (les argiles, les bactéries, la matière organique...). Il s'agit donc d'échange de cations : les cations de la double-couche peuvent être remplacés ou échangés par d'autres ions présents dans la solution, attirés électrostatiquement par les surfaces chargées négativement [Heidmann *et al.* 2005]. L'échange de cations peut être décrit par la réaction :



où le symbole s désigne le cation fixé à la surface du solide [Sigg *et al.* 2000]. Ainsi, théoriquement, un cation divalent est échangé par un autre cation divalent, deux cations monovalents pour un cation divalent, etc... [Heidmann *et al.* 2005].

En fonction de leur rayon, de leur valence et de leurs propriétés d'hydratation, les cations sont plus ou moins échangeables ; en général, plus le rayon ionique est petit et/ou plus la valence est élevée, plus l'adsorption est forte [Hillel 1998].

L'hydrophobie est un autre mode d'adsorption non spécifique. Les composés hydrophobes ont tendance à maintenir un contact le plus faible possible avec l'eau, et s'accumulent pour cela aux interfaces avec le liquide, ou s'associent entre elles puis construisent des micelles, amphiphiles [Sigg *et al.* 2000].

Enfin, les surfaces des solides comportent également des groupes fonctionnels, ionisables, capables d'accepter ou de donner des électrons [Bourg 1988]. Ceux-ci modifient la charge des surfaces solides, et présentent des sites de complexation pour les métaux. Ils ont un rôle particulièrement important dans les sols : ils sont présents sur de nombreuses surfaces minérales (Ex : oxydes, argiles) et organiques (Ex : cellules bactériennes).

Une autre manière de décrire l'adsorption à l'interface solide-solution est le concept de sphère externe (physisorption, liaisons faibles, principalement liées aux charges surfaciques) et sphère interne (chimisorption, liaisons fortes) [Ildefonse *et al.* 1999, Robert et Juste 1999, Sigg *et al.* 2000]. Le terme « complexation » est alors parfois indifféremment utilisé pour désigner l'ensemble des modes d'adsorption, par abus de langage.

La Figure B-13 illustre ces mécanismes :

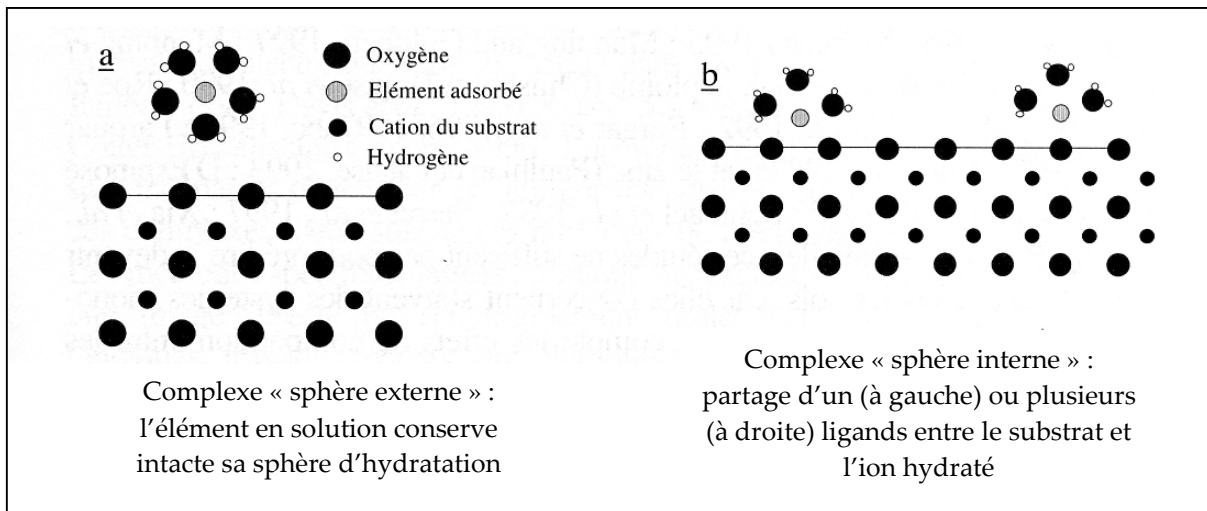


Figure B-13 : Mécanismes d'adsorption en solution aux interfaces solide-liquide [Ildefonse *et al.* 1999]

B-2-2-3 Précipitation ou adsorption ?

Dans le sol, les réactions de précipitation/dissolution contrôlent largement la composition en ions mineurs et majeurs dissous issus de la matrice solide. Mais il en va autrement pour les métaux. Il est tout d'abord difficile d'identifier les minéraux composés de métaux à l'état de trace ; beaucoup de coefficients de solubilité (K_s) doivent être pris en compte. De plus, les concentrations mises en jeu ($<10^{-4}$ M) sont généralement faibles au regard des coefficients de solubilité. Enfin, la cinétique de l'adsorption peut être plus rapide que celles des réactions de précipitation. Il est donc probable que les mécanismes d'adsorption dominent, pour des questions de taux de réactions, de cinétiques et d'équilibres [Bourg 1988]. Mais ces affirmations sont théoriques et doivent être nuancées en fonction du milieu et du type de liaison considéré.

En outre, l'adsorption est un phénomène répandu dans le sol de surface car celui-ci offre une grande surface spécifique, soit une surface de contact importante [Bourg 1988]. La phase solide comporte en effet de grandes surfaces (roches, plantes...) et une multitude de petites surfaces (argiles, biofilms...) et de débris en suspension dans la phase aqueuse [Marshall 1980]. En particulier, dans les bassins d'infiltration, les éléments fins apportés par

les eaux pluviales sont d'excellents sorbants de polluants comme les contaminants métalliques.

Cependant, les sols récepteurs des bassins d'infiltration sont issus d'un dépôt fluvio-glaciaire carbonaté. La précipitation et la dissolution des carbonates peuvent donc intervenir de façon prépondérante dans la chimie du sol.

B-2-3 Influence des caractéristiques et des variations des propriétés chimiques de la solution

Les processus de sorption peuvent être réversibles, au moins partiellement [Bourg 1988, Tack *et al.* 1999]. La mobilité des métaux est donc gouvernée par la compétition entre les réactions de sorption (adsorption et/ou précipitation, incluant la co-précipitation) et de relargage (dissolution, désorption⁹) [Bourg 1988]. Il est donc important d'appréhender la réversibilité et la cinétique des réactions, ainsi que les facteurs influençant ces processus.

B-2-3-1 Réversibilité des processus

La réversibilité des réactions d'adsorption est tout d'abord liée au type et à l'intensité des liaisons mises en jeu, ainsi qu'aux cinétiques d'interaction.

L'hydrophobie, par exemple, ne fait pas intervenir de liaison covalente ou ionique. C'est donc une interaction passive (qui intervient sous l'action de l'entropie), et par conséquent relativement faible. A l'opposé, la complexation, les forces de Van der Waals ou encore l'attraction électrostatique sont actives, gouvernées par l'enthalpie [Schulin *et al.* 1995]. Rappelons pour ces réactions que les liaisons covalentes (chimisorption) sont plus spécifiques, donc plus stables, que les liaisons ioniques (physisorption).

L'adsorption est un phénomène rapide, de façon générale. Plus particulièrement, les réactions d'échanges de cations sont rapides et réversibles [Hillel 1998, Heidmann *et al.* 2005]. La complexation de surface est en revanche une liaison plus forte, et les cations bivalents (comme les métaux) ont tendance à former des complexes internes à la sphère [Schulin *et al.* 1995] ; de plus, le rayon ionique des métaux de transition est faible, donc les complexes qu'ils forment sont stables.

Le type de métal (électronégativité, rayon ionique...) est également déterminant pour la cinétique et la réversibilité des réactions d'adsorption [Bourg 1988, Schulin *et al.* 1995, Lair *et al.* 2004].

Ces liaisons sont intrinsèques aux caractéristiques du milieu. Les cinétiques sont notamment d'autant plus rapides s'il y a peu de sélectivité de l'élément (ligand, groupe fonctionnel, surface, ...) avec lequel interagit le cation métallique [Schulin *et al.* 1995], et si ces adsorbants sont en excès par rapport aux teneurs en métal [Bourg 1988] : ainsi, une augmentation de la teneur en ligand pourra augmenter la complexation du métal. La stabilité

⁹ Le terme « désorption » est parfois utilisé, en particulier dans la littérature anglophone, pour désigner l'ensemble des phénomènes de relargage des métaux sorbés, que le mécanisme de sorption soit l'adsorption ou la précipitation. Dans ce manuscrit, nous nous attacherons à désigner par « désorption » le passage dans la solution de sol des métaux retenus par adsorption seule (chimisorption ou physisorption). On utilisera des termes plus généraux (« relargage », « libération ») lorsque l'on considèrera l'ensemble des mécanismes (dissolution + désorption). Ainsi, on perd en légèreté de présentation, mais on gagne en précision.

est ensuite déterminée par le nombre et la nature chimique des atomes qui se lient au métal [Schulin *et al.* 1995].

Dans les sols de surface des bassins d'infiltration, caractérisés par une surface spécifique importante et diversifiée, les éléments réactifs sont abondants au regard des faibles teneurs en métaux présents. Mais la solution contient un large panel de substances susceptibles d'entrer en compétition avec les cations métalliques. Par exemple, pour la complexation de surface, une augmentation de la teneur en compétiteurs du métal peut diminuer la quantité de ligands disponibles, et donc limiter la complexation du métal ou favoriser la désorption des métaux [Bourg 1988, Schulin *et al.* 1995].

Les caractéristiques de la phase liquide sont donc également décisives. En premier lieu, les teneurs en métaux gouvernent les équilibres thermodynamiques et leur réversibilité [Schulin *et al.* 1995, Förstner 1995, Ledin *et al.* 1996]. Ainsi, une diminution de la teneur en métaux peut entraîner un relargage [Bourg 1988]. De plus, ce sont les sites d'adsorption spécifique, mettant en jeu les liaisons les plus fortes, qui sont occupés en premier (lorsque les concentrations en métaux sont faibles), puis les sites moins spécifiques dans un second temps si les concentrations sont plus élevées [Sastre *et al.* 2006].

Mais les caractéristiques chimiques (le pH, le potentiel redox, la force ionique et la présence de compétiteurs) et hydrodynamiques (la vitesse du flux, notamment) de la solution conditionnent également la réversibilité des processus.

B-2-3-2 Facteurs influençant le transfert des métaux

B-2-3-2-a Le pH

Une diminution du pH du sol diminue la sorption (adsorption et précipitation) des cations métalliques : les métaux sont plus mobiles en conditions acides [Schulin *et al.* 1995, Ledin *et al.* 1996, Pardo et Guadalix 1996, Durand 2003, Sastre *et al.* 2006].

L'acidité favorise tout d'abord la solubilité [Nightingale 1987, Roane et Kellogg 1996]. La diminution du pH entraîne en particulier une altération de la matrice minérale [Schulin *et al.* 1995].

L'échange de cations semble également sensible aux variations de pH : une diminution du pH entraîne une remobilisation des cations qui ont été échangés [Schulin *et al.* 1995].

De plus, les protons présents dans les solutions acides s'adsorbent aux surfaces, résultant en un champ électrique globalement positif [Bourg 1988], repoussant les cations métalliques dans la solution : les protons sont des compétiteurs des métaux. Les groupes fonctionnels des surfaces deviennent eux aussi positivement chargés lorsque le pH diminue [Schulin *et al.* 1995], réduisant les interactions avec les métaux. Ils sont en effet préférentiellement associés à d'autres cations, en particulier les protons (on parle de protonation des sites), mais aussi Al^{3+} [Muris 2004, Heidmann *et al.* 2005, Sastre *et al.* 2006].

Une augmentation du pH accroît au contraire la dissociation des groupes fonctionnels, en particulier les carboxyles et les phosphates, ce qui augmente la stabilité des complexes métalliques [Schulin *et al.* 1995].

B-2-3-2-b Le potentiel redox

Les variations du potentiel redox affectent la spéciation des métaux ainsi que les liaisons qu'ils forment [Schulin *et al.* 1995]. La mobilité des métaux peut être accrue si le potentiel redox augmente, c'est-à-dire si les conditions deviennent plus oxydantes, en particulier lorsque l'on passe de conditions anaérobies à des conditions aérobies.

L'oxydation induit tout d'abord une libération de protons, donc une diminution du pH, ce qui tend à augmenter la mobilité des métaux [Bourg 1988, Förstner 1995, Schulin *et al.* 1995]. De plus, lorsque le soufre est oxydé, les précipités de sulfures de métaux sont dissous : les métaux associés sont alors relargués [Bourg 1988, Schulin *et al.* 1995]. Il y a également davantage de décomposition de la matière organique en conditions oxydantes [Bourg 1988] : les métaux associés peuvent alors être libérés.

Le potentiel d'oxydo-réduction et le pH sont donc d'importants paramètres de contrôle de la mobilité des métaux [Bourg 1988]. Le Tableau B-3 résume la tendance générale pour les trois métaux qui nous intéressent, lorsqu'ils sont dissous :

Tableau B-3 : Mobilité relative de Zn, Cu, Cd en fonction du pH et du potentiel redox, d'après Förstner [1995] et Perrono [1999]

Mobilité relative	Activité électron (potentiel redox)		Activité proton (pH)	
	réducteur	oxydant	neutre/alcalin	acide
Elevée				Zn, Cd
Moyenne		Cu, Zn, Cd		Cu
Lente	Zn		Zn, Cd	
Très lente	Cd, Cu		Cu	

Relativisons cependant ces tendances, qui sont propres à chaque milieu, en fonction de la complexité des réactions susceptibles de contrôler la mobilité des métaux. Par exemple, la présence d'argiles chargées négativement en permanence peut réduire l'influence du pH [Séguaris et Lewandowski 2003]. De plus, Cambier *et al.* [1999] ont trouvé peu d'impact, dans un sol pollué, des conditions réductrices sur Zn et surtout Cd. De même, pour des sols ayant un pouvoir tampon important, l'acidité ne sera pas un facteur important pour la mobilité de métaux [Bourg et Loch 1995], en particulier dans les sols de surface des bassins d'infiltration étudiés [Larmet 2003]. Enfin, l'influence des changements des conditions redox dépend également des processus biologiques et des effets cinétiques, ou encore des autres cations présents [Schulin *et al.* 1995].

Enfin, lorsque l'on passe en conditions anoxiques, les oxydes métalliques sont thermodynamiquement instables [Tessier *et al.* 1979, Bourg 1988, Förstner 1995]. Des conditions anaérobies promeuvent également l'accumulation dans la solution d'acides aliphatiques très chélatants, ce qui augmente aussi la mobilité [Schulin *et al.* 1995]. Or dans les bassins d'infiltration, les conditions deviennent anaérobies lors des infiltrations, lorsqu'une lame d'eau se forme, que le sol s'engorge. On a alors potentiellement un large panel de réactions possibles.

Si l'élaboration de diagramme potentiel-pH peut permettre de prédire la spéciation dans des solutions, il en va autrement dans les sols, en particulier ceux des bassins d'infiltration, où interviennent une large gamme de réactifs et de réactions.

B-2-3-2-c La force ionique

La force ionique (FI) est un paramètre de contrôle important pour la mobilité des métaux [Bourg 1988, Schulin *et al.* 1995, Wang *et al.* 1997]. Cette influence peut se comprendre par son effet sur l'épaisseur de la double-couche diffuse ($1/k$, longueur de Debye). En effet, la force ionique augmente lorsqu'il y a davantage d'ions en solution : ceux-ci entraînent donc une compression de la double-couche [Kretschmar et Sticher 1998, Rousseau 2003], comme l'illustre la Figure B-14 :

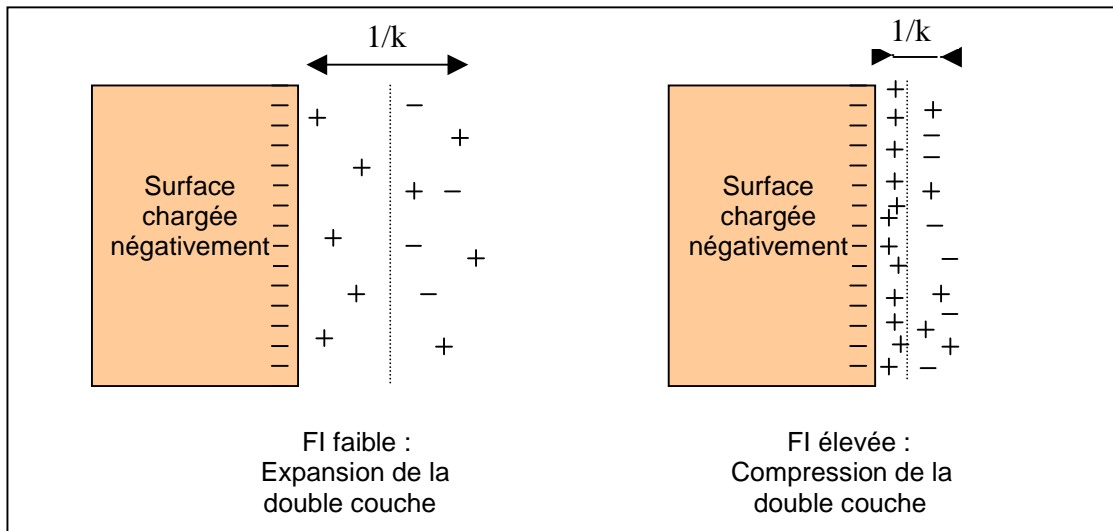


Figure B-14 : Influence de la force ionique sur l'épaisseur de la double-couche

Les cations, concentrés dans la solution de sol, deviennent des compétiteurs des métaux pour les sites d'adsorption. La compétition avec les protons, par exemple, explique la désorption des métaux à des pH faibles, évoquée plus haut [Bourg 1988, Heidmann 2005] ; la présence de potassium et de sodium est également susceptible d'entraîner la désorption partielle de métaux [Wang *et al.* 1997, Heidmann *et al.* 2005].

Mais ce sont surtout les espèces inorganiques de même charge (divalents) qui concurrencent les métaux [Wang *et al.* 1997, Sastre *et al.* 2006]. En particulier, la compétition pour les sites d'adsorption s'opère entre les cations métalliques eux-mêmes : leur présence peut inhiber l'adsorption ultérieure d'autres métaux. Des études introduisant des métaux à des concentrations variables dans des sols de caractéristiques différentes, soulignent surtout la variabilité des résultats, et l'importance tant des propriétés du sol que du métal considéré [Alesii *et al.* 1980, Bourg 1988, Heidmann *et al.* 2005]. L'ordre dans lequel les métaux sont injectés, donc l'historique des apports, est également un facteur d'influence [Kurdi et Doner 1983].

Dans les sols, Fe^{2+} , Mn^{2+} [Schulin *et al.* 1995] et Mg^{2+} [Sastre *et al.* 2006] sont des compétiteurs importants des métaux lourds pour les sites de sorption, mais ce sont surtout les ions Ca^{2+} qui ont un rôle prédominant [Bourg 1988, Kozdrój 1995, Wang *et al.* 1997, Kaschl *et al.* 2002], *a fortiori* dans les sols calcaires considérés dans cette étude.

Enfin, ces mécanismes dépendent de la teneur en métaux dans la solution de sol [Bourg 1988, Förtstner 1995]. En particulier, l'adsorption est proportionnellement moins importante lorsque la concentration en métaux est élevée, qu'avec de faibles teneurs. Les sites d'adsorption spécifiques des métaux sont alors saturés, et une partie de la sorption est assurée par des sites

moins sélectifs, avec des liaisons plus faibles, ce qui accentue la compétition entre les cations ainsi que les phénomènes d'échange cationique [Sigg *et al.* 2000, Sastre *et al.* 2006].

Ainsi, l'augmentation de la force ionique et la présence de compétiteurs tendent à diminuer la sorption des métaux, donc à augmenter leur mobilité. En laboratoire, Saiers et Hornberger [1999] ont observé une diminution de l'affinité de la kaolinite pour le ^{137}Cs , et Ledin *et al.* [1996] celle de la kaolinite et des bactéries pour Zn et Cd. A l'inverse, l'adsorption de métaux lourds peut résulter en un relargage de cations, en particulier de cations divalents, de protons (qui augmentent alors l'acidité de la solution de sol), ou encore de sodium [Kurdi et Doner 1983, Heidmann *et al.* 2005, Sastre *et al.* 2006].

Dans les bassins d'infiltration, la force ionique peut être localement très élevée, du fait de la pluralité des éléments charriés par les eaux pluviales. Les ions Ca^{2+} et Na^+ en particulier sont d'une part abondants dans les eaux pluviales, et issus du sol d'autre part.

B-2-3-2-d Influence du flux

Le flux de la solution à travers le sol influence :

- les conditions d'oxydo-réduction, évoquées plus haut : en particulier, lorsque l'intensité dépasse la capacité d'infiltration à saturation du sol (processus d'infiltration hortonien), une lame d'eau se forme à la surface du sol et limite l'oxygénation du milieu ;
- l'organisation des interfaces (surfaces de contact) et le temps de contact entre la matrice solide et la solution [Bourg 1988].

Lorsque le flux est plus rapide, une partie de la porosité peut ne pas être visitée par la solution de sol (elle est « by-passée ») : le transfert est facilité dans les macropores [Nielsen *et al.* 1986], auquel cas la quantité d'éléments pouvant être désorbés ou solubilisés s'en trouve réduite. A l'inverse, en général, plus le flux est lent, plus l'atténuation des métaux dissous le long d'une colonne est importante [Alesii *et al.* 1980, Bourg 1988].

Un temps de contact court limite donc les phénomènes de cinétique lente. Or la sorption est due à deux cinétiques généralement différentes [Martin-Garin *et al.* 2003, Limousin 2006] :

- les phénomènes d'adsorption de sphère externe sont théoriquement considérés comme étant instantanés. Dans la pratique, on qualifie d'« instantané » des réactions de cinétique inférieure à une demi-heure environ [Martin-Garin *et al.* 2003, Guiné 2006] ;
- les phénomènes d'adsorption de sphère interne et de précipitation sont théoriquement plus lents et moins réversibles. Ils sont régis par des constantes à l'équilibre (Ex : dissolution de la calcite).

Ainsi, Limousin [2006] a modélisé avec succès que la sorption faisait intervenir des réactions instantanées réversibles, auxquelles s'ajoutaient des réactions lentes irréversibles, qui ne pouvaient être observées qu'avec des concentrations faibles : à concentration plus élevée, la rétention irréversible lente est masquée par les réactions rapides. Ayant établi que les phénomènes de précipitation étaient peu plausibles, il a postulé que l'échange d'ions était responsable des cinétiques rapides et la complexation des cinétiques lentes.

Mais les phénomènes de sorption et de relargage ne présentent pas les mêmes cinétiques. Bien que les expériences de sorption permettent d'appréhender les mécanismes d'attachement des métaux aux surfaces, et par là leur « intensité », les cinétiques mises en jeu ne sont pas du même ordre de grandeur. Typiquement, bien que la précipitation n'intervienne généralement qu'après l'adsorption, les phénomènes de dissolution peuvent être rapides. A

l'inverse, des mécanismes de diffusion peuvent limiter des mécanismes de désorption rapides. Enfin, le relargage de métaux retenus par des mécanismes de chimisorption est généralement plus lente que leur adsorption [Saiers et Hornberger 1996, Limousin 2006]. La libération des métaux ne peut donc pas être directement évaluée par les expériences de sorption seules [Sastre *et al.* 2006].

Les vitesses d'infiltration mises en œuvre en laboratoire sont généralement en-deçà de ce qui est rencontré *in situ* dans les bassins d'infiltration. En effet, ces derniers drainent les effluents générés par un bassin versant de taille très supérieure à la surface du bassin lui-même. Les sols de surface des bassins d'infiltration comportent également une fraction organique importante et très particulière (grasse, polluée, hydrophobe) en comparaison des sols ou milieux poreux généralement étudiés en laboratoire, dont le rôle et le comportement dans le transfert sont mal connus. Le fait que les sols soient soumis à des cycles alternant séchage et réhumidification augmente également la mobilisation des différentes substances dissoutes [Ledin *et al.* 1996]. La teneur en eau initiale, enfin, modifie le lieu du transfert, et éventuellement la réactivité du milieu.

Ces particularités renforcent l'intérêt d'étudier la libération et le transfert des métaux dans des conditions hydrodynamiques réalistes.

B-2-4 Les éléments réactifs du milieu poreux

Comme illustré sur la Figure B-15, dans le sol, les métaux peuvent se trouver [Schulin *et al.* 1995, Wang *et al.* 1997]:

- soit dans la solution de sol, dissous ou complexés avec les espèces organiques ou inorganiques en solution ;
- soit en interaction avec la phase solide organique ou minérale.

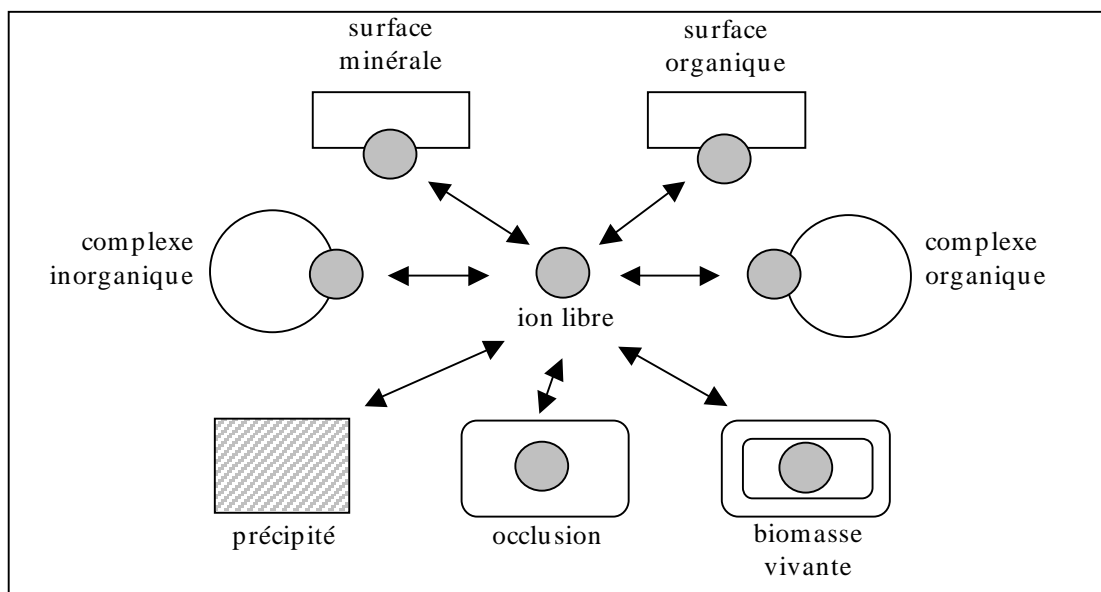


Figure B-15 : Interactions de métaux lourds dans le sol (d'après Schulin *et al.* [1995])

B-2-4-1 La matière minérale

La matière minérale est composée [Duchaufour 1995, Hillel 1998] :

→ de matériaux primaires, formant essentiellement la fraction grossière ;

→ de matériaux secondaires issus de la transformation biochimique et géochimique (altération) de certains minéraux primaires, qui constituent l'essentiel de la fraction fine.

Les sols de surface des bassins d'infiltration sont en outre enrichis en minéraux secondaires par les apports extérieurs dus aux eaux pluviales.

La composition moyenne de la phase minérale des sols est présentée sur la Figure B-16 :

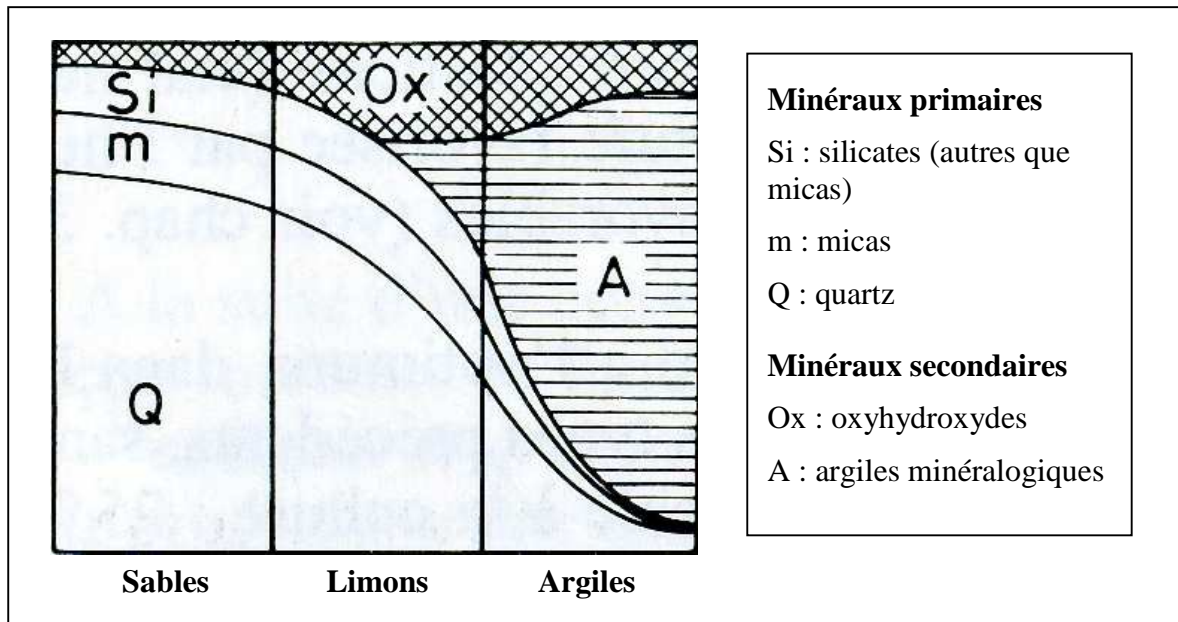


Figure B-16 : Composition moyenne de la phase minérale [Duchaufour 1995]

Les polluants métalliques ont une affinité prononcée pour les particules fines du sol [Nightingale 1987, Perrono 1999, Tack *et al.* 1999, Durand 2003, Lair *et al.* 2004, Heidmann *et al.* 2005]. De plus, les sols considérés dans cette étude sont très calcaires. Les principaux éléments minéraux réactifs sont donc les oxydes et les oxyhydroxydes, les carbonates et les argiles minéralogiques [Angove *et al.* 1997, Perrono 1999].

B-2-4-1-a Les oxyhydroxydes

Les oxydes et hydroxydes de fer (comme la goethite $\alpha\text{-FeOOH}$ ou l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), d'aluminium (comme la gibbsite) et de manganèse résultent de l'altération des minéraux primaires. Dans les sols, ils évoluent ainsi, au fur et à mesure de l'oxydation de la matière, vers des phases solubles ou complexées, amorphes, et enfin cristallines [Duchaufour 1995].

Présentant une surface spécifique élevée ($100\text{-}800\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, contre $0,05\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ pour le sable [Musy et Soutter 1991]), ils représentent une phase de rétention privilégiée pour beaucoup de métaux [Bourg 1988, Musy et Soutter 1991, Perrono 1999]. Les oxydes et les hydroxydes ont une Capacité d'Echange Cationique (CEC) assez faible (2 à 6 méq/kg [Musy et Soutter 1991]). Les liaisons formées sont des complexations de surface, qui dépendent très fortement du pH [Angove *et al.* 1997, Heidmann *et al.* 2005].

De plus, les oxyhydroxydes de Fe et de Mn sont formés en conditions oxydantes [Bourg 1988], ils sont alors peu mobiles [Förstner 1995, Hillel 1998]. Mais les formes réduites des oxydes de Mn et oxyhydroxydes de Fe sont hydrosolubles, si bien que lorsque ces complexes sont réduits et dissous, par exemple lorsque l'on passe de conditions oxydantes à des conditions anoxiques (infiltration dans les bassins, *waterlogging*) ou lorsque l'activité biologique est importante, les métaux qui leur sont associés sont relargués [Bourg 1988, Förstner 1995, Sigg *et al.* 2000, Triffault-Bouchet 2004]. En outre, Mn^{2+} et Fe^{2+} peuvent alors devenir des compétiteurs des cations métalliques pour les sites d'adsorption [Bourg 1988]. Enfin, l'adsorption des métaux par les oxydes augmente avec la température [Angove *et al.* 1998].

B-2-4-1-b Le calcaire

Les carbonates de calcium possèdent une grande capacité d'immobilisation des métaux [Isenbeck *et al.* 1987, Perrono 1999, Usman *et al.* 2004]. Ceux-ci peuvent être fixés soit par adsorption, par précipitation d'hydroxydes ou de carbonates, ou encore par insertion dans le réseau de $CaCO_3$ [Perrono 1999, Martin-Garin *et al.* 2003]. Le phénomène mis en jeu dans les sols très carbonatés semble être davantage une incorporation par la matrice qu'une pure adsorption de surface ; ce sont donc des liaisons peu réversibles [Bourg 1988]. Bourg [1988] a également relevé que l'adsorption du zinc était plus forte sur les carbonates de magnésium que sur les carbonates de calcium, pour des questions de configuration spatiale de ces cristaux.

On observe par ailleurs une augmentation sur le long terme de l'adsorption de Cd par la calcite, indiquant une diffusion de Cd dans les particules de $CaCO_3$; l'équilibre de cette réaction est beaucoup plus rapide avec les particules fines de $CaCO_3$ qu'avec les fractions plus grossières [Bourg 1988]. Le carbonate de calcium influence également la cinétique des mécanismes. Par exemple, pour l'adsorption, dont la cinétique est généralement très rapide, l'équilibre est atteint beaucoup plus lentement en présence de carbonate de calcium [Bourg 1988].

Le pH contrôle largement la précipitation des carbonates, car ceux-ci sont dissous quand le pH diminue [Février 2001, Durand 2003]. Cependant, ces systèmes présentent un fort pouvoir tampon [Duchaufour 1995, Sigg *et al.* 2000], renforcé en présence de matière organique [Schulin *et al.* 1995, Duchaufour 1995].

Les carbonates constituent une fraction majeure des sols étudiés ici. Février [2001] et Lassabatère [2002] ont ainsi montré que la rétention de Zn et Cd dans le sol sous-jacent des bassins d'infiltration pouvait s'effectuer principalement par précipitation sous la forme carbonatée et/ou hydrocarbonatée.

B-2-4-1-c Les argiles

On a défini plus haut les argiles comme étant les particules de diamètre inférieur à 2 μm . Cette appellation prête cependant à confusion avec les argiles minéralogiques (voir Figure B-16) : la classe granulométrique des argiles inclut les argiles minéralogiques, mais aussi d'autres minéraux, en particulier les oxyhydroxydes [Duchaufour 1995]. Dans ce qui suit, le terme « argiles » désignera donc les argiles minéralogiques.

Ce sont sous nos latitudes des silicates d'aluminium à structure en feuillets, chaque feuillet étant constitué de couches tétraédriques (quatre atome d'oxygène et un atome de silice) et octaédriques (six atomes d'oxygène ou hydroxyles entourant un atome d'aluminium ou de magnésium). On distingue, en fonction du ratio dans les feuillets entre les couches tétraédriques et octaédriques [Duchaufour 1995, Hillel 1998] :

- la kaolinite (dite 1/1) : elle comporte une couche tétraédrique de silice et une couche octaédrique d'aluminium ;
- les illites, les smectites (ou montmorillonites) et les vermiculites (2/1) : deux couches tétraédriques de silice encadrent une couche octaédrique d'aluminium (illites et smectites) ou de magnésium (vermiculites) ;
- les chlorites (2/1/1) : à la configuration précédente d'ajoute une quatrième couche de type octaédrique à base d'Al ou de Mg.

Les argiles sont des sorbants importants pour les métaux lourds, car ils sont abondants, ont une surface spécifique importante (jusqu'à $800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), des charges négatives et des groupements de surface réactifs, leur conférant une CEC élevée, jusqu'à 1500 meq.kg^{-1} [Musy et Soutter 1991, Duchaufour 1995, Heidmann *et al.* 2005].

Elles peuvent donc présenter trois types de sites de sorption principaux pour les cations métalliques [Angove *et al.* 1997, Heidmann *et al.* 2005] :

- par complexation, sur des groupements réactifs de surfaces hydroxyles (Al-OH et Si-OH, notés de façon générique S-OH) peuvent opérer une sorption spécifique (dans les coins) ; ils peuvent former des complexes de sphère interne avec les cations métalliques. Ils dépendent très fortement du pH : ils s'ionisent sous la forme S-OH_2^+ et S-O^- à pH respectivement faible et élevé ;
- par échange de cations :
 - sur des sites portent des charges négatives permanentes¹⁰, peu influencées par le pH, sur lesquels peuvent se produire des échanges de cations (sur les faces). L'adsorption des métaux a alors pour conséquence le relargage des ions initialement adsorbés ;
 - entre les feuillets.

Elles peuvent donc former avec les métaux des complexes de surfaces, de sphère interne (liaisons covalentes et électrostatiques) et externe (liaisons électrostatiques) [Sigg *et al.* 2000], en une ou deux étapes [Angove *et al.* 1998] : pour la kaolinite par exemple, l'adsorption est assurée par les seuls échanges d'ions à pH faible, puis les sites de surface interviennent en plus lorsque le pH est plus élevé [Angove *et al.* 1997]. Enfin, d'autres phénomènes peuvent intervenir, comme les échanges avec des protons et la compétition pour les sites de sorption entre les métaux [Heidmann *et al.* 2005], l'adsorption de sodium et la formation de complexes avec les groupes hydroxyles de charge variable [Angove *et al.* 1997].

La cinétique d'adsorption sur les argiles est très rapide [Saiers et Hornberger 1996]. Enfin, il y a davantage d'adsorption sur les argiles quand la température croît [Angove *et al.* 1998].

Bourg [1988] note cependant que l'influence des argiles sur la capacité d'adsorption totale semble être négligeable par rapport à la contribution de la matière organique et des oxydes de Fe et de Mn. Cette assertion est à tempérer en fonction de chaque matrice.

¹⁰ Les charges sont dues à des substitutions de Si^{4+} par Al^{3+} dans les couches tétraédriques (charges négatives très élevées ; cas de la kaolinite et des illites) et Al^{3+} par Mg^{2+} dans les couches octaédriques (charges moins élevées ; cas des smectites) ; les chlorites sont dénuées de charges [Duchaufour 1995, Angove *et al.* 1997, Hillel 1998].

B-2-4-2 La matière organique non-vivante du sol

La matière organique du sol peut être un facteur de contrôle majeur de la disponibilité et de la mobilité des métaux lourds, en raison des sites d'adsorption qu'elle possède et parce qu'elle altère les propriétés chimiques générales du sol [Lair *et al.* 2004].

La matière organique est la matière carbonée, provenant d'êtres vivants (flore et faune), de leur décomposition et des déchets issus de leur métabolisme. Elle est en constante évolution sous l'action de l'activité biologique, des transformations chimiques et des changements environnementaux ; elle est donc diversifiée et hétérogène [Schulin *et al.* 1995, Durand 2003]. On distingue la matière organique vivante et morte, cette dernière étant elle-même constituée de la matière macroorganique et de l'humus [Schulin *et al.* 1995].

Les substances non-humiques, rassemblées sous le terme de « lipides » par Durand [2003], sont essentiellement des carbohydrates, des polymères aromatiques, des protéines et des biomacromolécules aliphatiques [Schulin *et al.* 1995]. En particulier, les polluants organiques présents à la surface des bassins d'infiltration, issus des eaux pluviales, tels que les hydrocarbures linéaires et polycycliques, les composés aromatiques ou encore les acides gras, appartiennent à cette fraction [Durand 2003]. Ils sont caractérisés par une forte hydrophobie [Durand 2003], qui contribue à diminuer la conductivité hydraulique des sols de surface des bassins d'infiltration.

Les substances humiques peuvent être considérées comme des supramolécules, constituées de petites molécules, dérivées de la dégradation de la matière organique, liées entre elles par des liaisons de faible énergie [Durand 2003]. Elles peuvent être totalement insolubles (humine), acide-insoluble mais base-soluble (acides humiques) ou solubles (acides fulviques) [Schulin *et al.* 1995, Durand 2003]. Ces substances possèdent, comme l'argile, des propriétés colloïdales.

Les bactéries constituent la matière organique vivante. Leurs spécificités sont détaillées au paragraphe suivant.

La matière organique participe efficacement à la rétention des métaux par adsorption [Bourg 1988, Schulin *et al.* 1995, Perrono 1999, Séquaris et Lewandowski 2003, Usman *et al.* 2004, Ermakov *et al.* 2004, Lair *et al.* 2004]. Elle est tout d'abord sujette à des phénomènes de précipitation/coagulation, qui peuvent induire un emprisonnement des métaux. Ceux-ci peuvent également être retenus :

→ sous forme échangeable (donc assez facilement mobilisable), car la matière organique possède une grande CEC (2000 à 5000 meq.kg⁻¹), due en particulier aux charges négatives de la matière humique [Musy et Soutter 1991, Schulin *et al.* 1995, Hillel 1998] ;

→ ou à l'état de complexes (« complexes organo-métalliques ») dans lesquels ils sont plus énergiquement fixés [Bourg 1988, Schulin *et al.* 1995, Perrono 1999, Robert et Juste 1999, Lair *et al.* 2004].

Le mécanisme le plus fréquemment décrit est la complexation des métaux avec les groupes fonctionnels chargés négativement de la matière organique (lorsque le ligand est organique, on parle également de « chélation »). La liaison qui prédomine entre les métaux et les ligands organiques est donc la complexation de sphère interne [Schulin *et al.* 1995]. En particulier, les groupes carboxyles (-COOH) et hydroxyles phénoliques (-OH) des acides humiques et fulviques ont une très grande capacité d'adsorption [Schulin *et al.* 1995, Deberdt *et al.* 2002]. La matière humique possède d'autres groupements, en particulier amines (dont les amines primaires -NH₂), =N, soufrés (comme les sulfhydryles -SH), éthers (comme les méthoxyles -

O-CH₃), carbonyles (>C=O, CH₃CO-) et phosphates, qui peuvent intervenir dans la complexation [Schulin *et al.* 1995, Durand 2003, Croué *et al.* 2003].

Les charges électrostatiques négatives proviennent par ailleurs de la dissociation de ces groupes (les groupes sont ionisés), au moins carboxyles (-COOH), hydroxyles phénoliques (-OH) [Musy et Soutter 1991] et amines [Croué *et al.* 2003].

La plupart des substances non-humiques sont des chélateurs importants des métaux [Schulin *et al.* 1995]. Mais peu d'informations sont connues sur les liaisons entre les métaux et la matière organique non humique, en particulier pour sa part hydrophile [Croué *et al.* 2003].

Parmi la fraction humique, l'affinité des acides humiques et fulviques varie d'un cation à l'autre : elle est théoriquement prépondérante pour Cu²⁺, moins importante pour Zn²⁺, et moins encore pour Cd²⁺ [Sigg *et al.* 2000]. Dans le cadre de l'étude de trois sédiments de bassins d'infiltration, Durand [2003] a trouvé que, au sein des substances humiques, le cuivre était présent à la fois dans les acides humiques et fulviques, tandis que le zinc et le cadmium étaient de façon prépondérante liés aux acides fulviques, donc à la fraction la plus mobile. Les complexes formés entre la matière organique et le cuivre sont de surcroît beaucoup plus forts qu'avec Cd²⁺ et Zn²⁺ [Schulin *et al.* 1995].

De plus, les liaisons entre la matière organique et les métaux sont sensibles à la teneur et la composition de la matière organique, à la teneur en eau, à la concentration en autres ions, au type et à la concentration en surfaces minérales, à la disponibilité des nutriments et à la température [Schulin *et al.* 1995]. Schulin *et al.* [1995] et Ledin *et al.* [1996] indiquent également que la stabilité des complexes formés entre les ions métalliques et les acides fulviques diminue quand la force ionique augmente. Mais ce sont surtout les changements de pH (qui influencent la dissociation des groupements fonctionnels à caractère acide ou basique, -COOH, -OH) et de conditions redox qui peuvent induire un risque de relargage des métaux par la matière organique [Musy et Soutter 1991, Schulin *et al.* 1995]. Lair *et al.* [2004] trouvent également expérimentalement une corrélation positive entre le pH et le taux d'adsorption de la matière organique. Bourg [1988] ajoute que l'on peut considérer une relation linéaire entre les valeurs logarithmiques des constantes de complexation par la matière organique et le pH.

L'affinité conjointe des métaux pour les fines (<2 µm) et pour la matière organique du sol [Legret *et al.* 1994] porte à croire que la fraction la plus petite de la matière organique du sol est le compartiment le plus réactif. Cependant, la contribution des fractions grossières peut être non négligeable vis-à-vis de la disponibilité des métaux dans le sol [Lamy *et al.* 1999]. La matière organique particulaire contient entre autres les formes les moins stables de la matière organique du sol, la moins évoluée, qui est donc en continuelle évolution sous l'influence des microorganismes du sol (caractère labile) [Lamy *et al.* 1999].

De plus, l'histoire du sol et l'état physiologique des bactéries affectent particulièrement la dégradation [Skipper *et al.* 1996]. En milieu pollué, comme les sols de surface des bassins d'infiltration, les métaux sont susceptibles de freiner l'évolution de la matière organique [Valsecchi *et al.* 1995, Lamy *et al.* 1999]. Schulin *et al.* [1995] suggèrent l'existence d'un mécanisme de *feedback* dans les sols pollués : les polluants métalliques inhibent la minéralisation par les bactéries, or la capacité de stockage de métaux par la matière organique augmente lorsque le degré d'humification diminue, donc l'accumulation des métaux est favorisée.

Enfin, la matière organique est dite légère lorsque sa densité est inférieure à 1,13 g.cm⁻³, intermédiaire si celle-ci est comprise entre 1,13 et 1,37 g.cm⁻³, et lourde si elle est

supérieure à $1,37 \text{ g.cm}^{-3}$ [Rühlmann *et al.* 2006]. C'est la fraction légère de la matière organique qui est fréquemment mise en cause dans la complexation des métaux [Lamy *et al.* 1999].

B-2-4-3 Les bactéries

B-2-4-3-a La biosorption

Les métaux ont une forte affinité pour les cellules bactériennes, auxquelles ils se lient de façon forte et stable [Beveridge et Murray 1980, Fein *et al.* 1997].

Les métaux peuvent être accumulés et séquestrés à la surface des membranes des bactéries (adsorption de surface), à l'intérieur des cellules (accumulation intra-cellulaire) ou à l'extérieur (accumulation extra-cellulaire) par le biais d'exopolymères et de métabolites qu'elles sécrètent [Gadd 1992, Ford et Mitchell 1992, White *et al.* 1995, Roane et Kellogg 1996, Chang *et al.* 1997, Hébrard-Labit 1998, Muris 2004]. Les mécanismes mis en jeu sont l'adsorption, la précipitation et le transport actif vers l'intérieur de la cellule [Ledin 2000]. Ces interactions entre les bactéries et les métaux, regroupées sous le terme de « biosorption », sont résumées sur la Figure B-17 :

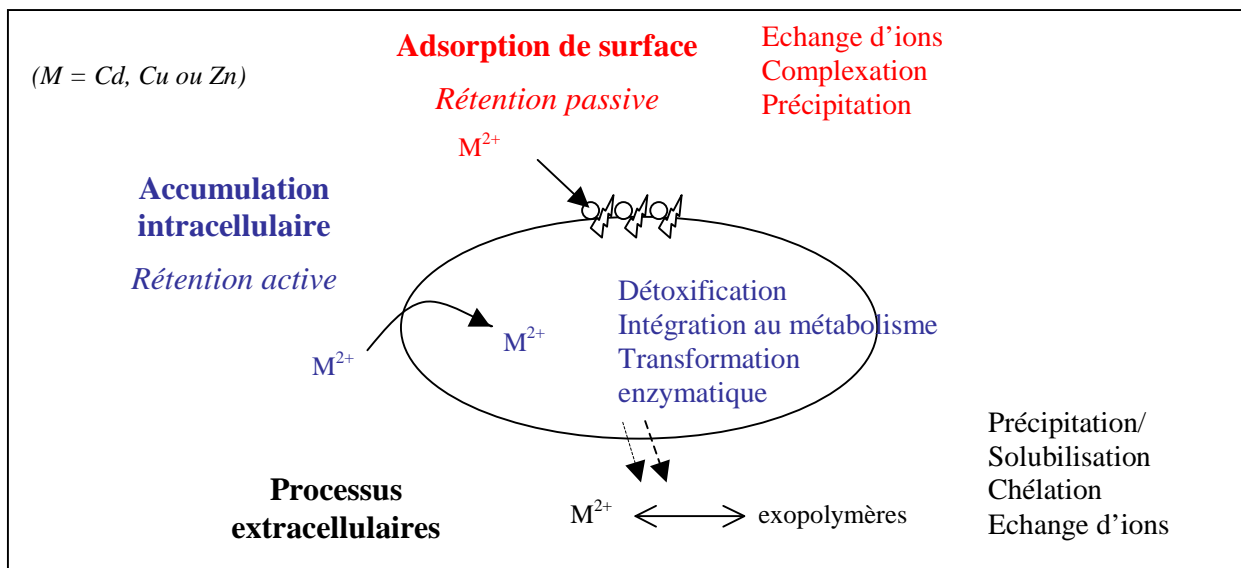


Figure B-17 : Interactions microorganismes/métaux
(d'après White *et al.* [1995], Hébrard-Labit [1998])

La biosorption surfacique peut avoir lieu que les bactéries soient mortes ou vivantes [White *et al.* 1995, Chang *et al.* 1997, Ledin 2000]. Kurek *et al.* [1982] ont même observé que davantage de Cd était adsorbé par des cellules mortes que par des cellules vivantes¹¹. En revanche, la biosorption intra- et extracellulaire ne peut se produire qu'avec des bactéries vivantes, car de l'énergie est nécessaire [Chang *et al.* 1997].

Enfin, de façon générale, la biosorption peut être réalisée par la biomasse libre ou immobilisée, active et inactive [White *et al.* 1995]. Elle est variable d'un organisme à l'autre, dépend de la résistance de la cellule, de l'espèce microbienne et de son état physiologique

¹¹ Qui elles-mêmes adsorbent plus de Cd que l'argile, qui adsorbe plus que le sable [Kurek *et al.* 1982].

dans l'habitat [Kurek *et al.* 1982] et de sa phase de croissance [Chang *et al.* 1997, Ledin 2000, Guiné 2006].

Adsorption de surface

Les parois bactériennes offrent une surface spécifique importante, du fait de la taille colloïdale des cellules [Ledin 2000]. Elles possèdent en outre une forte affinité pour les cations. On retrouve en effet les mêmes propriétés de surface que pour la matière organique de façon générale [Beveridge et Murray 1980, Bellin et Rao 1993, White *et al.* 1995, Beveridge *et al.* 1997, Fein *et al.* 1997] :

→ des groupes fonctionnels réactifs : carboxyles, amines, hydroxyles, phosphates...

Les groupes contenant de l'oxygène (carboxyles, hydroxyles phénoliques et alcooliques, carbonyles et méthoxyles) sont particulièrement importants [White *et al.* 1995]. Ce sont surtout les groupements carboxyles et phosphates qui contribuent à l'adsorption de métaux [Plette *et al.* 1996, Fein *et al.* 1997] ; les sites phosphoryles et amine peuvent également contribuer au phénomène [Ledin 2000, Guiné *et al.* 2006] ;

→ une charge négative aux pH rencontrés dans les sols, due à la dissociation de ces groupes fonctionnels (ionisation).

Les métaux peuvent donc être adsorbés dans la double-couche diffuse, par échange d'ions, ou complexés avec les groupes fonctionnels. Mais l'adsorption des cations bivalents à la paroi dans la double-couche diffuse (non spécifique) semble faible comparée aux liaisons spécifiques avec les groupes fonctionnels [Plette *et al.* 1996, Fein *et al.* 1997, Guiné *et al.* 2006]. Les protéines et les peptides de la paroi [White *et al.* 1995] et les capsules bactériennes extracellulaires [Bellin et Rao 1993] interagissent également avec les métaux.

Les liaisons entre les bactéries et les cellules peuvent alors avoir lieu en au moins deux étapes : les métaux sont fixés par complexation sur les sites réactifs, puis se déposent par augmentation des précipités [Beveridge et Murray 1980, Beveridge *et al.* 1997].

La capacité de séquestration des cations métalliques par les parois des bactéries dépend du Gram¹² [Beveridge et Murray 1980, White *et al.* 1995, Beveridge *et al.* 1997]. Pour les Gram+, c'est la nature anionique de la paroi qui confère aux cellules leur grande capacité de séquestration [Beveridge *et al.* 1997] ; les interactions ont lieu entre les cations et les polyanions de la paroi. Les groupes fonctionnels concernés sont principalement les groupes carboxyles des peptidoglycanes [White *et al.* 1995, Beveridge *et al.* 1997].

La structure des parois des bactéries Gram- est très différente : elle se caractérise par une double couche lipidique présentant sur sa face externe de nombreux lipopolysaccharides (LPS), qui déterminent l'essentiel de la physico-chimie de la surface des Gram- et qui interagissent fortement avec les métaux [Beveridge *et al.* 1997]. Les LPS, qui sont dénués de charges importantes, sont dominés par leurs groupements phosphate [White *et al.* 1995, Beveridge *et al.* 1997].

Les bactéries Gram+ semblent avoir un comportement assez proche, alors que l'adsorption peut être différente d'une bactérie Gram- à une autre [Fein 2000]. Enfin, Fein [2005] précise que pour les bactéries Gram+, l'adsorption est plus importante pour les bactéries vivantes, tandis que pour les Gram-, on obtient le même ordre de grandeur pour les bactéries mortes et vivantes.

¹² Des compléments bibliographiques sur la structure des bactéries, concernant en particulier la distinction Gram+/Gram-, sont proposés dans l'Annexe I.

Cependant, des travaux récents montrent qu'il y a peu de différences en termes de Cd adsorbé d'une bactérie à l'autre (quels que soient le Gram, les groupes fonctionnels...) [Fein 2005].

Le fait que les bactéries sont en milieu naturel principalement sous forme de biofilms [Beveridge *et al.* 1997] influence plus largement la biosorption. En effet, les cellules sont alors liées entre elles grâce aux exopolymères (EPS), qui représentent la grande majorité du biofilm. Les EPS peuvent de plus retenir diverses molécules exsudées par les bactéries ; l'ensemble est désigné sous le terme « substances polymériques extracellulaires »¹³, et possède une très forte capacité de sorption [Muris 2004, Guiné *et al.* 2006]. Il est possible que les groupes fonctionnels des EPS soient plus réactifs, ou plus concentrés en sites réactifs, que ceux des parois cellulaires [Muris 2004].

Muris [2004] a établi une capacité d'adsorption des biofilms vis-à-vis du Zn^{2+} supérieure à celle des cellules libres. De même, Guiné *et al.* [2006] ont calculé que l'adsorption dépassait largement les capacités des groupes de surface, concluant à un rôle dominant des EPS (et peut-être de l'adsorption intracellulaire). On estime ainsi que 90% de la réactivité des biofilms est due aux polymères extracellulaires [Beveridge *et al.* 1982, Xue *et al.* 1988].

Processus extracellulaires

Les processus extracellulaires ont lieu entre les métaux et les métabolites excrétés par les microorganismes. Il peut s'agir d'une immobilisation des métaux par formation de sels insolubles, ou au contraire d'une solubilisation, favorisant ainsi le transport, par exemple lorsque les métabolites sont acides, ou que l'on a un phénomène de complexation ou de co-précipitation.

On peut également avoir une interaction surfacique entre métal et polymère extracellulaire. Ford et Mitchell [1992] suggèrent, dans ce mécanisme, le rôle des charges négatives sur les groupes fonctionnels des exopolymères. Ceux-ci peuvent alors mobiliser, puis immobiliser le métal. Ils constituent alors des supports mobiles, des vecteurs de transport pour les métaux : lorsqu'ils remobilisent les métaux, par adsorption, à partir d'un élément de la matrice où ils étaient piégés, ils augmentent ainsi la mobilité des métaux en milieu poreux [Schulin *et al.* 1995, Ledin 2000].

Accumulation intracellulaire

Les bactéries vivantes peuvent incorporer les métaux qui leur sont essentiels, mais également ceux qui ne le sont pas lorsque leurs besoins en oligo-éléments ne sont pas satisfaits [Ledin 2000]. Après une interaction préalable avec les ligands de surface ou extracellulaires, le polluant pénètre lentement la cellule. Il est relargué à l'intérieur de la cellule, puis intégré aux mécanismes biochimiques [Ford et Mitchell 1992]. Ce peut être pour les besoins des activités enzymatiques de la cellule, ou pour détoxifier (le métal évolue vers des formes moins toxiques, ou volatiles ; ex : méthylation du mercure). Il s'agit généralement d'une rétention irréversible ; on a donc une accumulation du métal dans la cellule.

¹³ *Extracellular polymeric substances*, donc également désignées par le sigle EPS dans la littérature anglophone.

Caractéristiques

Pour les bactéries vivantes, les processus de biosorption peuvent donc être indépendants du métabolisme (sorption physique ou chimique) ou liés au métabolisme (transport interne, précipitation extracellulaire) [Gadd 1992, White *et al.* 1995, Chen *et al.* 2000, Ledin 2000]. La part d'adsorption due aux processus actifs et passifs varie largement d'un organisme à l'autre et d'un métal à l'autre [Ledin 2000]. Il semblerait cependant que l'affinité des métaux pour les bactéries soit principalement abiotique, par rétention passive, due aux propriétés de surfaces des cellules et des exopolymères [Fein *et al.* 1997, Couillard 2005].

La biosorption passive est un mécanisme dont la cinétique est rapide (quelques minutes), la biosorption active plus lente [Ledin 2000].

Notons également que la biosorption, spécifique ou non, est limitée. Ainsi, Kurek *et al.* [1982] ont observé que le pourcentage de Cd adsorbé augmentait avec la quantité de microorganismes, mais pas linéairement : la quantité de Cd adsorbé par unité de poids de microorganisme diminue. Il y a donc une diminution de la surface spécifique cellulaire, due à l'attachement des cellules, ou la formation de biofilms...

D'autre part, la fixation de Cd et de Cu dans une cellule de *A. Pullulans* (champignon polymorphe) entraîne le relargage de deux ions K^+ [Mowll et Gadd 1984, Gadd et Mowll 1985] ; cela suggère également que l'adsorption est limitée par le nombre d'ions « disponibles » pour être échangés.

Enfin, Guiné *et al.* [2006] ont remarqué que la proportion de Zn adsorbé par les cellules diminuait lorsque la concentration en Zn augmentait : il y a donc une saturation des sites de surface (relation de Langmuir).

B-2-4-3-b Influence des paramètres conditions physico-chimiques sur la biosorption

La surface des bactéries présente le même type de charges et de groupes fonctionnels que la matière organique non-vivante. La biosorption passive est donc réversible [Fein *et al.* 1997] et très sensible au pH et aux potentiels de surface [Skipper *et al.* 1996]. En plus des caractéristiques propres aux cellules et au métabolisme, la biosorption dépend donc essentiellement du type de métal, du pH, de la force ionique, et des autres cations en présence [Ledin 2000].

L'optimum de biosorption en fonction du pH dépend de la souche et du métal. En-dessous d'un certain pH, il n'y a pas d'adsorption, probablement car la concentration en protons augmente, que les surfaces se chargent positivement et que les cations métalliques sont moins attirés ; puis l'adsorption augmente avec le pH car la déprotonation des groupes fonctionnels augmente et la compétition avec les protons diminue [Mowll et Gadd 1984, Gadd et Mowll 1985, Plette *et al.* 1996, Chang *et al.* 1997, Chen *et al.* 2000].

Souvent, à partir d'un pH élevé, la biosorption rediminue : à pH élevés, la surface des cellules et la forme des métaux (Ex : formation de complexes anioniques) sont modifiées, et les bactéries peuvent sécréter des composés organiques solubles qui entrent en compétition avec les cellules pour la sorption [Ledin 2000].

Cependant, l'influence du pH dépend fortement de la concentration en métaux considérée et de la force ionique [Ledin 2000]. Comme pour la matière organique non-

vivante, la rétention diminue quand la force ionique augmente [Muris 2004]. Mais ce sont surtout les phénomènes de compétition qui dominent la biosorption, en particulier avec Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ et H^+ [Mowll et Gadd 1984, Gadd et Mowll 1985, Gadd 1988, Schulin *et al.* 1995, Plette *et al.* 1996, Chen *et al.* 2000].

De même, avec certaines souches de bactéries, la quantité de Cd sorbé diminue avec la compétition avec Zn, souvent en excès, alors qu'une concentration en Cd 100 fois inférieure à celle de Zn n'affecte pas la sorption de Zn [Plette *et al.* 1996].

Cependant, Plette *et al.* [1996] ont observé davantage de fixation des métaux sur les cellules en présence de Ca^{2+} qu'en son absence : la calcium adsorbé sur les cellules promeut l'adsorption des métaux, en modifiant l'affinité de la paroi avec les ions (quelle que soit la concentration en Zn, jusqu'à une certaine concentration pour le Cd). Les groupes surfaciques des bactéries sont impliqués dans des liaisons internes (structure condensée). Ces liaisons sont cassées en présence de cations bivalents, ce qui change leur conformation, et par là leur affinité pour les ions métalliques.

Ces tendances sont des connaissances acquises avec des bactéries cultivées en laboratoire, dans des milieux modèles. Ledin [2000] précise que peu d'études sont réalisées avec des concentrations en métaux réalistes par rapport à ce qui est rencontré dans l'environnement. La synthèse bibliographique de Ledin [2000] souligne également de grandes différences de sensibilités aux conditions environnementales en fonction des souches et des métaux étudiés, inhérentes à l'affinité de chaque type de bactéries et à la spéciation du métal en présence. On ne peut donc pas tirer de conclusion générale pour des *consortia*, tels que rencontrés dans les bassins, en contact avec des cocktails variés de polluants minéraux et organiques. L'abondance des bactéries dans les sols de surface des bassins n'implique pas nécessairement qu'elles jouent un rôle important [Skipper *et al.* 1996].

En milieu complexe, des observations de terrain suggèrent cependant un rôle des bactéries dans l'adsorption pour expliquer le transfert facilité [Ryan et Elimelech 1996]. En particulier, davantage de métaux sont adsorbés par des bactéries vivant dans des milieux pollués : elles sont habituées à ce type de stress [Fein 2005] et cela peut même relever pour elles d'un mécanisme de détoxification [Welp 1999].

B-2-5 Complexité du système

B-2-5-1 Liaisons entre matière organique et matière minérale : le complexe organo-minéral et les agrégats

La matière organique de densité supérieure à $1,6 \text{ g.cm}^{-3}$ n'est plus libre, elle est associée aux minéraux [Rühlmann *et al.* 2006]. Les constituants minéraux et organiques ne forment donc pas deux compartiments complètement distincts, mais sont intimement mélangés. Dans le sol, on parle de complexe argilo-humique, ou organo-minéral.

C'est également le cas à l'échelle de la particule : on considère que si la proportion de carbone est supérieure à environ 80%, on considère qu'une particule est organique, minérale en dessous de 20%, et organo-minérale entre les deux [Rousseau 2003, Citeau 2004].

D'après ce qui précède, les sols ayant des teneurs importantes en matière organique et en argile ont une capacité de sorption des métaux lourds très importante [Schulin *et al.* 1995]. Ce complexe organo-minéral possède donc une part importante de la capacité d'adsorption du sol. On parle de « complexe adsorbant ». Bellin et Rao [1993] remarquent en particulier que la sorption de cations est prédominante sur les sites d'échange cationique situés entre les couches d'argile et dans les agrégats.

Matière organique et matière minérale peuvent être liées par de nombreuses interactions. Tout d'abord, les composés hydrophobes ou insolubles de la matière organique (comme les acides humiques) augmentent la stabilité des sols, puisque ceux-ci ne sont pas entraînés par le flux d'eau [Duchaufour 1995, Picollo et Mbagwu 1999, Shein et Milanovsky 2004]. Mais la matière organique possède également des éléments amphiphiles, qui permettent la cohésion de composants hydrophobes et de composants hydrophiles [Shein et Milanovsky 2004]. De plus, les cations polyvalents de la matrice minérale, flocculants, forment des ponts (ponts cationiques) entre les surfaces négativement chargées du sol, portées par la matière organique et les colloïdes minéraux : il s'agit en particulier des cations Al^{3+} , Fe^{2+} et Ca^{2+} [Musy et Soutter 1991, Duchaufour 1995, Schulin *et al.* 1995, Shein et Milanovsky 2004, Tejada et Gonzalez 2007], ce dernier étant très abondant dans les matrices calcaires étudiées ici. La présence de polluants métalliques cationiques peut également encore renforcer l'agrégation et la coagulation [Schulin *et al.* 1995]. Les composants neutres de l'humus peuvent également être fixés aux minéraux argileux par des forces de Van der Waals ou par des liaisons hydrogène [Musy et Soutter 1991].

Les bactéries, enfin, participent physiquement à la cohésion de l'ensemble et à l'agrégation par la sécrétion des exsudats extracellulaires, qui agissent comme une colle [Spark et Swift 2004, Tejada et Gonzalez 2007]. Les microbes contribuent également à la minéralisation [Ledin 2000] et synthétisent des acides organiques qui peuvent augmenter l'altération des minéraux et la minéralisation [Schulin *et al.* 1995].

Ces liaisons déterminent donc la structure et la texture du sol, ainsi que son degré d'agrégation et la taille des agrégats : l'intime mélange des argiles et de la matière organique constitue le ciment du sol [Duchaufour 1995]. En particulier, les microagrégats (<250 μm) sont constitués d'oxydes, d'argile et de matière organique [Spark et Swift 2004]. Plus les liaisons entre la matière organique et les colloïdes minéraux sont fortes, plus ces agrégats sont stables. Les substances organiques emprisonnées dans le complexe organo-minéral sont alors protégées de la dégradation par minéralisation : le carbone est séquestré sans être transformé, la stabilité de la structure du sol dans le temps s'en trouve accrue [Musy et Soutter 1991, Schulin *et al.* 1995, Kölbl et Kögel-Knabner 2004, Spark et Swift 2004].

En revanche, lorsque la matière organique est soluble, ou lorsqu'il y a peu d'argiles, le sol est moins stable, la dispersion est facilitée [Duchaufour 1995, Kölbl et Kögel-Knabner 2004]. De plus, les changements dans la solution de sol, comme le pH ou la teneur en sel, affectent les processus d'agrégation [Spark et Swift 2004].

Le devenir des agrégats dépend de l'évolution des liaisons organo-minérales, de la solubilité et du degré de dégradation de la matière organique, donc de l'activité bactérienne. Par conséquent, la perturbation de l'activité bactérienne par la pollution complexifie la compréhension des mécanismes de stabilité et de rétention des métaux.

B-2-5-2 Qualité de la solution de sol

B-2-5-2-a Interactions entre la phase liquide et la phase solide et mobilité des métaux

Les propriétés de la solution de sol sont intimement liées aux propriétés physiques et chimiques de la phase solide, car ces deux compartiments sont en perpétuelle interaction [Nielsen *et al.* 1986]. L'adsorption et la précipitation sur le solide ont tendance à atténuer le

transfert des métaux, mais les propriétés de la solution peuvent entraîner le relargage des métaux depuis la matrice solide.

Des minéraux solides peuvent se dissoudre, et par là enrichir la charge de la phase liquide : c'est le cas, dans les matrices étudiées ici, de la calcite, qui libère des quantités importantes d'ions Ca^{2+} dans la solution de sol lors de l'infiltration.

De plus, l'adsorption et la précipitation peuvent avoir lieu non pas sur une surface de la matrice mais dans la phase liquide, auquel cas ils favorisent la mobilité des métaux lourds. L'ion Cl^- est par exemple un complexant majeur pour les métaux en solution, de façon prépondérante pour Cd, dans une moindre mesure pour Cu et Zn, surtout à pH faible et avec un potentiel redox élevé [Bourg 1988, Wang *et al.* 1997].

Les autres ligands principaux des métaux traces en solution sont NO_3^- , OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , les molécules organiques et les macromolécules [Bourg 1988, Wang *et al.* 1997, Sigg *et al.* 2000].

Le comportement du complexe métallique est alors totalement différent de celui du métal libre [Hébrard-Labit 1998]. Les métaux complexés en solution peuvent avoir un faible potentiel d'adsorption et d'interaction dans le sous-sol, ce qui facilite leur transfert [Bourg 1988, Tack *et al.* 1999, Ledin 2000].

L'ensemble de ces mécanismes complexes modifie à leur tour les propriétés de surface, et change la mobilité des métaux. Ce sont donc des phénomènes qui s'auto-alimentent. Les particules libres sont susceptibles de s'adsorber ou d'être piégées au cours de leur transfert dans la matrice, immobilisant ainsi les métaux auxquelles elles sont liées.

B-2-5-2-b Dissolution et mobilisation de la matière organique

La mobilité de la matière organique dans la solution de sol est un aspect particulièrement important pour la problématique de la mobilité métallique, *a fortiori* dans les matrices étudiées ici, comportant une fraction organique majeure, composée en particulier de polluants. En particulier, la plupart des substances non-humiques sont très solubles [Durand 2003] ; dans l'humus, c'est la fraction fulvique qui est soluble, donc mobile [Schulin *et al.* 1995, Ledin *et al.* 1996, Durand 2003], tandis que les composés insolubles, à grosses molécules, comme les acides humiques, peuvent rester piégés dans le sol [Duchaufour 1995]. On considère en particulier que le Cu^{2+} est associé à la fraction de carbone organique dissous de poids moléculaire élevé, ce qui résulte en une co-précipitation dans le sol ; il est ôté de la solution et reste piégé dans le sol. Zn^{2+} et le Cd^{2+} sont plutôt associés au carbone organique dissous de poids moléculaire moyen ; ils sont donc facilement transportables [Schulin *et al.* 1995].

L'appellation « matière organique dissoute » est cependant très ambiguë. En effet, elle est dominée par l'idée de séparation granulométrique, décrivant la fraction organique inférieure à $0,45 \mu\text{m}$. Mais elle inclut ainsi les substances humiques (acides humiques et fulviques), de taille colloïdale très fine, qui sont les composants principaux du carbone organique dissous dans les sols [Mercier *et al.* 2001].

Quoi qu'il en soit, le carbone organique dissous est un complexant majeur pour les métaux, qui tend à les maintenir en solution [Bourg 1988, Wang *et al.* 1997, Mercier *et al.* 2001, Kaschl *et al.* 2002]. On observe par exemple une diminution de l'adsorption du Cu, aux pH qui nous intéressent, en présence de carbone organique dissous (Figure B-18) :

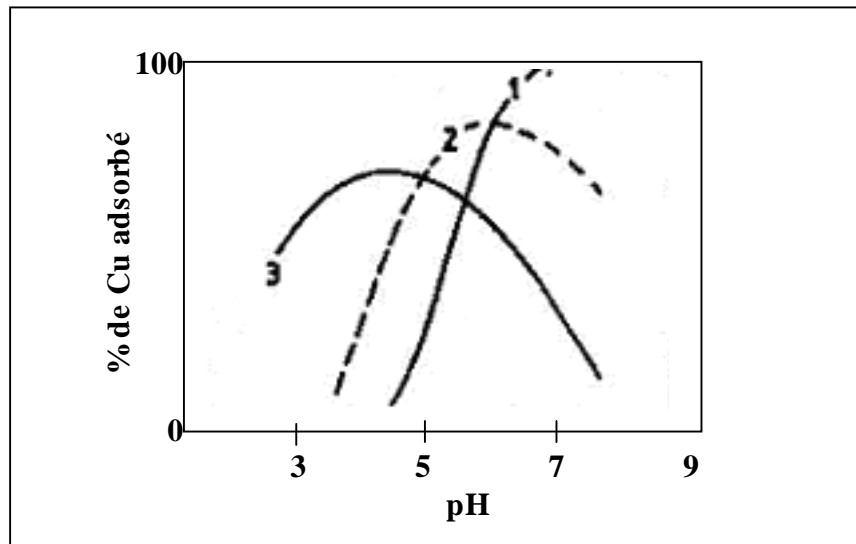


Figure B-18 : Adsorption du Cu sur l'alumine, avec : (1) 0 mg.l⁻¹ de carbone organique dissous ; (2) 9,4 mg.l⁻¹ ; (3) 46,8 mg.l⁻¹ [Davis 1984 in Bourg 1988]

Dans des systèmes plus complexes, les substances humiques peuvent également réduire la migration des métaux avec lesquels elles sont complexées, par des processus de sorption, car elles ont tendance à s'adsorber sur les minéraux ou à rester piégées de par leur taille [Mercier *et al.* 2001]. Durin [2006] a quant à lui observé que les acides fulviques et humiques étaient abondants dans des effluents issus de colonnes réalisées avec des sols de surface de bassin d'infiltration.

Le pH et l'hydrophobie sont deux paramètres essentiels pour le transfert de la matière organique soluble [Jardine *et al.* 1989]. De même, les ions Ca²⁺, très présents en milieu carbonaté, créent des ponts entre la matière organique et les particules du sol chargées négativement, comme on l'a vu, ce qui tend à diminuer la solubilité de la matière organique [Kaschl *et al.* 2002].

B-2-6 Synthèse

Ainsi, dans les sols, les métaux peuvent être dissous dans les eaux interstitielles, associés aux carbonates (minéraux et co-précipités) et dans les matrices cristallines (éventuellement occlus, ou précipités sous forme de solides purs ou mixtes), adsorbés sur les argiles, les substances humiques, les oxy-hydroxydes de Fe et de Mn, les bactéries, associés avec la matière organique, sous formes de sulfures métalliques [Schulin *et al.* 1995, Wang *et al.* 1997, Couillard 2005]...

La sorption, la mobilité des métaux et leur sensibilité aux variations des conditions du milieu dépendent des caractéristiques du milieu d'une part, de la solution de sol d'autre part. Elles sont également inhérentes à chaque métal. En particulier, Cu est lié plus fortement que Cd et Zn [Bourg 1988, Schulin *et al.* 1995, Kozdrój 1995, Baize et Roddier 2002, Durand 2003, Lair *et al.* 2004, Sastre *et al.* 2006].

Par ailleurs, Cd et Zn présentent des caractéristiques de rétention similaires [Alesii *et al.* 1980], y compris pour la biosorption [Ledin *et al.* 1996] et sont souvent associés dans les minerais. Baize et Roddier [2002] évoquent une association géochimique de ces deux métaux. Février [2001] a par ailleurs démontré un lien entre la sorption du Zn et celle du Cd, par opposition à celle du Pb, dans le sol carbonaté originel des bassins d'infiltration étudiés ici.

Le **cuivre** est surtout connu pour son affinité avec la matière organique, beaucoup plus importante que celle de Zn et Cd [Bourg 1988, Perrono 1999, Ermakov *et al.* 2004, Lair *et al.* 2004]. En particulier, des observations au MEB ont montré que Cu pouvait être intégralement recouvert de matière organique particulaire [Lamy *et al.* 1999]. De ce fait, il est réputé peu mobile, et s'il est malgré tout mobilisé, le cuivre tend à se re-complexer ultérieurement avec la matière organique solide ou à s'adsorber sur d'autres surfaces [Bourg 1988, Perrono 1999]. Notons enfin que l'affinité de la matière organique avec Cu n'est pas influencée par la pollution des sols, contrairement à d'autres métaux [Ermakov *et al.* 2004].

Il se fixe aussi préférentiellement sur les oxydes de fer, de manganèse et les argiles [Perrono 1999]. La répartition du cuivre entre ces différentes fractions est fonction du pH, de la quantité et de la composition de la matière organique d'une part, et des colloïdes minéraux d'autre part [Perrono 1999].

Le **cadmium** est mobile dans les sols [Baize et Tercé 2002, Durand 2003, Lichner *et al.* 2004, Sastre *et al.* 2006]. Sa rétention semble en effet principalement due à des mécanismes de physisorption (électrostatiques) [Wang *et al.* 1997]. Cd^{2+} est l'espèce ionique dominante, notamment dans la solution du sol où elle peut accompagner, à pH inférieur à 6,5, des complexes tels que $CdSO_4$ ou $CdCl_2$ [Yong et Sheremata 1991, Perrono 1999]. Cd peut cependant avoir une certaine affinité pour les argiles et l'humus [Tack 1999], les hydroxydes de fer et par la matière organique [Perrono 1999]. Dans les sols calcaires, la calcite représente une phase de rétention majoritaire [Perrono 1999, Février 2001, Lichner *et al.* 2004]. La complexation de Cd avec les ligands organiques est faible, d'après Davis [1984] (*in* Bourg [1988]). Wang *et al.* [1997] ont cependant observé une sorption forte de Cd à des oxydes ou à des groupes fonctionnels de la matière organique ; de même, la matière organique dissoute peut diminuer significativement la sorption de Cd [Gerritse 1996].

La mobilité du cadmium est essentiellement fonction du pH [Isenbeck *et al.* 1987, Perrono 1999]. Le potentiel redox du milieu est également un facteur important ; en conditions réductrices, la mobilité du cadmium peut être fortement abaissée par la formation de sulfures peu solubles mais cette immobilisation peut-être suivie d'une solubilisation massive lors du rétablissement de conditions oxydantes (par drainage, ou lors du séchage, par exemple) [Perrono 1999].

La forme la plus courante et la plus mobile du **zinc** dans les sols est Zn^{2+} qui est facilement adsorbé sur les composants minéraux (argiles, hydroxydes de fer et d'aluminium) et organiques, ce qui conduit à une accumulation dans les horizons superficiels. Mais il est considéré comme facilement soluble par rapport aux autres métaux dans les sols, il est très mobile et disponible [Perrono 1999].

Enfin, Durand [2003] a étudié la répartition des polluants dans les sols de surface de plusieurs bassins d'infiltration d'eaux pluviales. Pour cela, il a utilisé le schéma d'extraction « séquentielle » du Bureau Communautaire de Référence (pour étudier la répartition des polluants dans la fraction totale) et les protocoles d'extraction et de fractionnement de la Société Internationale des Substances Humiques (pour étudier la répartition des polluants dans les substances humiques). Bien que fortement critiquées (Annexe II), ces méthodes permettent cependant une illustration des différentes affinités des métaux dans des matrices de caractéristiques proches des nôtres. Les barres pleines représentent la répartition des polluants dans les fractions totales, les barres hachurées la répartition dans les substances humiques (Figure B-19) :

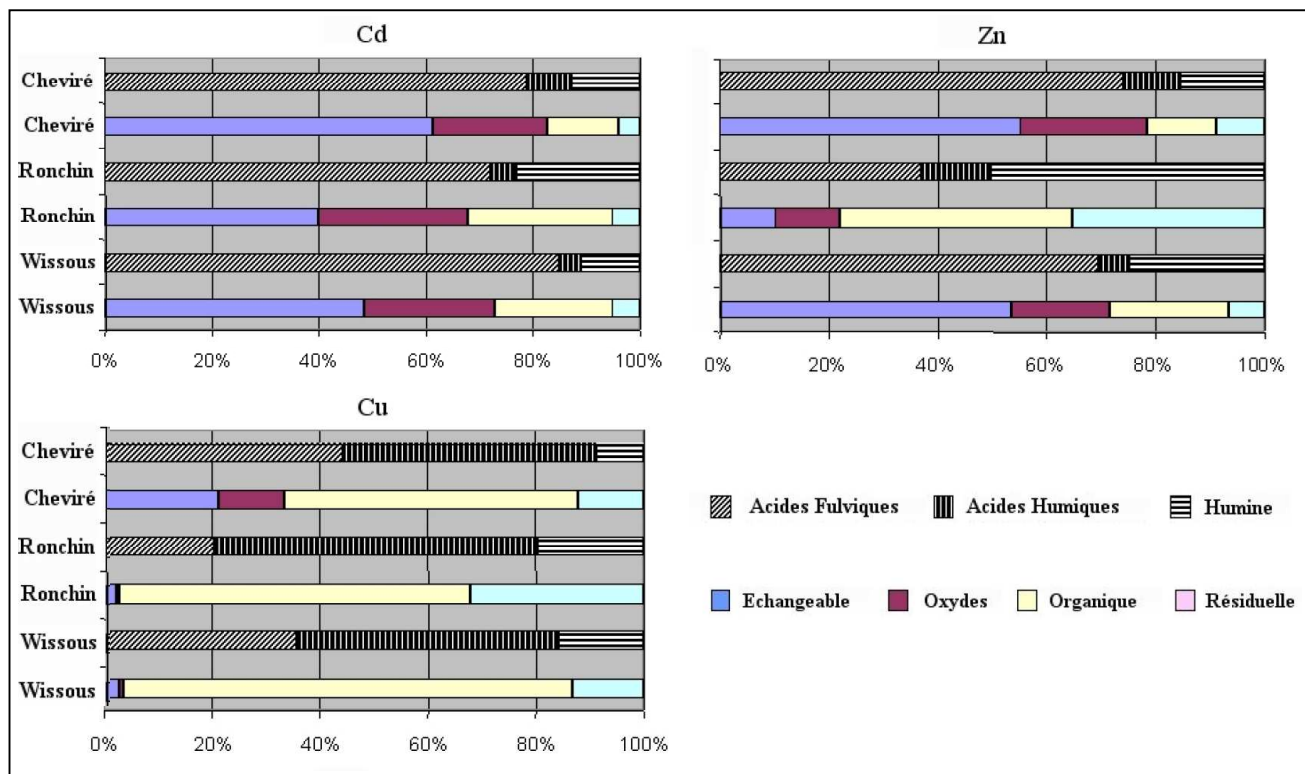


Figure B-19 : Diagrammes des résultats des extractions séquentielles, selon les protocoles du BCR et de l'IHSS de Zn, Cd, Cu dans trois bassins d'infiltration (exprimés en % de métal extrait) [Durand 2003]

Il confirme ainsi :

→ les similitudes entre Zn et Cd : ces deux métaux se concentrent essentiellement dans la fraction « échangeable » et dans la fraction des acides fulviques, présageant d'une mobilité importante ;

→ que le cuivre est concentré dans la fraction organique, en premier lieu dans les acides humiques.

Pour évaluer la capacité de sorption du sol, divers paramètres macroscopiques peuvent par conséquent être considérés, comme la teneur en matière organique, en argiles ou en carbonates, ou encore la surface spécifique. La Capacité d'Echange Cationique (CEC) est la mesure de la quantité de cations que le sol peut retenir (à un pH donné). Elle tient donc compte des charges négatives des argiles et de la matière organique, des possibilités de substitutions isomorphiques dans le réseau cristallin, et des groupements fonctionnels et de leur ionisation. Ce peut être un paramètre important pour évaluer la capacité de rétention en cations métalliques d'un sol [Nightingale 1987, Bourg 1988].

Cependant, ces paramètres sont d'éventuels indicateurs de sorption et peuvent renseigner sur les mécanismes mis en jeu, mais n'ont pas de valeur de prédiction quant au relargage, surtout dans des matrices polluées particulières telles que les sols de surface des bassins d'infiltration, soumis à des conditions hydrochimiques extrêmes.

De plus, les caractéristiques texturales et structurales sont également déterminantes. Elles régulent les temps et les surfaces de contact entre le sol et la solution de sol, et les échanges qui en découlent.

Enfin, la pollution et la diversité des éléments continuellement apportés par les eaux pluviales dans les bassins d'infiltration conditionnent les surfaces par rapport à leurs propriétés

originelles. Les surfaces bactériennes, en particulier, constituent une part importante des surfaces offertes au contact avec la solution de sol [Fein 2000], et peuvent par conséquent impacter les surfaces des sols et les interfaces sol/solution [Bellin et Rao 1993]. Or les bactéries constituent dans le cadre de notre étude un compartiment adapté aux conditions particulières, ce qui peut influencer la minéralisation, la respiration ou encore l'hydrophobie du sol.

La littérature souligne l'affinité des éléments les plus fins pour les métaux [Alesii *et al.* 1980, Baize 1994]. Bien que cette affirmation ne puisse pas systématiquement être généralisée à des matrices telles que les sols de surface des bassins d'infiltration [Durand 2003, Durin 2006], leur grande surface spécifique leur confère effectivement une réactivité importante [Förstner 1995].

Des particules peuvent se former par abrasion et érosion de la paroi solide, par perturbation hydrogéochimique ou par biogénèse pour les bactéries [Ryan et Elimelech 1996] : les surfaces décrites ci-dessus (minérales et organiques, dont bactériennes) sont donc susceptibles d'être mobilisées sous forme colloïdale ou particulaire. Les polluants dissous peuvent s'adsorber sur ces particules mobiles [Bourg 1988].

Les métaux peuvent donc interagir avec la matrice solide qui les immobilise, en solution avec des phases dissoutes, ou avec des particules ou des colloïdes de la solution, auquel cas ils sont mobiles, transférés par le flux. Ces interactions sont schématisées sur la Figure B-20 :

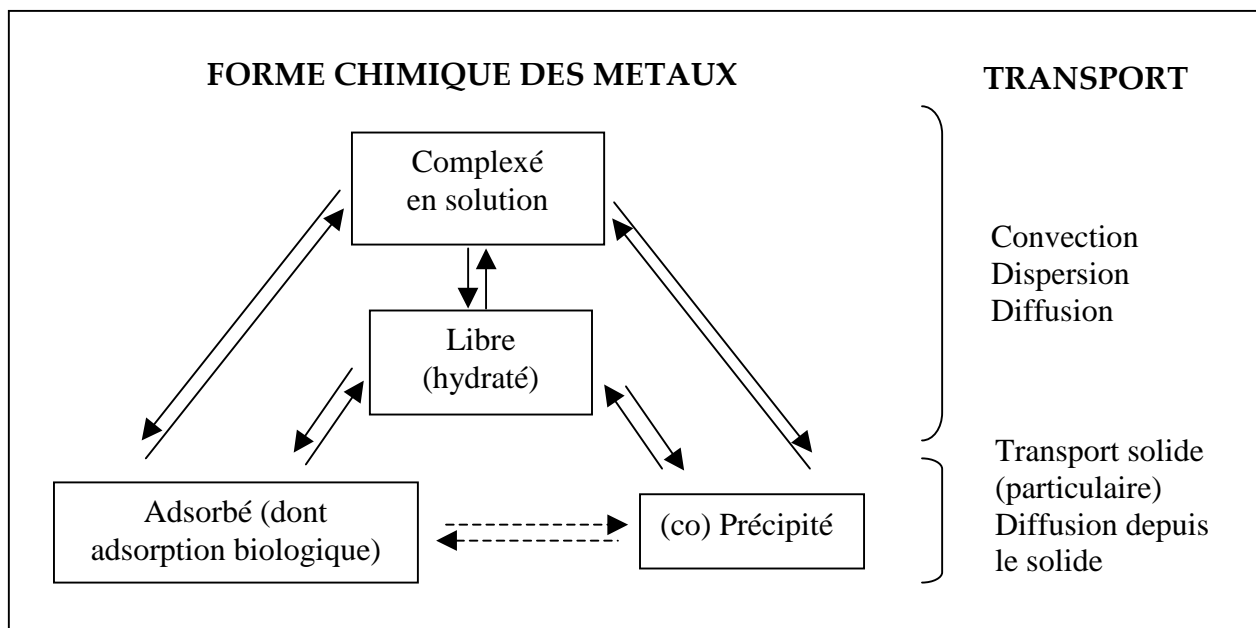


Figure B-20 : Spéciation géochimique et mobilité des métaux [Bourg 1988]

On a évoqué dans la première partie de la revue bibliographique la mobilité des métaux dissous dans la phase liquide, dans la seconde l'immobilisation sur la phase solide. On décrira donc dans la troisième les modalités et les conditions du transfert colloïdal.

B-3 Le transfert colloïdal¹⁴

Rappelons que les principaux colloïdes des milieux naturels sont les argiles, les oxy-hydroxydes de Fe et d'Al et la matière organique, incluant les bactéries [Laegdsmand *et al.* 1999]. Parmi les surfaces minérales et organiques du sol participant à la rétention des métaux, les colloïdes tiennent une place importante du fait de leurs propriétés surfaciques et de leur grande surface spécifique, qui leur confère une importante réactivité.

Ces colloïdes peuvent être présents dans la solution de sol, ou générés depuis la matrice par des perturbations physiques ou chimiques du système sol-solution de sol [Ryan et Elimelech 1996, Laegdsmand *et al.* 1999, Rousseau 2003]. Mais bien que, de par leur taille, les colloïdes puissent migrer facilement et rapidement dans la solution de sol, divers facteurs limitent leur transfert dans la zone non-saturée. De la balance de ces mécanismes d'immobilisation et de leur réversibilité dépend le transfert des colloïdes [Totsche 2004], et par là le devenir des polluants éventuellement associés.

La mobilité des colloïdes dépend par conséquent en premier lieu des propriétés physico-chimiques de la matrice solide (teneur en eau, minéralogie, teneur en argiles et en matière organique...), qui influencent l'affinité des colloïdes pour le sol [Kanti Sen et Khilar 2006] et la nature des colloïdes générés [Citeau *et al.* 2003]. Les propriétés hydrauliques (phases d'infiltration, intensité du flux) et chimiques (pH, force ionique) de la solution de sol, inhérentes au sol et aux conditions d'infiltration, déterminent ensuite la mobilisation et la rétention [Kanti Sen et Khilar 2006]. Enfin, mobilité et transfert dépendent des propriétés de surface des colloïdes [Sigg *et al.* 2000], et dans le cas particulier des colloïdes bactériens de leur métabolisme [Marshall 1980].

On s'intéresse ici à la mobilité des colloïdes créés *in situ* :

- leur rétention dans la zone non-saturée (§ B-3-1) : par des interactions (principalement électrostatiques) entre particules et surfaces, aux interfaces air-eau et par des mécanismes physiques d'immobilisation, tels que la filtration et la floculation ;
- la (re-)mobilisation des colloïdes (§ B-3-2), qui peut être induite par des variations des propriétés de la solution ou du régime d'infiltration ;
- enfin, la spécificité des bactéries (§ B-3-3) : comme ce sont des organismes vivants leur transport est plus complexe que pour les autres colloïdes ; elles sont soumises aux mêmes phénomènes physico-chimiques, ainsi qu'à des processus strictement biologiques [Kanti Sen et Khilar 2006].

¹⁴ « Transfert colloïdal » désigne ici le transfert des colloïdes. Cette terminologie est également fréquemment utilisée pour évoquer le transfert associé des contaminants par les colloïdes.

B-3-1 Les interactions colloïdes-sol

Au vu de sa mobilité potentielle, la phase colloïdale a été principalement considérée comme pouvant faciliter le transfert des polluants. Cependant, le transfert des colloïdes n'est pas conservatif [Ryan et Elimelech 1996, Kanti Sen et Khilar 2006]. Ils sont immobilisés par sédimentation ou interception dans la matrice, et par attachement aux surfaces et aux interfaces [Kretzschmar et Sticher 1997]. Dans la zone non-saturée du sol, les colloïdes peuvent rester piégés :

1. à la surface des solides
2. dans les pores
3. à l'interface air-eau

B-3-1-1 Interactions colloïdes-surfaces solides

Les interactions des particules colloïdales avec la matrice et leur mobilisation dépendent de la résultante des forces d'attraction et de répulsion exercées. Sont attractives les forces de Van der Waals et les interactions hydrophobes, et sont répulsives les interactions stériques et d'hydratation.

Les forces d'attraction de Van der Waals s'exercent entre deux corps suffisamment proches ; ces forces proviennent des polarisations électrique et magnétique spontanées des molécules, qui génèrent un champ électromagnétique dans les corps et dans l'espace qui réside entre eux. Elles sont proportionnelles à l'inverse de la distance entre les deux surfaces au carré.

Les forces de la double-couche électrostatique sont les forces répulsives (ou forces osmotiques) générées par l'excès de contre-ions dans l'espace situé entre les deux surfaces. Il existe également des forces attractives (ou forces de corrélation) générées par les fluctuations de concentration ionique dans cet espace entre les surfaces.

Les forces stériques sont les forces de répulsion dues à la disposition spatiale, aux positions relatives des atomes.

Les forces d'hydratation sont une conséquence du changement de la structure de l'eau en présence des particules ; elles apparaissent lorsque certains groupes d'ions sur une surface adsorbent des molécules d'eau. Lorsque deux surfaces sont ainsi hydratées, les molécules d'eau s'orientent de manière à s'opposer au contact, entraînant une répulsion. Typiquement, l'expansion des argiles est due à des forces d'hydratation [Rousseau 2003].

La théorie DLVO (du nom des chercheurs Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek) suggère de comparer les forces attractives de Van der Waals et les forces répulsives de la double-couche électrostatique, comme des fonctions de la distance entre la particule et la matrice [Séguaris *et al.* 2004, Muris 2004, Kanti Sen et Khilar 2006]. Cette théorie s'applique pour les interactions de grande échelle, soit pour des distances de séparation supérieures à 2 nm [Guiné 2002].

A petite échelle interviennent les forces répulsives stériques et d'hydratation, beaucoup moins connues [Ryan et Elimelech 1996, Guiné 2002, Rousseau 2003, Kanti Sen et Khilar 2006] ; elles sont prises en compte par les théories de la stabilité stérique des colloïdes (SCS : Steric Colloid Stability) et de la formation et la destruction d'interface (IT : Interfacial Tension), dites par conséquent « non-DLVO ».

L'énergie potentielle totale est donc la somme de l'énergie potentielle répulsive de la double-couche, du potentiel d'énergie attractive de Van der Waals et de l'énergie potentielle de Born, qui représente les interactions répulsives à courte distance [Ryan et Elimelech 1996].

La résultante de ces forces est représentée sur la Figure B-21 en fonction de la distance de séparation entre la particule et la surface :

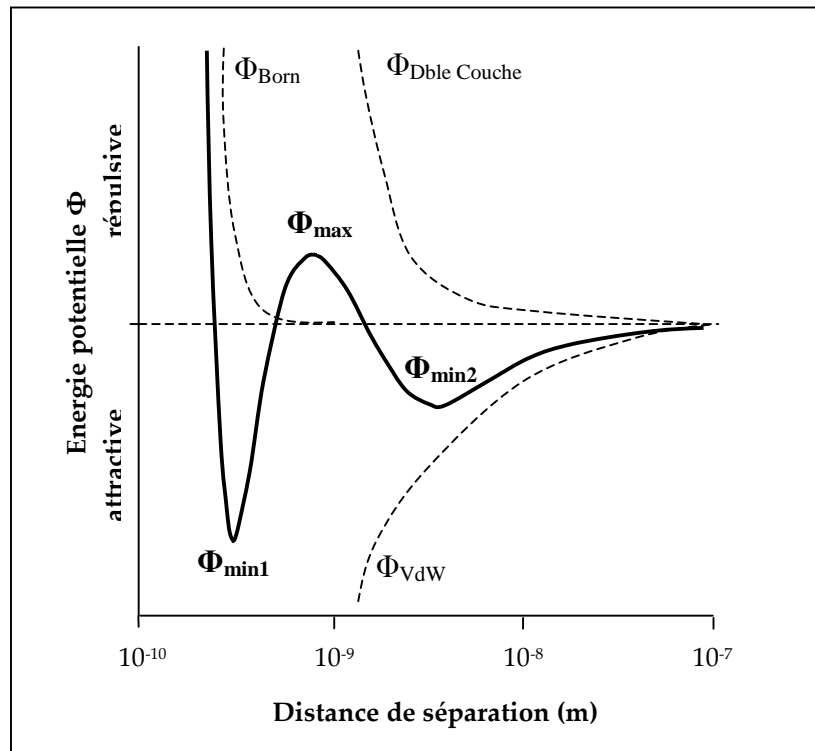


Figure B-21 : L'énergie potentielle totale subie par un colloïde dans la double-couche, en fonction de sa distance de séparation à la surface solide [Ryan et Elimelech 1996]

Cette courbe se caractérise par l'existence d'un premier puits de potentiel très attractif à faible distance $\Phi_{\min 1}$, d'une barrière d'énergie (répulsive) Φ_{\max} et d'un puits de potentiel légèrement attractif à une distance supérieure $\Phi_{\min 2}$ [Ryan et Elimelech 1996]. Un potentiel énergétique d'attraction résulte en un dépôt des colloïdes, une répulsion entraînera leur transport. L'intensité de ces minima d'énergie dépend également de l'état initial des particules, de leurs propriétés électriques [Sigg *et al.* 2000].

Les interactions ainsi décrites peuvent être renforcées ou remplacées par la suite par des mécanismes de sorption spécifique de complexation ou par échange d'ions [Ryan et Elimelech 1996]. Les mécanismes supplémentaires d'adhésion des colloïdes bactériens seront détaillés au § B-3-3.

B-3-1-2 Piégeage « physique » des colloïdes

De plus, le dépôt de surface peut être dû à des phénomènes physiques de dépôt dans les pores, par sédimentation (sous l'action des forces gravitaires) ou par diffusion (liée au mouvement brownien des particules d'eau). L'interception par les forces électrostatiques ou de Van der Waals, la sédimentation et la diffusion sont regroupés dans la littérature anglophone sous le terme de *filtration*, par opposition au phénomène de *straining*, qui désigne le fait pour des particules ou des agrégats de particules d'être exclus d'un pore de diamètre inférieur à leur taille [McGechan et Lewis 2002].

Enfin, l'enrichissement progressif du sol en particules, au cours de l'écoulement, peut également augmenter l'effet filtrant, donc limiter le passage des particules [Rousseau 2003]. Les trois modes prépondérants de piégeage sont schématisés sur la Figure B-22 :

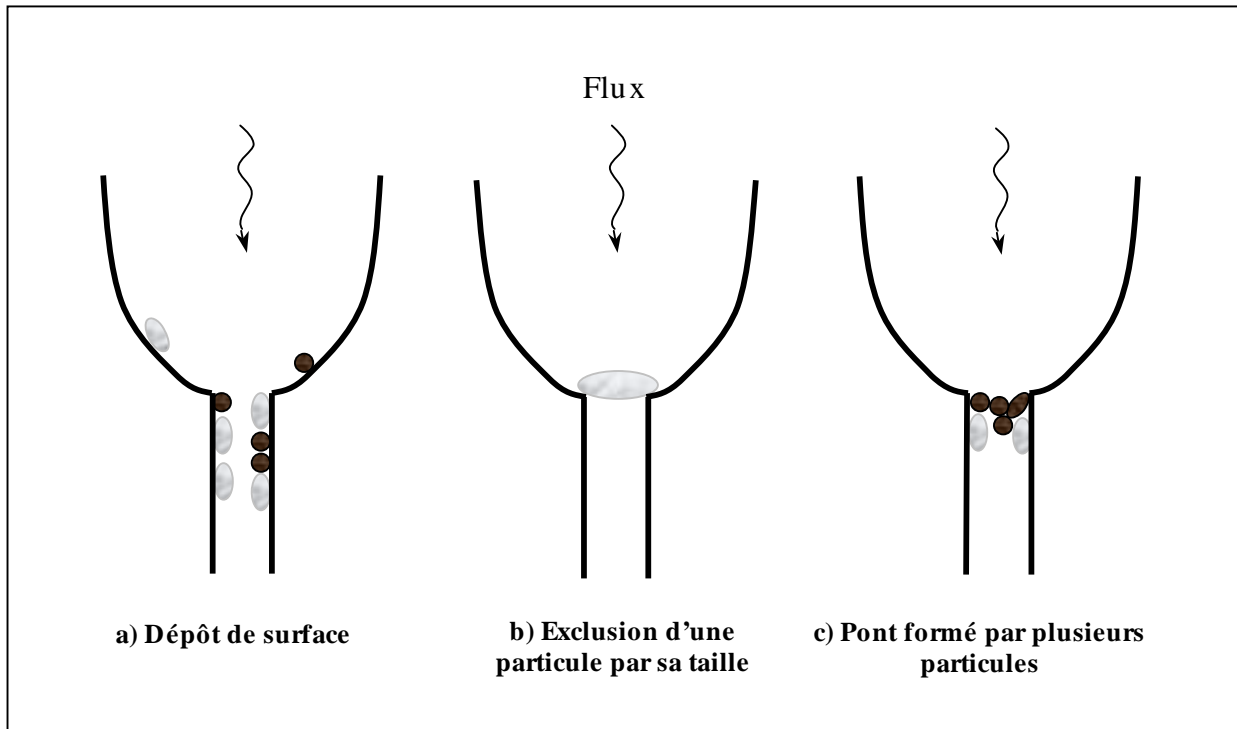


Figure B-22 : Les trois modes de piégeage de fines dans une constriction de pore (d'après Kanti Sen et Khilar [2006], McGechan et Lewis [2002])

Ces mécanismes de retardement dépendent à la fois de la distribution de la taille des pores et de leur interconnectivité, de la taille des colloïdes et de la concentration en particules fines [McGechan 2002, McGechan et Lewis 2002, Kanti Sen et Khilar 2006].

La taille des colloïdes est un facteur déterminant pour les phénomènes de filtration et sédimentation dans les fractures du sol. Les plus gros colloïdes sont évidemment plus facilement filtrés par la matrice [Noack *et al.* 2000, Zvikelsky *et al.* 2004]. Mais le mouvement brownien des particules, paramètre important pour les particules de taille colloïdale [McGechan et Lewis 2002], diffère également suivant leur taille [Zvikelsky *et al.* 2004]. Et si les colloïdes tendent à percer plus rapidement que les traceurs, les plus petits d'entre eux peuvent présenter un retard dû à un dépôt préférentiel dans des fractures [Zvikelsky *et al.* 2004].

De plus, la texture et la structure du sol sont prépondérants. Dans un sol naturel, peu de pores sont aptes à transporter les colloïdes. En particulier, en conditions non-saturées, les plus gros pores ne sont pas remplis, donc participent peu au transfert. La microporosité, quant à elle, exclut le passage des colloïdes, voire peut être bloquée par eux. Un système de macropores continus peut en revanche permettre le transport des colloïdes [Michels *et al.* 2004, Jiang *et al.* 2005]. Les facteurs prépondérants pour le transfert colloïdal sont donc le diamètre des pores, et leur continuité.

Dans le sol de surface, la taille des macropores actifs est plus petite et la surface des macropores plus grande que dans le sol sous-jacent : il y a donc plus de dépôt, de sédimentation et de piégeage physique [Jacobsen *et al.* 1997]. Ainsi, la filtration des colloïdes est plus probable dans l'Horizon A, de texture fine, en surface, que dans l'Horizon B, sableux,

possédant des pores plus larges, même si la taille et l'organisation du réseau poral et le cheminement de l'eau, plus difficiles à estimer, doivent également être pris en compte.

Il convient enfin de noter que l'immobilisation des colloïdes influence directement la porosité et la structure du sol, la conductivité hydraulique (à saturation et insaturée), et la relation liant succion et teneur en eau, donc le mouvement du fluide à travers le milieu poreux [Totsche 2004]. A l'extrême, la rétention des particules de différentes tailles entraîne le colmatage du sol, qui s'auto-entretient, et à plus grande échelle des ouvrages infiltrants. Le colmatage du sol de surface, c'est-à-dire où il est le plus susceptible de se produire, entraîne donc une résistance au flux et un ralentissement de l'infiltration [McGechan et Lewis 2002].

B-3-1-3 Hydrophobie et interface air-eau

Le caractère hydrophobe n'est pas pris en compte par le modèle classique basé sur la théorie DLVO. C'est pourtant un facteur d'attraction prépondérant pour l'attachement des colloïdes aux surfaces [Schäfer *et al.* 1998a, Muris 2004, Kanti Sen et Khilar 2006]. En effet, un colloïde hydrophobe a moins d'affinité avec l'eau, ce qui limite sa mobilité dans le sol : il sera préférentiellement retenu aux interfaces solide-liquide quelles que soient les conditions de saturation, et à l'interface air-eau en conditions non-saturées.

Le degré de sorption à l'interface air-eau augmente donc avec l'hydrophobie de la particule [Wan et Wilson 1994a, Wan et Wilson 1994b, Jiang *et al.* 2005]. De plus, des composés tels que la matière organique non vivante ou les bactéries, possèdent généralement des parties amphiphiles : à l'interface air-eau, les groupements hydrophiles s'orientent vers l'eau et les groupements hydrophobes vers l'air ; pour les surfaces solides, cela dépend de l'affinité relative de chaque groupement [Sigg *et al.* 2000].

L'interface air-eau est hydrophobe et moins chargée négativement que la surface solide. Donc les mécanismes d'adhésion diffèrent probablement. Mais ils semblent sensibles aux mêmes facteurs et aux mêmes forces [Hermansson 1999].

Cette interface air-eau est un lieu de dépôt majeur, prépondérant dans une large gamme de conditions physico-chimiques par rapport au dépôt à la surface des solides, pour les colloïdes dans la zone non-saturée [Abdel-Fattah et El-Genk 1998, Hofmann et Christ 2004]. Les colloïdes sont donc susceptibles d'être davantage retenus en conditions non-saturées qu'en conditions saturées [Schäfer *et al.* 1998b, Jiang *et al.* 2005].

La présence d'une interface air-eau est propre aux milieux non-saturés, et rend ardue la quantification du transfert colloïdal. Cette sorption est quasiment irréversible dans la mesure où l'énergie capillaire du film d'eau fournit une grande force d'attraction pour garder les particules à l'interface [Wan et Wilson 1994a, Abdel-Fattah et El-Genk 1998, Auset *et al.* 2005].

B-3-2 Mobilisation et mobilité des colloïdes

Les colloïdes présents dans le sol sont apportés par la solution de sol ou originaires de la matrice elle-même. Quoiqu'il en soit, les colloïdes mobiles dans la solution de sol sont donc ceux qui sont mobilisés depuis la phase solide et/ou qui ne sont pas immobilisés par elle. Deux types d'expériences ont donc été réalisées en laboratoire ou *in situ* :

→ l'étude de la mobilisation et de la génération de colloïdes contenus dans des carottes ou dans des colonnes de sol, et leur transfert ou leur rétention ultérieurs, en faisant varier les propriétés physico-chimiques de la solution de sol ;

→ l'étude de la mobilité de colloïdes de tailles et de propriétés connues, injectés dans diverses matrices poreuses.

B-3-2-1 Processus de mobilisation

Dans un environnement naturel, la solution du sol n'est pas saturée, ou elle est en équilibre avec la phase minérale. Mais les activités humaines peuvent induire des changements dans la chimie de l'eau. Ces perturbations hydro-géochimiques peuvent alors conduire à des conditions qui favorisent la formation de colloïdes par précipitation, par exemple lorsque de l'eau riche en O_2 arrive à la nappe anoxique [Ryan et Elimelech 1996, Kanti Sen et Khilar 2006]. Plus fréquemment, les colloïdes sont présents dans la matrice poreuse, et mobilisés par dissolution d'agents cimentants, par exemple en conditions réductrices [Ryan et Gschwend 1994b, Laegdsmand *et al.* 1999] ou par des modifications de la qualité chimique ou de l'hydraulique de la solution de sol [Laegdsmand *et al.* 1999].

La mobilisation d'un colloïde retenu sur les surfaces solides de la matrice poreuse se déroule en plusieurs étapes : il doit être détaché de la double-couche diffuse, diffuser à travers la couche d'eau stagnante, puis être transporté par le flux d'eau (Figure B-23).

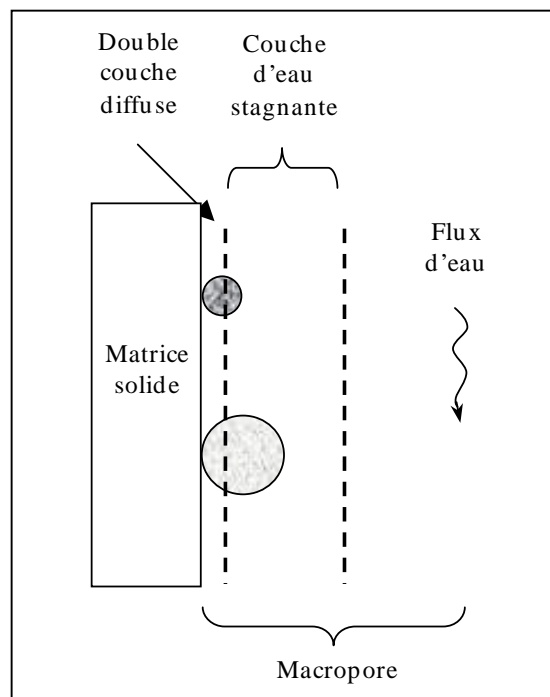


Figure B-23 : Représentation schématique d'un macropore [Jacobsen *et al.* 1998]

En particulier, si le taux de détachement est plus grand que le taux de diffusion, le processus de diffusion limite la mobilisation totale, et *vice versa* [Ryan et Gschwend 1994a, Ryan et Elimelech 1996, Laegdsmand *et al.* 1999]. Dans ce cas, la masse totale de colloïdes mobilisés sera proportionnelle à la racine carrée du temps [Ryan et Gschwend 1994a, Jacobsen *et al.* 1998]. En effet, d'après l'équation d'Einstein [Martin-Garin *et al.* 2003] :

$$z = (D_s \cdot t)^{1/2} \quad \text{Équation B-29}$$

où z est la distance et t le temps, D_s un coefficient.

La stabilité des colloïdes dépend de la solidité de l'association du colloïde à la surface solide [Ryan et Elimelech 1996]. Le détachement des colloïdes, sensibles par leur taille aux forces intermoléculaires, dépend de la résultante, de l'équilibre de tenseurs. Les forces qui peuvent s'opposer aux forces d'attachement sont principalement de nature chimique ou hydrodynamique [Ryan et Elimelech 1996, Laegdsmand *et al.* 1999, Kanti Sen et Khilar 2006].

La mobilisation des colloïdes depuis l'interface air-eau, enfin, est gouvernée par l'hydrophobie, l'état initial du milieu et les changements des paramètres hydrauliques pendant l'infiltration.

B-3-2-2 Influence des paramètres chimiques de la solution

Le mécanisme le plus répandu de mobilisation des colloïdes dans la nappe et dans le sol est un relargage induit par un changement chimique de la solution [Kanti Sen et Khilar 2006]. Le relargage et la dispersion sont favorisés par [Ryan et Gschwend 1994a, Ryan et Elimelech 1996, Kretzschmar et Sticher 1997, Kretzschmar et Sticher 1998, Kanti Sen et Khilar 2006] :

- une augmentation du pH ;
- une diminution de la force ionique ;
- des saturations élevées en ions Na^+ .

En effet, les perturbations chimiques favorisent la mobilisation par adsorption d'ions ou de molécules qui modifient les charges de surface des minéraux [Ryan et Elimelech 1996]. Ainsi, les charges de surface dépendent du pH, car les groupes fonctionnels à la surface des minéraux échangent des protons [Nielsen *et al.* 1986, Ryan et Elimelech 1996]. De plus, l'augmentation du pH a pour conséquence la dispersion des argiles [Ryan et Elimelech 1996]. Cependant, la diminution du pH entraîne la dissolution d'agents cimentants qui peut provoquer la mobilisation des colloïdes.

De plus, la chimie de l'eau affecte les forces d'interaction qui agissent sur les colloïdes [Ryan et Elimelech 1996, Laegdsmand *et al.* 1999].

Les forces de Van der Waals ne dépendent pas de la chimie de la solution [Ryan et Elimelech 1996, Rousseau 2003] ; les interactions de petite échelle peuvent être affectées par les changements de la chimie de la solution, mais sont encore trop peu comprises pour que l'on puisse en prédire les effets [Ryan et Elimelech 1996]. Donc pour que les colloïdes soient mobilisés, le changement de la chimie de la solution doit produire des forces répulsives supérieures aux énergies d'attraction, principalement en altérant l'énergie de la double-couche électrique, en provoquant l'expansion de la double-couche autour des colloïdes et des grains [Ryan et Elimelech 1996, Kanti Sen et Khilar 2006].

B-3-2-2-a Force ionique

Lorsque la force ionique de la solution est peu élevée, le champ électrique de la matrice solide, donc l'énergie électrostatique répulsive des particules et de la double-couche prennent proportionnellement plus d'importance dans le milieu [Nielsen *et al.* 1986, Ryan et Elimelech 1996, Kanti Sen et Khilar 2006]. Les particules ont donc tendance à se repousser, se disperser, et à être détachées plus facilement [Laegdsmand *et al.* 1999]. Inversement, les colloïdes présents dans une solution de force ionique élevée ont tendance à s'agréger, ce qui augmente leur rétention par piégeage physique par la matrice poreuse [Noack *et al.* 2000, Aït Akbour *et al.* 2002].

D'un point de vue théorique, la force ionique affecte l'épaisseur de la double-couche. En effet, $1/\kappa$ (longueur de Debye) est inversement proportionnelle à la racine carrée de la force ionique [Abdel-Fattah et El-Genk 1998, Laegdsmand *et al.* 1999] :

$$1/\kappa = 3,09.FI^{1/2} \quad \text{Équation B-30}$$

Ainsi, l'épaisseur de la double-couche diffuse est d'autant plus grande que la concentration saline de la solution est faible [Ryan et Elimelech 1996, Kretschmar et Sticher 1998, Rousseau 2003]. Donc lorsque la force ionique diminue, les colloïdes semblent « poussés » hors de la surface [Ryan et Gschwend 1994a].

Vu sous l'angle de la théorie DLVO, on peut considérer que la hauteur de la barrière d'énergie primaire (à faible distance de la surface) diminue quand la force ionique diminue ($\Phi_{\min 1}$ augmente, voir Figure B-21) et le taux de détachement augmente [Laegdsmand *et al.* 1999, Kretschmar *et al.* 1999 in Rousseau 2003]. La mobilisation des colloïdes peut alors être gouvernée par le taux de diffusion à travers la couche d'eau stagnante (Figure B-24) :

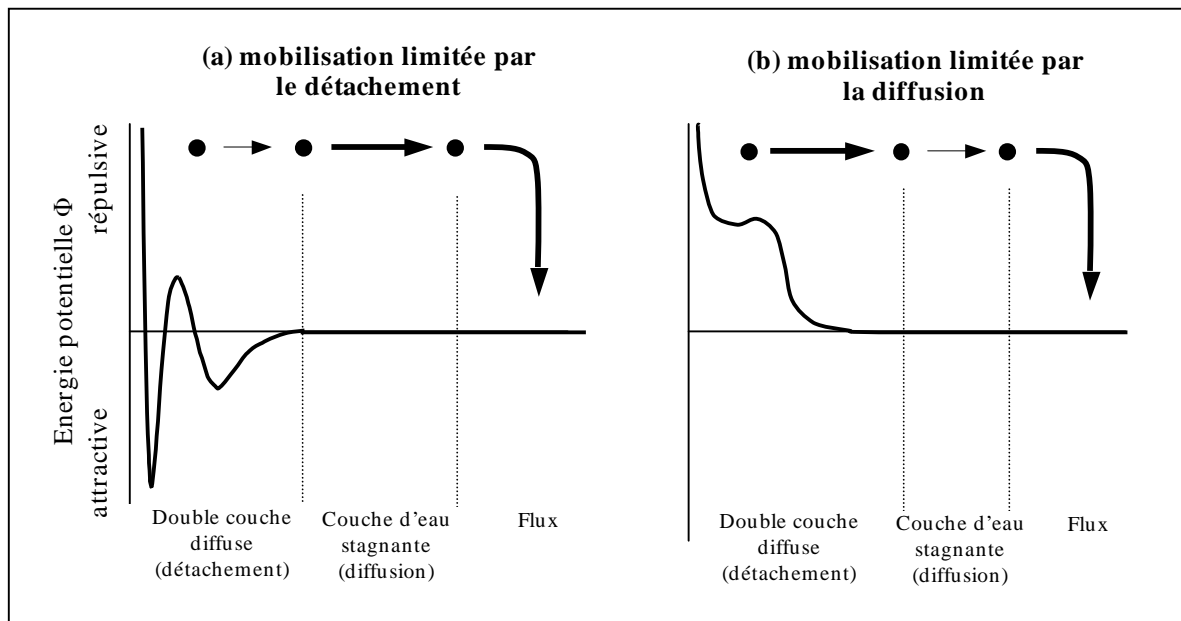


Figure B-24 : Approche théorique de l'influence de la force ionique sur les énergies d'attachement des colloïdes [Kretschmar *et al.* 1999 in Rousseau 2003]

Si la diffusion contrôle le processus, la masse totale de colloïdes mobilisés est proportionnelle à la racine carrée du temps (Equation B-29). Si la concentration en colloïdes est proportionnelle à l'inverse de la racine carrée de la force ionique, la stabilité des colloïdes dépend de l'épaisseur de la double-couche, donc du détachement (Equation B-30) [Laegdsmand *et al.* 1999].

Gamerdinger et Kaplan ont vérifié que le dépôt de colloïdes synthétiques en milieu poreux augmente lorsque la force ionique augmente, en milieu saturé [Gamerdinger et Kaplan 2001b] et non-saturé [Gamerdinger et Kaplan 1999, Gamerdinger et Kaplan 2001a].

Lorsque les colloïdes et les grains sont de charges opposées, on n'a en revanche pas d'effet des modifications de force ionique, car alors la diminution de la force ionique renforce l'attraction électrostatique entre les surfaces [Kanti Sen et Khilar 2006].

Enfin, l'adsorption à l'interface air-eau est également d'autant plus importante que la force ionique est élevée [Wan et Wilson 1994a, Abdel-Fattah et El-Genk 1998]. Abdel-Fattah et El-Genk [1998] rapportent cependant qu'à partir d'une certaine valeur de force ionique, très élevée, la concentration en particules sorbées diminuait, à cause de la coagulation des particules en solution, moins disponibles alors pour se fixer à l'interface air-eau.

B-3-2-2-b Influence de la valence du cation

Par conséquent, de façon générale, l'ajout de cations augmente la force ionique, donc tend à compenser les forces négatives des surfaces et des colloïdes, à inhiber les forces de répulsion électrostatiques et à comprimer la double-couche électrostatique, donc à favoriser la floculation [Roy et Dzombak 1996, Kretschmar et Sticher 1998, Malvern Instruments 2002]. C'est ce qui explique par exemple le dépôt des sédiments dans les estuaires : les particules restent en suspension dans l'eau douce, jusqu'à ce que le changement de salinité tende à les agglomérer.

En particulier, l'adsorption de métaux peut augmenter l'agrégation et le dépôt des colloïdes qui les transportent, donc diminuer le transport facilité [Kretschmar et Sticher 1997, Kanti Sen et Khilar 2006]. Ce phénomène dépend de la nature du métal en solution [Aït Akbour *et al.* 2002].

Le calcium favorise particulièrement la stabilité des agrégats et la rétention des colloïdes sur la matrice solide [Kretschmar et Sticher 1998, Séquaris et Lewandowski 2003, Séquaris *et al.* 2004, Rousseau *et al.* 2004, Muris 2004]. La plupart des surfaces semblent avoir une certaine affinité pour ce cation en particulier, et pour les divalents de façon générale par rapport aux monovalents [Roy et Dzombak 1996, Hillel 1998]. Fixé sur la matrice, il forme des *patches* de charges positives qui attirent électrostatiquement les colloïdes chargés négativement [Aït Akbour *et al.* 2002] et permet la complexation des groupes fonctionnels des colloïdes liés aux acides humiques [Kretschmar et Sticher 1998].

L'importance de ce phénomène dépend cependant de la valence du cation considéré. En effet, l'épaisseur de la double-couche diffuse est d'autant plus grande que la valence des ions est faible [Hillel 1998]. Ainsi, les cations monovalents, comme le sodium, sont en revanche des dispersants qui tendent à augmenter les forces de répulsion entre les particules : ils favorisent donc la stabilité des particules colloïdales en solution et la mobilisation des colloïdes depuis la matrice solide [Nielsen *et al.* 1986, Ryan et Elimelech 1996, Grolimund *et al.* 1998, Noack *et al.* 2000, Kanti Sen et Khilar 2006].

La valence du calcium est plus élevée que celle du sodium, donc en général dans un système où les deux cations sont présents, le calcium est fortement adsorbé dans la couche de Stern, tandis que le sodium est relégué à la région diffuse de la double-couche [Hillel 1998]. Cependant, lorsque une solution concentrée en ions Na^+ est infiltrée, ceux-ci sont échangés avec les ions Ca^{2+} , alors qu'une solution d'eau pure ou de faible force ionique ne suffit pas à destabiliser les ions Ca^{2+} . La remobilisation est ainsi induite par le remplacement des ions bivalents par des ions monovalents comme le Na^+ [Roy et Dzombak 1996, Kretzschmar et Sticher 1998, Muris 2004].

L'échange de cations est en particulier susceptible de se produire dans les sols de bassins d'infiltration de l'Est lyonnais, qui contiennent des proportions importantes de calcaire, donc de grandes quantités d'ions Ca^{2+} . Il dépend cependant de la capacité des ions contenus dans la solution à remplacer les ions Ca^{2+} .

Notons enfin que l'effet de la force ionique sur la mobilité des colloïdes est un phénomène à seuil : comme illustré par la Figure B-24, à partir d'une certaine force ionique, il n'y a plus de barrière d'énergie entre la matrice et les colloïdes, la rétention est totale [Kretzschmar et Sticher 1998, Rousseau 2003]. De même, on définit la notion de Concentration Critique de Coagulation pour les cations coagulants tels que le calcium [Séquaris et Lewandowski 2003, Séquaris *et al.* 2004].

B-3-2-3 Influence des paramètres physiques

Le relargage hydrodynamique des particules est plus complexe car les différentes forces en présence agissent dans de multiples directions [Kanti Sen et Khilar 2006]. La vitesse du flux, la teneur en eau initiale du milieu poreux, la durée des événements pluvieux, leur fréquence et leur alternance sont des facteurs de contrôle importants de la mobilité des colloïdes. Les conditions hydrodynamiques peuvent en particulier induire une sédimentation, débloquent certains pores et affecter le taux de relargage des colloïdes [Kanti Sen et Khilar 2006].

B-3-2-3-a Vitesse et intensité du flux

Pour une particule qui adhère à une surface plane dans un fluide en mouvement, les moments de torsion auxquels elle est soumise s'équilibrent : les forces d'adhésion (normales à la surface, et liées au potentiel exercé dans la double-couche), les forces de glissement (tangentielles) et les forces de levée (normales, dues à la turbulence près de la paroi ou à la couche limite) [Ryan et Elimelech 1996, Laegdsmand *et al.* 1999].

Lorsque la vitesse du flux augmente, les forces de cisaillement sont plus importantes, donc peuvent augmenter le glissement et l'entraînement des colloïdes à partir de la paroi des macropores [Kaplan *et al.* 1993, Ryan et Elimelech 1996, Kretzschmar et Sticher 1998, Saiers et Hornberger 1999, Laegdsmand *et al.* 1999, Rousseau 2003, Totsche 2004, Jiang *et al.* 2005, Kanti Sen et Khilar 2006].

En particulier, l'initiation du flux, en début d'infiltration, mobilise des quantités importantes de colloïdes en conditions non-saturées, indépendamment des valeurs de force ionique [Kaplan *et al.* 1993, Rousseau 2003, Rousseau *et al.* 2004].

De plus, plus le flux est important, plus la couche d'eau stagnante est fine ; par conséquent [Ryan et Gschwend 1994a, Jacobsen *et al.* 1998] :

- les colloïdes diffusent plus facilement à travers la couche d'eau stagnante ;
- il y a davantage de contact entre les colloïdes et le flux qui les entraîne.

Ryan et Gschwend [1994a] et Jacobsen *et al.* [1997] ont observé que la diffusion pouvait également être le facteur limitant de la libération des colloïdes due à des variations d'hydrodynamique. Mais si la libération des colloïdes est due au cisaillement et n'est pas limitée par la diffusion, la concentration en colloïdes dans les effluents dépend de l'énergie cinétique, donc de la vitesse du flux au carré [Kaplan *et al.* 1993].

Enfin, à l'interface air-eau, la vitesse du flux influence également la rétention : les pluies importantes, en diminuant la surface des interfaces air-eau, peuvent mobiliser plus de colloïdes [Schäfer *et al.* 1998b]. L'attachement des colloïdes étant très fort, la mobilité des colloïdes présents à l'interface air-eau dépend alors de la mobilité de l'interface elle-même et de sa continuité [Abdel-Fattah et El-Genk 1998].

Plus la taille des particules augmente, plus celles-ci sont sensibles au cisaillement [Kanti Sen et Khilar 2006]. De plus, il semblerait qu'une augmentation du flux entraîne une augmentation de la taille moyenne des colloïdes libérés [Kaplan *et al.* 1993, Ryan et Elimelech 1996]. Les plus grosses particules peuvent en effet être adsorbées moins fortement (car elles ont une surface spécifique et des charges moindres) et être davantage exposées aux forces hydrauliques, donc détachées plus vite [Jacobsen *et al.* 1997, Rousseau 2003].

Enfin, le flux et les effets d'une augmentation du flux sont corrélés à la structure du sol. En effet, l'écoulement se fait principalement dans les macropores. Lorsque la macroporosité active est plus faible, la surface de contact avec l'eau est réduite, le flux est plus important et le temps de contact plus faible [Laegdsmand *et al.* 1999]. Il en résulte un potentiel d'échange diffusif moindre, qui peut limiter le relargage des particules.

B-3-2-3-b Teneur en eau

Lorsque la teneur en eau diminue, en milieu non-saturé, la surface de l'interface air-eau et la proportion d'eau exclue ou immobile augmentent [Schäfer *et al.* 1998b]. De plus, l'épaisseur du film d'eau stagnante diminue, donc :

→ les forces capillaires sont plus intenses [Jiang *et al.* 2005] ;

→ il y a davantage de la collision des particules avec le sol, ce qui augmente les chances pour qu'elles restent à la surface de la matrice solide [Jewett *et al.* 1999] ;

→ la force ionique augmente, par concentration des solutés [Hermansson 1999].

Enfin, le mouvement brownien diminue [Jewett *et al.* 1999] et la vitesse de pore est plus petite quand la teneur en eau diminue, donc l'arrachement est moins important [Jiang *et al.* 2005].

Tout cela contribue à augmenter la rétention des colloïdes lorsque la teneur en eau est plus faible, quelle que soit l'hydrophobie des colloïdes [Wan et Wilson 1994b, Gamerdinger et Kaplan 1999, Gamerdinger 2001a, Rousseau 2003]. L'état hydrique initial du sol est donc particulièrement important [Rousseau *et al.* 2004].

B-3-2-3-c Durée des évènements pluvieux

La concentration en particules est corrélée à la quantité d'eau infiltrée [Jacobsen *et al.* 1997, Rousseau *et al.* 2004], donc les évènements pluvieux longs auront tendance à mobiliser de grandes quantités de particules. Cependant, les constantes de filtration, d'attachement et de détachement varient dans le temps, avec l'adhésion ou le relargage des colloïdes. Roy et Dzombak [1996] observent que le coefficient de dépôt augmente lorsqu'il y a davantage de colloïdes attachés à la matrice, car la surface propre à l'attachement devient de plus en plus importante. Guiné *et al.* [2004] ont en revanche observé une augmentation de la mobilisation de bactéries quand la concentration en cellules augmente, suggérant une saturation des sites de sorption. Enfin, Laegdsmand *et al.* [1999] trouvent une relation linéaire entre la masse cumulée de colloïdes et la racine carrée du temps : il est donc possible qu'après un lessivage prolongé, la mobilisation soit contrôlée par le taux de diffusion plutôt que par le taux de détachement.

De plus, la proportion de particules fines éluées d'une carotte de sol non remanié augmente avec le temps d'éluion : dans le cadre de leur étude, Jacobsen *et al.* [1997] trouvent que 95% des particules sont inférieures à 10 μm après une heure d'éluion. Les auteurs supposent donc que les cinétiques, les coefficients de détachement sont fonctions de la taille des particules. De même, lorsque des colloïdes d'illite sont injectés dans des colonnes, la proportion de petites particules augmente au cours du temps. Les auteurs émettent trois hypothèses pour expliquer ces phénomènes :

- le temps de résidence des petites particules plus grand, car celles-ci sont adsorbées plus fortement ;
- les particules les plus grosses sont davantage exposées aux forces hydrauliques, donc sont majoritairement arrachées au début de l'éluion ;
- l'emprisonnement mécanique des particules de plus en plus important, surtout pour les grosses particules.

Laegdsmand *et al.* [1999] ont cependant observé peu de changement de taille des colloïdes dans le temps, à flux constant d'irrigation. Ces assertions dépendent donc largement des conditions expérimentales et des matériaux considérés.

Enfin, les flux auxquels sont soumis les sols affectent la structure du sol. Rousseau [2003] a ainsi observé, par Tomographie X, une diminution des pores de plus gros diamètres avec l'éluion. Ses observations au Microscope Electronique à Transmission ont également montré un enrichissement de la solution en particules avec la profondeur, et conséquemment un dépôt dans le sol qui pourrait limiter la quantité de particules en sortie. Le facteur temps favorise donc les phénomènes de filtration et de blocage dans certains milieux poreux [Ryan et Elimelech 1996].

B-3-2-3-d Cycles de séchage/humidification

Les cycles alternant séchage et humidification, tels qu'en subissent les sols de surface dans les bassins d'infiltration, influencent également la mobilité des colloïdes en modifiant la structure du sol :

- en agissant sur le degré d'agrégation du sol et sa stabilité ;
- par la formation de fissures, de craquellements, susceptibles d'induire des flux préférentiels.

On connaît peu les effets du séchage sur la structure du sol : il peut soit augmenter soit diminuer la stabilité du sol. Les cycles ont tendance à diminuer la quantité de polysaccharides microbiens, qui lient le sol, et à augmenter les microcraquements, mais à augmenter la cohésion et à diminuer la rupture [Cosentino et Chenu 2004]. La cimentation, l'agrégation des particules peut augmenter [Roche 2001]. Ces effets dépendent des propriétés de chaque sol et de son historique.

L'existence de fractures favorise la mobilité des colloïdes. Elles forment en effet des chemins préférentiels, dans lesquels la conductivité hydraulique est élevée et la filtration limitée [Pardini *et al.* 1996, Rousseau 2003, Zvikelsky *et al.* 2004, Burkhardt *et al.* 2004].

Mais les cycles de séchage et d'humidification peuvent accentuer les effets des temps de transfert prolongés, décrits ci-dessus, en fermant certains pores, par déformation, effondrement du pore ou coalescence des particules [Fiès et Castelao-Gegunde 1996].

B-3-2-4 Influence de la matière organique

Rappelons que la matière organique a un rôle fondamental, dans les sols, dans la structure du sol et dans sa cohésion. Le mélange entre la matière organique et les minéraux favorise en particulier l'agrégation des colloïdes dans le sol de surface [Séquaris *et al.* 2004]. La matière organique et la texture jouent ainsi un rôle important pour la rétention des colloïdes [Jacobsen *et al.* 1997]. Cependant, une fraction de la matière organique est mobile dans la porosité du sol. Ainsi, ont été démontrées en laboratoire à la fois :

- la stabilité des colloïdes retenus par la matière organique contenue dans la matrice solide ;
- la stabilité dans la solution de sol des colloïdes entourés de matière organique.

Tout d'abord, la présence de matière organique dans les sols tend à favoriser la rétention des colloïdes. Ainsi, Jacobsen *et al.* [1997] ont observé que davantage de particules fines étaient relarguées par une colonne de sous-sol que de sol de surface. De même, lorsque des colloïdes d'illite sont injectés, ceux-ci sont davantage retenus dans le sol de surface que dans le sous-sol. La capacité d'adsorption est moindre dans le sol sous-jacent à cause des teneurs plus faibles en matière organique. En effet, la matière organique augmente la stabilité des agrégats et possède une grande capacité de rétention des colloïdes.

De nombreuses expériences ont été conduites en laboratoire consistant à injecter des solutions concentrées en matière organique ou contenant des colloïdes entourés de matière organique¹⁵. Elles montrent que la présence de matière organique (en particulier d'acides humiques) respectivement déstabilise les colloïdes présents dans le sol [Ryan et Gschwend 1994b, Kretschmar et Sticher 1998] et augmente la stabilité des colloïdes en solution [Kretschmar et Sticher 1997, Laegdsmand *et al.* 1999, Aït Akbour *et al.* 2002]. La matière organique augmente la charge négative des colloïdes et des surfaces, par là la répulsion électrostatique [Kaplan 1993, Kretschmar et Sticher 1997, Kretschmar et Sticher 1998, Aït Akbour *et al.* 2002]. Des effets stériques contribuent également au fait que la matière organique à la surface des colloïdes augmente leur stabilité [Kretschmar et Sticher 1997, Séquaris *et al.* 2004].

¹⁵ *Coatings* dans la littérature anglophone.

Or l'horizon de surface des bassins d'infiltration (Horizon A) est riche en matière organique. Il contient une fraction abondante de colloïdes, dont la stabilité peut être assurée par le complexe organo-minéral. Dans l'horizon sableux sous-jacent (Horizon B), en revanche, le transfert des colloïdes est favorisé par une porosité large (texture sableuse) et une faible teneur en matière organique.

Mais Ryan et Gschwend [1994a] ont observé que la mobilisation des colloïdes d'argiles pouvait être due à la dissolution des oxydes de fer de la matrice solide (à condition que les forces électrostatiques le permettent). La solution de sol s'enrichit alors en outre en matière organique favorisant la mobilité. La mobilité des colloïdes est donc liée à celle de la matière organique.

B-3-3 Le cas des colloïdes bactériens : processus biologiques

Les cellules bactériennes sont de taille colloïdale et chargées négativement aux pH naturels. Elles sont donc soumises aux phénomènes de rétention et de mobilisation décrits ci-dessus, en fonction des propriétés de surface des bactéries et du milieu :

→ les bactéries peuvent être exclues de certains pores pour des questions de taille [Ford et Mitchell 1992], ou stoppées par la filtration mécanique des pores du sol et les forces physico-chimiques entre les cellules et les particules du sol (interactions électrostatiques, Van der Waals, liaisons hydrophobes) [Huysman et Verstratete 1993] ;

→ la texture et la structure du sol sont déterminants pour le transfert : teneur en argiles, porosité et distribution des tailles de pores [Jiang *et al.* 2005], taille des grains [Gargiulo *et al.* 2004]... ;

→ elles peuvent être mobilisées par une diminution de la force ionique [Jewett *et al.* 1995, Guiné *et al.* 2004]. A l'inverse, lorsque des quantités importantes de cations divalents (éventuellement métalliques) sont adsorbées sur les cellules, la charge négative de la paroi diminue, et peut même devenir positive : la rétention des cellules est alors favorisée par l'attraction électrostatique avec le milieu chargé négativement [Plette *et al.* 1996, Ledin 2000] ;

→ le calcium peut immobiliser totalement les bactéries [Muris 2004] ;

→ la matière organique du sol favorise la rétention des cellules [Johnson et Logan 1996, Guiné 2006] et l'adsorption de matière organique à leur surface favorise leur mobilité [Marshall 1980] ;

→ une augmentation du flux peut diminuer l'adhésion par cisaillement hydrodynamique [Marshall 1980] et en diminuant le temps de résidence [Schäfer *et al.* 1998b] ;

→ le transport des bactéries en milieu non-saturé diminue quand la teneur en eau diminue [Jewett *et al.* 1999, Hermansson 1999, Gargiulo *et al.* 2004] ;

→ l'hydrophobie des cellules induit une rétention supérieure [Ford et Mitchell 1992, Schäfer *et al.* 1998a, Gargiulo *et al.* 2004].

Mais étant donnée la grande variabilité des souches bactériennes, la prise en compte d'un seul facteur ne suffit pas à prédire le transfert [Hermansson 1999]. Ainsi, Guiné [2006] a étudié de transfert de 4 souches bactériennes dans un sable : certaines souches de bactéries sont très faiblement retenues, d'autres fortement. La bactérie la plus petite, la plus hydrophile et la moins chargée est effectivement la mieux transportée. Mais ces paramètres ne suffisent pas à expliquer le transport des autres souches. L'auteur impute donc ces différences aux stratégies d'adhésion des cellules.

En effet, des processus métaboliques, purement biologiques, tendent à favoriser l'immobilisation des cellules sous forme de biofilms à la surface de la matrice poreuse. Les

cellules synthétisent des exopolymères, qui agissent comme une colle et lient les bactéries entre elles et à la matrice solide.

De grandes quantités de microorganismes peuvent être attachées aux surfaces, car les cellules sont petites [Schäfer *et al.* 1998b], *a fortiori* en milieu contaminé, où les cellules, stressées, ont une taille réduite. De plus, les bactéries colonisent facilement le sol : elles ont une affinité pour les parois solides et pour l'interface air-eau, dans la mesure où celles-ci contiennent davantage de nutriments que la phase liquide [Marshall 1980, Beveridge *et al.* 1997]. Cette localisation influence la distribution des microbes, leur croissance et leur métabolisme [Marshall 1980].

Les bactéries en suspension dans la phase aqueuse sont transportées vers les interfaces par divers processus : le flux, la flottabilité, le chimiotactisme, le mouvement brownien, l'attraction électrostatique, et la double-couche diffuse ; certaines souches ont même la capacité de nager vers les nutriments concentrés aux interfaces [Marshall 1980].

B-3-3-1 L'attachement des bactéries aux surfaces solides : rôle des exopolymères

Dans une première phase, les bactéries planctoniques peuvent être vues comme des colloïdes plus ou moins inertes. Lorsqu'elles s'approchent d'une interface, diverses forces de courte portée sont mises en jeu : les bactéries et la plupart des surfaces sont chargées négativement aux pH considérés en milieu naturel, donc l'attraction des bactéries au voisinage des interfaces dépend de la balance entre les forces attractives de Van der Waals et les énergies de répulsion de la double-couche, qui dépendent des charges de surface des bactéries et de la chimie du milieu. Il en résulte une sorption réversible des cellules [Marshall 1980, Hermansson 1999].

Dans un second temps (quelques secondes plus tard seulement dans certains cas [Hermansson 1999]), les bactéries colonisantes produisent de grandes quantités d'exopolymères, qui créent un pont avec la surface pour surmonter les effets de répulsion [Marshall 1980]. Pour cette étape, les propriétés surfaciques de la cellule (hydrophobie, charges de surface et charges des groupes fonctionnels, potentiel ζ , lipopolysaccharides), mais aussi globales et structurelles (taille, motilité, encapsulation, flagellation) interviennent [Beveridge *et al.* 1997, Hermansson 1999, Muris 2004, Jiang *et al.* 2005].

Lorsqu'une bactérie approche d'une surface, elle interagit donc avec le film macromoléculaire à la surface plutôt qu'avec la surface elle-même. Ce sont les cellules naines qui s'attachent en premier à une surface. Puis les petites bactéries sont remplacées par de plus grosses : les propriétés de l'interface solide-liquide sont donc modifiées par les groupes successifs dominants de colonies [Marshall 1980]. Les expériences réalisées en laboratoire, qui ne font généralement intervenir qu'une souche bactérienne, ne reflètent donc pas les mécanismes de co-adhésion qui affectent la rétention des cellules en milieu naturel [Hermansson 1999].

Les interactions qui en résultent peuvent être de trois types [Marshall 1980] :

- une adhésion temporaire ;
- une adhésion non-spécifique irréversible : les bactéries sont capables de s'attacher à n'importe quelle surface ;
- une adhésion spécifique irréversible : les bactéries s'attachent à des surfaces bien spécifiques. Les interactions ont lieu entre des structures moléculaires complémentaires de la bactérie (par exemple ses groupements fonctionnels) et de la surface solide.

La rétention des cellules peut impliquer dès lors des liaisons très solides, et une adhésion partiellement irréversible : de grandes quantités de bactéries restent retenues dans la matrice solide ; leur mobilité dépend alors des changements des conditions physico-chimiques [Gargiulo *et al.* 2004].

Enfin, la rétention des bactéries dans la matrice solide participe également à une diminution de la conductivité hydraulique : en milieu poreux, les microorganismes obstruent les pores, en croissant (en formant des biofilms) et lorsqu'elles sont transportées [Bellin et Rao 1993].

B-3-3-2 L'interface air-eau

En milieu non-saturé, l'existence d'une interface air-eau présente une surface de rétention supplémentaire particulièrement importante pour les cellules bactériennes, ce qui explique que les bactéries sont davantage retenues en milieu non-saturé qu'en milieu saturé [Schäfer *et al.* 1998b]. La sorption des bactéries peut même s'effectuer de façon préférentielle à l'interface air-eau par rapport à l'interface solide-eau [Wan *et al.* 1994, Schäfer *et al.* 1998b, Jewett *et al.* 1999].

Tant que les ménisques subsistent, l'adsorption y est quasiment irréversible du fait des forces capillaires [Wan *et al.* 1994]. De plus, de par leur petite taille, les bactéries sont très sensibles aux effets des forces intermoléculaires : la tension de surface de l'eau a donc une forte influence [Matsuyama et Nakagawa 1996] et limite la motilité [Jewett *et al.* 1999]. Enfin, certaines souches ont des composants structuraux qui leur confère une flottabilité supérieure, et restent à l'interface air-eau [Marshall 1980]. Certaines bactéries peuvent se mouvoir sur l'interface air-eau : Matsuyama et Nakagawa [1996] ont montré que des cellules sécrètent des agents mouillants pour lutter contre les forces intermoléculaires de tension de surface de l'eau. Elles peuvent donc se propager et s'étendre plus loin. Mais comme pour tout colloïde, le devenir de bactéries liées à l'interface air-eau dépend essentiellement de la mobilité de cette interface.

Enfin, cet attachement est largement contrôlé par l'hydrophobie des cellules : de façon générale, la sorption des bactéries à l'interface air-eau (comme l'attachement aux surfaces solides) augmente avec l'hydrophobie surfacique des bactéries [Schäfer *et al.* 1998a, Schäfer *et al.* 1998b]. Mais les bactéries sont susceptibles de produire des lipopolysaccharides pour augmenter leur hydrophobie, pour favoriser la phase d'attachement, qui peut être nécessaire à leur survie. De même, une cellule globalement hydrophile peut exposer des pôles hydrophobes de sa surface pour adhérer à l'interface [Marshall 1980, Hermansson 1999]. La plupart des cellules présentent donc une certaine hydrophobie, et par là une affinité pour l'interface air-eau.

Etant donnée la variabilité des bactéries, et la complexité des interactions des organismes entre eux et avec la matrice, peu de choses sont connues sur le transfert des bactéries en milieu poreux, en particulier en conditions non-saturées [Gargiulo *et al.* 2004, Kanti Sen et Khilar 2006]. Il est donc difficilement quantifiable [Gargiulo *et al.* 2004]. La théorie DLVO ne peut modéliser l'attachement des bactéries que qualitativement dans certains cas [Jiang *et al.* 2005] ; elle permet cependant de comprendre l'influence des paramètres chimiques sur la mobilisation des particules et de rendre compte des processus électrostatiques qui ont lieu autour et à la surface des colloïdes.

B-3-4 Synthèse

De la balance des mécanismes de rétention et de libération dépend le devenir des colloïdes. Les conditions non-saturées peuvent induire une rétention accrue, en particulier des bactéries, du fait de l'existence d'une interface air-eau. Mais le relargage est sensible aux paramètres du sol et environnementaux. Les processus gouvernant la mobilisation et la rétention des colloïdes sont synthétisés sur la Figure B-25 :

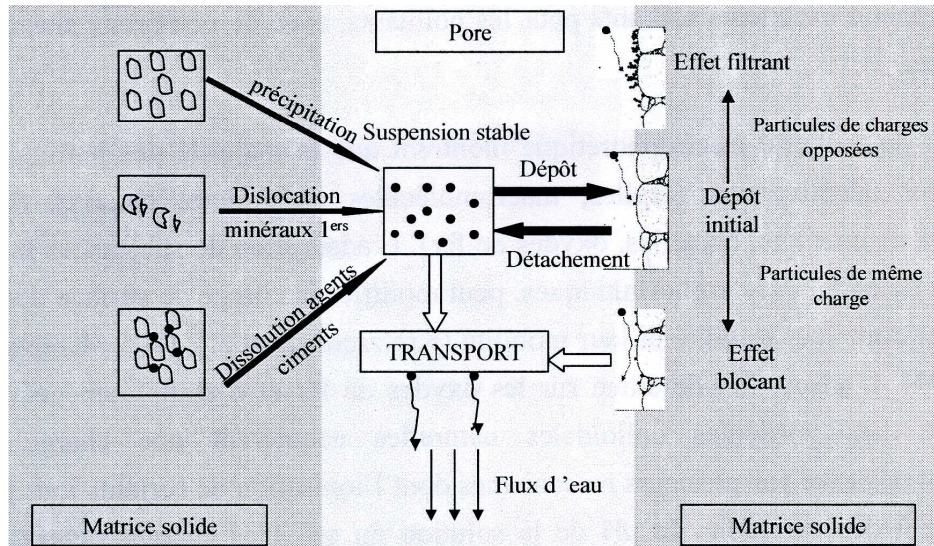


Figure B-25 : Processus de détachement, de dépôt et de transport des particules [Rousseau 2003]

Sur le terrain ou en laboratoire, les sources principales de colloïdes sont dues à des perturbations physiques ou chimiques qui mobilisent les colloïdes existants : diminution de la force ionique, changements des conditions de pH et d'oxydation, augmentation des teneurs en ions monovalents (en particulier le sodium), de la teneur en matière organique dissoute et des vitesses du flux.

De nombreux colloïdes peuvent donc être générés dans les sols. Séquaris et Lewandowski [2003] ont ainsi observé que beaucoup de colloïdes étaient relargués (à partir de sols agricoles) en conditions proches des précipitations naturelles, c'est-à-dire pendant l'infiltration d'eau de force ionique relativement faible, et induisant un ratio sol/solution élevé. De plus, il existe dans la nature des colloïdes, en particulier des bactéries, qui ne s'adsorbent pas, et peuvent donc être transportés à long terme et sur de grandes distances [Jiang *et al.* 2005]. Il y a par conséquent un risque de transport facilité.

La mobilisation potentielle est également élevée dans les bassins d'infiltration : les événements pluvieux induisent des variations importantes des conditions chimiques et hydrodynamiques.

Il est nécessaire de considérer les modifications des forces liées à l'électrostatisme, du fait de l'abondance des charges et des groupements surfaciques dans les sols, sur les surfaces et les colloïdes. Vue l'abondance des éléments présents dans les sols de bassins d'infiltration, les variations des niveaux de force ionique, mais également de la composition chimique de la solution de sol, doivent être prises en compte. Les effets sont cependant particulièrement difficiles à évaluer.

D'autre part, les flux occasionnés dans les bassins d'infiltration pendant les phases de recharge sont très importants, et peuvent constituer un mode majeur de mobilisation des colloïdes. Le relargage des particules et des colloïdes est catalysé par les événements

pluvieux, en particulier extrêmes, par les temps secs prolongés, par les cycles de séchages et d'humidification... [Totsche 2004]. Le cisaillement hydrodynamique est surtout avéré à l'initiation du flux : au début du passage de l'eau, seules les forces hydrodynamiques comptent [Rousseau 2003].

La théorie DLVO permet de comprendre qualitativement les mécanismes. Mais elle a été établie pour des suspensions colloïdales pures, homogènes, et ne peut pas décrire et prédire la mobilité des colloïdes dans des systèmes complexes [Totsche 2004, Kanti Sen et Khilar 2006]. Abdel-Fattah et El-Genk [1998] précisent que l'application de la théorie DLVO pour la sorption à l'interface air-eau, en particulier la prise en compte de mécanismes de courte portée comme l'hydratation, n'en est qu'à ses balbutiements. De même, divers modèles de filtration parviennent à décrire la mobilité des colloïdes dans la zone saturée, mais dans la zone non-saturée, c'est moins bien compris [Ryan et Elimelech 1996, Hofmann et Christ 2004, Kanti Sen et Khilar 2006]. Des résultats contredisant ces théories ont d'ailleurs été obtenus expérimentalement quant à l'influence de l'interface air-eau [Abdel-Fattah et El-Genk 1998], de la matière organique [Jacobsen *et al.* 1997, Séquaris et Lewandowski 2003], des variations de pH [Jewett *et al.* 1995, Grolimund *et al.* 1998, Guiné 2006], de force ionique [Jacobsen *et al.* 1997], et de flux [Jacobsen *et al.* 1997, Guiné 2006] sur le transfert des colloïdes minéraux et bactériens. Il convient donc une fois encore de tempérer ces résultats en fonction du type de sol considéré, de ses propriétés et de son historique.

D'un point de vue méthodologique, signalons de plus que les résultats diffèrent quant au transfert de colloïdes issus des matrices poreuses ou injectés en entrée des systèmes [Jacobsen *et al.* 1997]. Ces résultats soulignent l'hystérésis entre les processus d'attachement et détachement, particulièrement vraie pour les bactéries [Hermansson 1999]. Celles-ci présentent des particularités liées à leur métabolisme, en particulier la production d'exopolymères, qui rendent ardue l'approche de leur mobilité par la modélisation dans des milieux naturels.

De plus, si la variation d'un paramètre particulier permet d'appréhender son influence sur la mobilité des colloïdes, il en va autrement lorsque plusieurs facteurs interviennent. Ainsi, Gamerdinger et Kaplan ont constaté que la force ionique pouvait avoir davantage d'influence sur le dépôt des colloïdes lorsque la teneur en eau était faible [Gamerdinger et Kaplan 1999] ou au contraire élevée [Gamerdinger et Kaplan 2001a]. Des processus de synergie ou d'antagonisme peuvent donc se produire, *a fortiori* dans des sols « naturels » complexes.

Les effets des paramètres hydrodynamiques sont liés conjointement à l'état initial des colloïdes, de la matrice poreuse et du passage de la solution. En particulier, la rugosité et l'hétérogénéité physique de la matrice solide sont deux freins importants à la modélisation de la mobilisation des colloïdes, la théorie DLVO considérant des surfaces lisses. La grossièreté de la surface considérée est particulièrement importante pour le « roulement » initial de la particule lorsqu'elle est détachée [Ryan et Elimelech 1996]. La rugosité de la matrice peut en effet induire des forces de rétention très élevées, qui s'opposent à l'arrachement [Hermansson 1999]. Bhattacharjee *et al.* [1998] ont montré que le fait de prendre en compte la rugosité de la surface dans leur modèle diminuait considérablement l'énergie répulsive des surfaces solides. Enfin, des images obtenues par Microscopie Electronique à Balayage par Muris [2004] montrent que les bactéries ont une affinité particulière pour les anfractuosités du sol, ce qui présume une stabilité importante des biofilms. La structure du sol, la distribution des tailles de pores et leur continuité influencent ensuite leur transfert [Michels *et al.* 2004, Laegdsmand *et al.* 1999].

De même, les charges de surface des colloïdes et des surfaces solides, la composition chimique des grains, la pluralité des éléments présents et l'hétérogénéité chimique du milieu

déterminent la mobilisation et le transfert [Ryan et Elimelech 1996]. Les propriétés du sol (minéralogie, teneur en argile, teneur en eau, utilisation du sol...) sont d'autant plus importantes ici que l'on considère des matrices réactives.

Jacobsen *et al.* [1997] affirment qu'un équilibre entre l'adsorption et la désorption se développe rapidement, si bien, que des facteurs tels que la sédimentation et la filtration deviennent prépondérants.

Lorsque les conditions sont favorables à un relargage des particules, celles-ci peuvent être immobilisées par la suite lors de leur transfert, par des mécanismes électrostatiques ou physiques. Ainsi, la libération des colloïdes est susceptible d'engendrer un colmatage du système poral et une diminution de la conductivité hydraulique [McDowell-Boyer *et al.* 1986, Nielsen *et al.* 1986, Ryan et Elimelech 1996, Laegdsmand *et al.* 1999, Kanti Sen et Khilar 2006]. Ce colmatage peut ainsi être induit par des concentrations faibles en électrolyte, l'abondance des ions monovalents (en particulier des ions Na⁺ échangeables), un pH élevé [Nielsen *et al.* 1986, Ryan et Elimelech 1996, Noack *et al.* 2000].

En particulier, les eaux de pluie sont moins chargées, généralement, que les eaux de surface. On considère donc généralement que les phases de recharge des bassins peuvent favoriser le relargage des colloïdes [Nielsen *et al.* 1986, Ryan et Elimelech 1996]. Cette assertion doit cependant être tempérée dans le cas des bassins d'infiltration, les eaux de ruissellement pouvant charrier des charges salines importantes (en particulier en hiver du fait de l'épandage de fondants routiers).

Quoiqu'il en soit, la texture fine des sols de surface des bassins d'infiltration les rend particulièrement sensibles au phénomène de colmatage [Nielsen *et al.* 1986] qui est observé *in situ*. L'abondance des colloïdes dans les eaux de ruissellement ainsi que le régime hydrologique imposé en entrée des bassins (hauteurs d'eau importantes, cycles de séchage/humidification...) ne sont pas étrangers à l'occurrence de ce phénomène.

Le facteur temps est donc particulièrement important pour les mobilisations et immobilisations qui se succèdent dans la matrice poreuse sous l'influence des paramètres chimiques et hydrologiques extérieurs.

C'est pourquoi on n'observe pas systématiquement de sortie précoce des colloïdes par rapport au transport aqueux [Gargiulo *et al.* 2004, Guiné *et al.* 2004], et que ce retard peut être perçu comme une mobilité faible [Michels *et al.* 2004].

B-4 Conclusion de l'état de l'art et choix expérimentaux

Cette synthèse met en évidence le rôle des colloïdes minéraux (oxyhydroxydes, argiles) et organiques (bactéries, acides humiques, acides fulviques), dans le transfert des métaux.

Ainsi, la rétention des métaux libres et liés à des particules colloïdales est due à des barrières physiques (physisorption, sédimentation, filtration), chimiques (chimisorption, précipitation), biologiques (processus membranaires). Ces interactions sont schématisées sur la Figure B-26 :

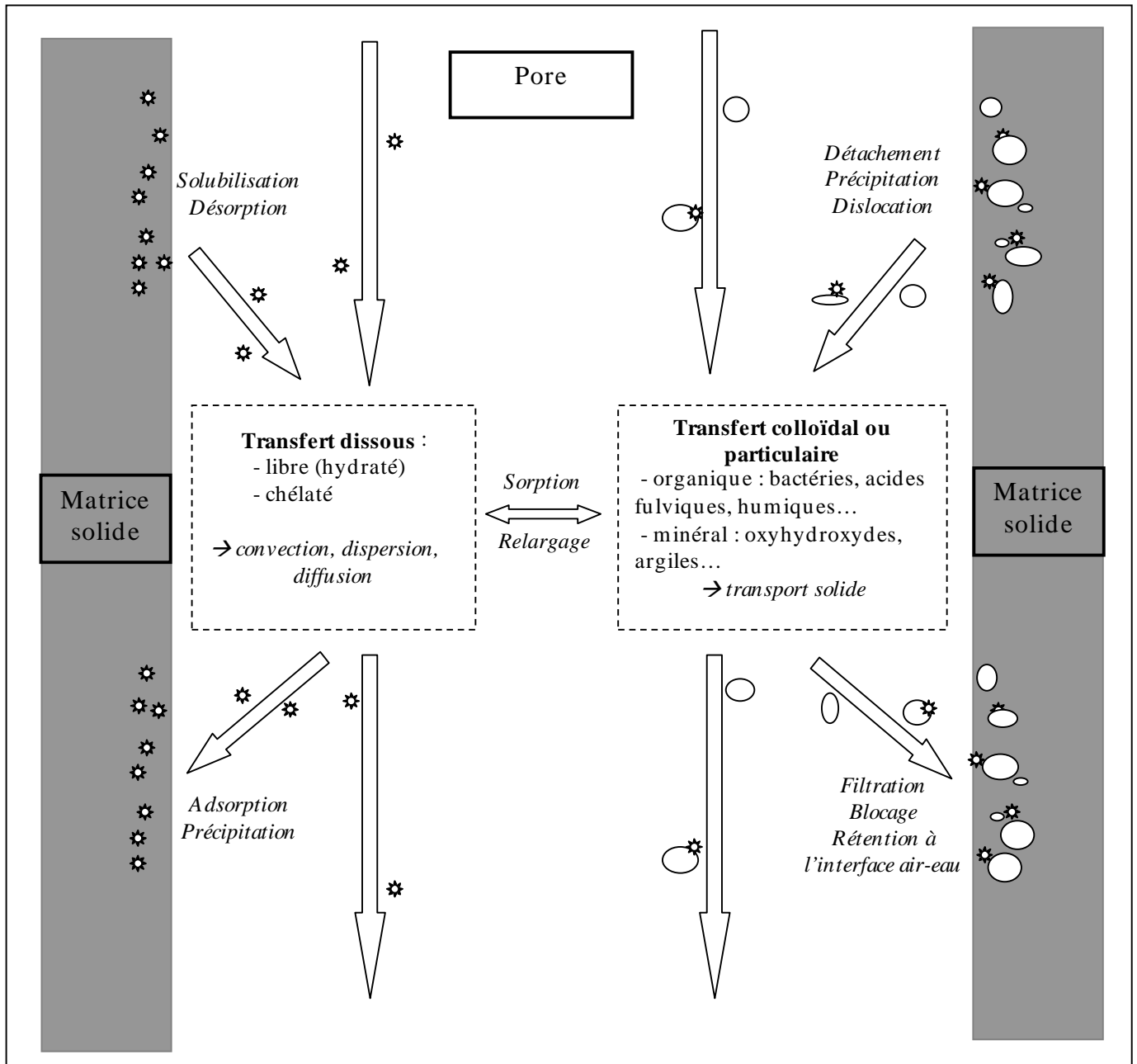


Figure B-26 : Mobilité et rétention des métaux en solution, dissous et liés à la phase colloïdale, dans un pore non-saturé

Cette figure met l'accent sur le fait que le transfert des éléments dissous et colloïdaux est conditionné :

- par le type et l'intensité des mécanismes de rétention mis en jeu ;
- par leur localisation physique dans le sol et par le contact entre les surfaces et la solution ;
- par leur mobilisation (libération) ;
- par leur devenir dans la solution de sol.

Les paramètres hydrodynamiques et chimiques gouvernent la mobilisation et la mobilité des colloïdes et des métaux, et les liaisons entre colloïdes et métaux. Par exemple, l'augmentation de la force ionique pourra augmenter non seulement la mobilité des colloïdes mais aussi leur affinité pour les polluants [Saïers et Hornberger 1999].

Les caractéristiques chimiques prépondérantes de la solution de sol influençant le transfert et la rétention des métaux et des colloïdes dans la zone non-saturée sont la force ionique, la valence des cations majeurs et la teneur en matière organique dissoute.

D'un point de vue hydrodynamique, la vitesse du flux de solution et les cycles de séchage et d'humidification influencent la conductivité hydraulique et la formation de flux préférentiels, donc les temps et les surfaces de contact entre le sol, la solution de sol et les colloïdes. Les conditions initiales du milieu poreux (état hydrique, structure...) et son historique (phases d'infiltration, séchage, formation du sol...) gouvernent donc de façon prépondérante le transfert.

Ces connaissances fondamentales sont basées sur des expériences réalisées en conditions maîtrisées, à des échelles peu comparables aux variations chimiques et hydrodynamiques subies par les bassins d'infiltration : milieux et colloïdes modèles, force ionique et flux fixés, milieux saturés en eau, concentrations élevées en métaux... On s'intéresse en outre dans le cadre de notre étude à des matrices polluées, donc à la libération et au transfert des polluants plutôt qu'à leur sorption. On se propose par conséquent d'utiliser ces connaissances pour l'étude de la mobilisation et du transfert des polluants dans la zone non-saturée de bassins d'infiltration.

La composition chimique des horizons de surface des bassins est riche et diversifiée. Ceux-ci se caractérisent en particulier par des teneurs élevées en calcium et en matière organique, mobiles et réactifs.

De même, la texture, la structure du sol ou l'hydrophobie du sol ainsi que les flux entrants dans les bassins déterminent le mouvement de la solution, vecteur de transport des métaux et des colloïdes. C'est particulièrement important dans le contexte des bassins d'infiltration, qui drainent des bassins versants de taille importante par rapport aux surfaces d'infiltration. De plus, les particules fines, potentiellement mobiles, sont abondantes. Les hauteurs d'eau induites, l'hydrophobie du sol et la granulométrie fine participent au colmatage, qui est susceptible d'agir sur les temps et les surfaces de contact.

D'un point de vue biologique, la présence et l'activité des microorganismes peuvent influencer la texture du sol, par la minéralisation, l'évolution et la qualité de la matière organique, qui impactent la stabilité et l'état d'agrégation du sol (en particulier le complexe organo-minéral). Les biofilms et les cellules isolées affectent également les surfaces et la porosité du sol, donc sa conductivité hydraulique du sol. Les bactéries et les composés qu'elles sécrètent modifient de plus les propriétés et l'environnement biogéochimique du sol, qui influencent la spéciation et la mobilité des métaux. Par exemple, la minéralisation microbienne des ligands organiques favorise la formation de complexes métalliques inorganiques [Schulin *et al.* 1995].

La phase solide est donc en constante évolution biologique, physique et chimique : le sol respire, se transforme par hydrolyse ou formation de complexes, subit le lessivage vertical dû aux évènements pluvieux, la minéralisation opérée par les microorganismes...

Par conséquent, on s'attachera à appréhender la mobilisation et le transfert des métaux et des colloïdes dans le cadre particulier des sols étudiés. La démarche adoptée est donc la suivante :

→ Caractérisation des sols de surface des bassins d'infiltration (A) et du sol récepteur (B) : on s'intéressera plus particulièrement aux paramètres liés aux charges ioniques, et à la matière organique et à son évolution, et à la granulométrie du sol ;

→ Etude des conditions chimiques et hydrodynamiques imposées aux bassins *in situ*, afin de déterminer des domaines de variations propres aux milieux étudiés ;

→ Etude de la fraction mobile des polluants, de la matière organique (dont les bactéries), des ions majeurs et des compartiments particulaire et colloïdal, par l'analyse physico-chimique et biologique d'effluents collectés à partir d'expériences représentatives d'un point de vue chimique et hydrodynamique de conditions rencontrées sur le terrain :

- Etude de l'influence de la qualité de la solution, par des tests d'instabilité et de désorption ;
- Etude de l'influence de l'intensité, de la durée et de la fréquence des évènements pluvieux, en colonnes.

C- MATÉRIELS ET
MÉTHODES

C-1 Les sites étudiés

C-1-1 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.

C-1-1-1 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 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 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 C-1 situe le bassin d'infiltration et son bassin versant.

C-1-1-2 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 m².

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 C-2 montre le bassin versant drainé par le Bassin Routier.



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



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

C-1-1-3 Synthèse

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

Tableau C-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
DjR	Industriel	185 ha	0,75	10 000 m ²	13 m
BR	Routier	7 ha	0,95	550 m ²	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 originel 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.

C-1-2 Prélèvements

C-1-2-1 Horizon B

Le 19 avril 2004, une tranchée a été creusée dans le bassin d'infiltration de Django Reinhardt pour des mesures par géoradar. Le lendemain, on a prélevé le matériau à la pelle au fond de cette tranchée (à une profondeur comprise entre 3 et 4 m), en enlevant grossièrement les cailloux de diamètre supérieur à 5 cm. Ce prélèvement a été mélangé et homogénéisé avec des prélèvements de dépôt fluvio-glaciaire réalisés aux abords du bassin pour l'étude de Février [2001]. Ce mélange, constituant l'Horizon B, est considéré comme « propre » et représentatif du sol sous-jacent (dépôt fluvio-glaciaire non-contaminé) des deux bassins.

C-1-2-2 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.

C-1-2-3 Horizon A_{BR}

Le 20 avril 2004, on a prélevé un échantillon moyen (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.

C-1-2-4 Préparation des matériaux

Les Horizons B, A_{DJR} et A_{BR} sont ensuite homogénéisés, puis tamisés à 1,6 cm. Pour l'Horizon B, le refus représente environ 10% du prélèvement. 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.

C-1-3 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 (m_s). L'humidité est alors égale à :

$$H = \frac{m - m_s}{m} \cdot 100 \quad \text{Équation C-1}$$

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.

C-1-3-1 Paramètres chimiques

C-1-3-1-a pH, conductivité, CEC, éléments échangeables et totaux

Les mesures de pH et de conductivité des échantillons ont été réalisées au LSE, en triplicats.

Pour mesurer le $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ des horizons, nous nous sommes référés à la norme française X 31-117. La mesure est effectuée sur une suspension de sol (ratio sol sec/eau = $M/V = 5$) après une forte agitation de 2 heures et 5 heures de repos, avec un pH-mètre Hanna Instruments 8417. On utilise de l'eau ultrapure d'une conductivité maximale de $2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 20°C .

On applique le même protocole en remplaçant l'eau distillée par une solution de KCl 1M pour obtenir le pH_{KCl} : les ions K^+ remplacent une partie des ions H^+ qui, libérés, augmentent l'acidité de la solution ; la valeur du pH_{KCl} est donc inférieure à celle du pH_{eau} et représente l'acidité potentielle du sol.

De même, la conductivité est mesurée d'après la norme X 31-113. On mesure la conductivité de 50 grammes de sol sec plongés dans 250 mL d'eau distillée, après 1 heure d'agitation et filtration de la suspension, avec un conductimètre WTW LF318. Si on ne se place pas à 25°C , on applique un coefficient correcteur (donné par la norme) à la valeur obtenue.

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) sont analysées par le Centre Scientifique Agro-alimentaire Régional (CESAR). Les mesures sont réalisées après suspension des matériaux dans une solution d'oxalate d'ammonium (1N tamponnée à $\text{pH}=7$), en excès.

→ pour la mesure de la CEC ; l'excès d'ammonium est éliminé par lavage à l'alcool éthylique ; la CEC est ensuite déterminée par la quantité d'ions ammonium fixés par une solution de NaCl 1M ;

→ pour les mesures de teneurs en cations échangeables, l'extraction (mise en solution partielle) est réalisée par agitation avec la solution d'ammonium. Puis, après échange, les ions mis en solution sont dosés par spectrophotométrie d'absorption ou d'émission de flamme.

Les concentrations obtenues sont converties en concentrations massiques d'oxyde, en multipliant par le rapport de leurs masses molaires.

On convertit les concentrations massiques en concentrations molaires en divisant le résultat par la masse molaire de l'élément considéré. Pour exprimer enfin le résultat en $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (ou $\text{m}\text{éq}\cdot\text{kg}^{-1}$), on multiplie alors le résultat par la valence de l'ion considéré.

La teneur en calcaire total (NF X 31-105) est mesurée par le CESAR.

Pour mesurer la teneur en calcaire total, on ajoute de l'acide chlorhydrique à un échantillon de sol, pour décomposer tous les carbonates présents. On mesure le volume de gaz carbonique dégagé, que l'on compare au volume de gaz carbonique produit par du carbonate de calcium pur. La teneur en carbonate est exprimée par la concentration équivalente de carbonate de calcium (CaCO_3), bien qu'en fait on mesure tous les carbonates et bicarbonates présents dans l'échantillon.

Les teneurs en Fe, Al, Mn, ainsi que les teneurs en Ca, Mg, Na, K totaux (cations majeurs) ont été mesurées au LCPC de Nantes sur un échantillon de l'Horizon A_{DJR} . Celui-ci a été préalablement minéralisé par attaque acide HF/HClO_4 à 450°C .

Pour les Horizons A_{BR} et B, ces mesures ont été réalisées sur les minéralisats préparés au LSE (§ C-1-3-1-b), par le LAEPSI (Laboratoire d'Analyse Environnementale des Procédés et des Systèmes Industriels) avec un ICP-AES (Jobion Yvon ULTIMA 2).

C-1-3-1-b 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 HNO₃ 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 HNO₃ et en HCl.

C-1-3-1-c La matière organique

Les teneurs en azote total (norme ISO 13878), en phosphore JoretH (NF X 31-160) et en carbone organique (NF X 31-109) sont analysées par le CESAR.

L'azote total est déterminé par combustion sèche (« analyse élémentaire »).

Pour la mesure de la teneur en anion PO₄³⁻ assimilable, les sols étudiés étant alcalins, l'extraction sur terre séchée tamisée est réalisée avec de l'oxalate d'ammonium (méthode Joret-Hebert). Le PO₄³⁻ est ensuite dosé par spectrophotométrie (ICP) ou par colorimétrie (réaction vanadato-molybdique : complexe coloré).

La teneur en Carbone Organique Total (COT) est déterminée par oxydation sulfochromique.

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 (m_F). C'est un outil d'évaluation de la teneur en matière organique, qui est volatilisée à cette température. La perte au feu est alors égale à :

$$Perte\ au\ feu = \frac{m_S - m_F}{m_S} \quad \text{Équation C-2}$$

C-1-3-2 Etude du compartiment bactérien

C-1-3-2-a 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 (Figure C-3).

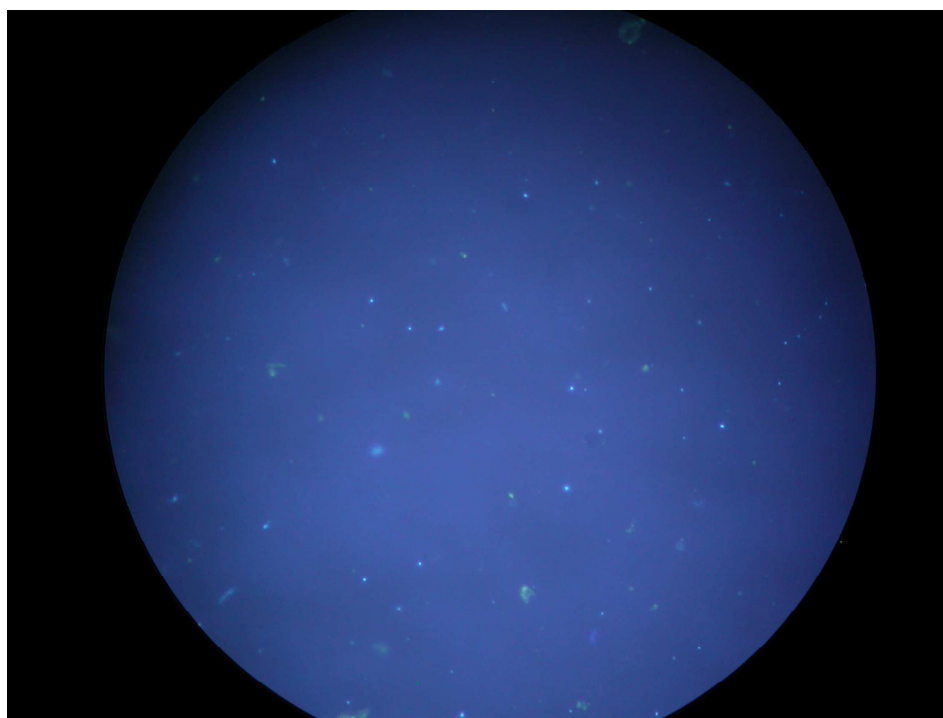


Figure C-3 : Coloration au DAPI, observée au microscope à épifluorescence (dans des effluents de colonne)

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 :

$$\frac{N}{V} \cdot \frac{Sf}{Sg} \cdot 10^{-d} \cdot \frac{m+50}{m \cdot (100-H)} \cdot 100 \quad \text{Équation C-3}$$

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.

La technique mise en œuvre est relativement lourde et coûteuse. Mais elle est particulièrement adaptée aux dénombrements de bactéries présentes dans les milieux naturels. Seule une faible fraction est en effet cultivable sur milieu nutritif [Skipper *et al.* 1996, Boulos *et al.* 1999, Taylor *et al.* 2002, Boenigk 2004]. En particulier, les plus petites cellules sont souvent prépondérantes dans les milieux naturels [Bölter *et al.* 2002], mais incapables de former des colonies sur l'agar [Riis *et al.* 1998, Taylor *et al.* 2002]. Les mesures d'activité (respiration, enzymes) quant à elles ne concernent que les cellules actives, et leur interprétation est controversée [Taylor *et al.* 2002].

Dans des milieux naturels, les dénombrements réalisés par épifluorescence donnent par conséquent les meilleurs résultats [Porter et Feig 1980, Mermillot-Blondin *et al.* 2001, Taylor *et al.* 2002, Boulos *et al.* 1999, Gough et Stahl 2003] ; la fluorescence permet en particulier de distinguer les plus petites bactéries ($<0,5 \mu\text{m}$) [Rebillard et Torre 1993].

Enfin, le fait de visualiser les échantillons permet une évaluation semi-qualitative des différentes tailles et formes des organismes, de la présence de particules ou encore de matière organique.

Le protocole utilisé ici a été préalablement mis au point et adapté en fonction des matrices étudiées. Dans les sols des bassins en effet, les autres particules fines sont abondantes et peuvent masquer physiquement les bactéries sur le filtre. De plus, les cellules sont piégées dans des agrégats ou forment des biofilms [Böckelmann *et al.* 2003], elles peuvent être sorbées ou piégées avec des particules minérales [Kuwae et Hosokawa 1999], de la matière humique [Lindahl et Bakken 1995, Taylor *et al.* 2002, Böckelmann *et al.* 2003] et des argiles [Lindahl et Bakken 1995, Riis *et al.* 1998, Proctor et Souza 2001, Taylor *et al.* 2002, Boenigk 2004]. D'autre part, le DAPI peut se lier à d'autres composants présents dans la matrice étudiée (coloration non-spécifique).

Il s'agit donc d'optimiser d'une part la séparation des bactéries (tout en préservant l'intégrité des cellules bactériennes) et leur coloration (pour que les bactéries soient colorées mais que le fond reste suffisamment contrasté). L'objectif de cette mise au point est double : elle permet d'obtenir des comptages plus fiables en permettant de distinguer le plus de bactéries possibles, mais aussi de limiter la fatigue de l'utilisateur, pour ne pas induire de biais lors des séances prolongées de dénombrement.

Le protocole décrit ci-dessus résulte donc d'une série de tests portant sur :

- plusieurs fluorochromes : DAPI, BacLight®, Acridine Orange ;
- des séparations par : ultrasons, ajout de surfactants, filtration préalable ;
- divers temps d'incubation, concentrations en fluorochrome, rinçages, fixateurs...

C-1-3-2-b Calcul de la masse de carbone organique bactérien

On considère que le carbone organique représente environ 50% de la masse sèche des cellules [Loferer-Krössbacher *et al.* 1998]. Mais la littérature indique des valeurs très diverses quant à la quantité de carbone contenu dans une bactérie.

Tout d'abord, de nombreuses études concernent des cellules cultivées en laboratoire. Les calculs portant sur les *consortia* naturels sont limités aux bactéries vivant dans les milieux aquatiques, en raison des difficultés pour extraire et séparer des cellules depuis des sols ou des sédiments. Ainsi, Taylor *et al.* [2002] utilisent, dans le cadre d'une étude portant sur les sols, une moyenne obtenue à partir de publications concernant des bactéries marines : ils rapportent ainsi un intervalle de variation des concentrations en carbone comprises entre 50 et 100 fg par cellule. C'est relativement élevé comparativement à Howard-Jones *et al.* [2002], par exemple, qui considèrent 15 fg de carbone par cellule.

Cette valeur dépend en effet de nombreux facteurs, tels que la taille (plus les bactéries sont petites, plus elles sont denses), le stade de croissance et le milieu [Loferer-Krössbacher *et al.* 1998], mais aussi la méthode de détermination utilisée [Robertson *et al.* 1998].

Même au sein d'une souche donnée, les résultats sont très variables. Pour *E. Coli*, par exemple, Loferer-Krössbacher *et al.* [1998] trouvent 40 à 600 fg de carbone par cellule, et Robertson *et al.* [1998] 180 à 400 fg de C par cellule. Ces derniers, pour deux autres souches de bactéries cultivées, déterminent des concentrations en carbone de 10 à 22 (C. *Oligotrophus*) et 22 à 25 fg de C par cellule (*Marinobacter*).

Enfin, pour deux souches de bactéries vivant dans des lacs, Loferer-Krössbacher *et al.* [1998] ont déterminé 3 à 1177 et 1,5 à 600 fg de C. Ils concluent donc à des valeurs variables mais élevées.

Par conséquent, dans ce qui suit, nous considérerons et discuterons la valeur de 50 fg de carbone par cellule bactérienne.

C-1-3-3 Granulométrie laser

Les sols de surface contiennent des quantités très importantes de particules fines, qui ne peuvent pas être mises en évidence avec précision par des procédés de granulométrie « classiques » : le tamisage occasionne beaucoup de pertes¹⁶ du fait de l'abondance de la matière organique, de l'importance de l'agrégation et de la texture grasse des échantillons considérés dans cette étude.

C'est pourquoi la distribution des tailles de particules a été déterminée sur les échantillons bruts, par granulométrie laser. L'appareil utilisé est un Malver Mastersizer (MS 2000), mis à notre disposition par le LTHE de Grenoble. La mesure, décrite dans la norme NF ISO 13320-1, est basée sur le principe que les particules du sol de tailles différentes diffusent différemment un faisceau laser. En combinant des détecteurs et des motifs de diffusion, on peut évaluer la quantité et la taille de particules, assimilées à des sphères, de chaque classe granulométrique. La gamme de tailles de particules détectées est comprise entre 20 nm et 2 mm [Malvern Inst. 2002].

L'échantillon à analyser peut être :

¹⁶ Un tamisage à 1 mm fait disparaître les particules de diamètres compris entre 700 µm et 1 mm. Un tamisage à 63 µm élimine en majorité des particules de diamètres compris entre 0,3 et 1 µm (réalisé par le CEREGE dans le cadre du projet EMMAUS).

→ soit dispersé dans une cuve contenant de l'eau, qui gère automatiquement la mise en circulation puis l'analyse de l'échantillon (Hydro G) ;

→ soit, s'il est liquide, mis en circulation manuellement dans un récipient équipé d'un rotor (Hydro SM).

L'utilisation du mode « manuel », qui n'implique pas de dilution, permet théoriquement l'analyse d'échantillons moins concentrés. Mais divers essais ont montré une répétabilité médiocre de l'analyse. La distribution granulométrique des échantillons a donc été déterminée de façon automatique avec le module Hydro G. Celui-ci permet en outre d'appliquer éventuellement des ultrasons (us) avant la mesure, afin de désagréger l'échantillon : on recueille ainsi la mesure de la composition granulométrique en termes de particules élémentaires. La comparaison des courbes obtenues avec et sans ultrasons nous informe sur l'état d'agrégation du sol.

Enfin, il est possible d'exprimer la répartition granulométrique des particules soit en pourcentage volumique (volume représenté par chaque classe de particules) soit en pourcentage numérique (nombre de particules de chaque classe granulométrique). Cette dernière renseigne plus précisément dans notre cas sur l'abondance des particules de petites tailles, dont la présence est masquée au sein de la distribution granulométrique volumique par les volumes importants des particules plus grossières.

La granulométrie laser est une technique d'analyse rapide et précise. Elle requiert cependant des volumes importants d'échantillons liquides, surtout si ceux-ci contiennent peu de particules.

C-2 Etude de l'entrant

La synthèse bibliographique a montré que de nombreux facteurs liés aux variations chimiques et hydrodynamiques des effluents de ruissellement étaient susceptibles d'influencer le transfert des métaux lourds et des colloïdes dans les sols des bassins d'infiltration. La présente étude s'attache à évaluer le transfert dans les conditions les plus réalistes possibles. Il s'agit donc dans un premier temps de qualifier et quantifier les caractéristiques chimiques et hydrodynamiques prépondérantes des effluents entrant dans les bassins d'infiltration, afin de les reproduire de façon réaliste lors des tests.

D'un point de vue chimique, les charges ioniques présentes dans les eaux de ruissellement modifient l'état ionique des éléments en présence et de leur liaisons. On déterminera donc la conductivité des effluents entrant dans les bassins d'infiltration, mais également le type d'ions contenus dans les effluents, en particulier leur valence (§ C-2-1).

D'un point de vue hydrodynamique, le transfert dépend fortement du degré de saturation et du potentiel de l'eau, qui influencent directement les forces de cisaillement et la part de solution qui participe au transfert. Ces paramètres sont inhérents à la hauteur d'eau dans les bassins et à la vitesse à laquelle les effluents sont acheminés, soit à l'intensité et la durée des événements pluvieux (§ C-2-2).

C-2-1 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 dans les zones dédiées 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.

C-2-1-1 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 $2500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

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 (Figure C-4) :

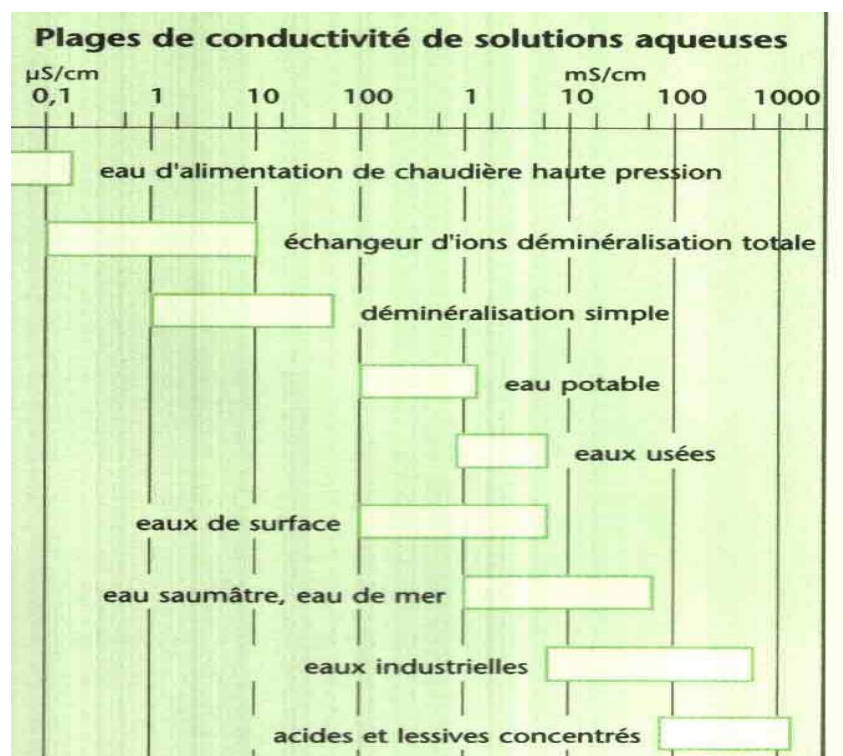


Figure C-4 : Echelle de conductivité des solutions aqueuses

C-2-1-2 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 Ca^{2+} dans les solutions de sol des milieux naturels. Yvan Béranger (URGC-HU, INSA, Lyon) a quant à lui noté que les ions 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 C-2 présente donc les intervalles de variations et les valeurs moyennes obtenues pour chaque élément suivi sur l'ensemble de ces données

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

mg.l ⁻¹	Maximum	Minimum	Moyenne	Médiane
Cl (19)	110	4,42	31,34	19,5
Br (12)	102	4,48	35,51	29,2
NO ₃ (7)	26,8	0,36	9,09	5,2
NO ₂ (6)	33,1	0,9	20,0	27,4
PO ₄ (6)	1,18	0,33	0,63	0,49
SO ₄ (3)	16,6	12	14,4	14,6
NH ₄ (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.

C-2-1-3 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 pures : NaCl et CaCl₂. Elles contiennent donc entre 9 et 184 mg.l⁻¹ de Na, entre 12 et 300 mg.l⁻¹ de Cl et entre 7 et 148 mg.l⁻¹ 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 C-2.

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

A titre comparatif, on réalise également ces tests avec de l'eau distillée et une solution de NaBr 10⁻³ mol.l⁻¹, cette dernière étant utilisée pour l'approvisionnement des colonnes et les apports en Br dans les effluents étant importants.

C-2-2 Etude de la pluviométrie lyonnaise

C-2-2-1 Détermination des évènements pluvieux-types

L'objectif est de distinguer trois évènements pluvieux caractéristiques de la région lyonnaise, qui seront ensuite simulés en colonne :

- une pluie moyenne (« Pluie Normale », notée PN) ;
- deux évènements hydrodynamiques extrêmes :
 - une pluie longue d'intensité modérée (« Pluie d'Automne », notée PA) ;
 - une pluie courte d'intensité élevée (« Pluie d'Orage », notée PO).

On déterminera ensuite les volumes engendrés dans les bassins par ces évènements, qui seront simulés en colonnes de laboratoire.

Les caractéristiques de ces trois évènements (soit leur intensité et leur durée) ont été déterminées par les données de pluviométrie issues de deux pluviomètres installés dans le cadre de l'OTHU, et de données de terrain de Yvan Béranger (URGC-HU, INSA, Lyon). Tout d'abord, une Pluie Normale est admise comme étant représentée par 6 mm de pluie en 4h (intensité : $1,5 \text{ mm.h}^{-1}$). Pour déterminer les caractéristiques de PA (Pluie d'Automne) et PO (Pluie d'Orage) conformément à la pluviométrie naturelle de la région lyonnaise, on utilise les relevés des pluviomètres de Bron et Genas, proches de la zone d'étude (Figure C-5).

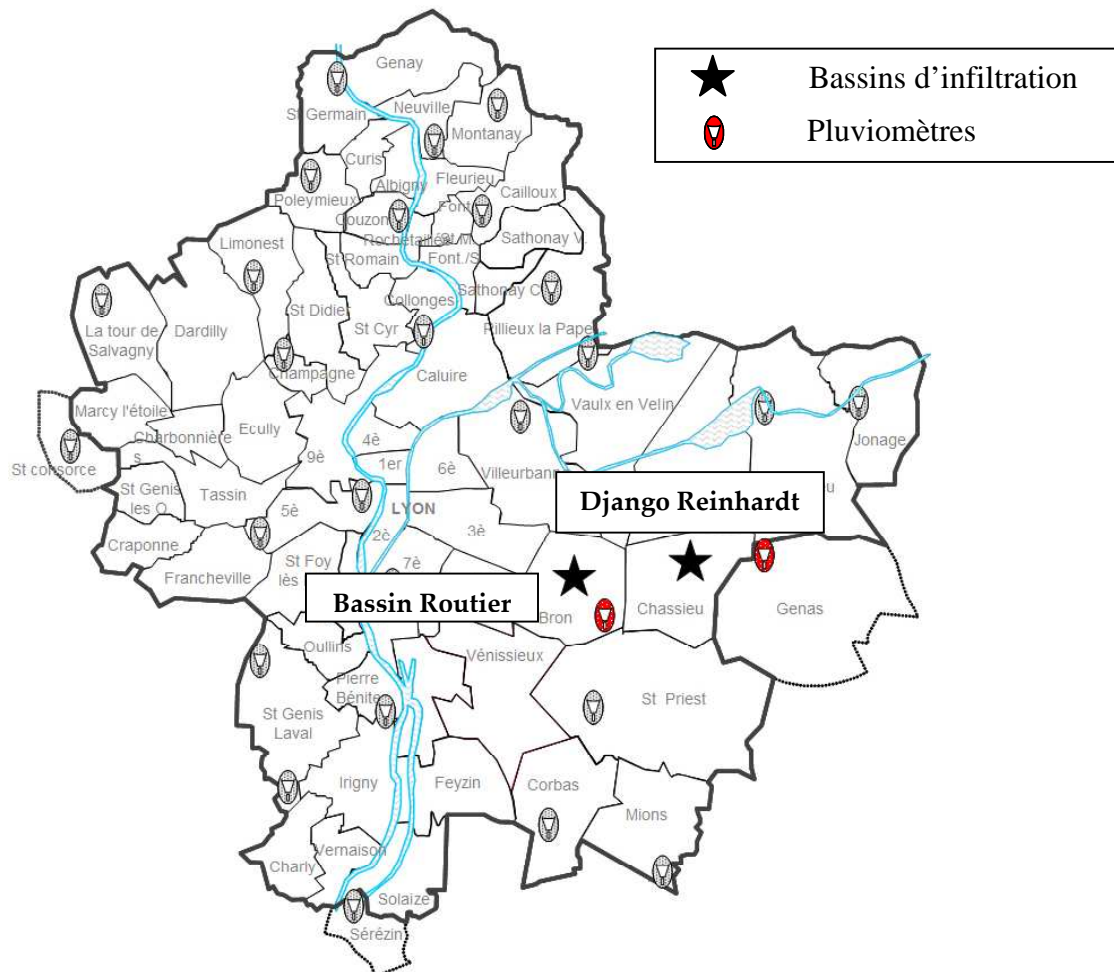


Figure C-5 : Carte du Grand Lyon : emplacement des pluviomètres utilisés pour l'étude des volumes entrants dans les bassins, par rapport aux bassins d'infiltration

La pluviométrie de 2003 étant assez particulière du fait d'une sécheresse importante cette année-là, on ne prend en compte que celle de 2004. Parmi les 91 événements relevés par les deux pluviomètres en 2004, on élimine les pluies de hauteur inférieure à 5 mm, comme préconisé par Météo France (Ruban *et al.* 2004, L. Lassabatère, LCPC Nantes, comm. pers.). Les 56 événements restants considérés sont indépendants et en nombre suffisant ($n = 56 > 30$) pour que l'on considère que leur distribution suit une loi normale $N(\mu, \sigma^2)$. On peut donc appliquer la loi de Student inverse. Cette loi renvoie la valeur pour laquelle une variable a une probabilité α d'être supérieure ; $100 \cdot (1 - \alpha/2)$ % des événements seront supérieurs à cette valeur (Figure C-6) :

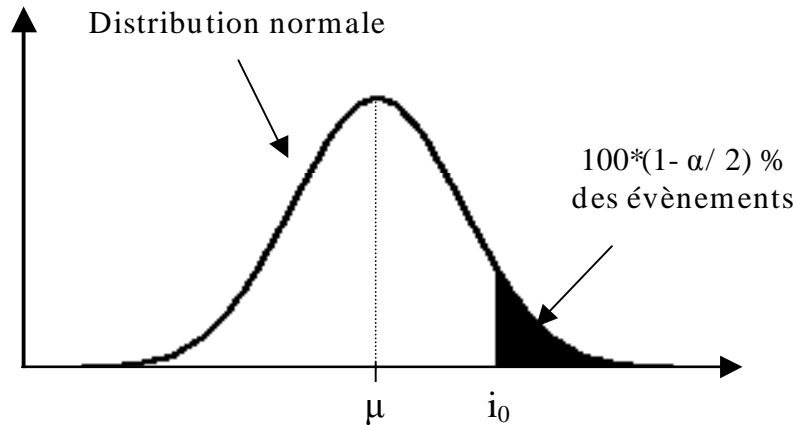


Figure C-6 : Application de la loi de Student inverse

Par exemple, pour obtenir l'intensité i_0 telle que $100 \cdot (1 - \alpha/2)$ % des événements ont une intensité supérieure à i_0 , on applique sous Microsoft Excel la formule :

$$i_0 = \mu + \sigma \cdot \text{loi.student.inverse}(\alpha; d) \quad \text{Équation C-4}$$

où d est le nombre de degrés de liberté (ici $d = n = 56$) et α la probabilité (pour un test à 95%, $\alpha = 0,1$).

Nous nous intéressons aux événements extrêmes, qui se situent donc dans la zone noire de la Figure C-6. On a appliqué le test de Student inverse, d'une part aux durées, et d'autre part aux intensités des 56 événements. On a ainsi obtenu :

- le seuil d'intensité de pluie i_0 tel que 95% des événements ont une intensité inférieure à i_0 ;
- le seuil de durée de pluie d_0 tel que 95% des événements ont une durée inférieure à d_0 .

Pour chacun des paramètres « durée » et « intensité », les données statistiques classiques, ainsi que l'application du test de Student à 95%, obtenues à partir des 56 événements pluvieux considérés, sont présentées dans le Tableau C-3 :

Tableau C-3 : Application de la loi de Student à la détermination des seuils de durée et d'intensité importantes

	Durée (min)	Intensité (mm.h⁻¹)
Moyenne μ	473,73	3,49
Ecart-type σ	379,47	5,08
Médiane	403,50	2,08
Minimum	19,00	0,47
Maximum	1392,00	35,37
Student 95%	<u>$d_0 = 1108,40$</u>	<u>$i_0 = 11,99$</u>

Ainsi 95% des pluies retenues ont une intensité inférieure à 12 mm.h⁻¹ ; on définit donc l'intensité de l'événement PO comme égale à 12 mm.h⁻¹. Étant donnée la variabilité des quelques événements d'intensité supérieure à cette valeur, on ne peut pas déterminer statistiquement les autres caractéristiques de PO ; on fixe arbitrairement sa durée à 100 mn, ce qui correspond à une hauteur totale de 20 mm. De même, seuls 5% de l'ensemble des pluies durent plus longtemps que 1100 mn ; donc PA aura une durée de 1100 minutes, et on fixe son intensité égale à 1,1 mm.h⁻¹, soit, comme pour PO, une hauteur totale d'eau de 20 mm.

C-2-2-2 Calcul des volumes engendrés en entrée des bassins d'infiltration

Il s'agit ensuite de calculer les volumes d'eaux ruisselées que ces événements-types engendrent et les hauteurs d'eau dans les bassins d'infiltration, en considérant les paramètres donnés dans le Tableau C-4, reprenant les caractéristiques des bassins :

Tableau C-4 : Surfaces des bassins d'infiltrations et des bassins versants

	BR	DjR
Coefficient d'imperméabilisation du bassin versant (C)	0,95	0,75
Surface du bassin d'infiltration BI (m²)	550	10 000
Surface du bassin versant BV (m²)	70 000	1 850 000

On calcule les volumes totaux engendrés par chaque pluie grâce à la formule suivante :

$$V = H_{PLUIE} \cdot BV \cdot C \quad (\text{m}^3) \quad \text{Équation C-5}$$

où H_{PLUIE} est la hauteur de l'événement pluvieux (m), BV la surface du bassin versant (m²) et C le coefficient d'imperméabilisation.

Soit une hauteur d'eau H dans le bassin de :

$$H = \frac{V}{BI} \quad (\text{m}) \quad \text{Équation C-6}$$

où BI est la surface du bassin d'infiltration (m²).

Enfin, la moitié seulement de la surface du bassin d'infiltration de DjR participe à l'infiltration. On a donc envisagé deux scénarii : idéal, avec toute la surface du bassin, ou réel, avec la moitié. Les hauteurs d'eau engendrées avec les deux configurations sont présentées dans le Tableau C-5 :

Tableau C-5 : Hauteurs totales d'eau dans les bassins, en fonction du type de pluie et du bassin

	PN	PO	PA
Intensité I (mm.h⁻¹)	1,5	12	1,1
Durée D (min)	240	100	1100
Hauteur totale d'eau de pluie sur le BV (mm)	6	20	
Hauteur totale d'eau dans le bassin BR (m)	0,73	2,42	
Hauteur totale d'eau dans le bassin DjR si toute la surface infiltre (m)	0,83	2,78	
Hauteur totale d'eau dans le bassin DjR si la moitié de la surface infiltre (m)	1,67	5,55	

La configuration (réelle) sollicitant la moitié de DjR met en jeu des volumes trop élevés pour être reproduits en laboratoire. Les volumes calculés avec la configuration idéale correspondent à peu près à ceux obtenus pour le Bassin Routier. Par souci de comparaison, on choisit donc d'alimenter les deux sols avec les hauteurs calculées pour le Bassin Routier ; ce qui équivaut, en considérant la pluie comme un créneau d'alimentation, aux taux d'alimentation donnés dans le Tableau C-6, calculés selon la formule suivante :

$$A = 1000 \cdot \frac{H}{D} \quad (\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}) \quad \text{Équation C-7}$$

où D est la durée de la pluie (en minutes).

Tableau C-6 : Taux d'alimentation (mm.min⁻¹) retenus pour l'approvisionnement des colonnes, pour chaque type de Pluie

	PN	PO	PA
A (mm.min⁻¹)	3,02	24,18	2,20

On considère les volumes générés à l'entrée du bassin, donc drainés sur toute la surface du bassin versant. Les vitesses et les hauteurs d'eau, des Pluies d'Orage en particulier, sont donc importantes au regard de ce qui est généralement reproduit en laboratoire.

C-2-2-3 Evaluation de la pluviométrie totale dans l'Est lyonnais

Les banques de données utilisées sont issues des pluviomètres de Bron et de Genas de l'OTHU et des relevés fournis par Michel Gagnard (UFR de Mécanique de l'Université Lyon I), président de l'association Météo d'entre Rhône et Loire (<http://www.meteociel.fr>) pour la commune de Bron :

Tableau C-7 : Pluviométrie dans l'est lyonnais sur les années 2003, 2004, 2005

Source		Année	Cumul (mm)
OTHU	Pluviomètre de Bron	2003	665
		2004	543
	Pluviomètre de Genas	2003	726
		2004	575
Météo d'entre Rhône et Loire		2003	663
		2004	748
		2005	650

On retient la moyenne de ces différentes valeurs, soit une pluviométrie annuelle de 650 mm. On a environ 5 pluies d'orage PO par an, et 5 pluies d'automne PA par an. On considère donc que le reste de la pluviométrie est due à des pluies normales PN, soit 75 évènements :

$$5 \times 20 + 5 \times 20 + 75 \times 6 = 650 \text{ mm} \quad \text{Équation C-8}$$

C-3 Expériences préliminaires

Les schémas d'extractions séquentielles sont largement utilisés pour évaluer en laboratoire l'affinité des métaux pour la phase solide, minérale et organique. Ils visent à estimer la spéciation des métaux et les liaisons mises en jeu. Pour cela, un ou plusieurs réactifs sont mis en contact successivement avec le sol : le pourcentage de métaux extraits dans la phase liquide par tel ou tel réactif est considéré comme spécifique d'un type de liaisons. On détermine ainsi une répartition des métaux dans différentes phases, selon les liaisons (§ B-2-6) : échangeables, liés à la matière organique...

Cependant, ces méthodes sont controversées (voir Annexe II), et ne permettent pas d'étudier la libération potentielle des métaux en conditions environnementales. Les réactifs et les niveaux de concentrations utilisés ne sont en effet pas représentatifs des solutions de sol.

C'est pourquoi nous avons choisi de mettre en œuvre des tests un peu plus élaborés (tests d'instabilité et tests de désorption), mais en mettant le sol en contact de solutions réalistes vis-à-vis de ce qui peut être rencontré sur le terrain.

C-3-1 Tests d'instabilité et premières colonnes : étude de l'influence de l'acidité

Pour évaluer l'influence de l'acidité sur la mobilité des métaux (Zn, Cd) et des bactéries, deux types de tests ont été mis en œuvre avec le sol de surface du Bassin Routier (A_{BR}) : le test d'instabilité et la colonne. Les protocoles précis sont décrits par Larmet [2003]. Brièvement :

→ le test d'instabilité, dérivé de méthodes de caractérisation des sols agricoles, consiste à humidifier un échantillon de sol, puis à le tamiser pour séparer différentes fractions (ici : 0-20, 20-200 et 200-2000 μm), et déterminer la proportion d'agrégats de chaque fraction. Les temps de contact entre la solution et l'échantillon avant fractionnement sont de 30 minutes. Il s'agit d'un protocole adapté de la norme X31-506 de décembre 1992 « Qualité des sols - méthodes physiques - évaluation de la stabilité structurale d'un sol », basé sur la déstabilisation d'une fraction de sol humidifié ;

→ des colonnes de 8 cm de haut sur 8 cm de diamètre sont alimentées de haut en bas à raison de 2 ml injectés par minute par une pompe péristaltique. Le système est forcé en exerçant une succion équivalente en bas de la colonne, par la même pompe. Les effluents sont collectés toutes les 14 minutes pendant 3h45.

On mesure les teneurs en métaux de chaque fraction séparée par le test d'instabilité et dans les effluents de colonne par absorption atomique. On détermine par comptage sur milieu nutritif la concentration en bactéries présentes dans la fraction comprise entre 0 et 20 μm des tests d'instabilité et dans les effluents de colonne.

On a entre autres comparé l'influence par rapport à une solution d'eau distillée d'une solution de pH 5 (obtenu par ajout d'HCl à de l'eau distillée), soit l'acidité des précipitations [Lassabatère 2002]. Chaque test a donc été réalisé avec une solution acide et de l'eau distillée.

Les résultats montrent que l'acidité de la solution n'a pas d'impact significatif sur la répartition des métaux dans les différentes fractions. En revanche, davantage de bactéries semblent libérées dans la fraction la plus fine (< 20 μm) par une solution acide. Les comptages sur milieu nutritif peuvent être mis en cause car peu fiables ; les bactéries peuvent

également avoir été libérées par dissolution de la matière minérale. Les expériences en colonne confirment l'absence d'influence de l'acidité sur la mobilité des métaux, et ne permettent pas de conclure quant au compartiment bactérien.

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

C-3-2-1 Protocole initial : H₂O distillée et NaBr

Le protocole est décrit précisément par Wu *et al.* [2004]. Par opposition au test d'instabilité, 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 ; les échantillons sont indépendants). 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⁻¹ (~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)¹⁷.

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_{DjR} et A_{BR}) avec une solution d'eau distillée et une solution de NaBr 10⁻³ M, cette dernière étant également utilisée pour l'alimentation des Petites et des Grandes Colonnes. Les échantillons sont filtrés à 0,45 µm puis acidifiés (HNO₃) pour les besoins analytiques.

On n'observe pas d'influence de la charge saline sur la libération de Cd et Zn (Figure C-7). Les barres d'erreur sont les écarts-types sur un duplicat pour les expériences réalisées avec NaBr 10⁻³, triplicat avec l'eau distillée.

¹⁷ 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.

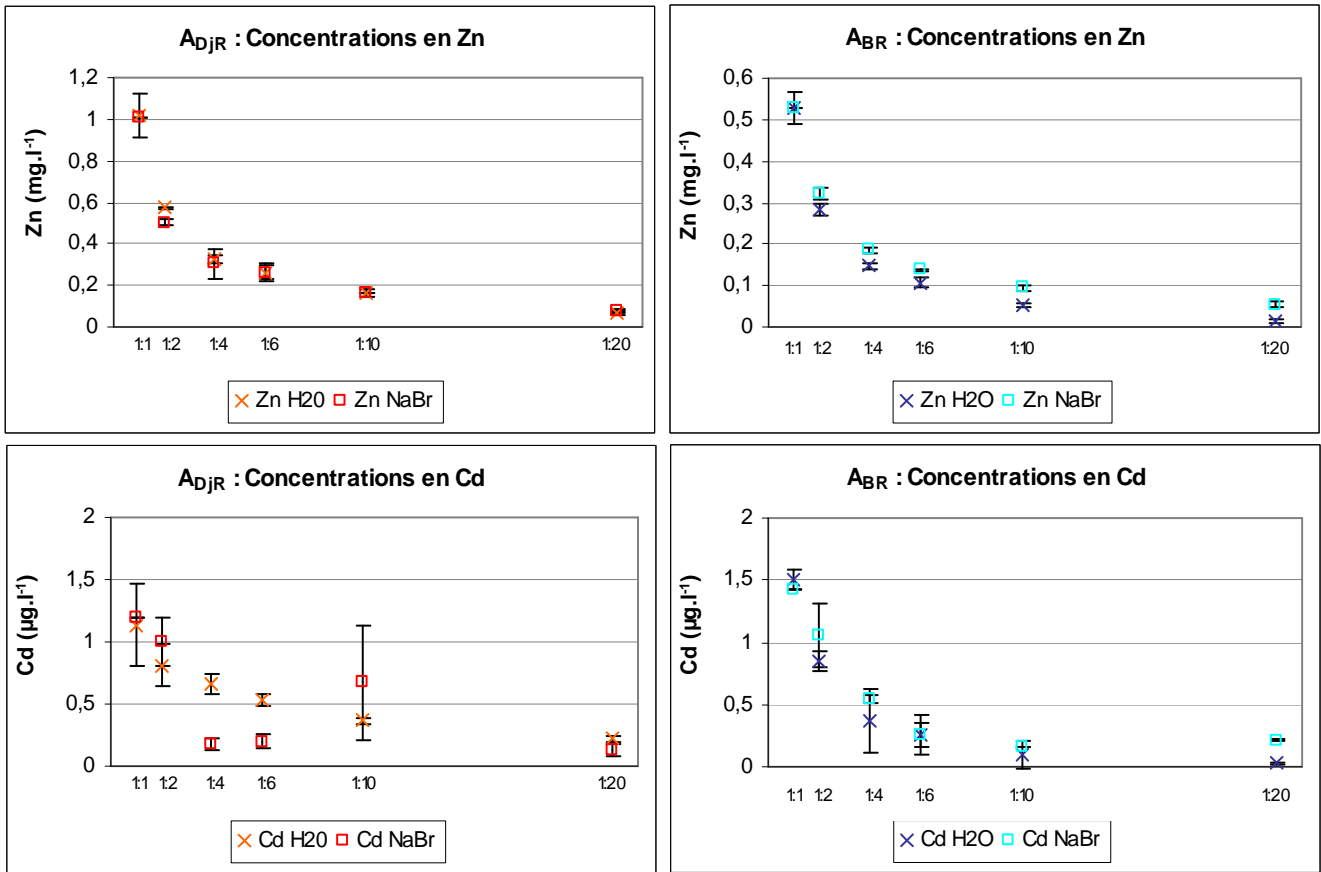


Figure C-7 : Comparaison des teneurs en zinc et cadmium libérées avec de l'eau distillée (« H2O ») et une solution de NaBr 10⁻³ M (« NaBr »), pour les sols de surface A_{BR} et A_{DJR}, en fonction des ratios

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_{BR} (Figure C-8) :

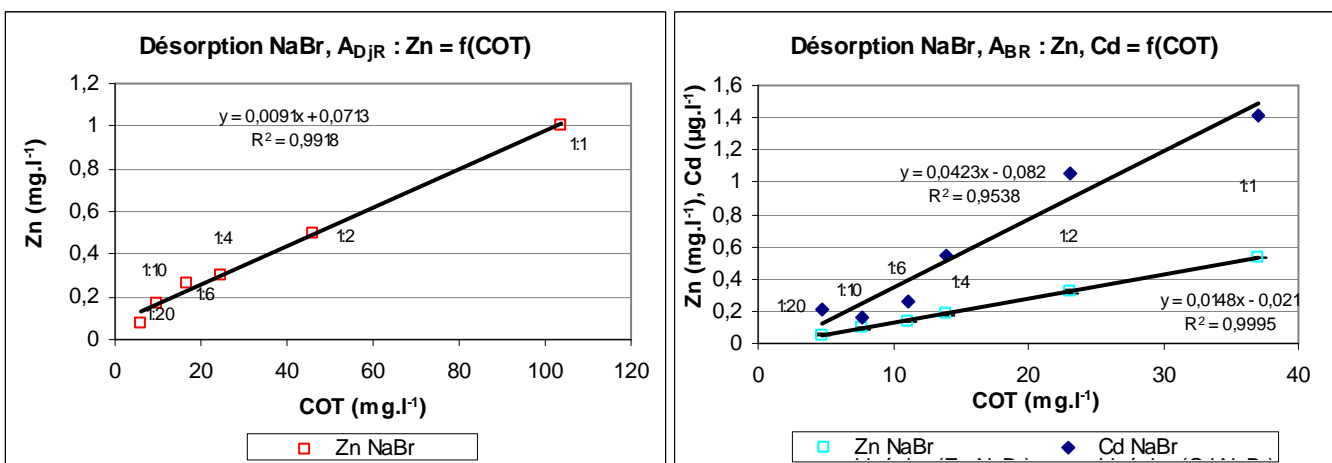


Figure C-8 : Teneurs en zinc et cadmium libérés en fonction du COT, pour les désorptions réalisées avec la solution de NaBr 10⁻³ M (« NaBr »), pour les sols de surface A_{BR} et A_{DJR}

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.

Le cuivre est quant à lui libéré de façon significativement plus importante au contact d'une solution de NaBr 10^{-3} (Figure C-9) :

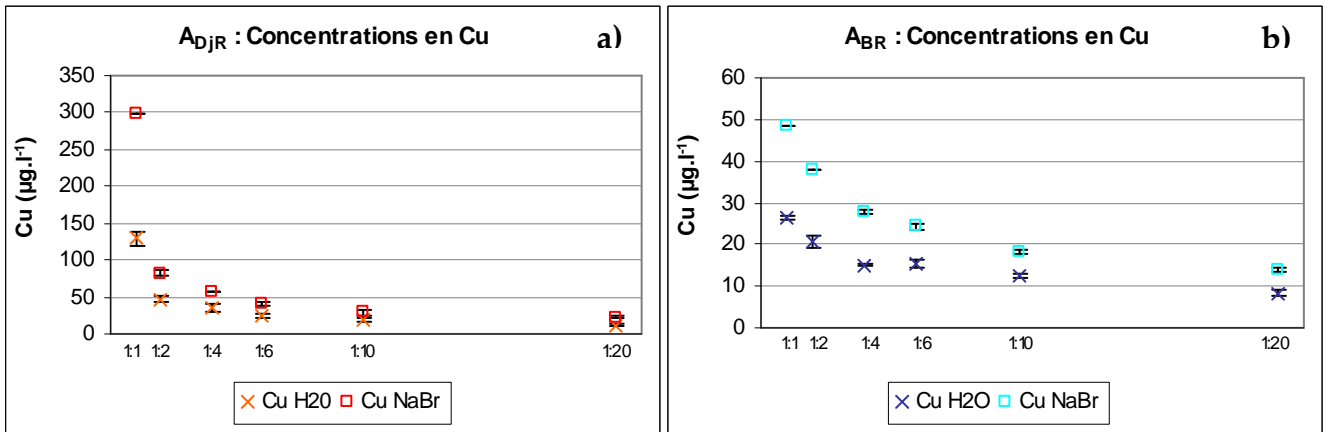


Figure C-9 : Comparaison des teneurs en cuivre libérées avec de l'eau distillée (« H₂O ») et une solution de NaBr 10^{-3} M (« NaBr »), pour les sols de surface A_{BR} (a) et A_{DJR} (b)

Le cuivre est donc probablement retenu au moins partiellement par des mécanismes de physisorption. Les ions Br^- 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^+ peuvent avoir été échangés contre des cations métalliques. Les autres cations libérés dans la phase liquide (comme Ca^{2+} , 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 $0,005 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ pour le sol du bassin de Django Reinhardt, et $50 \mu\text{g.l}^{-1}$ de Cu, soit $0,0008 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ pour le sol du Bassin Routier. Les ions Na^+ disponibles sont donc largement en excès. Soit des recombinaisons ont lieu pendant les 24 heures de contact, soit des équilibres 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.

C-3-2-2 NaCl et filtration

Pour étudier l'éventualité de liaisons entre les métaux et les bactéries, 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 $1,22 \mu\text{m}$ ¹⁸. Trois séries de désorption

¹⁸ 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).

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 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (« NaCl 1000 »).

Les teneurs en métaux et en COT sont du même ordre de grandeur que pour l'expérience précédente. Mais les teneurs dosées dans les surnageants filtrés à 0,22 μm sont souvent supérieures à celles dosées dans les surnageants filtrés à 1,2 ou 8 μm , comme illustré par la Figure C-10 pour le Zn :

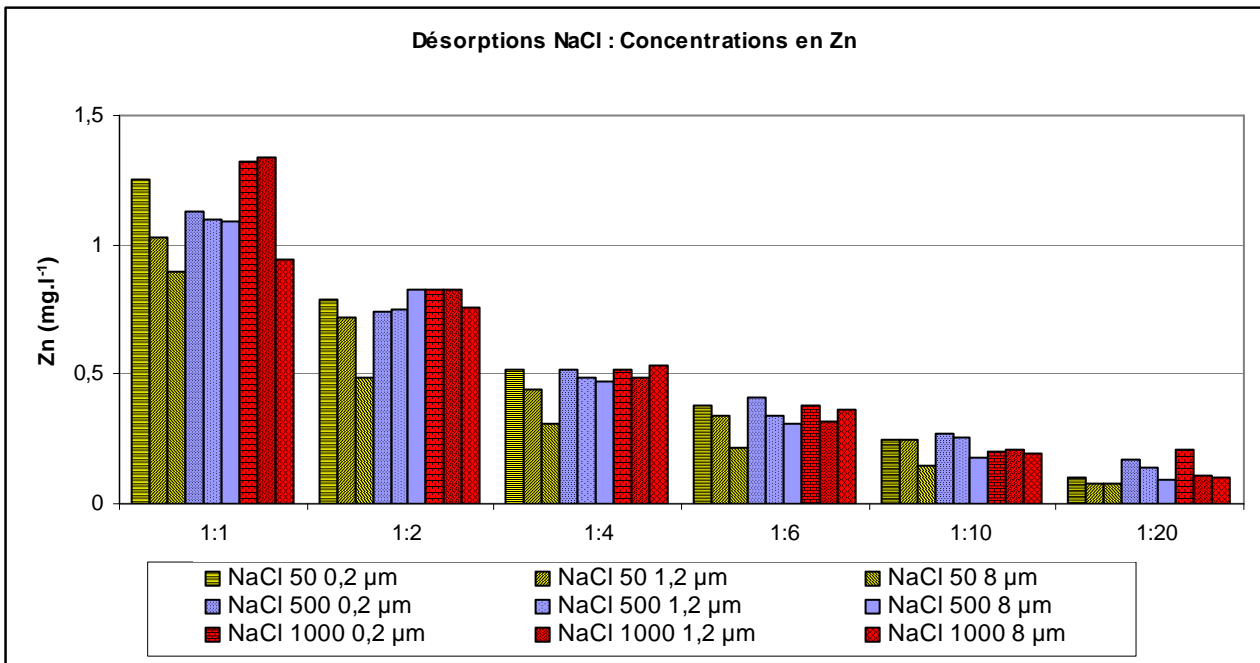


Figure C-10 : Comparaison des teneurs en zinc libérées avec une solution de NaCl à 50 (jaune), 500 (bleu) ou 1000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (rouge), à partir de l'Horizon A_{DJR}

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 C-11) :

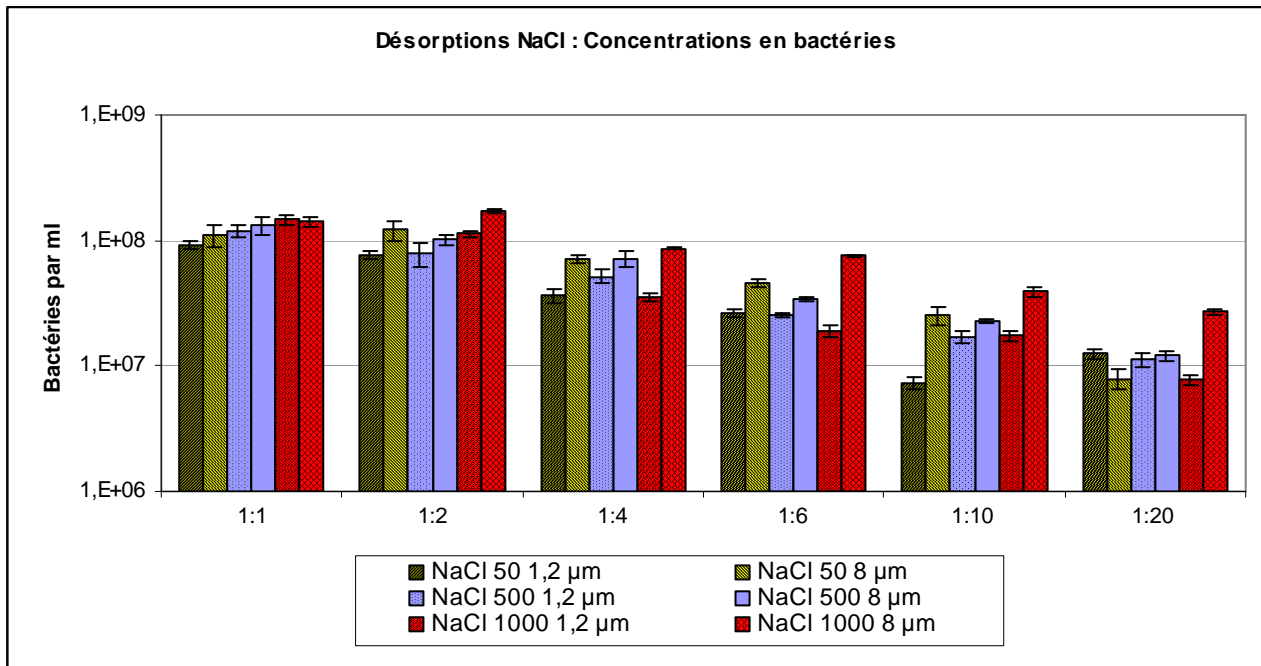


Figure C-11 : Comparaison des teneurs en bactéries libérées avec une solution de NaCl à 50 (jaune), 500 (bleu) ou 1000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (rouge), à partir de l'Horizon A_{DJR}

On a représenté les barres d'écart-types obtenus avec les comptages au DAPI. On a donc un 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.

C-3-2-3 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 ; les particules de tailles inférieures restent à la même concentration dans la solution initiale (F_0), dans le rétentat (F_1) et dans le filtrat (C_1) (Figure C-12).

La comparaison des teneurs mesurées dans les fractions totales (F_0), en amont (F_1) et en aval (C_1) 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.

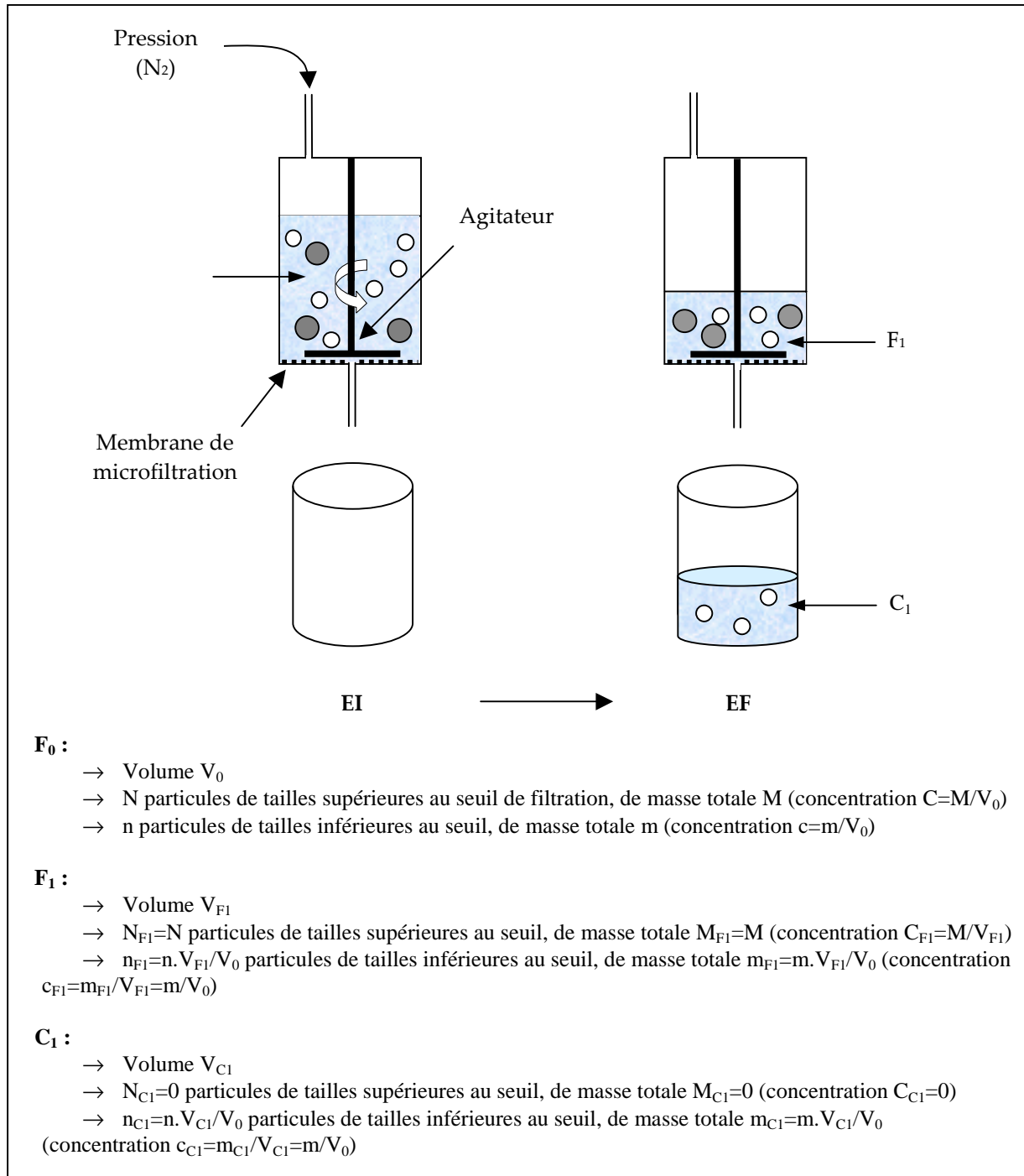


Figure C-12 : Filtration membranaire

On a réalisé une série de désorptions avec le sol de surface A_{DJR} et une solution de $CaCl_2$ à $1000 \mu S.cm^{-1}$. 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 (F_0) ;
- dans les deux fractions séparées par la membrane : fraction en amont de la membrane (F_1), et fraction en amont (C_1).

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 (F_0) sont plus élevées dans les fractions filtrées à $0,45 \mu\text{m}$ 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 $0,45 \mu\text{m}$, 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 $0,2 \mu\text{m}$. 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 $0,22 \mu\text{m}$, 15 à 40 % sont compris entre $0,2$ et $1,2 \mu\text{m}$ et 15 à 20 % sont supérieurs à $8 \mu\text{m}$. Mais les bilans de masse sont trop peu satisfaisants pour une interprétation plus fine des résultats.

Les bilans de masse pour les bactéries sont également médiocres. On détermine en effet que pour la plupart des ratios, le tiers des bactéries sont de tailles supérieures à $8 \mu\text{m}$ (Figure C-13).

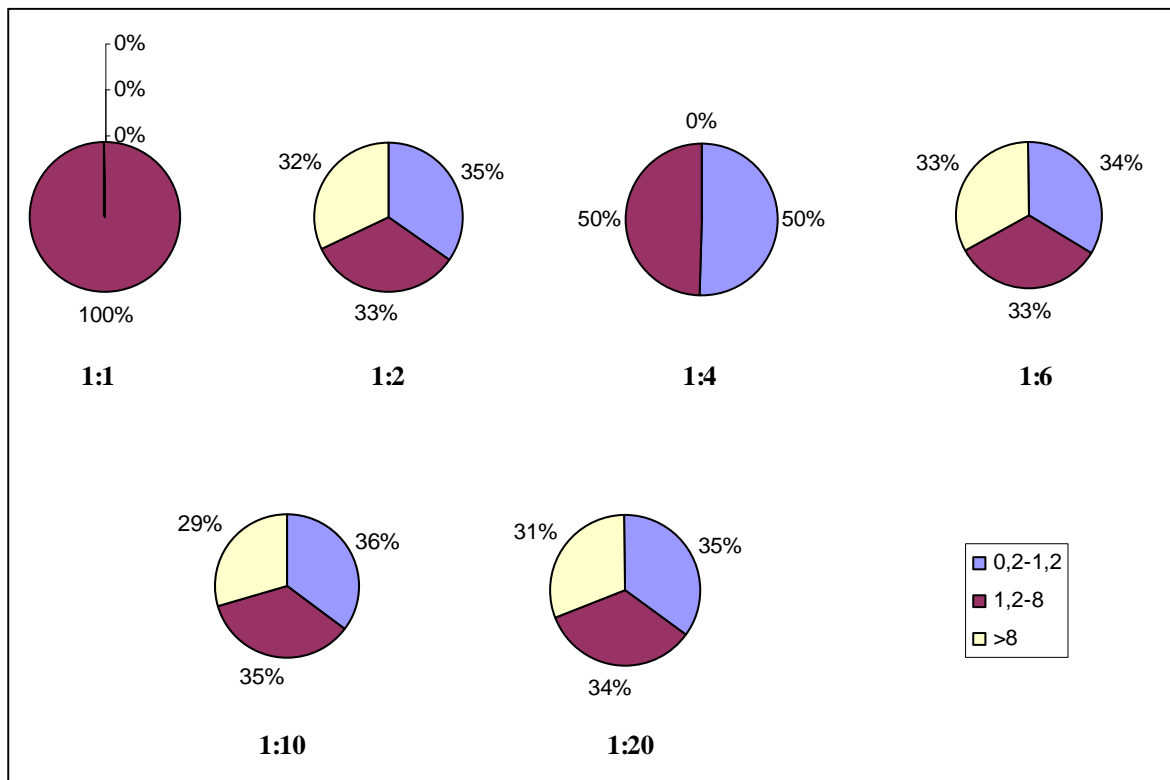


Figure C-13 : Répartition granulométrique des bactéries libérées par une solution de CaCl_2 ($1000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)

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 $0,22 \mu\text{m}$ (>99%) (sauf dans le ratio 1:1 pour lequel on ne peut pas conclure). Initialement, la solution de CaCl_2 à $1000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ contient $150 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ soit $3,7\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 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 $5\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$: la libération du calcium dépend de sa teneur en solution, ce qui suggère des mécanismes de dissolution.

C-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), quel 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 majoritairement 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 pèchent 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 (Ca^{2+} , 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, c'est-à-dire des éléments endogènes, pendant des durées courtes. 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 sont mises en œuvre : 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.

C-4 Etude de l'influence des paramètres hydrodynamiques

Il s'agit d'étudier les différents horizons de surface remaniés et reconstitués en colonnes, leur capacité à retenir ou relarguer les métaux lourds et les bactéries en conditions de transfert non-saturé (Petites Colonnes), et le lien entre les deux Horizons A et B et leur interface (Grandes Colonnes).

Les Petites Colonnes sont alimentées avec chacun des événements PN, PA et PO déterminés précédemment (§ C-2-2), pour étudier le comportement de chaque horizon de surface (A) et la mobilité des composants de ces horizons.

Des alternances de séchage/humidification avec ces événements sont simulées dans des colonnes à plus grande échelle (Grandes Colonnes), dans lesquelles sont reproduits les Horizons A et B superposés, pour évaluer la mobilisation et le transfert (percolation) potentiels des polluants et des bactéries dans les bassins d'infiltration.

Les Petites et les Grandes Colonnes sont alimentées par le haut, et le drainage est libre, purement gravitaire : aucune succion n'est exercée en sortie de colonne, afin de permettre la récupération des colloïdes et des particules, bien que ce ne soit pas représentatif des écoulements dans les sols en milieu naturel.

Les expériences en colonne exigent une mise en œuvre plus lourde que les tests d'instabilité et de désorption, mais elles :

- prennent en compte la structure du matériau et le caractère non-saturé de l'écoulement, donc les surfaces de contact mises en jeu entre le sol et la solution de sol ;
- respectent l'aspect dynamique du transfert, donc les temps de contact pendant l'infiltration.

C-4-1 Les Petites Colonnes

L'objectif des essais d'infiltration en Petites Colonnes est double. Il s'agit d'une part d'étudier le comportement et la capacité d'infiltration des deux horizons supérieurs (A_{DJR} et A_{BR}) alimentés avec chacun des événements PN, PA, PO, et d'autre part la composition des effluents qui en résultent, c'est-à-dire ce qui est potentiellement mobilisable à partir des sols de surface des bassins d'infiltration sous forme soluble et particulaire.

C-4-1-1 Protocole mis en œuvre

Le montage expérimental est présenté sur la Figure C-14.

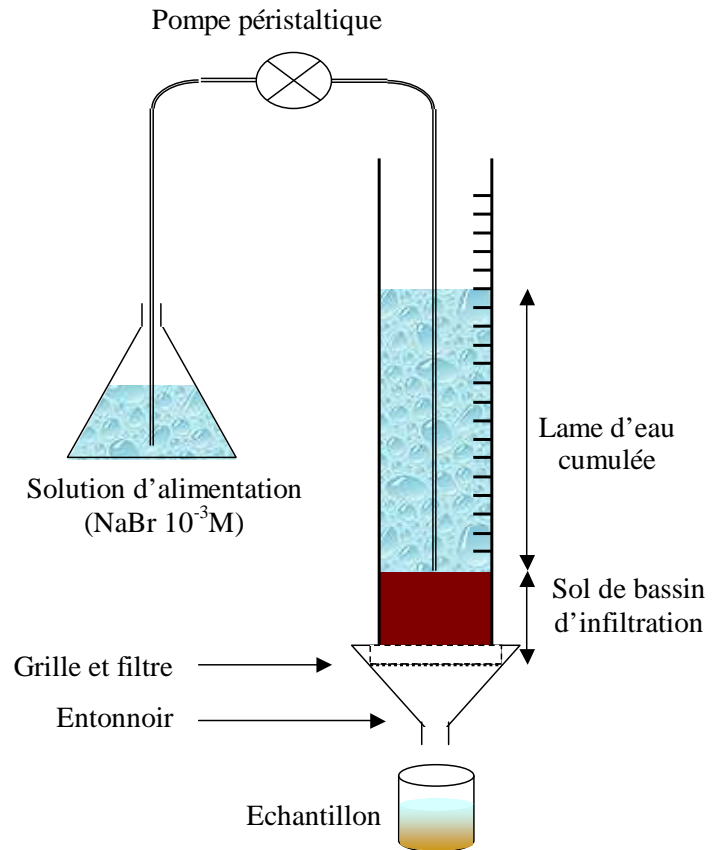


Figure C-14 : Schéma et photo du montage expérimental des Petites Colonnes

Lors d'essais préalables, on a fait varier :

- la hauteur de sol en colonne (5,5 ou 9,5 cm) : pour garantir une meilleure reproductibilité on avait initialement préféré utiliser des hauteurs de sol de 10 cm, même si sur le terrain l'épaisseur de la couche colmatée est plutôt de l'ordre de 2 à 5 cm ;
- le mode de préparation de l'Horizon A_{DJR} avant mise en colonne (brut, émotté, ou séché puis émotté) ;
- l'intensité de la pluie : on a appliqué aux Horizons A_{DJR} et A_{BR} les événements PN et PO.

Cette série d'expériences préliminaires visait à étudier le comportement général des colonnes lors de l'infiltration. En effet, la texture particulière des matériaux entraîne une forte résistance à l'écoulement et des difficultés pour leur mise en place de façon homogène dans la colonne.

Elles ont montré que les expériences étaient qualitativement répliquables. Mais si le sol du Bassin Routier (A_{BR}) peut être utilisé brut (il est mis à température ambiante une heure et demie avant le début des expériences), le sol de Django Reinhardt (A_{DJR}), gras et collant, ne peut pas être mis en œuvre en l'état de façon homogène. Il est préalablement séché à l'air pendant environ une semaine jusqu'à ce que son humidité diminue de 40 à 32% environ. Il peut alors être émotté et mis en place plus facilement et surtout de façon plus homogène dans la colonne.

De plus, la capacité d'infiltration de la couche de surface de bassin d'infiltration diminue lorsque son épaisseur augmente [Lassabatère *et al.* 2007]. Elle est nulle dans nos conditions expérimentales lorsque le sol est mis en place sur une hauteur de 9,5 cm.

On place donc 5 cm de hauteur de sol dans une colonne graduée de 10 cm de diamètre. Le sol est tassé, sans forcer, tous les 100g, avec une dame lavée à l'acide nitrique pour éviter une contamination métallique, puis à l'éthanol pour limiter les apports de bactéries exogènes. La densité apparente sèche initiale est similaire pour les deux sols. La colonne est placée sur un filtre de mailles de 1 mm, surmontant lui-même un tamis de mailles de 2 mm. Elle est alimentée à la surface du sol avec une solution de NaBr à 10^{-3} M. Les effluents sont directement récupérés grâce à un entonnoir¹⁹, et la hauteur de l'eau dans la colonne, au-dessus du sol, relevée.

Les colonnes utilisées ont un diamètre intérieur de 10 cm, soit une surface de $S = 78,54 \text{ cm}^2$. D'après les Tableaux C-3 et C-6, les événements-types ont pour caractéristiques :

- Pluie Normale (PN) : 240 minutes, $Q_{\text{alim}} = 24 \text{ ml.min}^{-1}$
- Pluie d'Automne (PA) : 1100 minutes, $Q_{\text{alim}} = 17 \text{ ml.min}^{-1}$
- Pluie d'Orage (PO) : 100 minutes, $Q_{\text{alim}} = 190 \text{ ml.min}^{-1}$

7 expériences successives (avec un échantillon nouveau de sol à chaque fois) sont réalisées : chaque pluie (PN, PA, PO) est simulée avec chaque sol de surface (A_{BR} , A_{DjR}), et l'expérience DjR PO est répliquée (DjR PO BIS).

C-4-1-2 Suivi hydrodynamique des colonnes

On suit la hauteur d'eau qui s'accumule dans la colonne au-dessus du sol. On relève le temps correspondant à la percée de la première goutte en sortie du système, et on pèse les échantillons collectés à pas de temps croissant avec le temps d'écoulement. On obtient théoriquement par différence la masse d'eau présente dans la colonne. Notons cependant que les débits alimentés étant très grands devant les volumes d'eau contenus dans la colonne et le volume poral, une incertitude relative importante subsiste.

Par différence entre la hauteur alimentée (H_{alim}) et la hauteur d'eau accumulée à la surface du sol (H_{mes}), on calcule la vitesse d'infiltration (mm.min^{-1}) :

$$V_{\text{inf}} (\text{mm.min}^{-1}) = \frac{\Delta(H_{\text{alim}} - H_{\text{mes}})}{\Delta t} \quad \text{Équation C-9}$$

On convertit cette vitesse d'infiltration en m.s^{-1} , qui est l'unité classiquement utilisée pour estimer la conductivité hydraulique :

$$V_{\text{inf}} (\text{m.s}^{-1}) = V_{\text{inf}} (\text{mm.min}^{-1}) \cdot \frac{10^{-3}}{60} \quad \text{Équation C-10}$$

De même, on obtient les débits infiltrés (ml.min^{-1}) :

$$Q_{\text{inf}} (\text{ml.min}^{-1}) = V_{\text{inf}} (\text{mm.min}^{-1}) \cdot \frac{S}{10} \quad \text{Équation C-11}$$

où S est la surface de la colonne.

Les débits infiltrés peuvent alors être comparés aux débits de sortie Q_S (en ml.min^{-1}), déterminés par pesée des échantillons collectés, en considérant que 1 g d'échantillon correspond à 1 ml, malgré la présence de particules dans les échantillons.

¹⁹ Cette méthode permet de conserver les fractions colloïdales et particulaires, mais empêche toute mesure en continu.

C-4-2 Les Grandes Colonnes

Les Grandes Colonnes visent à évaluer l'influence de l'Horizon B sur le transfert et la rétention des métaux et des colloïdes issus des horizons de surface, et à mieux comprendre le fonctionnement hydraulique du sol.

C-4-2-1 Mise en œuvre

C-4-2-1-a Présentation du montage

Les Grandes Colonnes ne sont pas réalisées avec les sols de surface des deux bassins d'infiltration, mais seulement avec A_{DJR} . Elles reproduisent la superposition des Horizons A_{DJR} et B dans les bassins d'infiltration : l'Horizon B, sur une épaisseur de 36 cm, est surmonté d'une couche de l'Horizon A_{DJR} de 5 cm, soit la même épaisseur que dans les Petites Colonnes. Les colonnes sont alimentées en solution ($NaBr 10^{-3} M$) par le haut et le drainage s'effectue librement par le bas de la colonne.

La colonne est constituée de trois parties distinctes. La base permet l'écoulement des effluents en sortie. La pièce (en PEHD) a une pente d'environ 62% (32°) ; elle est polie dans le sens de la pente pour que les sillons dus à l'usinage n'emprisonnent pas les fines. L'eau s'écoule par un tuyau en plexiglas.

La partie médiane, transparente, en polycarbonates, contient le sol. Des piquages latéraux permettent d'insérer des sondes dans l'Horizon B, à 15, 95 et 145 mm de profondeur. Le sol est posé sur une plaque, percée tous les 5 mm de trous de 1 mm de diamètre, qui permettent de laisser le passage libre des particules.

Enfin, la partie supérieure est un cylindre transparent en polycarbonates, dans lequel la lame d'eau en excès s'accumule. On fixe à la surface du sol une plaque percée de trous de 4 mm de diamètre intérieur, selon un maillage de 2,5 cm de côté. Chaque trou est surmonté d'un petit tube en inox de 10 mm de haut (diamètre intérieur 4 mm, extérieur 6 mm). La plaque permet à la fois d'éviter un affouillement localisé dû à l'arrivée d'eau, et de répartir de façon homogène l'alimentation sur toute la surface du sol : au début de l'alimentation, l'eau s'accumule à la surface de la plaque, puis déborde dans tous les trous simultanément (Annexe III).

Les trois parties sont vissées deux à deux, l'étanchéité étant assurée par des joints toriques.

Chaque colonne est équipée de tensiomètres SKT 850T (SDEC France), qui mesurent la succion de l'eau, et de sondes CS 616 (Campbell Scientific, Inc), mesurant la teneur en eau volumique. Ces sondes permettent de suivre l'évolution des conditions hydriques dans la colonne et de connaître la courbe caractéristique d'humidité du sol $\psi(\theta)$. Elles sont placées dans l'Horizon B, à trois cotes différentes, 15 mm, 95 mm et 245 mm en-dessous de la limite entre les deux horizons.

La Figure C-15 présente le schéma des colonnes et leurs dimensions :

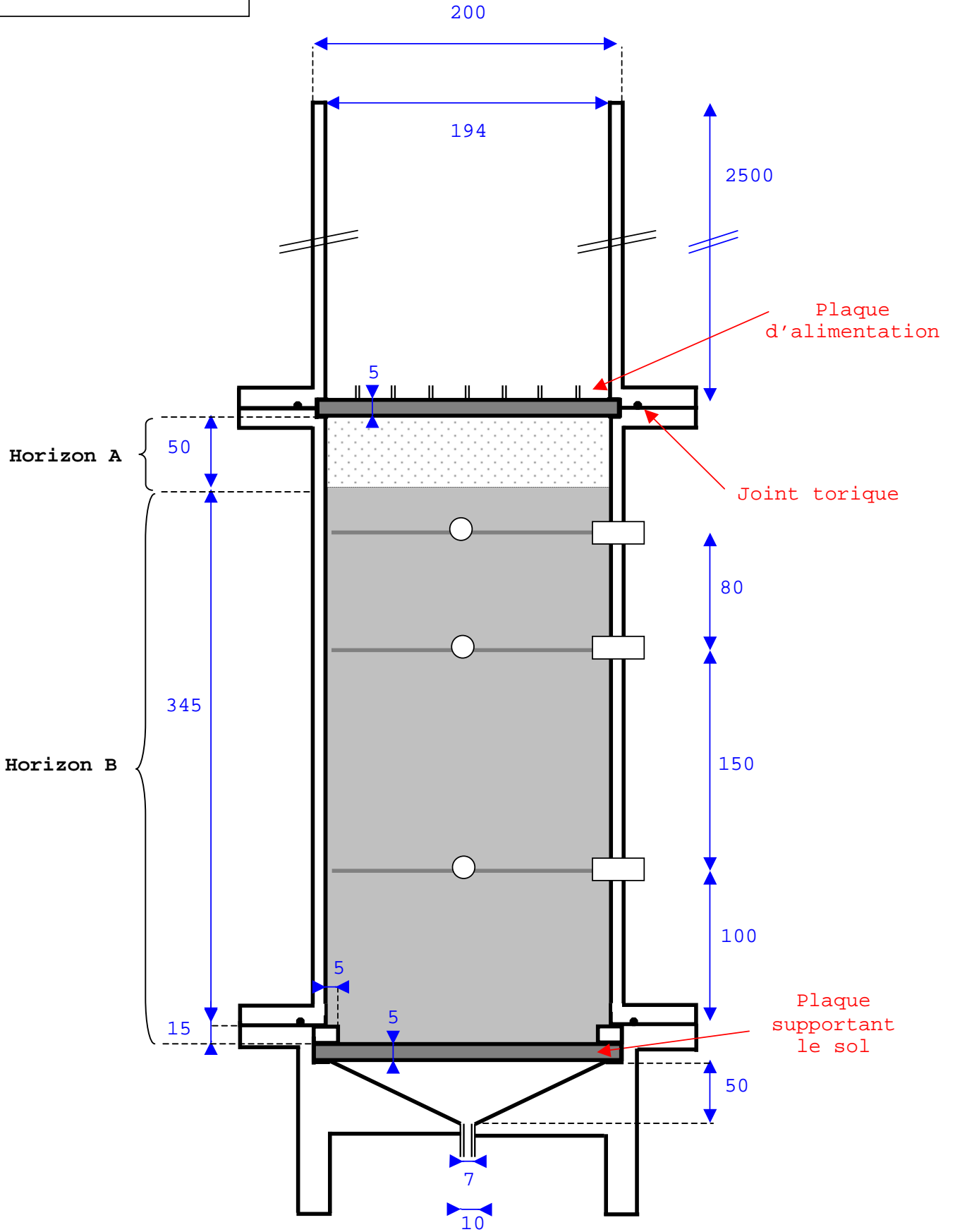
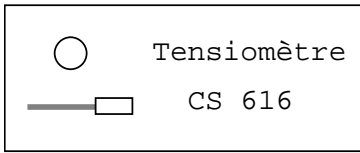


Figure C-15 : Les Grandes Colonnes

C-4-2-1-b Mesure de la teneur en eau

La teneur volumique en eau θ du sol a été mesurée par réflectométrie dans le domaine temporel (TDR : Time Domain Reflectometry). Les sondes utilisées ici sont des CS616 (Campbell Scientific, Inc) (Figure C-16). Elles sont robustes, et dimensionnées pour des mesures sur le long terme. Elles consistent en deux tiges reliées à un circuit électronique. Une partie du circuit détecte la réflexion de l'onde et lance alors la pulsation suivante. On mesure donc la période T de la tension de sortie (± 700 mV), qui dépend de la teneur volumique en eau θ du sol. Les éléments théoriques de la méthode TDR et la calibration des sondes CS616 sont exposés dans l'Annexe IV.

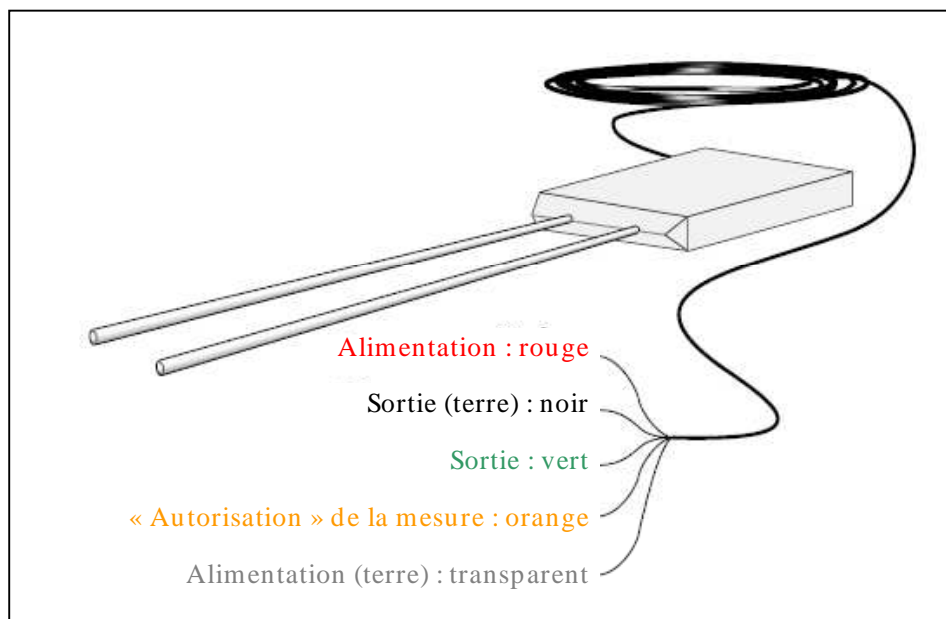


Figure C-16 : Sondes CS 616 et câblages (d'après Campbell Sci. Inc.)

Les CS616 présentent trois avantages principaux :

- leur coût ;
- leur faible temps d'acquisition (inférieur à $500 \mu\text{s}$) ;
- leur forme : deux tiges relativement fines qui perturbent peu la structure du sable et le régime hydraulique de la colonne.

Les sondes sont influencées par les conductivités électriques supérieures à $0,5 \text{ dS}\cdot\text{m}^{-1}$, qui peuvent en particulier être induites lorsque des ions sont libérés par la matrice par dissolution. La matière organique du sol et les argiles peuvent également influencer la mesure. Enfin, la réponse est atténuée lorsque le sol est compacté ou qu'il contient des teneurs importantes en argiles [Melounou 1998]. L'influence de la matière organique, enfin, est mal maîtrisée. C'est pourquoi nous avons placé ces sondes dans l'Horizon B seul. La faible épaisseur de l'Horizon A placée dans les colonnes aurait de plus remis en question la validité de la mesure, et risqué de nuire à l'homogénéité de cet horizon dans la colonne.

Dans la gamme de variation de teneur en eau rencontrée ici, on obtient la teneur en eau volumique à partir de l'équation de calibration suivante (Annexe IV) :

$$\theta = - 1,285 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 0,0402 \cdot T - 0,5605 \quad \text{Équation C-12}$$

avec T la période mesurée par la sonde (en μs) et θ la teneur volumique en eau (en %).

C-4-2-1-c Mesure de la tension de l'eau

Les tensiomètres permettent de mesurer les variations de potentiel hydraulique ($H = \psi + z$) détectées dans le sol. Ils sont constitués d'un capteur électronique (SKT 850T, SDEC France), placé sur une canne tensiométrique (SMS(S), SDEC France). La canne tensiométrique comporte une bougie poreuse fixée à l'extrémité d'un tube par une canne souple (Figure C-17) :

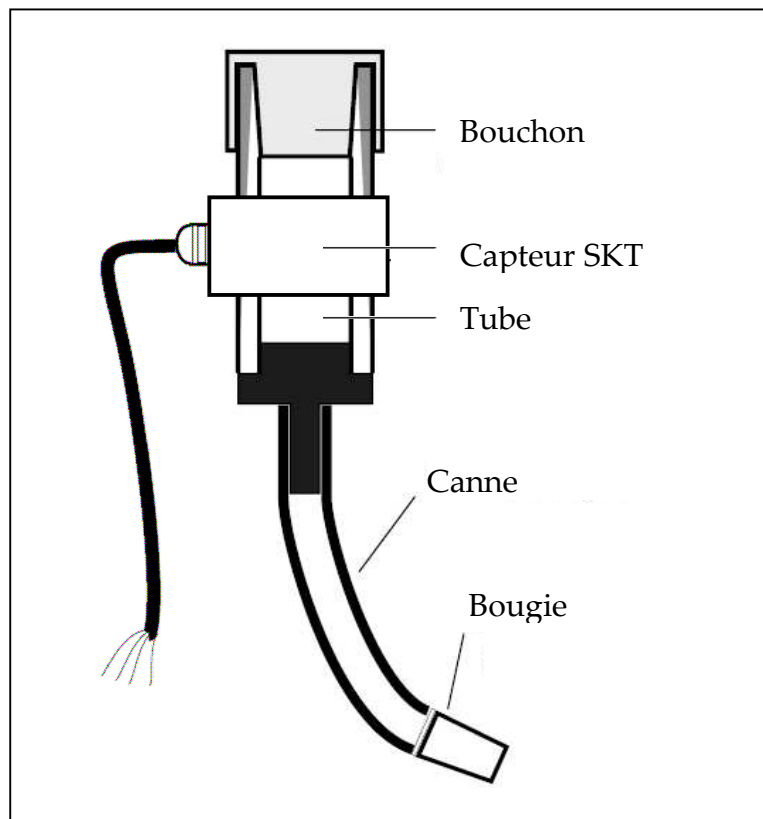


Figure C-17 : Canne tensiométrique et capteur électronique (d'après SDEC France)

L'inconvénient des tensiomètres est que la gamme de potentiels qu'ils permettent de mesurer est limitée. Lorsque la charge atteint des pressions de l'ordre de 0,8 à 1 bar (pression atmosphérique), les pores de la bougie poreuse se désaturent et l'air peut rentrer [Musy et Soutter 1991, Melounou 1998] : les pressions s'équilibrent à la pression atmosphérique, on dit que les tensiomètres « décrochent ».

Le fonctionnement des sondes et leur calibration sont détaillés dans l'Annexe IV. La fonction de calibration obtenue est :

$$H = 9,9076.U - 2,268 \quad \text{Équation C-13}$$

avec U est la tension mesurée par la sonde (en mV) et H la charge hydraulique (en hPa ou mbar).

C-4-2-1-d Acquisition des mesures

La centrale d'acquisition utilisée est le HP 34970 (Agilent/Hewlett Packard), équipé de deux modules :

→ un multiplexeur HP 34901, sur lequel sont connectés les signaux de sortie des sondes CS 616 et des tensiomètres ;

→ un module entrées/sorties HP 34903, qui permet de n'autoriser la mesure par les CS 616 que lors de périodes définies par l'utilisateur, afin de limiter la consommation énergétique.

Le logiciel Agilent VEE Pro permet de récupérer les données acquises par la centrale d'acquisition sur un ordinateur, *via* une interface RS 232, qui connecte le port série de l'ordinateur et la centrale d'acquisition. Le logiciel a été programmé pour les besoins spécifiques de cette série d'expériences par Jean-Paul Laurent (LTHE, Grenoble). VEE Pro commande ainsi les mesures réalisées par les CS 616 et les tensiomètres, à pas de temps modifiable par l'utilisateur entre deux mesures.

Un bornier réalisé grâce à l'aide de Jean-Marc Lapetite (LTHE, Grenoble) et Rémi Bonnet-Casson (LOG., ENTPE) assure les liaisons entre l'alimentation électrique, les appareils et la centrale d'acquisition (Figure C-18).

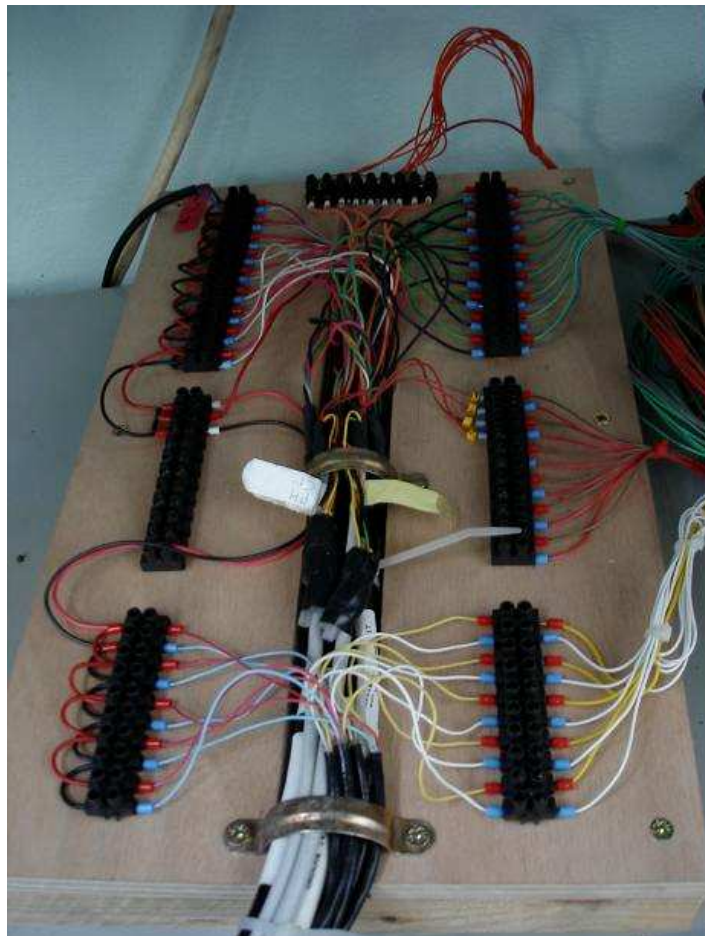


Figure C-18 : Bornier liant les sondes, la centrale d'acquisition HP 34970 et l'interface RS 232 de l'ordinateur

C-4-2-1-e Remplissage des colonnes

Une expérience préliminaire avec l'Horizon B seul a montré que ce sable se tasse lors de l'infiltration, sur plus de 10% de sa hauteur. Le sol est donc passé d'une densité apparente initiale de $1,63 \text{ g.cm}^{-3}$ à une densité finale de $1,83 \text{ g.cm}^{-3}$. Le contact entre le sol et les différentes sondes s'en est probablement trouvé altéré. De plus, les échantillons collectés en sortie de colonne étaient très turbides en début d'infiltration.

Par la suite, pour conjointement assurer une stabilité optimale du sol et éliminer une partie des fines particules, nous avons saturé le sol sous-jacent (Horizon B) au fur et à mesure de sa mise en place par le bas de la colonne (avec une solution de $\text{NaBr } 10^{-3} \text{ M}$). La saturation progressive des colonnes est réalisée à l'aide de bouteilles de Mariotte, pour assurer des débits faibles, pour ne pas déstructurer le sol et assurer l'évacuation de l'air occlus dans les pores. Le sol est placé de façon homogène et tassé régulièrement dans les colonnes jusqu'à hauteur des sondes, puis laissé se saturer jusqu'à ce que l'eau parvienne jusqu'à la surface. Les sondes sont alors mises en place, et les piquages dans lesquelles elles sont insérées sont étanchéifiés à l'aide d'un mastic chimiquement inerte.

La Colonne 1 (C1) est équipée d'une sonde CS 616 et d'un tensiomètre à chacune des cotes suivantes : à 15 mm, 95 mm et 245 mm en-dessous de la limite entre les deux horizons. Les Colonnes 2 et 3 (C2 et C3) comportent une sonde CS 616 à chacune des cotes, mais un seul tensiomètre, 15 mm en-dessous de l'interface entre* les deux horizons. Les sondes sont placées perpendiculairement pour respecter leurs champs de mesure respectifs (Figure C-19) :

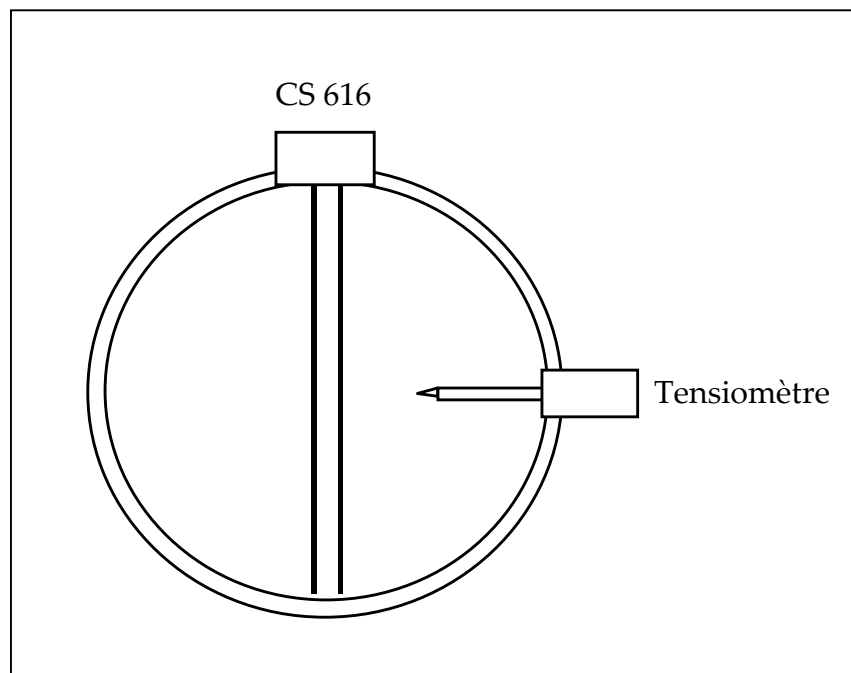


Figure C-19 : Mise en place de la sonde CS616 et du tensiomètre aux différentes cotes

On réitère l'opération jusqu'à ce que toutes les sondes aient été mises en place, et que la hauteur totale de l'Horizon B atteigne 36 cm (soit un volume de $10\,597 \text{ cm}^3$). Les 5 cm restant dans la colonne sont ensuite remplis avec l'Horizon A_{DJR} tassé tous les centimètres (soit un volume de 1478 cm^3).

L'Horizon A_{DJR} est séché à l'air une semaine avant sa mise en place dans la colonne, dans les mêmes conditions que pour les Petites Colonnes.

C-4-2-2 Phases d'expérimentation

On applique aux colonnes une alternance de simulations de pluies d'intensités et de durées variables, séparées par différents temps d'interruption (temps secs TS) (Figure C-20) :

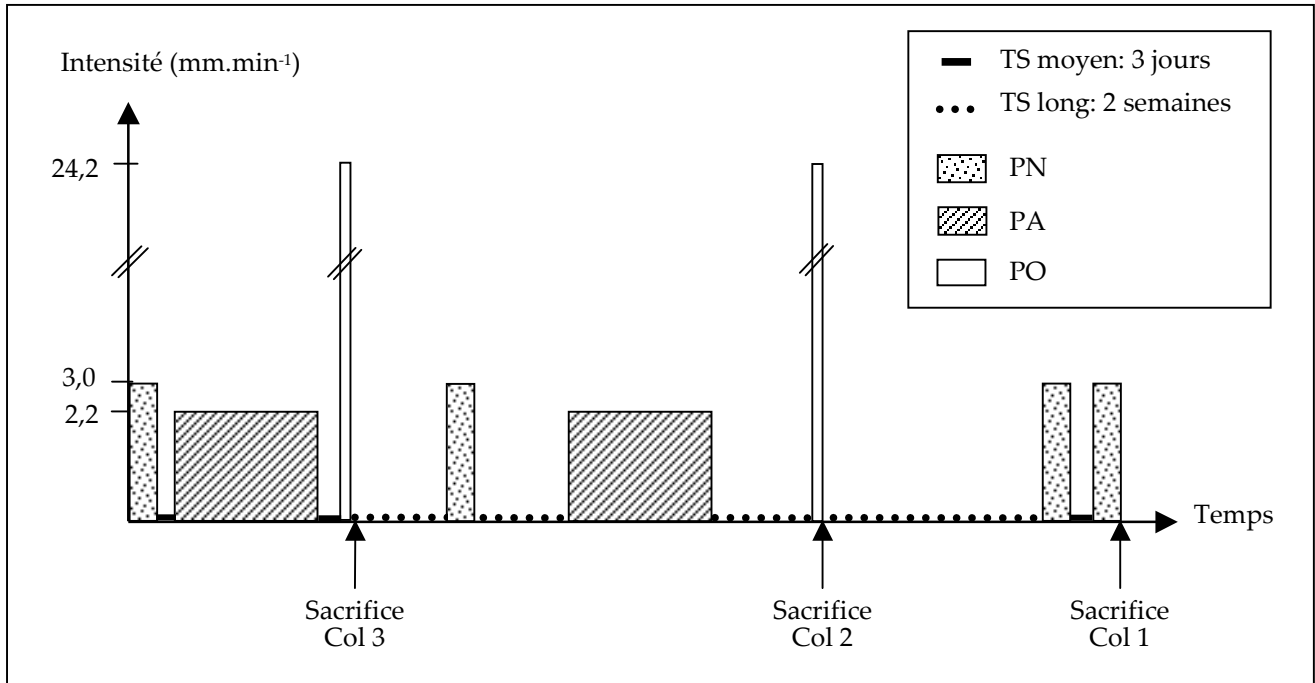


Figure C-20 : Cycle de simulations de pluies

Les mesures de teneur volumique en eau (par les sondes CS 616) et de succion (par les tensiomètres) sont complétées par le suivi :

- de la hauteur de la lame d'eau qui se développe pendant l'infiltration ;
- des volumes écoulés en sortie de colonne (déterminés par pesées).

On calcule ainsi les vitesses (mm.min^{-1}) et les débits (ml.min^{-1}) infiltrés, de la même manière que dans les Petites Colonnes (Equation C-9 à C-11)

De plus, les colonnes sont pesées pendant les expériences. On calcule le volume d'eau (en litres) dans la colonne à chaque instant, par différence entre le poids total de la colonne et le poids de la lame d'eau :

$$V_{\text{eau}}(\text{litres}) = P - \frac{H.S}{1000} \quad \text{Équation C-14}$$

où P est le poids total de la colonne (en kg), H la hauteur de la lame d'eau (en cm), S la surface de la colonne (en cm^2).

C-4-2-3 Sacrifice des colonnes

La Colonne 3 est sacrifiée après 4 simulations de pluies successives (PN – PA – PO – PN BIS). La Colonne 2 est sacrifiée après le second cycle de pluies (PN – PA – PO – PN BIS – PA BIS – PO BIS). Enfin, la Colonne 1 est sacrifiée après deux PN supplémentaires (PN – PA – PO – PN BIS – PA BIS – PO BIS – PN TER – PN QUATER).

On sépare le sol en tranches d'épaisseur variant entre 0,3 et 2,2 cm pour l'Horizon A_{DJR} et entre 0,3 et 5,5 cm dans l'Horizon B.

Les fractions remaniées récupérées sont pesées, leur humidité massique est déterminée par pesée (Equation C-1), puis les échantillons sont conservés à 4°C pour les analyses.

Des dénombrements totaux de bactéries ont été réalisés sur chaque fraction selon le même protocole que sur les Horizons (§ C-1-3-2).

Des mesures de teneurs en métaux ont été réalisées sur les tranches de sol récupérées. La méthode de minéralisation diffère de celle appliquée pour la caractérisation, car l'appareillage a changé au LSE. C'est cette fois un four à micro-ondes CEM / Xpress. Nous avons cependant précisé plus haut que le niveau de minéralisation de ces matériaux ne dépendait pas de la méthode employée. De même, l'acuité des mesures ne semble pas influencée par le changement d'appareillage.

Pour les tranches de sol émanant de l'Horizon A_{DJR}, environ 100 mg d'échantillon sont minéralisés avec 2 ml de HNO₃ et 6 ml de HCl, par une montée à 180 °C en 15 min et un palier de 30 min. Les échantillons sont repris dans 25 ml après filtration sur filtres Whatmann 541.

Pour les échantillons de l'Horizon B, environ 200 mg sont minéralisés dans 7 ml de HNO₃ et 3 ml d'HF, par une montée à 180°C en 25 min et un palier de 30 min. On a eu recours à l'acide fluorhydrique et à une montée en température plus longue pour assurer une minéralisation optimale des fractions difficilement solubles de la matrice carbonatée. Les échantillons minéralisés sont alors repris dans 25 ml sans filtration.

Les teneurs en métaux ont ensuite été déterminées selon la même procédure que pour la caractérisation des Horizons (§ C-1-3-1).

Le Carbone Organique Total sur les solides a été dosé au LAEPSI, selon la norme NF ISO 10694 (appareillage COT-mètre OI Analytical). La limite de détection du carbone est de 0,2% en masse.

C-4-2-4 Test de Beerkan

Le test de Beerkan consiste à imposer la saturation à la surface du sol, par une charge hydraulique proche de zéro, et de suivre l'évolution de l'infiltration au cours du temps [Lassabatère *et al.* 2007].

On utilise pour cela un anneau (de 9,5 cm de diamètre), que l'on installe à la surface du sol. On verse dans cet anneau un volume précis d'eau du robinet (de volume V) et on mesure le temps nécessaire à l'infiltration de ce volume. Dès que cette lame d'eau a disparu, on verse une nouvelle dose d'eau de volume V, et on mesure à nouveau le temps d'écoulement. L'opération est répétée, idéalement jusqu'à l'obtention du régime permanent. On suppose alors que l'on a obtenu la teneur à saturation en eau à la surface du sol.

On représente l'évolution de la capacité d'infiltration par le cumul des volumes infiltrés (ml) en fonction du temps (min). Le début des courbes (régime transitoire) nous

renseigne sur les forces capillaires (sorptivité), et le régime permanent sur les forces gravitaires [Lassabatère *et al.* 2007].

Cette méthode a été appliquée sur la Colonne 1 au moment de son sacrifice, à trois cotes différentes :

- à la surface de la colonne, soit de l'Horizon A ;
- une fois cette couche retirée, juste en-dessous de l'interface entre les deux sols, soit à la surface de l'Horizon B ;
- une dernière fois après qu'une épaisseur de 12,5 cm d'Horizon B a été retirée, soit davantage en profondeur dans l'Horizon B.

On utilise un volume $V = 50$ ml pour le test conduit sur l'Horizon A_{DJR}, de faible conductivité hydraulique, et $V = 100$ ml pour l'Horizon B.

C-4-3 Détermination des caractéristiques physiques des colonnes

C-4-3-1 Densité

La masse volumique réelle est définie comme le rapport de la masse des constituants solides rapportée à leur volume [Musy et Soutter 1991] :

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_s} \quad \text{Équation C-15}$$

La masse volumique réelle d'un sol minéral est comprise entre 2,6 et 2,7 g.cm⁻³ (celle des minéraux pouvant varier entre 2 et 5,3 g.cm⁻³), celle de la matière organique entre 1,2 et 1,5 g.cm⁻³ [Musy et Soutter 1991]. La masse volumique du sol dépend donc de sa composition. Rühlmann *et al.* [2006] ont proposé une méthode pour évaluer la masse volumique de la part organique du sol, et ainsi la masse volumique réelle globale :

On définit respectivement les masses (en g) du sol M_s , de la matière organique M_{MO} , de la matière minérale M_{MM} , les volumes (en cm³) du sol V_s , de la matière organique V_{MO} , de la matière minérale V_{MM} , et les densités des particules (en g.cm⁻³) du sol ρ_s , de la matière organique ρ_{MO} et de la matière minérale ρ_{MM} . Ces grandeurs sont reliées par les formules suivantes :

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_s}$$

$$\rho_{MO} = \frac{M_{MO}}{V_{MO}}$$

$$\rho_{MM} = \frac{M_{MM}}{V_{MM}}$$

De plus, le sol est constitué de matière organique (en proportion massique m_{MO}) et de matière minérale (en proportion massique m_{MM}) :

$$m_{MO} = \frac{M_{MO}}{M_s}$$

$$m_{MM} = \frac{M_{MM}}{M_s}$$

avec $m_{MO} + m_{MM} = 1$

Ainsi, la densité totale du solide ρ_S peut s'écrire :

$$\rho_S = \frac{M_S}{V_S} = \frac{M_S}{V_{MO} + V_{MM}}$$

$$\rho_S = \frac{M_S}{\frac{M_{MO}}{\rho_{MO}} + \frac{M_{MM}}{\rho_{MM}}} = \frac{M_S}{\frac{m_{MO}M_S}{\rho_{MO}} + \frac{m_{MM}M_S}{\rho_{MM}}}$$

$$\rho_S = \frac{1}{\frac{m_{MO}}{\rho_{MO}} + \frac{m_{MM}}{\rho_{MM}}} = \frac{1}{\frac{m_{MO}}{\rho_{MO}} + \frac{1 - m_{MO}}{\rho_{MM}}}$$

Soit

$$\rho_S = \left(\frac{m_{MO}}{\rho_{MO}} + \frac{1 - m_{MO}}{\rho_{MM}} \right)^{-1} \quad \text{Équation C-16}$$

La proportion massique de matière organique m_{MO} est estimée par le ratio entre la teneur en carbone organique contenue dans l'échantillon (C_S) et celle contenue dans la matière organique (C_{MO}) :

$$m_{MO} = \frac{C_S}{C_{MO}} \quad \text{Équation C-17}$$

où $C_{MO} = 55\%$ d'après Rühlmann *et al.* [2006]²⁰.

A partir d'une régression linéaire sur un ensemble de sols de teneurs variables en matière organique, Rühlmann *et al.* [2006] ont obtenu que la densité de particules de la matière organique ρ_{MO} pouvait être approchée par l'équation :

$$\rho_{MO} = 1,127 + 0,373 \cdot m_{MO} \quad \text{Équation C-18}$$

Quant à ρ_{MM} , la valeur communément admise est $2,65 \text{ g.cm}^{-3}$ [Musy et Soutter 1991]. Rühlmann *et al.* [2006] proposent quant à eux la valeur $2,684 \text{ g.cm}^{-3}$, obtenue sur leur panel de sols. On retient cependant la valeur de $\rho_{MM} = 2,65 \text{ g.cm}^{-3}$, utilisée par Février [2001] dans le cadre d'une étude sur le sol sous-jacent des bassins d'infiltration (correspondant à notre Horizon B).

On injecte donc les valeurs de m_{MO} et ρ_{MO} obtenus par les Equations C-17 et C-18 dans l'Equation C-16, pour obtenir la densité ρ_S du sol.

²⁰ Sasal *et al.* [2006] proposent : $1/C_{MO} = 1,72$ soit $C_{MO} = 58,14\%$. Mayer *et al.* [2004] considèrent quant à eux que le carbone organique représente 50% de la masse totale de matière organique.

C-4-3-2 Masse volumique apparente sèche

La masse volumique apparente sèche ρ_{AS} est le rapport entre la masse des éléments solides (masse de sol sec) et le volume total apparent du sol [Musy et Soutter 1991] :

$$\rho_{AS} = \frac{M_S}{V_t} = \rho_S \cdot \frac{V_S}{V_t} < \rho_S \quad \text{Équation C-19}$$

C-4-3-3 Porosité ou volume de pore V_P

On détermine le volume de pores V_P , c'est-à-dire le volume des vides :

$$V_P (\%) = \frac{\rho_S - \rho_{AS}}{\rho_S} \quad \text{Équation C-20}$$

$$V_P (cm^3) = V_t \cdot \frac{\rho_S - \rho_{AS}}{\rho_S} \quad \text{Équation C-21}$$

C-5 Les méthodes d'analyse des effluents

C-5-1 Analyses chimiques

C-5-1-1 Les métaux lourds étudiés

Les échantillons sont acidifiés (HNO_3 NORMAPUR Prolabo pour analyse des traces, en quantité suffisante pour abaisser le pH à 2).

Pour les Petites Colonnes, l'appareillage utilisé est un spectromètre d'absorption atomique (HITACHI Z8200). Les mesures de Zn (limite de détection $\text{LD} = 100 \mu\text{g.l}^{-1}$) sont réalisées à la flamme et celles de Cd ($\text{LD} = 0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$) et de Cu ($\text{LD} = 1 \mu\text{g.l}^{-1}$) au four.

Pour les Grandes Colonnes, les teneurs en Cu ont été mesurées au LSE par adsorption atomique. Pour Zn et Cd, au vu des faibles concentrations obtenues lors des expériences en Petites Colonnes, les analyses ont été réalisées par le Service Central d'Analyse du CNRS (Vernaison), équipé d'un ICP-MS permettant des limites de quantification plus faibles : respectivement $1 \mu\text{g.l}^{-1}$ pour le Zn et $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$ pour le Cd. L'appareil, très sensible, serait capable de détecter des concentrations inférieures ; cependant de par l'occurrence de ces éléments dans l'environnement, on ne pourrait alors pas affirmer que ces traces seraient issues des effluents.

C-5-1-2 Fe, Al, Mn

Les teneurs en Fe, Al, Mn sont dosées au LAEPSI (norme NF EN ISO 11885), avec un ICP-AES (Jobion Yvon ULTIMA 2). Les limites de quantification (égales à 3 fois la valeur de la limite de détection) sont respectivement de 3, 6 et $3 \mu\text{g.l}^{-1}$. Les teneurs sont mesurées sur les échantillons filtrés à $0,45 \mu\text{m}$ (filtres Sartorius en nitrate de cellulose) puis acidifiés (HNO_3 NORMAPUR Prolabo pour analyse des traces).

C-5-1-3 Les éléments majeurs

Les teneurs en Ca et Na sur les échantillons filtrés à $0,45 \mu\text{m}$ (filtres Sartorius en nitrate de cellulose) puis acidifiés (HNO_3 NORMAPUR Prolabo pour analyse des traces) sont dosées au LAEPSI (norme NF EN ISO 11885), avec un ICP-AES (Jobion Yvon ULTIMA 2). Les limites de quantification sont respectivement de 3 et $27 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Les analyses visant à déterminer les teneurs en Ca et Na contenus dans les échantillons acidifiés sans filtration préalable (voir § C-5-2-2) ont été réalisées par le Service Central d'Analyse du CNRS (Vernaison), également par ICP-AES. Les limites de détection sont de l'ordre de $0,1 \text{mg.l}^{-1}$.

Les mesures des teneurs en NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{2-} , Br^- et Cl^- sont réalisées par le LAEPSI par chromatographie ionique (Dionex IC25), sur les échantillons filtrés à $0,45 \mu\text{m}$ (filtres Sartorius en nitrate de cellulose). Les limites de détection sont de $100 \mu\text{g.l}^{-1}$ pour le phosphate et $50 \mu\text{g.l}^{-1}$ pour les autres anions.

C-5-1-4 Le Carbone Organique Total (COT)

Les échantillons sont au préalable acidifiés (H_3PO_4 NORMAPUR Prolabo pour analyse) afin de prévenir toute dégradation biologique du carbone présent des échantillons.

Le COT est dosé grâce à un COT-mètre LABTOC (Pollution and Process Monitoring). La mesure est basée sur une transformation du carbone organique présent dans l'échantillon en CO_2 , par une solution de persulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) et un rayonnement Ultra-Violet. L'échantillon est préalablement dégazé pour éliminer le carbone inorganique. La quantité de gaz émis est dosée par un détecteur Infra-Rouge. On en déduit la concentration en COT de l'échantillon grâce à une courbe d'étalonnage réalisée sur une gamme 0-10 ou 0-100 mg.l^{-1} en fonction de la teneur des échantillons.

Il ne s'agissait cependant pas du même appareil pour les analyses des effluents issus des Petites et des Grandes Colonnes. Le COT-mètre du Laboratoire des Sciences de l'Environnement ayant rencontré des problèmes techniques, le service de D. Fontvieille (Université de Savoie) a mis à notre disposition son appareil. Bien qu'il s'agisse du même modèle, la comparaison des teneurs obtenues entre les deux séries d'expériences devra se faire avec précaution.

C-5-1-5 La conductivité et le pH

La conductivité électrique et le pH sont mesurés dans les effluents des Grandes Colonnes grâce à des sondes directement plongées dans les effluents : un conductimètre LF318 (WTW) et un pH-mètre Hanna Instruments 8417 respectivement. On vérifie au préalable l'étalonnage du conductimètre grâce à une solution-étalon ; le pH-mètre est quant à lui étalonné avant chaque série de mesure.

C-5-2 Analyses dédiées à l'étude des compartiments particulaire et colloïdal

C-5-2-1 La granulométrie laser

La distribution granulométrique des effluents est déterminée, comme celle des sols, par un granulomètre laser Malver Mastersizer (MS 2000), selon la norme NF ISO 13320-1. Les échantillons sont pour cela dispersés dans le module Hydro G de l'appareil, et éventuellement désagrégés par l'application préalable d'ultrasons (voir § C-1-3-2).

C-5-2-2 Séparations par filtration

Les appareillages imposent que les échantillons soient au préalable acidifiés et filtrés à $0,45 \mu\text{m}$. Ce seuil est généralement admis comme étant la limite de séparation entre la fraction dissoute et la fraction particulaire d'un échantillon.

On a également dosé des teneurs « pseudo-totales » de métaux, d'ions majeurs et de COT, en analysant des échantillons acidifiés sans filtration préalable. On n'obtient pas des teneurs « totales », puisque les échantillons n'ont pas été minéralisés et que les appareillages ne sont pas spécifiquement adaptés pour détecter les éléments dans des fractions supérieures à $0,45 \mu\text{m}$. Mais ces mesures rendent compte de l'existence ou de l'absence de fractions particulières ou colloïdales dans les effluents.

La filtration classique a montré ses limites lors des tests de désorption : l'accumulation de matière dans le rétentat induit une filtration à un seuil inférieur à la porosité du filtre. La filtration membranaire occasionne également une rétention à la surface des membranes, au moins des bactéries. Mais les échantillons issus des Petites et des Grandes Colonnes sont moins turbides que ceux collectés à partir des tests de désorption ou d'instabilité. Une filtration normale à la surface semble donc adaptée à la séparation de ces effluents, moins lourde à mettre en œuvre et moins contraignante vis-à-vis des volumes d'échantillon nécessaires.

C-5-2-3 Les comptages totaux de bactéries

Les bactéries ont été dénombrées par coloration au DAPI, couplée à la microscopie à épifluorescence, comme pour les comptages réalisés sur les sols (§ C-1-3-2-a).

Contrairement aux dénombrements réalisés dans les extractions de sols, le protocole a pu être appliqué sans étape particulière de séparation ou d'optimisation de la coloration pour les dénombrements réalisés dans les effluents, en raison des faibles quantités de particules présentes. Seuls des ultrasons ont été appliqués aux échantillons lorsque ceux-ci étaient trop agglomérés pour permettre une répartition homogène des cellules sur le filtre. Des essais préalables ont montré que dans les conditions mises en œuvre, aucun effet néfaste des ultrasons sur les comptages n'était observé.

C-5-2-4 La Microscopie Electronique à Transmission (MET)

La Microscopie Electronique à Transmission a été utilisée pour observer :

- des échantillons issus de l'Horizon A_{DJR} seul : provenant des expériences en Petites Colonnes ;
- des échantillons issus de l'Horizon B seul : ils proviennent de l'expérience préliminaire réalisée en Grandes Colonnes (cf § C-4-2-1-e) ;
- des échantillons issus de la superposition des Horizons A_{DJR} et B : à divers moments de l'alternance de simulations de Pluies en Grandes Colonnes.

Deux modes de préparation ont été testés. Des échantillons ont tout d'abord été occlus dans des résines époxy. Les gélules ainsi préparées ont été découpées en lames de 80 et 140 nm d'épaisseur grâce à un couteau en diamant, puis déposées sur les grilles d'observation (Magali Floriani, IRSN, Cadarache). Mais les effluents des Grandes Colonnes n'étaient pas suffisamment concentrés, malgré plusieurs étapes de centrifugation. C'est pourquoi des gouttes d'effluents ont également été directement déposées sur les grilles ; les échantillons sont au préalable dispersés dans un bain à ultrasons de faible énergie, éventuellement dilués puis à nouveau dispersés, avant que l'on ne prélève une goutte (500 μ l environ), qui est déposée sur une grille et séchée sous une lampe (Jeanne-Chantal DUR, INRA, Versailles).

On a utilisé l'appareil de l'INRA de Versailles (Philips EM 420), grâce au savoir-faire de Jeanne-Chantal Dur (INRA, Versailles). L'appareil est équipé d'une caméra SOFT IMAGING SYSTEM Megaview II et du logiciel associé, qui permettent l'acquisition et le traitement des images numériques. L'analyseur INCA (Electron Backscatter Diffraction Oxford Instruments) et son logiciel associé (INCA Crystal EBSD system) ont permis une analyse élémentaire des éléments observés.

On couple les informations recueillies avec les spectres, la distribution en pourcentage atomique et l'analyse des écarts-types relevés par le logiciel INCA, pour déterminer quels éléments sont présents de façon certaine ; ainsi, on ne conserve pas les éléments qui :

- soit ne sont pas identifiés par le logiciel dans le spectre ;
- soit sont identifiés avec un écart-type élevé ;
- soit représentent un pourcentage massique inférieur à 0,02%.

Des critères de forme couplés à l'analyse permettent d'identifier les minéraux présents.

On détecte systématiquement du béryllium (présent dans l'appareil), du nickel et du cuivre (contenus dans la grille et/ou le portoir), et du carbone (qui est le constituant principal du collodion, qui recouvre les grilles). Cependant, des mesures réalisées à l'extérieur des particules permettent de déterminer la composition du fond dissous. Il y a apparemment peu de Ni dans les échantillons, donc cet élément peut servir de comparaison pour l'intensité des pics.

La Microscopie Electronique à Transmission est un outil puissant d'imagerie et d'analyse élémentaire, mais comporte certaines limites :

- lorsque les échantillons contiennent des teneurs importantes en sels, comme nos échantillons « naturels », des cristaux se forment quel que soit le mode de préparation, et gênent les observations ;
- la préparation des échantillons est dommageable pour les cellules bactériennes, en particulier leurs parois ;
- les éléments les plus légers, comme N, ne sont pas détectés ;
- certains éléments ne possèdent qu'une raie d'émission, qui peut être masquée par celle d'un autre élément. En particulier, le brome, présent dans la solution d'alimentation, peut masquer la raie d'émission de l'aluminium ;
- il est difficile d'analyser la matière organique, plus diffuse que les particules minérales.

D- RESULTATS

D-1 Caractérisation des sols de bassins d'infiltration

D-1-1 Paramètres chimiques et biologiques

D-1-1-1 Caractérisation de la matière organique

L'humidité massique, ainsi que la caractérisation de la matière organique des horizons et les paramètres qui lui sont liés sont donnés dans le Tableau D-1. Les différentes teneurs sont exprimées par unité de poids sec.

Tableau D-1 : Caractéristiques relatives à la matière organique

	B	A_{BR}	A_{DjR}
Humidité massique H_m (%)	3,1 ($\pm 0,4$)	26,2 ($\pm 1,3$)	38,4 ($\pm 0,8$)
Azote total (g.kg⁻¹)	0,4	0,5	4,8
Phosphore JoretH (g.kg⁻¹)	0,038	0,381	0,304
Perte au feu (%)	0,37 ($\pm 0,33$)	15,87 ($\pm 2,25$)	13,22 ($\pm 1,27$)
Carbone organique (g.kg⁻¹)	2,3	99,0	85,4
Rapport C/N	5	201	17
Bactéries (.g⁻¹ de sol sec)	1,83.10 ⁷ ($\pm 5,27.10^6$)	5,56.10 ⁹ ($\pm 9,33.10^8$)	1,23.10 ¹⁰ ($\pm 3,14.10^9$)

Note : les écarts-types sont indiqués entre parenthèses, sauf lorsque les mesures ont été réalisées par le laboratoire CESAR, auquel cas aucun écart-type n'est disponible.

Ces analyses montrent tout d'abord une différence marquée entre les horizons de surface et le sol originel. Les Horizons A ont évolué à partir du sol originel (Horizon B), sous l'influence de l'infiltration.

Le phosphore et l'azote sont des nutriments, nécessaires au développement de la vie dans les bassins.

Le phosphore est très abondant dans les horizons de surface des bassins, alors qu'il est faiblement présent dans l'Horizon B. Cet élément joue un rôle important pour les êtres vivants (bactéries, plantes) d'une part, et pour la stabilisation des sols d'autre part.

En revanche, les mesures de teneurs en azote total montrent une différence significative entre les Horizons A_{BR} et A_{DjR}. Tandis que le Bassin Routier contient à peu près les mêmes quantités d'azote que l'Horizon B, l'horizon de surface de DjR s'est considérablement enrichi en azote ; il est probable que l'apport ponctuel d'eaux usées qui a été observé dans ce bassin puisse être responsable de cette différence. Cela peut expliquer la rapidité avec laquelle les plantes se développent à la surface du bassin de Django Reinhardt.

D'après les valeurs élevées de la perte au feu et des teneurs en carbone organique, les horizons de surface sont très organiques, tandis que l'Horizon B est minéral. On remarque que les horizons de surface se sont considérablement enrichis en matière organique, par les apports d'eaux pluviales.

Le rapport C/N exprime le degré de minéralisation du sol : plus le taux d'azote est important, plus le rapport C/N est bas et plus la vitesse de minéralisation est élevée. Cet indicateur est théoriquement utilisé pour des sols agricoles, qui n'ont pas la spécificité de nos matrices ; il n'est pas adapté à la caractérisation de la matière organique particulière présente dans les bassins d'infiltration (hydrocarbures, composés organochlorés...). Il nous informe cependant que dans les horizons de surface, surtout dans l'Horizon A_{BR}, la matière organique est peu évoluée, la minéralisation est lente.

Enfin, les teneurs en bactéries sont classiquement exprimées en valeurs logarithmiques. Elles sont donc 2,5 à 3 fois plus nombreuses dans les Horizons A que dans l'Horizon B. Cette abondance et le rôle significatif qu'elles peuvent jouer dans l'évolution des horizons de surface justifient l'importance qu'on leur a accordée dans cette étude.

D-1-1-2 Caractérisation élémentaire et ionique

Les teneurs en Fe, Al et Mn, et en cations majeurs sont présentées dans le Tableau D-2 :

Tableau D-2 : Teneurs en Fe, Al, Mn et éléments majeurs

Elément (g.kg ⁻¹ MS)	B	A _{BR}	A _{DJR} *
Fe	5,3 (±0,9)	18,8 (±0,4)	27
Al	4,7 (±0,4)	15,8 (±0,5)	35,4
Mn	0,21 (±0,02)	0,63 (±0,02)	0,44
Ca	68,9 (±2,1)	52,6 (±3,7)	104,5
Mg	1,8 (±0,2)	4,1 (±0,1)	6,9
Na	0,09 (±0,01)	1,68 (±0,67)	5
K	1,22 (±0,10)	3,45 (±0,12)	10,45

* Pour ce sol, les analyses ont été réalisées par le LCPC de Nantes ; les écarts-types ne sont pas disponibles.

Le calcium est présent de façon très majoritaire dans le sol sous-jacent. Les valeurs ci-dessus correspondant à des proportions massiques, et les horizons de surface s'étant enrichis en matière organique, on observe une diminution de la proportion de Ca dans l'Horizon A_{BR}. Le calcium reste cependant l'élément majeur le plus abondant dans les horizons de surface. On peut supposer une compétition importante avec les cations métalliques, de même valence, pour les sites d'adsorption. En particulier, le rayon ionique du calcium (0,099 nm) est très proche de celui des métaux étudiés (cf Tableau B-2) : il pourra donc être un compétiteur dans les réactions d'échange de cations. Pour tous les autres éléments majeurs, on observe un enrichissement significatif des horizons de surface, dû aux apports des eaux pluviales.

Le pH, la conductivité, la Capacité d'Echange Cationique, les concentrations en cations majeurs échangeables et la teneur en calcaire total (exprimées par unité de poids sec) sont présentées dans le tableau suivant ; la charge représentée et la part jouée dans la CEC par chaque cation majeur est de plus reportée (Tableau D-3) :

Tableau D-3 : Humidité et caractéristiques physico-chimiques des Horizons

	B	A_{BR}	A_{DJR}
pH H₂O	9,6	7,1	7,2
pH KCl	9,4	6,9	7,1
Conductivité (μS.cm⁻¹)	114 (±6)	277 (±17)	218 (±13)
CEC (méq.kg⁻¹)	7	98	138
K échangeable (méq.kg⁻¹)	0,3	2,4	3,5
K (%CEC)	4	2	3
Ca échangeable (méq.kg⁻¹)	212,9	224,7	260
Ca (%CEC)	2 928	228	189
Mg échangeable (méq.kg⁻¹)	2,5	2,2	6,5
Mg (%CEC)	34	2	5
Na échangeable (méq.kg⁻¹)	0,6	0,3	0,7
Na (%CEC)	9	0	1
Calcaire total (g.kg⁻¹)	230	131	259

On observe également pour ces différents paramètres de grandes différences entre les Horizons A et B.

Les horizons de surface des bassins d'infiltration sont neutres à légèrement alcalins. L'Horizon B est alcalin, en raison des teneurs élevées en calcaire qu'il contient. Les teneurs importantes en matière organique dans les horizons de surface ont en partie responsable de l'acidification de ces sols par rapport au sol sous-jacent. La valeur du pH_{KCl} est proche de celle du pH_{H₂O}. L'acidité potentielle des sols est donc assez faible, ils possèdent un fort pouvoir tampon.

La conductivité est élevée, surtout dans les horizons de surface (deux fois plus que dans le sol sous-jacent). Elle est directement corrélée à la quantité de matière, minérale et organique, susceptible d'être relarguée dans la phase liquide, dont se sont enrichis les horizons de surface.

Quel que soit l'Horizon, les valeurs de Capacité d'Echange Cationique sont peu élevées : on considère que la CEC des sols de surface varie de 50 (oxisols) à 1400 (histosols) meq.kg⁻¹ [Liu et Lee 2006], et que la matière organique possède une CEC de 2000 meq.kg⁻¹ [Delmas-Gadras 2000]. On peut donc supposer que les processus de précipitation et d'adsorption chimique (spécifique) sont prépondérants par rapport à la sorption non-spécifique, comme les échanges de cations. Les liaisons sont fortes : la fixation des cations métalliques est stable, moins sensible aux variations de force ionique.

La CEC des horizons de surface est cependant 14 à 20 fois plus élevée que celle de l'Horizon B ; on peut attribuer cette augmentation à l'apparition d'éléments plus réactifs, en particulier à l'apport en cations métalliques, en matière organique et en ions majeurs.

L'extraction réalisée pour la mesure des teneurs en cations échangeables est basée sur l'utilisation de l'ammonium. Celui-ci n'est pas à même d'extraire tous les éléments échangeables (seulement dans les argiles, pas dans le calcaire) ; mais c'est bien cette donnée qui nous intéresse, puisque c'est la part mobile des cations qui nous préoccupe.

On peut alors comparer la part de CEC due à chaque cation, comme cela a été suggéré par le CESAR et indiqué dans le tableau ci-dessus. Cependant, la mesure de la CEC est basée sur un dosage de la quantité d'ions NH_4^+ retenue dans le sol. La mesure de CEC est donc une mesure de sorption. Les cations dits « échangeables » sont en revanche ceux qui ont été déplacés par ce même ammonium. De plus, les phénomènes de dissolution (surtout dans le cas des sols étudiés, calcaires) ne sont donc pas dissociés de l'échange pur de cations. Cela explique que le calcium puisse représenter un pourcentage largement supérieur à 100% de la valeur de la CEC ; ceci est courant en sols calcaires comme les nôtres.

Le calcium est d'ailleurs l'élément mobilisable dominant. On considère en effet des sols dérivant d'un dépôt fluvio-glaciaire carbonaté. Les teneurs en matière organique peuvent constituer un autre élément d'explication. En effet, les composés humiques présentant une affinité particulière pour ce cation, l'adsorption de Ca^{2+} en présence de matière organique est favorisée [Delmas-Gadras 2000].

On observe dans A_{BR} une diminution de la proportion de calcaire, à rapprocher de l'augmentation de la teneur en matière organique. En revanche, la teneur en calcaire est plus importante dans A_{DJR} que dans l'Horizon B. La méthode analytique peut ici aussi être mise en cause. On mesure en effet le dégagement de CO_2 après ajout d'acide, qui occasionne, outre la dissolution des carbonates et bicarbonates, la minéralisation d'une partie de la matière organique. Une partie du gaz dosé peut donc ne pas être liée au calcaire.

D-1-1-3 Teneurs en métaux

On note un enrichissement important en métaux lourds des horizons de surface par rapport au sol originel. La pollution présente dans les eaux de ruissellement est ainsi mise en évidence (Tableau D-4).

Tableau D-4 : Teneurs en métaux des horizons

	B	A_{BR}	A_{DJR}
Zn (g.kg⁻¹)	0,04 ($\pm 0,01$)	1,41 ($\pm 0,04$)	2,09 ($\pm 0,37$)
Cu (mg.kg⁻¹)	7,9 ($\pm 0,7$)	155,1 ($\pm 59,4$)	181,6 ($\pm 27,00$)
Cd (mg.kg⁻¹)	0,23 ($\pm 0,06$)	4,71 ($\pm 0,17$)	4,79 ($\pm 0,46$)

Ces trois métaux ont également été dosés dans l'Horizon A_{DjR} au LCPC de Nantes. Ils ont obtenu des teneurs similaires en Zn et en Cu (respectivement 2,354 g.kg⁻¹ et 232 mg.kg⁻¹), mais la moitié seulement de la teneur en Cd (2,58 mg.kg⁻¹). Soit ce métal est fortement lié à certains éléments dans le sol, insoluble même dans les conditions acides imposées par la minéralisation, soit il est présent dans le sol de façon hétérogène, sous forme de « pépites ».

D-1-2 Paramètres physiques

D-1-2-1 Densité des matériaux

D'après le Tableau D-1, les teneurs en carbone organique (C_S) des horizons superficiels sont 9,90% pour l'Horizon A_{BR} et 8,54% pour l'Horizon A_{DjR}. On peut donc calculer grâce aux Equations C-16, C-17 et C-18 la proportion massique de matière organique (m_{MO}), la densité de la matière organique ρ_{MO} et la densité du solide ρ_S (Tableau D-5) :

Tableau D-5 : Proportion de matière organique, densité de la matière organique et densité du solide des horizons de surface

	A _{BR}	A _{DjR}
m _{MO} ²¹	0,180	0,155
ρ _{MO} (g.cm ⁻³)	1,194	1,185
ρ _S (g.cm ⁻³)	2,173	2,223

La densité de l'Horizon B, très minéral, est quant à elle admise comme égale à 2,65 g.cm⁻³.

Ces valeurs seront utilisées pour le calcul du volume poral, pour les expériences en Petites et en Grandes Colonnes.

D-1-2-2 Caractérisation granulométrique

D-1-2-2-a Horizon B

L'Horizon B est tamisé à 2 mm avant les analyses : les particules de tailles supérieures ne pourraient pas passer dans le granulomètre laser.

Les distributions granulométriques de l'Horizon B (tamisé à 2 mm), brut et à différents degrés de désagrégation (10 secondes, 1 ou 2 minutes d'ultrasons), sont présentées sur la Figure D-1, en termes de pourcentage volumique :

²¹ On retrouve approximativement les teneurs en matière organique présentées dans le Tableau D-1. Le laboratoire CESAR a quant à lui déterminé 170,4 g.kg⁻¹ de matière organique pour A_{BR} et 146,9 g.kg⁻¹ pour A_{DjR}.

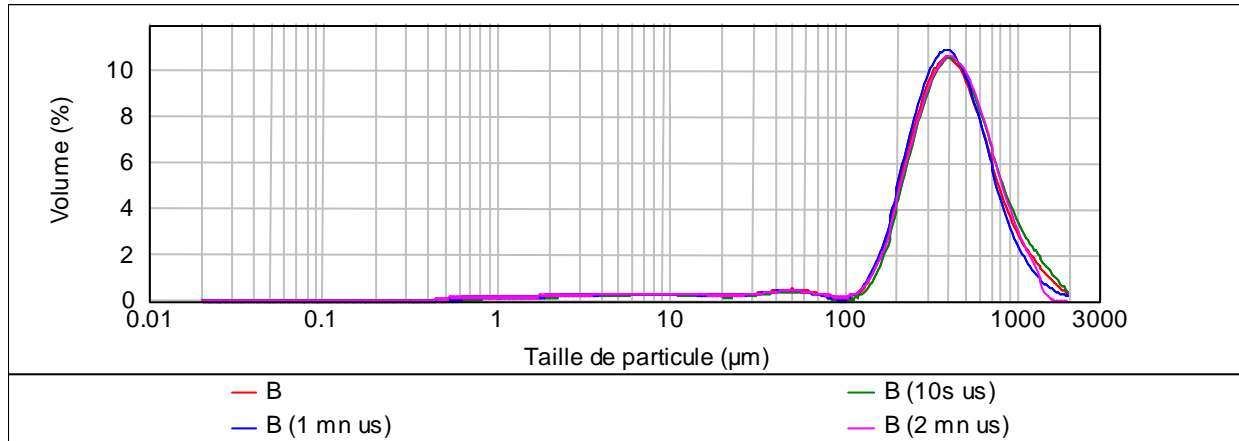


Figure D-1 : Distribution granulométrique de l'Horizon B, en termes de pourcentage volumique

Ce sol présente une granulométrie avec un mode grossier dominant, entre 100 et 2000 µm. Il est très peu agrégé : les distributions sont similaires quelle que soit la durée d'ultrasons imposée avant la mesure.

La Figure D-2 montre des distributions obtenues en pourcentage numérique, obtenus sur 9 échantillons différents (B1 à B9), chacun étant passé automatiquement 3 fois (a, b, c) par l'appareil.

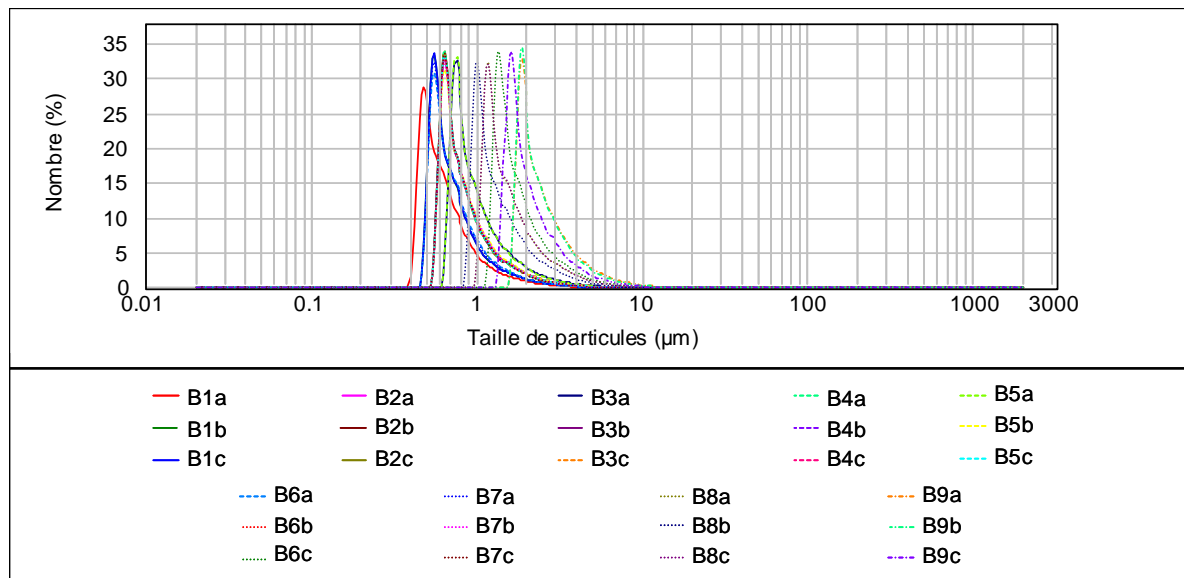


Figure D-2 : Distribution granulométrique de l'Horizon B, en termes de pourcentage numérique : répétabilité

La répétabilité de la mesure est donc faible. Même au sein du même échantillon, l'appareil détecte des classes de particules différentes (par exemple B1a et B1c). Si les particules les plus fines (0,3-5 µm) sont les plus abondantes, elles sont donc facilement masquées par les particules plus grossières.

Il est par conséquent difficile de conclure quant au degré d'agrégation de ces particules fines de l'Horizon B (Figure D-3) :

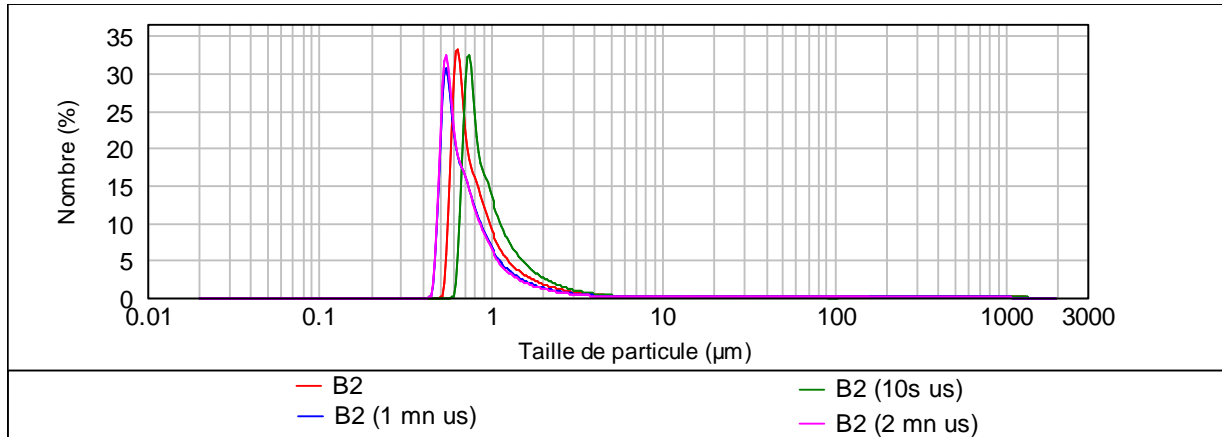


Figure D-3 : Distribution granulométrique de l'Horizon B, en termes de pourcentage numérique : agrégation

Les particules fines forment un compartiment hétérogène, probablement peu agrégé. Elles représentent une masse négligeable par rapport à l'échantillon tamisé à 2 mm, plus encore par rapport à l'échantillon total.

D-1-2-2-b Horizons de surface A_{BR} et A_{DJR}

Les distributions granulométriques de l'horizon de surface du Bassin Routier, brut et à divers degrés de désagrégation, sont présentées sur les Figures D-4 (distributions volumiques) et D-5 (distributions numériques) :

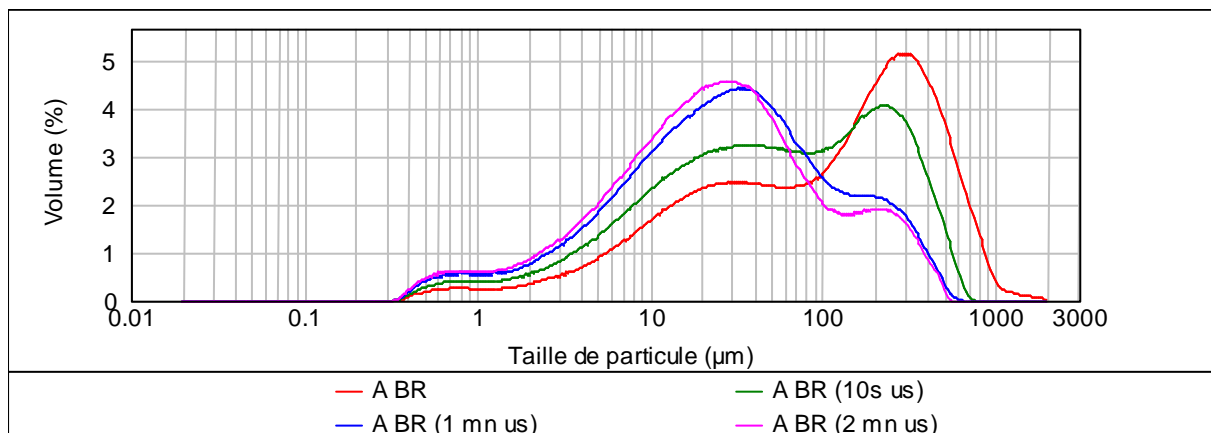


Figure D-4 : Distribution granulométrique de l'Horizon A_{BR} , en termes de pourcentage volumique

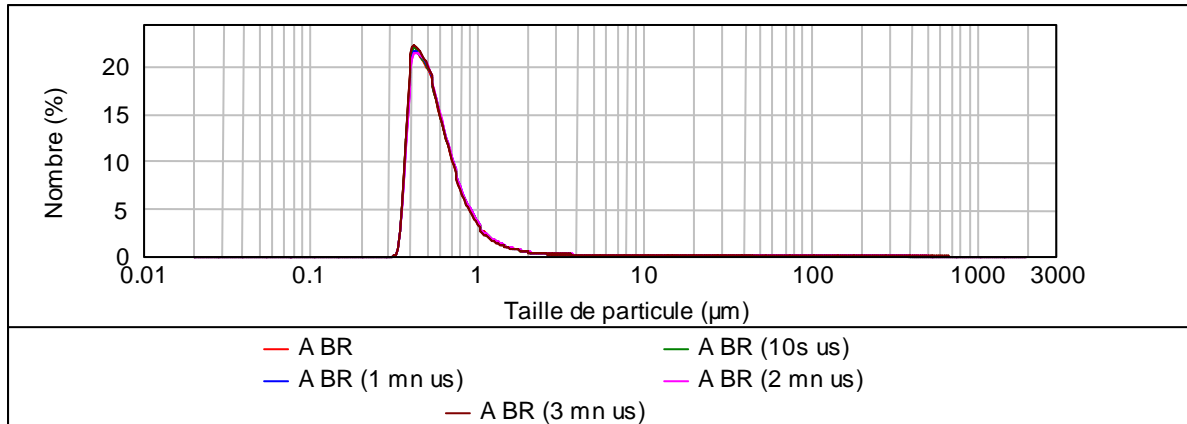


Figure D-5 : Distribution granulométrique de l'Horizon A_{BR} , en termes de pourcentage numérique

De même, les Figures D-6 et D-7 montrent les distributions granulométriques de l'Horizon A_{DJR} , en pourcentages respectivement volumiques et numériques :

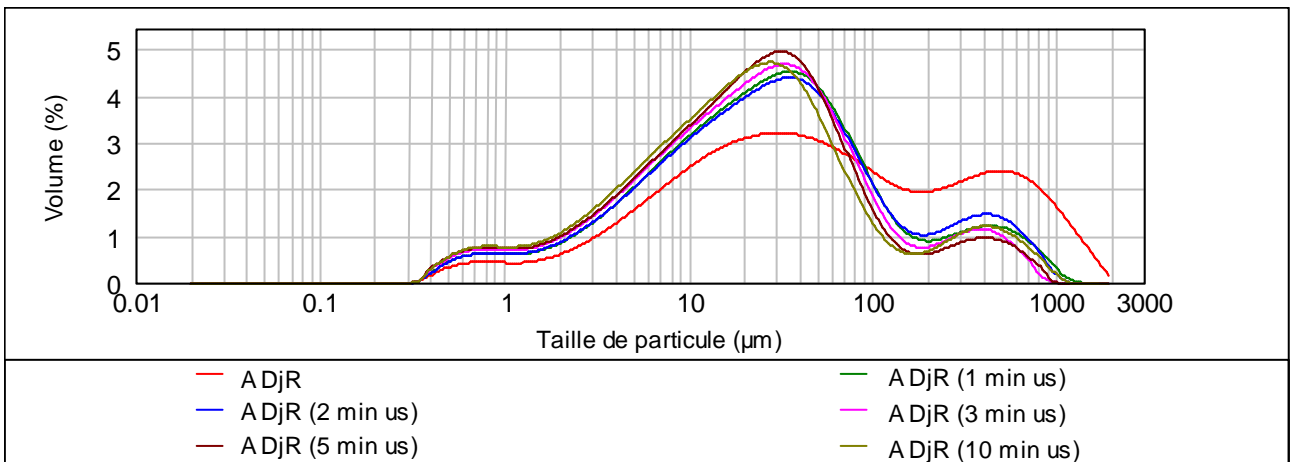


Figure D-6 : Distribution granulométrique de l'Horizon A_{BR} , en termes de pourcentage volumique

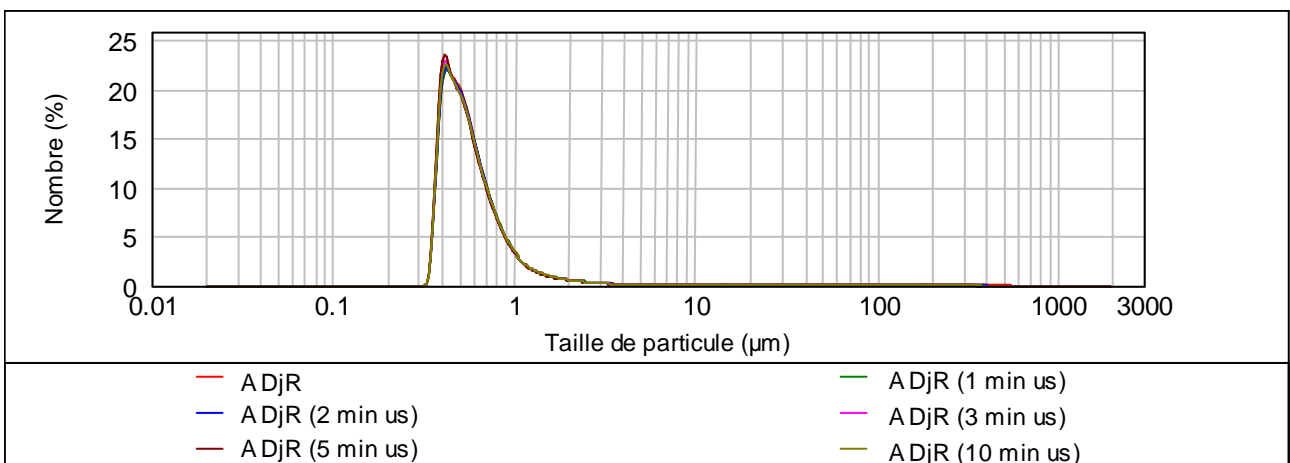


Figure D-7 : Distribution granulométrique de l'horizon A_{BR} , en termes de pourcentage numérique

Les horizons de surface présentent des granulométries similaires. Ils sont tri-modaux et contiennent des agrégats, en grande partie dans la fraction supérieure à 100 μm , constitués de particules élémentaires plus fines (3-100 μm). Les particules inférieures à 3 μm , les plus nombreuses, ne sont pas agrégées. Le mode numérique prédominant est compris entre 0,3 et 1 μm .

L'Horizon A_{DjR} contient les agrégats les plus solides : il faut 10 min d'ultrasons pour détruire tous les agrégats.

D-1-2-2-c Comparaison des Horizons A et B

Le sol sous-jacent contient un mode prépondérant, composé de particules de diamètres supérieurs à 100 μm , et est très peu agrégé.

Les horizons de surface quant à eux se ressemblent beaucoup sur le plan de leur granulométrie :

- les fractions les plus grossières sont partiellement constituées d'agrégats (surtout A_{BR}) ;
- les distributions des horizons de surface en termes de particules élémentaires, désagrégés, sont très semblables : elles présentent les trois mêmes modes, en proportions comparables ;
- ils contiennent de nombreuses particules fines, élémentaires.

La Figure D-8 compare les granulométries des 3 Horizons désagrégés :

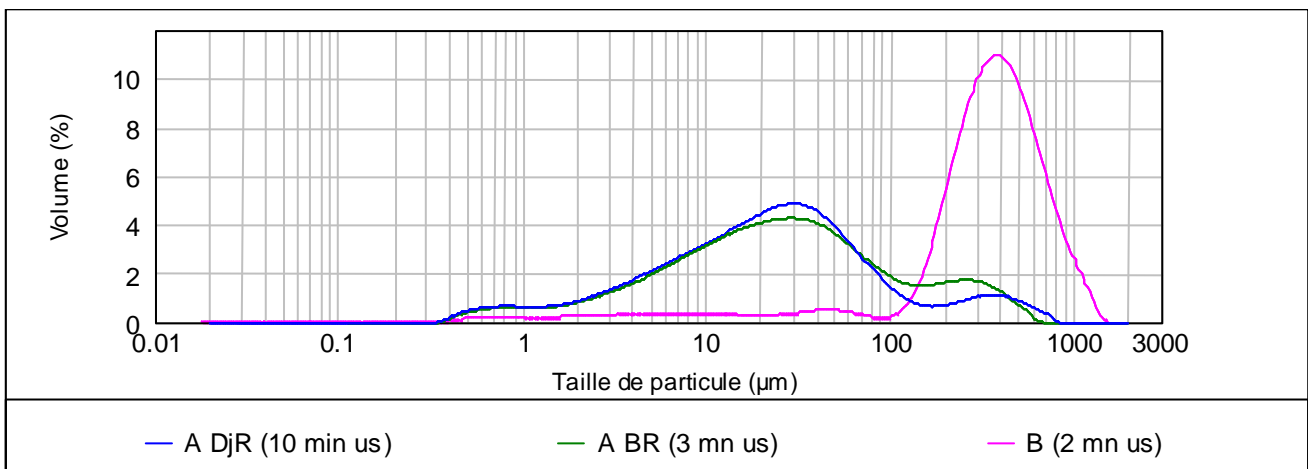


Figure D-8 : Comparaison des distributions granulométriques élémentaires des trois Horizons

Il y a donc eu un enrichissement de l'Horizon B initialement en place en particules de tailles comprises entre 0,3 et 100 μm . Il a évolué avec les infiltrations vers les Horizons A_{BR} et A_{DjR}. La similitude entre les horizons de surface des deux bassins est d'autant plus intéressante que le bassin versant et le fonctionnement de chaque bassin d'infiltration diffèrent largement.

D-1-3 Synthèse

Les résultats concernant les caractéristiques chimiques, physiques et biologiques des sols étudiés sont liés et cohérents. L'Horizon B, dépôt originel, évolue vers les Horizons A enrichis par les apports en éléments réactifs dus aux effluents de ruissellement, porteurs d'une pollution urbaine et routière.

En particulier, les carbonates et la matière organique contribuent à un fort pouvoir tampon [Duchaufour 1995]. La matière organique vivante ou non favorise la stabilité des agrégats [Jacobsen *et al.* 1998]. Les horizons de surface contiennent des agrégats, mais les particules les plus fines (0,3-1 μm) sont libres et abondantes : elles sont donc susceptibles d'être mobiles. Enfin, bien que les bactéries soient nombreuses, la minéralisation est lente et peu avancée, probablement du fait de la pollution importante.

On considère donc des matrices polluées et diversifiées. Les méthodes analytiques, destinées à la caractérisation de sols naturels ou agricoles, ne sont pas toujours adaptées.

Des teneurs totales ne sauraient présager de la mobilité des polluants, surtout dans des matrices aussi complexes et diversifiées. La caractérisation des matériaux étudiés ici est donc complétée par des études en colonnes.

D-2 Etude des horizons de surface des bassins, en Petites Colonnes

D-2-1 Rappel des conditions expérimentales et conditions initiales

Trois types d'évènements pluvieux (Pluie Normale, Pluie d'Automne, Pluie d'Orage) ont été simulés dans de Petites Colonnes (de 10 cm de diamètre, soit une surface de 78,54 cm²), remplies avec le sol de surface du Bassin Routier (A_{BR}) et du bassin de Django Reinhardt (A_{DJR}) sur une hauteur de 5 cm. Les expériences seront référencées dans ce qui suit par l'acronyme du bassin (DjR ou BR) suivi du type de pluie simulée (PN, PA ou PO). De plus, la Pluie d'Orage appliquée au sol A_{DJR} a été répliquée (DjR PO et DjR PO BIS).

Chaque expérience met en œuvre un nouvel échantillon de sol, préparé dans les mêmes conditions (i.e. on n'applique pas d'alternance sur un même échantillon). On alimente les colonnes par le haut avec une solution de NaBr 10^{-3} M.

Les conditions expérimentales d'alimentation, ainsi que les conditions initiales des sols tels que mis en place en colonne, sont synthétisées dans le Tableau D-6 pour l'ensemble des expériences :

Tableau D-6 : Conditions expérimentales et initiales

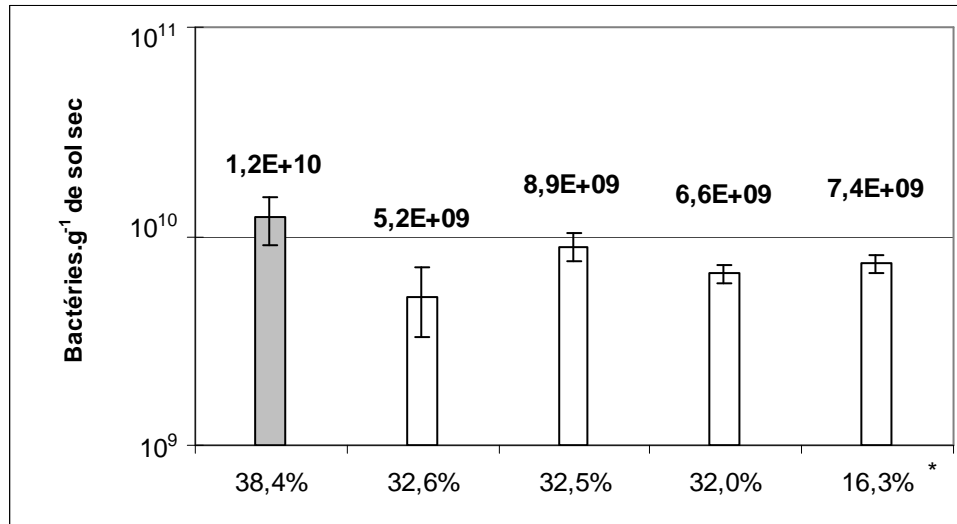
Sol	Pluie simulée	Vitesse d'alimentation (mm.min ⁻¹) [§]	Densité apparente sèche initiale (g.cm ⁻³)	Teneur volumique en eau initiale (cm ³ .cm ⁻³)	Volume de pores Vp	
					(%)	(cm ³)
A_{BR}	PN	3,0	0,667	0,24	69,29	272,1
	PA	2,2	0,747	0,27	65,62	257,7
	PO	24,2	0,706	0,25	67,51	265,1
A_{DJR}	PN	3,1	0,729	0,35	67,22	264,0
	PA	2,2	0,846	0,16	61,96	243,3
	PO	24,1	0,734	0,31	66,99	263,1
	PO BIS	24,3	0,736	0,28	66,87	262,6

[§] Soit $10 \cdot q$ où q est la vitesse de Darcy (cm.min⁻¹)

Ainsi, la densité apparente sèche vaut en moyenne sur l'ensemble des expériences 0,74 (\pm 0,05) g.cm⁻³, soit une valeur assez faible, caractéristique d'un sol organique [Musy et Soutter 1991]. Le volume de pores Vp correspondant est conséquent : il représente 66,49 (\pm 2,28) % en moyenne du volume total.

Les conditions physiques initiales des sols sont donc similaires, à l'exception de l'expérience DjR PA, caractérisée par une teneur volumique en eau beaucoup plus faible. Moins de sol brut, mais équivalent à une masse plus importante de sol sec, a été mis en place dans le même volume. Par conséquent, pour cette expérience, la densité apparente sèche est plus élevée et le volume de pores plus faible.

La teneur en eau initiale n'affecte pas le nombre de bactéries contenues dans le sol. La Figure D-9 compare en effet les teneurs en bactéries (par gramme de sol sec) dénombrées par coloration au DAPI dans le sol originel (A_{DjR}) et après séchage du sol, laissé à l'air libre et protégé de l'extérieur par un tissu poreux, à différentes humidités massiques.



* Cette valeur correspond à l'humidité massique minimale que l'on peut rencontrer *in situ* : l'eau qui reste est liée fortement et emprisonnée dans les agrégats.

Figure D-9 : Teneurs totales en bactéries dans l'Horizon A_{DjR} lors de son prélèvement (barre grisée) et après séchage à différentes teneurs en eau massiques (barres blanches)

Il n'y a donc pas d'influence significative sur le nombre de bactéries, ni du stockage à 4°C, ni du temps de séchage, ni de l'humidité.

Le séchage est pourtant susceptible de diminuer la biomasse ; les microorganismes tués par le séchage fournissent alors des substrats organiques supplémentaires, donc la minéralisation augmente [Van Gestel *et al.* 1993a, Van Gestel *et al.* 1993b, Van Beelen et Fleuren-Kemilä 1997].

La biomasse réaugmente rapidement avec une réhumidification [Van Beelen et Fleuren-Kemilä 1997], et la résistance des microorganismes aux cycles de séchage/humidification est influencée par leur activité métabolique [Van Gestel *et al.* 1993a], par les propriétés intrinsèques des cellules comme les caractéristiques de la paroi cellulaire [Van Gestel *et al.* 1993b], par les caractéristiques du sol [Van Beelen et Fleuren-Kemilä 1997] et par la quantité de carbone organique disponible [Van Gestel *et al.* 1993b, Van Beelen et Fleuren-Kemilä 1997]. Enfin, Van Gestel *et al.* [1993b] ont montré que les communautés microbiennes pouvaient s'adapter à des cycles de dessiccation fréquents et sévères dans les environnements naturels, comme ceux rencontrés dans les bassins d'infiltration. C'est probablement le cas dans les horizons de surface des bassins, où les bactéries sont soumises régulièrement à des cycles de séchage-humidification. De plus, la minéralisation y est lente, et beaucoup de carbone organique est disponible [§ D-1-1-1], donc la minéralisation par les bactéries ne devrait pas être non plus significativement influencée par le séchage.

Ces résultats mettent l'accent sur la particularité des populations microbiennes présentes dans les bassins par rapport aux microorganismes d'un sol « naturel », forestier ou agricole : elles semblent s'être adaptées aux variations de teneurs en eau (comme aux

polluants). Cela nous incite à supposer que les populations présentes n'ont pas changé, que la diversité des populations n'est pas influencée par le séchage, bien que ce ne soit pas déterminé par les dénombrements au DAPI.

Cette méthode ne permet pas non plus de distinguer les cellules vivantes de celles qui ont pu être tuées. Ce n'est pas notre objectif, puisque les bactéries mortes comme vivantes peuvent participer à la biosorption et au transfert [Kurek *et al.* 1982, White *et al.* 1995, Chang *et al.* 1997, Ledin 2000]. On n'a donc pas évalué l'influence de ces traitements sur la mortalité ou la diversité des populations.

On décrira dans un premier temps les caractéristiques générales observées d'un point de vue hydrodynamique et physique pour l'ensemble des expériences.

Puis la présentation des résultats concernant ces expériences se décline en plusieurs temps :

- une description de l'ensemble des expériences ;
- la comparaison des expériences BR PN et BR PA pour évaluer la reproductibilité des expériences ;
- la comparaison des expériences BR PN et DjR PN pour comparer les deux sols dans des conditions similaires ;
- la comparaison des expériences DjR PN et DjR PA pour évaluer l'influence de la teneur en eau sur le transfert, d'un point de vue hydrodynamique d'une part, et bio-chimique d'autre part ;
- la comparaison des expériences BR PN et BR PO d'une part, et DjR PN et DjR PO (BIS) d'autre part, pour évaluer l'influence de la vitesse d'alimentation.

Enfin, les observations en Microscopie Electronique à Transmission et les bilans de masse permettront d'étayer les hypothèses concernant la mobilisation et le transfert des métaux lourds, et d'appréhender le risque de contamination du sol et de la nappe phréatique.

D-2-2 Fonctionnement hydrodynamique des colonnes

D-2-2-1 Déroulement des expériences

Malgré un volume poral important, les sols des bassins présentent une forte résistance à l'écoulement, due à l'occurrence des particules fines et de la matière organique. Les particules fines freinent physiquement le passage de l'eau, tandis que la matière organique augmente l'hydrophobie. Il se développe par conséquent une lame d'eau à la surface du sol, aux régimes hydrauliques imposés expérimentalement ici, proches de ce que subit le sol *in situ* mais relativement importants en comparaison de ce qui est classiquement réalisé en laboratoire.

L'entrée du système est caractérisée par (Figure D-10) :

- le temps à partir duquel on observe le développement d'une lame d'eau ($t_{e,1}$) ;
- l'évolution temporelle de cette lame d'eau, de la charge, pendant l'infiltration ;
- la fin de l'alimentation, soit le début du drainage²² ($t_{e,2}$) ;
- l'évolution de la lame d'eau pendant le drainage ;
- la disparition de la lame d'eau ($t_{e,3}$).

²² Le drainage désigne bien ici l'évacuation des eaux en excès dans le sol, mais aussi à sa surface.

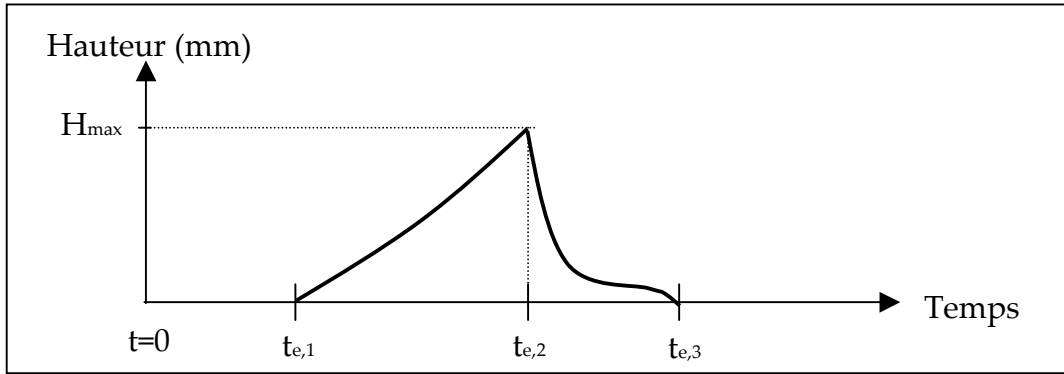


Figure D-10 : Evolution de la lame d'eau accumulée au-dessus du sol : cas général

L'éluion, quant à elle, se caractérise par (Figure D-11) :

- le temps de percée de la première goutte ($t_{s,1}$) ;
- l'évolution des débits de sortie ;
- la fin du drainage, la dernière goutte d'eau ($t_{s,2}$).

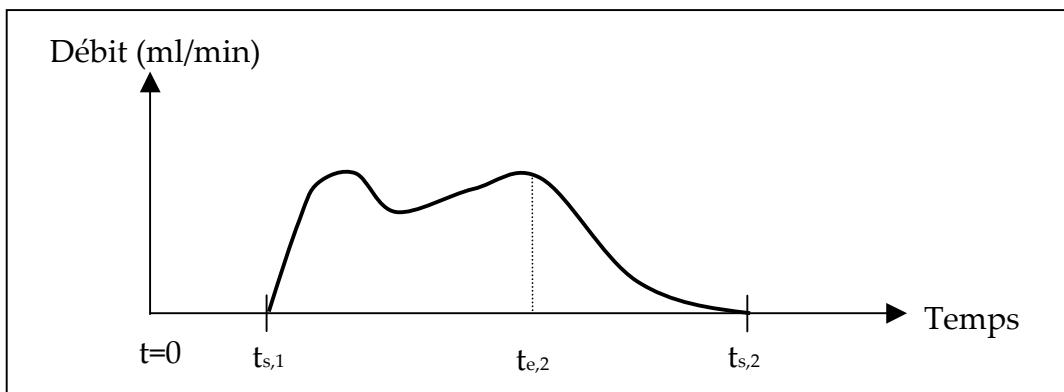


Figure D-11 : Evolution des débits en sortie de colonne : cas général

L'allure de ces courbes est en accord avec d'autres expériences réalisées en conditions similaires (non-saturées, alimentation par le haut de la colonne), en particulier celles conduites par Jacobsen *et al.* [1997], Jacobsen *et al.* [1998], Laegdsmand *et al.* [1999], Rousseau [2003], Molle [2003], Jiang *et al.* [2005], quelles que soient les conditions aux limites imposées en bas de la colonne.

Le sol s'humidifie progressivement sous l'action des forces de succion, qui permettent la progression du front d'hydratation à travers les premiers centimètres de sol [Musy et Soutter 1991]. L'eau progresse tout d'abord dans le sol grâce à ces forces, par capillarité, puis les forces gravitaires prennent davantage d'importance. Puis, l'augmentation de la teneur en eau de la surface du sol se traduisant par une diminution de la succion du sol, l'infiltrabilité²³ du sol diminue [Molle 2003].

²³ L'infiltrabilité (ou capacité d'infiltration du sol) est définie comme le flux maximum que le sol peut absorber à travers sa surface, lorsque celle-ci est maintenue en contact avec de l'eau à P_{atm} ou en présence d'une faible charge. En-dessous de cette limite, tout s'infiltré ; au-delà, l'eau s'accumule en surface ou ruisselle [Musy et Soutter 1991].

Lorsque l'infiltrabilité du sol est dépassée une lame d'eau commence à se développer à la surface du sol ($t_{e,1}$), et croît jusqu'à la fin de l'alimentation.

Lorsque l'alimentation est arrêtée ($t_{e,2}$), l'eau continue à s'infiltrer sous l'action de la pression gravitaire, qui diminue avec la hauteur de la lame d'eau et la quantité d'eau contenue dans la macroporosité du sol. Les débits deviennent donc de plus en plus faibles. Les sols de bassins d'infiltration présentant une capacité au champ élevée²⁴, due en particulier à la texture fine et aux importantes teneurs en matière organique, ils restent très humides en fin d'expérience. Les forces de succion sont donc faibles en raison de la teneur en eau importante. Enfin, les derniers centimètres de la lame d'eau disparaissent rapidement, à la fin du drainage : des succions importantes, dues à la diminution de la teneur en eau, favorisent probablement une infiltration rapide ($t_{e,3}$).

Par conséquent, à l'exutoire de la colonne, les débits augmentent rapidement, puis atteignent un régime quasi-permanent, avant une phase de récession lorsque l'alimentation est stoppée.

Les différents temps caractéristiques sont donnés dans le Tableau D-7 pour les différentes expériences :

Tableau D-7 : Temps caractéristiques (en min) des expériences en Petites Colonnes

Sol	Pluie simulée	Entrée			Sortie	
		$t_{e,1}$	$t_{e,2}$	$t_{e,3}$	$t_{s,1}$	$t_{s,2}$
A BR	PN	70	240	262	5	≈ 265
	PA	*	1100	*	8	1103
	PO	0	100	≈ 700	2	<1126
A DjR	PN	22	242	451	3,5	≈ 455
	PA	6	1100	≈ 2250	19	> 2250
	PO	< 0,5	100	≈ 105	7,25	108
	PO BIS	< 0,5	100	128,5	8,25	≈ 132

* pas de colmatage

Lorsque le sol est plus sec (DjR PA), la lame d'eau se forme de façon précoce et persistante. De même, les vitesses d'alimentation les plus élevées (PO) entraînent rapidement le développement d'une lame d'eau, et une percée précoce de l'eau en sortie de colonne pour les expériences réalisées avec le sol du Bassin Routier (A_{BR}).

²⁴ Musy et Soutter [1991] définissent la capacité au champ comme la teneur en eau obtenue lorsque le flux est devenu pratiquement nul, lorsque l'on passe d'un drainage rapide à un drainage lent.

Pour les expériences DjR PO et DjR PO BIS, une lame d'eau a également commencé à se développer, puis le sol s'est brusquement déstabilisé lorsqu'il est arrivé à saturation ; jusqu'à la fin de l'alimentation, l'infiltration s'est faite par successions de *flush*, entraînant à chaque fois de nombreuses particules, après avoir atteint des hauteurs toujours plus importantes. On a répliqué l'expérience pour vérifier ce phénomène. Par la suite, on ne présentera généralement que les résultats obtenus pour l'une ou l'autre des expériences DjR PO ou DjR PO BIS. L'évolution de la lame d'eau pendant ces expériences a donc l'allure suivante (Figure D-12) :

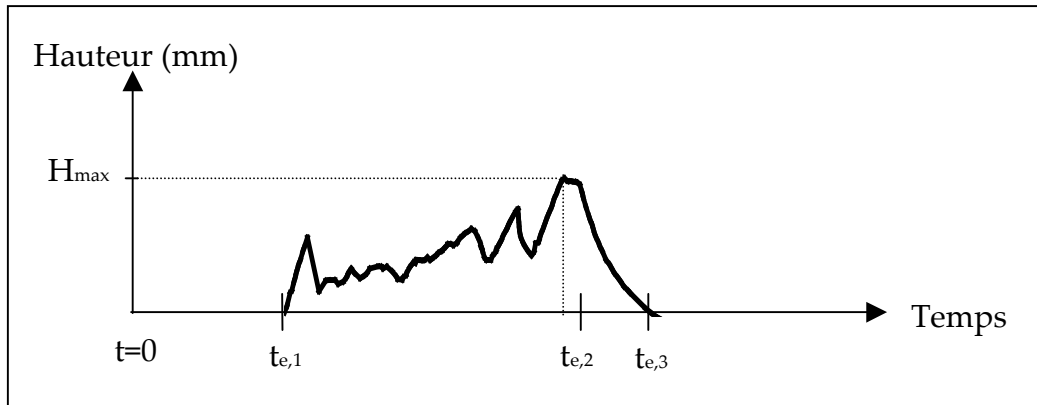


Figure D-12 : Evolution de la lame d'eau accumulée au-dessus du sol : cas de DjR PO BIS

Pendant BR PA, aucune lame d'eau ne s'est développée : le débit d'alimentation était inférieur à l'infiltrabilité du sol. Pour les événements BR PN, BR PO, DjR PN et DjR PA, une lame d'eau s'est accumulée de façon quasiment linéaire au-dessus du sol, plus ou moins importante en fonction du différentiel entre le débit alimenté et l'infiltrabilité du sol, jusqu'à une hauteur maximale H_{\max} . La lame d'eau est approchée par une équation quadratique sous la forme $H = at^2 + bt + c$, avec a nul ou petit devant b . Le coefficient b est élevé pour l'expérience BR PO par rapport aux expériences BR PN et BR PA : la lame d'eau s'accumule rapidement.

Le drainage est caractérisé par une décroissance de la lame d'eau, approchée par une fonction polynomiale, de concavité d'autant plus forte que la charge d'eau est importante. La hauteur de la lame d'eau est donc très bien décrite par une fonction quadratique. Cependant, l'introduction d'un terme supplémentaire d'ordre 3 permet de mieux rendre compte de la disparition rapide de la lame d'eau à la fin du drainage (avec un coefficient du terme en t^3 très petit devant celui du terme en t^2). Les courbes de tendance obtenues ainsi que les coefficients de régression correspondant sont reportés dans le Tableau D-8 :

Tableau D-8 : Description de l'évolution de la lame d'eau (H en cm) : hauteurs maximales et courbes de tendance (coefficients de régression entre parenthèses)

Sol	Pluie	Pendant l'infiltration (de $t_{e,1}$ à $t_{e,2}$, en min)	H_{max} (cm)	Pendant le drainage (de $t_{e,2}$ à $t_{e,3}$, en min)
A BR	PN	$H = 0,2927 t - 19,542$ ($R^2 = 0,9859$)	4,8	$H = -0,0011 t^3 + 0,8343 t^2 - 219,79 t + 19447$ ($R^2 = 0,998$)
	PA	<i>Pas de lame d'eau</i>	0	<i>Pas de drainage</i>
	PO	$H = 0,0138 t^2 + 13,597 t + 1,4894$ ($R^2 = 0,9999$)	148,5	$H = -10^{-5} t^3 + 0,017 t^2 - 9,7334 t + 2264,3$ ($R^2 = 0,9991$)
A DjR	PN	$H = 0,0012 t^2 + 0,7165 t - 17,705$ ($R^2 = 0,9992$)	22	$H = -6.10^{-6} t^3 + 0,0094 t^2 - 5,4671 t + 1070,7$ ($R^2 = 0,9999$)
	PA	$H = -0,0007 t^2 + 1,4086 t - 5,3857$ ($R^2 = 0,9993$)	74,3	$H = -7.10^{-7} t^3 + 0,0041 t^2 - 8,1252 t + 5692,9$ ($R^2 = 0,9995$)
	PO BIS	$H = 22,554 t - 5,0277$ ($R^2 = 0,9984$), puis <i>flush</i> , puis vagues croissantes autour de $H = 2,3658 t + 31,16$	32,5	$H = -0,0123 t^3 + 4,5521 t^2 - 567,83 t + 23851$ ($R^2 = 0,9997$)

D-2-2-2 Flux entrant et sortant

L'évolution des vitesses d'infiltration (exprimées en $m.s^{-1}$, Equation C-10) en fonction du temps lors des différentes expériences est représentée sur la Figure D-13. L'origine du temps ($t = 0$) est le temps de percée des effluents ($t_{s,1}$). De plus, on a tronqué l'échelle des abscisses à 240 min, et considéré seulement les périodes pendant lesquelles les colonnes étaient alimentées en solution (c'est-à-dire hors drainage), pour plus de lisibilité :

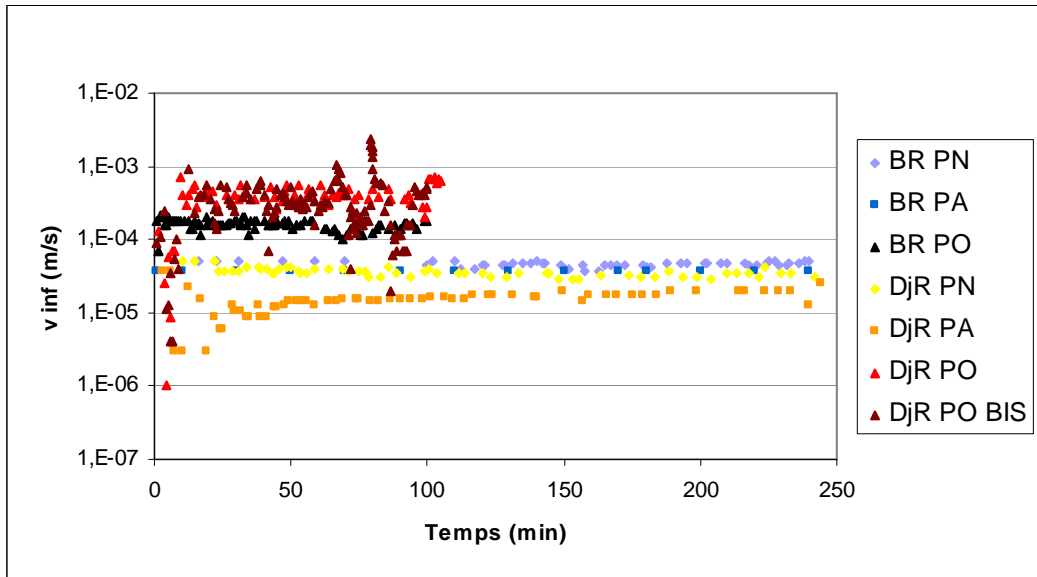


Figure D-13 : Evolution des vitesses d'infiltration

Les vitesses d'infiltration atteignent rapidement une valeur constante (à l'exception de l'expérience DjR PA, qui met en œuvre un sol sec, et des expériences DjR PO et DjR PO BIS, qui présentent un régime hydraulique plus haché, et dont les conditions expérimentales sont discutées plus loin).

Ces vitesses d'infiltration sont relativement élevées au regard des conductivités hydrauliques des sols fins : elles correspondent plutôt à un « sable fin » d'après la classification proposée par le Tableau B-1. La charge hydraulique due à la présence de la lame d'eau ne suffit pas à expliquer ces vitesses élevées, comme le montre l'expérience BR PA, pendant laquelle aucune lame d'eau ne s'est développée (la vitesse d'alimentation n'a pas dépassé l'infiltrabilité du sol). Mais le volume poral V_p élevé des horizons de surface favorise en revanche des conductivités hydrauliques élevées.

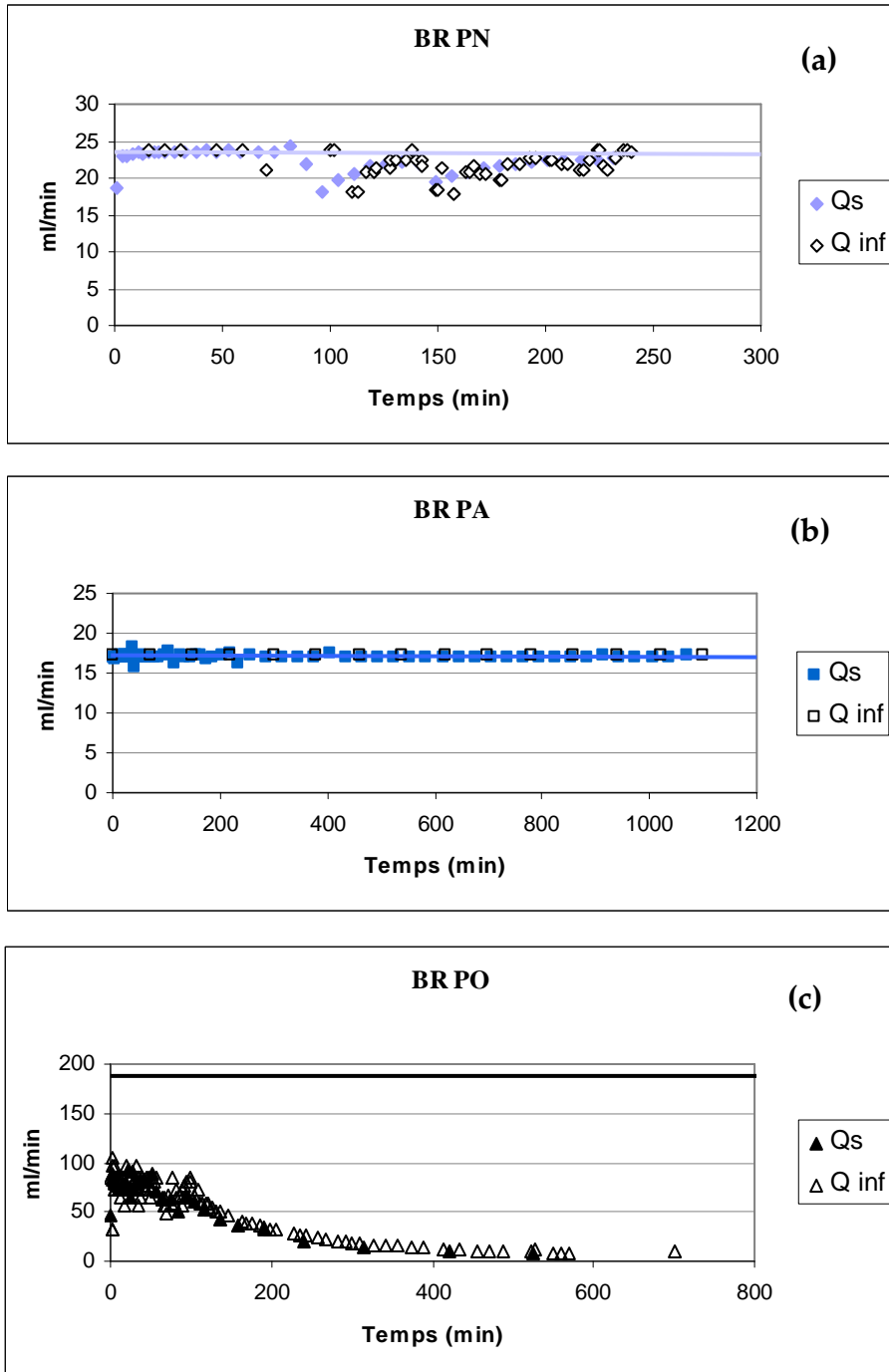
Il est délicat de définir une limite d'infiltrabilité ou de conductivité hydraulique à saturation propre à chaque sol. Une lame d'eau se développe en effet à la surface des sols pendant les Pluies Normales et les Pluies d'Automne, indiquant que la capacité d'infiltration du sol est dépassée. Pourtant, celui-ci est à même d'infiltrer des quantités de solution beaucoup plus élevées pendant les Pluies d'Orage. Les forces gravitaires dues à l'importante accumulation de la lame d'eau favorisent de façon significative le passage de l'eau.

La teneur en eau initiale influence également la vitesse de transfert, comme le montre la comparaison des expériences DjR PN ($\theta = 0,35 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$) et DjR PA ($\theta = 0,16 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$). A partir d'un certain temps d'écoulement, les vitesses d'infiltration sont similaires. Pourtant, la lame d'eau accumulée à la surface du sol varie alors entre 700 et 740 mm pour DjR PA, tandis que la hauteur maximale atteinte pour DjR PN est de 220 mm.

La vitesse d'alimentation et la teneur en eau initiale du milieu influencent donc la manière dont le sol est initialement hydraté, imprégné d'eau. Ceci conditionne largement la formation initiale de la macroporosité et l'hydrophobie du sol.

Une fois la couche supérieure du sol proche de la saturation, elle limite l'écoulement [Molle 2003]. Cette hypothèse est confortée par la comparaison de l'évolution des débits entrants (Q_{inf} , calculé grâce à la Formule C-11) et sortant (Q_s , calculé par pesée des effluents) au cours

des expériences, représentés sur la Figure D-14. Le débit d'alimentation est reporté en trait continu :



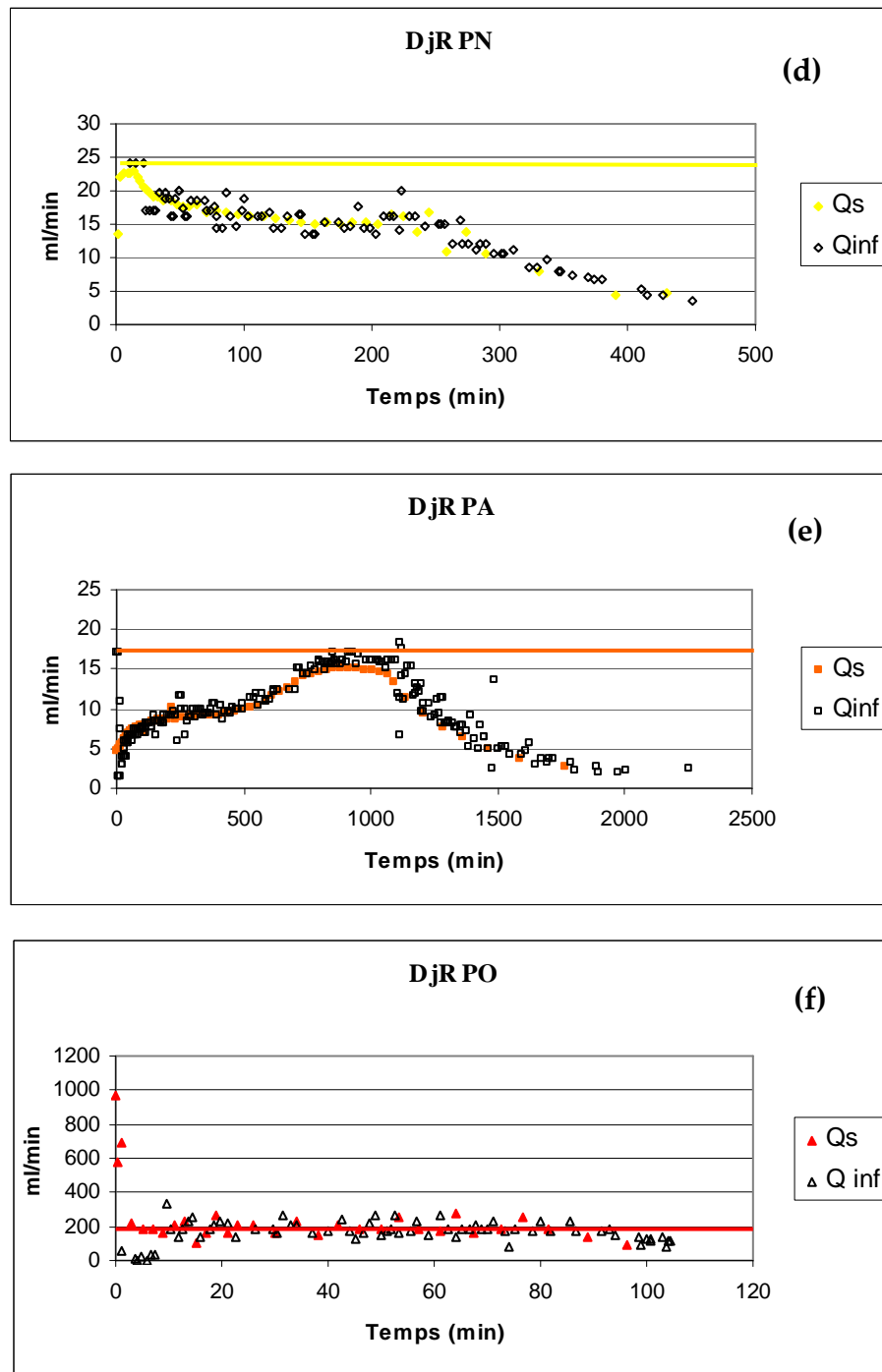


Figure D-14 : Evolution des débits entrant et sortant ($\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$) lors des expériences BR PN (a), BR PA (b), BR PO (c), DjR PN (d), DjR PA (e) et DjR PO (f)

Il y a en effet une grande adéquation entre les débits entrant et sortant de la colonne : à partir d'un certain temps d'écoulement, lorsqu'au moins la couche supérieure du sol est imbibée de solution, il n'y a pas de stockage massif de solution dans le sol, malgré la croissance régulière de la lame d'eau à la surface du sol. L'hydrophobie de la couche de surface du sol est donc relativement plus forte que la pression gravitaire.

On observe également le régime hydraulique peu réaliste obtenu pendant DjR PO, et les difficultés à l'évaluer. Par exemple, en début d'expérience, les débits sortant sont plus importants que les débits alimentés. Le sol de surface du Bassin Routier est plus stable d'un point de vue hydrodynamique.

D-2-2-3 Evaluation de la teneur en eau

On connaît de façon précise les teneurs en eau initiale (θ_i , $t = 0$) et finale ($\theta_{s,2}$, $t_{s,2}$), toutes deux mesurées par pesée. On a assez peu d'incertitudes quant à la teneur en eau au moment de la première goutte en sortie ($\theta_{s,1}$, $t_{s,1}$), car l'erreur est encore peu propagée :

$$\theta_{s,1} = \theta_i + \frac{t_{s,1} \cdot v - H_{s,1} \cdot S}{V} \quad \text{Équation D-1}$$

où S et V sont respectivement la surface et le volume de la colonne, v la vitesse d'alimentation. De même, on accède à la teneur en eau à la fin de l'alimentation ($\theta_{e,2}$, $t_{e,2}$), déduite à partir de la teneur en eau finale et des volumes totaux V_d élués pendant le drainage :

$$\theta_{e,2} = \theta_{s,2} + \frac{\sum V_d - H_{\max} \cdot S}{V} \quad \text{Équation D-2}$$

Le Tableau D-9 compare ces teneurs en eau au volume poral.

Tableau D-9 : Volumes poraux et teneurs volumiques en eau des sols ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$)

		θ_i	$\theta_{s,1}$	$\theta_{e,2}$	$\theta_{s,2}$	V_p
BR	PN	0,24	0,54	0,48	0,50	0,69
	PA	0,27	0,61	0,63	0,58	0,66
	PO	0,25	0,57	≈ 0,70	0,50	0,68
DjR	PN	0,35	0,57	0,60	0,60	0,67
	PA	0,16	0,59	0,59	0,68	0,62
	PO BIS	0,28	0,69	≈ 0,70	0,68	0,67

On observe tout d'abord que les incertitudes sont importantes. En particulier, les volumes alimentés pendant les Pluies d'Orage sont trop grands devant les volumes poraux pour connaître à un instant donné le volume d'eau contenue dans la colonne. De ce fait, certaines teneurs en eau sont plus élevées que le volume poral de la colonne.

Le sol est quoi qu'il en soit proche de la saturation en fin de drainage. Par ailleurs, peu de temps s'écoule entre la disparition de la lame d'eau et la fin de l'écoulement en sortie de colonne (3 à 4 minutes selon les expériences), et la teneur en eau peut augmenter entre la disparition de la lame d'eau et la sortie de la dernière goutte : cela confirme la capacité de rétention de l'eau importante des sols, une capacité au champ élevée.

De même, on atteint rapidement ($t_{s,1}$) des teneurs en eau comparables au volume poral. Les expériences se déroulent donc dans des conditions proches de la saturation. L'hypothèse de régulation du débit par la saturation, au moins de la couche supérieure du sol, semble également validée par ces résultats.

Malgré les imprécisions sur le calcul des teneurs en eau, on s'autorise à supposer que la déstabilisation du sol du bassin de DjR alimenté avec l'événement PO est probablement liée à deux phénomènes conjoints :

→ la sursaturation du sol par la solution qui s'infiltré, liée aux débits très élevés ;

→ la libération brutale de macropores, jusque là bloqués par des particules suite à la filtration par le sol, sous l'effet de la pression de l'eau accumulée.

La première hypothèse est renforcée par l'observation de bulles d'air s'échappant du sol dans la colonne d'eau juste avant les déstabilisations successives : l'eau chasse l'air contenu dans les derniers pores accessibles qu'elle n'occupe pas, avant de créer des chemins préférentiels qui entraînent les particules de sol et enfin les déstabilisations.

La seconde hypothèse est proposée par Jacobsen *et al.* [1997], qui ont observé des phénomènes similaires avec des colonnes non remaniées. Pendant DjR PO et DjR PO BIS, le flux est plus important, donc les macropores sont donc davantage sollicités et davantage de particules sont éluées, en particulier en début d'élution [Laegdsmand *et al.* 1999, Rousseau 2003]. De plus, les analyses granulométriques montrent une augmentation de l'effet filtrant du sol (voir ci-après, § D-2-3). Ces mécanismes témoignent donc des processus dynamiques qui impliquent le transport de particules dans les colonnes.

Enfin, la masse volumique du sol augmente sous l'action du compactage par les pluies : les pores structuraux sont réduits (le volume structural diminue) quand l'énergie cinétique augmente, ce qui diminue l'infiltrabilité [Fiès et Castelao-Gegunde 1996]. Les pressions engendrées par l'eau sont d'autant plus importantes.

Ce phénomène n'est pas observé sur le terrain, car le sol sous-jacent stabilise physiquement la couche de surface : *in situ*, les particules s'accumulent dans les pores mais ne peuvent pas s'échapper, entraînant le colmatage. Ce fait sera confirmé par les expériences en Grandes Colonnes, dans lesquels sont superposés l'horizon de surface et le sol récepteur.

D-2-2-4 Evaluation du traçage par l'ion Br⁻

La concentration en brome, contenu dans la solution d'alimentation, atteint généralement son maximum lorsqu'un volume de solution équivalent à 1 Vp a été collecté (Figure D-15) :

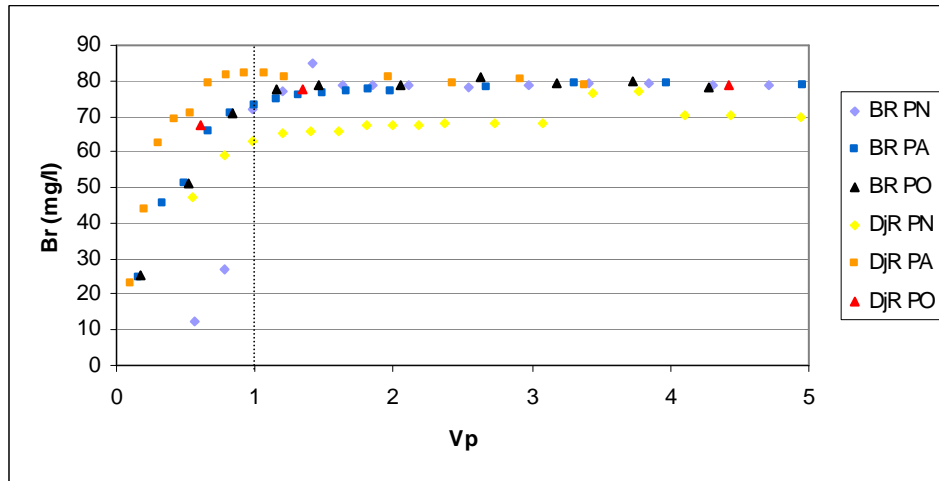


Figure D-15 : Evolution des teneurs en brome, en fonction du volume collecté, exprimé en équivalents-Vp

Cette représentation (en fonction du rapport entre le volume écoulé et le volume poral initial V_p du sédiment) est généralement réservée aux études en milieu saturé en eau. Notons qu'il ne s'agit que d'une convention : en pratique, lorsque $V_p = 0$, la solution a déjà traversé le sol, donc une partie au moins du volume poral a été visité (par l'eau infiltrée et par l'eau initialement présente). Mais l'expression des concentrations en fonction du nombre de « volumes de pores » écoulés nous permet d'une part d'évaluer le régime hydraulique des colonnes, et d'autre part de comparer les expériences entre elles en s'affranchissant des différences structurelles introduites pendant leur remplissage.

Lorsque la première goutte de solution alimentée perce de la colonne ($V_p = 0$), on a déjà atteint des conditions proches de la saturation. Le fait que les teneurs en brome égalisent celle de la solution (80 mg.l^{-1}) lorsque $V_p = 1$ semble indiquer qu'entre 0 et 1 V_p , le régime est transitoire : cette unité n'a alors pas de valeur physique à proprement parler. A partir d'1 V_p , en revanche, la porosité de drainage μ est proche du volume poral total.

Par comparaison avec l'évolution des concentrations des autres éléments suivis en sortie de colonne (voir plus loin), les ions bromures ne sont pas significativement sujets à l'exclusion anionique. Par conséquent, la fraction d'eau immobile semble faible au moins dès que $V_p = 1$. Le sol possède donc une grande capacité de rétention de l'eau, mais l'eau retenue dans le volume poral est déplacée lors de l'infiltration de l'eau. Cette hypothèse sera discutée à la lumière des expériences en Grandes Colonnes, qui simulent une succession d'évènements pluvieux.

Les ions bromures sont un bon traceur de la solution infiltrée, donc du passage de la solution depuis la surface du sol. On peut ainsi considérer que si un élément n'a pas atteint sa concentration de fond après qu'un V_p a été collecté, il est retardé par des phénomènes de sorption, de diffusion et/ou par des mécanismes de rétention physique pour les colloïdes et les particules. Cependant, les autres éléments suivis (à l'exception du sodium) ne sont pas injectés, mais élués depuis la colonne. Le brome n'est donc pas un traceur de l'élué depuis le sol : si un élément non injecté atteint son plateau avant que $V_p = 1$, on ne peut pas conclure qu'il est exclu d'une partie de la porosité.

D-2-3 Analyse de la granulométrie des effluents

Note : Ces analyses, nécessitant un volume d'eau important, n'ont pas pu être conduites sur tous les échantillons. Plusieurs échantillons ont parfois été rassemblés pour obtenir un volume suffisant ; d'où les notations dans ce qui suit : l'échantillon « DjR PN 1-3 » désignera un mélange des échantillons 1, 2 et 3 collectés pendant la simulation de la Pluie Normale avec le sol du bassin de Django Reinhardt.

D-2-3-1 Degré d'agrégation des échantillons

Les figures suivantes comparent les distributions granulométriques d'échantillons bruts et d'échantillons désagrégés par 2 minutes d'ultrasons, en termes de pourcentage volumique (a) et numérique (b) :

→ pour un échantillon collecté pendant la simulation de l'évènement Pluie Normale avec le sol du Bassin Routier (échantillon moyen 21-22, collecté entre 60 et 105 min après le début de l'expérience) : Figure D-16 ;

→ pour un échantillon collecté pendant la simulation de l'évènement Pluie d'Orage avec le sol du bassin de Django Reinhardt (premier échantillon collecté) : Figure D-17.

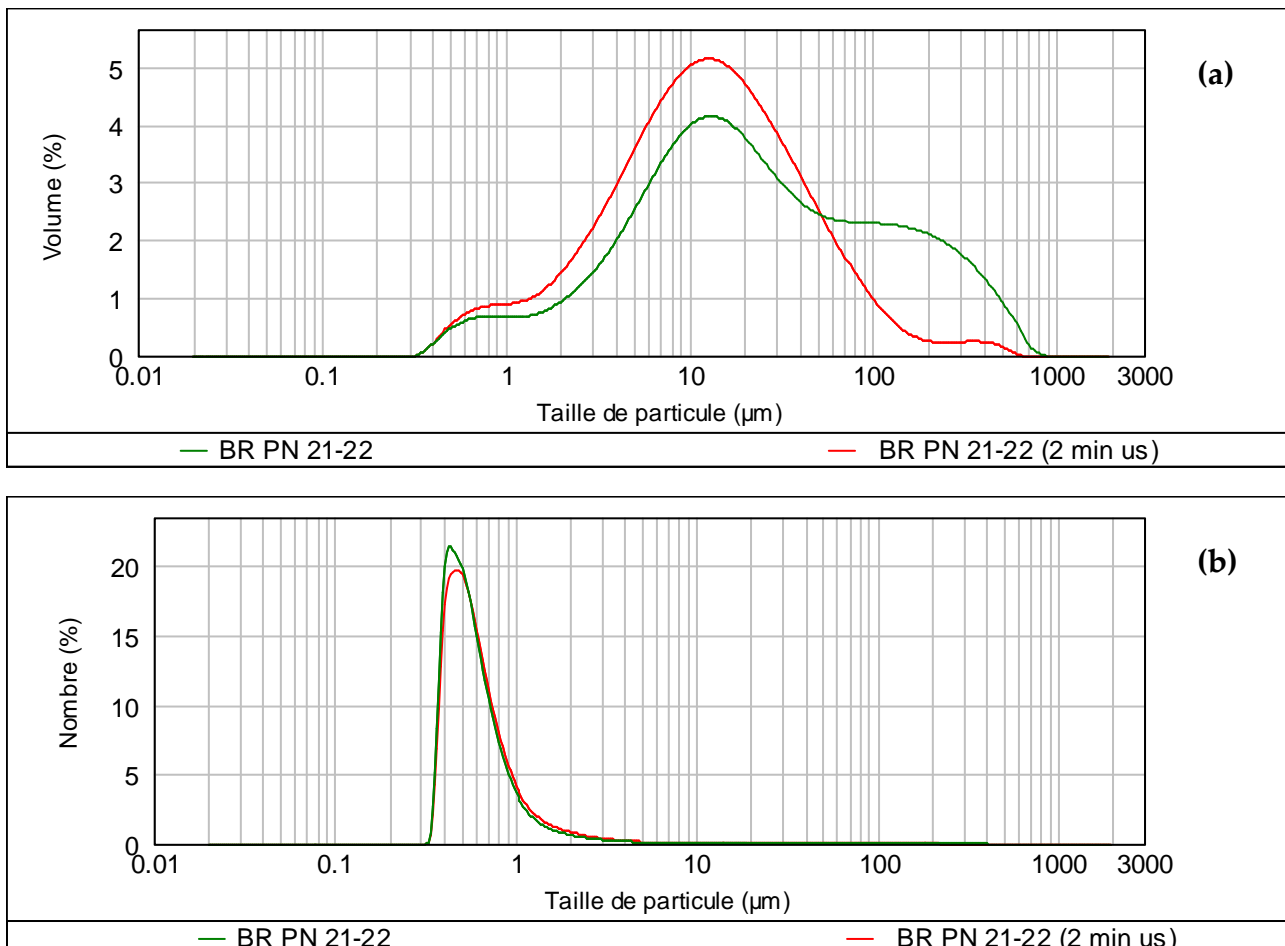


Figure D-16 : Analyse granulométrique de l'échantillon BR PN 21-22 brut et désagrégé, en termes de pourcentage volumique (a) et numérique (b)

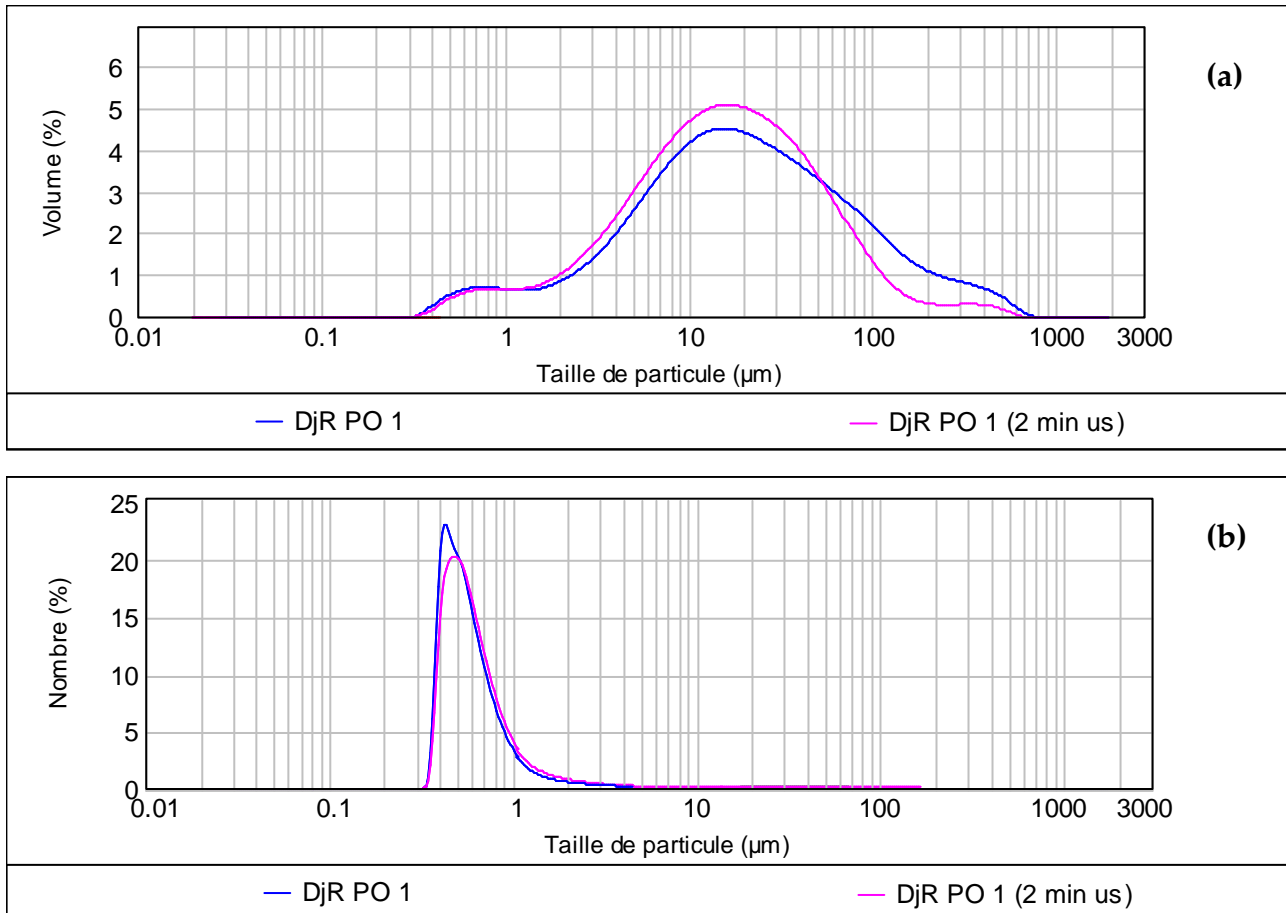


Figure D-17 : Analyse granulométrique de l'échantillon DjR PO 1 brut et désagrégé, en termes de pourcentage volumique (a) et numérique (b)

On observe que ces échantillons contiennent des particules d'une large de gamme de tailles, avec une majorité de particules de petite taille (0,3-3 μm). Ils contiennent une quantité importante d'agrégats, mais essentiellement dans la fraction au moins supérieure à 5 μm.

Par la suite, par manque de volume disponible, on comparera les courbes obtenues sur les échantillons désagrégés.

D-2-3-2 Evolution de la granulométrie pendant l'écoulement

Les figures suivantes présentent les distributions granulométriques (élémentaires) d'échantillons recueillis à des temps d'écoulement différents, en termes de pourcentage volumique (a) et numérique (b) au cours de la simulation de la Pluie Normale :

- avec le sol du Bassin Routier (BR PN) : Figure D-18 ;
- avec le sol du bassin de Django Reinhardt (DjR PN) : Figure D-19.

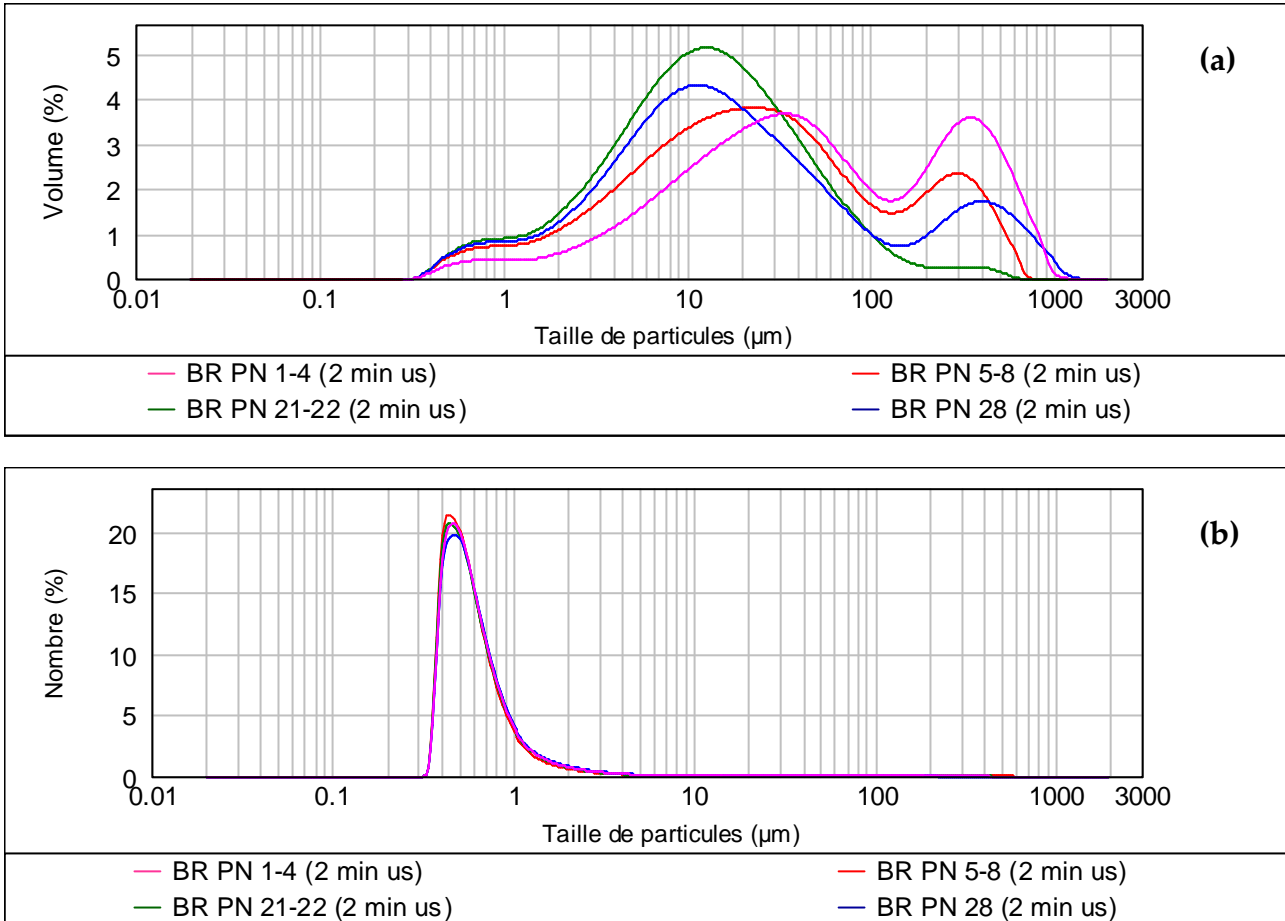


Figure D-18 : Analyse granulométrique élémentaire de différents échantillons au cours de l'expérience BR PN, en termes de pourcentage volumique (a) et numérique (b)

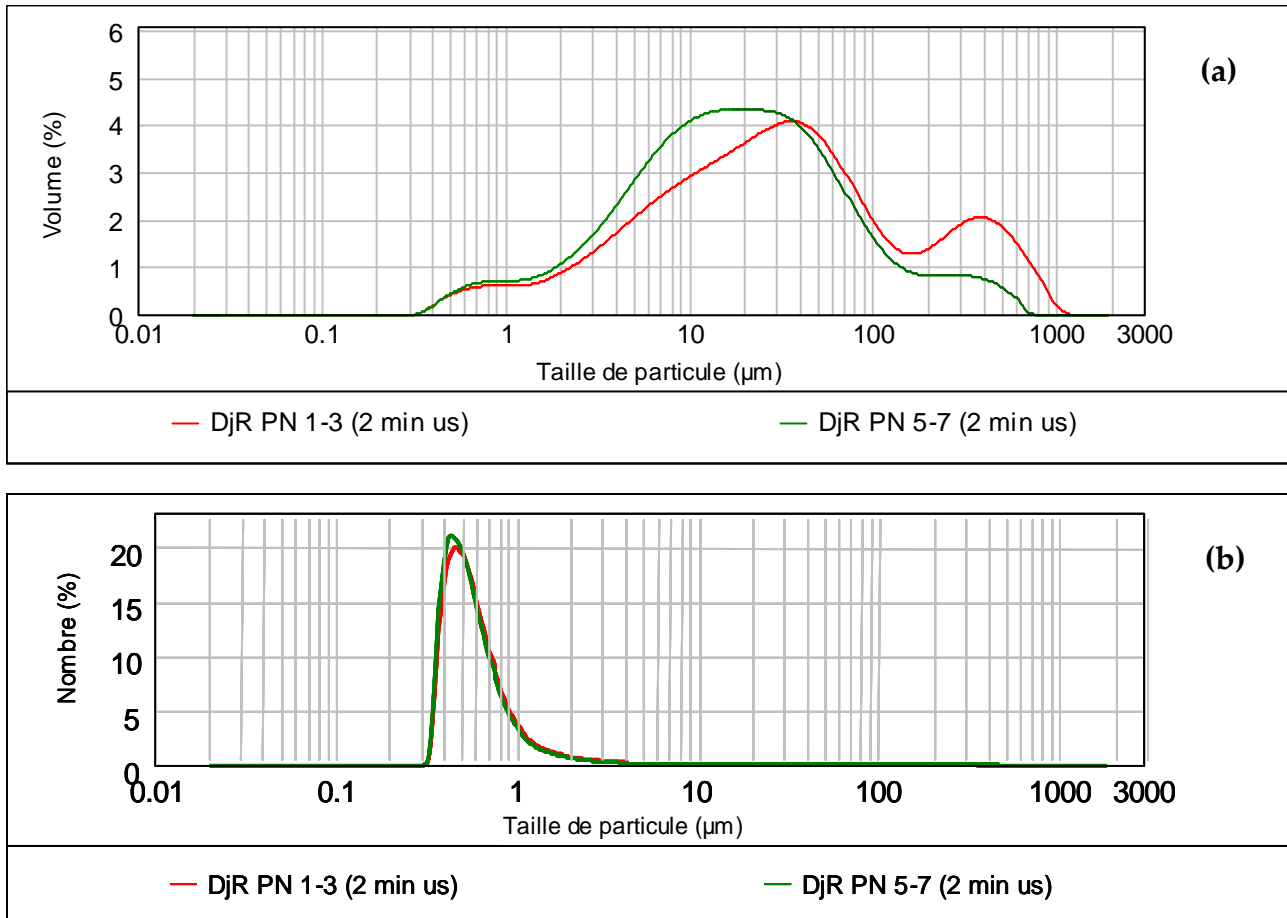


Figure D-19 : Analyse granulométrique élémentaire de différents échantillons au cours de l'expérience DjR PN, en termes de pourcentage volumique (a) et numérique (b)

Les distributions granulométriques des différents échantillons sont très similaires et présentent les mêmes modes granulométriques. Tous contiennent en particulier une majorité (en nombre) de particules colloïdales (0,3-1 µm).

Les échantillons recueillis en début d'élution contiennent cependant des particules plus grosses (200-300 µm); de plus, le mode granulométrique intermédiaire est alors majoritairement centré autour de 30 µm, alors qu'il tend vers 10 µm au fil de l'infiltration. Cela suggère que des cinétiques de détachement des particules dépendent de leur taille [Jacobsen *et al.* 1997, Laegdsmand *et al.* 1999] :

→ les particules les plus grossières sont davantage soumises aux forces hydrauliques en début d'élutions ;

→ les plus petites particules sont adsorbées plus fortement aux parois des macropores en raison de leur charges de surface relativement plus élevées.

Cependant, la fraction la plus fine (0,3-3 µm) n'est pas influencée par le temps d'écoulement : ces particules ne sont pas davantage retenues. La mobilité des particules est donc liée au cisaillement important qu'elles subissent en début d'élution [Rousseau *et al.* 2004], auquel sont particulièrement sensibles les plus grosses particules [Kanti Sen et Khilar 2006].

Puis l'augmentation progressive de l'effet filtrant, dû à l'enrichissement progressif du sol en particules [Rousseau 2003], est probablement responsable de la rétention ultérieure des particules les plus grossières : celles-ci sont détachées plus facilement par les forces de

cisaillement à l'initiation du flux, puis une fraction d'entre elles se redépose, limitant ainsi le transfert des particules grossières : un phénomène de seuil lié à la taille des particules limite donc leur transfert.

Enfin, la grande similarité des distributions granulométriques entre elles suggère, comme cela a été observé dans des systèmes naturels, que le *pool* de colloïdes mobilisables n'est pas limité [Laegdsmand *et al.* 1999, Rousseau 2003].

En revanche, lorsque le sol se déstabilise (DjR PO et DjR PO BIS), on n'observe pas d'évolution de la taille des particules au cours de l'éluion (Figure D-20) :

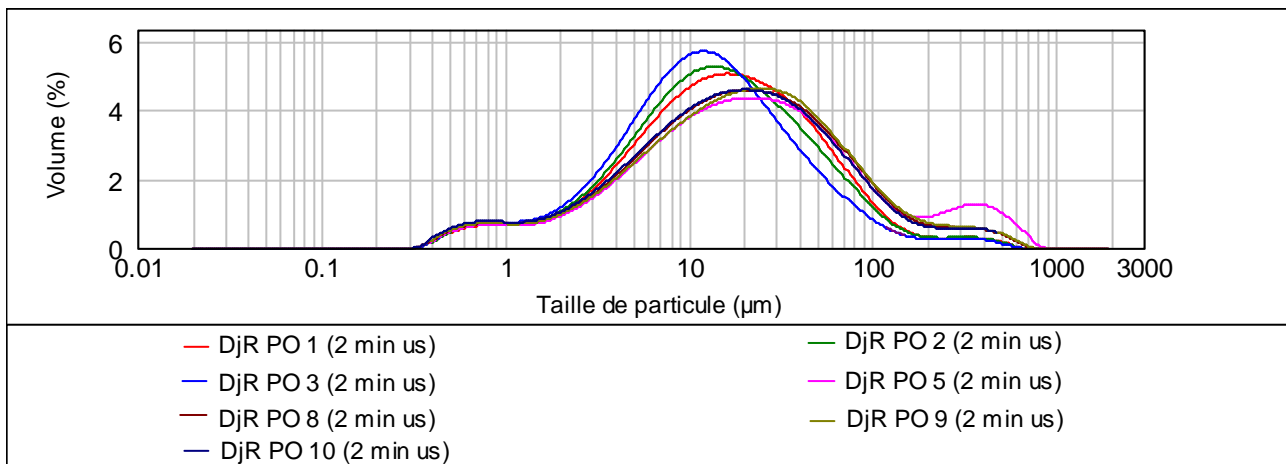


Figure D-20 : Analyse granulométrique élémentaire de différents échantillons au cours de l'expérience DjR PO, en termes de pourcentage volumique

La taille des particules, contrairement aux expériences à débit plus lent, est indépendante du temps d'écoulement : l'échantillon comportant le plus de particules grossières est le cinquième échantillon collecté ; l'échantillon contenant le plus de particules fines est le troisième échantillon collecté.

Les distributions granulométriques ne sont pas non plus discriminables en fonction de la croissance ou de la décroissance (*flush*) de la lame d'eau : par exemple, l'échantillon n°8, qui correspond à un *flush*, a la même distribution granulométrique que l'échantillon n°10, qui a été collecté pendant une phase de croissance de la lame d'eau, sans écoulement brutal.

En effet, le flux élevé, turbulent, favorise le passage des particules de toutes tailles, en diminue la discrimination des particules par leur taille due aux phénomènes de filtration et de sédimentation dans les pores [Jacobsen *et al.* 1997].

A la fin de l'expérience DjR PO, on n'a plus que l'équivalent de 252,2 g de sol sec, sur 288,18 g présents au départ, soit 12,5% de pertes. Ce ne sont donc pas des conditions réalistes par rapport au terrain, où le sol sous-jacent sert de support à la couche de sol pollué. On ne retrouvera d'ailleurs pas ces déstabilisations lors des expériences en Grandes Colonnes.

D-2-3-3 Comparaison de la granulométrie des échantillons et du sol

La Figure D-21 compare la distribution granulométrique des effluents désagrégés avec celle du sol brut (noté « A BR sans us ») et du sol désagrégé par 3 minutes d’ultrasons (« A BR 3 mn us »), en termes de pourcentage volumique (a) et numérique (b) :

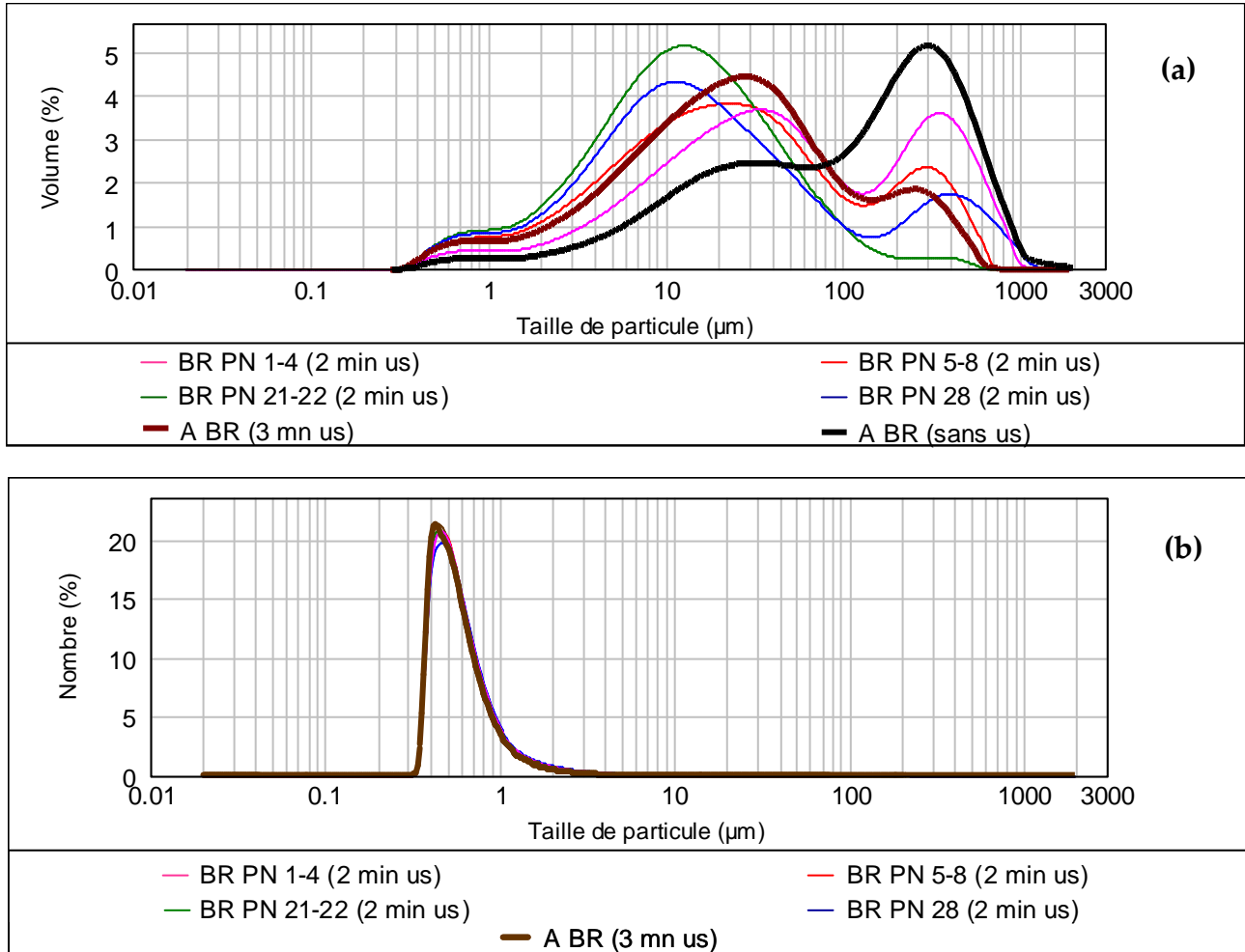


Figure D-21 : Comparaison de la granulométrie élémentaire des effluents récoltés pendant BR PN et du sol du Bassin Routier, en termes de pourcentage volumique (a) et numérique (b)

On retrouve dans les effluents les trois mêmes modes granulométriques que dans le sol de surface du bassin d’infiltration, dans des proportions similaires au sol désagrégé (par 3 min d’ultrasons). Les courbes de distribution granulométrique des effluents en termes de pourcentage numérique se superposent exactement avec celle du sol : les particules de diamètre inférieure à 3 μm sont mobilisées tout au long de l’expérience.

On obtient par ailleurs les mêmes résultats avec les effluents issus de l’expérience BR PO.

On compare de même la granulométrie des échantillons issus des expériences avec le sol du bassin de Django Reinhardt : brut et désagrégé (Figure D-22) en termes de pourcentage volumique (a et b respectivement) et en termes de pourcentage numérique (c) :

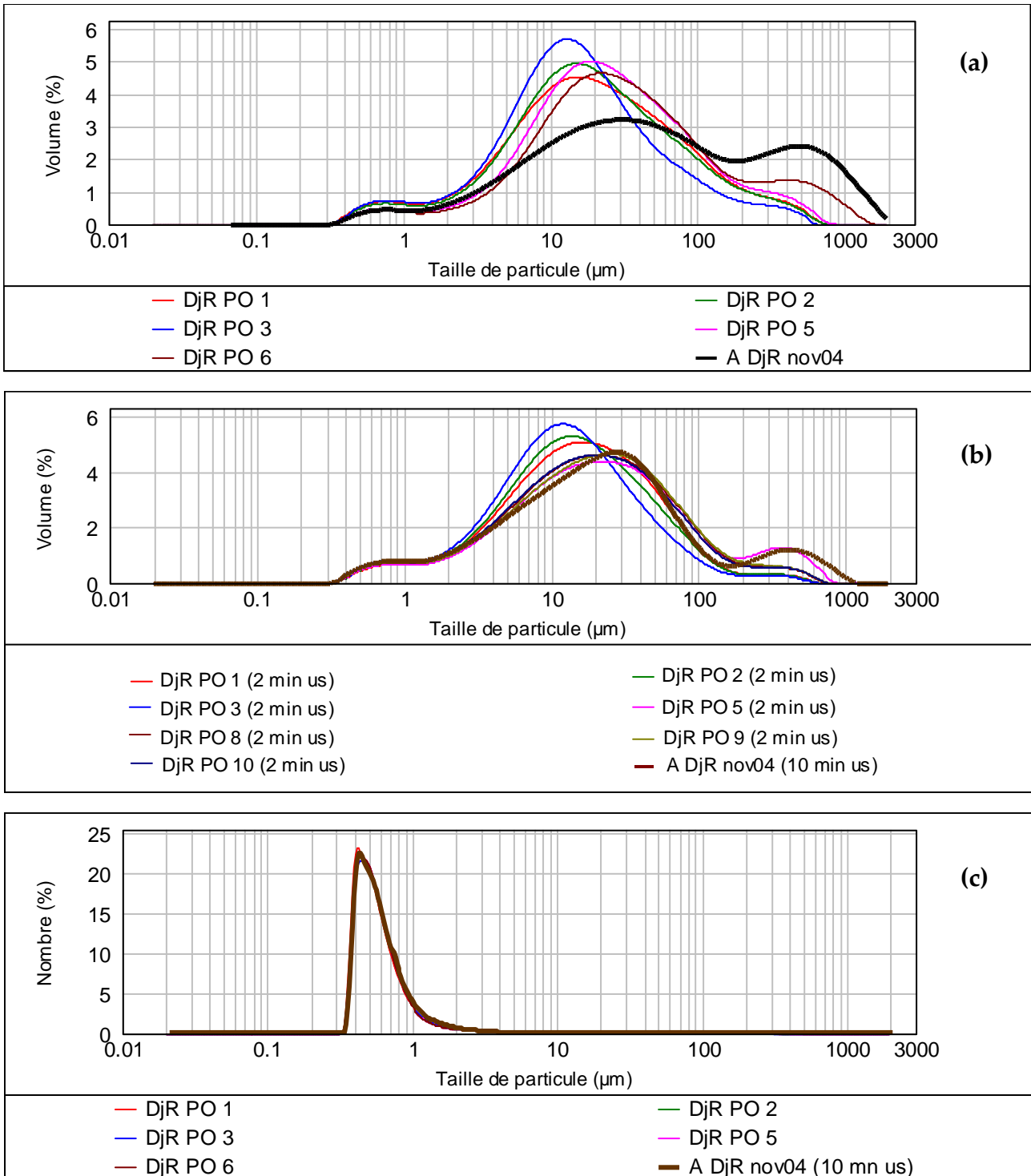


Figure D-22 : Comparaison de la granulométrie élémentaire des effluents récoltés pendant DjR PO et du sol du bassin de Django Reinhardt, en termes de pourcentage volumique (a et b) et numérique (c)

On observe, de même, une grande similarité entre la distribution granulométrique des effluents (bruts ou désagrégés) et celle du sol désagrégé. En particulier, le compartiment de taille comprise entre 0,3 et 5 µm est identique.

Pour cette série d'expériences, on a donc peu de variations de la distribution de la granulométrie des particules. Toutes ces distributions sont très similaires à la distribution du

sol originel désagrégé, en particules primaires : les particules primaires, c'est-à-dire celles qui ne sont pas incluses dans des agrégats, sont facilement mobilisées par les évènements pluvieux simulés dans ces conditions. C'est le cas en particulier des particules fines (0,3-3 μm). On aurait pu s'attendre à ce que celles-ci soient davantage retenues par la matière organique [Jacobsen *et al.* 1997], il n'en est rien. Elles sont présentes dans les effluents dans les mêmes proportions (en nombre) que dans les sols.

D-2-3-4 Phases dissoute et particulaire des métaux mobilisés

La mesure des concentrations en métaux a été réalisée sur les fractions des effluents acidifiés puis :

- filtrés à 0,45 μm (F), classiquement considérés comme la fraction « dissoute » ;
- non filtrés (NF), représentant les teneurs en métaux « pseudo-totaux ».

De plus, les mesures sur la fraction « dissoute » ont été réalisées sur deux sous-échantillons (F1 et F2).

Les figures suivantes comparent ces teneurs, pendant les expériences BR PN (Figure D-23) et DjR PN (Figure D-24) :

Les métaux sont donc majoritairement liés à la phase inférieure à 0,45 μm , à l'exception éventuellement du premier échantillon collecté. Les particules libérées pendant l'éluion de tailles supérieures à 0,45 μm ne sont donc pas des phases porteuses de métaux lourds. La mobilité de Zn, Cd et Cu est par conséquent plutôt imputable à des phénomènes chimiques en solution ou aux colloïdes plus petits que 0,45 μm .

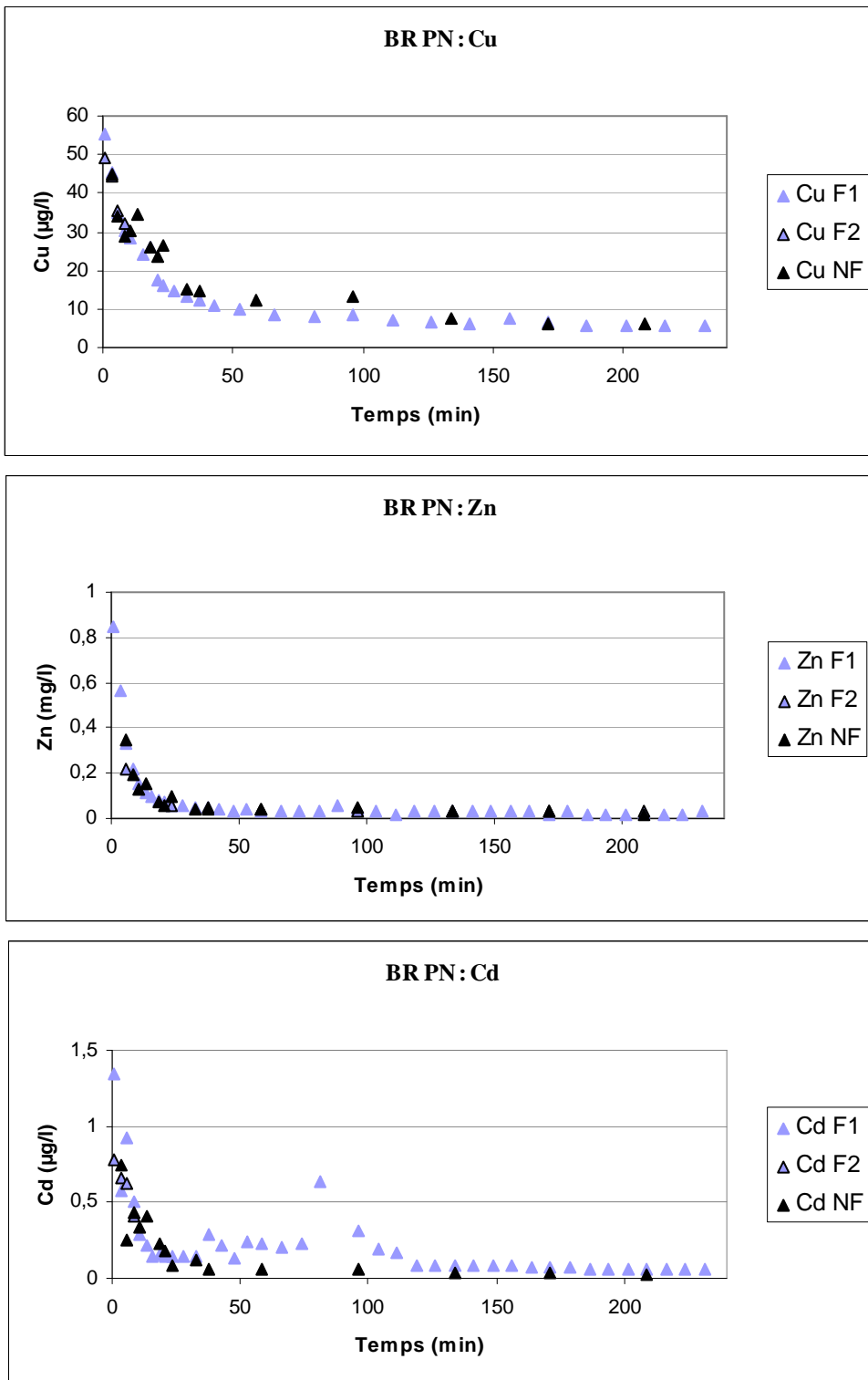


Figure D-23 : Comparaison des teneurs en métaux filtrés à 0,45 µm (F) ou non (NF), lors de l'expérience BR PN

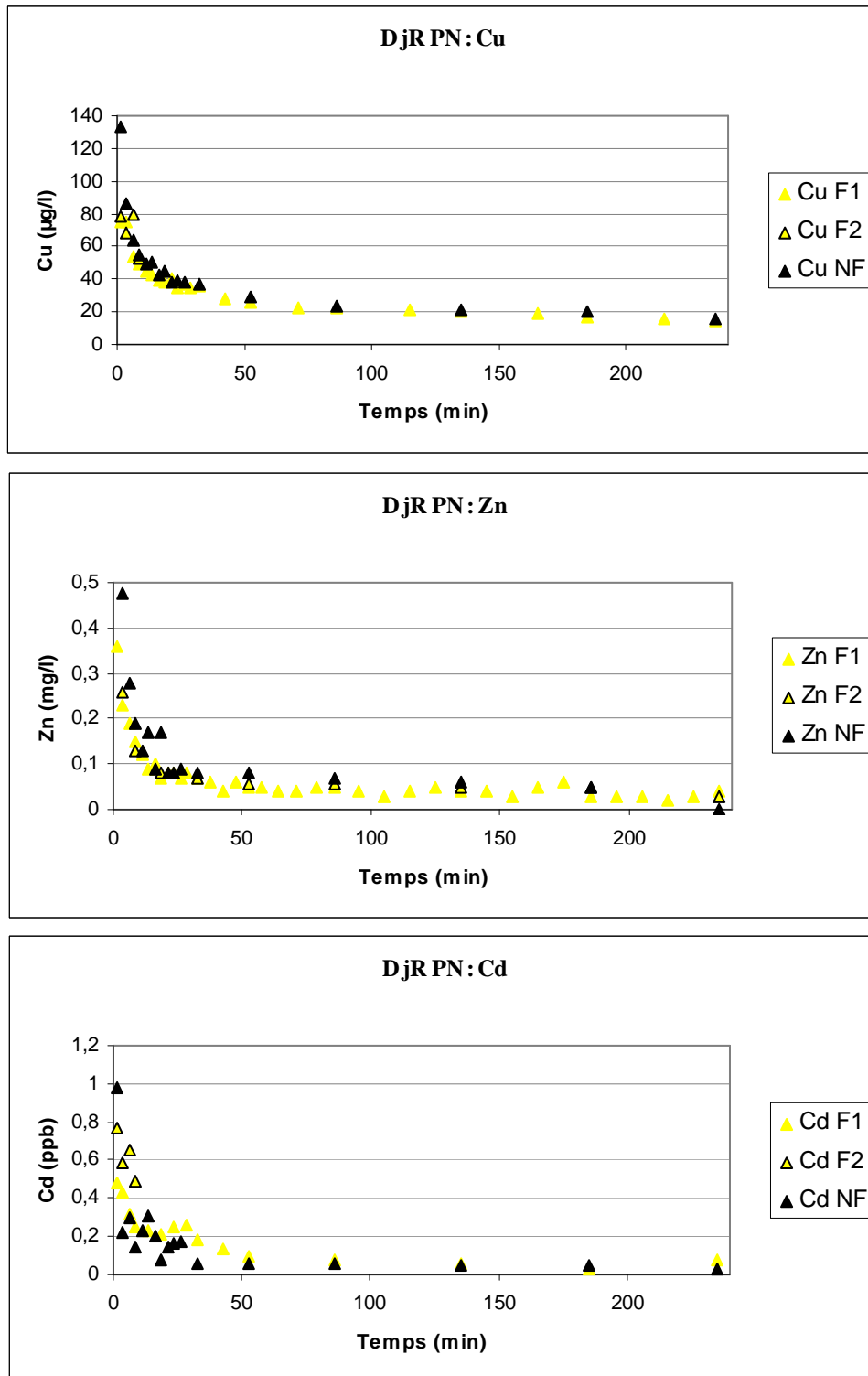


Figure D-24 : Comparaison des teneurs en métaux filtrés à 0,45 µm (F) ou non (NF), lors de l'expérience DjR PN

D-2-4 Evolution de la composition des échantillons au cours de l'éluion

Sur les graphiques, les courbes correspondant aux expériences réalisées avec le sol du Bassin Routier sont bleues (bleu clair, bleu foncé, noires) et celles réalisées avec le sol du bassin de Django Reinhardt sont rouges (jaunes, oranges, rouges). Le code couleur et les marques sont déclinés en fonction de l'intensité de la pluie : les couleurs les plus claires en losanges correspondent aux simulations des Pluies Normales, les couleurs intermédiaires en carrés aux Pluies d'Automne et les couleurs les plus foncées en triangles aux Pluies d'Orage.

D-2-4-1 Evolution de la composition des effluents au cours de l'infiltration

Les expériences BR PN et BR PA, réalisées dans des conditions initiales et expérimentales similaires, montrent une grande reproductibilité. Les figures suivantes comparent les teneurs en Zn (Figure D-25), Cu (Figure D-26), COT (Figure D-27), Ca (Figure D-28), NO_3 (Figure D-29) et Cl (Figure D-30) pour ces expériences et pour la simulation de la Pluie Normale avec le sol du bassin de Django Reinhardt (DjR PN). Une Pluie Normale représente un volume de solution équivalent à 20 V_p et une Pluie d'Automne environ 70 V_p . Nous avons tronqué les courbes à 20 V_p pour plus de lisibilité.

L'évolution des concentrations est représentée en fonction du nombre de volume de pores écoulés. On a montré que la solution de sol visitait presque tout le volume poral et que l'on obtenait rapidement des conditions saturées, donc que cette convention de notation était légitime au moins à partir de 1 V_p pour les éléments contenus dans la solution (voir § D-2-2-4). Les éléments dont l'évolution des concentrations est décrite ci-dessous ne proviennent pas de la solution infiltrée, mais du sol lui-même. De plus, lorsque les effluents apparaissent en sortie de colonne ($V_p = 0$), une partie du volume poral a déjà été visitée. On conservera cependant cette représentation, qui permet de s'affranchir de la vitesse d'alimentation, des différences structurales et des artefacts introduits lors du remplissage entre les différentes colonnes.

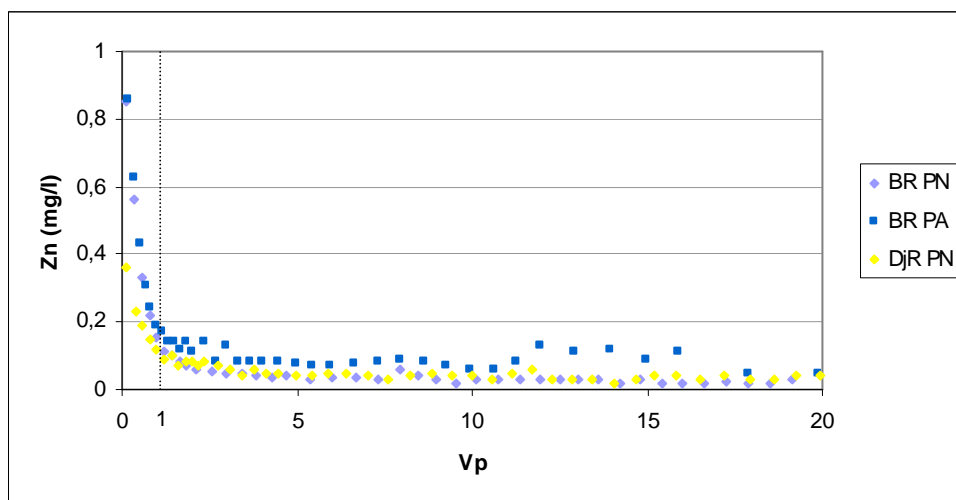


Figure D-25 : Elution du zinc (mg.l^{-1}) pendant BR PN, BR PA et DjR PN

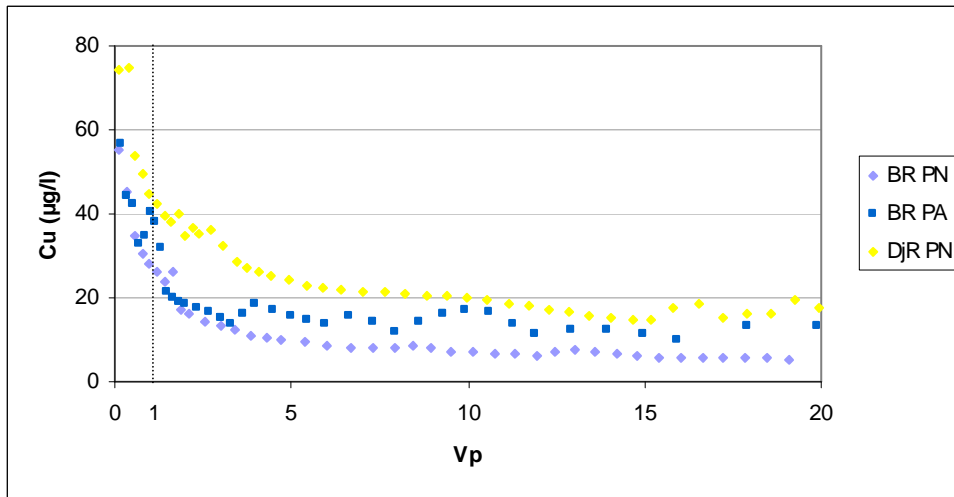


Figure D-26 : Elution du cuivre ($\mu\text{g.l}^{-1}$) pendant BR PN, BR PA et DjR PN

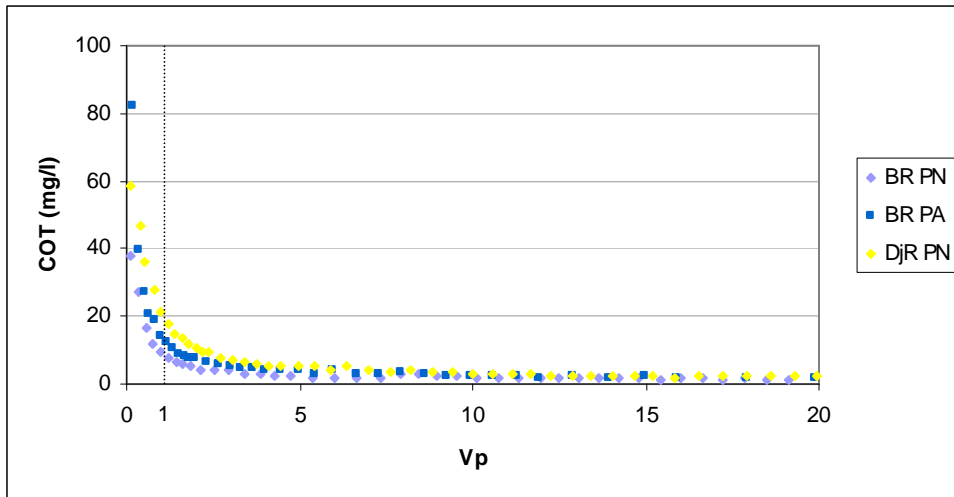


Figure D-27 : Elution du Carbone Organique Total (mg.l^{-1}) pendant BR PN, BR PA et DjR PN

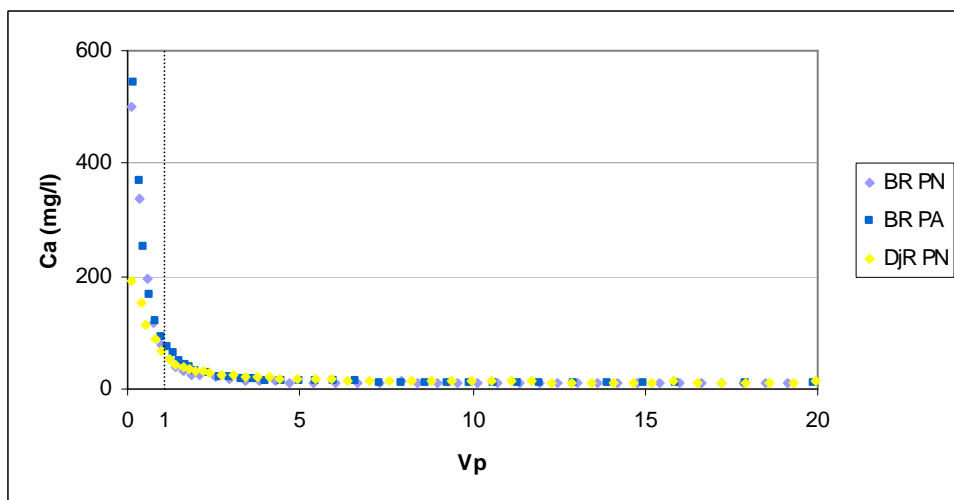


Figure D-28 : Elution du calcium (mg.l^{-1}) pendant BR PN, BR PA et DjR PN

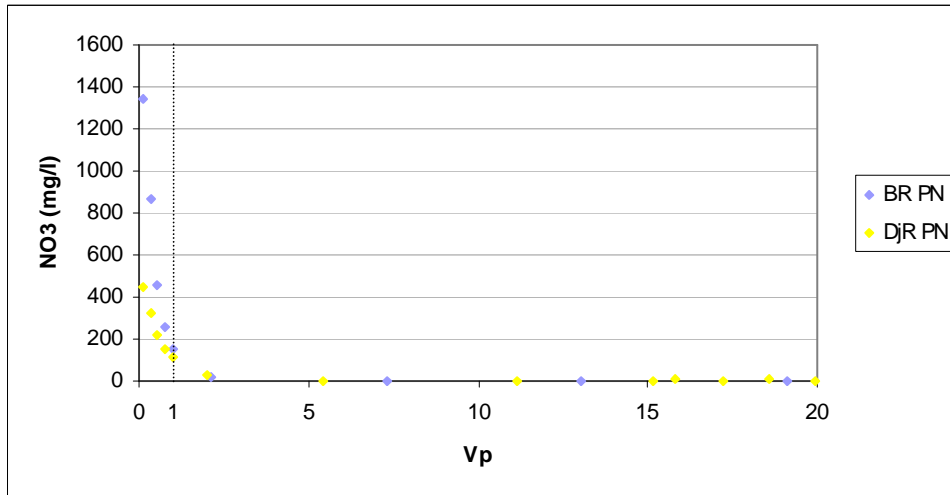


Figure D-29 : Elution des nitrates (mg.l^{-1}) pendant BR PN et DjR PN

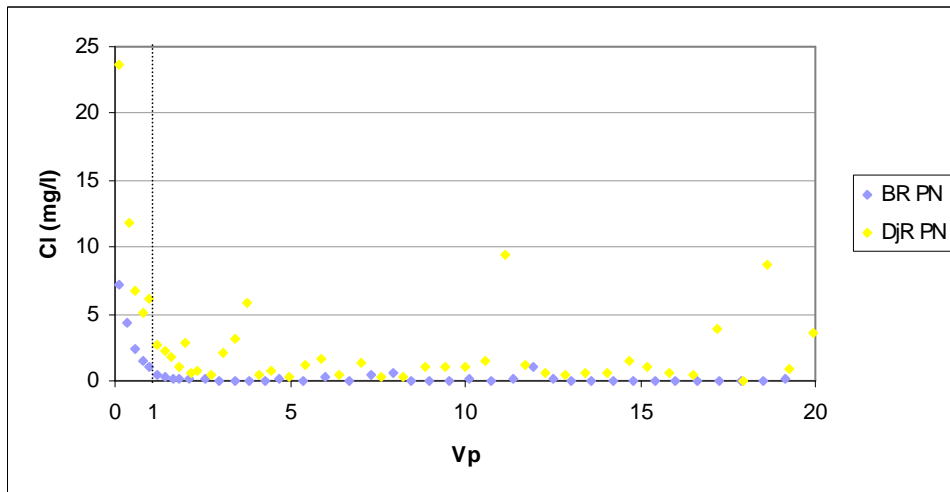


Figure D-30 : Elution des chlorures (mg.l^{-1}) pendant BR PN et DjR PN

Toutes les concentrations sont élevées dans les premiers échantillons, puis diminuent au cours de l'élution, jusqu'à atteindre un plateau. En outre, dans ces conditions, les deux sols présentent les mêmes profils d'élution.

Les teneurs en nitrites sont très faibles (Figure D-31). Les phosphates sont mobilisés de façon peu importante et très lente. La concentration élue à partir du sol du Bassin Routier (BR PN) augmente progressivement pendant une heure jusqu'à atteindre un pic peu marqué, puis diminue progressivement par la suite. Un plateau est atteint plus rapidement pour l'expérience conduite avec le sol du bassin de Django Reinhardt (DjR PN).

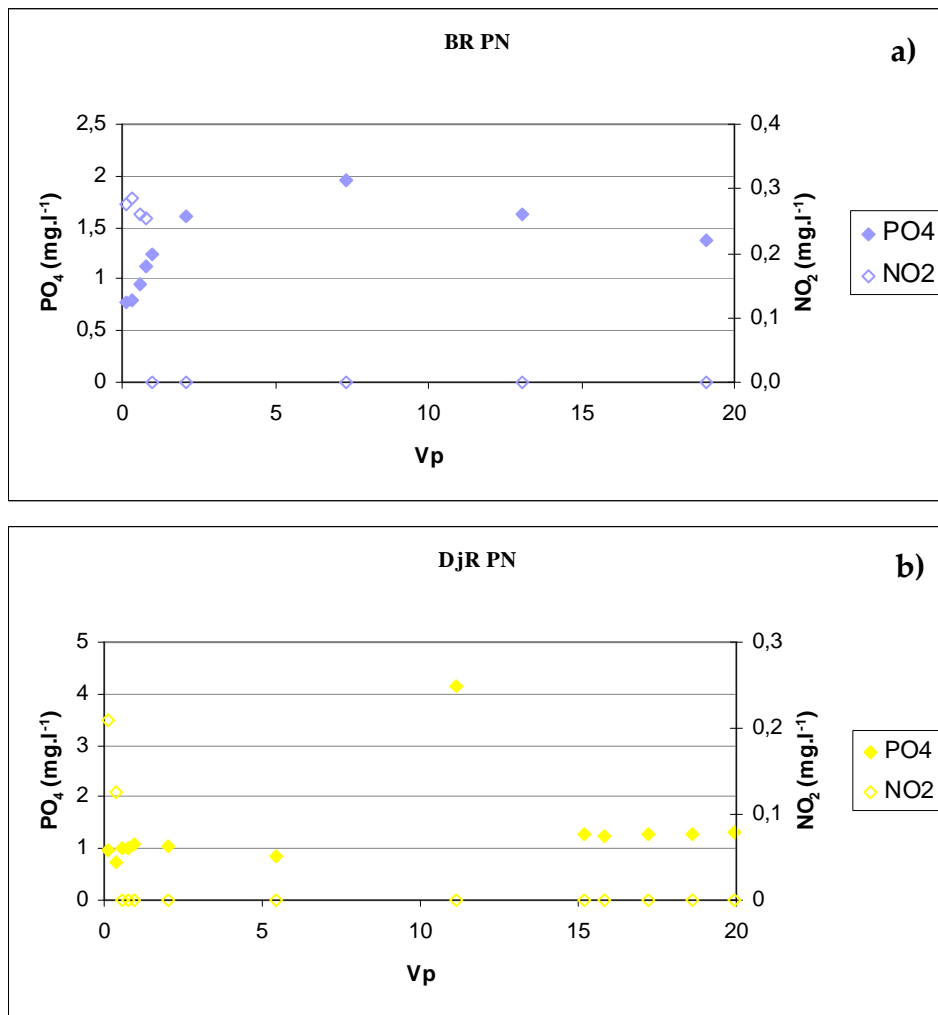


Figure D-31 : Evolution des teneurs en PO₄ et NO₂ (mg.l⁻¹) pendant les expériences BR PN (a) et DjR PN (b)

D-2-4-2 Comparaison des teneurs molaires en cations

L'évolution des teneurs molaires en cations pendant l'infiltration est représentée sur la Figure D-32 pour les expériences BR PN (a) et DjR PA (b). L'échelle logarithmique permet de rendre compte des grandes différences de concentrations entre les teneurs en cations.

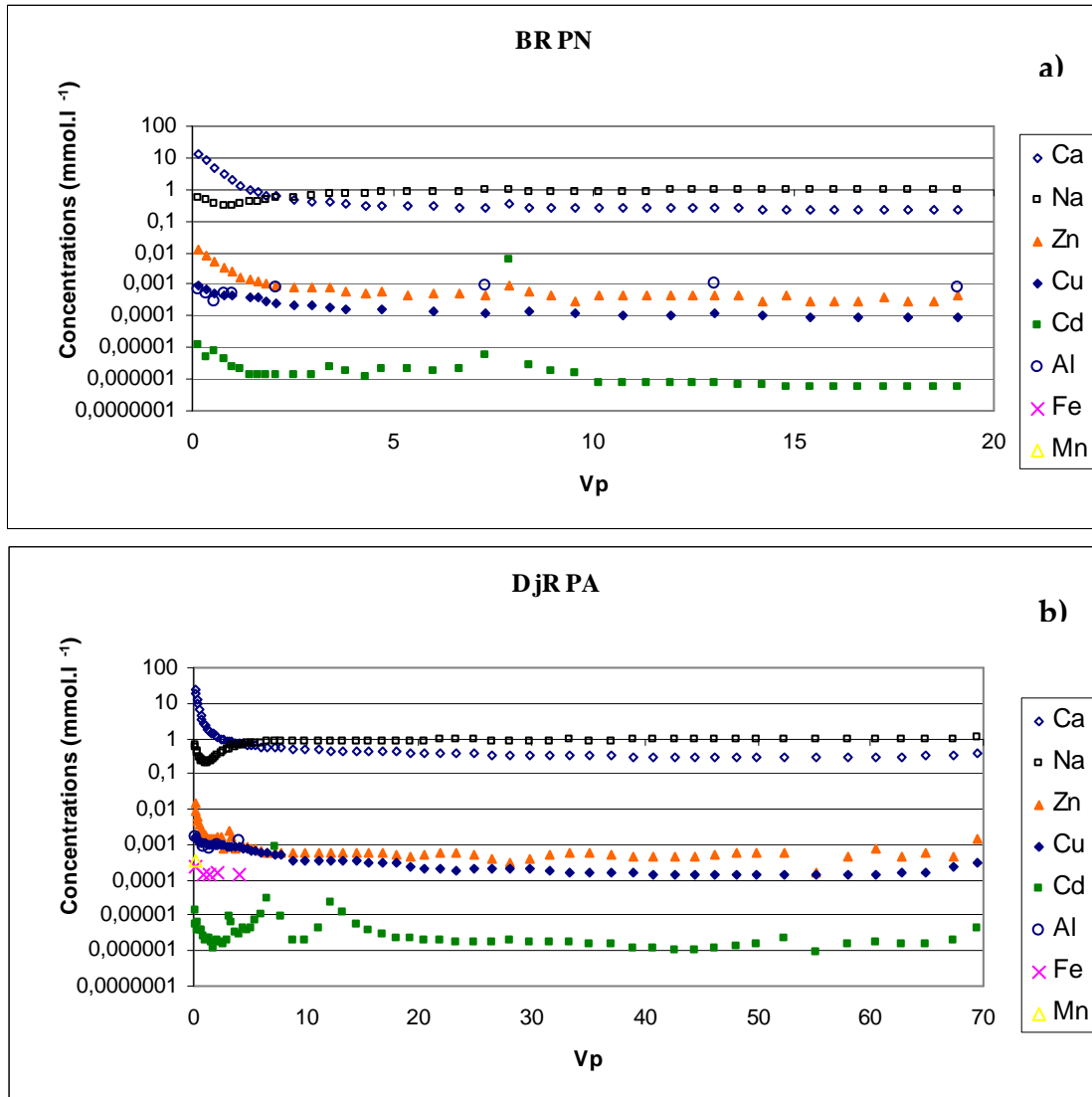


Figure D-32 : Evolution des teneurs en cations (mmol.l⁻¹) pendant l'infiltration des expériences BR PN (a) et DjR PA (b)

On observe une grande similarité entre les deux sols. En début d'élution, on observe l'ordre décroissant de concentrations suivant :

$$\text{Ca} \gg \text{Na} \gg \text{Zn} \gg \text{Cu} \approx \text{Al} \gg \text{Cd}$$

Le fer n'est détecté que pendant l'expérience DjR PA, à des concentrations molaires très faibles mais supérieures à celle du Cd. Le manganèse n'est détecté que dans le premier échantillon de l'expérience DjR PA, à la même concentration molaire que le fer. Mn peut être présent en particulier sous forme d'oxyde ou sous forme organique ; mais sa concentration dissoute est ici très anecdotique.

Les teneurs en Na, contenu dans la solution d'alimentation, montrent une décroissance marquée en début d'élution, témoin d'une rétention de ce cation sur la matrice solide. Puis les concentrations en Na dans les effluents augmentent et finissent par atteindre celle de la solution d'alimentation, mais sans la dépasser : le sodium retenu en début d'élution reste donc sorbé par la suite, à l'équilibre, quand les sites de sorption sont saturés. Il s'agit donc probablement de phénomènes d'échanges de cations, dépendant de l'affinité spécifique de la matrice pour les ions Na⁺.

D'après la caractérisation des Horizons, le calcium est le cation échangeable largement majoritaire. Il est en effet élué massivement : jusqu'à 1 g.l^{-1} au début de DjR PA. Les teneurs en sodium retenu en début d'expérience sont beaucoup moins élevées. De plus, le calcium continue à être produit pendant toute l'expérience, même lorsque les teneurs en sodium dans les effluents collectés atteignent la même concentration que dans la solution injectée. L'échange entre les ions Ca^{2+} et Na^+ ne peut donc pas expliquer la totalité de la production massive de Ca. Enfin, le calcium, divalent, est généralement fixé fortement par échange cationique [Hillel 1998]. La dissolution de la calcite est donc plus probablement majoritairement responsable de la libération du calcium.

La teneur en calcium dans les effluents atteint à la fin de l'expérience DjR PA $0,28 \text{ mmol.l}^{-1}$. Si cette concentration est à l'équilibre et gouvernée par la dissolution de la calcite en système ouvert, le pH des effluents devrait être autour de 8,5 (solubilité des carbonates en milieu ouvert, Figure B-11)²⁵. Or les teneurs en métaux dans les effluents sont du même ordre de grandeur (légèrement en-deçà) que les concentrations d'équilibre de dissolution des carbonates de Zn, Cd et Cu à pH 8,5 (Tableau D-10) :

Tableau D-10 : Comparaison de la solubilité des carbonates de métaux à pH 8,5 avec les concentrations en métaux en fin d'expérience DjR PA

	Dissolution des carbonates de métaux à pH 8,5 (mmol.l^{-1})	Concentrations en fin d'expérience DjR PA (mmol.l^{-1})
Zn	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-4}$
Cd	$6 \cdot 10^{-5}$	10^{-6}
Cu	10^{-4}	10^{-4}

Après la disparition de la lame d'eau, lorsque le système peut à nouveau échanger avec l'atmosphère, les teneurs en Ca, Zn, Cu et Cd augmentent légèrement. Cette variation peut être due à une augmentation de la pression en CO_2 jusqu'à sa pression dans l'atmosphère, favorisant la dissolution des carbonates.

A partir d'un certain temps d'éluion, la libération du calcium et des métaux peut donc être contrôlée par la dissolution des carbonates. Cette hypothèse sera discutée dans le chapitre suivant, relatif aux expériences en Grandes Colonnes.

²⁵ Une lame d'eau se développant à la surface du sol, on n'est probablement pas en conditions d'équilibre avec l'atmosphère. Ce calcul sert seulement à évaluer la cohérence d'un contrôle concomitant, en fin d'éluion, de la concentration en Ca et en métaux par la dissolution des carbonates.

D-2-4-3 L'éluion de Cd et Zn

Les teneurs en Cd diminuent rapidement, comme Zn, Ca ou COT, mais suivent un comportement beaucoup plus erratique (Figure D-33) : on observe, en particulier lors de l'expérience BR PN, des pics de concentrations très élevées en cadmium (jusqu'à 700 ppb).

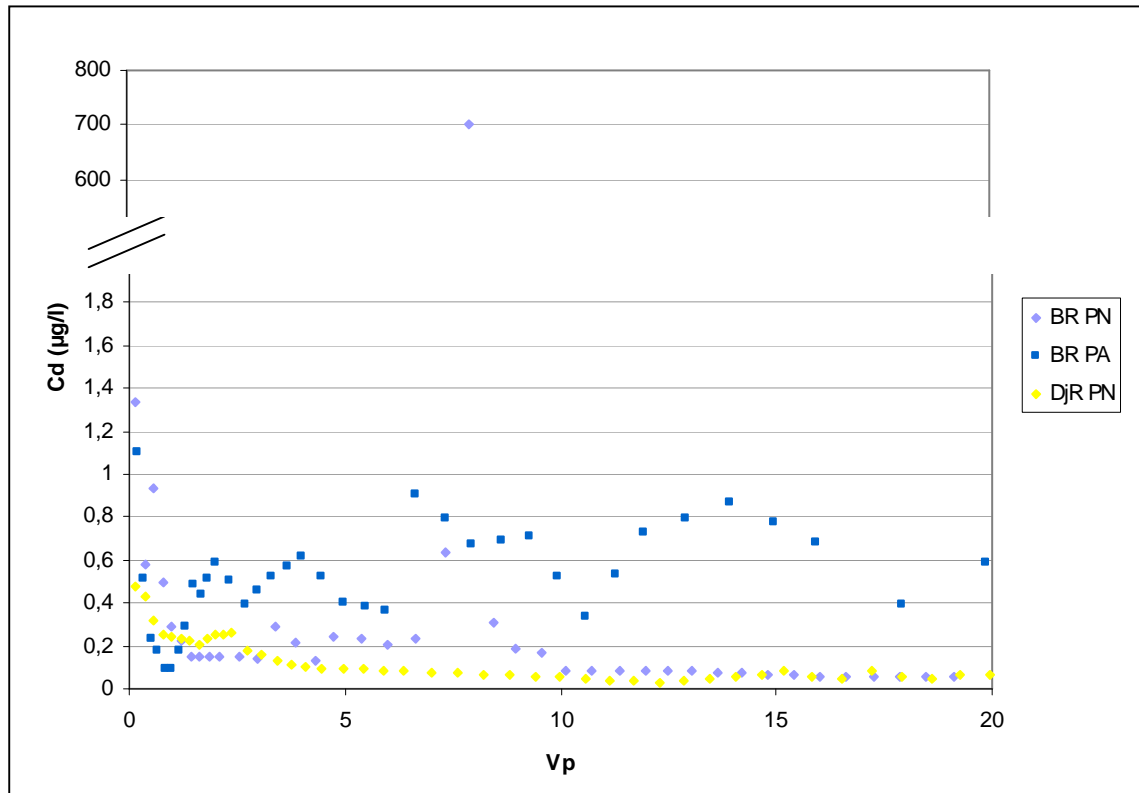


Figure D-33 : Elution de Cd ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) pendant BR PN, BR PA et DjR PN

Ces pics éparés ne sont corrélés à des variations ni de débits, ni de concentrations d'autres éléments suivis ici. Deux hypothèses sont envisageables :

→ soit Cd est présent de façon hétérogène dans le sol, et peut donc être libéré de façon brutale, par exemple lorsque la solution entre en contact avec ces « pépites » de cadmium ;

→ soit les échantillons concernés ont été contaminés entre leur collecte et les analyses.

Cependant, les échantillons collectés avant et après ces pics contiennent eux aussi les concentrations élevées en cadmium, ce qui infirme l'hypothèse d'une contamination ponctuelle. De plus, les mesures de concentrations en Cd dans l'Horizon A_{DjR} réalisées au LCPC de Nantes diffèrent d'un facteur 2 par rapport à celles réalisées au LSE (§ D-1-1-3). Ces différences, qui n'ont été relevées que dans le cas de l'analyse du Cd, pourraient être attribuées aux différentes méthodes de minéralisation ou de prélèvement de l'échantillon analysé, et abondent dans le sens d'une localisation particulière de grandes quantités de cadmium.

Notons enfin que l'on retrouve également ce comportement du cadmium pour les expériences BR PO et DjR PN.

La mobilité de Zn est fortement corrélée à celle des cations et des anions majeurs (Figures D-25 et D-28 à D-30), mais aussi du COT (Figure D-34) :

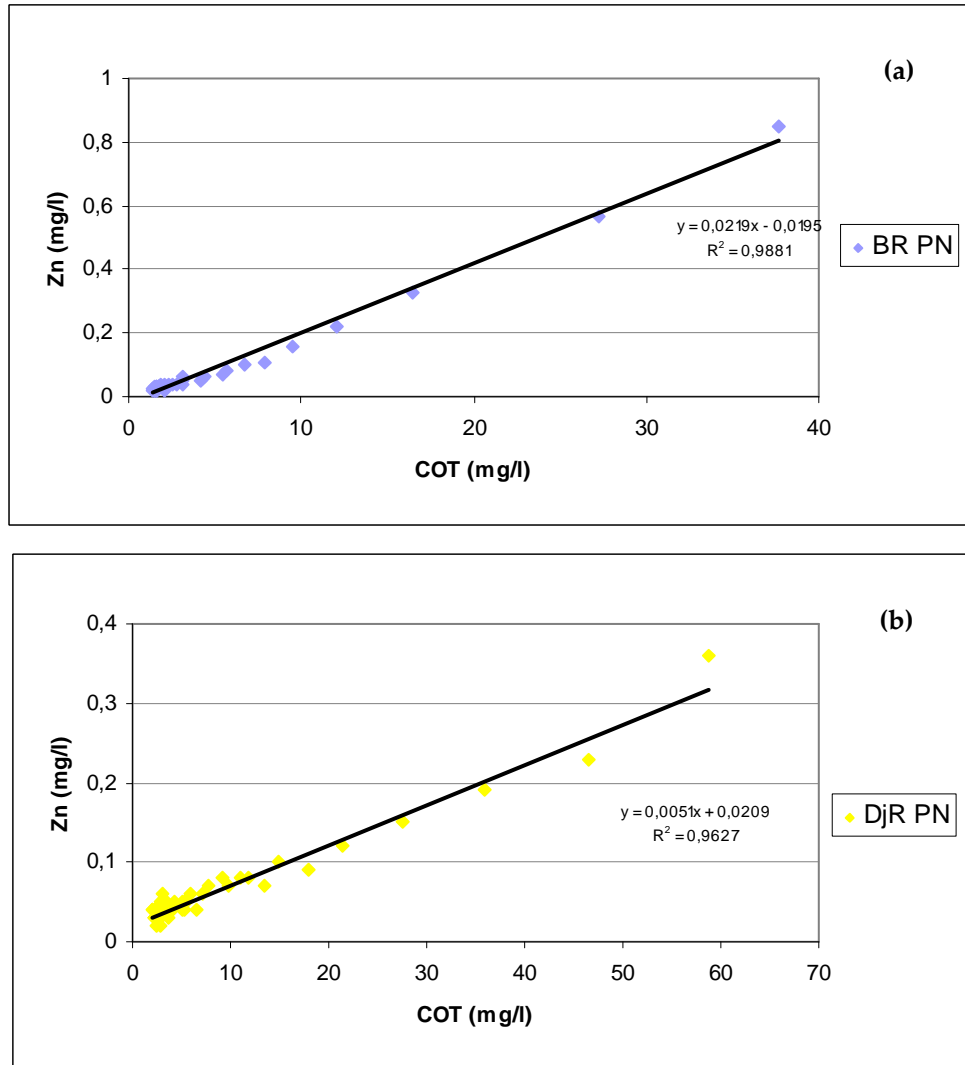


Figure D-34 : Evolution de Zn = f (COT) pendant les expériences BR PN (a) et DjR PN (b)

Le zinc et le cadmium sont en effet susceptibles de se complexer facilement avec la matière organique dissoute, ce qui augmente leur mobilité ; les métaux peuvent être transportés de façon prépondérante sous cette forme [Gerritse 1996, Kaschl *et al.* 2002]. Schulin *et al.* [1995] précisent que Zn et Cd sont plutôt associés au carbone organique dissous de poids moléculaire moyen, donc facilement transportables.

De même, les ions chlorures, élués de façon importante (Figure D-30), présentent des constantes de complexation avec Zn^{2+} et Cd^{2+} plus élevées qu'avec Cu^{2+} (base de données PHREEQC/Mintec). Ils peuvent participer au transfert des métaux dans la solution de sol.

Les similarités dans la mobilité de Zn et Cd, des anions et cations majeurs et de la matière organique peuvent également s'expliquer par une mobilisation conjointe, concomitante. Les expériences de désorption avaient conclu à l'existence d'une sorte de *pool* relargable de Zn et de Cd, suggérant une rétention par des mécanismes de chimisorption ou de précipitation.

De par leurs rayons ioniques et leurs produits de solubilité avec les carbonates, Zn et Cd présentent une forte affinité pour la calcite. Février [2001] a de plus montré que la rétention de Zn et Cd dans le sol sous-jacent des bassins d'infiltration (Horizon B), dont les horizons de surface dérivent sous l'influence des apports des eaux de ruissellement, pouvait s'effectuer

principalement par précipitation sous la forme carbonatée et/ou hydrocarbonatée. Réciproquement, on a montré que la solubilité des carbonatés pouvait contrôler la mobilité des métaux, au moins à partir d'un certain temps d'élution.

Zn et Cd peuvent également être complexés avec la matière organique ou adsorbés à des colloïdes organiques. Durand [2003] avait identifié, dans des horizons de surface des bassins d'infiltration, des liaisons entre le zinc et le cadmium et les acides fulviques.

On formule donc l'hypothèse que ces éléments forment une gangue organo-minérale dans laquelle Zn et Cd sont complexés, précipités ou co-précipités. La rapide dissolution de cette gangue (dissolution de la calcite, de la matière organique soluble) entraîne la libération des métaux, sous forme dissoute ou particulaire (de tailles inférieures à 0,45 µm d'après le § D-2-3-4). Ces métaux sont libérés par dissolution ou dislocation lorsque les minéraux (dont la calcite) et la matière organique mobile se dissolvent.

D-2-4-4 L'élution de Cu

Les concentrations en cuivre se distinguent de l'évolution des concentrations des autres éléments, par une décroissance plus lente avec le temps d'élution. La mobilisation du cuivre n'est donc pas liée à la dissolution du complexe organo-minéral.

L'équivalent d'au moins 5 Vp doivent avoir été collectés avant que les teneurs en Cu ne se stabilisent (Figure D-26). Cette particularité est également observable sur la Figure D-32 grâce à la représentation logarithmique.

Elle peut également s'illustrer par une différence moindre entre les teneurs maximales, obtenues dans le premier échantillon, et les concentrations des plateaux atteints. Dans les tableaux suivants (Tableaux D-11, D-12 et D-13), on compare les valeurs maximales (c'est-à-dire généralement la concentration mesurée dans le premier échantillon) et minimales (représentatives de la valeur de fond éluee) des teneurs en Cu, Zn, COT, Ca, Cl et NO₃, pour les deux sols. Le ratio entre ces deux concentrations rend compte de la « cinétique », de la vitesse à laquelle ces éléments sont élués, donc de l'intensité de leur rétention.

Tableau D-11 : Maximum et minimum des concentrations en Cu, Zn, COT, Ca, Cl et NO₃ pendant BR PN

BR PN	Valeur maximale	Valeur minimale	Rapport maximum/fond
Cu (µg.l ⁻¹)	55,2	5,2	10,7
Zn (µg.l ⁻¹)	850	20	42,5
COT (mg.l ⁻¹)	37,6	1,4	26,3
Ca (mg.l ⁻¹)	500,2	8,9	56,2
Cl (mg.l ⁻¹)	7,2	<LD	∞
NO ₃ (mg.l ⁻¹)	1339	0,3	4015,0

Tableau D-12 : Maximum et minimum des concentrations en Cu, Zn, COT, Ca, Cl pendant BR PA

BR PA	Valeur maximale	Valeur minimale	Rapport maximum/fond
Cu ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	56,5	2,8	20,2
Zn ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	860	20	43
COT (mg.l^{-1})	82,3	1,2	70,4
Ca (mg.l^{-1})	544	6,6	83,1
Cl (mg.l^{-1})	6,2	<LD	∞

Tableau D-13 : Maximum et minimum des concentrations en Cu, Zn, COT, Ca, Cl et NO₃ pendant DjR PN

DjR PN	Valeur maximale	Valeur minimale	Rapport maximum/fond
Cu ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	74,7	14,6	5,1
Zn ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	360	20	18
COT (mg.l^{-1})	58,7	2,0	30,1
Ca (mg.l^{-1})	193	11	17,4
Cl (mg.l^{-1})	23,6	<LD	∞
NO ₃ (mg.l^{-1})	444	1,42	312,7

La mobilisation du cuivre est limitée. Plusieurs hypothèses sont envisageables :

- le cuivre est libéré puis sorbé à nouveau plus bas dans le sol ;
- le cuivre n'est pas localisé aux mêmes endroits dans la matrice que les autres éléments ;
- la libération du Cu est soumise à des réactions de cinétiques plus lentes ou limitées par une étape de diffusion ;
- le cuivre est retenu dans le sol par des liaisons fortes, à de la matière peu mobile. Pour la fraction mobile du cuivre, les tests de désorption concluent cependant à une rétention de sphère externe.

Les tests de désorption ont montré que le cuivre mobile était majoritairement retenu par des mécanismes de physisorption. La « cinétique » de libération du cuivre s'apparente en effet à la « cinétique » de sorption du sodium, dont on a vu qu'elle pouvait être attribuée à des échanges de cations. Ce type de mécanisme est probablement impliqué dans la sorption et la libération de la fraction mobile du cuivre.

Si la mobilité du cuivre est limitée par un mécanisme de diffusion, la somme des quantités de cuivre élué est proportionnelle à la racine carrée du temps (Equation B-29). C'est en effet le cas pour les simulations des Pluies Normales (Figure D-35).

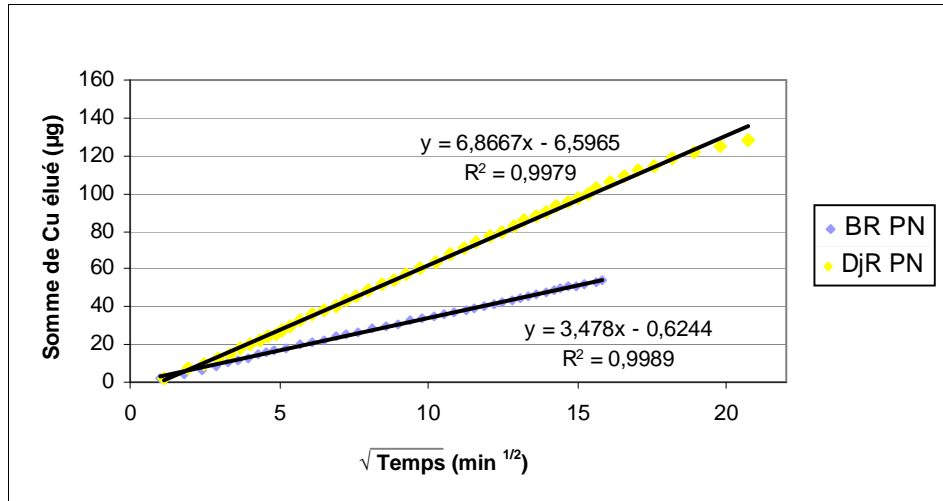


Figure D-35 : Corrélation entre le cumul des quantités de Cu élué et la racine carrée du temps

Cependant, la réciproque est fautive : on peut obtenir cette linéarité sans que la diffusion contrôle le processus [Jacobsen *et al.* 1997, Laegdsmand *et al.* 1999]. On ne peut donc pas l'affirmer de façon absolue, mais cette tendance corrobore notre hypothèse.

Le cuivre est réputé pour son affinité avec la matière organique. Mais l'éluion du Cu est assez peu corrélée à celle du COT (Figure D-36). On peut distinguer deux régimes distincts, en fonction de la teneur en COT :

→ en début d'éluion, jusqu'à ce que les teneurs en COT diminuent jusqu'à 10 mg.l⁻¹, le Cu est élué moins rapidement que le COT (les pentes de droites de régression linéaire sont inférieures à 1) ;

→ lorsque les teneurs en COT deviennent inférieures à 10 mg.l⁻¹, le Cu est élué plus rapidement que le COT (pentes supérieures à 1).

La libération du cuivre n'est donc pas liée de façon prépondérante à la fraction mobile de la matière organique. Il peut en revanche être associé, dans le sol, à la matière organique moins soluble, piégée dans le sol par adsorption ou précipitation [Kaschl *et al.* 2002].

De même, la fraction mobile du cuivre n'est pas complexée en solution avec les anions majeurs. Les chlorures et les nitrates, en particulier, présentent en effet une « cinétique » plus grande encore que les cations (cf Figures D-25 à D-30 et Tableaux D-11 à D-13). Ce sont en effet des éléments très mobiles [Förstner 1995], à cause des charges de surface négatives des sols.

L'éluion d'Al pour les deux sols et de Fe pour le sol du bassin de Django Reinhardt présentent en revanche des similarités importantes avec celle du cuivre (Figure D-32). Ces observations suggèrent le rôle des argiles dans le transfert du Cu. Cette hypothèse sera discutée plus loin à la lumière des observations en Microscopie Electronique à Transmission.

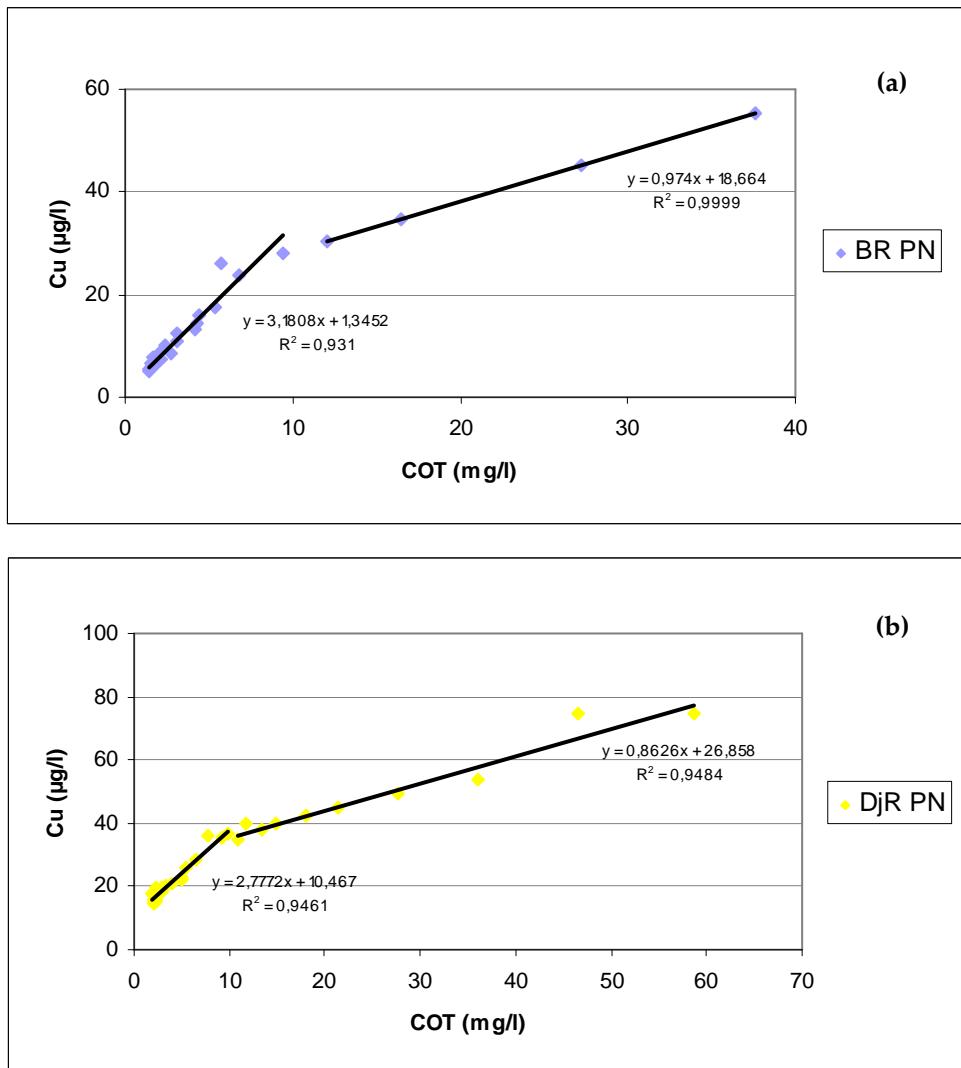


Figure D-36 : Evolution de Cu = f (COT) pendant les expériences BR PN (a) et DjR PN (b)

D-2-4-5 L'éluion des bactéries

Les concentrations en bactéries dans les effluents se caractérisent par des similitudes importantes, à la fois d'une expérience à l'autre et d'un sol à l'autre. Quelles que soient les conditions expérimentales, les effluents contiennent en début d'éluion environ 10^8 bactéries.ml⁻¹, puis atteignent des plateaux à des concentrations comprises entre 10^6 et 7.10^7 bactéries.ml⁻¹ (Figure D-37).

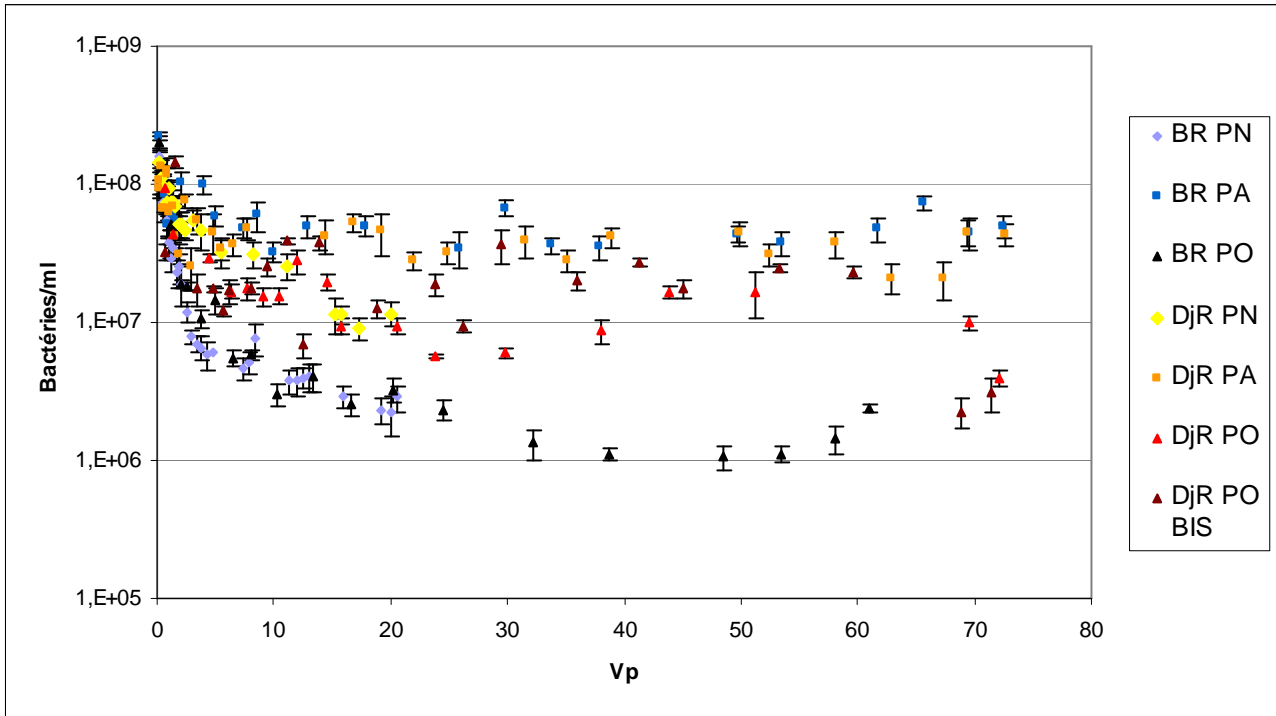


Figure D-37 : Elution des bactéries (bactéries par ml) pendant les expériences (les barres d'erreurs correspondent aux écarts-types des comptages au DAPI)

Les concentrations en bactéries sont classiquement comparées par les microbiologistes en termes de puissances de 10 (d'où la représentation logarithmique ci-dessus), en particulier pour rendre compte de leur métabolisme. C'est donc le logarithme en base 10 du rapport entre les valeurs minimales et maximales qui rend compte de la « cinétique » de l'évolution des concentrations en bactéries dans les effluents collectés en sortie de colonne (Tableau D-14) :

Tableau D-14 : Maximum et minimum des concentrations en bactéries pendant les expériences

	Concentration maximale (initiale) (bactéries.ml ⁻¹)	Concentration à la fin de l'infiltration (bactéries.ml ⁻¹)	Rapport $\frac{\max}{\min}$	LOG ₁₀ (Rapport $\frac{\max}{\min}$)
BR PN	1,60.10 ⁸	2,22.10 ⁶	72,1	1,86
BR PA	2,25.10 ⁸	3,24.10 ⁷	7,0	0,84
BR PO	1,99.10 ⁸	1,06.10 ⁶	187,7	2,27
DjR PN	1,45.10 ⁸	8,93.10 ⁶	16,2	1,21
DjR PA	1,36.10 ⁸	2,06.10 ⁷	6,6	0,82
DjR PO	9,41.10 ⁷	3,91.10 ⁶	24,1	1,38
DjR PO BIS	1,46.10 ⁸	2,25.10 ⁶	64,8	1,81

La comparaison des expériences réalisées dans les mêmes conditions (BR PN et BR PA, ou encore DjR PO et DjR PO BIS) permet d'évaluer l'intervalle de confiance à accorder à ces mesures. L'utilisation de la coloration au DAPI couplée à la microscopie à épifluorescence permet d'obtenir des résultats d'une grande précision (comparativement aux autres méthodes d'estimation des populations bactériennes). Cependant, les spécificités biologiques du

compartiment bactérien le rendent sensible à de nombreux paramètres difficilement maîtrisables, en particulier la température. Ainsi, les teneurs dans les échantillons collectées pendant les expériences BR PA et DjR PA restent élevées pendant toute la durée des expérimentations. Or celles-ci se sont déroulées à des températures plus élevées (24,5-25°C) que les autres expériences (18-22°C). Il est donc probable, vue la durée de ces expériences, que les bactéries aient eu le loisir de se développer. Il y a peu de différences entre les concentrations initiales et finales en bactéries des échantillons pendant les expériences longues. Par conséquent, les concentrations en bactéries sont similaires en début d'infiltration, mais on obtient en fin d'infiltration un faisceau de concentrations, en raison des taux de croissance biologique différents pour chaque expérience.

Quoiqu'il en soit, les concentrations en bactéries évoluent peu pendant les phases d'infiltration, comparativement aux éléments dissous. Les bactéries mobiles peuvent être retenues aux interfaces air-eau, ou par filtration ou sédimentation dans le sol.

Mais les observations au DAPI montrent que le type de bactéries éluées évolue au cours de l'infiltration. En particulier, la taille moyenne des bactéries collectées ainsi que la proportion de bacilles augmente au fur et à mesure de l'éluion. Cela peut s'expliquer :

- physiquement par l'élargissement de la taille des pores, sous l'action de la pression de l'eau : la filtration par le sol diminue ;
- ou par le fait que les petites bactéries soient plus facilement détachables, par exemple si elles se situent préférentiellement dans les agrégats les moins stables, ou à l'extérieur des agrégats.

Notons enfin que les bactéries se distinguent par cet aspect des particules de plus grande taille : la granulométrie laser a montré que, si le temps d'éluion n'influait pas la distribution de taille des particules de 0,3-3 µm, des particules plus grossières étaient collectées en début d'éluion.

Le Tableau D-14 indique de plus que l'éluion des bactéries, en début d'éluion, ne dépend pas des vitesses d'alimentation et des conditions de teneur en eau : les effluents contiennent dans les premiers échantillons des concentrations similaires ($9 \cdot 10^7$ à $2 \cdot 10^8$ bactéries par ml) quelle que soit l'expérience considérée. Or les pluies importantes, en diminuant la surface des interfaces air-eau, peuvent mobiliser plus de bactéries attachées à ces interfaces [Schäfer *et al.* 1998b]. Les bactéries mobiles ne semblent donc pas particulièrement retenues aux interfaces air-eau.

Les cellules ne sont pas non plus sensibles au cisaillement : elles peuvent être retenues fortement sur la matrice solide, être moins accessibles à la solution ; à moins que le cisaillement induit lors des Pluies Normales et d'Automne ne soit déjà suffisamment élevé pour détacher les bactéries facilement mobilisables.

Enfin, le cisaillement peut être contre-balancé par une étape de diffusion limitante [Ryan et Gschwend 1994a, Jacobsen *et al.* 1997]. De même que pour le cuivre, on exprime donc l'évolution du nombre de bactéries cumulées en fonction de la racine carrée du temps (Figure D-38) :

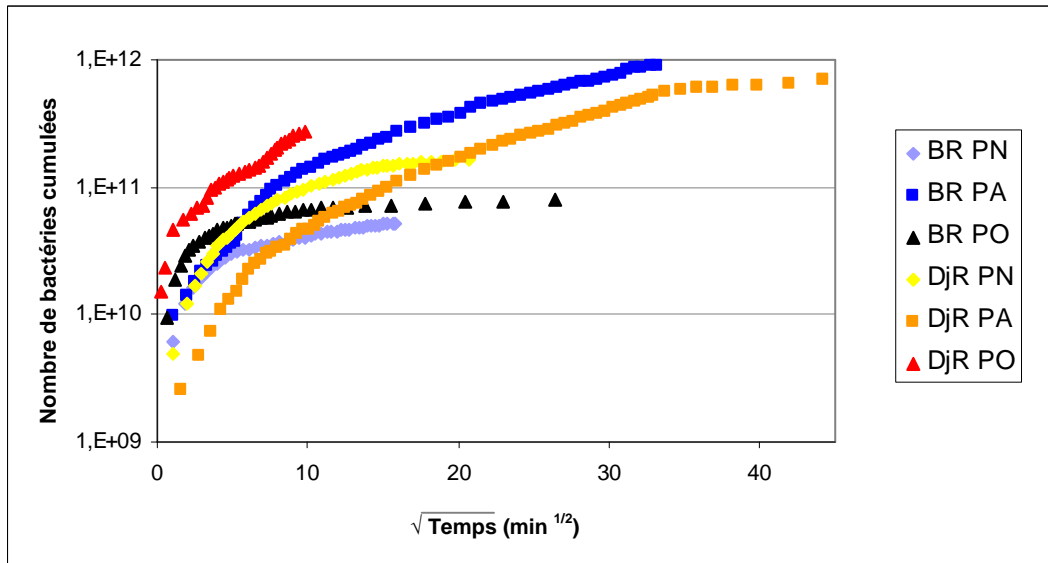


Figure D-38 : Corrélation entre le cumul des quantités de bactéries éluées et la racine carrée du temps

Si une quelconque diffusion limite la mobilité des bactéries en début d'élution, ce mécanisme ne suffit pas à expliquer la rétention ultérieure. Plus probablement, le cisaillement dû au passage initial de la solution est responsable des quantités importantes de bactéries éluées au début des phases d'infiltration. Pour la suite de l'écoulement, Jacobsen *et al.* [1997], qui ont travaillé avec des colloïdes non bactériens, évoquent la participation de processus additionnels qui ne seraient pas à l'équilibre.

Il est également possible que cette représentation ne soit pas adaptée pour évaluer l'hypothèse d'une diffusion pour des cellules bactériennes.

Enfin, l'élution des bactéries présente des similarités avec celle du cuivre. Une localisation particulière d'au moins une fraction des bactéries dans les agrégats du sol pourrait par exemple expliquer qu'elles soient protégées du cisaillement. On s'attachera donc dans ce qui suit à étudier en particulier la sensibilité des bactéries et du cuivre aux conditions expérimentales.

Puisque l'évolution des teneurs en COT est très différente de celle des concentrations en bactéries, on a cherché à comparer ces données. La Figure D-39 montre l'évolution au cours de l'élution de la part de carbone organique attribuée aux bactéries en supposant que chaque cellule contient 50 fg de carbone (§ C-1-3-2-b), pendant toute l'élution.

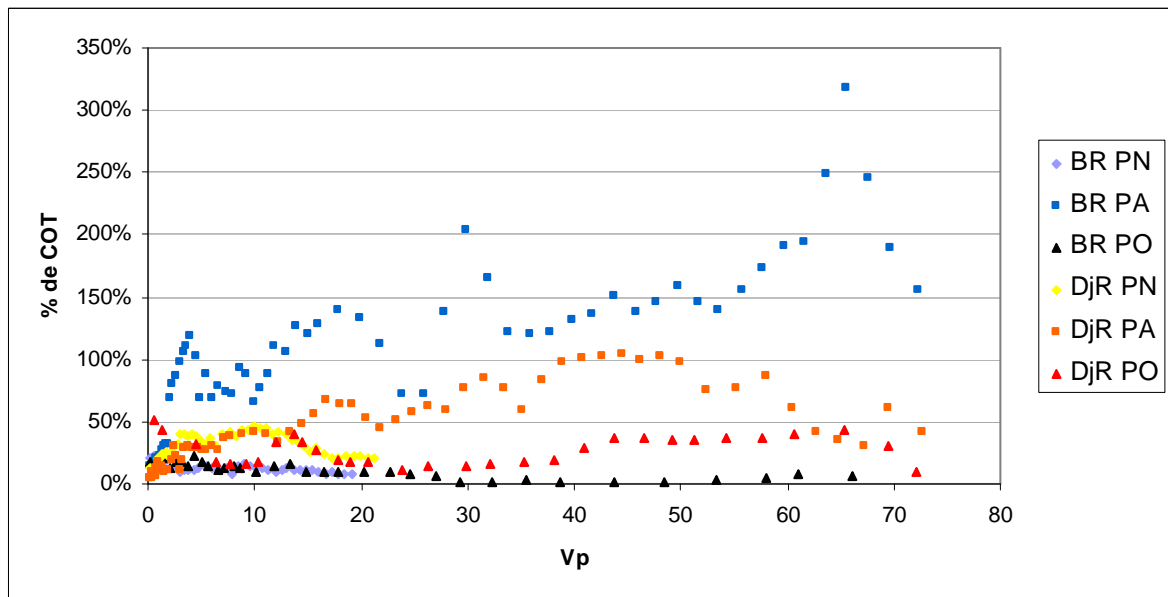


Figure D-39 : Evolution de la proportion massique de carbone organique contenu dans les cellules bactériennes par rapport au COT mesuré dans les effluents des Petites Colonnes

La part de carbone organique dû aux cellules varie au cours de l'élution. Cela illustre les différences de « mobilité » des bactéries et du COT.

Les proportions représentées par les bactéries confirment qu'il y a un développement des cellules au cours des expériences, en particulier pendant la simulation des Pluies d'Automne (18h20 d'alimentation). Mais l'évolution de la proportion de carbone organique dû aux bactéries pendant l'expérience BR PA montrent qu'après que seulement 5 Vp se sont écoulés, la totalité du carbone organique est déjà imputable aux bactéries seules.

Puisqu'en considérant qu'une bactérie contient 50 fg de carbone, les bactéries représenteraient au maximum 300% du COT (lors de l'expérience BR PA), les cellules éluées à cet instant ne pourraient contenir en moyenne plus de 17 fg de carbone, ce qui est faible en comparaison des valeurs citées dans la littérature, évoquées plus haut (§ C-1-3-2-b). A titre comparatif, Loferer-Krössbacher *et al.* [1998] ont calculé que la masse sèche des bactéries devait être supérieure à 7 fg pour que les cellules puissent comporter le matériel biologique minimal pour vivre (membrane, ADN...), soit environ 3,5 fg de carbone. Etant donnée la variabilité des concentrations en teneur en carbone au sein d'une même population, il est peu probable que la moyenne sur l'ensemble des bactéries éluées soit aussi faible (d'autant que l'on n'a pris en compte que le carbone dû aux cellules, sans considérer la part liée aux exsudats extracellulaires).

Trois hypothèses peuvent être invoquées :

- ce peut être lié à un problème analytique ;
- les teneurs en carbone organique contenu dans les cellules évolue au cours de l'élution ;
- la libération du COT et celle des bactéries ne sont pas corrélées²⁶.

²⁶ Cette dernière hypothèse ne peut suffire à expliquer à elle seule que le carbone bactérien puisse représenter un pourcentage de COT supérieur à 100%.

Le COT-mètre utilisé est basé sur une transformation du carbone organique en CO₂. Il est possible que cette méthode ne permette pas de transformer la part de carbone organique contenu dans les bactéries, mais peu probable : la paroi des cellules bactériennes n'est pas assez solide pour résister à l'oxydation par le persulfate de sodium en milieu acide.

Les comptages au DAPI peuvent également induire une surestimation des populations, par exemple lorsque comme ici les particules fines sont abondantes dans les effluents. Mais l'homogénéité des résultats obtenus d'une expérience à l'autre montre que cette erreur est soit minime, soit propagée à chaque comptage.

En revanche, le fait que la taille et le type de bactéries évoluent au cours de l'infiltration suggère que d'autres paramètres, comme leur teneur en carbone, peuvent également changer.

L'Horizon A_{BR} contient 5,6.10⁹ bactéries.g⁻¹ de sol sec et l'Horizon A_{DJR} 1,2.10¹⁰ bactéries.g⁻¹ de sol sec, soit en considérant également que chaque cellule contient 50 fg de carbone organique, respectivement 0,28 g et 0,61g de carbone bactérien, soit encore 0,28% et 0,72% seulement du Carbone Organique Total. Ce calcul ne représente pas une valeur absolue, car il ne prend pas en compte la part de carbone organique dû aux exopolymères. Mais il permet de montrer, par comparaison aux valeurs représentées sur la Figure D-38, que les cellules bactériennes sont proportionnellement beaucoup plus mobiles que le Carbone Organique Total.

D-2-5 Influence des conditions expérimentales

La teneur en eau et la vitesse d'alimentation influencent :

- le temps de passage de l'eau, donc le temps de contact ;
- la surface de contact entre la solution et le sol, l'organisation des interfaces ;
- l'oxygénation du milieu.

D-2-5-1 Influence de la teneur en eau

Les expériences DjR PN et DjR PA ont été réalisées avec des vitesses d'alimentation similaires, mais des teneurs en eau très différentes : le sol du bassin d'infiltration a été mis en place à une teneur en eau volumique égale à 0,353 cm³.cm⁻³ pour la simulation de la Pluie Normale, et seulement 0,164 cm³.cm⁻³ pour la Pluie d'Automne.

La conductivité hydraulique est par conséquent plus faible lors de l'expérience DjR PA [Musy et Soutter 1991]. Les débits pénétrant dans la colonne de sol, calculés par différence entre le débit alimenté et le débit auquel s'accumule la lame d'eau au-dessus du sol pour les deux expériences, sont représentées sur la Figure D-40. Sont reportés en trait continu sur cette figure les débits d'alimentation de chacune des expériences (PN en jaune et PA en orange) :

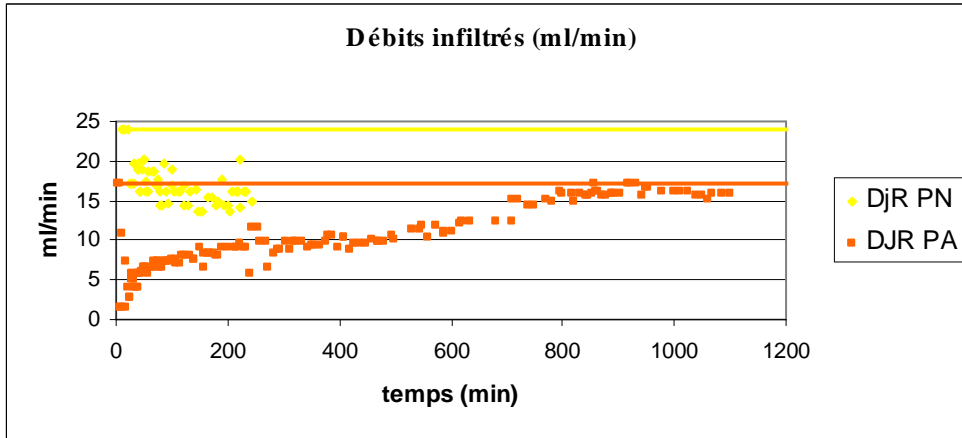


Figure D-40 : Comparaison des débits infiltrés par le sol, au cours des expériences DjR PN et DjR PA

Pendant l'expérience DjR PN, on atteint rapidement un régime quasi-permanent autour de valeurs comprises entre 15 et 20 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. En revanche, pour l'expérience DjR PA, les débits infiltrés diminuent jusqu'à des valeurs presque nulles avant de ré-augmenter lentement. La vitesse d'infiltration augmente ensuite progressivement, au fur et à mesure de l'imprégnation du sol, jusqu'à se stabiliser tardivement autour de 15-20 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ également, après environ 800 minutes d'alimentation continue, soit après que plus de 30 Vp ont été collectés. On atteint des vitesses d'infiltration plus régulières et légèrement plus rapides que pendant DjR PN. En effet, le sol, lentement humecté, est plus uniformément saturé ; de plus, une lame d'eau importante s'est développée pendant DjR PA. La teneur en eau et la charge hydraulique supérieures accélèrent donc à terme le transfert.

En effet, en début d'infiltration, le sol étant initialement plus sec pendant DjR PA, la résistance à l'écoulement en profondeur est très forte [Musy et Soutter 1991] : la conductivité hydraulique est limitée par la diffusion de l'eau à l'intérieur des agrégats. L'eau présente à la surface des particules est fortement adsorbée et ne participe pas à l'écoulement. Le passage de l'eau est alors limité à la porosité inter-agrégats, dans les macropores. En revanche pour la Pluie Normale, les agrégats sont plus humides, donc la porosité intra-agrégats participe plus largement à l'écoulement (Figure D-41).

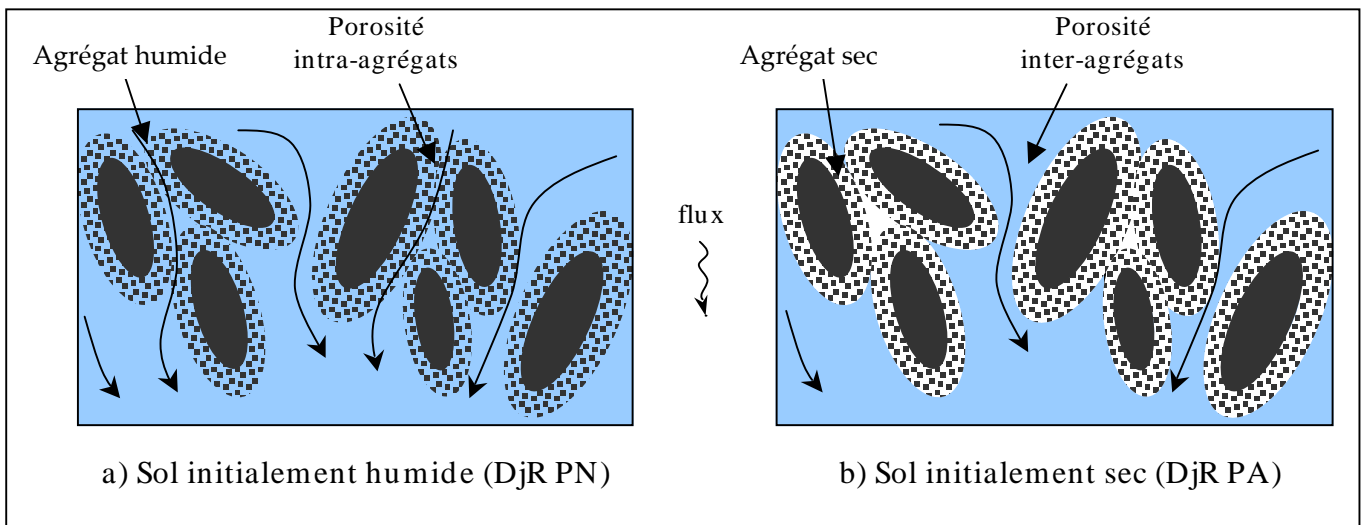


Figure D-41 : Effet du séchage du sol sur l'eau mobile

Cet effet est d'autant plus important dans les sols hydrophobes. En effet, contrairement aux sols qui infiltrent plus facilement l'eau, ce sont les pores les plus larges qui sont remplis les premiers par la solution de sol lors de l'infiltration [Bauters *et al.* 2000].

On observe d'ailleurs une percée précoce du brome, contenu dans la solution d'alimentation, pendant DjR PA (Figure D-15) : les concentrations en brome atteignent un palier après le même temps d'écoulement que pour DjR PN (il n'est donc pas ralenti), soit avant qu'un V_p n'ait été collecté (contre environ 1 V_p pour DjR PN) : toute la porosité ne participe donc pas à l'écoulement en début d'expérience.

L'hydrophobie du sol de surface du bassin est attribuée à la texture fine de la matrice et à sa compacité, mais également aux quantités de matière organique présente, et aux caractéristiques physico-chimiques de cette matière organique [Buczko *et al.* 2006]. Les fractions les plus fines du sol sont les plus hydrophobes, ce qui peut s'expliquer en partie par le fait que ces fractions fines sont les plus riches en matière organique [De Jonge *et al.* 1999]. Celle-ci est abondante, du fait des processus biologiques et microbiologiques des bassins, et des apports en polluants organiques charriés par les eaux de ruissellement. Les polluants (les hydrocarbures, notamment), peu dégradés, confèrent au sol une texture grasse, qui limite l'écoulement de l'eau. L'activité microbienne participe également au phénomène en sécrétant des exsudats hydrophobes [Cosentino et Chenu 2006, Buczko *et al.* 2006]. Une hydrophobie plus importante est par conséquent observée dans les sols de surface par rapport aux horizons inférieurs [McHale *et al.* 2005], et en particulier pour des matrices polluées [Buczko *et al.* 2006, Lassabatère *et al.* 2007].

Or l'hydrophobie est accrue par des teneurs en eau faibles [De Jonge *et al.* 1999, Buczko *et al.* 2006, Liu et Lee 2006, Lassabatère *et al.* 2007]. Le séchage peut modifier la structure 3D du sol, particulièrement avec des textures fines, ainsi que la conformation spatiale et la polarité de la matière organique. En particulier, l'hydrophobie de la matière organique augmente davantage que celle des surfaces minérales lorsqu'elle sèche : ses groupements hydrophobes semblent alors davantage exposés [Liu et Lee 2006]. C'est pourquoi la qualité de la matière organique importe beaucoup quant au lien entre séchage et hydrophobie [Buczko *et al.* 2006].

Ainsi, dans le sol sec, plus hydrophobe, seuls les plus gros pores participent au transfert à l'initiation du flux.

La vitesse d'infiltration pendant DjR PA, dans le sol sec, est par conséquent plus lente en début d'expérimentation que pendant DjR PN, malgré la pression de la lame d'eau, qui atteint une hauteur maximale 3,4 fois plus importante que pendant la Pluie Normale (Tableau D-8).

Puisque l'eau progresse lentement, elle s'étale davantage horizontalement [Gjettermann *et al.* 1997, Laegdsmand *et al.* 1999]. De plus, l'eau met davantage de temps à traverser le sol (voir les temps de percée $t_{s,1}$ dans le Tableau D-7) : le temps de contact entre la solution et le sol est plus important.

Par conséquent, le sodium contenu dans la solution d'alimentation est retenu au début de DjR PA, alors qu'il ne l'était pas au début de l'éluion de DjR PN. Or l'échange de cations est un mécanisme de cinétique rapide. Cela signifie donc que la progression de l'eau dans le sol lui offre davantage de sites d'échange disponibles. Na atteint finalement la même concentration que dans la solution d'alimentation au même instant pour les deux expériences.

De même, certains cations et le COT élués ont montré une grande sensibilité aux conséquences de la diminution de la teneur en eau : ces éléments sont plus concentrés lorsque le sol est plus sec (Tableaux D-13 et D-15).

Tableau D-15 : Maximum et minimum des concentrations en Cu, Zn, Cd, COT, Ca, Cl pendant DjR PA

DjR PA	Valeur maximale	Valeur minimale	Rapport maximum/fond
Cu ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	99,5	8,5	11,7
Zn ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	1000	20	50
Cd ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	1,62	0,1	16,2
COT (mg.l^{-1})	127,4	2,1	62,1
Ca (mg.l^{-1})	1005	12	86,6
Cl (mg.l^{-1})	26,8	0,1	262,7

Ainsi, on mesure 2,2 fois plus de COT dans le premier échantillon collecté lors de la Pluie d'Automne que dans le premier échantillon collecté lors de la Pluie Normale, 2,8 fois plus de Zn, 3,4 fois plus de Cd et 5,2 fois plus de Ca. Cependant, les quantités éluées à chaque instant (en $\mu\text{g.min}^{-1}$, calculées comme le produit des concentrations en mg.l^{-1} et des débits exprimés en ml.min^{-1}) de Ca, Zn, Cd et COT sont similaires pour les deux expériences (Figure D-42).

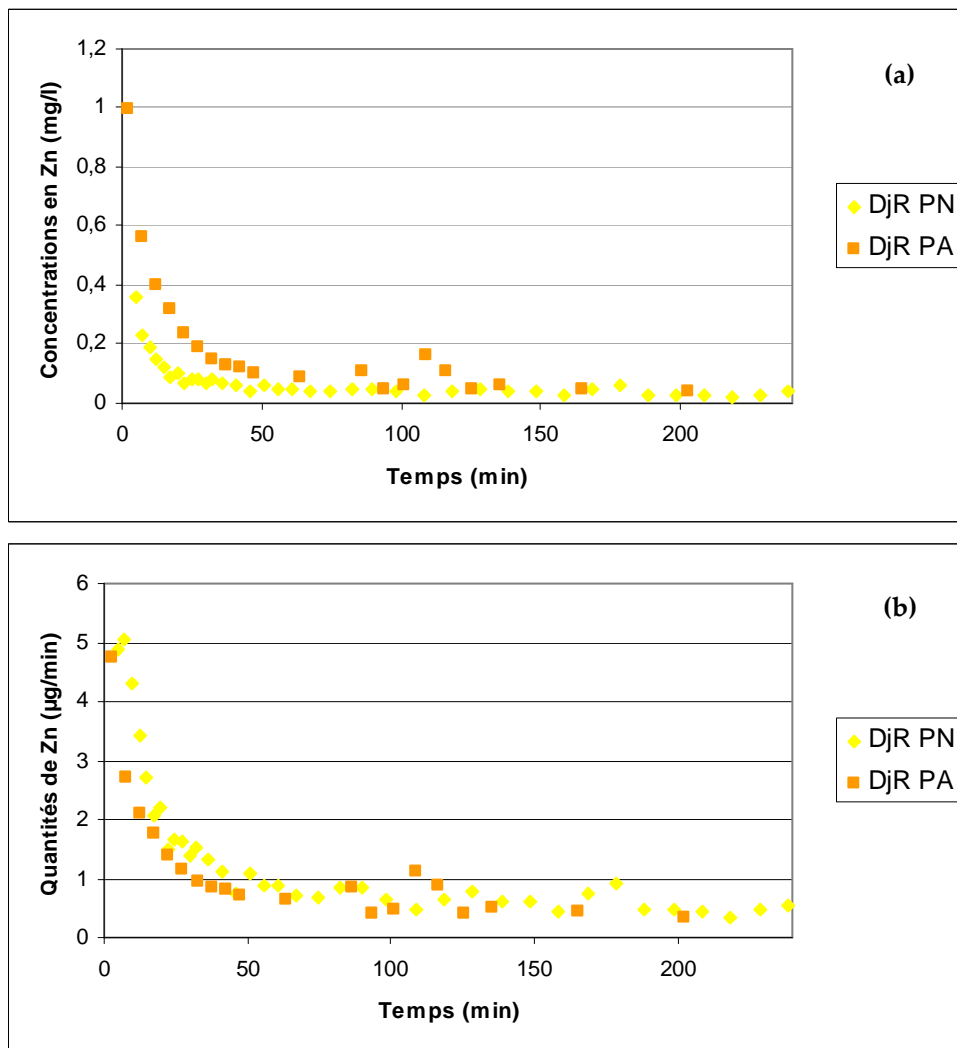


Figure D-42 : Concentrations (a) et quantités (b) de Zn élué pendant DjR PN et DjR PA

Les mécanismes qui gouvernent leur libération ne semblent donc pas influencés par le temps : ils sont de cinétique rapide, et ne sont pas limités par une quelconque diffusion. Les cations majeurs, la matière organique et les métaux en solution sont simplement concentrés pendant DjR PA par rapport à DjR PN du fait du volume d'eau moins important. On a donc un *pool* de matière mobilisable. Cette observation renforce l'hypothèse selon laquelle la mobilité de Zn et Cd serait gouvernée par la dissolution d'une gangue organo-minérale dans laquelle ils seraient inclus.

Le Cu se distingue une fois encore des autres éléments :

→ il est seulement 1,3 fois plus concentré dans le premier échantillon collecté pendant DjR PA que pendant DjR PN (Tableaux D-13 et D-15) ;

→ cela représente au début de l'infiltration des quantités de cuivre libéré 2 à 3 fois moins importantes pendant DjR PA que pendant DjR PN (Figure D-43).

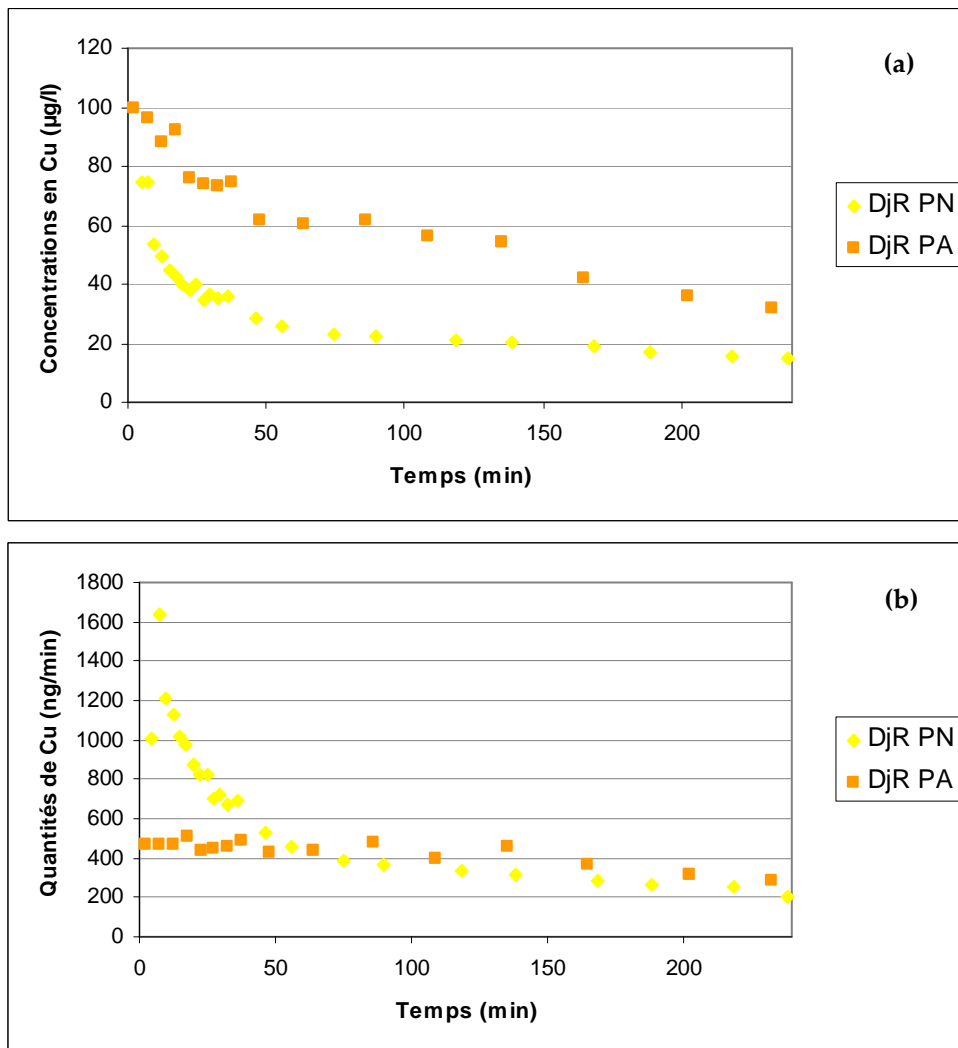


Figure D-43 : Concentrations (a) et quantités (b) de Cu élué pendant DjR PN et DjR PA

On a vu que pendant l'expérience DjR PA, la diminution de la teneur en eau et l'augmentation de l'hydrophobie du sol limitent la diffusion de l'eau dans le solide ; elle met plus de temps à accéder à toutes les surfaces.

Des quantités plus importantes de cuivre sont donc libérées pendant la Pluie Normale, lorsque les agrégats sont visités plus profondément par la solution de sol (cf Figure D-41).

Ceci confirme une localisation du Cu de façon diffuse dans toute la matière solide, et aisément disponible, donc lié par des mécanismes de physisorption, offerts par toutes les surfaces de la matrice solide. La diffusion qui limite la libération de Cu n'est donc pas temporelle mais spatiale. Cela rejoint l'observation d'une rétention supérieure du sodium pendant DjR PA, lorsque des sites d'échange supplémentaires lui sont offerts.

Enfin, comme remarqué plus haut, on n'observe pas de différence significative entre les expériences DjR PN et DjR PA quant aux concentrations en bactéries au début de l'élution (Tableau D-14 et Figure D-44) :

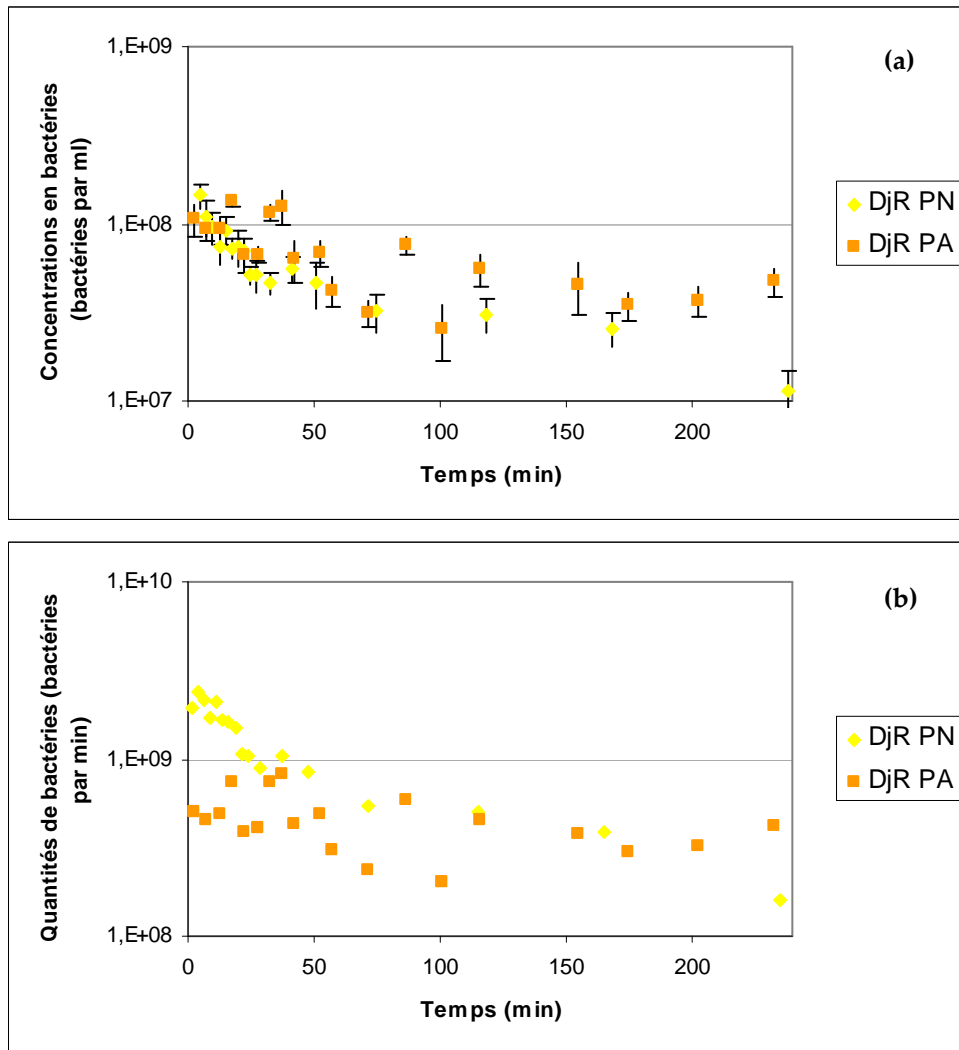


Figure D-44 : Concentrations (a) et quantités (b) de bactéries éluées pendant DjR PN et DjR PA

La libération des bactéries n'est pas conditionnée par la teneur en eau du sol. Les bactéries sont supposées être mieux retenues à l'interface air-eau quand la teneur en eau est plus faible car la surface de cette interface augmente, la fraction d'eau immobile augmente [Schäfer *et al.* 1998b] et est attachée plus fortement aux particules [Jiang *et al.* 2005]. Comme évoqué plus haut, les bactéries ne sont donc pas particulièrement situées à l'interface air-eau, à moins que les différences de teneurs en eau ne soient pas suffisamment importantes.

De même, la vitesse de pore est plus importante au début de l'expérience DjR PN que pour DjR PA, mais n'influence pas la mobilisation des bactéries. Celles-ci ne sont donc pas sensibles au cisaillement hydrodynamique (§ D-2-4-5).

Par conséquent, comme pour le Cu, les quantités de bactéries libérées sont plus élevées pendant la simulation de la Pluie Normale, et relativement constantes pendant toute la durée de l'expérience DjR PA.

D-2-5-2 Influence de la vitesse d'alimentation

Les simulations des Pluies d'Orage mettent en œuvre des vitesses d'alimentation 8 fois plus élevées que pendant les Pluies Normales, 11 fois plus que pendant les Pluies d'Automne. Pour l'expérience BR PO, cependant, les concentrations en solutés en début d'éluion ne sont pas significativement différentes (Tableau D-16) de celles obtenues au cours des expériences BR PN (Tableau D-11) ou BR PA (Tableau D-12) :

Tableau D-16 : Maximum et minimum des concentrations en Cu, Zn, COT, Ca et Cl pendant BR PO

BR PO	Valeur maximale	Valeur de fond	Rapport maximum/fond
Cu ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	42,0	3,1	13,5
Zn ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	1080	20	54
COT (mg.l^{-1})	56,5	1,2	48,3
Ca (mg.l^{-1})	610	6,3	96,7
Cl (mg.l^{-1})	8,48	<LD	∞

On retrouve en particulier les similarités groupant le zinc, les majeurs et le COT, par opposition au cuivre.

Les expériences réalisées à intensité élevée avec le sol du bassin de Django Reinhardt présentent en revanche des différences importantes.

D'un point de vue hydrodynamique, tout d'abord, on observe une déstabilisation du sol. On a invoqué plus haut l'implication de la sursaturation du sol et de la libération, sous la pression de l'eau, des macropores colmatés par des particules (§ D-2-2-3). On a cependant pas observé d'effondrement pendant l'expérience BR PO. Cette différence est attribuée au fait que le sol du bassin de Django Reinhardt, tel que mis en œuvre dans ces expériences, est plus hydrophobe que celui du bassin Routier : les lames d'eau qui se développent sont plus élevées, l'eau ne peut pas s'infiltrer si l'épaisseur de sol est supérieure à 10 cm, si le sol est trop sec ou trop humide...

Pour des sols hydrophobes, contrairement aux sols qui infiltrent plus facilement l'eau, le front d'infiltration est instable, irrégulier, il n'est pas homogène selon la direction verticale : du fait de la résistance à l'infiltration, l'eau suit des chemins préférentiels [Bauters *et al.* 2000, Buczko *et al.* 2006], et ces chemins préférentiels se développent davantage lorsque l'intensité de l'alimentation est plus élevée [Gjettermann *et al.* 1997, Ritsema et Dekker 2000]. Ces chemins préférentiels, inexistantes en début d'alimentation, se forment au fur et à mesure de la pluie [Ritsema et Dekker 2000].

On observe une densité plus importante de grosses particules. Les dénombrements bactériens et les analyses granulométriques montrent que le compartiment colloïdal inférieur à $5\ \mu\text{m}$ n'est en revanche pas influencé par l'augmentation de la vitesse du flux. Le cisaillement hydrodynamique, mobilisant des particules grossières qui s'accumulent dans les chemins empruntés par l'eau, peut donc participer à l'effondrement du sol.

En conséquence de ce régime hydrodynamique particulier, les flux sont très rapides. La macroporosité active est donc plus faible, donc les temps de contact diminuent [Laegdsmand *et al.* 1999]. De plus, le flux ne diffuse pas et une partie de la porosité n'est pas visitée (elle est *by-passée*) : la surface de la porosité visitée par l'eau est donc moindre. Cela influence la mobilisation des éléments. En particulier, les concentrations en brome et en sodium atteignent rapidement celles de la solution d'alimentation : il n'y a ni dispersion ni échange, les temps de transfert étant trop courts pour que le sodium puisse accéder à des sites d'échange (Figure D-45).

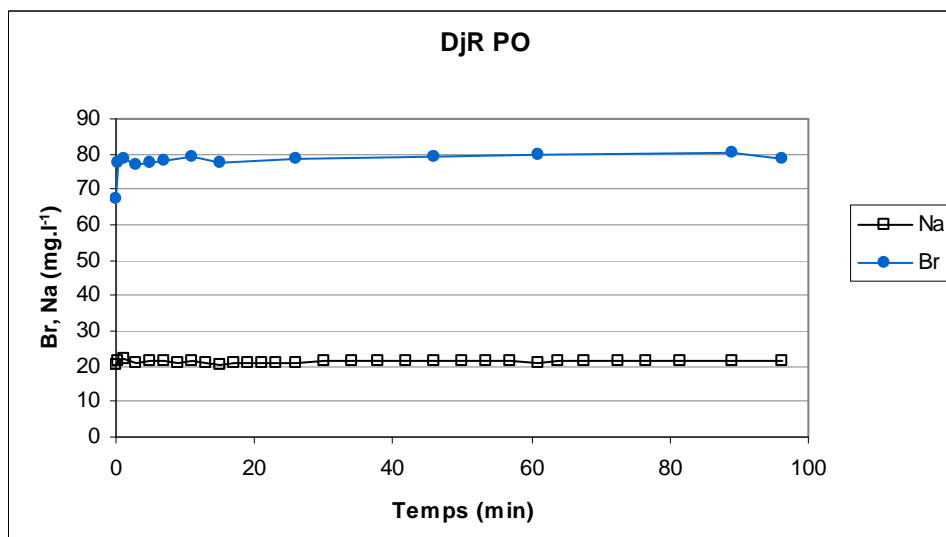


Figure D-45 : Evolution des concentrations en Br et Na pendant l'expérience DjR PO

De même, les teneurs maximales en solutés sont plus faibles pendant ces expériences (Tableaux D-17 et D-18) que pendant DjR PN (Tableau D-13) :

Tableau D-17 : Maximum et minimum des concentrations en Cu, Zn, COT, Ca, Cl pendant DjR PO

DjR PO	Valeur maximale	Valeur de fond	Rapport maximum/fond
Zn ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	160	20	8
Cu ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	17,3	2,8	6,3
COT (mg.l^{-1})	9,04	1,39	6,5
Ca (mg.l^{-1})	20,0	7,0	2,9
Cl (mg.l^{-1})	0,602	<LD	∞

Tableau D-18 : Maximum et minimum des concentrations en Cu, Zn, Ca, Cl pendant DjR PO BIS

DjR PO BIS	Valeur maximale	Valeur de fond	Rapport maximum/fond
Zn ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	180	20	9
Cu ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	40,46	1,89	21,4
Ca (mg.l^{-1})	69,2	2,4	29,2
Cl (mg.l^{-1})	2,619	<LD	∞

Ces tableaux indiquent également que les concentrations de fond sont plus faibles, témoignant d'un épuisement rapide des éléments relargables depuis la porosité visitée.

Pendant ces expériences, on observe une corrélation dans l'éluion des éléments, en particulier pour les cations : ils sont par instant libérés conjointement de façon très importante (Figure D-46) :

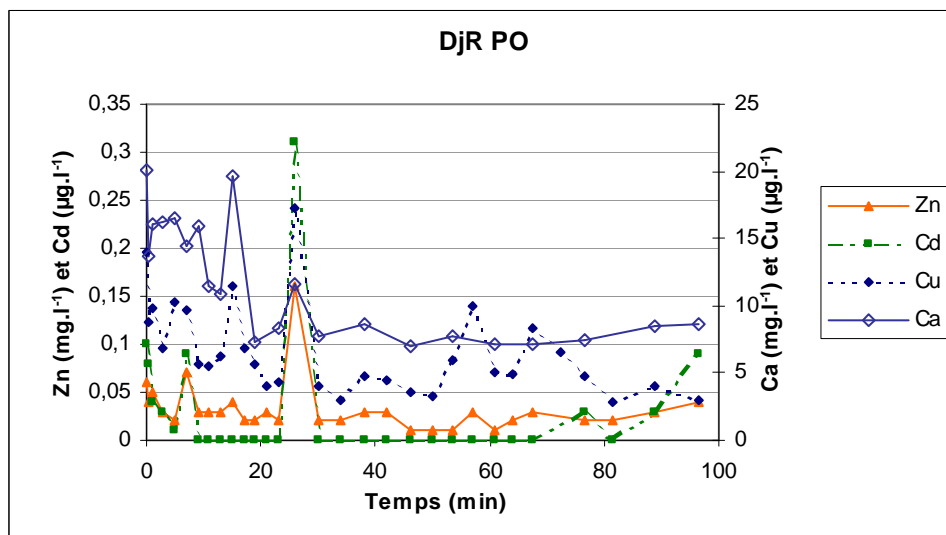


Figure D-46 : Evolution des concentrations en métaux pendant l'expérience DjR PO

La libération est donc probablement conditionnée par un mécanisme de seuil lié à la granulométrie des particules.

Les échantillons bruts collectés pendant les Pluies d'Orage à partir du sol du bassin de Django Reinhardt sont trop peu turbides pour être minéralisés, mais trop concentrés pour être analysés correctement. Moins de COT est par exemple détecté dans la fraction totale que dans la fraction inférieure à $0,45 \mu\text{m}$: la présence de particules grossières ($> 5 \mu\text{m}$) diminue la capacité de détection et/ou de dégradation de l'appareil. Cela souligne les difficultés analytiques rencontrées pour caractériser le compartiment colloïdal.

D-2-6 Observations en Microscopie Electronique à Transmission

On a observé des échantillons collectés à partir des expériences réalisées avec l'horizon de surface du bassin de Django Reinhardt (A_{DJR}) :

→ l'échantillon collecté en début d'élution de la simulation de PO (effluents riches en particules, peu filtrés par le sol) ;

→ l'échantillon collecté en début d'élution de la simulation de PN (lorsque les échantillons sont les plus concentrés).

Les deux méthodes de préparation des échantillons (résine ou dépôt de goutte) apportent la même qualité d'image et d'analyse.

D-2-6-1 Echantillon issu de DjR PO

On observe dans l'échantillon collecté en début de Pluie d'Orage beaucoup de grosses particules (1-5 μm), probablement minérales, et de plus petites inférieures au micron, ce qui est en accord avec les analyses granulométriques (Figure D-47).

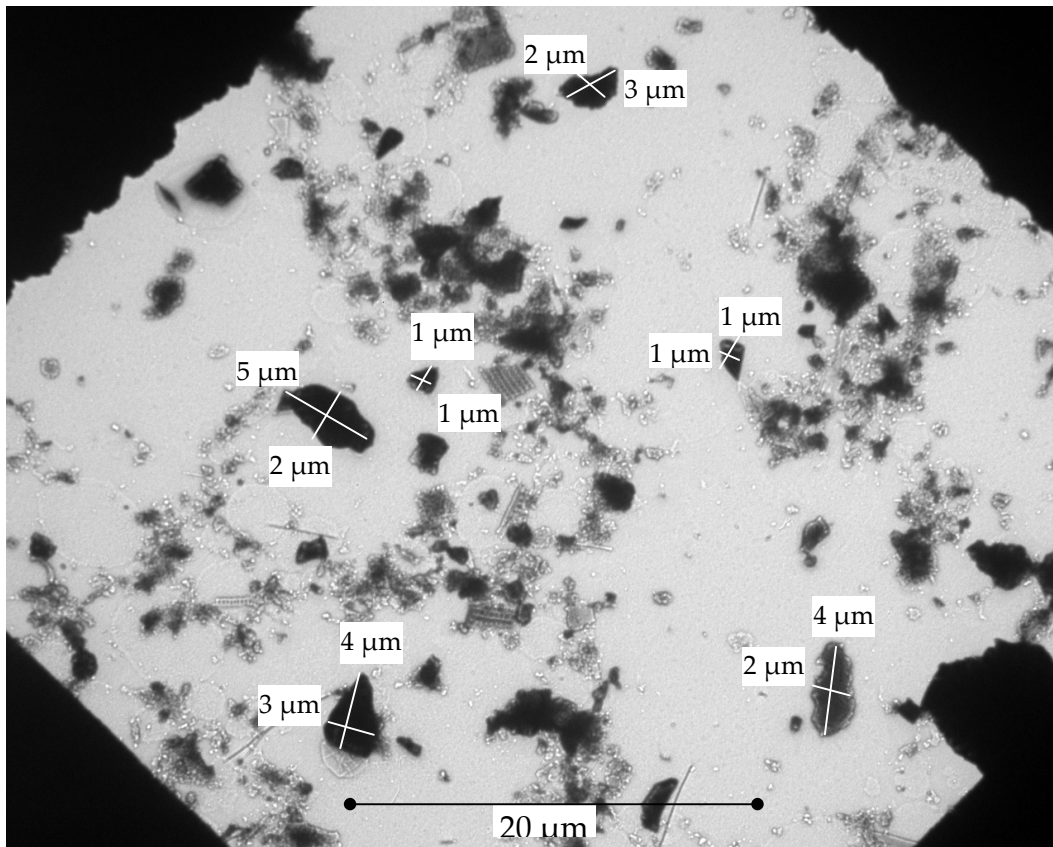


Figure D-47 : Observation MET d'une lame mince préparée à partir du premier échantillon collecté pendant DjR PO (grossissement x1750)

Les figures suivantes illustrent, par une sélection d'images et d'analyses X, la diversité des particules observées dans cet échantillon. La Figure D-48 montre deux grossissements de l'image ci-dessus. On y a reporté les tailles des particules (déterminées par le logiciel d'analyse d'image) et une sélection de points auxquels on a réalisé une analyse élémentaire (EBS). Les spectres obtenus grâce à la diffraction sont présentés par la Figure D-49.

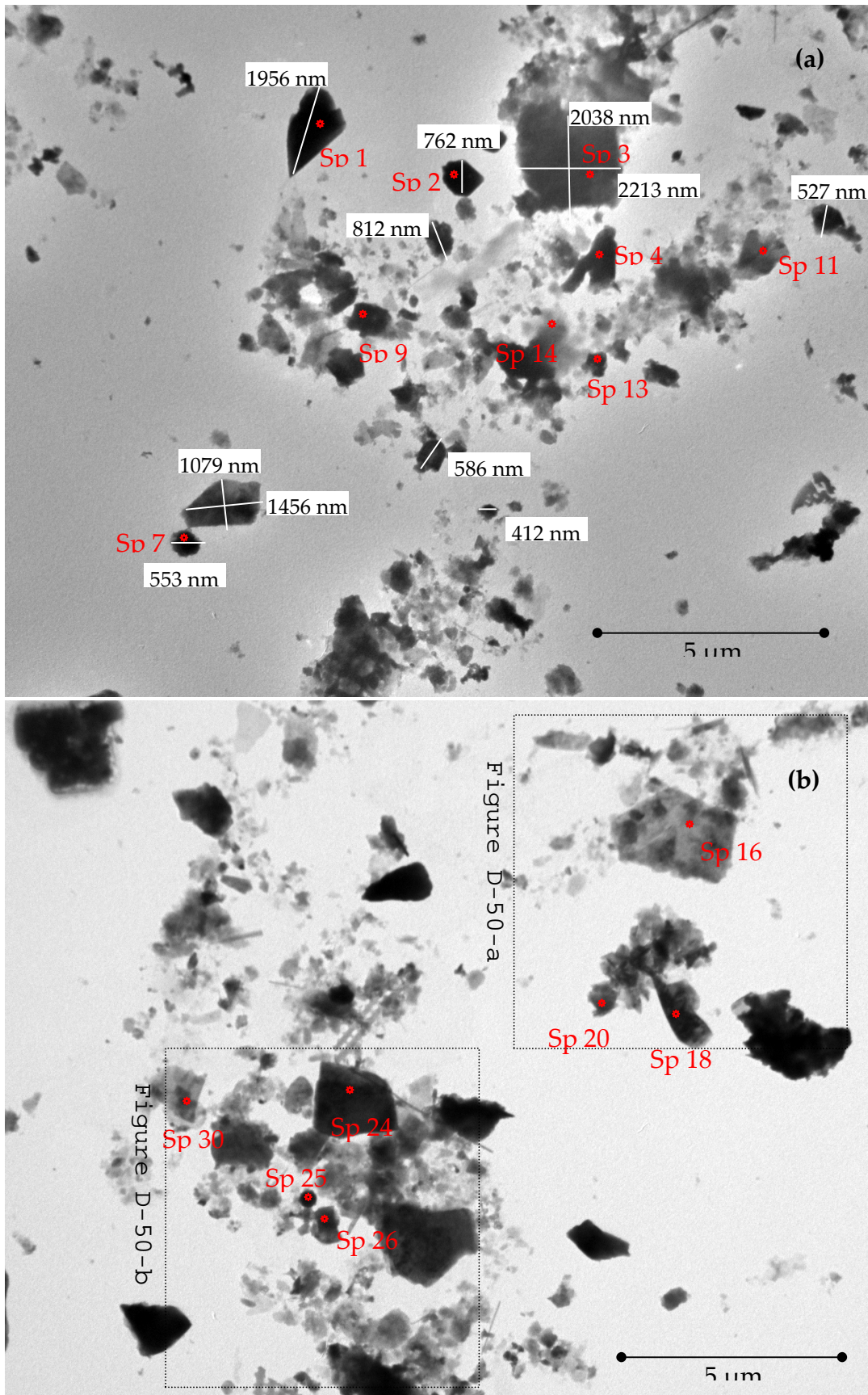
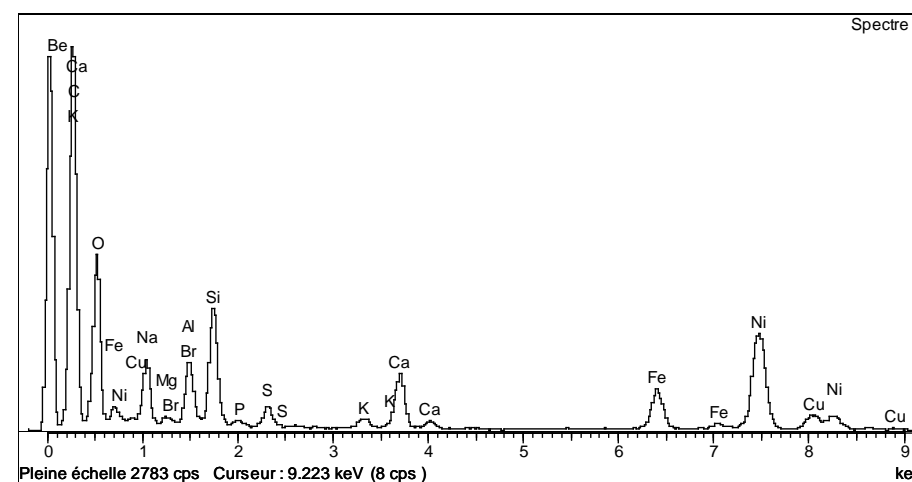
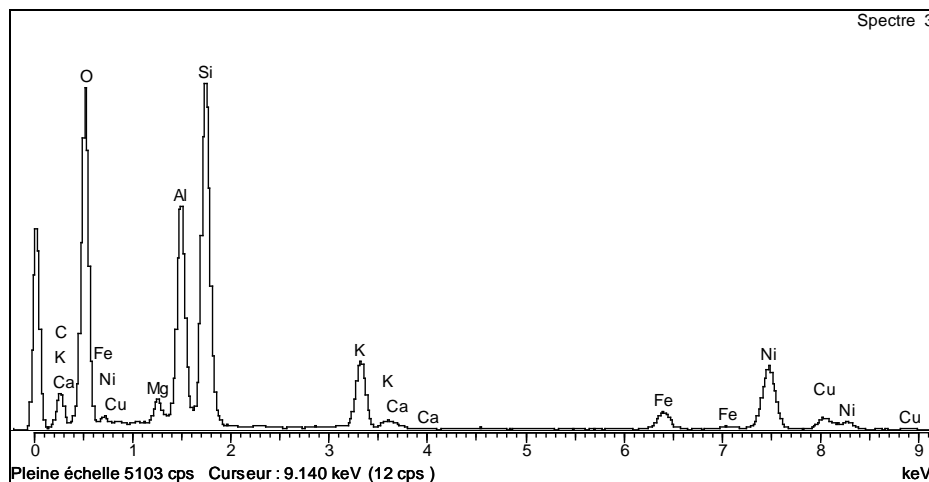
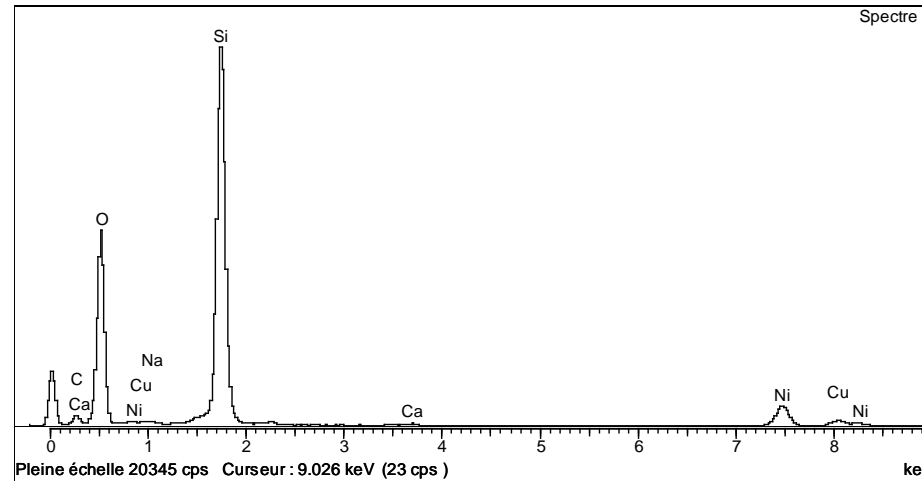
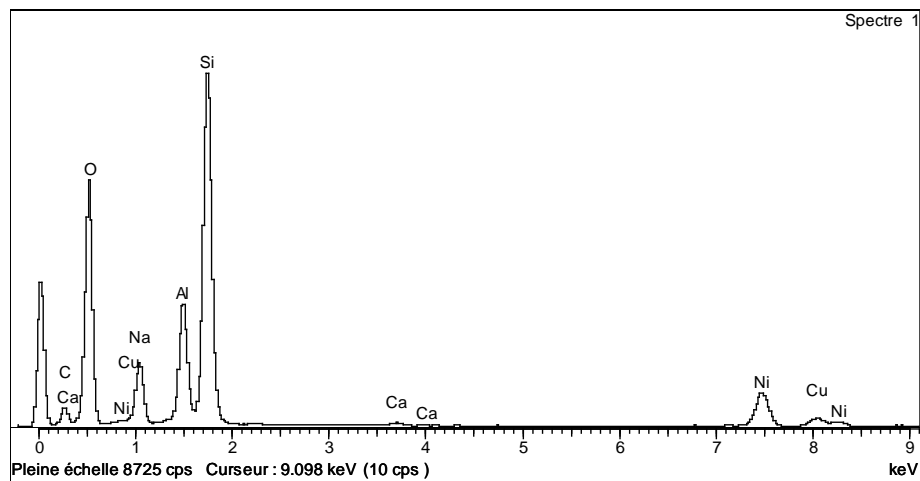
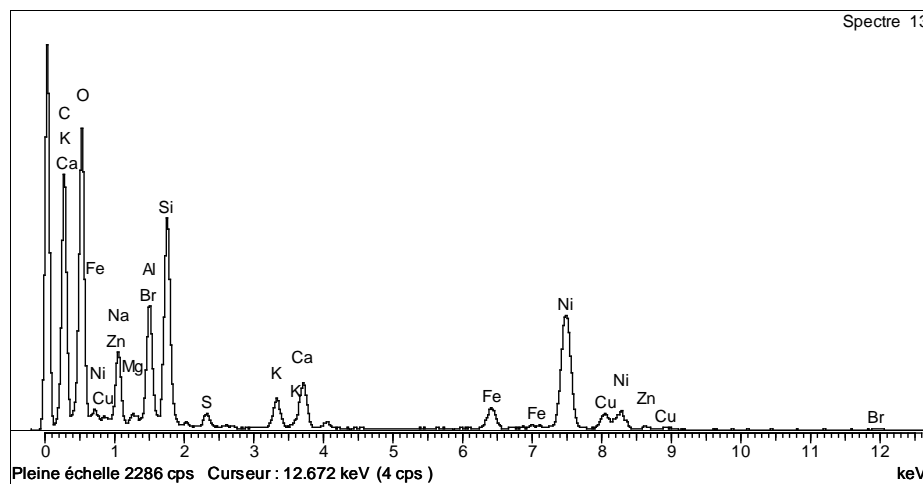
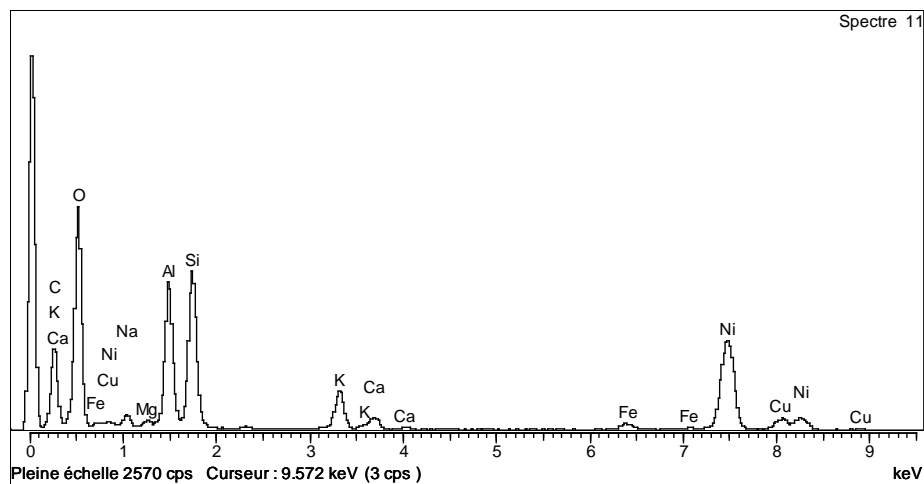
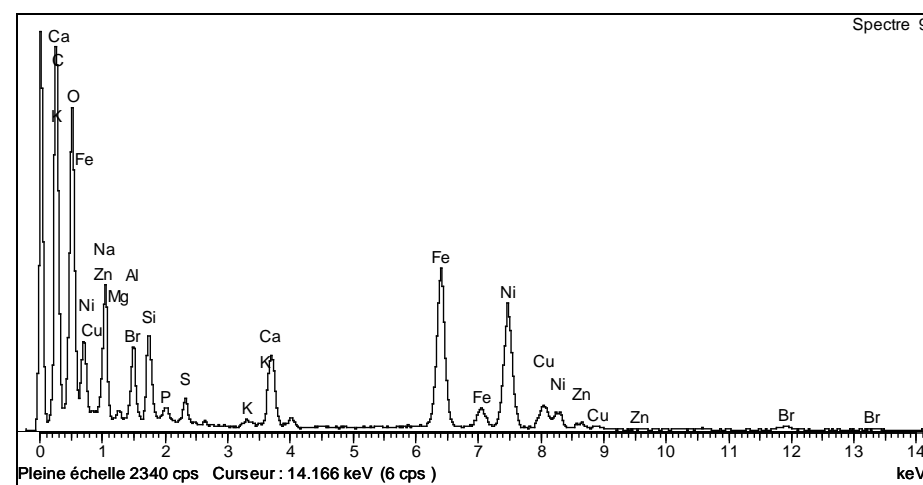
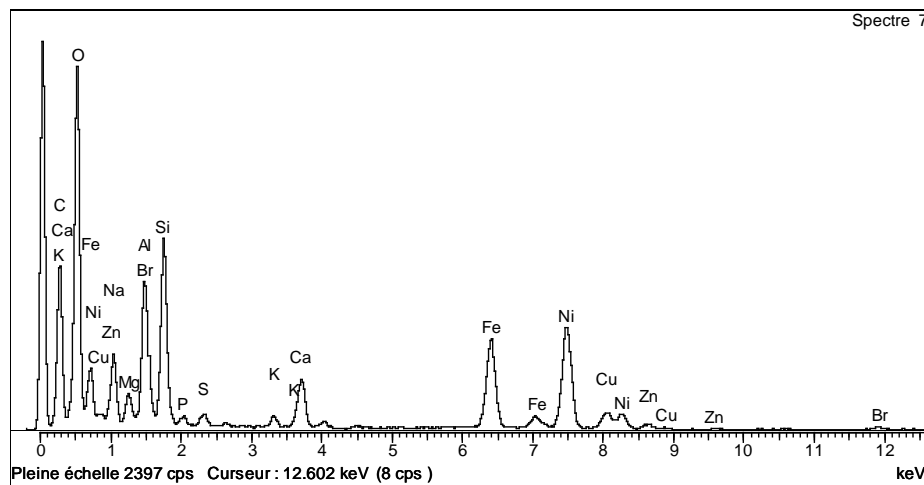
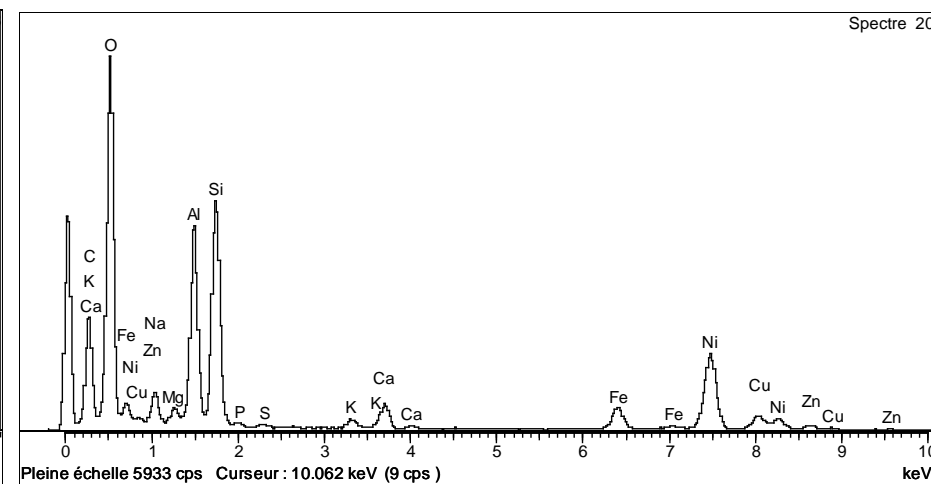
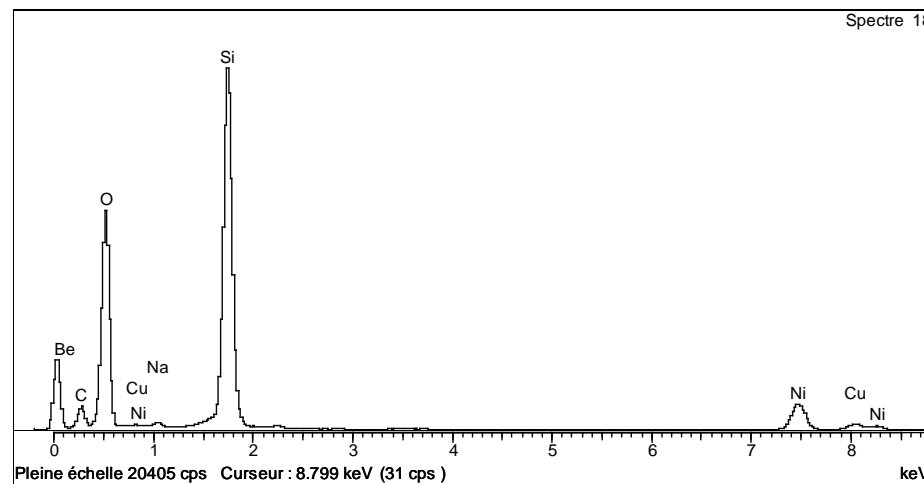
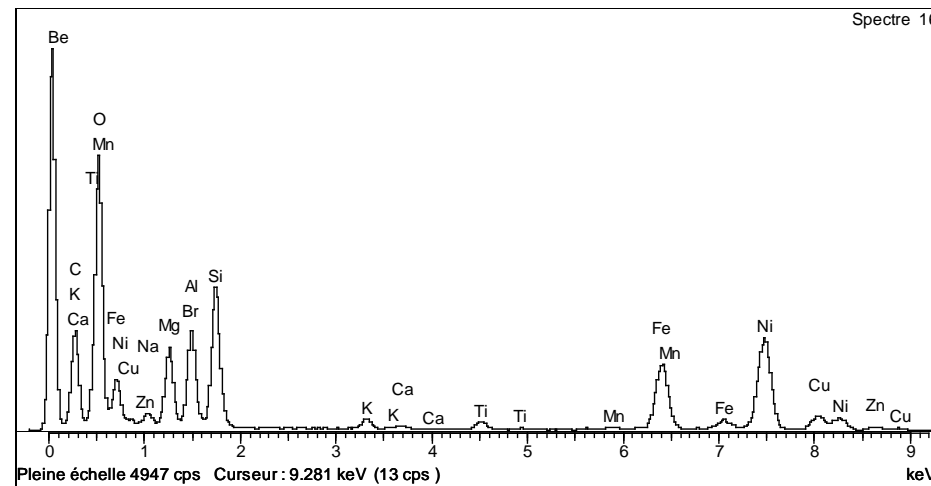
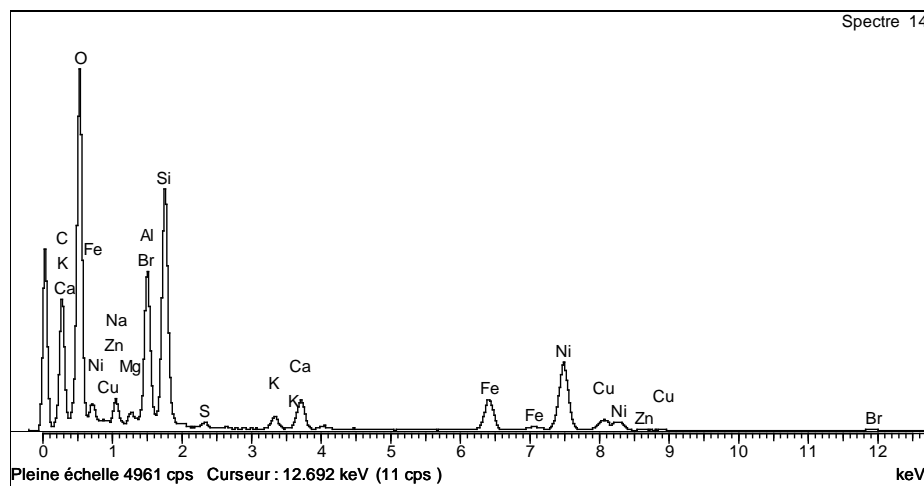


Figure D-48 : Observations MET d'une lame mince préparée à partir du premier échantillon collecté pendant DjR PO (grossissement x4900)







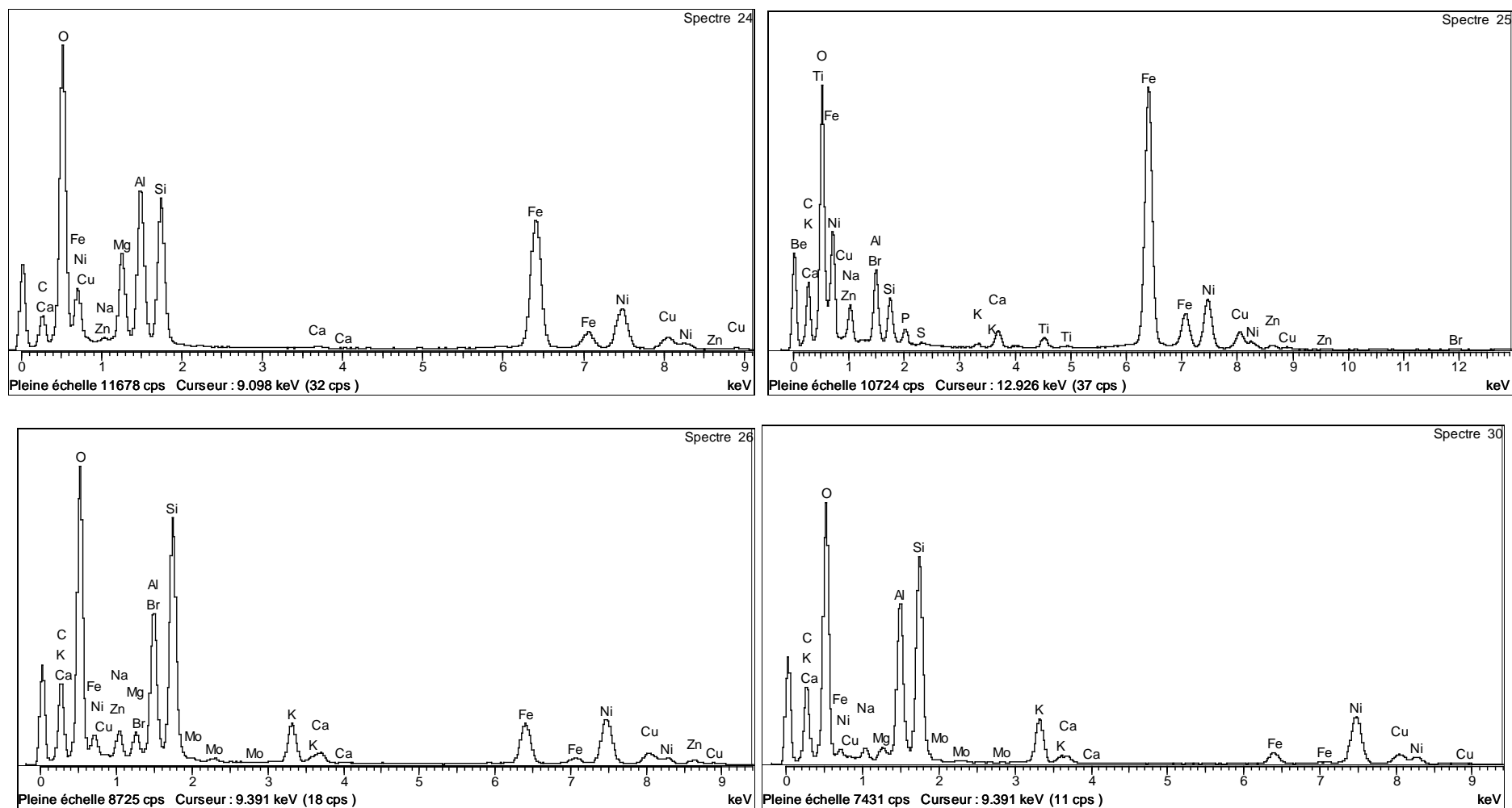


Figure D-49 : Analyses relatives au premier échantillon collecté pendant DjR PO

On peut distinguer a priori les particules selon leur aspect :

→ les particules sombres sont généralement des quartz si elles sont grosses et anguleuses, ou des oxydes (souvent de fer) si elles sont plus petites et arrondies.

→ les particules plus claires peuvent être de la matière organique, ou des argiles, dont la forme en feuillet est caractéristique ; elles contiennent souvent des cations occlus entre les couches (plus ces cations sont nombreux, plus les feuillets sont espacés, donc plus l'argile apparaît claire).

Ces cations peuvent également être libres. Ainsi, certains spectres identifient le brome, contenu dans la solution d'alimentation.

Les particules correspondant aux Spectres 1, 2 et 18 présentent le même aspect, sombre et grossier ; mais tandis que l'analyse confirme que les Spectres 2 et 18 correspondent à une particule de quartz pur (SiO), le Spectre 1 correspond à un mélange entre du quartz et une argile (une smectite ou une illite, puisque le rapport atomique entre les éléments Si et Al est égal à 2).

De même, les particules correspondant aux Spectres 7 et 25 sont petites, arrondies et sombres, caractéristiques d'oxydes, ce qui est confirmé par l'analyse. La particule correspondant au Spectre 7 contient de plus un peu de quartz (SiO) et de l'argile (une kaolinite, car Al et Si sont équimolaires) et des cations (Ca^{2+} , K^+) peuvent être intercalés entre les feuillets. La particule correspondant au Spectre 25 contient elle aussi un peu d'argile, ainsi que de la matière organique (présence de P, S).

Les argiles sont très abondantes. Les Spectres 3, 4, 13, 14, 16, 26, 30 correspondent à des argiles 2/1, pouvant comporter divers cations intercalés (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). Le Spectre 4 présente le même profil que le Spectre 3, ainsi que de la matière organique et des oxydes de Fe. Le Spectre 30 identifie quant à lui la présence de molybdène. C'est un oligo-élément pour les végétaux, fréquemment utilisé en alliage dans l'acier : il provient probablement des eaux pluviales.

Les Spectres 11, 20 et 24 correspondent à des argiles 1/1 (kaolinite), pouvant également contenir des cations interfoliaires (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). La kaolinite correspondant au Spectre 24 contient en outre, en proportions équivalentes, des oxydes de Fe. Celle correspondant au Spectre 20 est liée à des oxydes, à des cations libres, et à de la matière organique (P, S, Cl), sans doute des débris végétaux.

Enfin, le Spectre 9 identifie de la matière organique, liée à beaucoup de Fe et de Ca, probablement libres.

Ainsi, cet échantillon contient un large panel de minéraux différents. On a de plus une bonne adéquation entre les observations et les analyses, mais ces dernières montrent en outre que peu de particules sont pures. En particulier, les associations entre la matière organique et la matière minérale sont fréquentes.

Les métaux étudiés ici ont été peu détectés par l'analyseur. Les analyses détaillées (cf Annexe V) confirment cependant la présence de Zn dans les particules correspondant aux Spectres 7, 9, 13, 14, 16, 20, 24, 25 et 26 (jusqu'à 0,41 % massique). De même, bien que ça n'apparaisse pas sur le spectre, la particule correspondant au Spectre 3 contient des traces de Cd (jusqu'à 0,13 % massique).

Enfin, la comparaison des pics de teneurs de Ni et de Cu, dus au portoir et à la grille, sont supposés présenter un rapport constant (entre 2 et 5 d'après les mesures réalisées dans le fond). Or les Spectres 18, 24, 25 et 26 identifient davantage de Cu que de Ni. Il est donc très probable que ces particules contiennent des traces de Cu, bien qu'on ne puisse ni le confirmer ni le quantifier.

La Figure D-50 montre deux grossissements de l'image précédente :
→ une argile vraisemblablement recouverte de matière organique (a) ;
→ des grains de quartz et des oxydes de Fe (b).

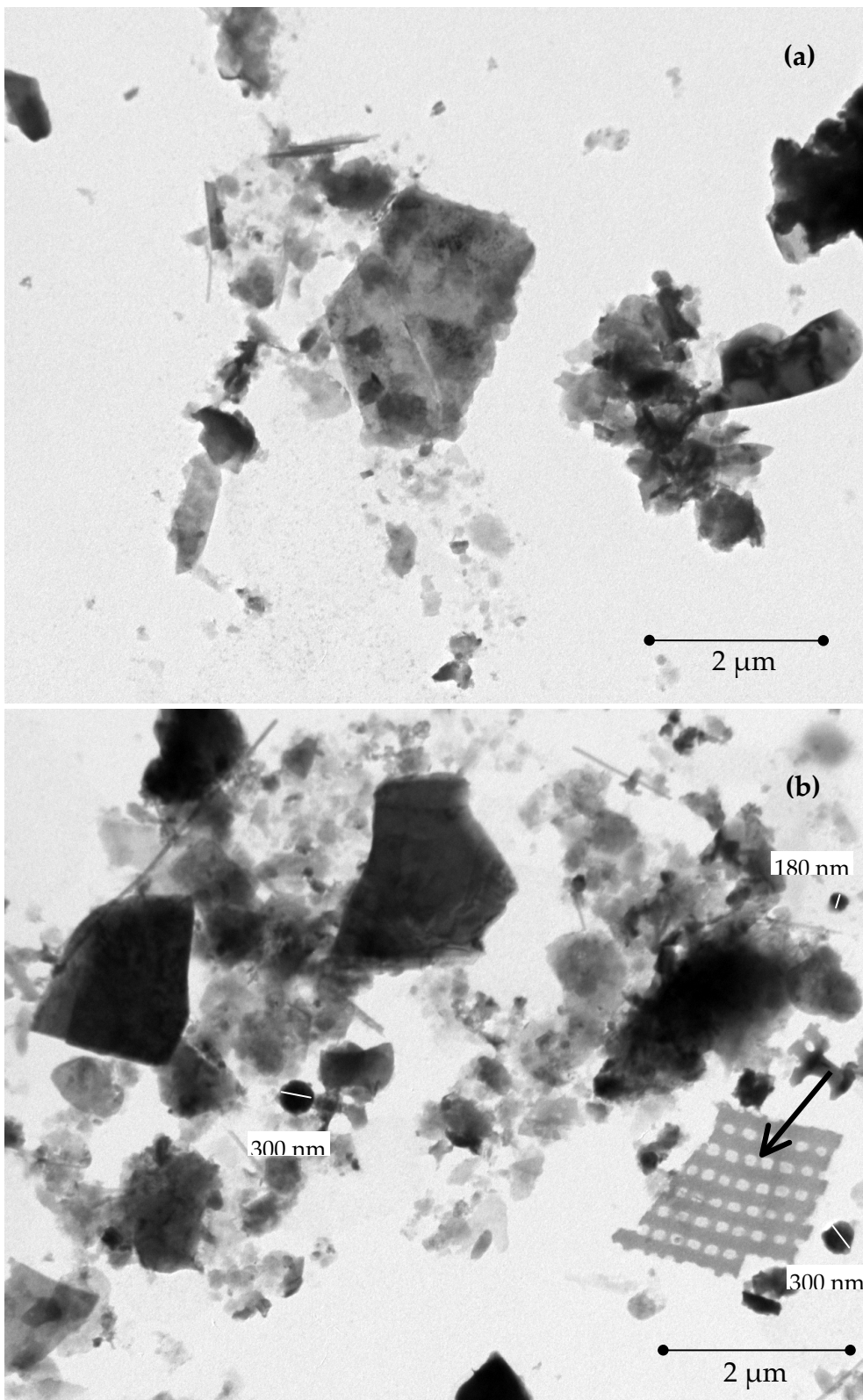


Figure D-50 : Observations MET d'une lame mince préparée à partir du premier échantillon collecté pendant DjR PO (grossissement x10500)

Cette échelle permet de mieux distinguer la matière organique, diffuse, éparse, qui est omniprésente dans l'échantillon. On voit également sur cette dernière image (flèche) une forme de canevas : il s'agit d'un fragment de diatomée (Figure D-51), probablement fossilisée, dont la thèque est majoritairement constituée de silicate (SiO_4^-) :

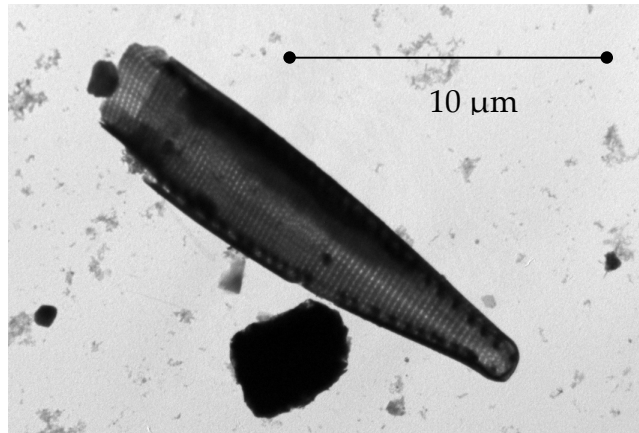


Figure D-51 : Diatomée observée au MET (grossissement x3300)

D-2-6-2 Echantillon issu de DjR PN

L'échantillon collecté au début de l'expérience DjR PN est très similaire. Cependant, quel que soit le mode de préparation, il semble à grossissement équivalent plus gras, et paraît contenir moins de matière organique éparse (Figure D-52-a). Les spectres correspondant aux particules repérées sur la Figure D-52-b sont présentés par la Figure D-53.

Les particules correspondant aux Spectres 1 et 2 sont deux kaolinites pures (1/1). Malgré leur couleur sombre, Sp 3 et Sp 4 sont deux illites ou deux smectites (argiles 2/1), toute deux liées à des cations et de la matière organique. Comme son aspect le laissait présager, la particule correspondant au Spectre 9 est un oxyde de Fe, mais mêlé d'argile et entouré de matière organique (gangue). La particule correspondant au Spectre 10 est probablement mélangée à des cations, interfoliaires ou non. Enfin, la particule correspondant au Spectre 11, malgré sa clarté, est constituée de quartz pur (SiO_2). Les particules correspondant aux Spectres 3, 4 et 9 contiennent du Zn (jusqu'à 1,11% massique).

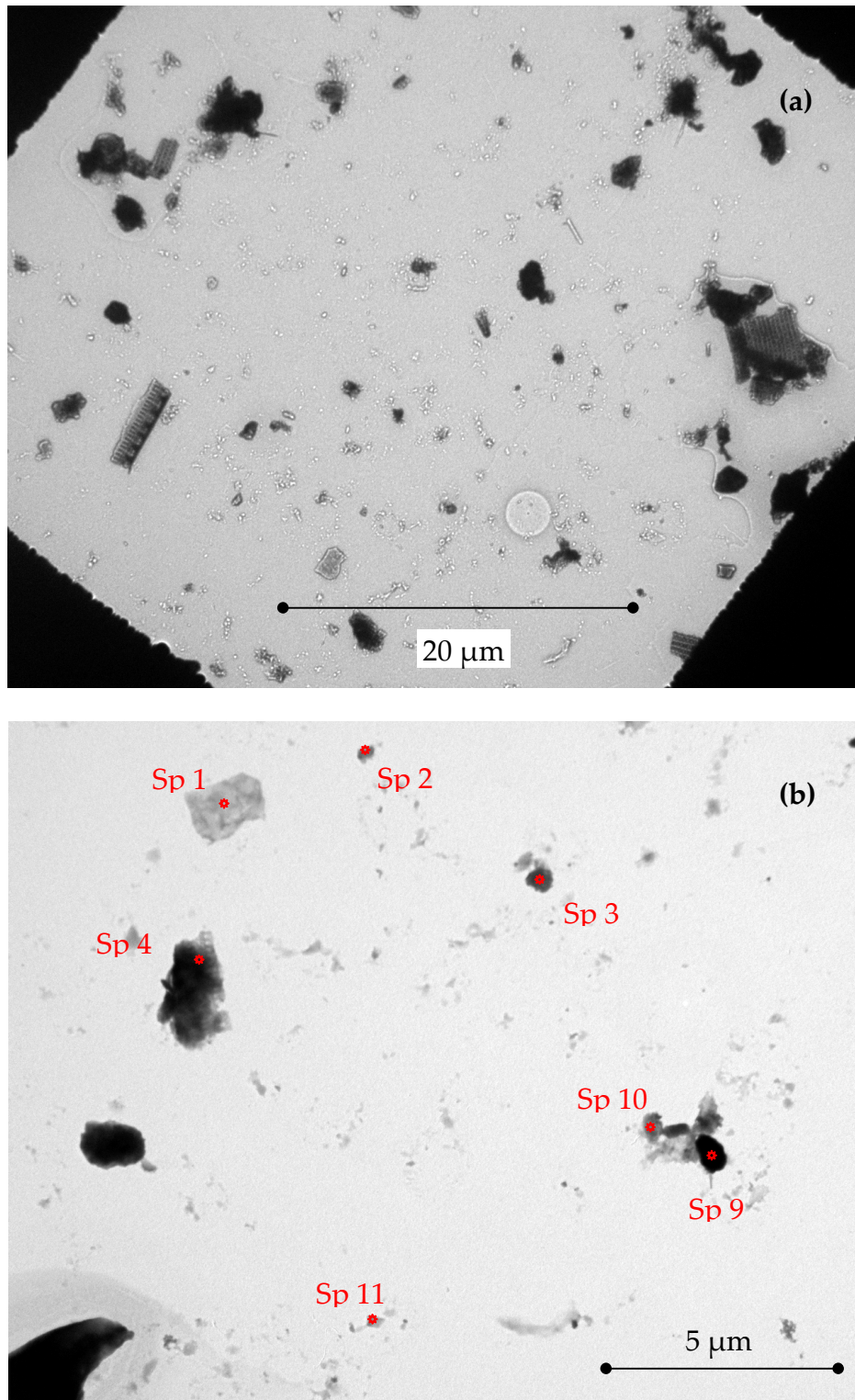
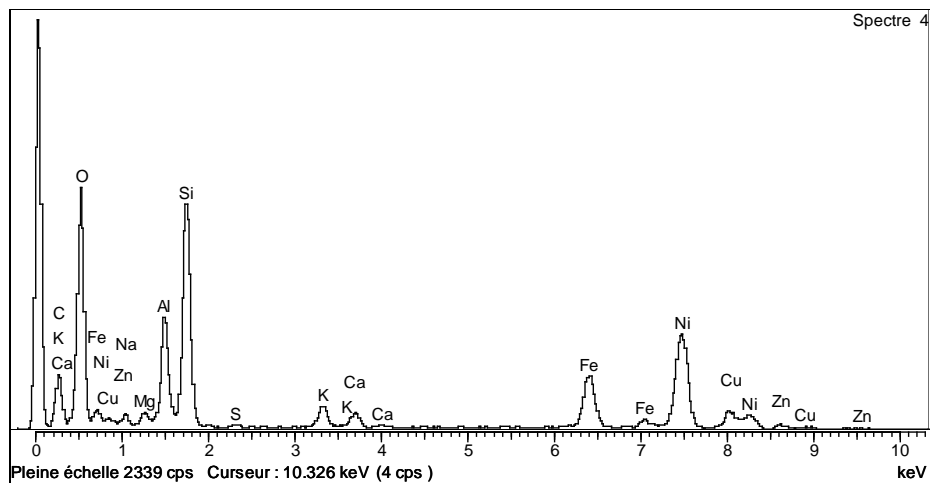
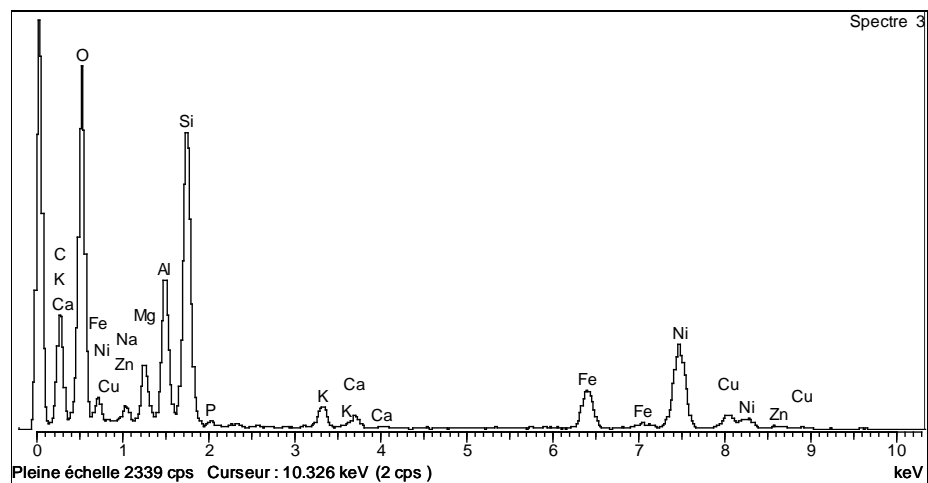
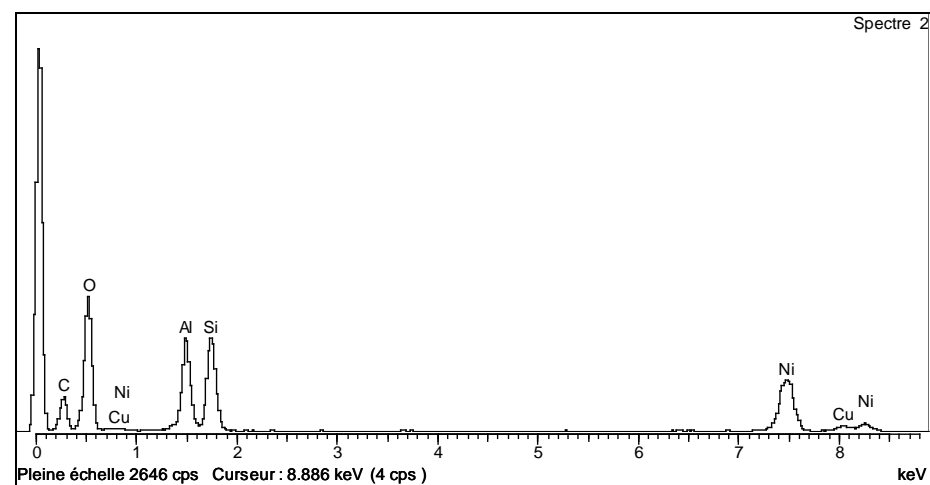
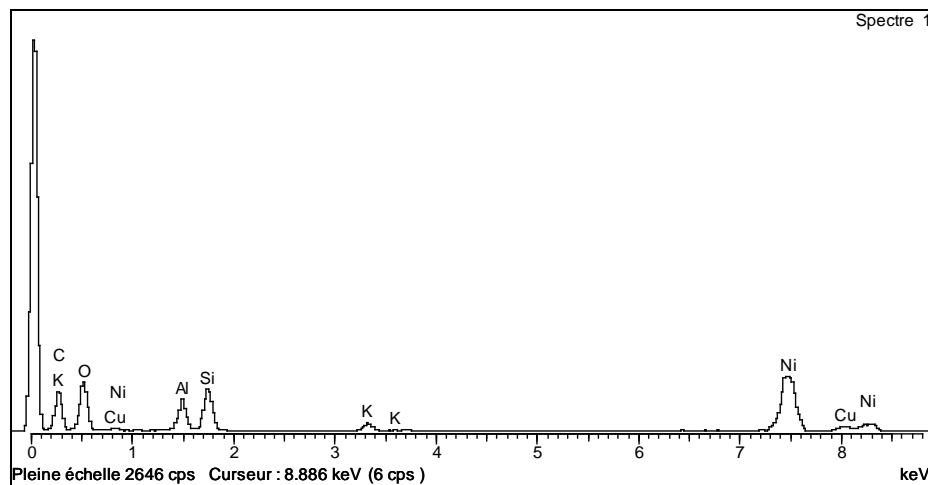


Figure D-52 : Observations MET d'une lame mince préparée à partir du premier échantillon collecté pendant DjR PN : grossissement x 1750 (a) et 4900 (b)



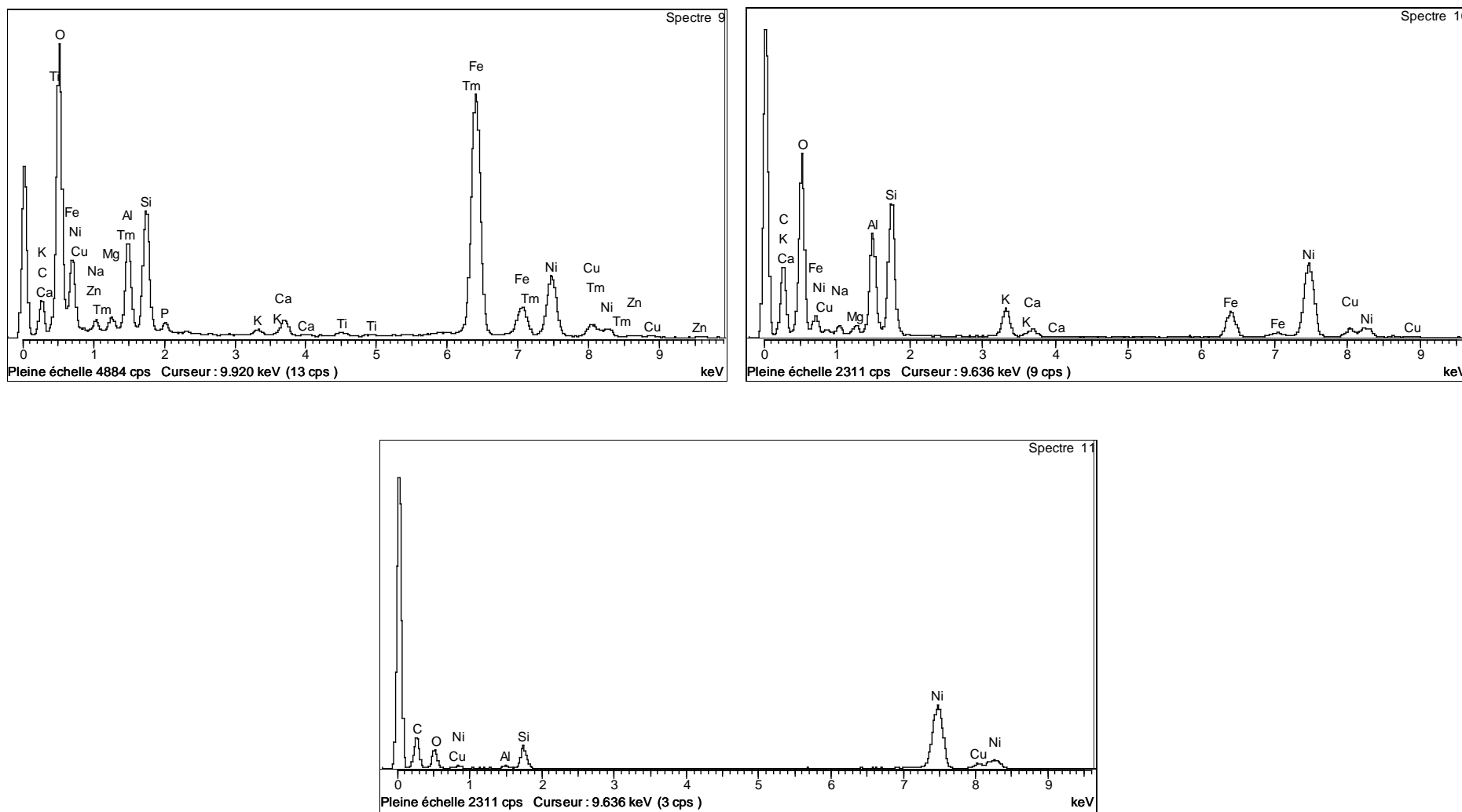


Figure D-53 : Analyses relatives au premier échantillon collecté pendant DjR PN

D-2-6-3 Synthèse des observations MET

La fraction colloïdale est abondante dans les effluents issus de l'Horizon pollué. Les particules sont distribuées selon une large gamme de tailles et de formes : la limite de séparation fixée à 0,45 µm pour distinguer les fractions dissoute et particulaire apparaît donc comme très arbitraire. Non seulement elle fait disparaître la diversité des colloïdes observés, mais elle occulte la présence de colloïdes très fins, mesurant de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres.

Les colloïdes présents sont également de natures variées. Les effluents contiennent notamment de nombreuses argiles (1/1 et 2/1), des oxydes de fer et du quartz. Ces particules ne sont pas pures, mais mixtes. Elles peuvent être associées entre elles ou avec de la matière organique. Il a déjà été rapporté ailleurs que la fraction colloïdale facilement dispersable était caractérisée par des teneurs importantes de carbone organique associé à des minéraux [Séquaris *et al.* 2004].

Malgré ces points communs, les effluents collectés pendant la Pluie Normale et pendant la Pluie d'Orage se distinguent par leur aspect. L'échantillon collecté pendant la Pluie d'Orage contient des fragments de matière immobiles en conditions normales d'écoulement à travers le sol de surface. Ce sont des particules minérales ou organo-minérales de granulométrie plus grossière, mais aussi de la matière organique diffuse « macromoléculaire ».

Notons enfin que le choix des spectres montrés ici est arbitraire. En particulier, les métaux sont peu détectés sur les particules, mais cela ne suffit pas à infirmer la possibilité d'un transfert colloïdal évoqué plus haut (§ D-2-4-4). De plus, l'abondance d'autres éléments limite la détection des métaux, et la préparation des échantillons ne garantit pas la conservation des liaisons.

Les analyses X ne permettent pas non plus d'identifier la forme sous laquelle est présent le fer (oxyde de Fe ou occlus dans les argiles) car l'oxygène est omniprésent dans les échantillons. De même, on ne peut pas déterminer si le calcium est libre ou non, sauf s'il s'agit d'un précipité pur.

Enfin, peu de cellules bactériennes ont été observées ; quelques-unes étaient présentes sur les lames obtenues à partir de PN, mais leur grande taille évoquait plutôt des bactéries exogènes. Les cellules sont pourtant abondantes dans les échantillons. Le mode de préparation est donc préjudiciable à leur intégrité.

La préparation des résines requiert diverses étapes de centrifugation (10 000 trs.min⁻¹, soit 18032 g, pendant 15 minutes). Des dénombrements réalisés ultérieurement par coloration au DAPI ont montré que cette séparation n'était pas efficace : les bactéries étaient distribuées de façon quasiment équivalente dans les culots et les surnageants. Des pertes importantes sont donc occasionnées. La découpe des résines en fines lamelles réduit ensuite fortement la probabilité d'observer une cellule intègre.

Les observations de dépôts de gouttes se font quant à eux sous vide d'air. Les cellules sont alors probablement détruites, ou écrasées [F. Van Oort, INRA Versailles, Comm. Pers.].

D-2-7 Bilans de masse

D-2-7-1 Influence du type de pluie

On a additionné les quantités de métaux, de COT, de Ca et de bactéries récupérées dans les effluents pour chaque pluie, lors de l'infiltration et du drainage.

Les quantités de métaux et de COT élués dans les colonnes sont présentées ci-après (Tableau D-19) :

Tableau D-19 : Sommes de métaux, de COT, de bactéries et de Ca éluées en sortie de colonne

		Dans les colonnes					
		Zn (µg)	Cu (µg)	Cd (µg)	COT (mg)	Nombre de bactéries	Ca (mg)
A BR	PN	282,9	54,3	116,2	17,0	5,2. 10 ¹⁰	125,8
	PA	819,4	164,7	4,8	44,1	9,1. 10 ¹¹	238,1
	PO	728,9	92,6	21,9	53,7	8,1. 10 ¹⁰	228,3
A DjR	PN	274,7	128,0	0,5	30,9	1,6. 10 ¹¹	115,8
	PA	766,2	303,3	20,6	80,4	6,9. 10 ¹¹	361,3
	PO	604,6	115,9	0,5	49,5	2,7. 10 ¹¹	179,6
	PO BIS	558,5	149,5	0,9	-	4,0. 10 ¹¹	146,9

On retrouve tout d'abord le comportement particulier du Cd : les pics observés pendant les événements expliquent les grandes quantités de Cd élué pendant certaines expériences (BR PN, BR PA, BR PO, DjR PA).

Pour les expériences réalisées avec le sol du Bassin Routier, les quantités de Zn, de COT et de Ca lixiviées pendant les expériences PA et PO sont similaires. C'est donc le volume, la hauteur d'eau infiltrée, qui influence principalement les quantités éluées de ces éléments.

En revanche, les pluies longues (PA) mobilisent des quantités beaucoup plus importantes de Cu et de bactéries que les pluies intenses (PO). En effet, ces éléments continuent à être mobilisés massivement tout au long de l'infiltration et du drainage. Ils sont donc dépendants de la durée de la pluie plutôt que du volume infiltré.

Comme observé précédemment (§ D-2-5-2), l'intensité semble donc être un paramètre peu important au regard de la hauteur ou de la durée de la pluie. Cela signifie en particulier que la charge gravitaire induite par la lame d'eau n'entraîne pas de mobilisation supplémentaire. Le contrôle de la vitesse d'infiltration par l'hydrophobie du sol participe à atténuer les effets de l'augmentation du débit d'alimentation.

D-2-7-2 Comparaison des proportions éluées pour les différents éléments

On a rapporté ces valeurs aux quantités initialement présentes dans le sol. Les pourcentages obtenus sont reportés dans le Tableau D-20 :

Tableau D-20 : Proportions massiques éluées au cours de chaque expérience, par rapport aux teneurs totales initialement présentes dans les sols mis en colonne

		% de Zn élué	% de Cu élué	% de Cd élué	% de COT élué	% de bactéries éluées	% de Ca total élué	% de Ca échangeable élué
A BR	PN	0,08%	0,13%	9,42%	0,07%	3,59%	*	7,62%
	PA	0,20%	0,36%	0,34%	0,15%	55,76%	*	12,88%
	PO	0,19%	0,22%	1,68%	0,20%	5,25%	*	13,07%
A DJR	PN	0,05%	0,25%	0,04%	0,13%	4,65%	0,39%	5,55%
	PA	0,11%	0,50%	1,29%	0,28%	16,82%	1,04%	14,92%
	PO	0,10%	0,22%	0,04%	0,20%	7,55%	0,60%	8,55%
	PO BIS	0,09%	0,28%	0,07%	*	11,28%	0,49%	6,97%

* Non déterminé

Des quantités importantes de calcium échangeable sont effectivement mobilisées par les pluies simulées ; cela représente également des pourcentages relativement élevés de la teneur en Ca total, comparativement aux métaux ou au COT. L'analyse par diffraction couplée à la Microscopie Electronique à Transmission a montré que ce cation pouvait être libre ou occlus dans les feuillets d'argile. La dissolution de la calcite en particulier génère beaucoup d'ions Ca^{2+} libres.

Les proportions de cuivre mobilisé sont comparativement plus élevées que la matière organique, le calcium total (représentatif des minéraux principaux), et les autres métaux. Ce métal est réputé pour sa faible « mobilité » dans les sols, par rapport à Zn ou Cd. Or la libération de Cu n'est limitée que par l'accès progressif de la solution aux agrégats, tandis que les métaux liés aux éléments organiques et minéraux solubles s'épuisent rapidement.

De plus, les mesures de teneurs totales en métaux ne permettent pas de prédire leur mobilité : le zinc est en effet proportionnellement aussi mobile dans les deux sols, alors que le cuivre est proportionnellement plus facilement libéré par le sol du bassin de Django Reinhardt que par celui du Bassin Routier. C'est cohérent avec les tests de désorption : après 24 h de contact, A_{DJR} , qui est 2 fois plus concentré en Zn que A_{BR} , libérait 2 fois plus de Zn, mais 6 fois plus de Cu, alors que les teneurs en Cu sont similaires dans les deux sols.

Bien que la matière organique soit très abondante dans les horizons de surface des bassins, la proportion de carbone soluble mobile est faible. Le Carbone Organique Total est élué en proportions similaires au zinc. On a vu que leur libération était de plus corrélée dans le temps. La matière organique mobile :

- est impliqué dans la libération de Zn et Cd ;
- peut participer au transfert de ces métaux sous forme colloïdale (inférieure à 0,45 µm) ou complexée à la matière organique soluble.

Enfin, comme pour le cuivre, les proportions de bactéries éluées sont en revanche élevées. Les quantités très importantes de bactéries récupérées au cours des pluies longues (PA), respectivement 56 et 17% pour le Bassin Routier et le bassin de Django Reinhardt, peuvent être expliquées par une multiplication des cellules pendant le temps d'expérimentation, comme démontré plus haut.

Il est probable que les bactéries n'aient pas eu le temps de se développer pendant les événements PN et PO. Mais les bactéries continuent à être libérées à des concentrations importantes quelle que soit la durée d'écoulement (entre 10^6 et $7 \cdot 10^7$ bactéries par ml). Elles semblent donc facilement mobilisables, comme les autres colloïdes de tailles inférieures à 5 µm.

Ces résultats sont donc cohérents avec le fait que les bactéries sont très mobiles, par rapport à d'autres éléments tels que le COT, comme démontré plus haut.

D-2-7-3 Extrapolation aux bassins

On a extrapolé les quantités éluées pour chaque évènement, de la surface des colonnes (78,54 cm²) à la surface totale des bassins (550 m² pour le Bassin Routier et 10 000 m² pour le bassin de Django Reinhardt). Les quantités potentiellement éluées pour chaque évènement sous le bassin sont présentées dans le Tableau D-21 :

Tableau D-21 : Sommes de métaux, de COT, de bactéries et de Ca élués extrapolées à la surface des bassins

		Sous les bassins					
		Zn (g)	Cu (g)	Cd (g)	COT (kg)	Nombre de bactéries	Ca (kg)
A BR	PN	19,8	3,8	8,1	1,2	$3,7 \cdot 10^{15}$	8,8
	PA	57,4	11,5	0,3	3,1	$6,4 \cdot 10^{16}$	16,7
	PO	51,0	6,5	1,5	3,8	$5,7 \cdot 10^{15}$	16,0
A DjR	PN	349,7	163,0	0,7	39,3	$2,1 \cdot 10^{17}$	147,5
	PA	975,6	386,1	26,2	102,4	$8,7 \cdot 10^{17}$	460,0
	PO	769,8	147,6	0,7	63,0	$3,4 \cdot 10^{17}$	228,7
	PO BIS	711,1	190,4	1,2	-	$5,1 \cdot 10^{17}$	187,0

Les quantités de métaux, de COT, de bactéries et de Ca potentiellement mobilisés ne sont pas anecdotiques. Elles représentent à l'échelle des bassins des quantités importantes.

On considère dans l'Est de Lyon une pluviométrie annuelle de 650 mm (Equation C-8). On a environ 5 PO par an (soit 100 mm) et 5 PA par an (soit 100 mm). Restent donc 450 mm de précipitations générés par des pluies normales, soit 75 évènements. Les sommes de métaux, COT, Ca et bactéries potentiellement mobilisés sur un an, pour chacun des bassins, sont présentées dans le Tableau D-22, en masses (kg) et en termes de pourcentage de la masse totale présente dans les bassins :

Tableau D-22 : Quantités de métaux, COT, bactéries et Ca potentiellement élués en une année

	Zn		Cu		Cd		COT	
	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%
A BR	2	7,67%	0,38	12,90 %	0,62	716,36%	124	6,66%
A DjR	35	3,45%	15,00	18,51%	0,19	2,86%	3773	9,48%

	Bactéries		Ca total		
	Cellules	%	kg	% de Ca total	% de Ca échangeable
A BR	$6,21.10^{17}$	573,97%	824	-	701,18%
A DjR	$2,21.10^{19}$	388,27%	14402	29,20%	445,44%

On obtient des pourcentages largement supérieurs à 100% de Cd extrait, à cause des pics de concentration imputés à la présence de « pépites » de Cd. Il en va de même pour le Ca et pour les bactéries, les *pools* de Ca échangeables et de bactéries étant renouvelables dans le temps.

Enfin, les flux de métaux mobilisables à l'échelle des ouvrages sont très importants. Sans apports extérieurs supplémentaires, le zinc présent dans le Bassin Routier pourrait être potentiellement extrait en 13 ans, le cuivre en moins de 8 ans. De même, dans le bassin de Django Reinhardt, le zinc serait extrait en 29 ans, le cuivre en 5,5 années. Le carbone est également potentiellement très mobile.

D-2-8 Conclusions

D'un point de vue hydrodynamique, les horizons de surface des bassins se caractérisent par une saturation rapide de la macroporosité. La microporosité semble moins facilement accessible, ce qui est caractéristique des sols hydrophobes. Le degré et la vitesse de saturation dépendent à la fois des conditions hydriques initiales et de l'intensité de l'alimentation. L'imprégnation et la saturation de la surface régulent alors l'infiltration.

La vitesse d'alimentation influence peu les concentrations en métaux mobilisables : la même surface de contact est offerte à la solution. Cela confirme également qu'une partie importante du volume poral est sollicitée par le passage de la solution. Les débits d'alimentation mis en jeu étant importants, il est possible que les différences de régime hydraulique entre les différentes Pluies n'aient pas d'influence significative.

En revanche, l'état hydrique initial est déterminant, car il conditionne l'accès de la solution aux agrégats. Son effet est magnifié par l'hydrophobie des sols. Liu et Lee [2006] soulignent que les sols hydrophobes gardent en mémoire les phases de séchage qu'ils ont subies. Ces matériaux doivent donc être caractérisés et étudiés en l'état, en modifiant le moins possible l'état hydrique. Cela remet donc en question les expériences réalisées avec un séchage préalable du sol (même s'il a été réhumidifié), qui peut profondément modifier l'hydrophobie, la structure et la conformation du sol, et par là influencer les surfaces et temps de contact, éventuellement induire des chemins préférentiels.

La mobilisation de Cd et Zn semble liée à la dissolution du complexe organo-minéral, auquel ils sont liés conjointement par chimisorption (par exemple, par complexation avec la matière organique), précipitation ou co-précipitation sous forme de carbonates, ou encore incorporés dans la matrice minérale. Ils sont donc libérés quelles que soient les conditions chimiques du milieu en quantités similaires. Il est possible que la dissolution des carbonates gouvernent, à l'équilibre, la libération de ces métaux. Les expériences ont de plus montré que le cadmium pouvait être libéré de façon soudaine, suggérant la présence de « pépites » de cadmium.

La mobilisation du cuivre se distingue des autres éléments : il est localisé de façon plus diffuse et moins accessible, et est soumis à des phénomènes de rétention différents. Il s'agit de mécanismes de physisorption (§ C-3-2-1) ; les similarités de la « cinétique » de libération de Cu, et la rétention de Na qui s'effectue par échange de cations, suggèrent de plus que ce même type de sorption intervient probablement. Ce mécanisme est rapidement réversible [Hillel 1998, Heidmann *et al.* 2005], mais limité par l'accessibilité de la solution aux sites de sorption du cuivre (diffusion spatiale). Il en résulte une mobilité faible en apparence, mais qui perdure tout au long de l'élution. Le pourcentage de Cu élué par rapport aux teneurs initialement contenues dans le sol est donc élevé par rapport au zinc ou à la matière organique.

Notons que cette particularité n'a pas été mise en évidence lors d'expériences antérieures, qui simulaient des intensités de pluie plus faibles : le temps de contact était augmenté et la limitation par la diffusion spatiale n'apparaissait pas. Durand [2003] (dans des bassins d'infiltration) et Tack *et al.* [1999] avaient conclu à des quantités de Cu mobilisable ou échangeable bien inférieures à celles de Zn ou Cd, par des méthodes d'extraction. Ce contraste souligne les limites de ces méthodes, qui ne mettent pas le sol en contact avec des solutions de compositions chimiques représentatives des milieux naturels.

Dans la solution de sol, les métaux sont majoritairement présents dans la fraction inférieure à 0,45 μm , qui est généralement admise comme correspondant à la fraction

« dissoute ». La Microscopie Electronique à Transmission a montré cependant que des particules de petites tailles, de natures très diverses, étaient abondantes dans les effluents issus des sols de surface des bassins. Cette technique a permis d'identifier des colloïdes minéraux et organo-minéraux, ainsi que la présence de matière organique diffuse, dont la mobilité est limitée par la taille.

La littérature souligne l'affinité des métaux pour la matière humique, en particulier pour les plus petits colloïdes, sous forme d'acides humiques et fulviques [Mercier *et al.* 2001, Deberdt *et al.* 2002, Citeau 2003, Durand 2003, Durin 2006], qui sont les composants principaux du carbone organique dissous dans les sols [Mercier *et al.* 2001]. Durand [2003] avait ainsi observé dans des bassins d'infiltration nantais un lien entre Zn et Cd d'une part, et les acides fulviques, mobiles, d'autre part.

La complexation des métaux en solution, avec la matière organique (comme les acides fulviques) ou les anions (comme Cl⁻) peut également expliquer les similarités entre les « cinétiques » de l'élution de Zn et Cd avec celle de la matière organique mobile, des anions et cations majeurs. En revanche, le cuivre transféré sous forme dissoute ne semble pas complexé de façon prépondérante ni avec la matière organique, ni avec les anions majeurs.

La matière organique soluble est jeune, peu minéralisée [Gerritse 1996, John *et al.* 2005]. Or le degré de minéralisation semble lié à la taille des particules et des agrégats [Stemmer *et al.* 1998, John *et al.* 2005, Liu et Lee 2006] :

→ les macroagrégats présentent des concentrations importantes en carbone en cours de dégradation (ratio C/N élevé) ;

→ dans les microagrégats, en revanche, le niveau de dégradation est plus faible, la matière organique n'évolue plus (ratio C/N bas).

On observe donc une dualité de la matière organique, cohérente avec nos résultats : le cuivre semble présent dans les microagrégats, moins accessibles, lié à de la matière organique qui évolue peu, tandis que la mobilisation de Zn et Cd (et éventuellement leur transfert) est liée à la dissolution de la matière organique jeune, mobile (acides fulviques, polluants organiques hydrophobes...).

Les concentrations en bactéries, enfin, sont similaires en début d'expérience quelles que soient la vitesse d'alimentation et la teneur en eau initiale du milieu.

Même à forte intensité, les bactéries mobiles, comme les autres colloïdes fins, ne sont pas soumises au cisaillement hydrodynamique subi par les particules plus grossières à forte intensité de pluie. Elles semblent protégées ou attachées plus fortement, suggérant une localisation et des facteurs de rétention et de mobilisation différents, propres à leur métabolisme, peut-être à leur développement sous forme de biofilms.

De plus, la mobilisation des bactéries est ainsi relativement corrélée à celle du Cu : ils sont (in)sensibles aux mêmes conditions chimiques et hydrodynamiques, et leur libération ne dépend que du temps d'infiltration et de la progression de la solution de sol. D'autre part, les cellules mobiles ne sont pas retenues à l'interface air-eau, mais plutôt sur les surfaces solides. Les bactéries sont ici de petite taille, donc pourraient être impliquées dans le transfert du cuivre. Leur transfert concomitant pourrait également s'expliquer par une localisation similaire à celle du cuivre, dans les petits agrégats, liés par les EPS bactériens.

Puisque les bactéries sont mobilisées pendant toute la durée des événements, elles sont proportionnellement plus mobiles par rapport au reste de la matière organique. Les pluies longues sont susceptibles d'induire l'élution de quantités importantes de bactéries (ce qui avait déjà été rapporté par Jacobsen *et al.* [1997] et Rousseau *et al.* [2004] pour des colloïdes

minéraux). Certaines sont susceptibles d'être pathogènes [Chebbo *et al.* 1995, Bedell *et al.* 2004], donc leur mobilité sur le long terme peut poser des problèmes sanitaires. Notons enfin que pendant les expériences, les bactéries se multiplient, elles sont actives. La respiration bactérienne est en particulier susceptible de déplacer les équilibres de dissolution des carbonates et d'influencer le pH de la solution de sol.

Dans les deux bassins étudiés, les liaisons impliquées dans la rétention des métaux et la libération des éléments présentent des caractéristiques similaires. Les phases porteuses de métaux ne dépendent donc pas des caractéristiques propres au bassin versant, mais sont spécifiques du métal et du milieu récepteur dont ont dérivé les horizons de surface des bassins. Ces derniers présentent une signature urbaine et routière commune. Les horizons se distinguent en revanche quant à la proportion de métaux mobilisables : les teneurs totales dans les matériaux et la connaissance de leur mode de libération ne suffisent pas à présager des quantités mobilisables. Cela suggère que les métaux puissent être retenus plus ou moins fortement par les différents sols de surface. Certaines caractéristiques chimiques propres au type de bassin versant drainé peuvent de plus influencer le comportement hydrodynamique du sol, tel que la formation de chemins préférentiels et les conditions d'oxygénation du milieu. En particulier, l'hydrophobie des sols, qui dépend fortement de l'état initial du matériau, peut gouverner le transfert de façon prédominante par rapport aux forces gravitaires, ce qui influence les temps et les surfaces de contact pendant les phases d'infiltration.

Les quantités de métaux, bactéries et COT potentiellement élués par la couche de surface des bassins d'infiltration sont importantes. L'approche en Petites Colonnes ne prend cependant pas en compte le rôle épurateur du sol sous-jacent, et chacune des expériences a été conduite avec un nouvel échantillon. C'est pourquoi les expériences en Grandes Colonnes mettent en œuvre les deux Horizons, pollué et sain, superposés.

D-3 Etude du système {Horizon A, Horizon B} en Grandes Colonnes

D-3-1 Rappel des conditions expérimentales et conditions initiales

Un cycle d’alternance d’évènements pluvieux, séparés par des temps de séchage, a été simulé dans trois Grandes Colonnes (Colonne 1, Colonne 2, Colonne 3) mises en œuvre dans les mêmes conditions (triplicat) : une couche de 5 cm de l’Horizon A_{DjR} (que l’on notera plus simplement « Horizon A » dans ce chapitre) sur 36 cm de l’Horizon B.

Les colonnes sont alimentées par le haut, de façon homogène sur toute la surface, avec une solution de NaBr 10^{-3} M. On simule successivement trois types d’évènements pluvieux : Pluie Normale, Pluie d’Automne et Pluie d’Orage, de même hauteur totale et de même durée que pour les Petites Colonnes :

PN → PA → PO → PN BIS → PA BIS → PO BIS → PN TER → PN QUATER

Une colonne est régulièrement sacrifiée pour évaluer l’évolution des caractéristiques chimiques du sol (Figure C-20).

Les conditions initiales sont similaires d’une colonne à l’autre. Les caractéristiques physiques moyennes sont présentées dans le Tableau D-23 pour chaque horizon :

Tableau D-23 : Caractéristiques physiques moyennes des Horizons dans les Grandes Colonnes (écart-types entre parenthèses)

Horizon	Volume (cm ³)	Densité apparente sèche initiale (g.cm ⁻³)	Volume de pores V _p	
			(%)	(cm ³)
A _{DjR}	1 478	0,69 (± 0,00)	69,1 (±0,0)	1021 (±0)
B	10 597	1,88 (± 0,01) ²⁷	29,2 (±0,5)	3099 (±49)

Le volume poral total moyen V_p est donc égal à 4,12 litres, soit 34,12% du volume total.

Le teneur volumique en eau de l’Horizon A est de 0,3 cm³.cm⁻³ (30,8 % ± 0,3%) : la moitié du volume poral est initialement occupée par la phase liquide.

Les mesures de teneur volumique en eau par les sondes CS616 montrent que, dans l’Horizon B (sableux), le bas de la colonne est initialement plus humide (Figure D-54) :

²⁷ Pour les expériences réalisées par Février [2001], évoquées plus haut, avec l’Horizon B seul, les densités sèches variaient de 1,75 à 1,82 g.cm⁻³.

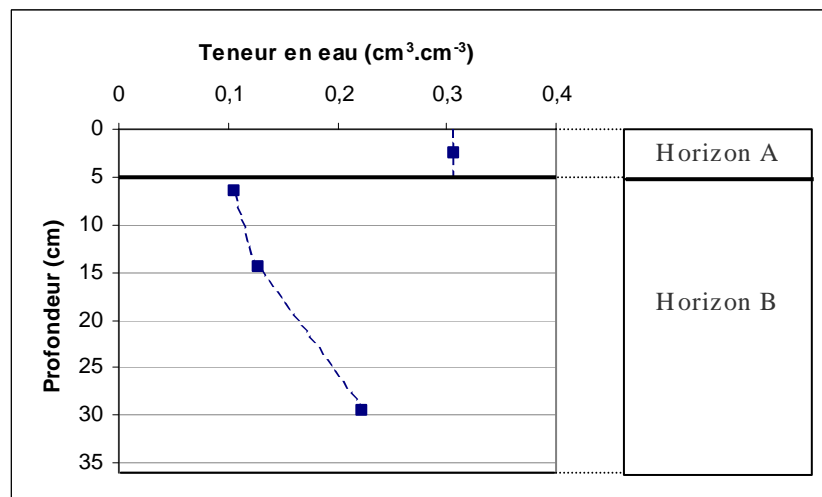


Figure D-54 : Distribution de la teneur volumique en eau dans la colonne, à l'état initial (Colonne 2)

Par conséquent, la valeur absolue de la succion diminue le long du profil : elle est plus forte près de l'interface entre les deux Horizons. La succion vaut initialement -31 hPa au niveau de la sonde insérée à 6,5 cm de profondeur ($\theta = 0,11 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$), -21 hPa au niveau de la sonde située à 14,5 cm de profondeur ($\theta = 0,13 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$) et -9 hPa dans la sonde la plus basse, à 29,5 cm de profondeur ($\theta = 0,21-0,22 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$).

En effet, avant d'ajouter l'Horizon A, pendant le remplissage des colonnes avec l'Horizon B, celles-ci ont été graduellement saturées en $\text{NaBr } 10^{-3} \text{ M}$, pour permettre un remplissage homogène. Les conditions libres de sortie (sans exercer de succion supplémentaire), nécessaires pour la récupération des colloïdes et pour éviter de forcer le système, occasionnent une accumulation de solution dans le bas de la colonne, en amont du système de récupération. Par conséquent, à l'état initial, les deux-tiers du volume poral sont remplis par la phase liquide à 29,5 cm de profondeur.

Jacobsen *et al.* [1997] ont utilisé un montage expérimental similaire, et considèrent les conditions de drainage libre comme des conditions aux limites réalistes, représentatives d'un drainage par les macropores dans un sol naturel, car les effluents percolent sous l'effet de la pression : il n'y a pas besoin que tout le bas de la colonne soit saturé pour que les effluents parviennent en bas de la colonne.

Jiang *et al.* [2005], dont les colonnes sont équipées de tensiomètres, constatent cependant également une accumulation d'eau dans le bas du sol en conditions non-saturées en eau. Ils considèrent par conséquent le système de récupération des effluents comme équivalent à une nappe phréatique.

A l'état initial comme entre chaque phase d'infiltration, on considère que la colonne est à capacité au champ, dans la mesure où le flux sortant est pratiquement nul²⁸ [Musy et Soutter 1991]. Cette définition qualitative est préférable à une quantification des tensions qui règnent dans le sol, inhérente à chaque type de sol²⁹. Elle inclut pour nous le fait que l'eau est distribuée de façon hétérogène, verticalement, selon le profil du sol.

²⁸ Les mesures des sondes CS616 montrent en effet qu'entre deux infiltrations, les teneurs en eau ont le temps de se stabiliser, même avec le temps de séchage minimum (3 jours).

²⁹ Ainsi, la capacité au champ est définie comme une tension de 3,3 hPa par Pardini *et al.* [1996] dans le cadre de leur étude, alors que McGechan [2002] stipule qu'elle vaut généralement 0,5 hPa.

De l'air reste par conséquent occlus dans la colonne, en particulier au-dessus de cette frange d'eau, et est également transféré lors des phases d'infiltration : alors que les sondes CS616 placées en haut de la colonne (à 6,5 et 14,5 cm de profondeur) n'enregistrent que l'augmentation de la teneur volumique en eau lors du passage de la solution d'alimentation, la sonde placée dans le bas de la colonne (à 29,5 cm de profondeur) témoigne du passage d'air poussé avant l'arrivée de la solution (Figure D-55).

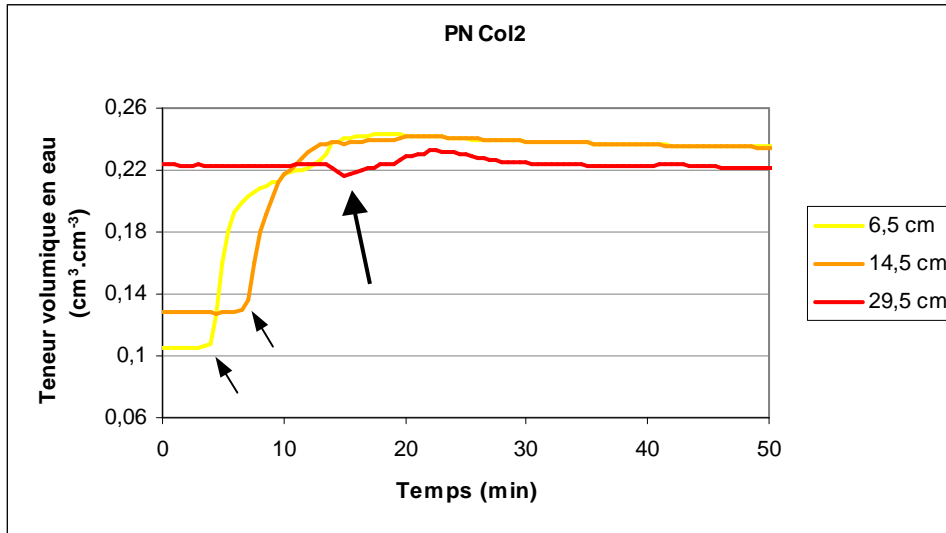


Figure D-55 : Mesures de teneurs volumiques en eau au début de la simulation de la première pluie (PN), à 6,5, 14,5 et 29,5 cm de profondeur (Colonne 2)

In situ, Florian Malard (Université Lyon I, HBES, laboratoire partenaire au sein de l'OTHU) a d'ailleurs enregistré une oxygénation de la nappe pendant les événements pluvieux. Les Grandes Colonnes semblent donc représentatives, une échelle réduite, de la zone non-saturée des bassins et de la nappe phréatique sous-jacente. Cette configuration influence le fonctionnement hydrodynamique et les conditions d'aération des colonnes.

D-3-2 Fonctionnement hydrodynamique des colonnes

Note : L'origine des temps est considérée comme étant le moment où l'eau passe, simultanément, dans les tubes de la plaque destinée à répartir l'alimentation sur toute la surface de l'Horizon A.

D-3-2-1 Conditions de colmatage

La lame d'eau s'est développée de façon beaucoup plus modérée à la surface du sol que pendant les expériences en Petites Colonnes. La présence de l'Horizon B sous-jacent, à perméabilité plus élevée, favorise donc l'infiltration.

Pour les simulations de Pluies Normales ou de Pluies d'Automne, la hauteur de la lame d'eau ne dépasse pas 5,3 cm (Tableau D-24).

Pour les simulations des Pluies d'Orage, en revanche, la lame d'eau se forme dès le début de l'alimentation, et croît continuellement. Pour l'expérience PO, la lame d'eau atteint la même hauteur que pendant la simulation de Pluie d'Orage avec le sol du Bassin Routier pour les Petites Colonnes (on ne peut pas comparer avec les expériences réalisées avec l'Horizon ADjR car celui-ci s'était déstabilisé). Puis pendant l'expérience PO BIS, la hauteur maximale est moins importante.

Tableau D-24 : Hauteurs maximales des lames d'eau

		H_{max} (cm)
PN	Col 1	1
	Col 2	3,3
	Col 3	5,3
PA	Col 1	4,8
	Col 2	3,2
	Col 3	4
PO	Col 1	160
	Col 2	150
	Col 3	146
PN BIS	Col 1	1,1
	Col 2	≈ 0
	Col 3	≈ 0
PA BIS	Col 1	≈ 0
	Col 2	≈ 0
PO BIS	Col 1	105
	Col 2	92,6
PN TER	Col 1	≈ 0
PN QUATER	Col 1	≈ 0

La croissance de la lame d'eau peut être approchée par une fonction quadratique (avec t le temps en min) :

Pour PO : $H = -0,050 t^2 + 20,9 t + 5,1$ ($R^2 = 0,9998$)

Pour PO BIS : $H = -0,047 t^2 + 14,9 t + 13,3$ ($R^2 = 0,9994$)

Le drainage commence dès que l'alimentation est arrêtée ($t > 100$ min). Un terme en t^3 est ajouté pour approcher le drainage, pour mieux représenter la fin du drainage. La décroissance de la lame d'eau est donnée par :

Pour PO : $H = -6.10^{-5} t^3 + 0,06 t^2 - 23,5 t + 3375$ ($R^2 = 0,9998$)

Pour PO BIS : $H = -3.10^{-4} t^3 + 0,19 t^2 - 46,3 t + 4075$ ($R^2 = 0,9999$)

D-3-2-2 Temps de transfert et évolution physique des colonnes au fil des infiltrations

A intensités modérées (Pluies Normales et Pluies d'Automne), les temps de transfert sont relativement similaires : 10 minutes environ séparent l'instant où on commence à alimenter les colonnes et le temps auquel on collecte les premiers effluents (Tableau D-25).

Tableau D-25 : « Temps de percée »

	Colonne 1	Colonne 2	Colonne 3
PN	11" 20'	11" 00'	10" 22'
PA	8" 15'	11" 00'	11" 45'
PO	1" 00'	2" 56'	1" 44'
PN BIS	8" 30'	8" 25'	8" 15'
PA BIS	12" 45'	12" 30'	-
PO BIS	1" 05'	1" 45'	-
PN TER	8" 00'	-	-
PN QUATER	10" 00'	-	-

Avant la percée de la première goutte à proprement parler, quelques millilitres de solution sortent de la colonne, poussés par le front d'air.

Pour les Pluies d'Orage (PO et PO BIS), le temps de percée est compris entre 1 et 3 min seulement, mais les débits en sortie sont très lents. On a donc probablement pris en compte des gouttes d'eau chassées et non l'arrivée de la solution d'alimentation en bas de la colonne, mais il n'était pas possible de différencier les deux. On observe d'ailleurs beaucoup de bulles d'air en sortie de colonne, qui disparaissent après 10 minutes d'écoulement au maximum.

Pendant les Pluies d'Orage, au vu des débits d'alimentation, le sol devrait pourtant être saturé 6 minutes après le début de l'alimentation si aucun effluent n'est récupéré jusque là (Tableau D-26) :

Tableau D-26 : Temps théorique de remplissage du volume poral de la colonne en conditions saturées (en minutes)

Type d'événement simulé	Débit d'alimentation	Temps de remplissage d'un Vp
Pluie Normale	86 ml.min ⁻¹	48"
Pluie d'Automne	62 ml.min ⁻¹	66"
Pluie d'Orage	686 ml.min ⁻¹	6"

Les Pluies d'Orage se caractérisent donc dans les 10 premières minutes (au moins) d'écoulement par un régime transitoire, pendant lequel les effluents récupérés en bas de colonne ne sont pas seulement issus de l'alimentation, mais aussi en partie de l'eau stagnante en bas de la colonne, poussée par l'air occlus en amont sous la pression de la progression de la solution d'alimentation.

De plus, de l'air chassé est détecté par les sondes placées en bas de l'Horizon B, pour toutes les expériences : bien que ce soit moins visible que dans les conditions extrêmes obtenues pendant les Pluies d'Orage, les premiers effluents collectés pendant les simulations de pluies d'intensités moindres (Pluies Normales et Pluies d'Automne) sont probablement également dilués par la solution présente dans le bas de la colonne et chassée par l'air. Les « temps de percée » indiqués dans le Tableau D-25 ne sont donc qu'indicatifs, et ne représentent pas le temps de transfert réel de la solution, mais soulignent le régime hydrodynamique extrême des Pluies d'Orage.

Les sondes CS616 et les tensiomètres, placés à trois profondeurs différentes dans l'Horizon B, nous renseignent sur le passage de l'eau à l'intérieur du milieu poreux. La teneur volumique en eau et la succion du sol sont mesurées à 6,5 cm, 14,5 cm et 19,5 cm de profondeur (soit 1,5, 9,5 et 24,5 cm en-dessous de l'Horizon A), toutes les 30 secondes. Les tensiomètres présentent un temps de réponse long, malgré leur grande sensibilité ; on utilise donc les variations indiquées par les sondes CS616.

Le signal de la sonde placée le plus profondément dans le sol est brouillé en début d'élution par le passage de l'air occlus. On évalue donc seulement le temps que les effluents mettent :

→ pour atteindre la première sonde CS616, placée à 6,5 cm de profondeur (donc juste en dessous de l'Horizon A) ;

→ puis pour parvenir à la seconde sonde, placée 8 cm plus bas de l'Horizon B. L'estimation de ces temps de traversée est indiquée dans le Tableau D-27.

Tableau D-27 : Temps de traversée de la solution d'alimentation à travers l'Horizon A et au début de l'Horizon B

	Traversée de la surface de l'Horizon A à la 1ère sonde	Traversée de 1ère à la 2è sonde dans l'Horizon B
PN	> 4"	2-3"
PA	2"	2-3"
PO	< 1"	1"
PN BIS	< 1"	2-4"
PA BIS	1"	3"
PO BIS	< 1"	1"
PN TER	< 1"	2"
PN QUATER	< 1"	3"

Ces mesures montrent tout d'abord que, lors des premières expériences, la traversée de l'Horizon A demande plus de temps que pour l'Horizon B. En effet, pendant PN, la solution d'alimentation a besoin de 4 minutes pour traverser 5 cm d'Horizon A, contre 2 à 3 minutes seulement pour 8 cm d'Horizon B. L'horizon de surface, par ses propriétés structurales, texturales et par son hydrophobie, limite donc le transfert, tandis que l'Horizon B (sableux, drainant) présente une conductivité hydraulique plus élevée. C'est également ce qui a été établi *in situ* [Dechesne *et al.* 2004b, Lassabatère *et al.* 2007].

De plus, la capacité d'infiltration de l'Horizon A augmente au fil des expériences. Tout d'abord, la solution d'alimentation traverse l'Horizon A en 4 minutes au moins pendant PN, puis en 2 minutes pendant PA, puis en 1 minute au maximum pendant les expériences ultérieures. De même, le Tableau D-24 indique une diminution de la lame d'eau : pour les intensités modérées (Pluies Normales et Pluies d'Automne), il n'y a presque plus de lame d'eau après la troisième expérience ; pour les Pluies d'Orage, la lame d'eau est moins importante pendant PO BIS que pendant PO. De même, les débits de sortie des effluents sont plus importants pendant PO BIS que pendant PO, de même débit d'alimentation (Figure D-56).

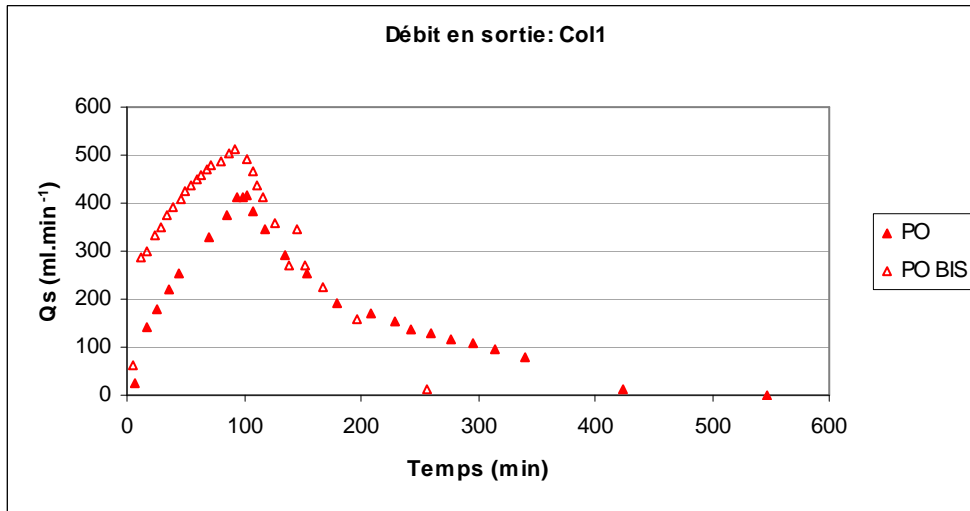


Figure D-56 : Comparaison des débits en sortie de la Colonne 1, pendant PO et PO BIS

En effet :

1. Il est possible que les cycles altèrent les composés hydrophobes de la matière organique, donc diminuent l'hydrophobie de l'Horizon A [Buczko *et al.* 2006] ;
2. Cet horizon peut se structurer au fur et à mesure du passage de la solution, sous l'effet de la pression de l'eau. On avait montré avec les expériences en Petites Colonnes que la structuration pendant les phases d'infiltration était importante pour l'Horizon A : elle générerait l'effondrement du sol pendant la simulation de la Pluie d'Orage.

Ritsema et Dekker [2000] ont obtenu une illustration, par modélisation de leurs expériences, des flux qui sont occasionnés dans un matériau hydrophobe superposé à une couche plus drainante (alimentation par le haut, avec des conditions aux limites de drainage libre en sortie) (Figure D-57)

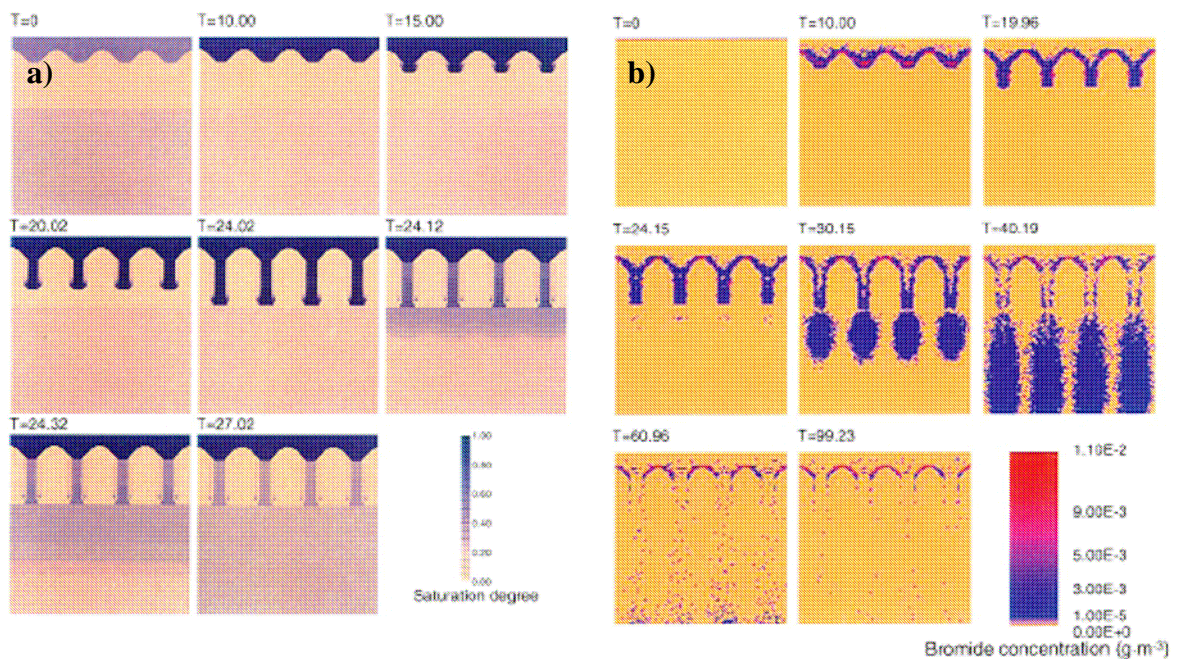


Figure D-57 : Progression de l'eau (a) et des solutés (b) dans un sol constitué d'une couche de surface hydrophobe et d'une couche sous-jacente drainante [Ritsema et Dekker 2000]

La solution progresse lentement dans la couche supérieure selon des flux préférentiels, puis lorsque l'eau parvient à l'interface entre les deux couches, elle est rapidement drainée vers les couches plus profondes, selon un front uniforme. De plus, la répartition et le flux des teneurs en soluté, également obtenus numériquement, diffèrent de ceux du passage de l'eau : en effet, le soluté est transféré préférentiellement en-dessous des passages préférentiels, alors que les liquides se répartissent uniformément à une cote donnée. Cette particularité illustre le rôle de l'interface entre les deux couches de sol de caractéristiques hydrauliques différentes, sur le transfert des solutés.

Enfin, du fait de l'hydrophobie, la teneur en eau de ces chemins reste plus élevée que dans le reste du sol, donc les chemins préférentiels perdurent aux mêmes endroits d'un événement pluvieux à l'autre, même après un temps sec prolongé.

3. Les cycles de séchage/humidification augmentent la porosité par la formation de fissures à la surface du sol [Pardini *et al.* 1996]. Des fissures sont effectivement observées lorsque les colonnes ont été sacrifiées (Figure D-58).



Figure D-58 : Fissuration de l'horizon de surface sous l'influence des alternances d'évènements pluvieux (Colonne 2, lors de son sacrifice)

L'Horizon A évolue donc au fil des infiltrations. Les temps estimés à partir des mesures des sondes CS616 et des tensiomètres ne permettent en revanche pas de conclure sur une éventuelle structuration de l'Horizon B. Le temps de traversée en haut de l'Horizon B semble ne dépendre que du débit d'alimentation : le transfert dans l'Horizon B est 2 à 4 fois plus rapide pendant les Pluies d'Orage que pendant les Pluies de débits d'alimentation plus lents (Tableau D-27).

D-3-2-3 Cas des Pluies Normales et des Pluies d'Automne

Pendant les simulations des Pluies Normales et des Pluies d'Automne, de débits d'alimentation similaires, l'eau ne s'accumule pas significativement à la surface du sol : en présence de l'Horizon B, l'infiltrabilité de l'horizon de surface est supérieure au débit d'alimentation (respectivement 86 et 62 ml.min⁻¹).

Les Petites Colonnes avaient montré que rapidement, l'Horizon A était en conditions proches de la saturation en eau, et que la quantité d'eau stockée dans le sol n'augmentait plus (même sous la pression gravitaire d'une lame d'eau). De même, l'Horizon B stocke peu d'eau : il est drainant, et infiltre rapidement les volumes issus de l'Horizon A. Le poids d'eau dans la colonne se stabilise donc dès que les premiers effluents parviennent en bas de la colonne.

Aucune lame d'eau conséquente et durable ne se développant à la surface du sol, et l'eau ne s'accumulant pas massivement dans la porosité du sol, les débits en sortie de colonne se stabilisent autour des valeurs des débits d'alimentation.

Enfin, dès que l'alimentation est arrêtée, la colonne se vidange.

Un régime permanent est donc atteint rapidement, d'un point de vue hydrodynamique, comme illustré par la Figure D-59 pour les Pluies Normales et par la Figure D-60 pour les Pluies d'Automne :

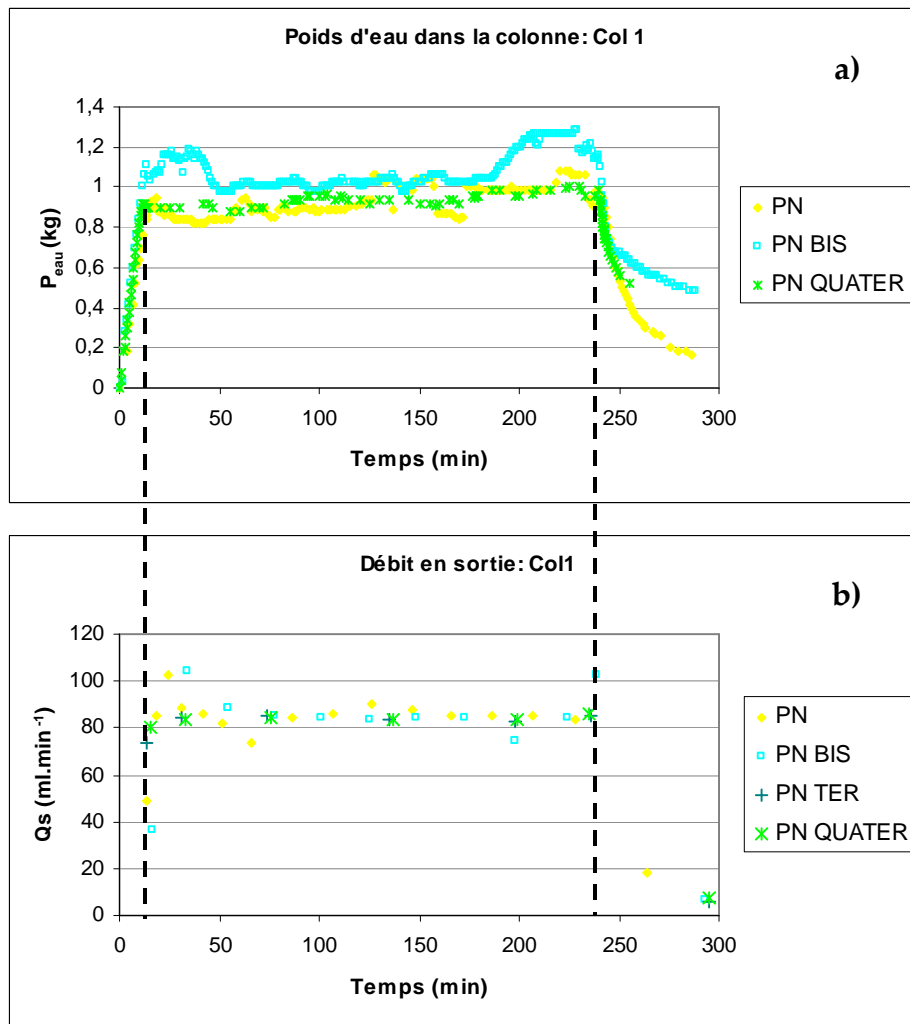


Figure D-59 : Evolution du poids d'eau dans la colonne (a) et du débit de sortie des effluents (b) pendant les simulations de Pluies Normales (Colonne 1)

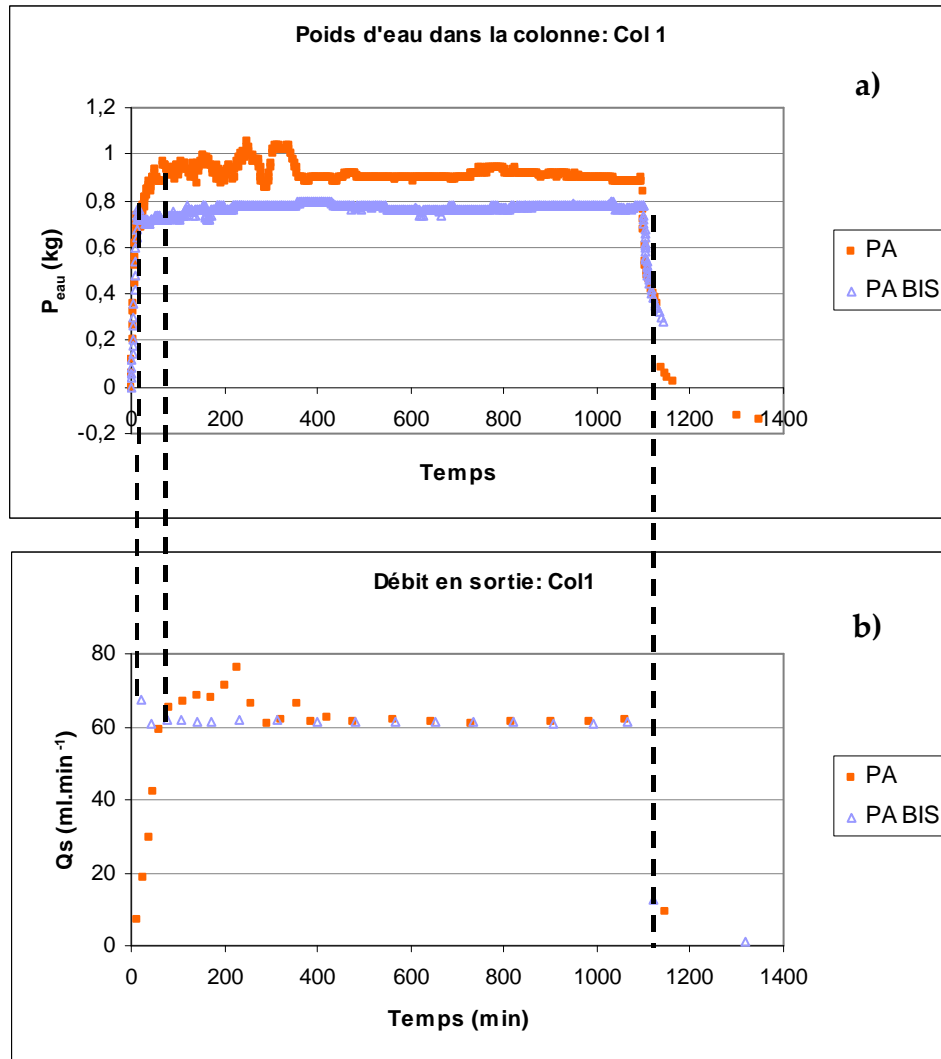


Figure D-60 : Evolution du poids d'eau dans la colonne (a) et du débit de sortie des effluents (b) pendant les simulations de Pluies d'Automne (Colonne 1)

On observe peu d'évolution du régime hydraulique au cours des expériences et d'une expérience à l'autre. Les conditions de non-saturation en eau sont vérifiées à l'échelle de la colonne : environ 1 litre d'eau est contenu dans le sol en régime permanent, tout au long du cycle d'alternances.

Les mesures réalisées par les sondes CS 616 et les tensiomètres montrent également que le sol n'est pas saturé en eau, aux trois cotes considérées (le volume poral représente environ $0,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$), et que les teneurs en eau et les succions dans le sol sont similaires pour les Pluies Normales et les Pluies d'Automne (Figure D-61).

On observe de plus que pendant ces expériences, la teneur en eau dans le fond de la colonne varie peu par rapport à la teneur en eau initiale, tandis que les sondes placées plus haut enregistrent une augmentation de la teneur en eau, qui atteint des valeurs élevées. Pendant les phases d'infiltration, la distribution de l'eau dans la colonne s'inverse donc par rapport à l'état initial : l'eau est plus abondante en haut de la colonne que dans le bas. L'air poussé par les pressions engendrées par le passage de l'eau est donc susceptible de chasser l'eau occluse en bas de colonne.

La Figure D-61 illustre ceci pour les deux premières expériences simulées (PN et PA) pour la Colonne 1. L'ensemble des mesures pour les trois colonnes est présenté dans l'Annexe IV.

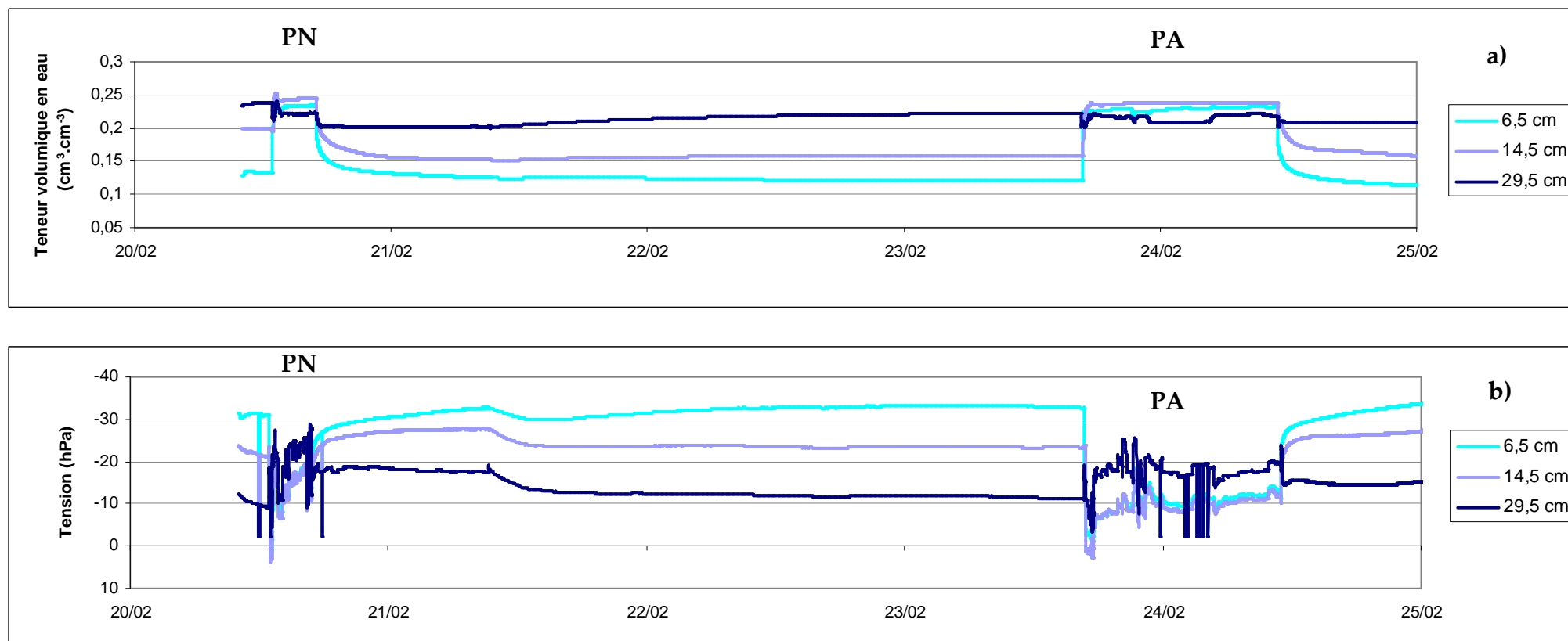


Figure D-61 : Répartition de l'eau dans l'Horizon B pendant les Pluies Normales et d'Automne : mesures de tension (a) et de teneur volumique en eau (b) à trois profondeurs (PN et PA, Colonne 1)

D-3-2-4 Cas des Pluies d'Orages

Par opposition aux Pluies Normales et aux Pluies d'Automne, les simulations de Pluies d'Orage (PO et PO BIS) se caractérisent par la formation d'une lame d'eau dès le début de l'alimentation, qui persiste pendant toute la durée des simulations. Le régime hydrodynamique est régulé par la croissance et la décroissance de cette lame d'eau, soit par le potentiel gravitationnel. En effet :

→ le débit de sortie augmente et la quantité totale d'eau dans la colonne diminue jusqu'à ce que l'on arrête l'alimentation, c'est-à-dire tant que la charge due à la lame d'eau croît ;

→ puis lorsque l'on coupe l'alimentation ($t = 100$ min), la lame d'eau décroît, donc la charge aussi, et l'on observe conjointement une diminution des débits et une augmentation de la quantité d'eau dans la colonne ;

→ enfin, lorsque la lame d'eau disparaît, la quantité d'eau dans la colonne décroît très rapidement, et les débits deviennent très faibles. L'Horizon A_{DJR} possède une importante capacité de rétention de l'eau ; l'Horizon B est au contraire très drainant et se vidange. Le dernier front d'eau traverse donc rapidement le profil de la colonne.

La Figure D-62 montre le lien existant entre l'évolution de la hauteur de la lame d'eau et le régime hydrodynamique, dans la colonne et en sortie du système.

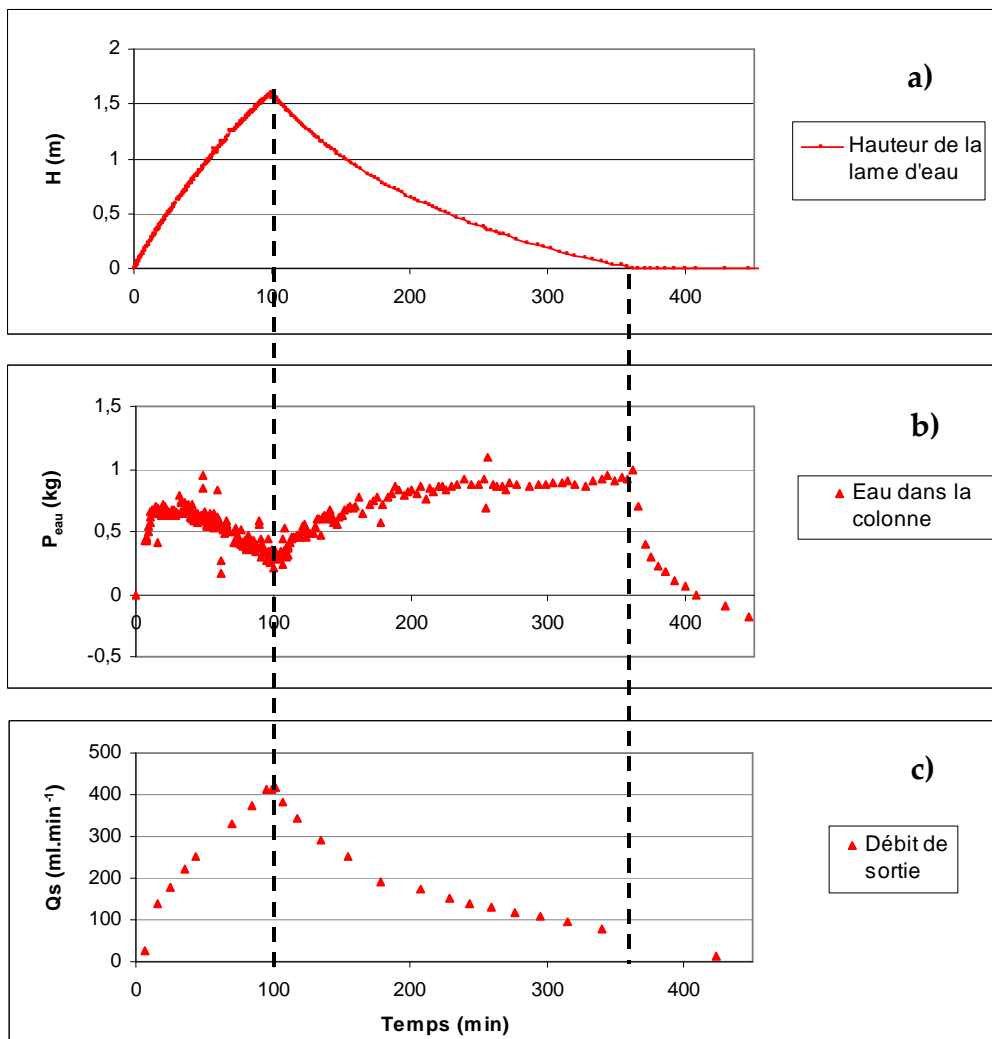


Figure D-62 : Caractéristiques de Pluies d'Orage : évolution de la lame d'eau (a), de la masse d'eau dans la colonne (b) et du débit de sortie (c) (PO, Colonne 1)

Les sondes placées à l'intérieur du sol confirment l'hypothèse d'une régulation du mouvement de l'eau par la seule variation de la hauteur de la lame d'eau (Figure D-63).

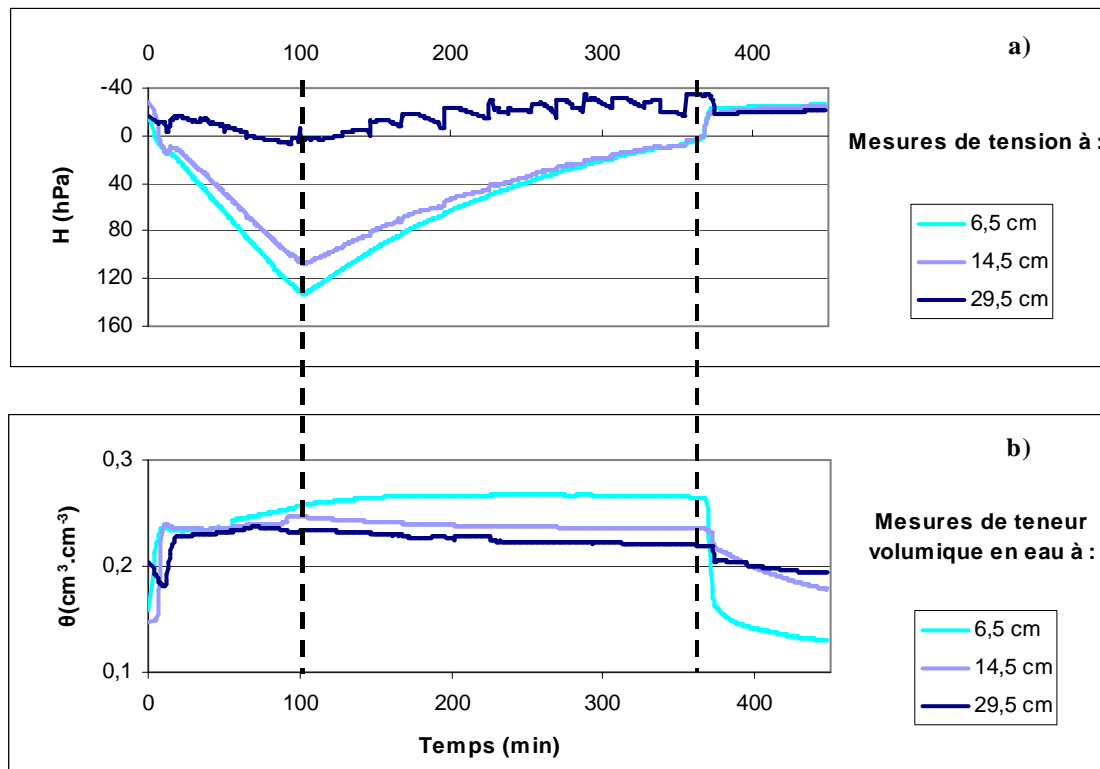


Figure D-63 : Répartition de l'eau dans l'Horizon B pendant les Pluies d'Orage : mesures de tension (a) et de teneur volumique en eau (b) à trois profondeurs (PO, Colonne 1)

Le tensiomètre placé le plus bas, à 29,5 cm de profondeur, enregistre une diminution de la succion plus importante que pendant les Pluies Normales ou les Pluies d'Automne (cf Figures D-61 et D-63, et Annexe VI). Mais c'est sans commune mesure avec les tensiomètres insérés plus haut, à 6,5 et 14,5 cm de profondeur, qui enregistrent des pressions positives, hors de leur gamme d'étalonnage (le premier tensiomètre « décrochera » d'ailleurs après cette expérience). La pression croît fortement tant que la lame d'eau augmente, puis décroît dès que l'on arrête l'alimentation jusqu'à disparition de la lame d'eau.

La pression enregistrée par les tensiomètres lorsque une lame d'eau se développe ne correspond pas à la seule succion du sol, mais à la charge hydraulique totale H (§ B-1-2-1), résultante de la succion ψ (négative) et de la pression gravitaire z (positive) induite par la lame d'eau. Pendant les Pluies d'Orage, le potentiel matriciel est donc petit par rapport au potentiel gravitaire, dans la partie supérieure de la colonne.

Pendant cette expérience (PO), dans la Colonne 1, le tensiomètre situé juste en-dessous de l'horizon de surface mesure une pression (positive) maximale de 130 hPa, soit l'équivalent de 130 cm d'eau. De même, pendant PO BIS, le tensiomètre placé à la même hauteur dans la Colonne 2 enregistre une pression maximale de 90 hPa, soit l'équivalent de 90 cm d'eau. Ces valeurs sont légèrement inférieures à la hauteur maximale des lames d'eau développées pendant ces expériences (respectivement 160 et 105 cm, Tableau D-24). Aux forces de succion (négatives) près, cela signifie qu'il y a peu de pertes de charge dues à la traversée de l'Horizon A, confirmant que cet horizon est proche de la saturation en eau.

Les sondes CS616 montrent en outre que l'eau est distribuée de façon homogène le long du profil de la colonne en début d'infiltration, à des teneurs en eau proches de l'état

initial en bas de colonne. Puis la teneur volumique en eau augmente dans la partie supérieure de la colonne (6,5 cm de profondeur, en-dessous de l'Horizon A) tandis qu'elle diminue dans le bas de la colonne. Plus clairement encore que pendant les simulations des Pluies Normales et des Pluies d'Automne, la répartition de l'eau dans le sol est donc inversée par rapport à la distribution initiale à capacité au champ.

Le sol n'est donc effectivement pas saturé : la quantité d'eau dans la colonne à chaque cote (6,5, 14,5 et 29,5 cm de profondeur) est inférieure au volume poral ($0,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$). Mais pour les Pluies d'Orage, le poids d'eau dans la colonne, calculé par différence entre le poids total et le poids de la lame d'eau, présente des valeurs minimales peu réalistes. En effet, les sondes CS 616 montrent que la teneur en eau à chaque profondeur (6,5, 14,5 et 29,5 cm) est plus élevée pendant les Pluies d'Orage que pendant les Pluies d'intensité moindre. La teneur en eau globale, à l'échelle de la colonne, et par conséquent le poids d'eau dans la colonne devraient être plus élevés.

On mesure pourtant, pendant l'expérience PO, une masse minimale de 200 mg d'eau dans la colonne, lorsque la lame d'eau est maximale. Cet artefact est probablement dû au manque de sensibilité (lorsque la lame d'eau est élevée, les calculs de poids d'eau dans la colonne, par différence de masse, sont d'autant moins précis), éventuellement à une déviation des balances. D'ailleurs, pendant l'expérience PO BIS, le poids d'eau dans la colonne varie entre 1 et 1,3 kg, ce qui est beaucoup plus cohérent.

Les débits en sortie de colonne sont jusqu'à 7 fois supérieurs à ceux des petites Pluies. De plus, la quantité d'air chassé dans le bas de la colonne avant le passage de la solution est plus importante pendant les Pluies d'Orage : l'oxygénation augmente donc avec le débit de l'eau dans la colonne. Les forces élevées induites par la pression gravitaire de la lame d'eau occasionnent donc le transfert rapide des liquides et de l'air. Ceci peut accélérer l'évolution de la structure du sol et du régime hydraulique qui en découle, observée au fil des infiltrations.

D-3-2-5 Courbes $\psi=f(\theta)$

Les courbes caractéristiques de succion en fonction de la teneur en eau reflètent les conditions hydrauliques du transfert de l'eau dans l'Horizon B. La Figure D-64 représente la courbe de passage obtenue pendant la première Pluie (PN), pour le couple de sondes placées à 6,5 cm de profondeur.

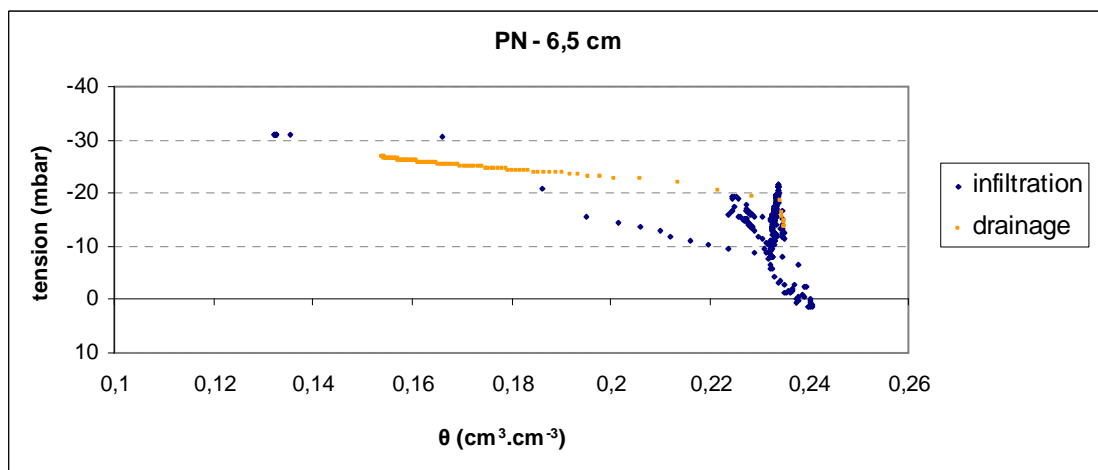


Figure D-64 : Courbe $\psi = f(\theta)$ obtenue pour PN, pour les sondes placées à 6,5 cm de profondeur (Col 1)

On observe une hystérésis : les succions sont moins élevées pendant l'infiltration que pendant le drainage. La courbe de drainage est horizontale, confirmant que l'Horizon B est drainant. Les courbes obtenues pour le tensiomètre situé à 14,5 cm de profondeur, et pendant les Pluies d'Automne, dont on a déjà évoqué les similitudes, sont présentées dans l'Annexe VII.

Les sondes situées dans le bas de la colonne, en revanche, montrent des variations importantes de succion et de teneurs en eau. Le signal est brouillé (Figure D-65), témoignant de l'hétérogénéité temporelle et/ou spatiale du passage de l'eau.

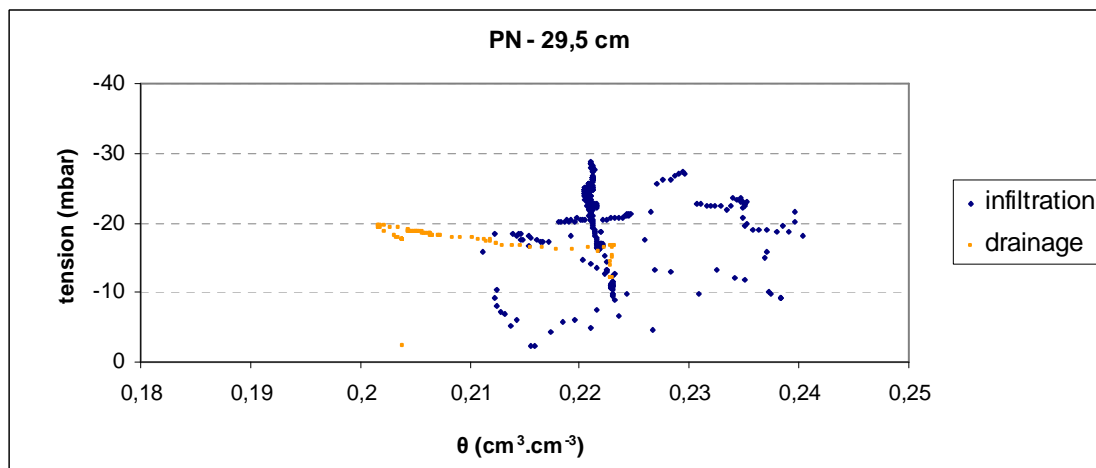


Figure D-65 : Courbe $\psi = f(\theta)$ obtenue pour PN, pour les sondes placées à 29,5 cm de profondeur (Col 1)

Pour les Pluies d'Orage, on n'obtient pas à une courbe caractéristique classique, car la tension enregistrée est principalement due à la pression gravitaire : les pressions sont positives, et varient sur une large gamme, tandis que la teneur en eau change peu (Figure D-66).

On observe tout d'abord l'augmentation de la teneur en eau en début d'élution, tandis que la succion varie peu. Dès que la lame d'eau se forme, la pression augmente avec la charge gravitaire (flèche). Pendant le drainage, la teneur en eau évolue peu, tandis que la pression diminue avec la hauteur d'eau. Dès que cette dernière disparaît, le drainage de l'eau est très rapide.

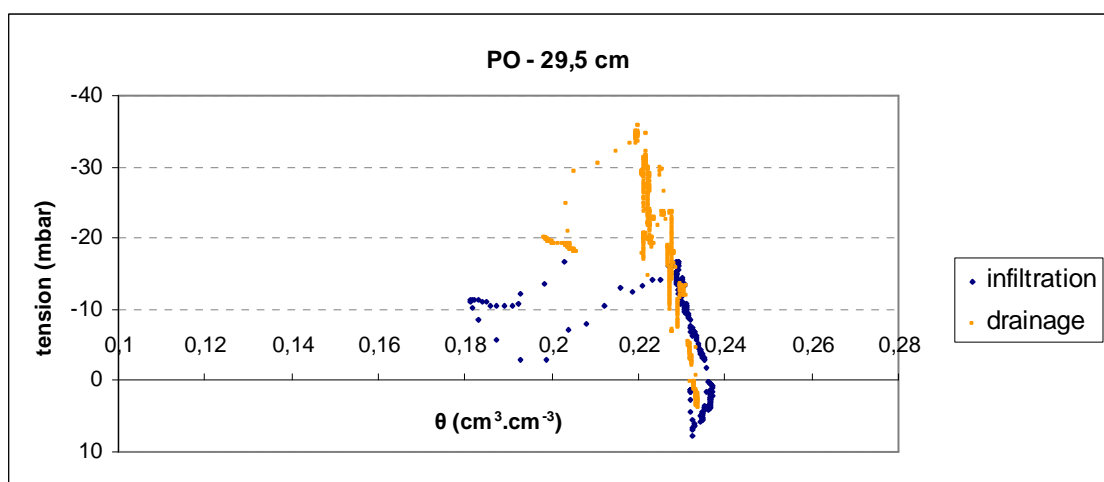
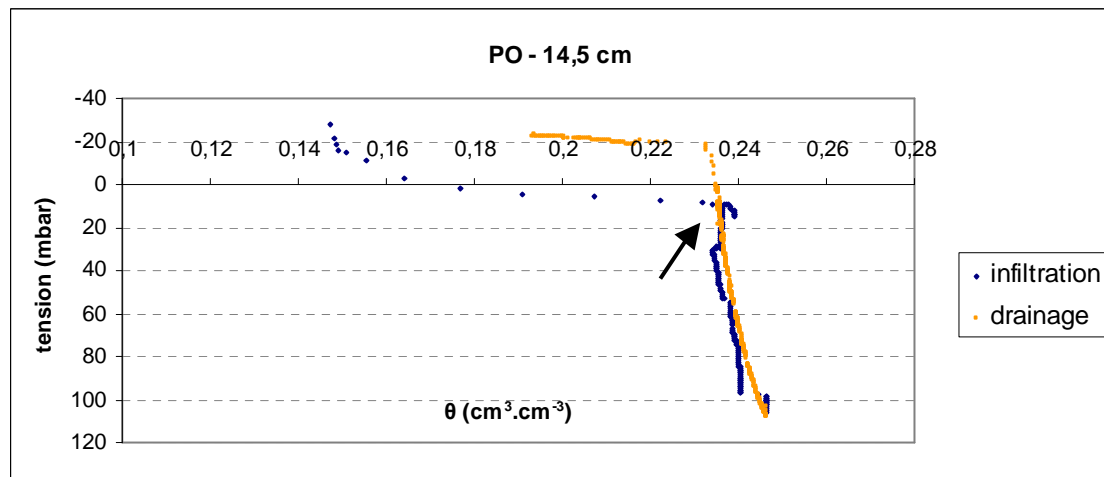
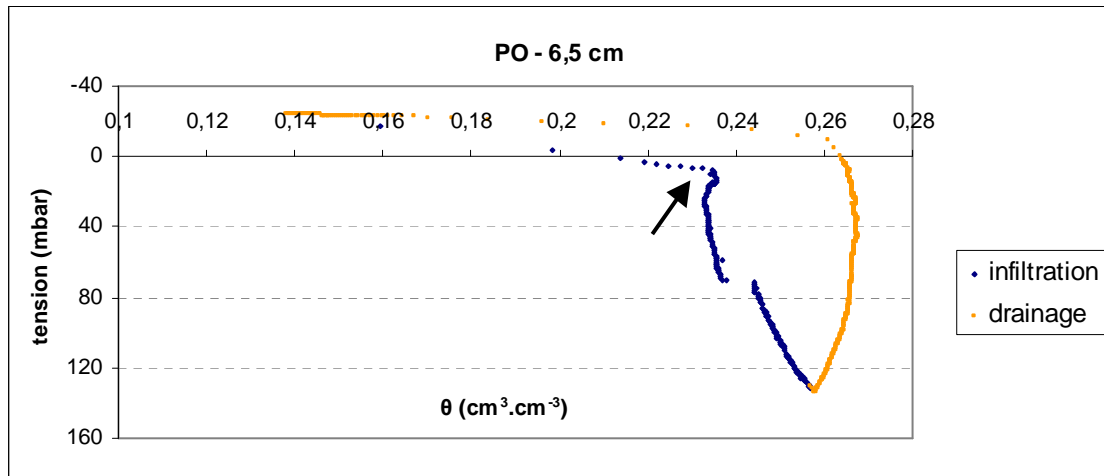


Figure D-66 : Courbe $H = f(\theta)$ obtenue pour PO, pour les sondes placées à 6,5, 14,5 et 29,5 cm de profondeur (Col 1)

D-3-2-6 Test de Beerkan

Rappelons que le test de Beerkan a été réalisé sur la Colonne 1 lorsque celle-ci est sacrifiée après 8 infiltrations :

→ à la surface de l'Horizon A (Humidité massique initiale $H_{m,i} = 36,27\%$; Humidité massique finale $H_{m,f} = 40,16\%$). L'essai a été réalisé sur une portion de sol non fissuré. La capacité d'infiltration des fissures n'a pas été évaluée par ailleurs ;

→ à la surface de l'Horizon B ($H_{m,i} = 4,92\%$; $H_{m,f} = 14,86\%$) ;

→ à 12,5 cm de profondeur dans l'Horizon B ($H_{m,i} = 5,67\%$; $H_{m,f} = 19,86\%$).

L'évolution de la capacité d'infiltration de ces Horizons est présentée sur la Figure D-67 :

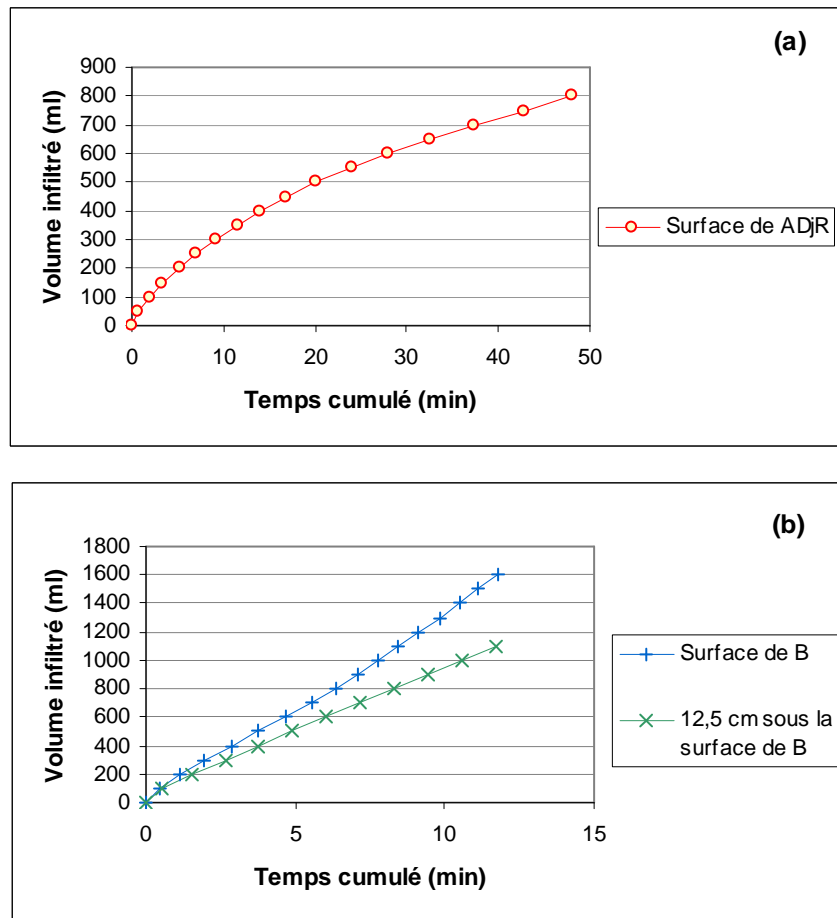


Figure D-67 : Capacité d'infiltration des horizons dans la Colonne 1, déterminée grâce au Test de Beerkan réalisé (a) sur la surface de l'Horizon A et (b) sur la surface de l'Horizon B (à 0 et 12,5 cm de profondeur)

Ces profils de courbes sont similaires à ceux obtenus par Lassabatère *et al.* [2007], avec des tests de Beerkan réalisés *in situ* sur le bassin d'infiltration de Cheviré (Nantes).

Pour le sol situé 12,5 cm en-dessous de la surface de l'Horizon B, la courbe est concave puis devient rapidement linéaire : tandis qu'au début de l'essai les forces capillaires gouvernent l'infiltration, les forces gravitaires deviennent petit à petit prépondérantes. On atteint alors un régime permanent, gouverné par les forces gravitaires, selon la seule dimension verticale. On peut alors considérer que la pente de cette droite (soit le taux d'infiltration) est une approximation de la conductivité hydraulique à saturation [Smith *et al.* 2002 in Lassabatère *et al.* 2007], soit environ $1,24 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$, soit encore $2,07\cdot 10^{-4} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Cela

correspond à la conductivité hydraulique d'un « sable moyen », d'après la classification proposée par le Tableau B-1.

En revanche, la courbe obtenue à partir de la surface de l'Horizon B ne reste pas linéaire, mais devient légèrement convexe : le sol infiltre mieux au fur et à mesure de son humidification. La légère hydrophobie initiale peut être due à la matière organique, même si celle-ci n'est présente qu'en faible quantité dans un sol de texture grossière [Liu et Lee 2006]. Les légères différences d'humidité initiale peuvent favoriser cette hydrophobie, la fraction d'eau mobile et les forces de succion initiales, et conditionner le passage ultérieur de l'eau, comme cela a été établi pour l'Horizon de surface par les expériences en Petites Colonnes. L'Horizon B est alors moins humide en surface qu'en profondeur à la fin de l'essai.

De façon peut-être plus prépondérante, l'augmentation de la pente de la courbe pour l'essai réalisé à la surface de l'Horizon B par rapport à l'essai réalisé en profondeur peut également être due à des chemins préférentiels qui se seraient formés près de l'interface entre les Horizons A_{DJR} et B, augmentant la conductivité hydraulique en surface, comme illustré par les résultats de Ritsema et Dekker [2000] (Figure D-58).

La courbe obtenue à partir de l'Horizon de surface A_{DJR} est concave : le taux d'infiltration diminue avec le temps. Il est possible que les forces capillaires continuent à participer à l'écoulement, qui n'est alors pas purement gravitaire, et entraînent une progression plus lente de l'eau [Smith *et al.* 2002 in Lassabatère *et al.* 2007].

Par conséquent, on ne peut pas en déduire directement la conductivité hydraulique à saturation. Par exemple, après 20 minutes de test, l'eau s'écoule à raison de $0,21 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$, soit $3,5\cdot 10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; après 48 minutes, on obtient $0,13 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$, soit $2,17\cdot 10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les vitesses d'infiltration mesurées pendant les expériences en Petites Colonnes (Figure D-13). Elles sont, comme on l'a dit, supérieures à ce qui est rencontré généralement dans les sols fins. Elles correspondent également aux vitesses infiltrées en Grandes Colonnes pendant les Pluies Normales, par exemple (environ $5\cdot 10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$).

La capacité d'infiltration de l'Horizon de surface A_{DJR} évaluée par le test de Beerkan est donc environ 10 fois inférieure à celle du sol sableux sous-jacent (Horizon B).

Le test de Beerkan donne une estimation de la conductivité hydraulique à saturation. Mais en couplant diverses approches expérimentales et des données issues de la bibliographie, on obtient des valeurs des conductivités hydrauliques à saturation qui varient de plusieurs ordres de grandeur [Goutaland *et al.* 2006]. Elles dépendent de plus de l'humidité initiale du sol, tout particulièrement pour les sols hydrophobes, qui présentent une forte hystérésis dans la courbe de conductivité du sol, car ce sont des pores différents qui sont remplis pendant l'humidification et le séchage [Ritsema et Dekker 2000, Bauters *et al.* 2000, Lassabatère *et al.* 2007]. Les ordres de grandeurs déterminés par le test de Beerkan offrent cependant une bonne approximation dans le cadre de notre étude.

D-3-3 L'élu­tion

D-3-3-1 Cas particulier de la première Pluie simulée

Le sol de l'horizon de surface a été remanié pour être mis en colonne. L'organisation, la conformation du sol, les surfaces de contact entre le sol et la solution d'alimentation se modifient donc particulièrement au cours de la première infiltration. Par conséquent, la première Pluie simulée (PN) se distingue des suivantes par le fait qu'elle représente le premier passage de l'eau à travers le sol. C'est par elle que, pour la première fois, le sol se structure dans chacune des colonnes, des chemins préférentiels et des tassements s'opèrent.

La première Pluie simulée se caractérise par conséquent par une grande reproductibilité pour les trois colonnes, témoignant de conditions initiales similaires. Les colonnes dérivent ensuite légèrement les unes par rapport aux autres. En particulier, des fissures se créent à la surface de l'Horizon A au fil des expériences : par conséquent, la surface de contact entre le sol et la solution diminue. Par la suite, l'hydrophobie peut diminuer, et la solution tend à emprunter les chemins préférentiels tracés par le premier passage de la solution (§ D-3-2-2).

D'un point de vue chimique, lors du passage initial de la solution pendant PN, on mobilise des quantités plus importantes de particules, d'éléments chimiques et de bactéries. D'après les expériences en Petites Colonnes, une grande partie du volume poral de l'horizon de surface est sollicitée par les phases d'infiltration, dès que les effluents ont traversé l'Horizon. La matière potentiellement mobilisable (cations métalliques, majeurs, matière organique soluble) est abondante.

Les mesures de conductivité électrique (à 25°C, en $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), représentative de l'ensemble des charges éluées, illustrent la singularité de PN (Figure D-68) :

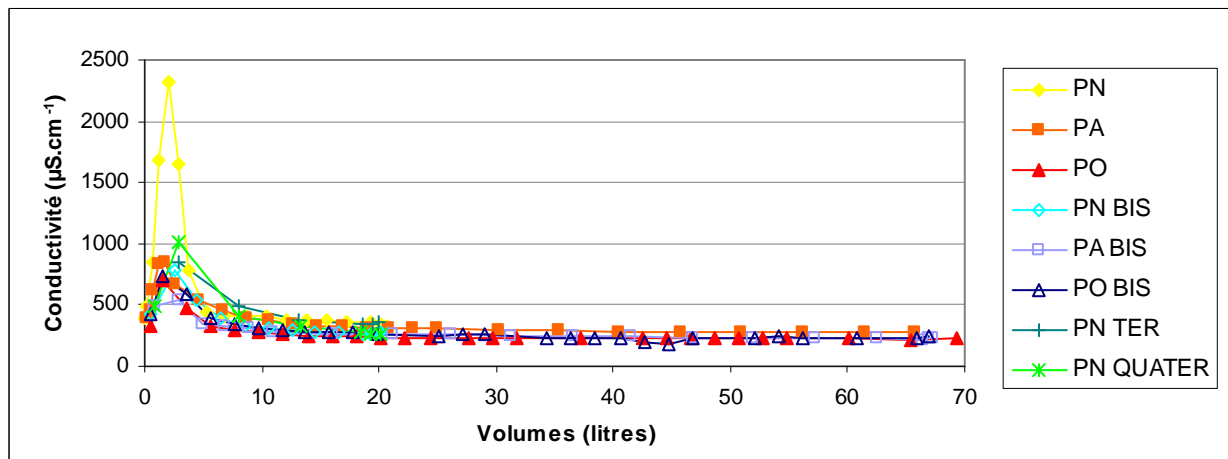


Figure D-68 : Evolution de la conductivité au cours des 8 expériences, en fonction du volume collecté

La conductivité atteint $2300 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pendant PN. Pendant les autres expériences, les pics de conductivité sont plus modérés, entre 700 et $1000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Après le pic, la conductivité est similaire quelle que soit l'expérience considérée, autour de 230 à $280 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. On observe donc un épuisement, une atténuation des concentrations éluées à chaque passage de la solution d'alimentation ; par la suite, le « bruit de fond » est similaire, aucune différence n'est observée.

D-3-3-2 Evolution de la composition des effluents au cours de l'éluion

Note : Les anions, les cations majeurs et le carbone organique mobile sont transférés sous forme « dissoute » (inférieure à 0,45 µm) : que les échantillons soient filtrés ou non, les concentrations mesurées sont identiques.

La Figure D-69 montre l'évolution des teneurs en Br et Na (en mg.l⁻¹), contenus dans la solution d'alimentation pendant cette première Pluie³⁰.

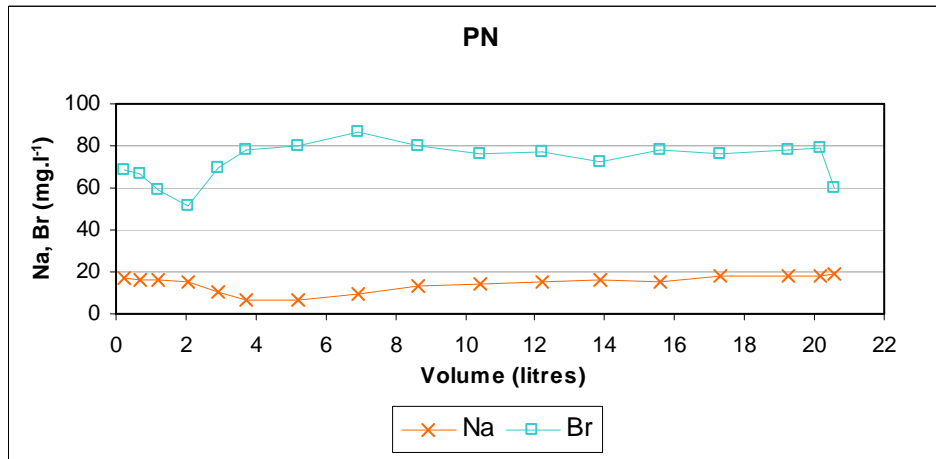


Figure D-69 : Evolution des teneurs en Na et Br, contenus dans la solution d'alimentation, pendant PN (Colonne 1)

On observe une légère baisse de la concentration en Br en début de PN, attribuée à des difficultés analytiques : les chlorures, abondants, peuvent masquer les ions bromures lors de l'analyse en chromatographie ionique. De plus, les colonnes sont saturées en NaBr (10⁻³ M) avant l'expérience, donc les ions Br⁻ qui sont collectés dans les premiers échantillons ne proviennent pas seulement de la solution d'alimentation.

Les courbes de concentration en Na présentent la même allure que lors des expériences en Petites Colonnes. Le sodium est donc retenu par l'Horizon de surface ; l'Horizon B ne retient pas ces ions.

Les teneurs maximales en anions et cations majeurs sont atteintes simultanément au maximum de conductivité pour toutes les expériences, comme illustré par la Figure D-70 pour la première Pluie simulée (PN).

³⁰ On utilisera les volumes écoulés pour permettre une comparaison des Pluies d'Automne et des Pluies d'Orage, impliquant chacun 70 litres de percolat par colonne avec les Pluies Normales (20 litres).

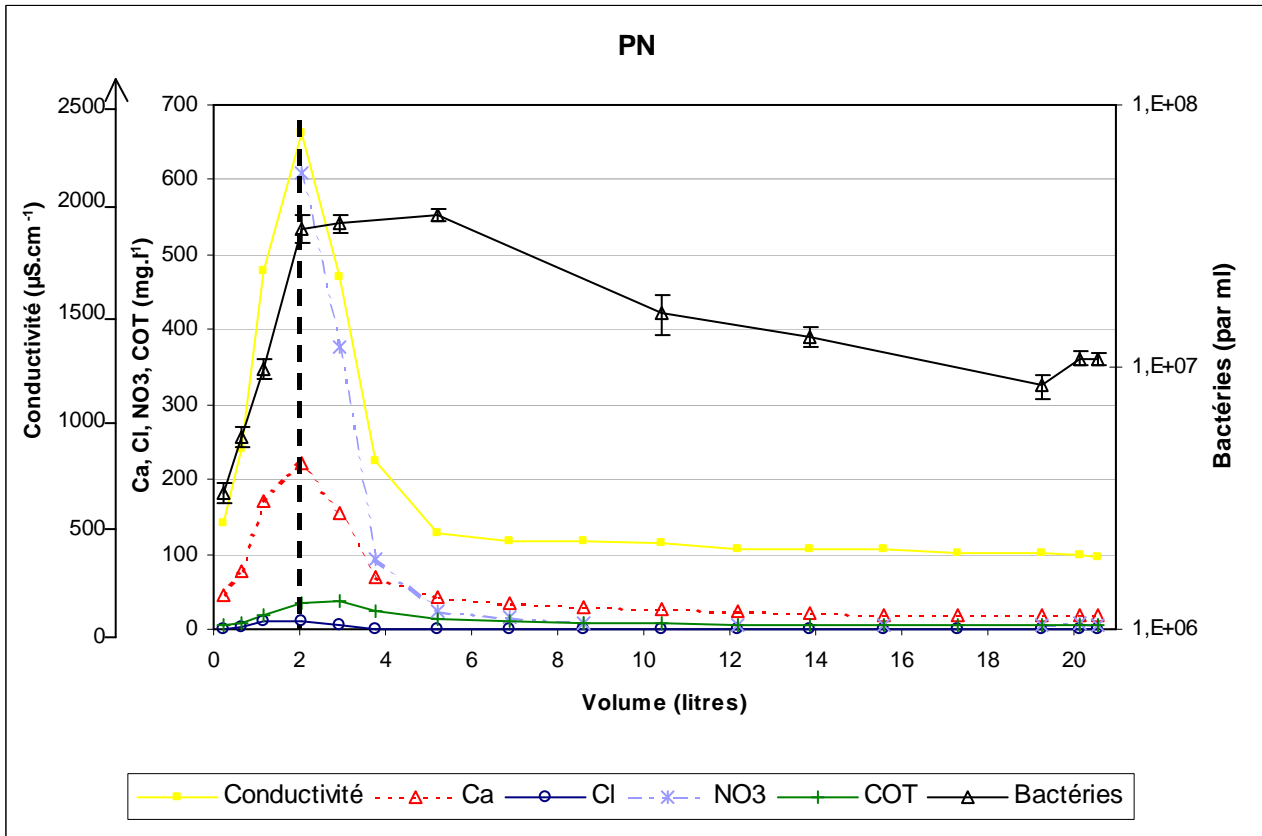


Figure D-70 : Evolution de la conductivité, des teneurs en ions majeurs, en COT et en bactéries pendant PN (Colonne 1)

Pour toutes les expériences, ces teneurs maximales sont atteintes lorsque 2 à 3 litres de solution seulement ont percolé, confirmant ainsi les conditions de non-saturation en eau de l'Horizon B (le volume poral représentant 4,12 L).

Février [2001] avait évalué que dans l'Horizon B l'exclusion anionique concernait 8% de la concentration en anions en conditions saturées. Cette valeur est donc encore plus petite en conditions non-saturées. On n'observe par conséquent pas d'exclusion anionique au pas de temps considéré : les ions autres que Na⁺ et Br⁻ peuvent être considérés comme les traceurs de la percée de la solution depuis l'Horizon A, tandis que Na⁺ et Br⁻ tracent la solution en entrée du système.

L'allure des courbes obtenues est cohérente avec les résultats obtenus lors des expériences en Petites Colonnes, avec les horizons pollués seuls : les éléments libérés depuis l'horizon pollué subissent la convection-dispersion, et éventuellement une dilution par l'eau occluse en bas de la colonne.

De plus, les teneurs maximales et minimales en Ca atteintes pendant cette première Pluie (PN) en Grandes Colonnes sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pendant les expériences en Petites Colonnes (pendant DjR PN, on obtenait au maximum 193 mg.l⁻¹ de Ca, et 11 mg.l⁻¹ au minimum). Le transfert de Ca dans l'Horizon B est discuté au § D-3-4.

On observe des concentrations en NO₃ très importantes (jusqu'à 600 mg.l⁻¹, contre 444 mg.l⁻¹ au maximum pendant DjR PN), contrastant avec la faible proportion de Cl transféré (11 mg.l⁻¹ au plus, contre 24 mg.l⁻¹ en Petites Colonnes). Il est pourtant peu probable que l'Horizon B libère des nitrates, et les ions chlorures sont réputés pour leur mobilité.

Pendant les Pluies suivantes, les concentrations en Br varient autour de celle de la solution d'alimentation (80 mg.l^{-1}), et les autres éléments, y compris Na, atteignent leur concentration maximale en même temps, lorsque la conductivité est maximale. La Figure D-71 montre l'évolution de ces concentrations pendant PA ; l'axe des abscisses est tronqué pour plus de lisibilité. L'évolution des concentrations pour les Pluies suivantes (PO à PN QUATER) est présentée dans l'Annexe VIII.

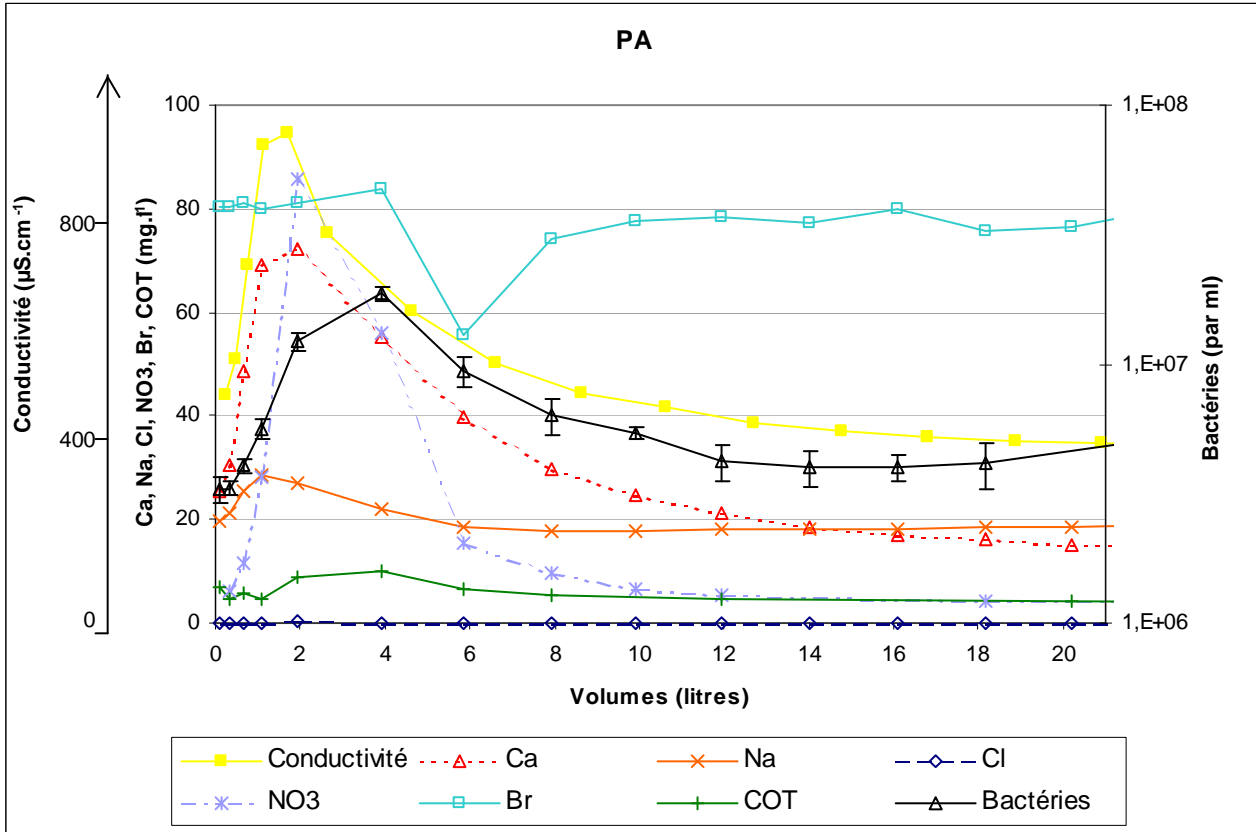


Figure D-71 : Evolution de la conductivité, des teneurs en Br et Na, en ions majeurs, en COT et en bactéries pendant PA (Colonne 1)

On observe donc une homogénéisation de l'élution au fil des infiltrations, d'un point de vue chimique comme hydrodynamique. En effet, les éléments progressent et se distribuent le long du profil des colonnes, dans les macropores formés par le passage de la solution d'alimentation. Lors de l'infiltration suivante, le premier flux de solution collecte les éléments restés dans la solution de sol.

La présence de la « nappe » aux conditions aux limites participe à ce phénomène : une partie des effluents est retenue dans le bas de la colonne entre deux phases d'infiltration, et chassée au début de l'expérience suivante.

Pendant les expériences PN et PA, les concentrations maximales en COT sont atteintes avec un léger retard par rapport aux anions et cations majeurs (Figures D-70 et D-71), alors que les expériences en Petites Colonnes ont montré que les ions majeurs et la matière organique soluble étaient libérés simultanément dans la solution de sol par l'Horizon A. La concentration maximale en COT atteinte pendant l'expérience DjR PN en Petites Colonnes était légèrement plus élevée (59 mg.l^{-1} , contre 37 mg.l^{-1} pour l'expérience PN en Grandes Colonnes), mais 2 fois plus de COT est mobile en fin d'élution (2 mg.l^{-1} pour l'expérience

DjR PN en Petites Colonnes, contre 4 à 5 mg.l⁻¹ pour l'expérience PN en Grandes Colonnes). La matière organique est donc simplement dispersée dans l'Horizon B. On ne comparera cependant pas davantage les mesures de COT réalisées pour les deux séries d'expériences, car on n'a pas utilisé le même appareil de mesure.

La concentration dans les effluents collectés pendant PN atteint seulement 3,8.10⁷ bactéries par ml, contre 1,5.10⁸ bactéries par ml dans le premier effluent collecté à partir de l'expérience DjR PN en Petites Colonnes. Les bactéries sont donc retardées, retenues ou dispersées par l'Horizon B. En fin d'éluion, cette différence s'estompe : on dénombre dans les deux cas 10⁷ bactéries par ml environ. Le transfert n'est pas accéléré, contrairement à ce qui a été trouvé ailleurs [Jiang *et al.* 2005, Guiné *et al.* 2006, ...]. Les cellules sont retenues en partie dans l'Horizon B, de façon partiellement irréversible.

Les concentrations en bactéries, enfin, atteignent également tardivement leur valeur maximale, pendant les deux premières expériences (Figures D-70 et D-71). Par la suite, les concentrations en bactéries dans les effluents varient peu (10⁶ à 10⁷ bactéries.ml⁻¹) (Annexe IX).

D-3-3-3 L'éluion des métaux

La Figure D-72 montre l'évolution des concentrations (en µg.l⁻¹) en Cu « dissous » (mesurées dans des sous-échantillons filtrés à 0,45 µm : F) et « pseudo-total » ou « particulaire » (mesurées dans des sous-échantillons non filtrés, acidifiés : NF) pendant la première Pluie simulée (PN) :

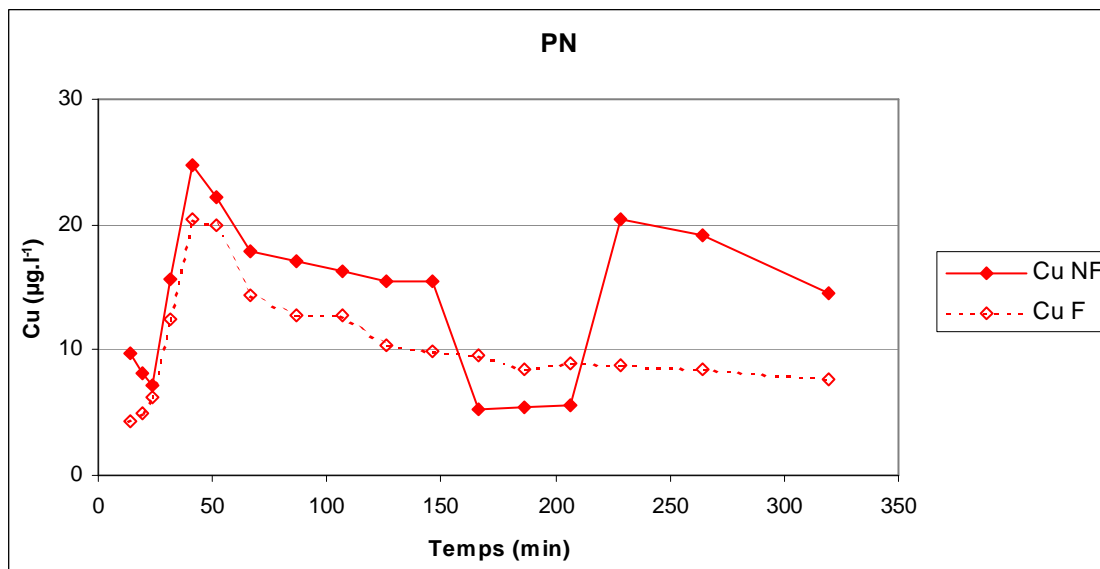


Figure D-72 : Evolution des concentrations en Cu « dissous » et « pseudo-total » pendant PN (Colonne 1)

Pendant PN, les concentrations en cuivre atteignent leur valeur maximale après 40 minutes d'éluion, contre 20 minutes pour les ions majeurs, 30 minutes pour le COT (et 70 minutes pour les bactéries). Cet élément présente donc un léger retard, témoignant d'une rétention dans l'Horizon B supérieure à celle des majeurs et de la matière organique mobile.

De même, la comparaison des teneurs maximales atteintes en Petites et en Grandes Colonnes indique une dispersion et/ou une rétention du cuivre dans l'Horizon B, sous forme dissoute et particulaire (Tableau D-28) :

Tableau D-28 : Comparaison des teneurs maximales en Cu atteintes pendant les expériences en Petites Colonnes (DjR PN) et en Grandes Colonnes (PN)

		Concentration maximale atteinte pendant l'expérience :	
		DjR PN en Petites Colonnes	PN en Grandes Colonnes
Cu ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Filtré (F)	75	21
	Non filtré (NF)	133	25

Entre $t = 150$ et $t = 230$ minutes d'infiltration, la teneur en Cu « particulaire » chute de 15 à 5 $\mu\text{g.l}^{-1}$, tandis que la teneur en Cu « dissous » est inchangée. D'un point de vue analytique, notons que la concentration pseudo-totale en Cu est alors inférieure à sa concentration dissoute. Peut-être l'acidification n'a-t-elle pas été totalement efficace, soulignant ainsi les difficultés analytiques de préparation des sous-échantillons. Il ne s'agit cependant pas d'un artefact ou d'une erreur de manipulation : les dosages réalisés dans les effluents collectés à partir des deux autres Colonnes montrent le même phénomène (cf Annexe X).

Quoiqu'il en soit, la fraction de Cu mobilisée sous forme colloïdale ou particulaire supérieure à 0,45 μm est retenue dans le sol dans cet intervalle de temps, tandis que le cuivre lié à des particules de plus petite taille ou dissoute ne l'est pas. Puis après 230 minutes d'écoulement, la concentration en cuivre « pseudo-totale » augmente jusqu'à 20 $\mu\text{g.l}^{-1}$: les colloïdes ou particules de taille supérieure à 0,45 μm porteurs de Cu sont à nouveau mobiles, et représentent la moitié du Cu total élué. Cela suggère un transfert de Cu sous deux formes distinctes, et que le transfert de la fraction la plus grossière est soumise à un mécanisme inhérent à sa taille, type filtration ou sédimentation.

Pendant la première Pluie simulée, Zn et Cd se distinguent de tous les autres éléments suivis par un retard important : leurs concentrations n'atteignent une valeur maximale que bien plus tard, après 150 minutes d'écoulement (Figure D-73).

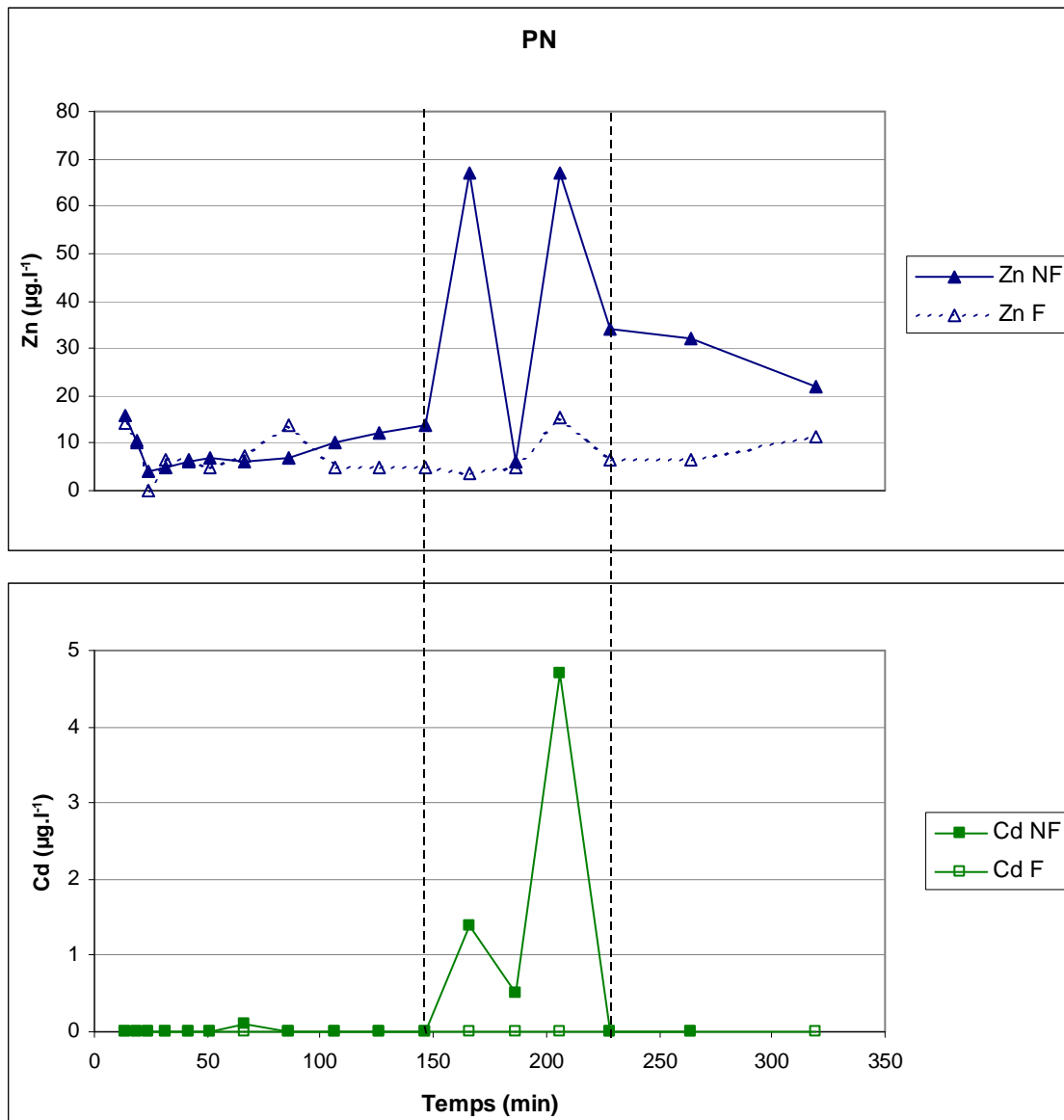


Figure D-73 : Evolution des concentrations en Zn et Cd « dissous » et « pseudo-totaux » pendant PN

Avant ce pic, 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$ de Zn, sous forme majoritairement « dissoute », sont détectés. Le Zn est omniprésent dans notre environnement, y compris en laboratoire : ces teneurs sont donc très faibles (voir par exemple les teneurs limites réglementaires, dans le Tableau A-1). Les teneurs en Cd sont quant à elles quasiment nulles.

A partir de 150 minutes d'écoulement, les concentrations en Zn et Cd « particulières » augmentent brusquement et de façon simultanée, tandis que les concentrations dissoutes restent inchangées. Comme pour le Cu, on peut ainsi conclure à la co-existence du transfert de Zn et Cd sous deux formes granulométriques distinctes, indépendantes, soumises à des conditions différentes de transfert.

Le Tableau D-29 compare les concentrations maximales obtenues dans les échantillons collectés à partir de l'Horizon A seul (Petites Colonnes) et à partir des Grandes Colonnes :

Tableau D-29 : Comparaison des teneurs maximales en Zn et en Cd atteintes pendant les expériences en Petites Colonnes (DjR PN) et en Grandes Colonnes (PN)

		Concentration maximale atteinte pendant l'expérience :	
		DjR PN en Petites Colonnes	PN en Grandes Colonnes
Zn ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Filtré (F)	360	15,6
	Non filtré (NF)	475	67,0
Cd ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Filtré (F)	0,5	0
	Non filtré (NF)	0,98	4,7

Les pics de concentrations éluées sont très inférieurs à ceux enregistrés pour les expériences en Petites Colonnes, jusqu'à 23 fois pour la fraction filtrée de Zn. Ce métal n'est donc pas simplement dispersé dans l'Horizon B, mais aussi retenu, sous forme « dissoute » et « particulaire », et ce de façon plus importante que Cu.

Pour Cd, les limites analytiques ne permettent pas de conclure. Mais la Figure D-73 illustre une forte corrélation entre ces deux métaux. Les expériences en Petites Colonnes avaient montré leur libération conjointe depuis l'Horizon A. Ils sont également retenus et transférés dans des conditions très similaires.

On retrouve donc, comme dans le cadre des Petites Colonnes, un transfert très différent de Cu d'une part, Cd et Zn d'autre part. Les deux groupes de métaux sont même en opposition de phase : si les concentrations en métaux « dissous » évoluent peu, la concentration en Cu « particulaire » chute très fortement au moment même où les teneurs en Zn et Cd augmentent, après 150 minutes d'éluion (Figures D-72 et D-73). Le fait que la fraction de Cu supérieure à $0,45 \mu\text{m}$ soit la seule à diminuer évoque plus probablement une barrière de particules.

Des particules de taille supérieure à $0,45 \mu\text{m}$ sont donc soumises à des mécanismes de filtration, dépendant de la taille des particules. Le retard observé pour la percée du zinc et du cadmium « particulaire » pourrait suggérer que Zn et Cd sont liés à des particules de taille supérieure à celles participant au transfert de Cu, qui ne seraient donc libérées que plus tardivement, lorsque la taille des pores augmente sous la pression du passage de la solution. Mais cette explication ne suffit pas à justifier la rétention du Cu particulaire simultanément à la libération des deux autres métaux. Le transfert des bactéries, par exemple, n'est pas affecté pendant ce laps de temps. Le transfert du Cu colloïdal est soumis à des mécanismes de transfert et de rétention additionnels.

Les échantillons sont malheureusement trop peu concentrés pour permettre une analyse par granulométrie laser de l'évolution de la distribution granulométrique des particules au cours de l'éluion. Par contre, des analyses en Microscopie Electronique à Transmission seront réalisées sur deux échantillons collectés pendant l'expérience PN (§ D-3-6) :

- un échantillon collecté en début d'expérience, lorsque les teneurs en majeurs sont maximales ;
- un autre collecté après 150 minutes d'écoulement, lors de la percée majeure de Cd et Zn.

Enfin, pour les expériences en Petites Colonnes, seul le premier échantillon collecté comportait une part de métaux lié à des particules de taille supérieure à 0,45 µm. Ici, pendant la simulation de PN en Grandes Colonnes, le pic de concentrations en Zn et Cd est dû essentiellement à de la matière de taille supérieure à 0,45 µm. De même, après le pic, 50 à 80 % du transfert du Zn s'effectue sous forme colloïdale supérieure à 0,45 µm. Le cuivre, enfin, est également transféré sous forme colloïdale et dissoute pendant toutes les expériences simulées. Cette particularité suggère donc une recombinaison de Zn, Cd et Cu avec des colloïdes ou des particules présents dans l'Horizon B ou libérés depuis l'Horizon A.

Le décalage temporel, en sortie de colonne, de la percée de Zn et Cd issus de l'Horizon A par rapport à celle des bactéries infirme l'hypothèse d'un transfert facilité significatif par les cellules en début d'éluion. De même, concernant la part du transfert métallique réalisée sous forme « dissoute », les métaux ne sont probablement pas transférés de façon significative sous forme complexée ou précipitée en solution avec les ions majeurs dissous et du COT. En revanche, les teneurs en cuivre et des concentrations des bactéries évoluent de la même manière au cours du temps à l'exception, notable, de la période pendant laquelle le cuivre « particulaire » semble retenu, entre $t = 150$ et $t = 230$ minutes d'infiltration.

Pendant les expériences suivantes, comme les autres paramètres suivis, les concentrations en métaux sont beaucoup plus faibles. Les concentrations en Cd en particulier se situent en-dessous des seuils de détection ($0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$).

D-3-3-4 Influence des alternances séchage/infiltration et bilans de masse

Note : l'ensemble des courbes de conductivité, de concentrations en ions majeurs, en Br, en COT et en bactéries sont présentées dans l'Annexe VIII pour chaque expérience.

Trois jours d'interruption d'alimentation seulement séparent les trois premiers évènements des uns des autres. On observe une atténuation progressive des concentrations en ions majeurs, COT, bactéries et métaux, comme illustré ci-dessus pour la conductivité (Figure D-68) : les pics de concentrations atteints diminuent pour PA par rapport à PN et pour PO par rapport à PA, qu'il s'agisse du COT, des ions majeurs (Ca, NO_3 , Cl) ou des bactéries. On observe également une continuité de ces concentrations dans les effluents collectés à la fin d'une expérience et au début de la suivante. L'évolution de l'Horizon A au fil des infiltrations et la formation de chemins préférentiels diminuent les surfaces de contact entre le sol et la solution de sol, comme évoqué précédemment.

L'intensité de l'alimentation n'influence le transfert ni des éléments dissous (majeurs et COT) ni des bactéries : on n'observe pas d'augmentation des concentrations ni de la dispersivité des pics.

Les expériences suivantes sont espacées par deux semaines de séchage. La diminution de la teneur en eau entraîne donc une concentration des éléments (§ D-2-5-1) :

→ les premiers effluents collectés en début d'expérience sont plus concentrés que ceux collectés à la fin de l'expérience précédente, en Ca, Cl, NO_3 et COT ;

→ les pics de concentrations augmentent : ils sont ainsi 1,5 fois plus élevés pour le COT, 3 fois pour NO_3 et Ca, et 2 fois plus pour Cl pendant PN BIS que pendant l'infiltration précédente (PO).

Le séchage augmente la mobilité des éléments, ce qui prédomine par rapport au phénomène d'épuisement des ions et de la matière organique soluble.

Les concentrations en bactéries dépendent peu du séchage, comme illustré par la Figure D-74 : on dénombre au maximum 2 fois plus de bactéries, soit 0,3 fois plus seulement en unités logarithmiques, pendant PN BIS par rapport à PO. On n'avait en effet observé aucune différence entre les expériences DjR PN et DjR PA en Petites Colonnes. La légère augmentation peut être attribuée au seul développement bactérien pendant les deux semaines de temps sec.

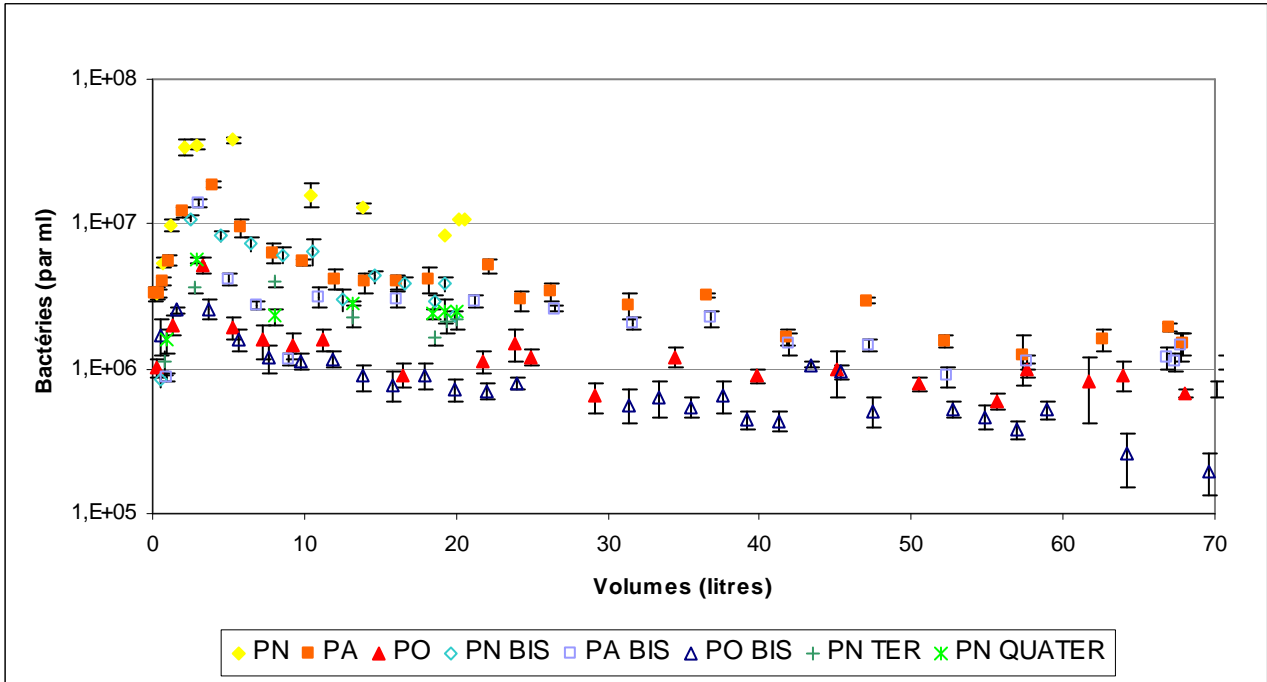


Figure D-74 : Elution des bactéries (bactéries par ml) pendant les expériences en Grandes Colonnes

Les expériences en Petites Colonnes avaient également montré que la concentration des bactéries éluées depuis l'horizon de surface ne dépendait ni de la vitesse d'infiltration, ni de la teneur en eau initiale du milieu. Ces résultats sont cohérents.

On observe de plus une grande homogénéité des concentrations (Annexe IX) et des quantités (Figure D-75) de bactéries éluées au fil des infiltrations :

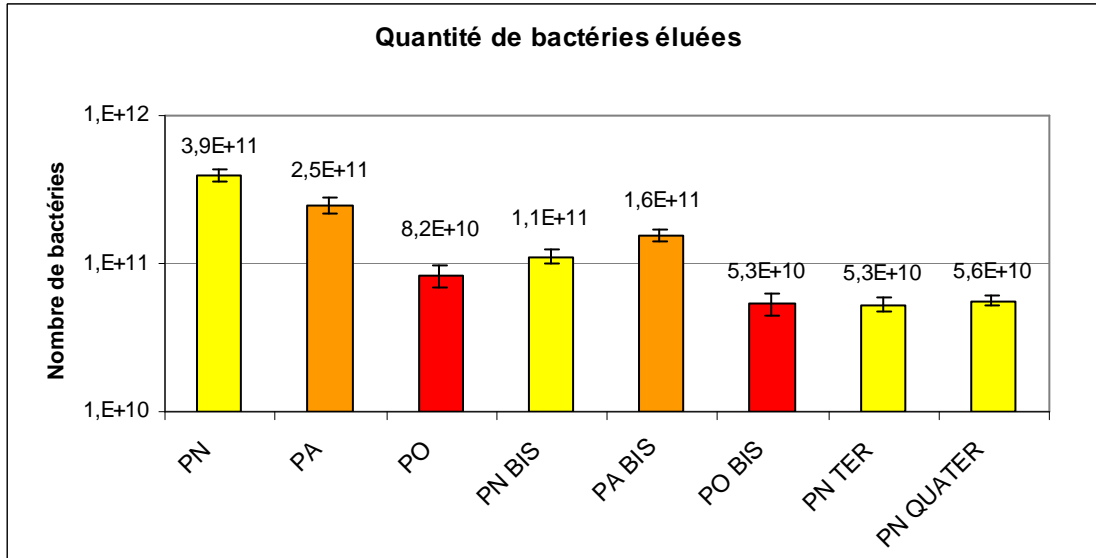


Figure D-75 : Quantités de bactéries éluées pendant les expériences PN à PN QUATER (les écarts-types indiqués pour les bilans de bactéries sont les sommes des écarts-types) (Colonne 1)

$1,6 \cdot 10^{11}$ bactéries étaient éluées pendant l'expérience DjR PN, soit $6 \cdot 10^{11}$ cellules par kg de sol sec mis en œuvre. Pour la simulation de PN en Grandes Colonnes, on récupère $3,11 \cdot 10^{11}$ bactéries, soit $4 \cdot 10^{11}$ bactéries par kg de sol sec. Aux apports du sol sous-jacent près, la quasi-totalité des bactéries libérées par l'Horizon A sont donc transférées à travers l'Horizon B, ce qui suggère une simple dispersion des bactéries dans l'Horizon B.

La Figure D-76 indique la quantité de cuivre (en μg) obtenue pour chaque expérience. On a dissocié la part due à la fraction de cuivre inférieure à $0,45 \mu\text{m}$ et celle supérieure à $0,45 \mu\text{m}$.

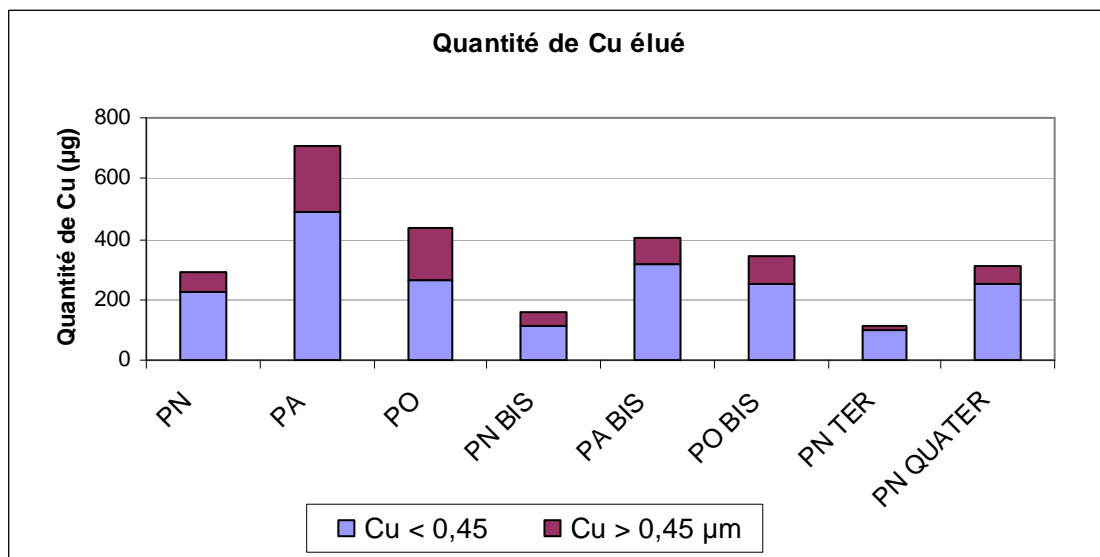


Figure D-76 : Quantités de Cu élué (μg) pendant les expériences PN à PN QUATER (Colonne 1)

Les Pluies longues (PA et PA BIS) favorisent le transfert de Cu, ce qui concorde avec ce qui avait été établi par les expériences en Petites Colonnes.

En revanche, les Pluies d’Orage mobilisent des quantités non négligeables de cuivre, eu égard à leur durée courte. Cela contraste avec les résultats obtenus en Petites Colonnes. Pendant ces expériences, 30 à 40 % du cuivre collecté est sous forme supérieure à 0,45 μm . Les particules de plus grande taille sont en effet plus sensibles aux forces de cisaillement hydrodynamique. L’augmentation relative de la quantité de cuivre transféré est donc imputable à la fraction particulaire de Cu.

On retrouve, comme pour les Petites Colonnes, que le transfert du Zn dépend essentiellement des volumes écoulés : on obtient les mêmes quantités de Zn pendant les expériences PA et PO (Figure D-77).

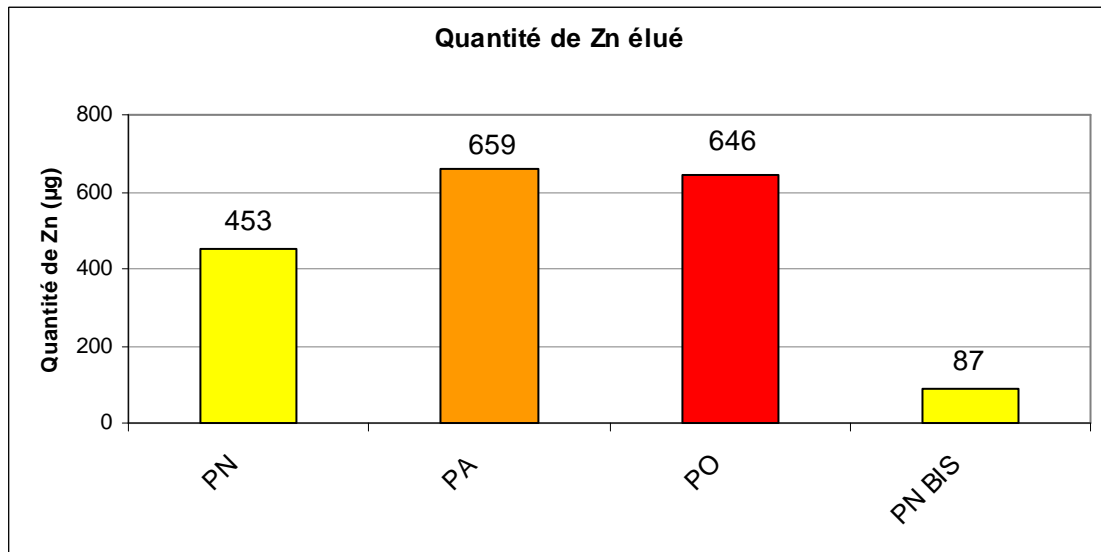


Figure D-77 : Quantités de Zn élué (μg) pendant les expériences PN à PN BIS (Colonne 1)

Le fait que, contrairement au cuivre, le transfert du Zn ne soit pas augmenté pendant les Pluies d’Orage suggère que celui-ci est transféré sous une forme granulométrique différente. Pendant l’expérience PN BIS, le zinc particulaire ne représente plus que 11% du transfert (28% pour le Cu). Soit les particules ou colloïdes porteurs de Zn sont (physiquement ou chimiquement) retenus dans l’Horizon B de façon assez intense pour s’opposer aux forces de cisaillement, soit le transfert soluble est prédominant.

Enfin, il y a un fort épuisement des quantités de Zn collecté. Contrairement au cuivre, le séchage n’influence pas significativement la quantité de Zn transféré : la quantité de Zn élué pendant l’expérience PN BIS est très faible (on n’a donc pas mesuré les teneurs en Zn lors des Pluies suivantes).

Par ailleurs, l’équivalent de 288 μg de Cu par kg de sol sec sont élués pendant PN. Or l’expérience DjR PN en Petites Colonnes mobilisait 454 μg de Cu par kg de sol sec. De même, 446 μg de Zn par kg de sol sec sont récupérés, contre 960 μg par kg de sol sec en Petites Colonnes. Il y a donc rétention des métaux dans l’Horizon B.

D-3-4 Influence du calcaire de l'Horizon B

D-3-4-1 Teneurs en calcium et pH

En milieu calcaire, le pH et la concentration en calcium dans la solution de sol sont liés par la solubilité des carbonates de calcium, qui dépend de la pression de CO_2 (acidifiant), donc des conditions d'aération du milieu (§ B-2-2-1).

La Figure D-78 montre l'évolution des teneurs en calcium (en mg.l^{-1}) pendant les différentes expériences, en fonction des volumes élués. Nous avons choisi une représentation logarithmique pour plus de lisibilité ; sinon, le pic obtenu pendant la première Pluie (PN) écraserait les autres.

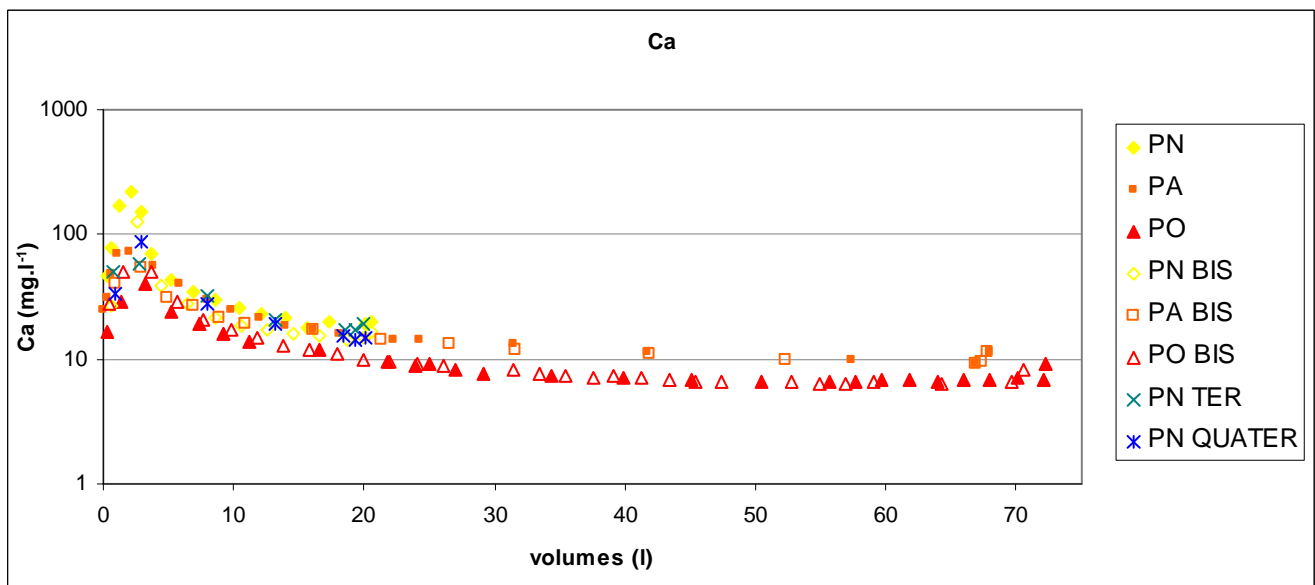


Figure D-78 : Evolution des teneurs en calcium (mg.l^{-1}) en fonction des volumes écoulés (en litres)

La concentration en calcium atteint pendant la première pluie simulée (PN) un maximum de 220 mg.l^{-1} , soit une teneur très proche de celle contenue dans le premier effluent collecté pendant l'expérience DjR PN en Petites Colonnes (192 mg.l^{-1}).

En effet, des quantités importantes de Ca sont libérées depuis l'Horizon A, par dissolution de la gangue organo-minérale. Lorsqu'ils parviennent dans l'Horizon B, les effluents sont donc saturés en Ca relativement à la solubilité de la calcite (5 mmol.l^{-1} environ). Il n'y a pas de dissolution de la calcite dans l'Horizon B, et l'Horizon B ne retient pas le calcium libéré par l'Horizon A³¹.

Tant que la concentration en Ca augmente, le pH diminue conjointement de plusieurs dixièmes d'unités pH (Figure D-79).

³¹ Le calcium est donc bien un traceur de la matière libérée dans la solution depuis l'Horizon A, par opposition aux « traceurs » Na et Br présents initialement dans la solution d'alimentation.

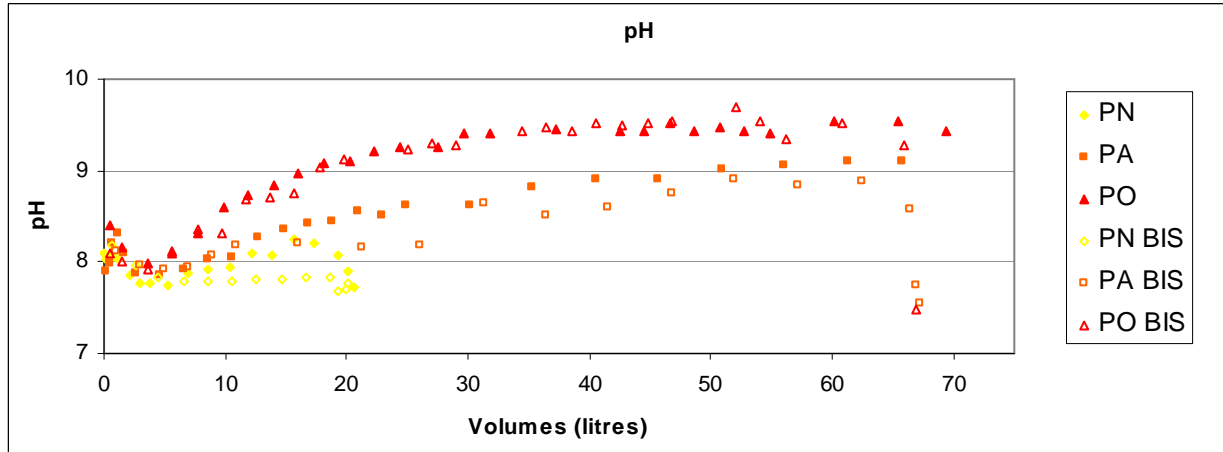


Figure D-79 : Evolution du pH en fonction des volumes écoulés (en litres)

Puis les concentrations en calcium libéré par l'Horizon A diminuent, et le pH augmente, jusqu'à 9,5 pour les Pluies d'Orage et jusqu'à 9 pour les Pluies d'Automne. En système ouvert, les concentrations en calcium devraient se stabiliser autour de respectivement 0,01 et 0,03 mmol.l^{-1} (Figure B-11). Or on mesure jusqu'à 0,175 mmol.l^{-1} pour les Pluies d'Orage et 0,25 mmol.l^{-1} pour les Pluies d'Automne.

Ces différences sont dues aux conditions d'aération du milieu et des pressions en CO_2 qui y règnent. La Figure D-79 montre en effet que le pH dépend de la vitesse d'alimentation. Le pH diminue au début de chaque pluie ; l'élué de matière acide, comme la matière organique, en début d'élué, peut contribuer à ce phénomène. Puis pendant les Pluies d'intensités modérées, le pH augmente lentement pour atteindre pH 9 après 1100 minutes d'écoulement. En revanche, pendant les simulations des Pluies d'orage, le pH atteint lorsque l'on coupe l'alimentation (à $t = 100$ min, soit $V = 30$ litres) un plateau de l'ordre de 9,5.

Or, pendant les simulations des Pluies d'Orage, une lame d'eau s'accumule à la surface du sol, favorisant des conditions anoxiques. La diminution de la respiration bactérienne peut entraîner (instantanément) une diminution de la production de CO_2 [Sierra et Renault 1998]. Mais surtout, le passage rapide de la solution d'alimentation (§ D-3-2-2) induit une oxygénation du sol (§ D-3-2-2). La diminution de la pression partielle de CO_2 induit l'augmentation du pH, limitant la dissolution de la calcite.

Le pH se stabilise lorsque la lame d'eau et les pressions qu'elle engendre commencent à diminuer. Le système atteint un équilibre.

Enfin, lorsque les derniers volumes de solution s'écoulent (lorsque la lame d'eau disparaît, pour les Pluies d'Orage, et lorsque l'alimentation est coupée, pour les autres Pluies), la pression de CO_2 s'équilibre avec celle de l'atmosphère. Son augmentation favorise la diminution du pH et la dissolution de la calcite.

D-3-4-2 Conséquences pour les métaux en fin d'éluion

De plus, les concentrations en Ca en fin d'éluion dans le Petites Colonnes ($0,3 \text{ mmol.l}^{-1}$) étaient très similaires (§ D-2-4-2). L'équilibre de dissolution de la calcite en milieu fermé gouverne probablement, à partir d'un certain temps d'éluion, la libération de Ca depuis l'Horizon A et son transfert dans l'Horizon B. De même, les concentrations en Zn, Cd, Cu dissous sont similaires en fin d'éluion à celles des échantillons collectés à partir des Petites Colonnes (Tableau D-30) :

Tableau D-30 : Comparaison des concentrations en métaux « dissous » en fin d'expérience DjR PA en Petites Colonnes, et en fin de PN en Grandes Colonnes

	Fin de DjR PA (Petites Colonnes) (mmol.l^{-1})	Fin de PN (Petites Colonnes) (mmol.l^{-1})
Zn	5.10^{-4}	$1,5.10^{-4}$
Cd	10^{-6}	< LD
Cu	10^{-4}	8.10^{-5}

La solubilité des carbonates peut donc gouverner les concentrations en métaux, à partir d'un certain temps d'éluion (lorsque ceux-ci ne sont plus en excès), et entraîner la précipitation des métaux dissous.

Les métaux sous forme « particulaire » peuvent également être concernés par la précipitation ou co-précipitation. Pendant les Pluies d'Orage, les concentrations en Cu et Zn « particulaires » sont presque nulles dès que le pH se stabilise, puis augmentent pendant le drainage, lorsque la pression en CO_2 s'équilibre avec l'atmosphère et que le pH diminue (Figure D-80).

Pendant PN, enfin, une légère augmentation du pH, entre $t = 150$ et $t = 230$ min, est corrélée à la rétention du cuivre « particulaire », mais à la libération de Zn et Cd « particulaires » (Figure D-81).

Les différences de pH sont cependant très faibles. La mobilisation des métaux sous forme particulaire pendant le drainage peut également être expliquée par les conditions hydrodynamiques.

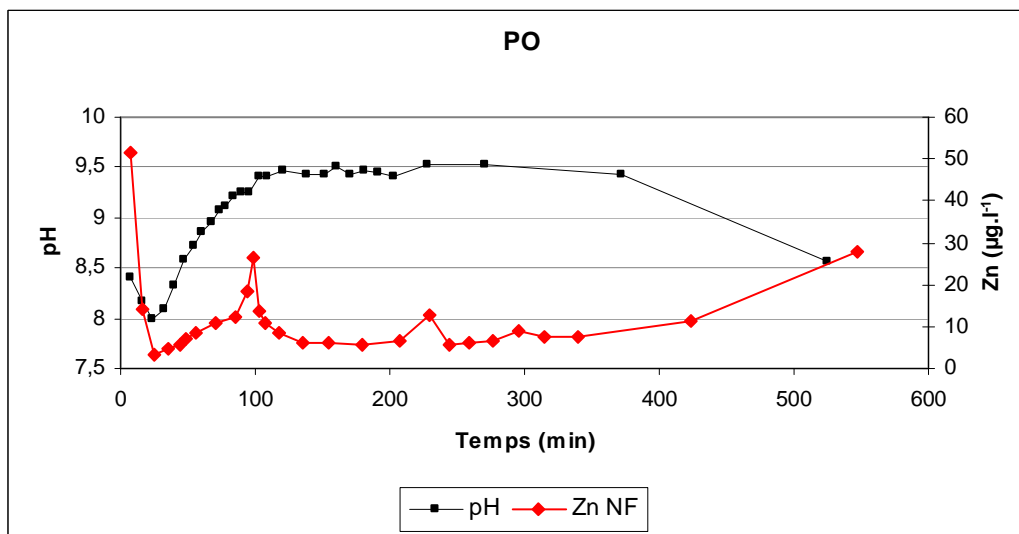
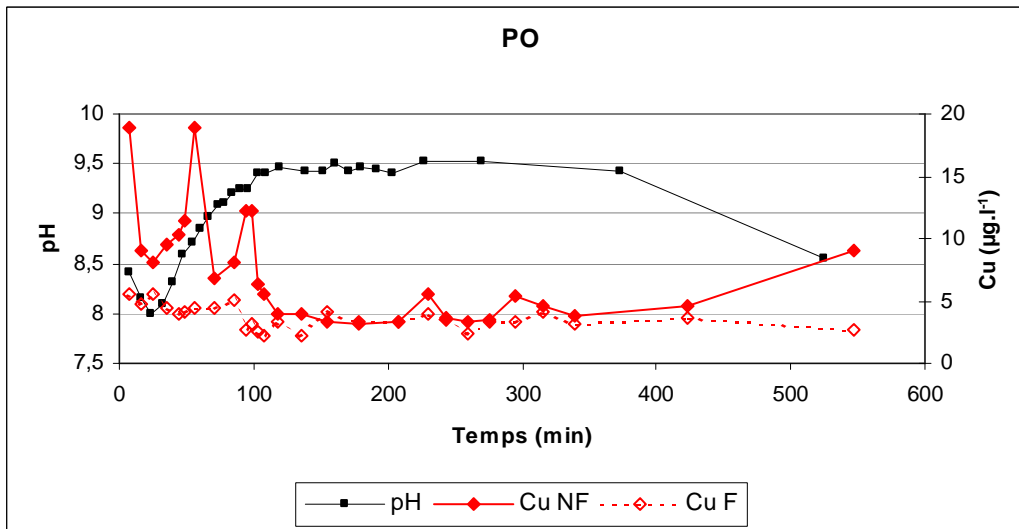


Figure D-80 : Comparaison de l'évolution du pH et des teneurs en cuivre et en zinc « pseudo-totaux » pendant PO

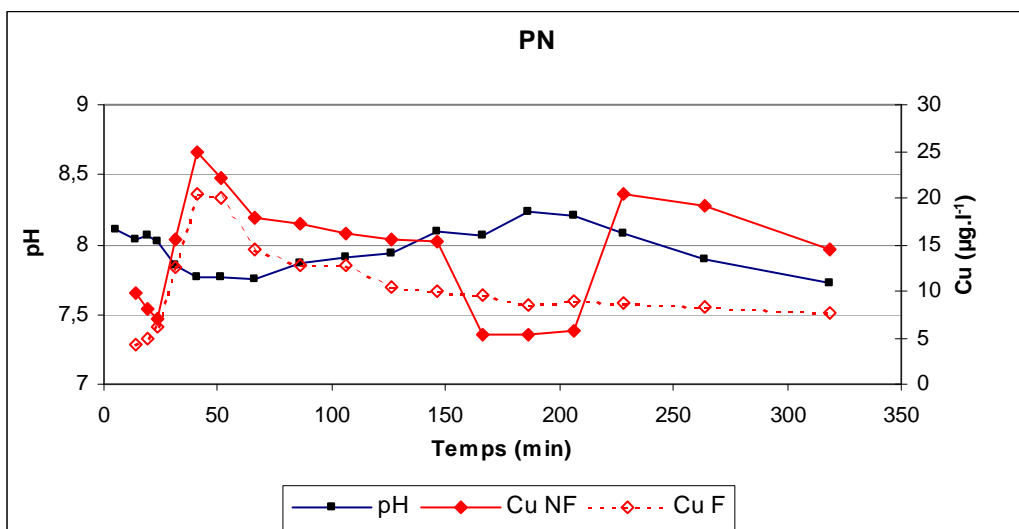


Figure D-81 : Comparaison de l'évolution du pH et des teneurs en cuivre (filtré à 0,45 μm F ou non filtré NF) pendant PN

D-3-5 Rétenion dans l'Horizon B

Les colonnes ont été périodiquement sacrifiées : la Colonne 3 après 4 simulations de pluies, la Colonne 2 après 6 simulations et la Colonne 1 après l'ensemble des 8 simulations. On sépare le sol de la colonne en tranches horizontales. Les teneurs en métaux, bactéries et COT sont mesurées dans ces fractions homogénéisées.

Les sacrifices n'ont pas de valeur prédictive quant à la mobilité de ces éléments sur le long terme : les volumes simulés ne représentent que l'équivalent des effluents engendrés par 3 mois de pluviométrie lyonnaise. Mais ils permettent de comparer l'évolution temporelle des caractéristiques chimiques des Horizons dans nos conditions expérimentales.

D-3-5-1 Mesures de COT

La Figure D-82 présente les mesures de COT dans l'Horizon de surface (entre 0 et 5 cm de profondeur) de la Colonne 1.

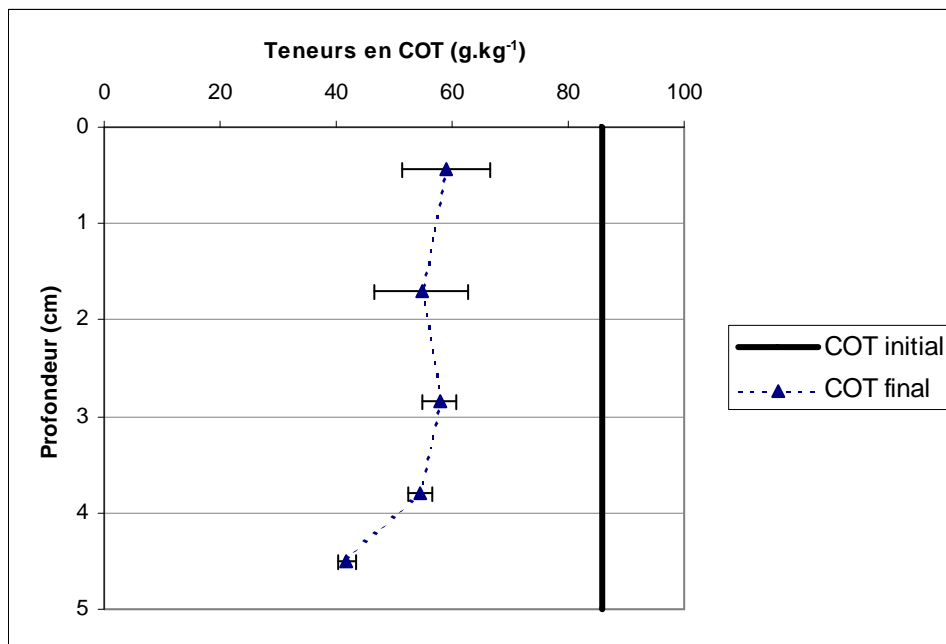


Figure D-82 : Teneurs en COT (g.kg^{-1}) dans l'Horizon de surface à l'état initial (trait gras) et à l'état final (trait pointillé) dans la Colonne 1

On observe un épuisement du carbone organique mobile après les 8 infiltrations successives, en particulier à proximité de l'interface entre les deux Horizons. Les analyses n'ont cependant pas été réalisées dans le même laboratoire.

En revanche, les teneurs en COT dosées dans les fractions de sol de l'Horizon B sont inférieures au seuil de détection (2 g.kg^{-1}). Il y a peu ou pas de dépôt, ce qui confirme la grande mobilité du COT libéré par l'Horizon A.

D-3-5-2 Dénombrements bactériens

La Figure D-83 compare les concentrations en bactéries (par gramme de sol sec) dans les profils de colonne, en fonction de la profondeur, pour l'ensemble des colonnes, avec les teneurs mesurées initialement (en trait gras ; les traits pointillés indiquent les écarts-types obtenus lors des dénombrements au DAPI) :

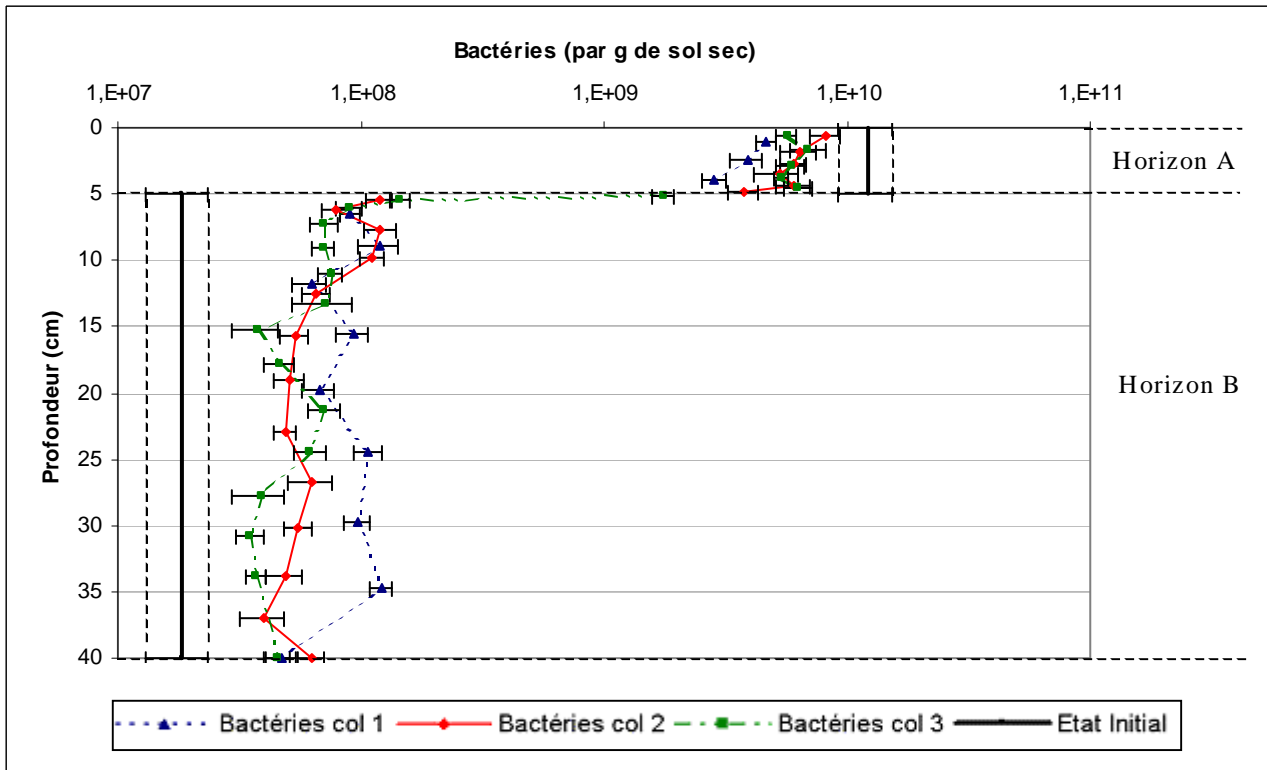


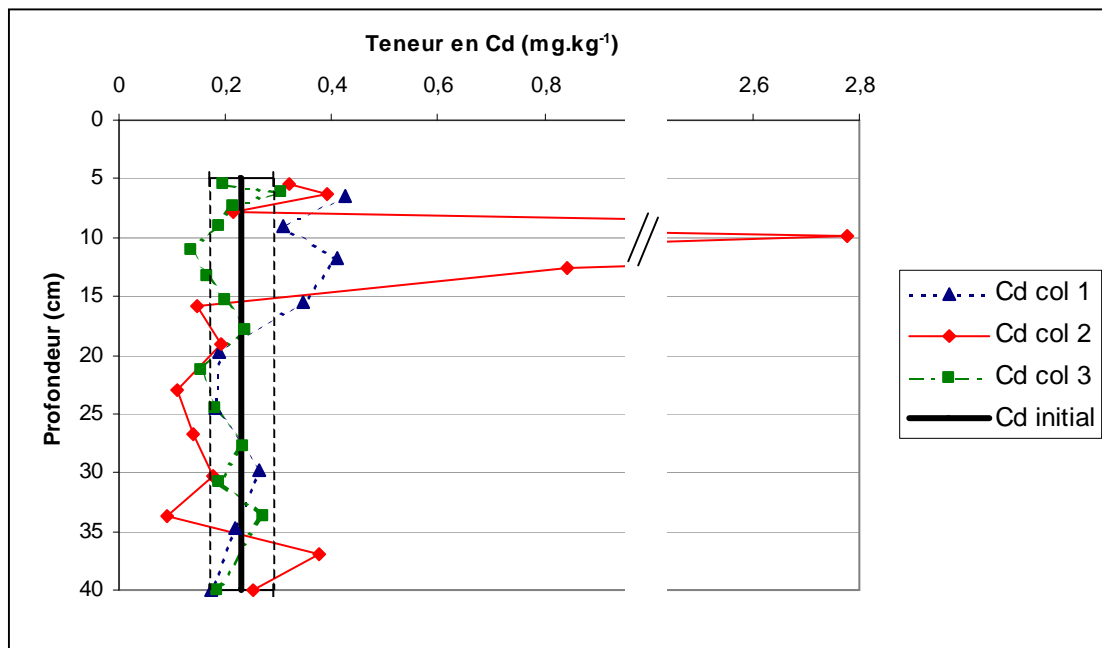
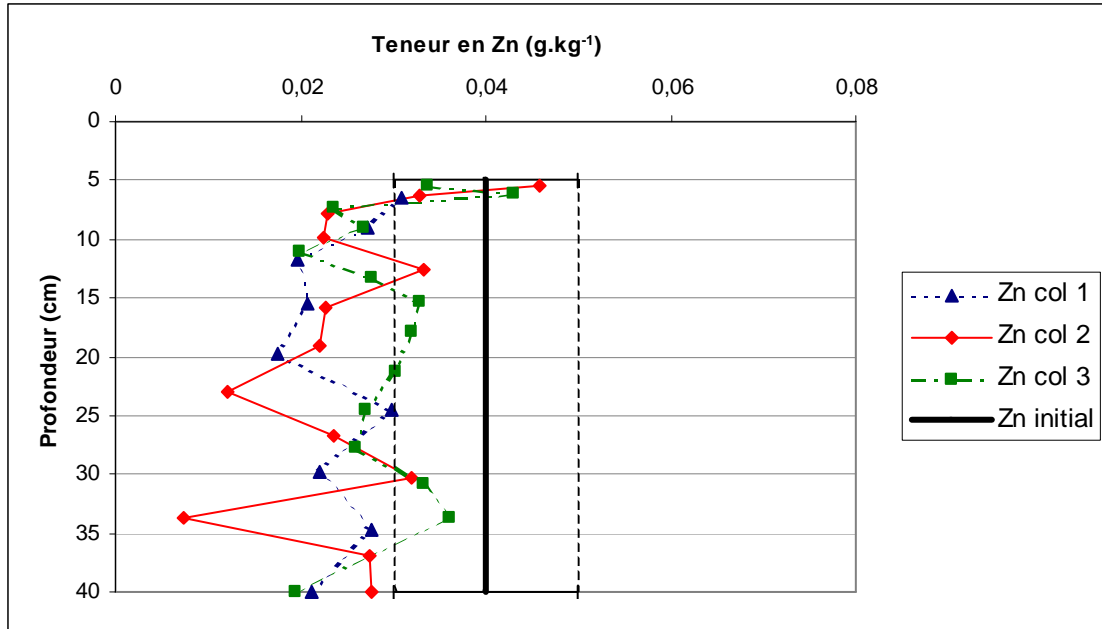
Figure D-83 : Concentrations en bactéries (par gramme de sol sec) à l'état initial (trait gras) et lors des sacrifices des trois colonnes, en fonction de la profondeur

On observe une diminution de la quantité de bactéries présentes dans l'Horizon A par rapport à l'état initial. Cet appauvrissement est plus modéré en surface (où les cellules peuvent échanger avec l'atmosphère) qu'en profondeur.

Le sol sous-jacent s'est significativement enrichi, et cet enrichissement croît au fil des infiltrations : des quantités plus importantes de cellules se sont déposées après 8 infiltrations (Col 1) qu'après 4 infiltrations (Col 3) ; cette augmentation est en particulier visible dans le bas de la colonne, à plus de 25 cm de profondeur (Col 1 > Col 2 > Col 3). Cela suggère une filtration des cellules par l'Horizon B. Pourtant, on récupère autant de bactéries en sortie de colonne qu'il y en a de libérées par l'Horizon A (§ D-3-3-4). Les cellules sont donc actives et se multiplient, elles ne sont pas « conservatives ». Comme l'ont montré les bilans de masse établis pour les Petites Colonnes, on ne peut pas quantifier de façon satisfaisante leur taux de mobilisation.

D-3-5-3 Concentrations en métaux

Le profil de la colonne est toujours très marqué entre l'Horizon A, pollué, et l'Horizon B, sain (cf Annexe IX). On ne note pas d'accroissement significatif des teneurs en métaux dans l'Horizon B (Figure D-84) :



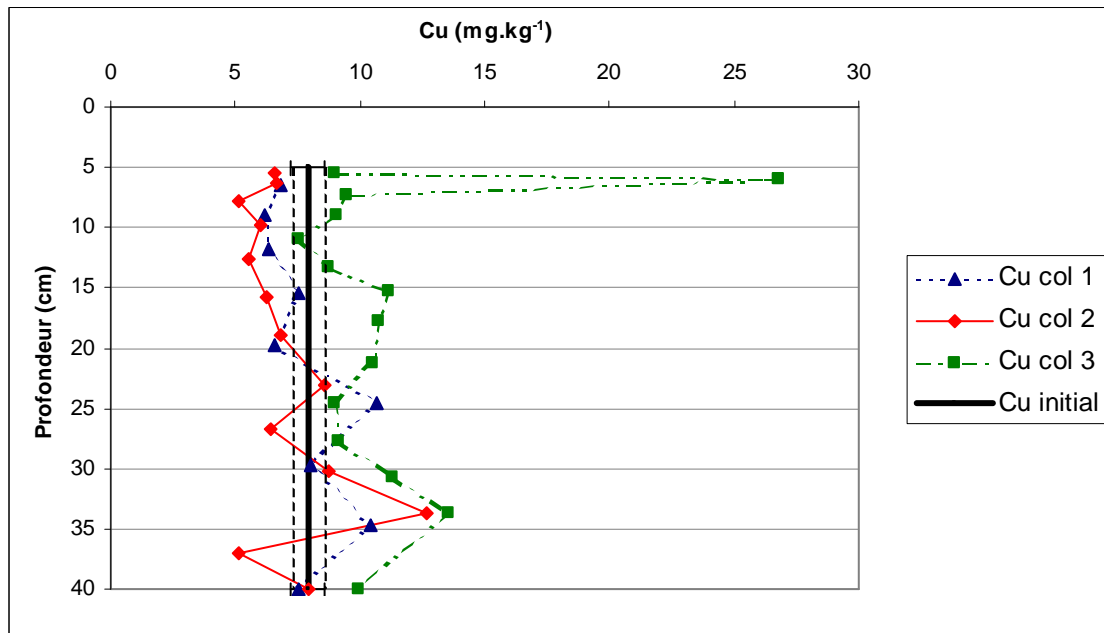


Figure D-84 : Concentrations en métaux (Zn, Cd, Cu) à l'état initial (trait gras) et lors des sacrifices des trois colonnes, en fonction de la profondeur, dans l'Horizon B

Une pollution est cependant enregistrée dans la Colonne 3 en Cu à 6 cm de profondeur, et dans la Colonne 2 en Cd à 10 cm de profondeur. La Colonne 2 est la plus fissurée ; et on soupçonne le cadmium d'être localement présent sous formes de pépites. Peut-être des chemins préférentiels sont-ils responsables d'une migration localisée de métal, en particulier pour la Colonne 2 (Figure D-58).

Pour les autres valeurs, les différences sont faibles au regard des difficultés rencontrées pour obtenir un échantillonnage représentatif. En effet, l'Horizon B est granulométriquement très hétérogène. Il contient des cailloux de plusieurs centimètres de diamètre, alors qu'un gramme de solide au maximum peut être minéralisé. Les analyses réalisées sur quelques échantillons dupliqués montrent des différences de teneurs en métaux importantes (du simple au double) à une même cote dans le sol.

Quoiqu'il en soit, on se place ici à des concentrations très faibles en métaux, on ne peut pas parler de pollution au sens « législatif » du terme (voir Tableau A-2). L'absence de dépôt n'implique cependant pas qu'il n'y a pas transfert des métaux, comme l'ont montré les analyses des effluents.

Enfin, les dépôts de Zn et Cd présentent certaines ressemblances (pour la Colonne 2, en particulier), mais qui ne peuvent pas être établies de façon certaine à ces niveaux de concentrations, avec l'hétérogénéité du milieu.

D-3-6 Observations en Microscopie Electronique à Transmission

On a observé :

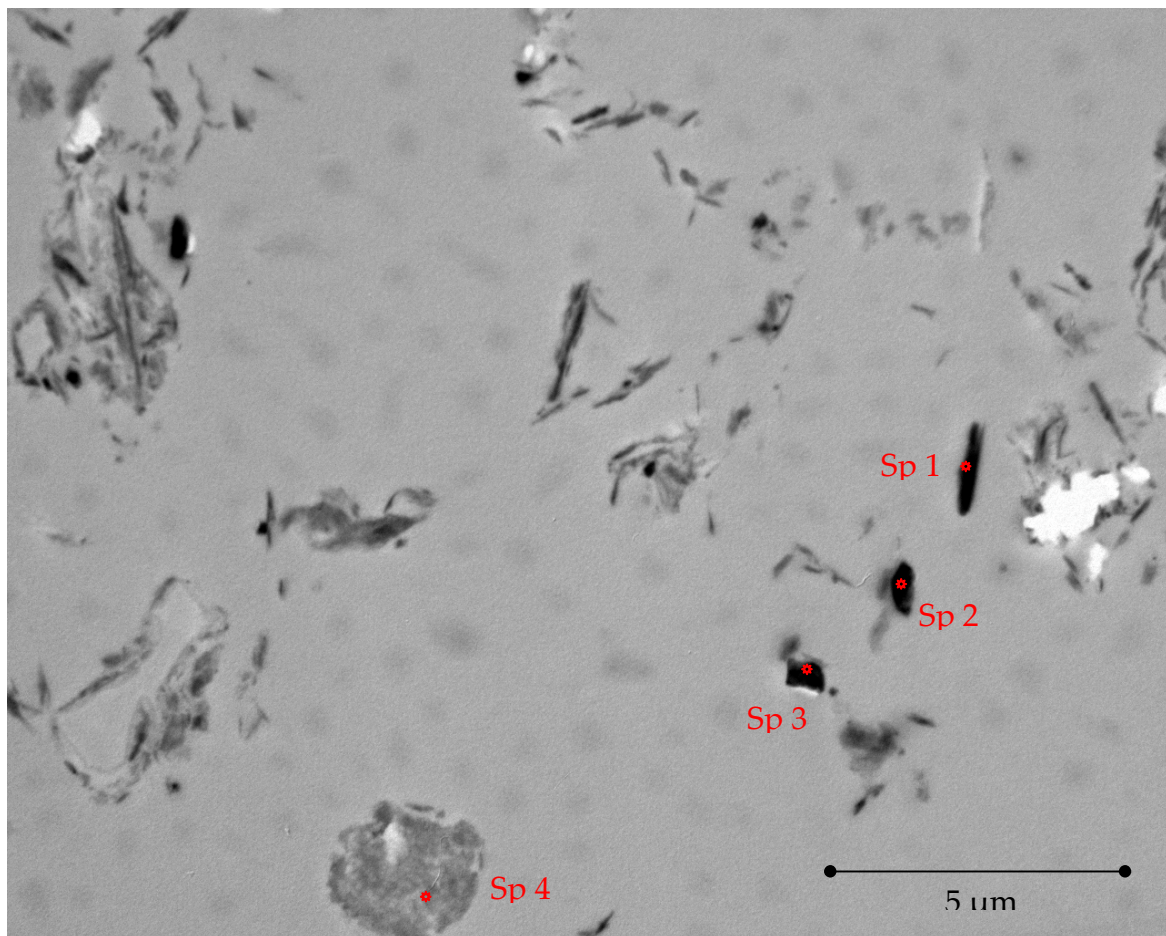
→ un échantillon collecté peu après le début de l'éluion de la colonne réalisée avec l'Horizon B seul : on observe les lames préparées à l'IRSN (Cadarache) ;

→ des échantillons issus des simulations de Pluies en Grandes Colonnes avec la superposition des Horizons A_{DJR} et B : on observe des dépôts de gouttes réalisés à l'INRA (Versailles).

D-3-6-1 Echantillon collecté à partir de l'éluion de l'Horizon B seul

Note : les taches que l'on distingue en arrière plan sont des bulles, emprisonnées lors de l'inclusion de l'échantillon dans la résine.

Les lames présentent des déchirures, témoignant de l'abondance de minéraux, arrachés par la découpe des résines. La résine a permis d'emprisonner les minéraux selon différentes dimensions dans l'espace. On distingue ainsi de nombreuses argiles à leur structure en feuillets, et des minéraux plus sombres (Figure D-85). Les spectres d'analyse correspondant sont présentés sur la Figure D-86.



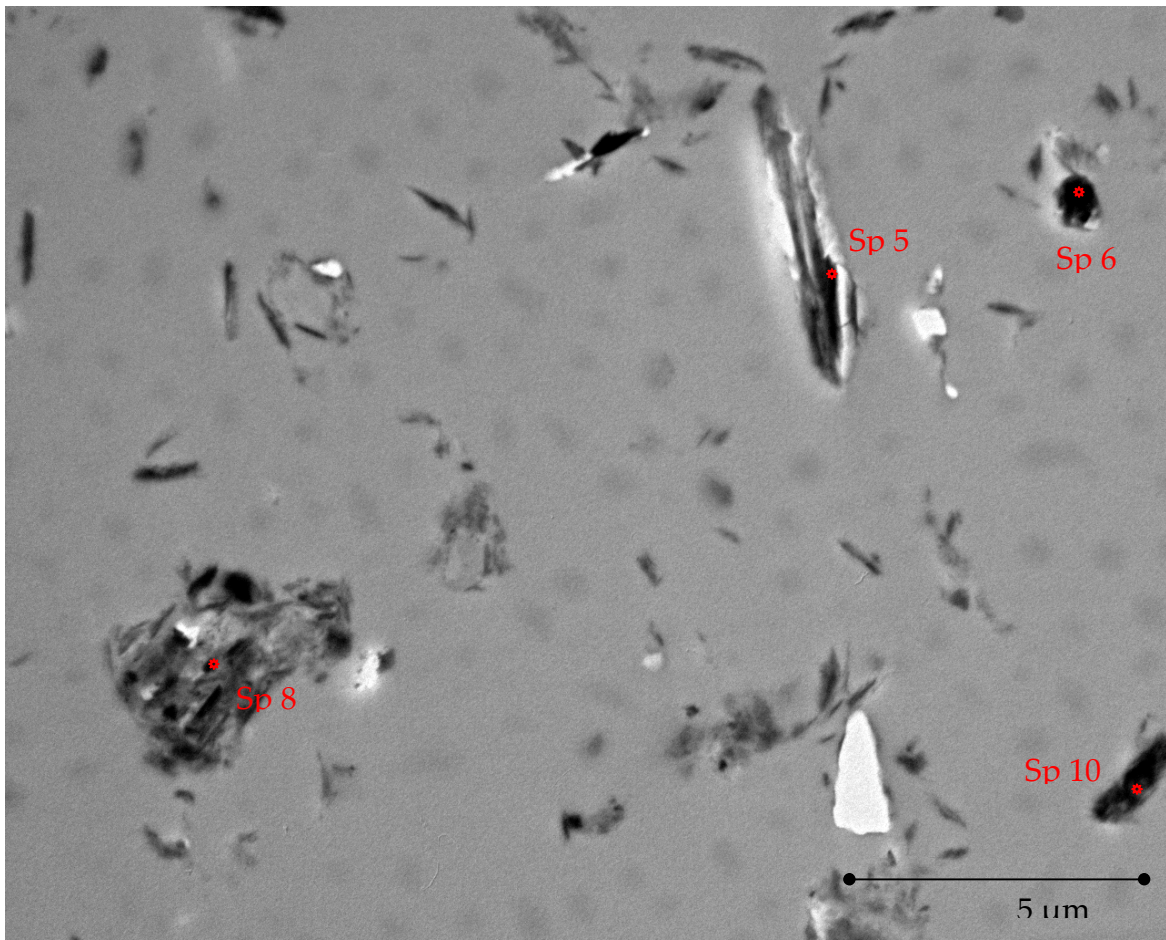
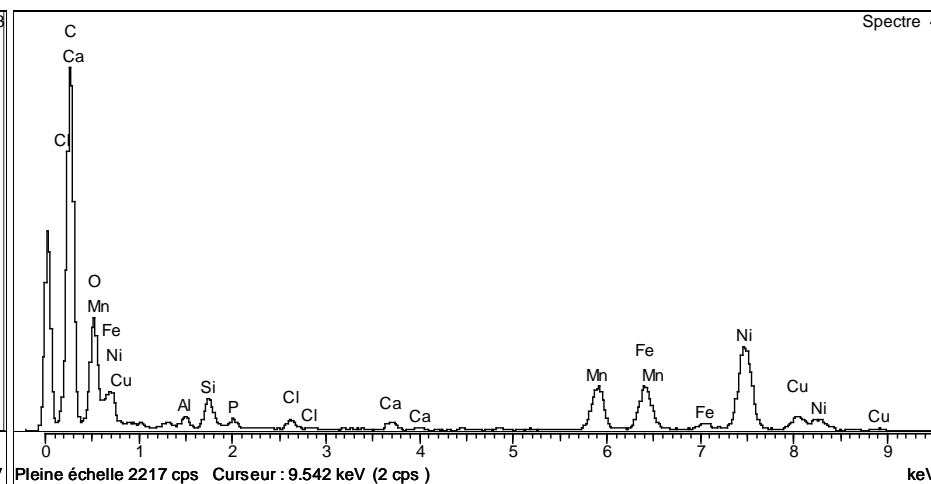
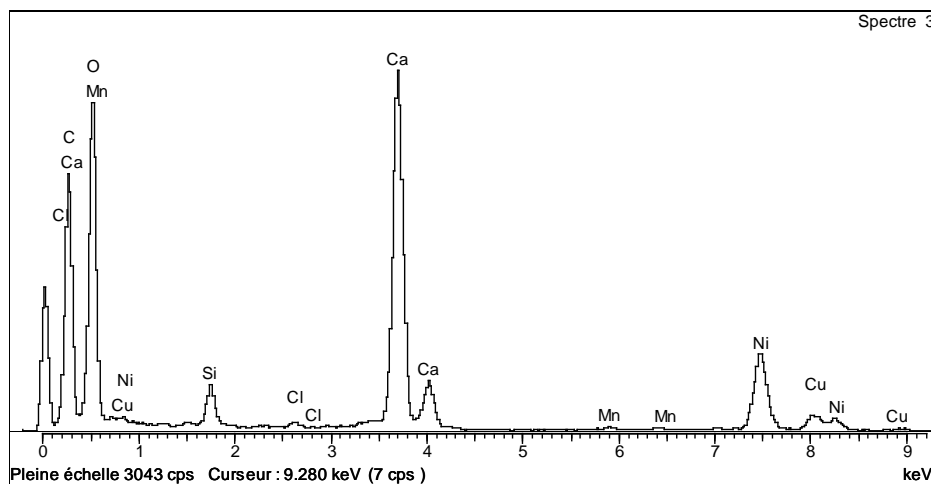
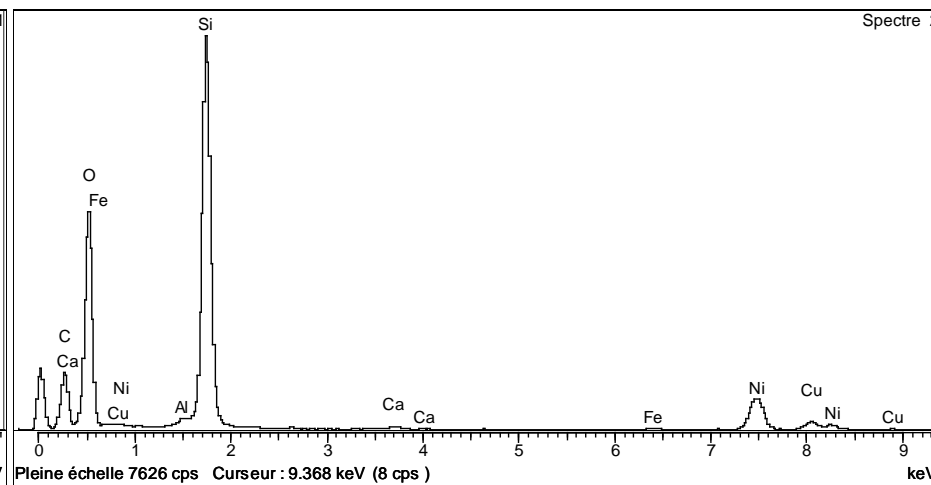
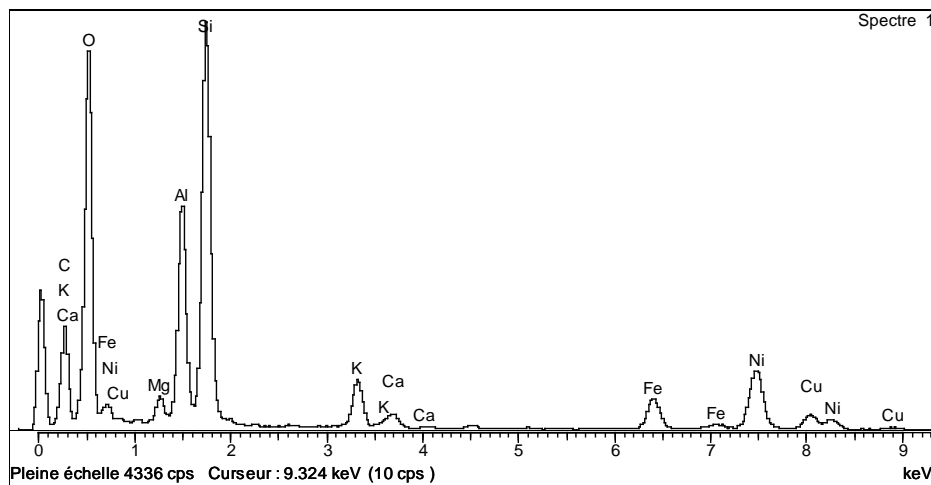


Figure D-85 : Observations MET d'une lame mince préparée à partir des effluents collectés pendant l'éluion de l'Horizon B seul (grossissement x4900)



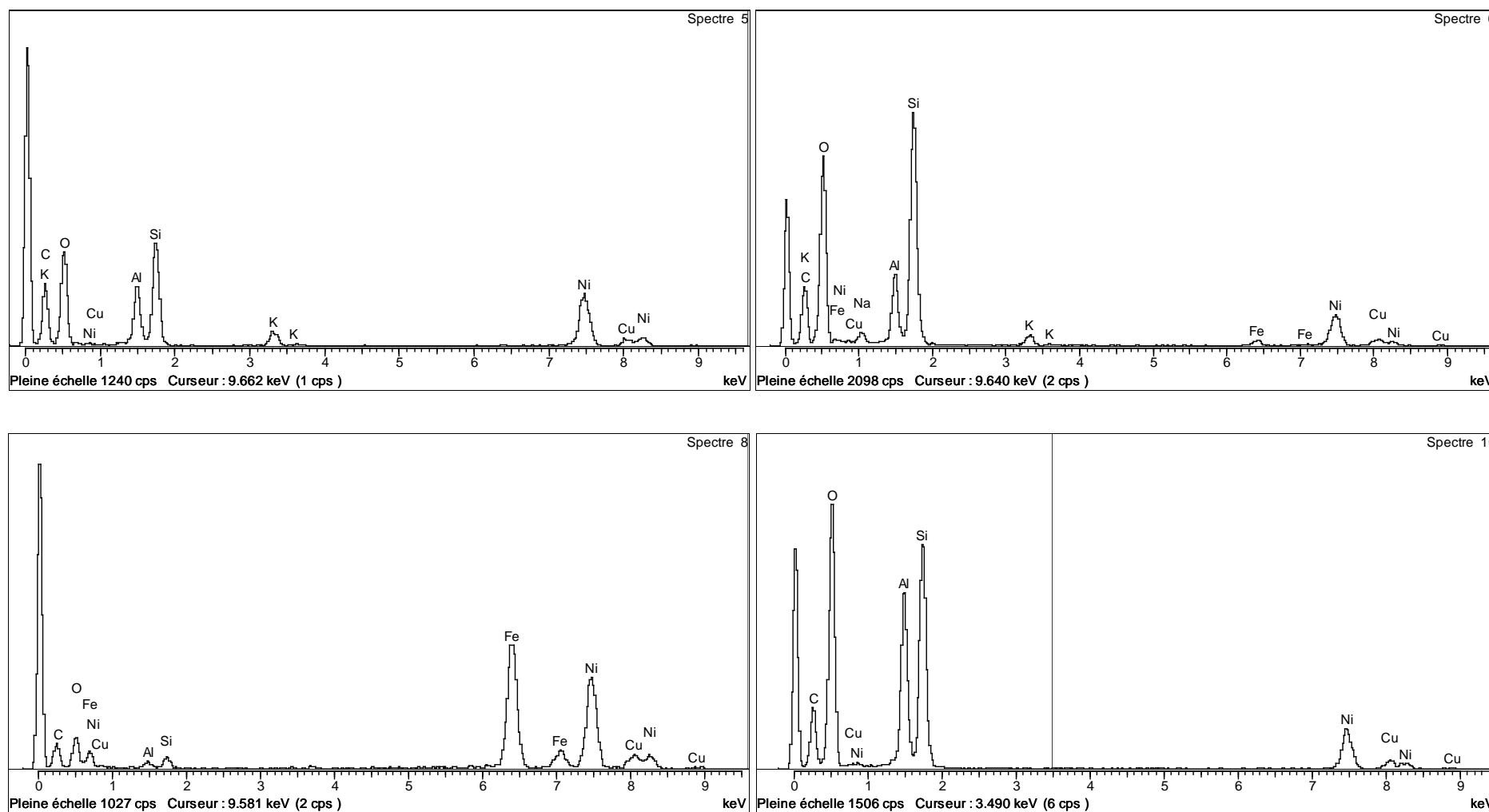


Figure D-86 : Analyses relatives au premier échantillon collecté pendant l'élution de l'Horizon B seul

Le Spectre 4 montre un complexe organo-minéral : la particule est entre autres composée d'argile 2/1 (illite ou smectite), mais aussi de phosphore, de chlore et de manganèse (organiques).

Les particules correspondant aux Spectres 1, 5 et 6 sont des argiles 2/1 avec des cations libres ou occlus entre les feuillets (K, Fe, Ca, Mg). Comme le laissait supposer sa couleur, la particule correspondant au Spectre 6 est en outre composée de SiO et FeO. La particule correspondant au Spectre 10 est une kaolinite (argile 1/1) bien qu'elle n'en ait pas la forme.

La particule correspondant au Spectre 8 est majoritairement constituée d'oxyde de Fe, et éventuellement d'un peu d'argile. Le Spectre 2 identifie une particule de quartz, avec quelques cations (Al, Fe, Ca). La particule correspondant au Spectre 3 est majoritairement constituée de CaCO₃.

Les particules observées sont donc très diversifiées. Mais les analyses montrent que, comme le laissaient penser les observations, beaucoup de colloïdes issus du sol sous-jacent sont des argiles. L'échantillon ne contient en particulier pas de matière organique libre, ni de métaux, comme le confirme le détail de la distribution apportée par l'analyse (cf Annexe XII).

Le flux est très rapide pendant cette expérience : aucune lame d'eau ne se forme, tous les volumes injectés s'infiltrèrent dans le sol drainant. Les colloïdes minéraux sont donc probablement détachés des parois des macropores par cisaillement hydrodynamique [Laegdsmand *et al.* 1999].

D-3-6-2 Echantillon collecté à partir des expériences réalisées avec la superposition des Horizons A_{DJR} et B

Les effluents collectés comportent trop peu de particules pour être observés sous forme de coupe : une goutte d'échantillon est donc déposée sur une grille, puis séchée. Les échantillons sont cependant très riches en sels, donc doivent être fortement dilués (jusqu'à 10 fois pour PO) pour limiter la formation de cristaux pendant le séchage. La dilution permet de diminuer la taille des pics des ions (en particulier Ca et Br) obtenus par l'analyse X. Mais l'acuité des analyses s'en ressent : les signaux sont plus faibles que pour les échantillons issus des Petites Colonnes.

On observe :

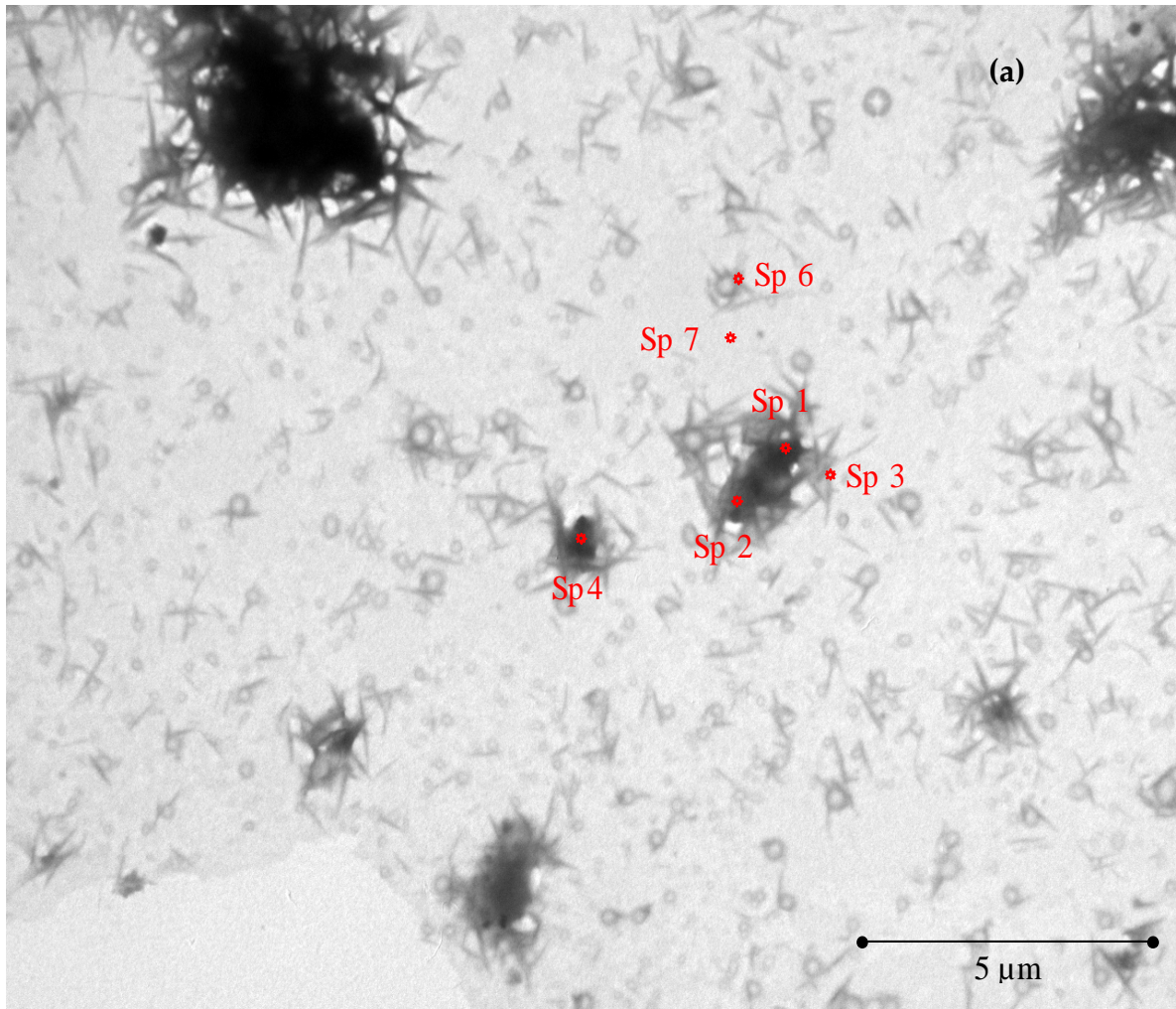
- l'échantillon correspondant aux pics de percée de la majorité des éléments pendant la première pluie simulée, entre 20 et 25 minutes d'écoulement (PN PIC) ;
- l'échantillon correspondant au pic d'élution de Zn et Cd pendant la première pluie, après 150 minutes d'écoulement (PN MILIEU) ;
- le premier échantillon collecté pendant la troisième pluie (PO DEBUT).

D-3-6-2-a PN PIC

Cet échantillon se distingue de ceux collectés grâce aux Petites Colonnes. Les premières observations montrent que les échantillons recueillis sont gras, hétérogènes (cf Annexe XII). Deux types de dépôts distincts ont donc séché sur la grille (Figure D-87) :

- de la matière comportant une forte charge ionique, qui sèche en formant des cristaux (a) ;
- de la matière plus minérale, contenant en particulier des argiles (b).

Les spectres correspondants sont présentés sur la Figure D-88.



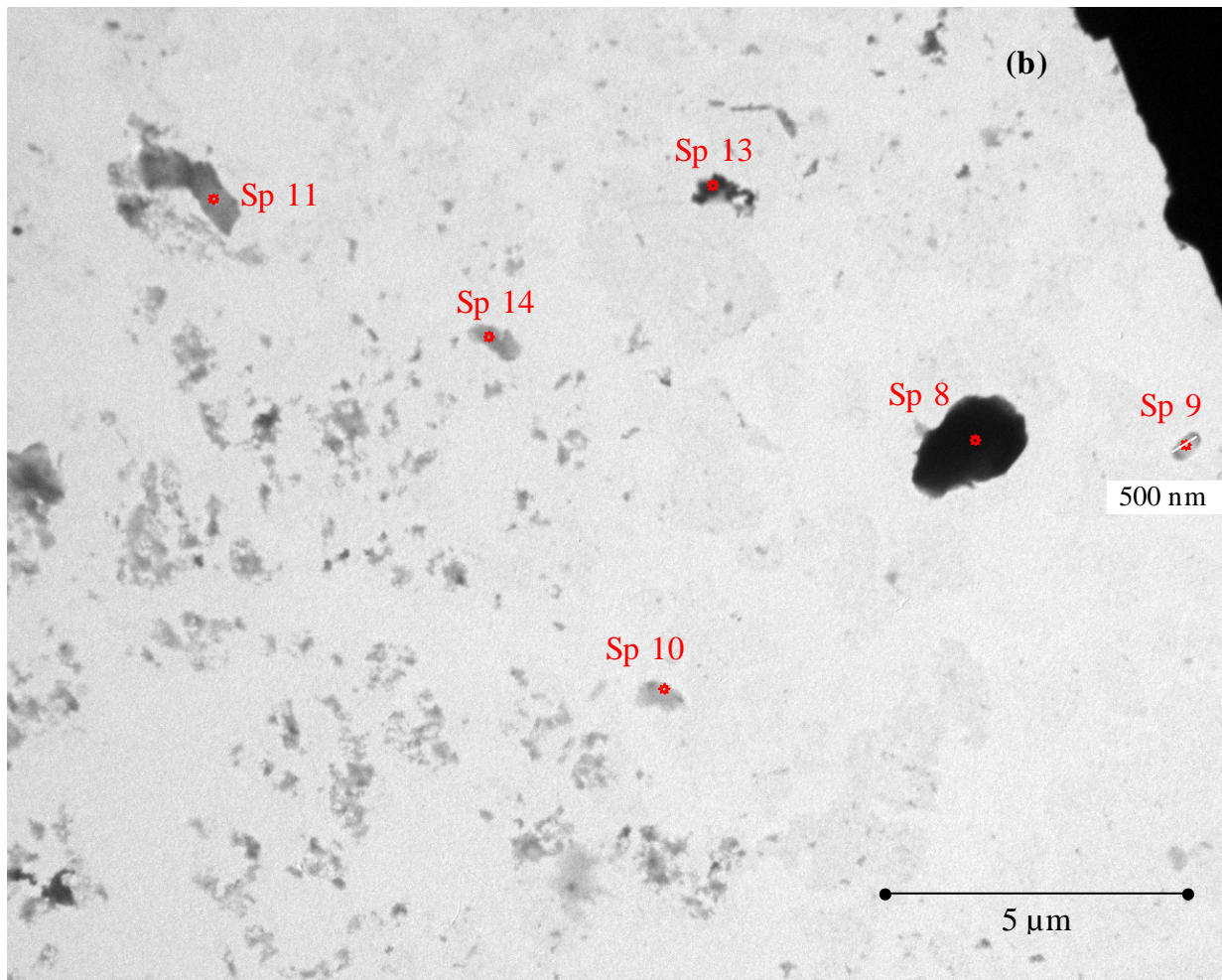
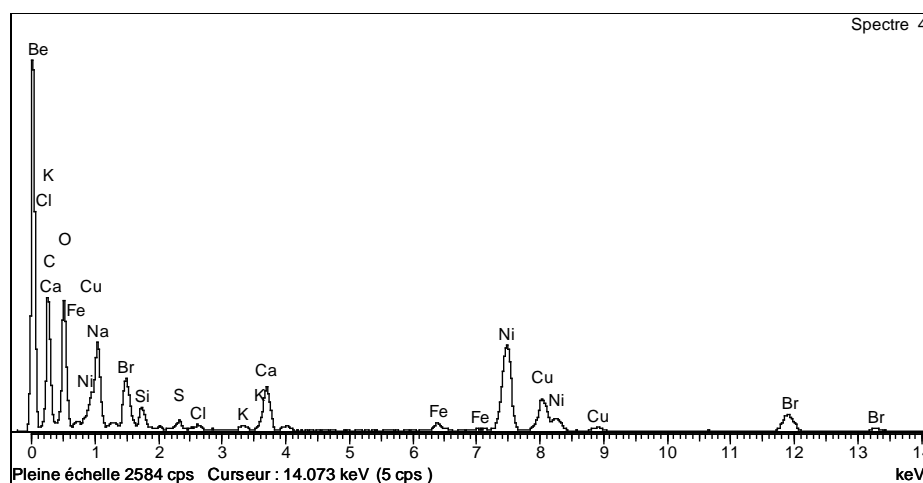
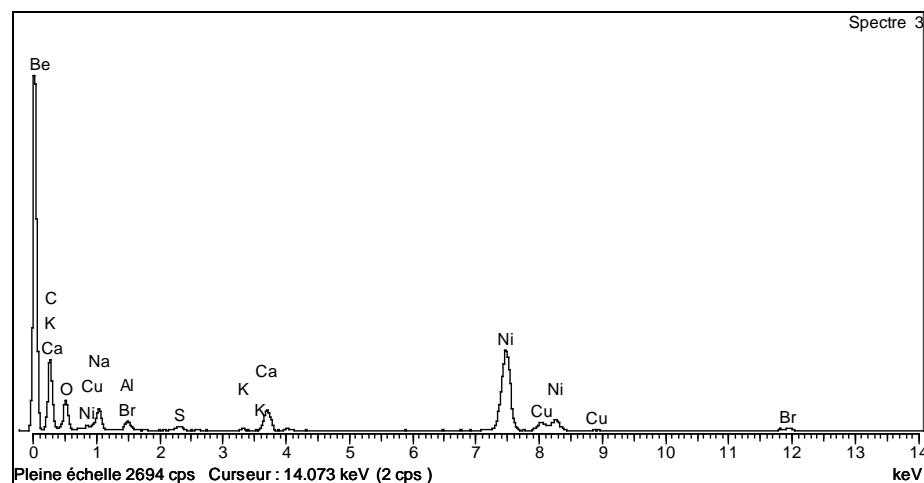
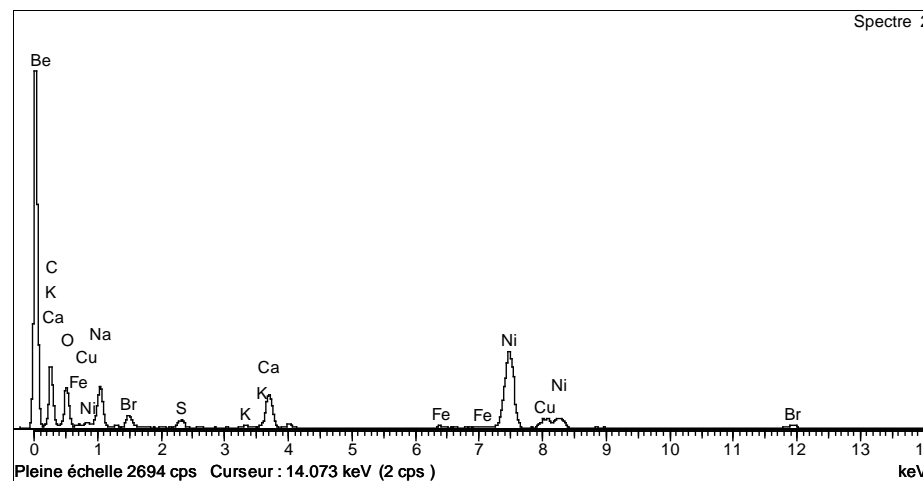
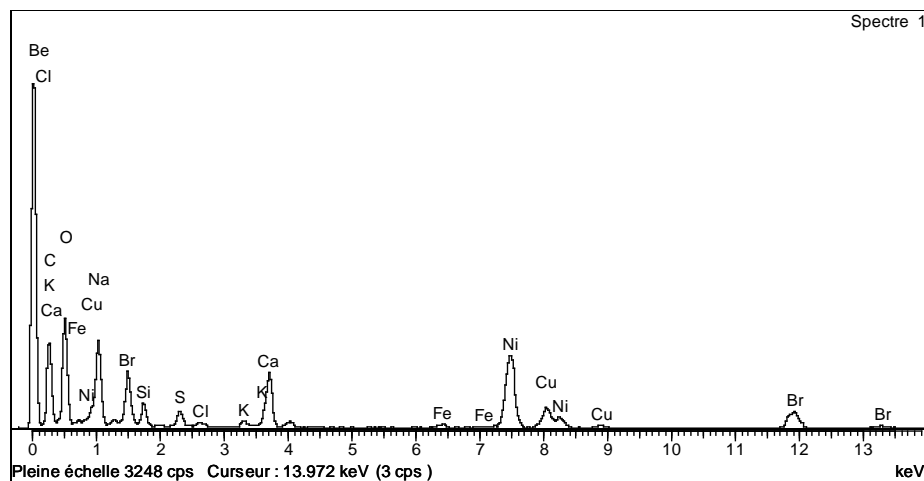
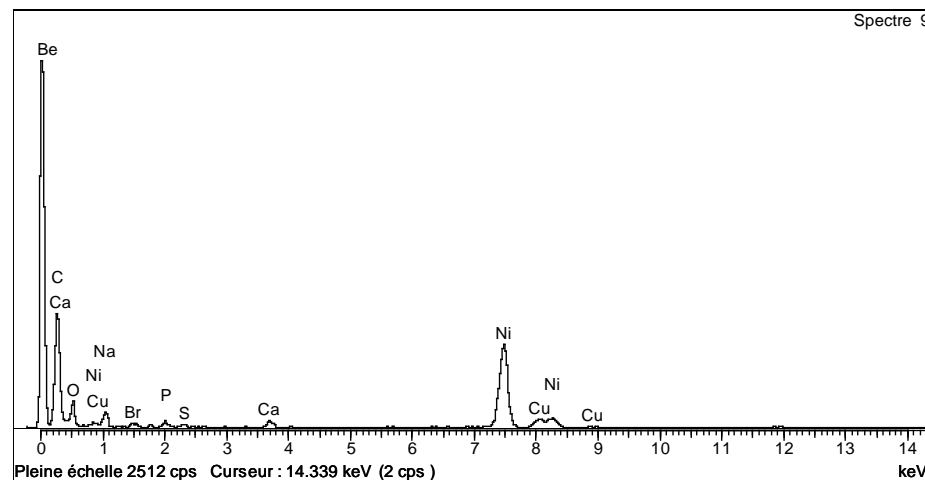
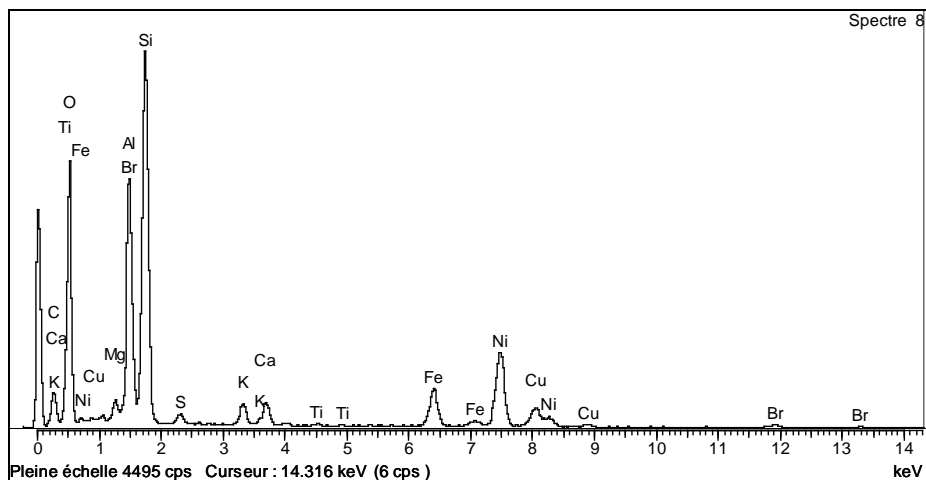
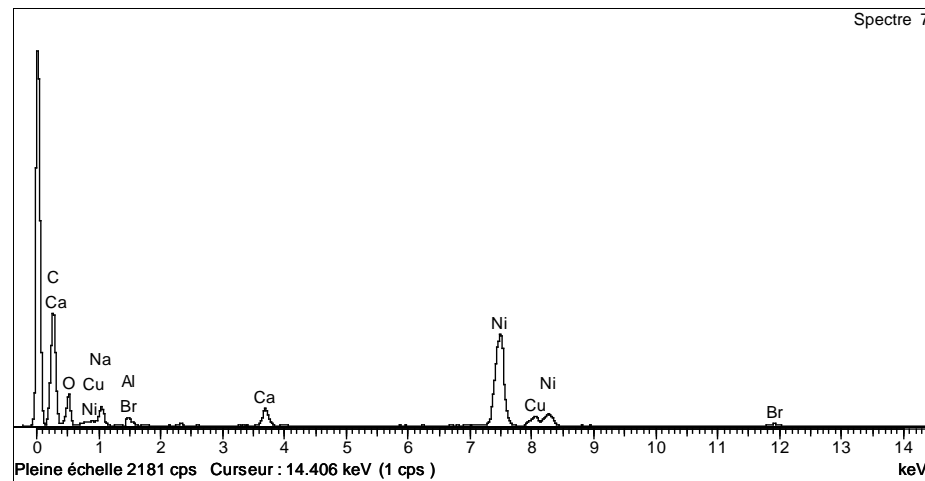
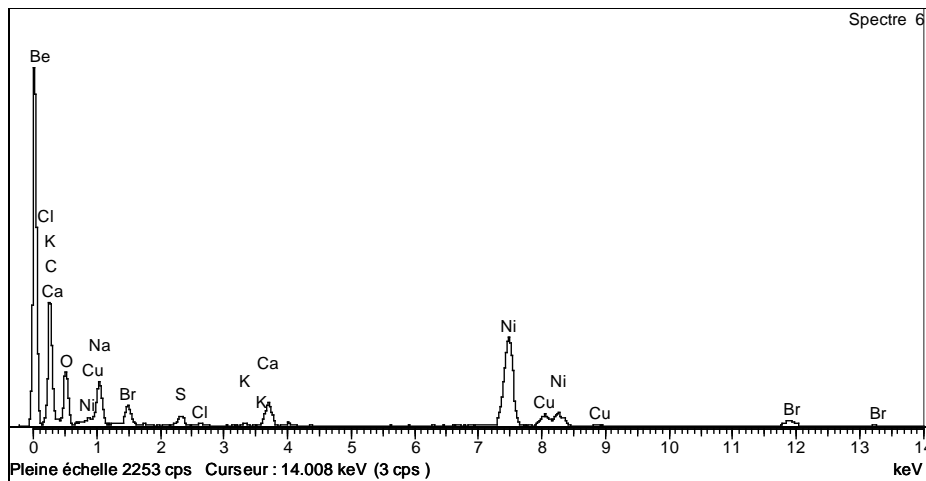


Figure D-87 : Observations MET d'un dépôt préparé à partir des effluents collectés pendant le pic d'éluion de la Pluie Normale (grossissement x4900)





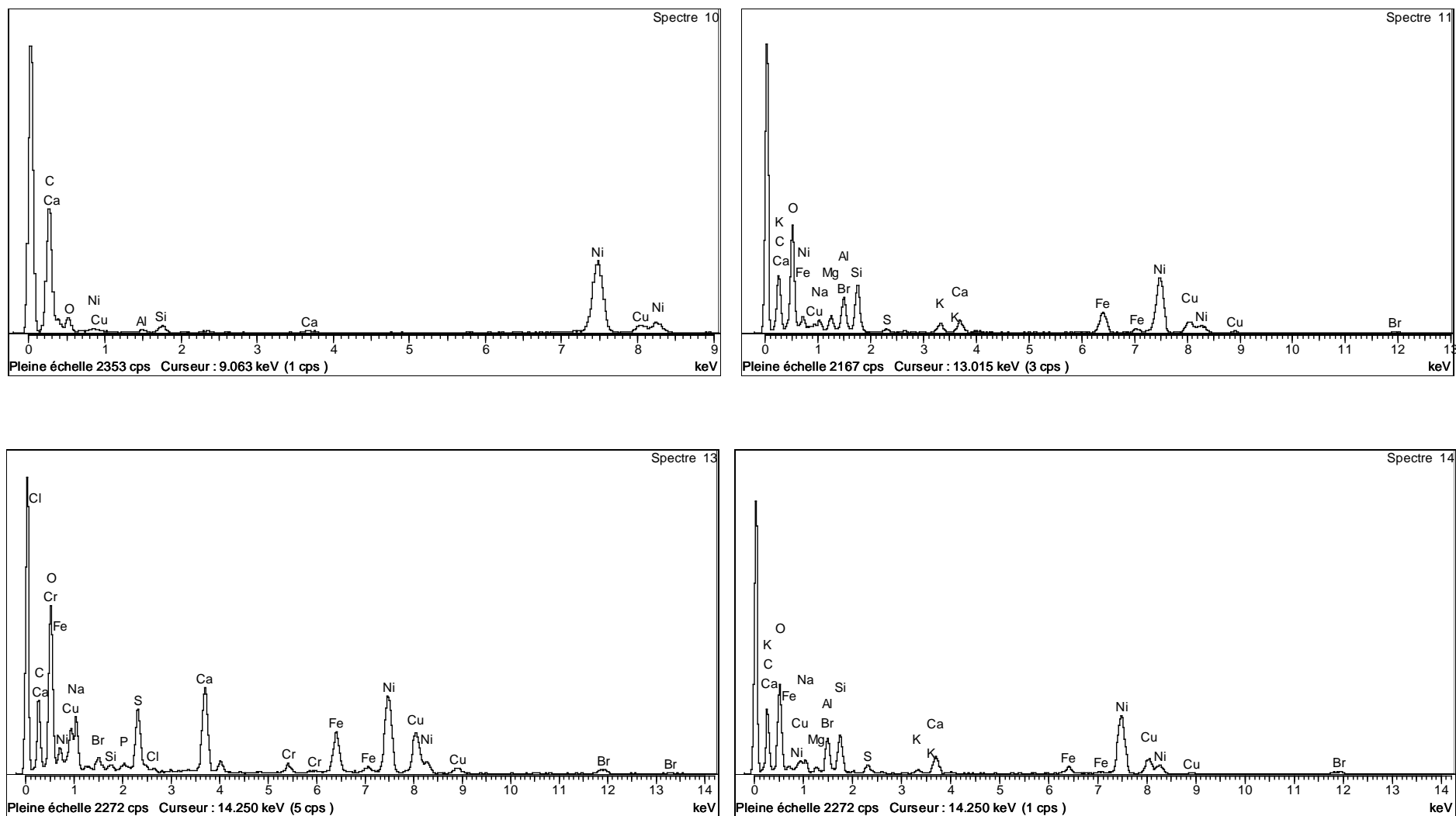


Figure D-88 : Analyses relatives aux effluents collectés pendant le pic d'éluion de la Pluie Normale

Il est possible que le premier type de dépôt soit issu de l'Horizon A et le second de l'Horizon B. en effet, la matière éluée depuis l'Horizon A est hydrophobe, peu miscible donc mobile, et peut par conséquent traverser la colonne sans être retenue dans l'Horizon B et sans se mélanger aux effluents de l'Horizon B. Cependant, des particules présentes dans le second type de dépôt (comme l'oxyde de fer et l'argile 1/1 correspondant aux Spectres 13 et 14 respectivement), contiennent du Cu de façon presque certaine. Or on n'avait pas détecté de cuivre dans les effluents issus de l'Horizon B seul. La dissociation des deux types de dépôts est donc simplement attribuée au mode de préparation des échantillons : les effluents sont constitués de matière hydrophobe et de matière hydrophile, qui se séparent pendant le séchage.

Le fond ionique (Ca^{2+} , Na^+ , Br^-) est présent dans toutes les analyses, et prédomine pour les spectres correspondant à la Figure D-87-a. Ceux-ci contiennent peut-être également quelques argiles, mais le spectre de Al est masqué par celui de Br.

Les particules présentes sur la Figure D-87-b (Spectres 8 à 14) sont en majorité des argiles. Le Spectre 9 correspond à l'une des rares bactéries observées sur les grilles. Il s'agit d'un bacille isolé de 500 nm de longueur. L'analyse moléculaire indique la présence de P, S, donc de matière organique, et du fond ionique. Le signal est faible. Le Spectre 13 indique la présence d'un oxyde de fer, comportant en outre des métaux (Cr, Cu), de la matière organique et le fond ionique (gangue organique, organo-minéral).

De plus, de nombreux spectres indiquent la présence de soufre et d'ions tels que K^+ ou Cl^- . Ces éléments peuvent témoigner de la présence de matière organique ou de la réduction des sulfures. Du fer, fréquemment associés aux sulfures, est d'ailleurs détecté dans les Spectres 1 et 2, 4, 8, 11, 13 et 14. Les autres ions (Ca^{2+} , Na^+) proviennent du fond ionique.

Enfin, cet échantillon contient beaucoup de particules dispersées, détritiques, de granulométrie fine.

D-3-6-2-b PN MILIEU

On observe dans cet échantillon des particules détritiques, mais également d'autres plus grosses tailles (Figure D-89). En particulier, la matière organique semble plus diffuse et plus grossière qu'en début d'éluion. On retrouve des similarités avec par exemple l'échantillon issu de l'expérience DjR PO des Petites Colonnes. En effet :

→ la porosité peut s'être élargie par rapport au début de l'éluion, sous la pression de l'eau ;

→ les particules plus grosses traversent plus lentement le profil, car elles sont retenues par filtration. Il leur faut donc un certain temps pour être transférées.

Or cet échantillon correspond à la percée des métaux Zn et Cd. Il est donc possible que ces métaux soient associés à des particules de tailles plus grossières que le cuivre, dont le transfert est limité par des phénomènes de seuil de taille, qui évoluent au cours de l'infiltration par la formation progressive de la macroporosité.

De plus, le milieu est moins salin qu'en début d'éluion : on n'observe plus de cristaux. Mais le fond ionique (Spectre 4 : Na^+ , Ca^{2+} , Br^-) prédomine encore dans les analyses (Figure D-90). L'omniprésence du Br occulte le spectre de Al et rend difficile l'identification des argiles.

L'échantillon présente une fois encore une grande diversité de particules, constituées de matière minérale et organique. Le Spectre 1 indique la présence de métaux (Cr, Fe, Mn), peut-être sous forme d'oxyde, et probablement d'argile. De même, le Spectre 3 montre des métaux (Pb, Cu, Ti). Les Spectres 2, 5, 8-10 et 13 correspondent à des argiles liées à de la matière organique, et des cations libres ou occlus. Les Spectres 6, 11 et 14 correspondent à de la matière organique (P, S) et des ions.

Enfin, des spectres indiquent la présence de soufre, comme au début de l'expérience PN (Spectres 1, 3, 6, 10, 11, 14 ; les Spectres 1, 6, 10, 11 et 14 comportent également du fer).

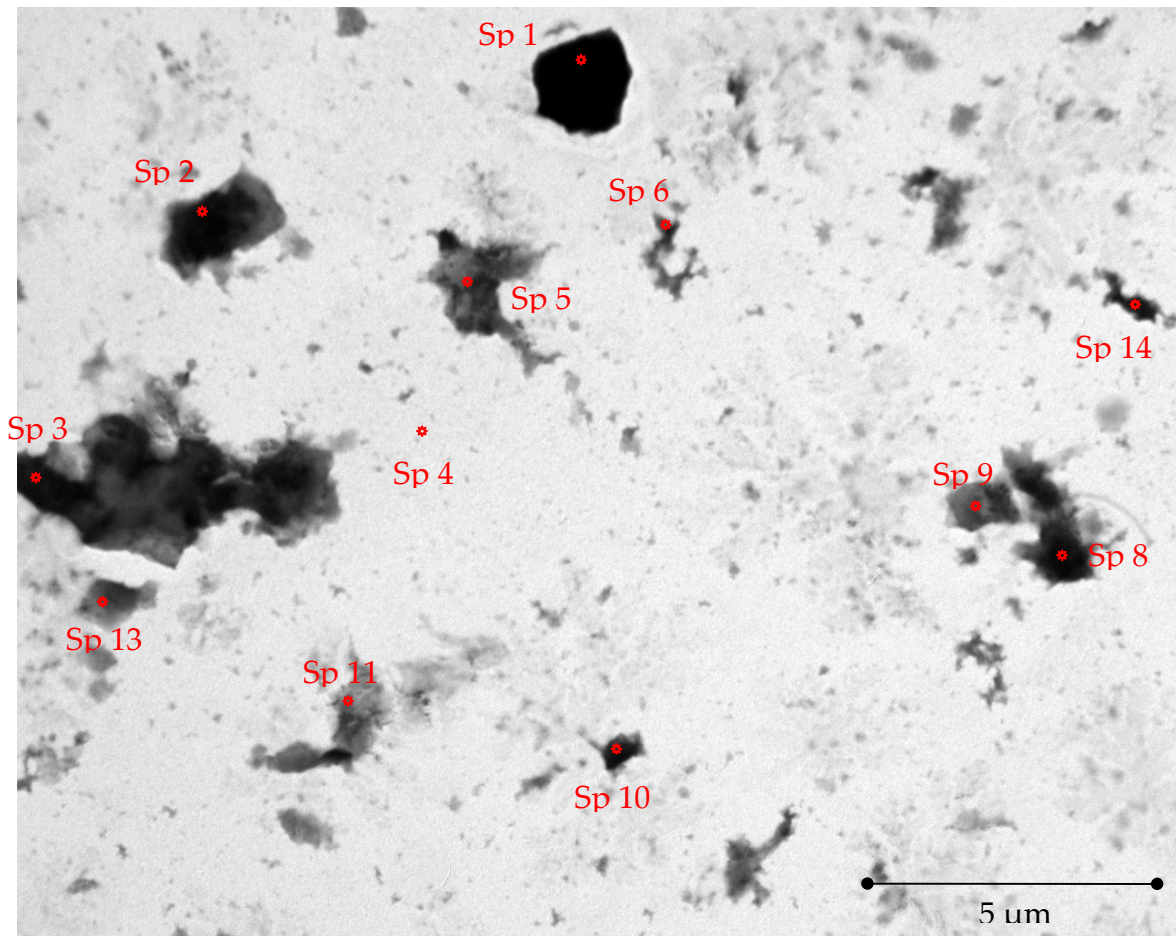
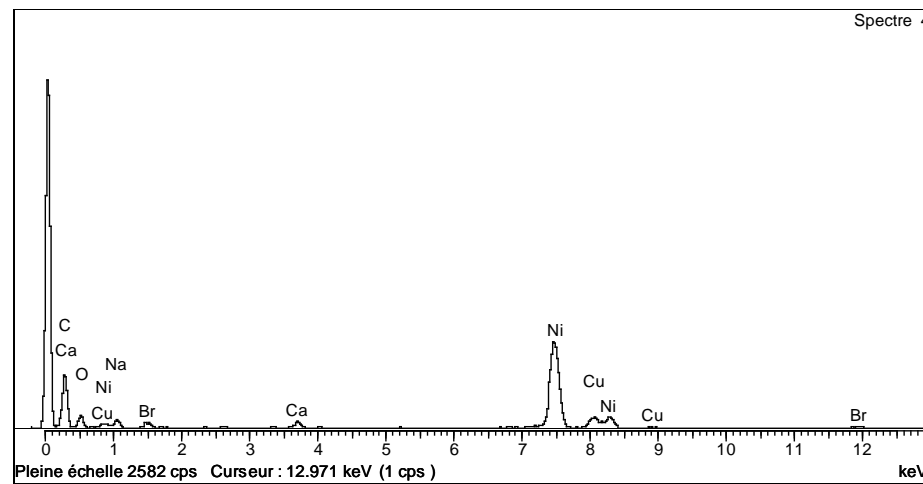
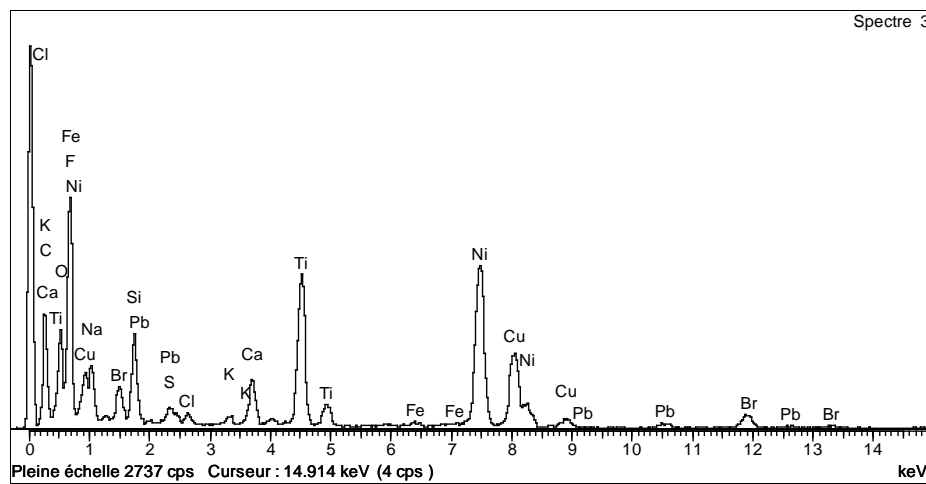
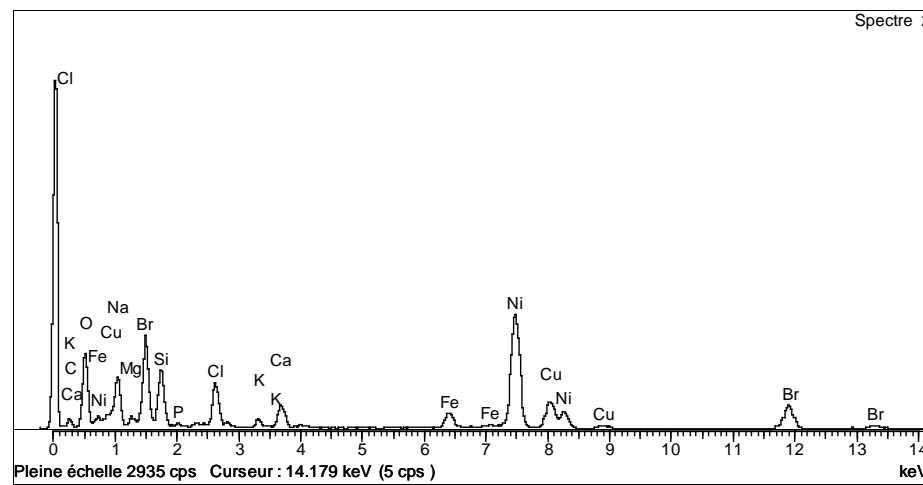
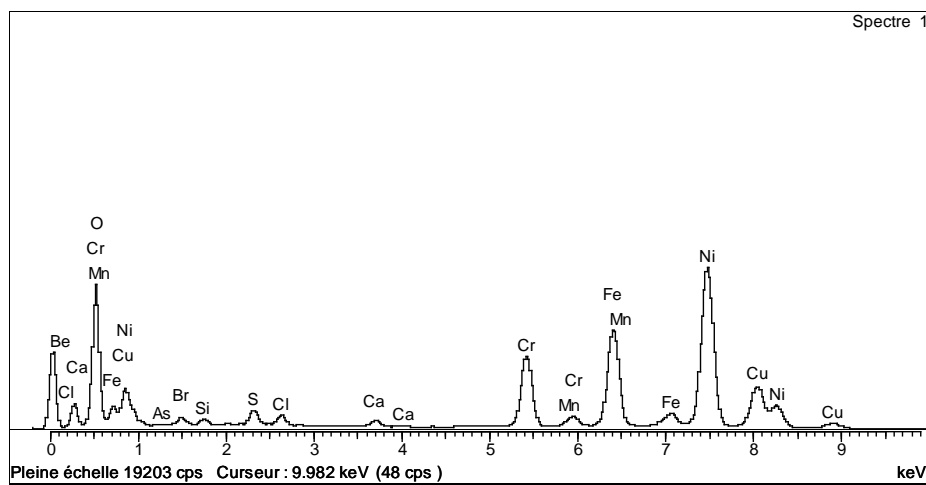
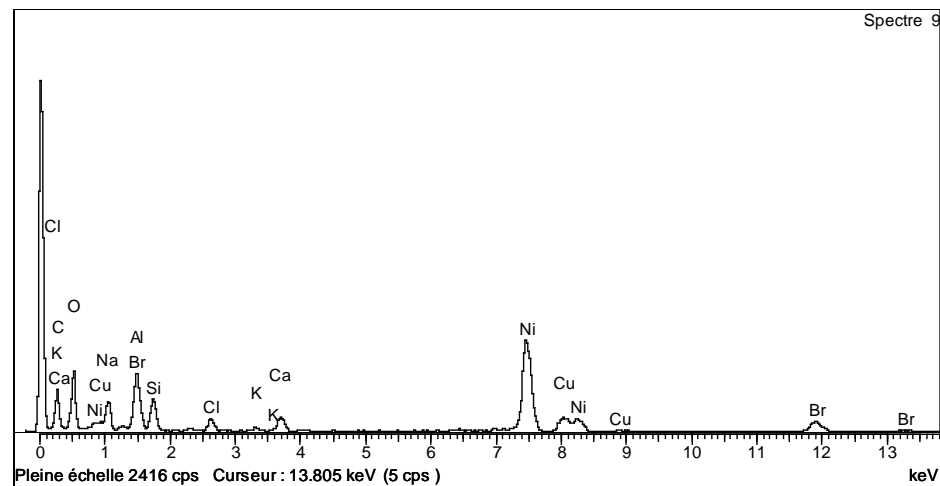
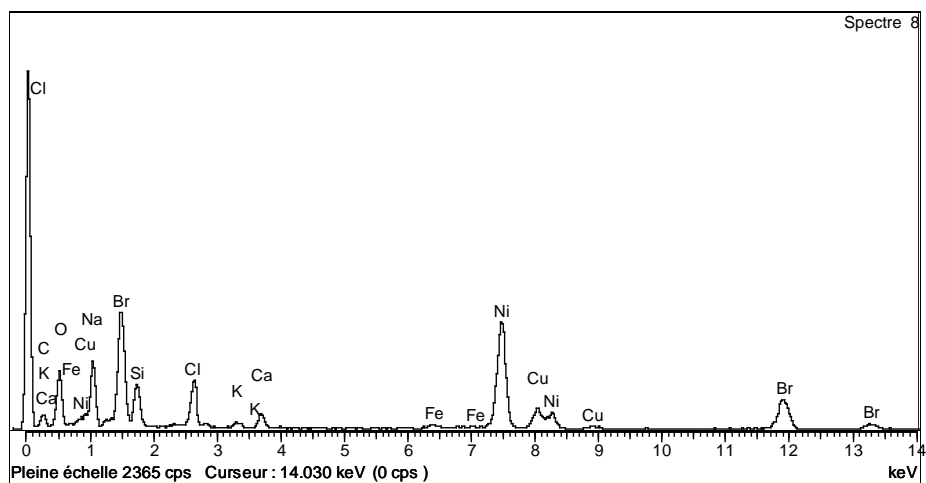
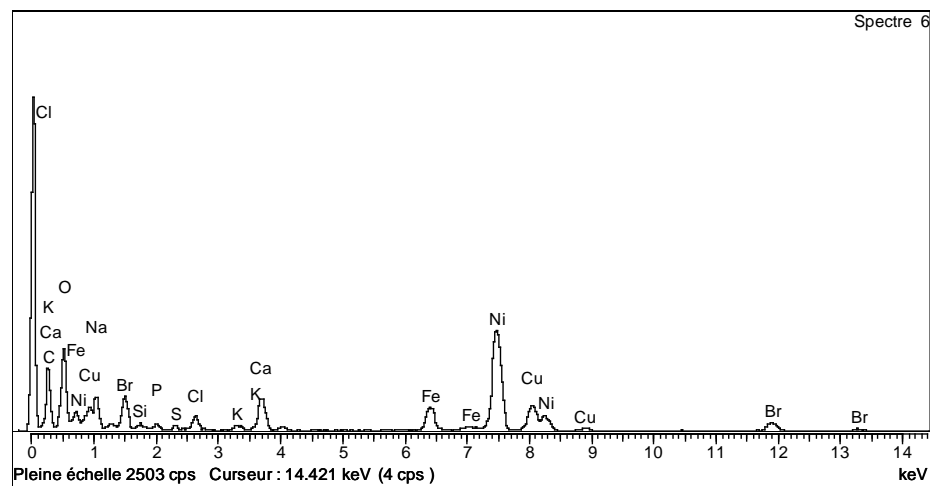
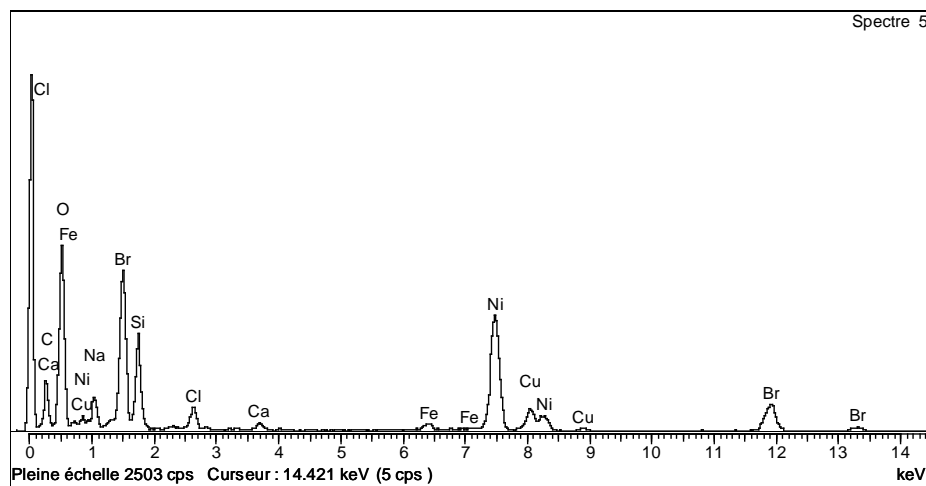


Figure D-89 : Observations MET d'un dépôt préparé à partir des effluents collectés en milieu d'éluion de la Pluie Normale (grossissement x4900)





D-3-6-2-c PO DEBUT

Le fond ionique est proportionnellement moins important pendant cette expérience que pendant la première Pluie : on détecte encore le calcium, mais ni brome ni sodium (Figure D-92).

Comme pour l'échantillon correspondant au pic d'élution de PN, le dépôt a séché en formant deux phases distinctes, à cause probablement de l'hydrophobie d'une partie des effluents (Figure D-91). On observe donc :

- de la matière diffuse, en partie organique et ionique (a) ;
- des argiles de petite taille : beaucoup de fragments mesurent 200 nm environ (b).

Bien que différents d'aspect, ces deux types de dépôts sont en fait tous deux constitués majoritairement d'argiles et de matière organique, mêlés à des ions occlus ou libres en différentes proportions (Spectres 11, 13, 14, 17-22). Ils contiennent également des métaux (Ti, Fe) sous forme d'oxydes (Spectres 15 et 23), également associés à de la matière organique. Enfin, dans le premier type de dépôt, les Spectres 9, 10 et 12 indiquent la présence de quartz (SiO₂), sombre, lié à des ions (Ca, Cl, Al, K, Fe) et à de la matière organique, qui peut être porteur de cuivre.

Cet échantillon présente certaines similarités avec le précédent (collecté au milieu de la première Pluie simulée) et avec l'échantillon issu de l'expérience DjR PO en Petites Colonnes. Ils contiennent des particules de petite taille (inférieures à 0,45 µm) et d'autres plus grossières, et une grande diversité de particules minérales (argiles, quartz, oxydes) liées à de la matière organique éparses.

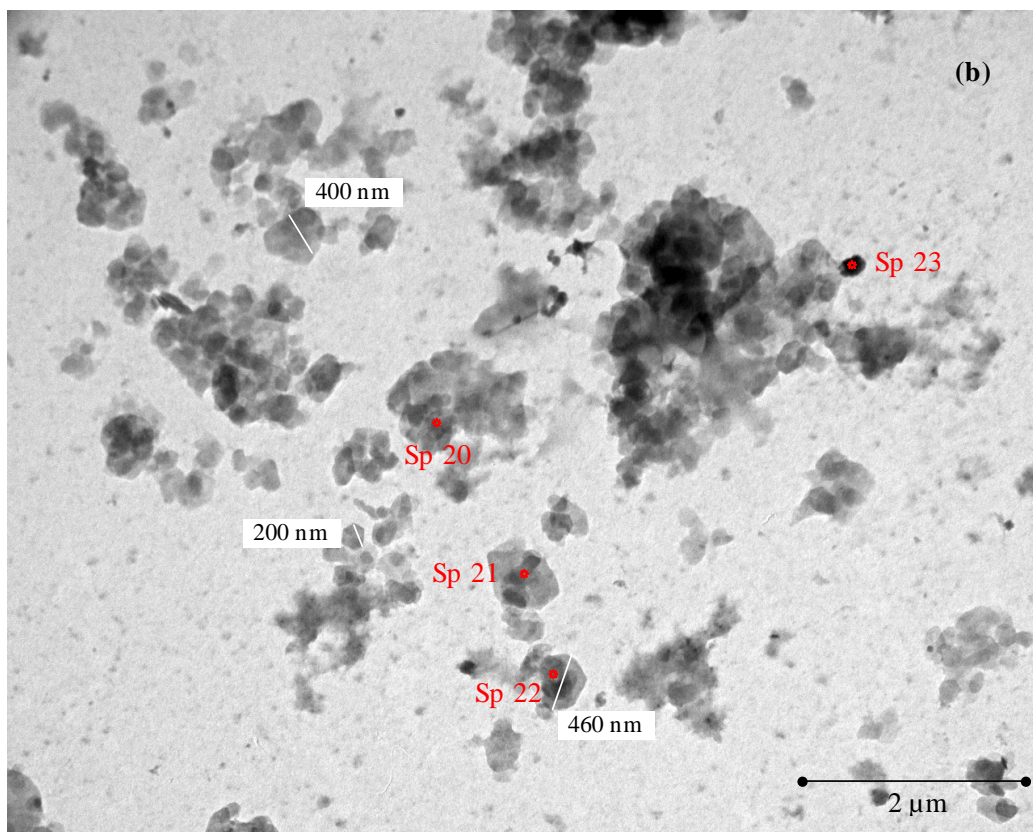
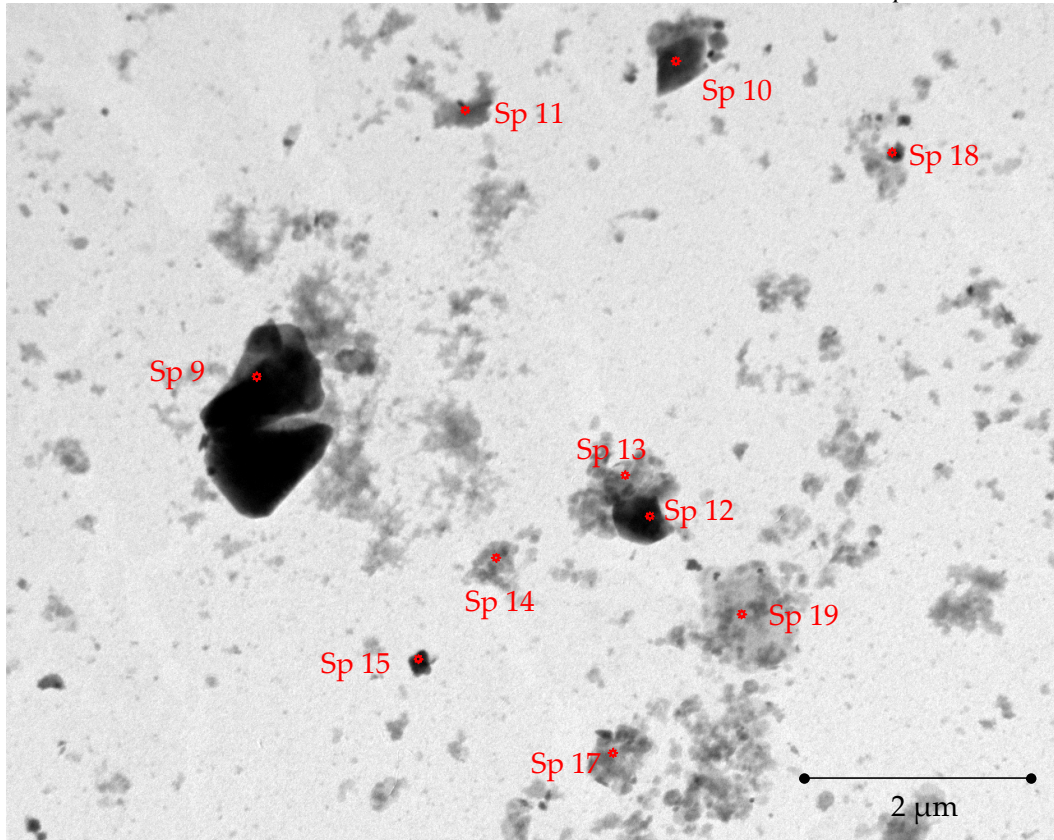
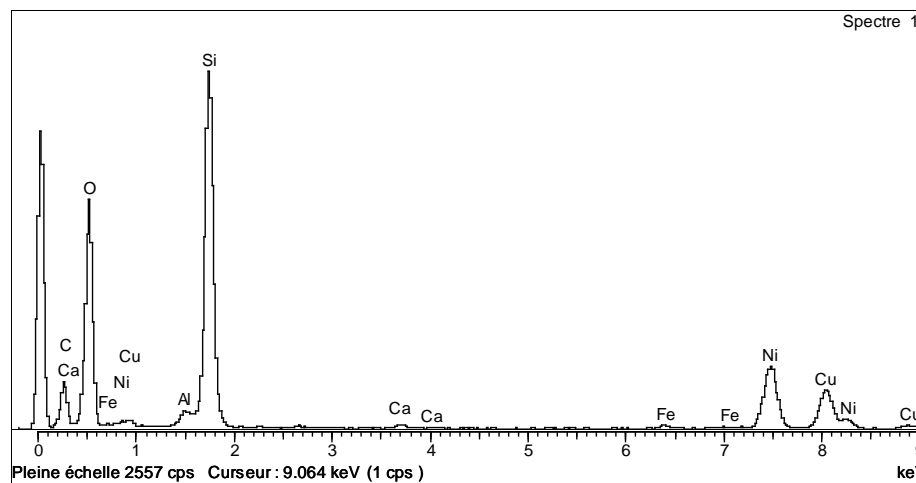
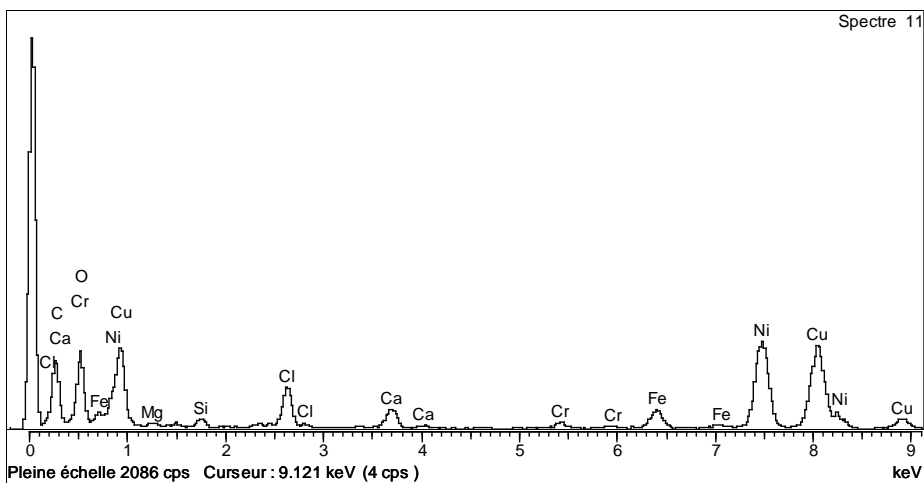
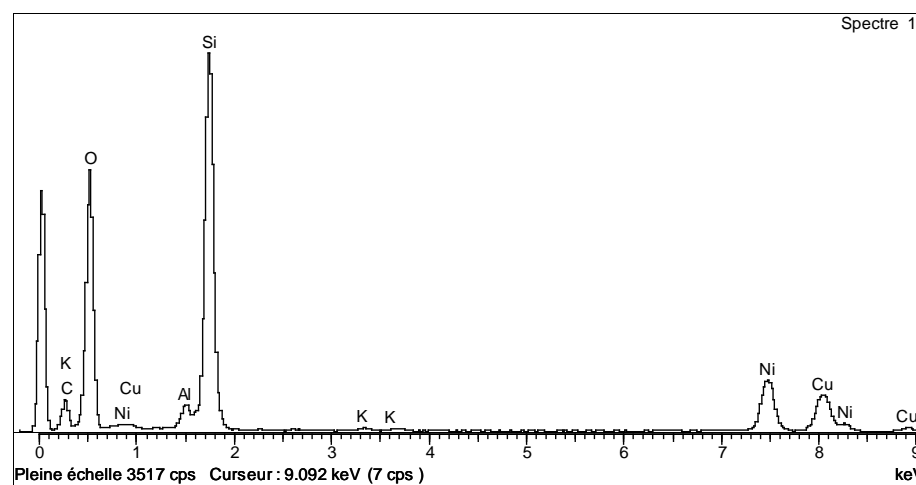
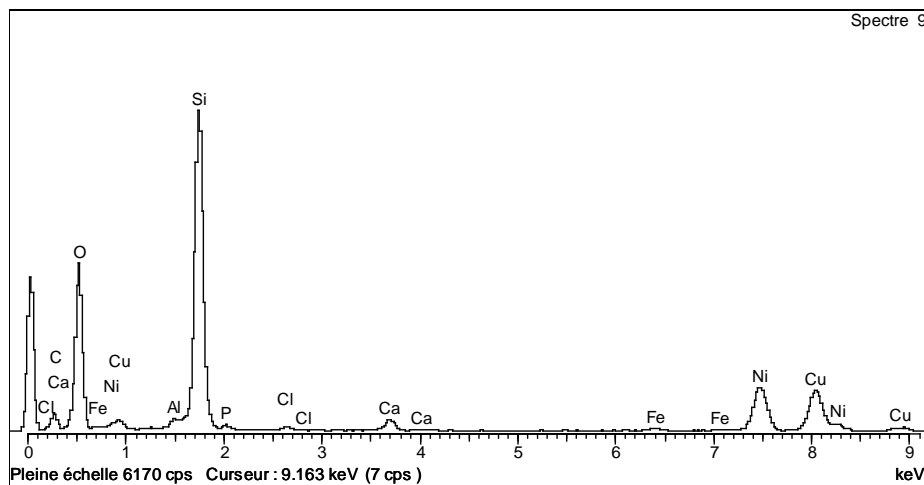
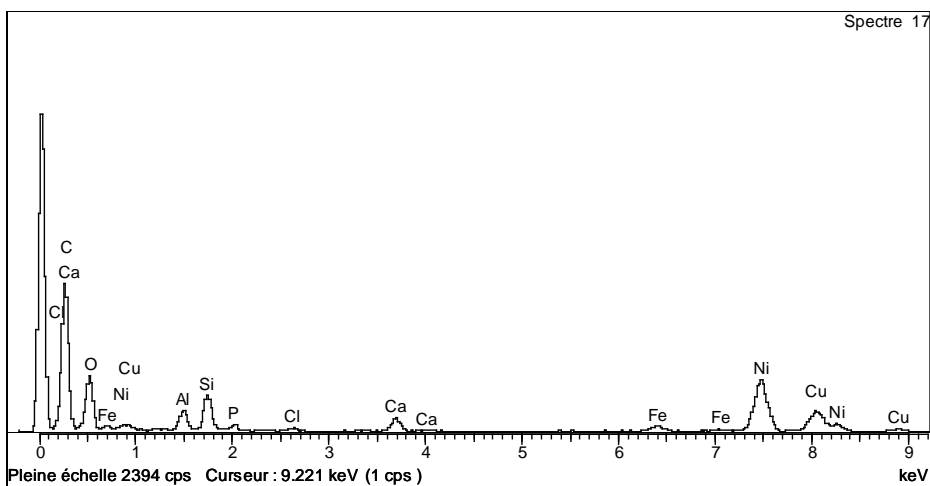
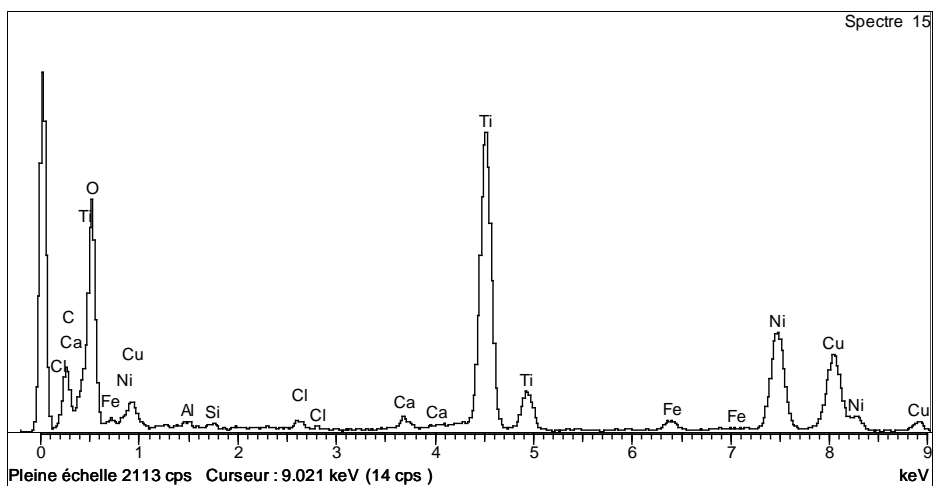
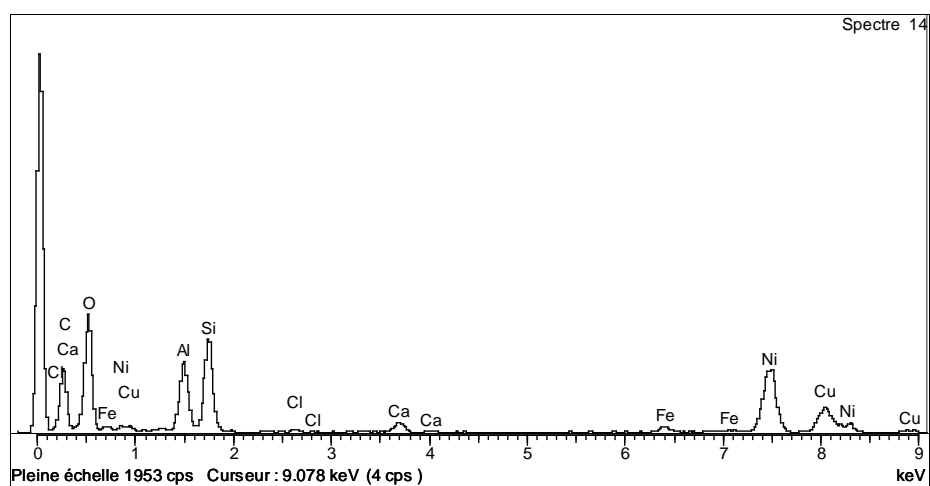
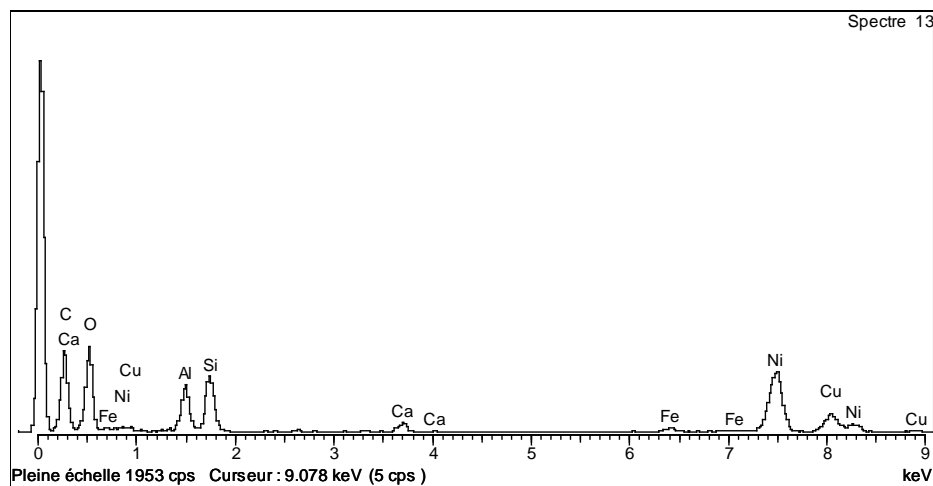
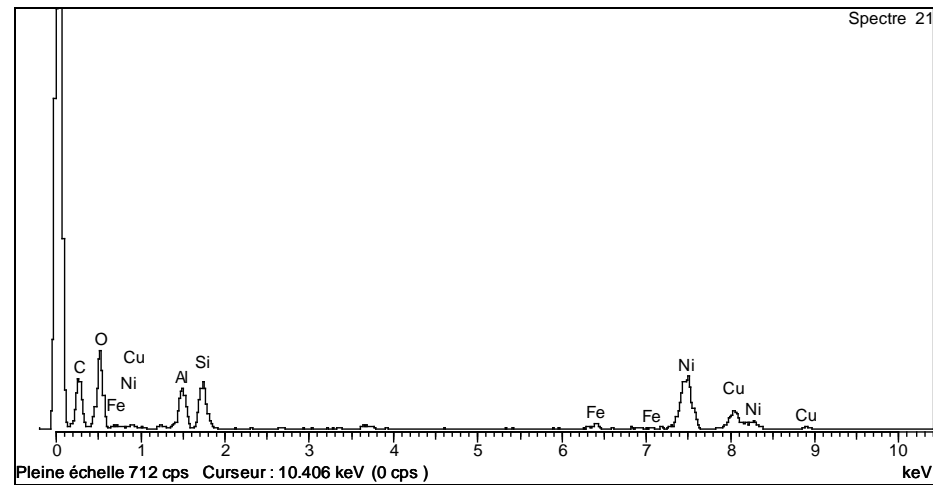
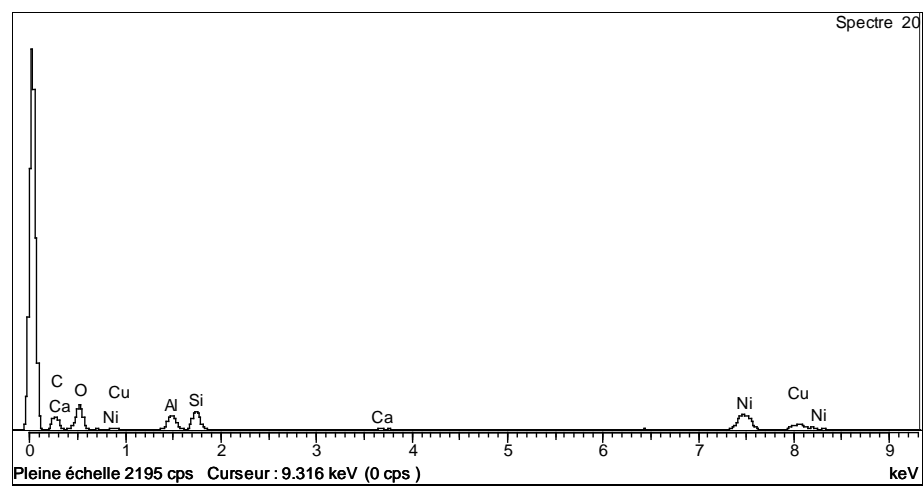
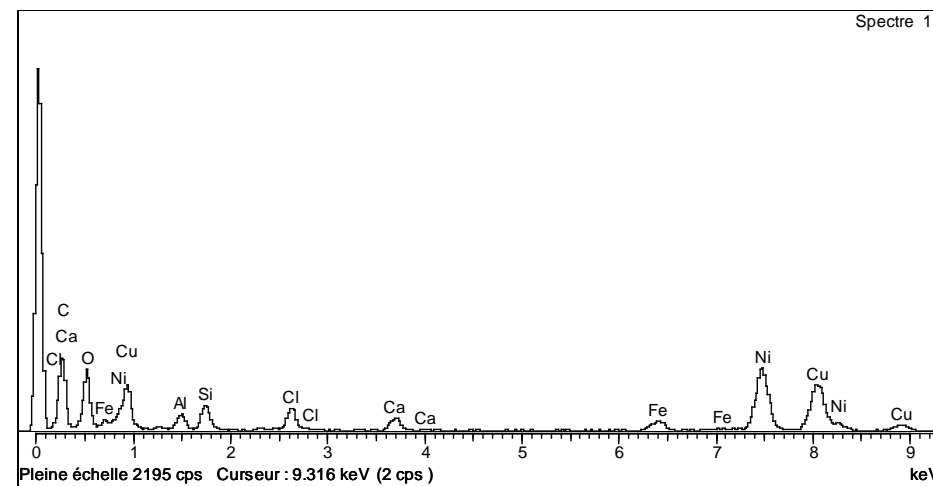
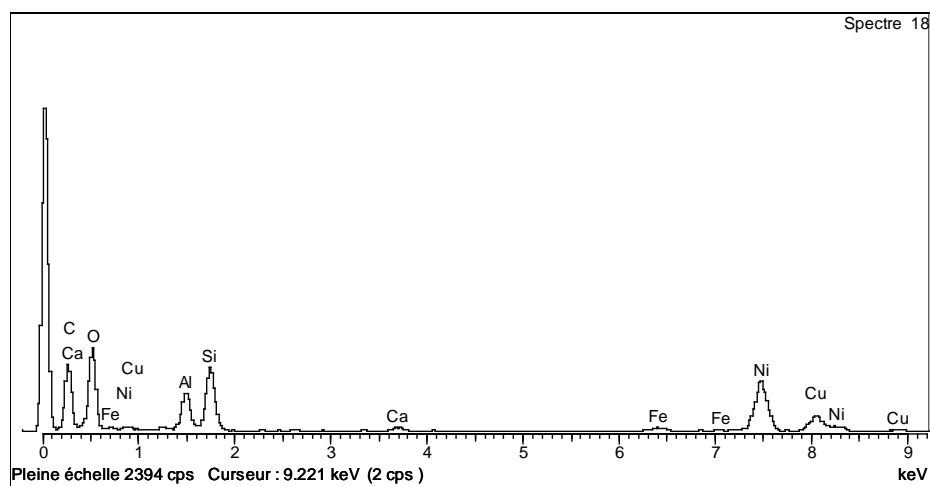


Figure D-91 : Observations MET d'un dépôt préparé à partir des effluents collectés au début de la Pluie d'Orage (grossissement x10500)







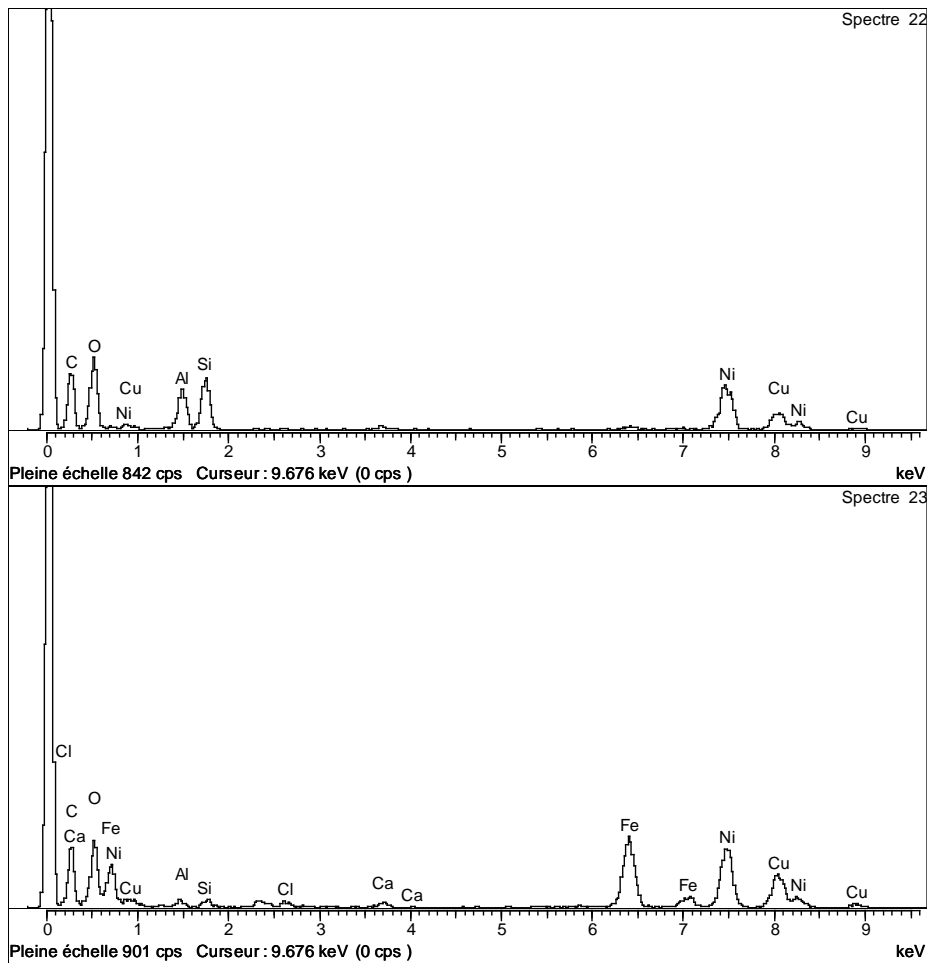


Figure D-92 : Analyses relatives au premier échantillon collecté pendant DjR PO

D-3-6-3 Synthèse

La Microscopie Electronique à Transmission couplée aux analyses illustre la composition et surtout la diversité des particules éluées.

L'Horizon B génère des colloïdes de tailles relativement petites, presque exclusivement minéraux. Ils sont diversifiés (argiles, silice, oxydes, CaCO_3) mais dominés par les argiles.

Les échantillons issus des expériences en Grandes Colonnes, reproduisant la superposition des Horizons A et B, sont plus gras et plus hétérogènes : ils contiennent des éléments hydrophobes, qui se séparent de la matière hydrophile lors de la préparation des grilles par séchage.

Ils sont également caractérisés par une charge ionique importante, qui décroît au fur et à mesure du temps, confirmant ainsi les analyses de conductivité et de teneurs en éléments majeurs. Le brome, en particulier, est omniprésent dans les analyses X. Il ressort davantage en proportion dans ces échantillons peu concentrés, et peut masquer le pic d'Al.

L'échantillon collecté le plus tôt (PN PIC) se distingue des autres (PN MILIEU et PO DEBUT) par une granulométrie plus fine, témoignant de mécanismes de filtration par l'Horizon B. Ainsi, des particules et de la matière organique plus grossières sont retenues de par leur taille dans le sol, et ne parviennent en sortie de colonne qu'après qu'un certain volume de solution a percolé. Or le premier échantillon (PN PIC) correspond au pic d'élution du cuivre, le second (PN MILIEU) au zinc et au cadmium. Ceci confirme que la taille des éléments auxquelles ils sont liés est un élément-clé du devenir des métaux dans l'Horizon B. Des métaux ont été détectés par les analyses molaires et massiques : Ti, Cr, Pb, mais aussi Cu et peut-être Zn. Le cadmium, en revanche, n'est pas présent à des teneurs assez élevées pour être détecté de façon certaine.

En outre, beaucoup d'échantillons contiennent du soufre (6118 : PN) . Cela peut être dû à la réduction des sulfures favorisée par les conditions anoxiques. Eventuellement Fe et Al et les métaux lourds peuvent être libérés.

La matière organique est présente dans les échantillons de manière diffuse, mais difficilement analysable. Elle est fragile : elle disparaît sous l'irradiation du faisceau de la sonde X. De plus, sa texture diffuse ne se prête pas aux dimensions du faisceau (120-130 nm). Enfin, bien que le phosphore ou le soufre soient facilement discriminables par l'analyse X, d'autres éléments tels que C, O, Cl, Mn sont également présents dans le fond ionique ou dans l'appareillage utilisé, et ne peuvent pas être attribués à la matière organique seule ; d'autres enfin, très légers, comme l'azote, ne sont pas détectés.

Enfin, la diversité de la distribution des tailles de particules rencontrées, et la profusion de colloïdes de taille inférieure à 0,45 μm soulignent à nouveau combien les terminologies « fraction dissoute » et « fraction particulaire » sont arbitraires.

D-3-7 Conclusions

Le fait d'appliquer à la superposition des deux horizons une alternance d'infiltrations et de périodes de temps secs, plutôt que de simuler des évènements uniques, nous a tout d'abord permis d'améliorer la compréhension du fonctionnement hydrodynamique de la zone non-saturée des bassins.

L'évolution des propriétés physiques de l'horizon de surface pendant les premières expériences d'infiltration souligne l'importance de la structure et des surfaces offertes au contact de la solution. L'hydrophobie du sol, en particulier, favorise la formation de chemins préférentiels. Nous avons également établi que la saturation de l'horizon de surface isolait le milieu poreux, limitant ainsi les échanges avec l'air atmosphérique et modifiant les conditions d'oxydo-réduction et le pH de la solution de sol.

L'imprégnation de l'horizon de surface contrôle également son infiltrabilité, tandis que le sol sous-jacent est très drainant. Dans nos conditions expérimentales, ce dernier stabilise le sol de surface et augmente l'infiltrabilité.

Des pressions importantes peuvent être induites par l'accumulation d'une lame d'eau et par le passage des fluides. Ces forces modifient peu l'organisation de l'espace poral de l'Horizon B à l'échelle macroscopique. En revanche, elles influencent le transfert de la phase liquide, mais aussi de l'air occlus dans la colonne, dont les variations gouvernent les conditions d'aération, donc les conditions d'oxydo-réduction et le pH dans le milieu poreux.

Enfin, la première Pluie simulée est proche des conditions expérimentales mises en œuvre dans les Petites Colonnes, autant d'un point de vue chimique qu'hydrodynamique. Cette expérience nous permet donc d'évaluer la capacité d'épuration de l'Horizon B. Les simulations suivantes et leur alternance montrent ensuite l'atténuation des concentrations et l'homogénéisation du profil.

A l'exception des premiers échantillons collectés, Zn, Cd et Cu sont libérés depuis l'horizon de surface sous forme exclusivement dissoute ou liée à des colloïdes inférieurs à 0,45 μm . En revanche, les effluents issus des Grandes Colonnes, collectés après leur transfert dans le sol sous-jacent, contiennent de plus des métaux sorbés à des particules plus grossières. La Microscopie Electronique à Transmission a confirmé la présence de colloïdes de natures et de tailles variées, et la sorption de métaux (Zn, Cu) sur certains d'entre eux.

Les colloïdes auxquels se lient les métaux au cours de leur transfert peuvent être issus de l'Horizon A ou de l'Horizon B. Ce dernier génère en particulier des argiles, de dimensions diverses du fait de leur structure en feuillets. Les variations des conditions d'oxydo-réduction ou de pH peuvent également favoriser la formation de précipités dans la solution de sol.

Les sacrifices des colonnes n'ont pas permis de quantifier le dépôt des métaux dans l'Horizon B. Les dosages sont en effet biaisés du fait de l'hétérogénéité du sol, qui ne permet pas un échantillonnage représentatif.

Nous avons cependant établi que l'Horizon B retenait de façon irréversible une partie des métaux libérés par la couche de surface, sous forme dissoute et particulaire (37 % du Cu et 54% du Zn « pseudo-totaux »). Le calcaire et les argiles de l'Horizon B offrent en effet de nombreux sites de sorption (adsorption, précipitation, co-précipitation) pour les métaux dissous et colloïdaux. Février [2001] avait en particulier montré l'affinité du zinc et du cadmium pour le milieu carbonaté. Bien que les produits de solubilité des carbonates de Zn et de Cd soient trop éloignés pour expliquer à eux seuls le comportement similaire de ces deux métaux, elle avait établi que ceux-ci pouvaient précipiter sous la forme d'une phase mixte Zn-Cd.

La fraction colloïdale est soumise à un mécanisme de rétention additionnel, propre à sa granulométrie, donc probablement par filtration ou sédimentation. Elle est par conséquent sensible à la vitesse du flux. Les simulations des Pluies d'Orage ont montré une augmentation significative des quantités de cuivre collecté dans les effluents : les forces de cisaillement sont importantes, la filtration est moindre, et le transfert conjoint d'air et d'eau peut créer un mouvement turbulent qui intensifie ces phénomènes.

La mobilité du zinc étant quant à elle moins influencée par ces forces de détachement que le cuivre ; on suppose que les particules porteuses de zinc sont de plus petites tailles. Pourtant, lors de la première Pluie simulée, le cadmium et le zinc sous forme particulaire percent (simultanément) avec un retard important par rapport au cuivre. Les particules de Zn et Cd sont donc retenues fortement, mais de façon réversible.

Leur mobilité semble alors inhiber celle du cuivre transféré sous forme particulaire, tandis que les concentrations en Cu dissous ne sont pas influencées. Mais nous n'avons pas d'explication à cette opposition de phase, observée simultanément pour les trois colonnes.

Le transfert des métaux sous forme inférieure à $0,45 \mu\text{m}$ n'est plus corrélé à celui des éléments organiques et minéraux. Ils ne semblent donc majoritairement ni chélatés à la matière organique mobile, ni complexés aux anions Cl^- et NO_3^- . Ils peuvent être transférés sous forme libre, éventuellement hydratée, ou liés à de petits colloïdes. A partir d'un certain temps d'élution, les concentrations en métaux pourraient être gouvernées par la dissolution des carbonates.

Les bactéries, enfin, sont mobiles quelles que soient les conditions chimiques et hydrodynamiques. Elles semblent simplement dispersées et retenues de façon réversible dans l'horizon sableux, ce qui est cohérent avec leur petite taille.

Pourtant, l'Horizon B s'est considérablement enrichi en bactéries au cours des infiltrations, démontrant un développement cellulaire important. Les bactéries retenues se développent donc facilement. Cette rétention est probablement due à des mécanismes de filtration, ou d'adhésion propre à leur métabolisme (formation de biofilms).

La biogénèse et la mobilité des bactéries favorisent donc leur transfert, ce qui peut induire un risque de contamination de la nappe sous-jacente par des microorganismes pathogènes.

E- CONCLUSIONS

E-1 Conclusions scientifiques

Nous avons donc abordé la notion de mobilité des métaux sous différents aspects : la mobilisation des métaux depuis les horizons pollués, leur transfert (ou rétention éventuelle) dans l'Horizon B, et l'influence des conditions chimiques et hydrodynamiques sur la mobilisation et le transfert.

Mobilisation depuis l'Horizon A

La mobilisation des métaux depuis les deux horizons de surface des bassins d'infiltration présentent des similarités importantes, bien que certaines de leurs propriétés physiques ou chimiques (l'hydrophobie, en particulier) puissent influencer le transfert.

Les sols de surface subissent tout d'abord une phase transitoire de dissolution, un lessivage initial, qui entraîne les éléments organiques et minéraux les plus mobiles. La matière organique mobile, charriée par les effluents pluviaux, et les minéraux présents dans le sol récepteur semblent donc intimement liés. Les éléments libres et les particules, sorbés ou incorporés à la matrice solide, sont libérés par dissolution de cette gangue organo-minérale. Une partie au moins du zinc et du cadmium est ainsi mobilisée sous forme dissoute ou liée à de petits colloïdes ($< 0,45 \mu\text{m}$). Cette fraction représente donc un *pool* de matière mobilisable, quelles que soient les conditions chimiques et hydrodynamiques du milieu.

Le cuivre se distingue des éléments majeurs, de la matière organique mobile et des autres métaux par les conditions particulières de libération dans la solution de sol. Nos résultats suggèrent que la fraction mobile du cuivre est localisée de façon diffuse et sorbée par des mécanismes peu spécifiques, probablement par échange de cations. Ce métal n'a dans notre contexte pas d'affinité particulière pour la matière organique soluble ; il peut en revanche être retenu à de la matière organique peu mobile, plus minéralisée, dans les agrégats. La libération du cuivre n'est limitée que par l'accessibilité de l'eau de ces agrégats. La « cinétique » de sa mobilisation est donc lente, mais les proportions de cuivre mobilisables sont importantes. Sa mobilité potentielle est donc supérieure à celle du zinc et du cadmium.

On n'a étudié ici que la fraction mobile des éléments élués depuis l'Horizon A seul (la complexité des horizons de surface et la diversité des éléments chimiques et biologiques qu'ils contiennent nous ont amené à les considérer comme une boîte noire). Une fraction du zinc et du cadmium est retenue irréversiblement : ils peuvent être adsorbés spécifiquement, (co-) précipités à des éléments moins solubles du sol, ou incorporés dans la matrice solide, en particulier dans le réseau de la calcite. Le cuivre, localisé dans les agrégats, peut être retenu par échange de cations, mais également chélaté à la matière organique.

On observe une certaine dualité de la matière organique. La fraction mobile, soluble, est corrélée à la libération du zinc et du cadmium depuis la couche polluée. Il s'agit probablement de la matière organique jeune. Le cuivre semble quant à lui présent dans les microagrégats, dans lesquels la matière organique évolue peu et est moins mobile. La qualité et l'origine de la matière organique des bassins influencent donc la rétention et la mobilisation des métaux par divers biais.

Les métaux sont libérés dans le sol de surface sous forme hydratée, ou liés à des colloïdes de petite taille ($< 0,45 \mu\text{m}$). La Microscopie Electronique à Transmission a contribué à établir l'importance de la phase colloïdale inférieure à $0,45 \mu\text{m}$, classiquement abusivement considérée comme « dissoute ». Cette part de mobilisation des métaux sous forme colloïdale n'a pas été quantifiée dans le cadre de cette étude. On a cependant établi que ces colloïdes sont très diversifiés, de nature organique ou minérale, souvent mixte, et que leur transfert était soumis à un seuil de filtration.

En particulier, la mobilisation des colloïdes bactériens est sensible aux mêmes propriétés chimiques de la solution que le cuivre et, comme le cuivre, n'est pas influencée par les conditions de flux. Cela pourrait suggérer l'éventualité d'un transfert facilité par les cellules, ou simplement une localisation similaire et une mobilisation concomitante.

Les bactéries mobilisables depuis l'Horizon A sont retardées, par des mécanismes qui semblent dépendre de la taille des cellules relativement à celle de la porosité, mais pas des conditions hydrodynamiques. Les bactéries ne sont pas mobilisées depuis l'interface air-eau (qui par conséquent soit sorbe les cellules de façon irréversible, soit n'intervient pas dans leur rétention), mais sont probablement retenues par des mécanismes de filtration.

De par leur petite taille, elles sont cependant mobiles dans la solution de sol tout au long des phases d'infiltration, en quantités importantes. Elles sont ainsi proportionnellement plus mobiles que la matière organique non vivante. La biogénèse assure en outre un renouvellement constant des cellules dans le sol.

Transfert dans l'Horizon B

Les métaux libérés depuis l'Horizon A sont dissous ou liés à des colloïdes de petite taille. Mais pendant leur transfert dans le sol sous-jacent, une fraction des métaux mobilisés se recombine avec des colloïdes de plus grandes dimensions. La mobilité de cette fraction supérieure à $0,45 \mu\text{m}$ est soumise à un mécanisme de rétention additionnel, à un phénomène de seuil lié à sa taille (donc par filtration ou sédimentation). De nombreuses argiles de grandes dimensions sont libérées par l'Horizon B, et les métaux ont une grande affinité pour ces minéraux : ils offrent donc des sites de sorption aux métaux et peuvent participer à leur rétention. Les conditions d'oxydoréduction et de pH régnant à l'interface entre les deux Horizons peuvent également favoriser la formation de précipités.

Les métaux transférés dans la fraction inférieure à $0,45 \mu\text{m}$ sont également soumis à une rétention irréversible dans l'Horizon B. Leur transfert n'est plus corrélé à la matière organique mobile et aux anions ; ils ne semblent donc pas complexés en solution, mais semblent plutôt libres ou liés à de petits colloïdes. Leur rétention peut être gouvernée par la solubilité des carbonates à la fin de l'élution.

Quoi qu'il en soit, le sol présente des propriétés d'épuration chimique (précipitation, complexation, échange d'ions) et physiques (filtration, éventuellement rétention à l'interface air-eau) vis-à-vis des métaux. La recombinaison des métaux avec des particules pendant le transfert dans l'Horizon B suggère que les métaux mobilisés depuis l'horizon pollué sont continuellement soumis à des mécanismes de sorption et de désorption concomitants, entre la matrice solide, les colloïdes et la solution de sol. Tandis que les anions et cations majeurs et le carbone organique migrent sans interagir avec le sol sableux, une partie des métaux élués depuis l'Horizon A est retenue dans le sol sous-jacent.

Mais la formation de chemins préférentiels et les écoulements rapides diminuent la filtration chimique et physique. En particulier, le transfert colloïdal du cuivre est augmenté par des conditions de flux rapide.

Les bactéries, enfin, sont mobiles. Elles sont simplement dispersées et retenues dans le sol de façon réversible, et leur transfert n'est pas corrélé à celui des métaux. De plus, les cellules déposées dans le sol sous-jacent se multiplient. Les bactéries (éventuellement pathogènes) sont donc susceptibles d'être transférées en grandes quantités vers la nappe phréatique.

Influence des conditions chimiques et hydrodynamiques

Les conditions hydriques initiales et le séchage du sol n'influencent pas la quantité de zinc et de cadmium libérés depuis l'horizon de surface. En revanche, elles conditionnent l'accès de la solution aux agrégats, et par conséquent la mobilisation du cuivre. Les propriétés hydrophobes de ce matériau tendent en outre à accentuer l'influence du séchage. Les cycles d'alternance de phases d'infiltration, enfin, peuvent modifier la structure du sol et des agrégats.

Les conditions hydrodynamiques n'ont pas d'impact significatif sur la mobilisation des métaux. Les vitesses d'infiltration augmentent en revanche le transfert des particules, et des métaux qui leur sont associés.

De plus, les conditions hydrodynamiques intenses occasionnent un transfert accru de l'air contenu dans la zone non-saturée, influençant les conditions d'oxydo-réduction et de pH.

L'accumulation d'une lame d'eau à la surface du sol accentue ces effets en limitant les échanges gazeux avec l'atmosphère, mais son impact est limité. La couche de surface étant saturée en eau quelle que soit la vitesse d'alimentation imposée, elle constitue une barrière pour ces échanges, même en absence de lame d'eau. Le colmatage du sol influence donc relativement peu les conditions de mobilisation et de transfert.

Enfin, ni les conditions de teneur en eau, ni la vitesse du flux, ni l'accumulation d'une lame d'eau n'influencent la concentration des bactéries dans la solution de sol.

Par conséquent, la pluralité des éléments réactifs présents dans le milieu poreux bride les tentatives de modélisation chimique. Outre le degré d'exhaustivité qu'ils exigent dans un milieu aussi complexe, les modèles pêchent par le fait qu'ils ne prennent pas en compte la réactivité et la mobilité du transfert colloïdal. Enfin, les connaissances actuelles ne permettent pas de décrire de façon précise les propriétés et la mobilité du compartiment organique.

En revanche, il serait intéressant de confronter les données hydrodynamiques acquises en colonnes avec les modèles développés pour décrire les écoulements *in situ*. On pourrait en particulier s'attacher à décrire le mouvement concomitant de la phase liquide et de la phase gazeuse, décrit sur le terrain et en laboratoire.

E-2 Conclusions méthodologiques

L'importance des conditions hydriques initiales souligne la nécessité de caractériser ces matériaux sans modification majeure de leur teneur en eau. En particulier, la pratique, largement répandue chez les hydrologues pour améliorer la maîtrise des propriétés physiques, consistant à sécher les sols à l'étuve avant leur mise en colonne, doit être bannie.

De plus, les débits d'alimentation inspirés de volumes d'effluents générés dans les bassins a permis d'appréhender la mobilisation et le transfert des métaux de façon réaliste. Ces conditions ont en particulier mis l'accent sur la limitation de la libération du cuivre par des mécanismes de diffusion (spatiale), qui n'avait pas été mise en évidence lors des précédentes études, et sur la dynamique du mouvement des fluides (liquides et gaz) dans la zone non-saturée.

Notons également que les expériences en Petites Colonnes et les tests de désorption ont montré des similarités entre les sols de surface des deux bassins d'infiltration, d'un point de vue granulométrique, hydrodynamique, et quant aux taux de relargage des différents éléments. Les deux Horizons A dérivent en effet du même Horizon B récepteur. Les différences dues aux spécificités de chaque bassin versant n'influencent pas les mécanismes de rétention et de transfert des métaux. De même, nos résultats concordent avec des études portant sur des bassins d'infiltration autoroutiers de la région de Nantes (études du LCPC), comportant également des teneurs en polluants et en matière organique importantes et similaires. La mise en commun et la comparaison de données acquises sur différents sites peuvent faciliter la compréhension des mécanismes et l'appréhension du risque des pratiques d'infiltration de façon globale.

Par exemple, la comparaison de la diversité globale des microorganismes présents dans différents bassins établissent de grandes similarités [Ohannessian 2005], suggérant une signature caractéristique de ce type d'ouvrage. Il est probable que les microorganismes présentent également des propriétés métaboliques et morphologiques similaires, dues à leur adaptation aux conditions environnementales extrêmes (niveau de pollution, cycle de séchage/humidification, charges salines...). Ces aspects sont très importants pour le fonctionnement des bassins. Le compartiment bactérien ne semble pas impliqué directement dans le transfert des métaux, mais il influence leur environnement géochimique, et plus particulièrement la dégradation de la matière organique.

L'intensité et la réversibilité de la rétention des métaux diffèrent cependant d'un sol à l'autre. Les mesures de teneurs totales en métaux ne suffisent donc pas à évaluer leur mobilité potentielle. Ainsi, le cuivre est présent à des niveaux de concentration similaires dans les sols de surface des bassins du Centre Routier et de Django Reinhardt, mais il est mobilisable en quantités plus importantes depuis ce dernier.

Les tests de désorption appréhendent ces différences de façon satisfaisante, démontrant l'intérêt d'utiliser des solutions de composition chimique réaliste pour étudier la fraction mobile des polluants, par rapport aux réactifs concentrés des schémas d'extraction. La comparaison des tests réalisés avec des solutions de forces ioniques différentes a en outre permis d'identifier les mécanismes de sorption prépondérants de la fraction mobile des métaux. En revanche, cet essai ne permet de conserver ni la structure du sol, ni le ratio sol/solution des phases d'infiltration.

Les expériences en Petites Colonnes ont par conséquent contribué à améliorer la connaissance du comportement hydrodynamique des horizons de surface. Elles ont également permis de caractériser et de quantifier la libération de la matière mobile depuis les horizons pollués.

Les Grandes Colonnes, enfin, nous informent sur les conditions de transfert et de rétention des métaux dans le sol sous-jacent, et sur la capacité d'épuration de ce dernier. Elles soulignent de plus l'affinité des métaux pour la phase colloïdale ou particulaire.

L'étude du compartiment colloïdal est limitée d'un point de vue technique et analytique. Tout d'abord, la plupart des appareils de mesure sont spécifiquement adaptés pour réaliser des dosages dans des échantillons liquides, comportant exclusivement des éléments dissous. Or les effluents collectés comportent des particules plus grossières, qui peuvent gêner le fonctionnement normal des appareils et/ou limiter leur détection.

De plus, le fractionnement de la fraction colloïdale inférieure à 0,45 μm pose problème. La filtration tangentielle limite le colmatage, mais certains éléments, les bactéries en particulier, restent retenues à la surface des membranes. L'ultracentrifugation pourrait pallier à cette difficulté mais risquerait de porter préjudice à l'intégrité des cellules.

La préparation des échantillons pour les observations en Microscopie Electronique à Transmission, enfin, doit être améliorée pour étudier les colloïdes organiques. Mais on n'a pas exploité tout le potentiel de cet outil. Des adaptations peuvent être apportées au mode de préparation pour conserver l'intégrité des cellules bactériennes (F. Van Oort, INRA Versailles, Comm. Pers.), et des techniques de coloration, qui permettent l'étude des acides humiques et fulviques dans des milieux naturels [Citeau 2004], pourraient être testées. Néanmoins, cette technique est bien adaptée pour l'identification des particules minérales, y compris de petite taille. Elle a également mis en évidence la diversité des colloïdes présents, et l'association de métaux aux colloïdes du sol. Les métaux sont cependant proportionnellement peu abondants dans les effluents collectés, qui sont en particulier riches en sels.

Le problème de seuil de détection des métaux s'est par ailleurs posé pour leur quantification dans les effluents. Le cadmium, en particulier, est toxique à de faibles doses, mais n'a pas pu être détecté dans les effluents issus des Grandes Colonnes.

L'analyse des fractions solides, enfin, est biaisée par l'hétérogénéité et la richesse des matrices étudiées. Les dosages de métaux réalisés sur les fractions solides récupérées lors des sacrifices des Grandes Colonnes a en particulier mis l'accent sur les difficultés rencontrées pour obtenir un échantillonnage représentatif. De même, la caractérisation des matériaux a montré les limites d'analyses classiquement dédiées à des sols naturels. L'abondance de la matière organique, et probablement sa qualité, peuvent en particulier biaiser certaines mesures.

E-3 Conclusions à l'intention des gestionnaires

Les concentrations de cuivre et de zinc dans les effluents issus des simulations en Grandes Colonnes sont en-dessous des seuils les plus draconiens en matière de qualité des eaux : les effluents correspondent pour la norme SEQ-Eau à des eaux de bonne qualité (« eau verte ») pour ces deux paramètres. Les concentrations en cuivre et en zinc autoriseraient également à utiliser les effluents pour la consommation humaine (Tableau A-1).

Mais les critères législatifs, sortis de tout contexte, ne permettent pas d'évaluer la menace des systèmes d'infiltration pour le sol récepteur et pour la nappe sous-jacente. Il faut recadrer ces niveaux de concentrations vis-à-vis des usages et des objectifs des gestionnaires.

La nappe de l'Est constitue une nappe de secours pour les prélèvements d'eau potable. Or sa qualité semble se dégrader au fil du temps [Observatoire de l'environnement 2001]. En effet, la réglementation établit des seuils de concentration, mais ne fixe aucune condition quant au flux émis (contrairement aux normes appliquées aux incinérateurs, par exemple). Or les quantités de métaux mobilisables depuis les horizons de surface sont élevées. Le cuivre, en particulier, est mobilisé continuellement pendant toute la durée des phases d'infiltration. L'accumulation de fortes teneurs en métaux est donc préjudiciable à la qualité du sol et de la nappe. Insistons sur le fait que cette conclusion ne relève pas du simple principe de précaution : on a effectivement mis en évidence la mobilité des métaux. Ce changement de « compartiment » correspond à la définition même de la notion de pollution.

Nous préconiserions donc un curage régulier de la surface des bassins. Ritsema et Dekker [2000] suggèrent en outre que les flux préférentiels, bien qu'accentués par l'hydrophobie du sol, ne persistent pas si le sol est remanié. Le curage du bassin pourrait donc permettre d'améliorer la capacité d'épuration du sol, en augmentant les temps et les surfaces de contact entre le sol et les effluents.

Cependant, le degré de pollution de ces matériaux, l'abondance de la matière organique et leur hydrophobie ne favorisent pas leur valorisation. L'élimination de ces déchets étant onéreuse, la pollution doit être limitée à la source. De façon générale, le mobilier urbain et routier doit être choisi de manière à réduire les émissions de polluants. A l'échelle du bassin, une utilisation optimale du bassin de décantation/rétention permet la récupération d'une partie des polluants charriés sous forme particulaire par les eaux pluviales. On peut de plus suggérer d'améliorer la rétention en amont du bassin d'infiltration des polluants organiques, qui semblent très mobiles, et participent à la libération des métaux. L'ajout d'une cloison siphonoïde entre le bassin de décantation et le bassin d'infiltration, par exemple, permettrait la récupération des liquides surnageants. Cette précaution exige cependant une maîtrise des débits en amont de la cloison, pour éviter la formation d'une émulsion.

Les bactéries sont susceptibles d'être facilement transférées à travers la zone non-saturée. Pour éviter une contamination de la nappe par des bactéries pathogènes, les sources d'eaux usées raccordées au réseau d'eau pluviales doivent être identifiées et traitées séparément.

Enfin, des variations réalistes de la qualité chimique de la solution infiltrée n'impactent pas de façon majeure la libération des polluants (au moins pour le zinc et le cadmium). Le sol contient des éléments d'une grande réactivité qui résultent en un fort pouvoir tampon. Les mécanismes de rétention et de libération des polluants sont gouvernés par les propriétés chimiques intrinsèques au sol : c'est la mobilité des éléments réactifs du sol qui domine pendant les phases d'infiltration.

En revanche, l'organisation physique du sol récepteur apparaît fondamentale pour l'étude du transfert. En effet, jusqu'à la moitié du transfert des métaux peut être lié à des colloïdes de taille supérieure à 0,45 μm , dont la vitesse de transfert est limitée par la taille des pores. L'hétérogénéité du sol et les événements pluvieux extrêmes sont susceptibles d'induire des flux préférentiels, de conductivité hydraulique élevée, qui perdurent au fil des infiltrations. Pour reprendre la formule de Goldschmidt [1984], les matrices polluées considérées ici pourraient donc constituer une « bombe physique ».

On pourrait donc suggérer l'ajout dans les bassins d'infiltration d'une couche granulométrie homogène (mais de texture indifférente). Cette proposition est plus facilement applicable dans le cadre de la gestion des effluents autoroutiers : destinés à gérer des volumes d'effluents moins importants, les bassins d'infiltration sont de taille plus réduite.

E-4 Perspectives

L'organisation de la porosité et la conductivité hydraulique du sol récepteur sont de éléments-clés dans le devenir des polluants, en particulier pour la part de transfert colloïdal ou particulaire, soumis à des phénomènes de filtration. Une grande attention doit donc être accordée à l'hétérogénéité du sol récepteur.

Limousin [2006] avait ainsi montré que la présence de quelques cailloux de 5 ou 10 cm de diamètre impacte significativement la dispersion hydrodynamique (risque de flux préférentiels). De même, on a conservé pour l'Horizon B utilisé dans le cadre de cette étude la fraction granulométrique la plus grossière.

Mais ce matériau homogénéisé ne rend pas compte de la diversité des lithofaciès présents dans le bassin, formés dans le dépôt fluvio-glaciaire, de propriétés structurales et texturales variées. Le contraste des propriétés hydrauliques qui en découlent (certains lithofaciès présentent des conductivités hydrauliques à saturation de l'ordre de 10^{-1} m.s^{-1}) induisent des phénomènes hydrauliques tels que des chemins préférentiels, ou des barrières capillaires, dont notre seule approche simplificatrice (superposition des Horizons A et B) souligne déjà l'importance. La thèse de David Goutaland (LSE) permettra de mieux comprendre l'influence de ces hétérogénéités à l'échelle du bassin.

De plus, les horizons de surface se caractérisent par l'abondance de la matière organique morte et vivante. On a établi l'influence de la solubilité de la matière organique mobile sur la mobilisation, et éventuellement le transfert du zinc et du cadmium. Les polluants hydrophobes apportés par les eaux pluviales ne sont sûrement pas indifférents à ce processus. A l'inverse, dans les agrégats, la matière organique évolue peu et offre des sites de sorption aux cations métalliques. On soupçonne ainsi un lien entre la localisation de cette fraction de la matière organique, le cuivre et les bactéries. En effet, les microorganismes, s'ils ne participent pas directement au transfert des métaux, influencent l'évolution de la matière organique et la texture du sol, et par là les mécanismes de rétention des métaux et leur réversibilité.

Des efforts doivent donc se porter sur la caractérisation de la matière organique, sur son rôle dans la structuration du matériau, et sur le lien entre sa nature et sa mobilité. La thèse d'Anne-Laure Badin (LSE) devrait apporter des éléments de réponse à cette question.

Enfin, l'étude de la forme chimique sous laquelle les métaux sont libérés demande à être approfondie, en particulier quant à la fraction des métaux libérés depuis l'horizon de surface liée à des colloïdes de petite taille. L'hypothèse d'une implication des acides humiques et fulviques dans cette mobilisation, et dans le transfert ultérieur des métaux à travers le sol récepteur mérite d'être explorée. Dans nos conditions expérimentales, les colloïdes de petite taille sont en effet très mobiles, et des liens entre ces colloïdes organiques et les cations métalliques ont été identifiés par divers auteurs, y compris dans le cadre de l'étude de bassins d'infiltration.

ANNEXES

Annexe I : Compléments sur les bactéries

A- Définitions : autotrophes et aérobies [Doye 2005]

Les microorganismes, comme tous les êtres vivants, ont la capacité de puiser dans leur environnement les éléments nécessaires à leur développement. Deux facteurs sont indispensables à leur croissance et à leur multiplication :

→ une source de carbone assimilable pour la synthèse des composés carbonés cellulaires. Si la bactérie est capable de métaboliser le CO₂ atmosphérique par l'intermédiaire du cycle de Calvin, c'est un organisme autotrophe ;

→ une source primaire d'énergie (substrat énergétique) nécessaire au fonctionnement. Certains organismes sont capables d'utiliser l'énergie électronique obtenue par oxydation de produits chimiques (organiques ou minéraux) : ils sont chimiolithotrophes. Il existe ainsi un couplage entre deux flux distincts : un flux de carbone associé aux fonctions anaboliques et cataboliques cellulaires et un flux d'électrons (source d'énergie).

Pour tous les êtres vivants, l'électron est l'élément-clé de tous les processus chimiques et physiques, ainsi que de toutes transformations complexes de la matière. Toute réaction d'oxydo-réduction résulte d'un transfert d'électrons entre un composé donneur qui s'oxyde et un composé accepteur qui est réduit. Chez la plupart des organismes, l'accepteur final d'électrons est l'oxygène : ce type de réaction représente une respiration aérobie. D'autres microorganismes sont capables de se développer en absence totale d'oxygène : la respiration est dite anaérobie.

B- Structure des bactéries [Cours de microbiologie 2005, Reynolds et Pepper 2000, Hébrard-Labit 1998]

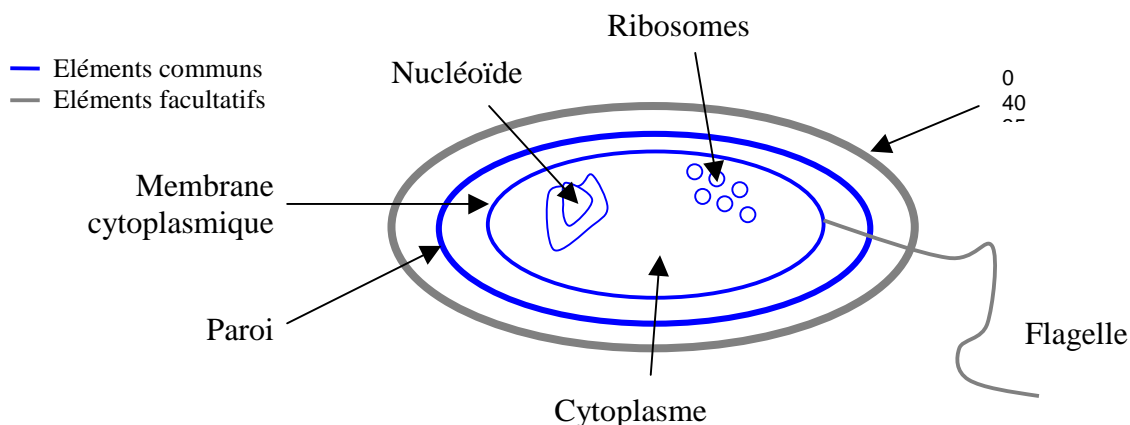


Schéma d'une cellule bactérienne

Eléments communs

La membrane cytoplasmique des bactéries est composée de lipides (30 à 40%) et de protéines (60 à 70%). C'est une barrière semi-perméable qui permet le transport passif de certaines protéines grâce à des protéines « canaux ».

Le cytoplasme contient 80% d'eau. Il a un pH compris entre 7 et 7,2 auquel sont dissous des sucres, des ions, des acides aminés...

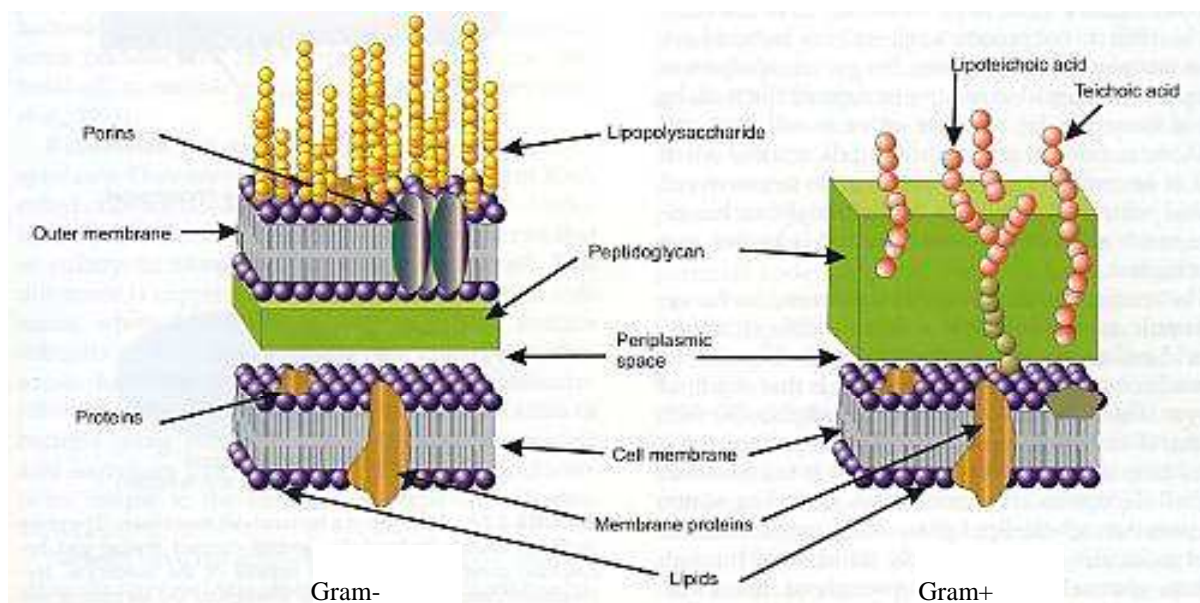
Le nucléoïde est le génome bactérien. Il n'est pas isolé du cytoplasme par une membrane.

La paroi, la plus externe, a un rôle majeur dans la résistance à la pression osmotique et aux déformations. Elle représente 20% de la masse sèche. La composante principale est la molécule rigide de peptidoglycane.

En fonction de la structure de la paroi, on distingue deux grandes classes de bactéries :

→ la paroi des bactéries Gram + mesure de 15 à 80 nm. Elle est généralement composée de peptidoglycane et d'acide téichoïque ;

→ la paroi des Gram- mesure de 6 à 15 nm. Sa partie externe est un réseau lâche, composé de lipoprotéines, lipopolysaccharides (LPS) et de trimènes.



Parois des cellules bactériennes Gram + et Gram – [Reynolds et Pepper 2000]

Eléments facultatifs

Les flagelles permettent les déplacements microbiens. Les pilis peuvent augmenter la capacité d'adhésion des Gram-. La capsule, souvent polysaccharidique, entraîne un phénomène d'adhérence. Elle permet également de résister à des conditions externes défavorables.

Annexe II : Les extractions de métaux

Lorsque l'on n'utilise qu'un extractant, on cherche une spéciation fonctionnelle, pour connaître la part de métaux, suivant les réactifs et la terminologie, « mobiles », « assimilables », « échangeables », « solubles » ou « biodisponibles » [Bermond 1999]. Ainsi, avec des sels comme CaCl_2 ou NH_4NO_3 , on est censé obtenir les fractions « échangeables », tandis que l'extraction avec de l'EDTA pourrait correspondre aux métaux liés aux matières organiques [Lamy *et al.* 1999].

Avec plusieurs réactifs, on parle d'extraction séquentielle : un échantillon est soumis successivement à plusieurs agents d'extraction de force croissante. L'objectif est alors de localiser les métaux dans les différents compartiments du sol : matière organique, carbonates, oxy-hydroxydes de fer... [Bermond 1999]. La référence pour les extractions séquentielles est le schéma d'extraction de Tessier *et al.* [1979], qui différencie 5 fractions, décrites dans le tableau ci-dessous :

Protocole de Tessier : réactifs et forme des métaux traces

Réactif utilisé	Fractions
Chlorure de magnésium (pH 7)	Echangeable
Acétate de sodium (pH 5)	Acido-soluble
Hydroxylamine (pH 2)	Réductible
Eau oxygénée (pH 2)	Oxydable
$\text{HCl} + \text{HClO}_4$	Fraction résiduelle

- La fraction « échangeable » constitue la fraction la plus mobile des métaux, adsorbés non spécifiquement et facilement remobilisables par échange de cations. Dans une première approche, la mesure de la fraction échangeable d'un métal donne une très bonne estimation de sa biodisponibilité pour les plantes [Ildefonse *et al.* 1999].
- La fraction « acido-soluble » est celle associée aux carbonates, et récupérée par dissolution avec un acide faible.
- La fraction « réductible » est celle qui est associée aux oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse, récupérée avec un réducteur.
- La fraction « oxydable » est liée à la matière organique, dégradée en milieu oxydant.
- La fraction résiduelle est extraite par minéralisation à l'aide d'acides forts, pour connaître la teneur totale en métaux. Cette fraction n'est pas relargable en conditions naturelles.

Etant donnée la diversité des extractants utilisés, le Bureau Communautaire de Référence a lancé en 1987 un programme d'harmonisation afin de faciliter la comparaison des résultats obtenus. Le protocole qui en émane est présenté dans le tableau suivant :

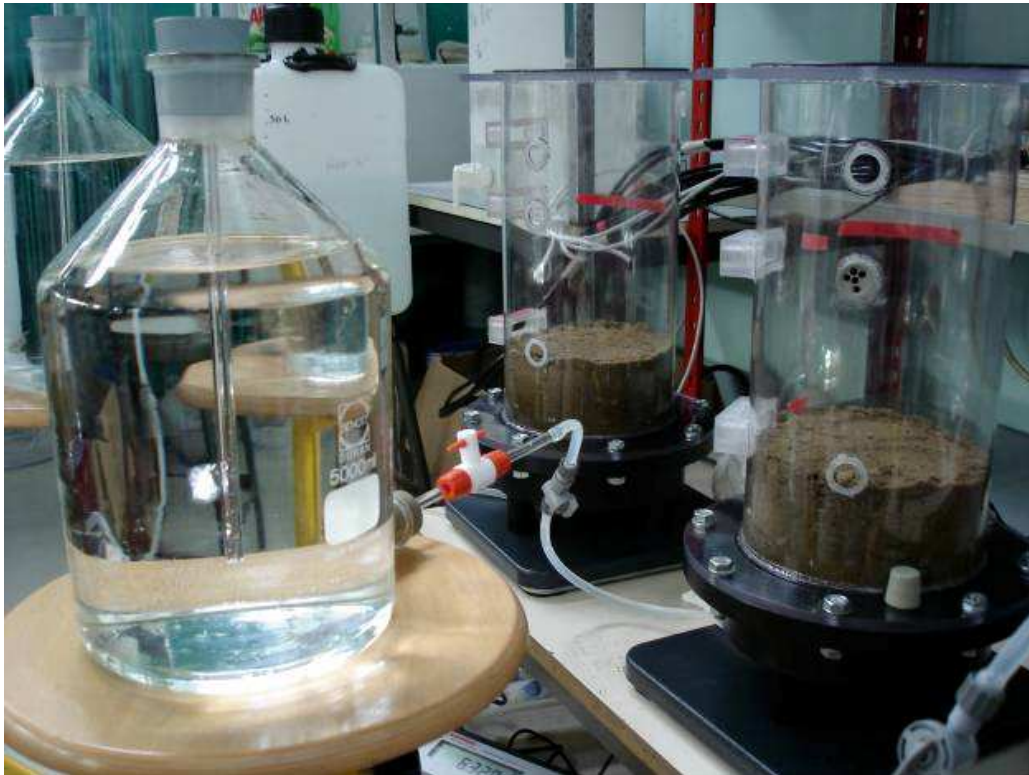
Protocole du BCR, d'après Durand [2003]

Réactif utilisé	Phase supposée extraite	Terminologie
CH₃COOH	acido-soluble	Acido-soluble et soluble dans l'eau, échangeable
NH₂OH, HCl	réductible	Oxydes de Fe et de Mn
H₂O₂, CH₃COONH₄	oxydable	Organique et sulfures

Durand [2003] a adapté ce protocole en rajoutant une extraction finale aux acides HF et HClO₄, pour récupérer la fraction qu'il définit comme « résiduelle ». Il qualifie alors ce protocole de « seule approche expérimentale disponible actuellement pour appréhender la mobilité potentielle des métaux lourds associés au sédiment ».

Cette précision et la terminologie « supposée extraite » vise à parer aux diverses critiques qui ont été émises sur ces méthodes. En effet, les phénomènes de refixation des cations, la non-sélectivité des extractants, le problème du ratio entre la masse d'échantillon et le volume d'extractant, l'ordre des réactifs et le risque de réactions secondaires (avec H⁺ en particulier) ont été pointés [Bermond 1999, Ildfonse *et al.* 1999, Lamy *et al.* 1999, Durand 2003]. Ces techniques doivent donc être utilisées et interprétées en connaissance de cause. Par exemple, Tack *et al.* [1999] ont défini la lixiviation potentielle des métaux dans un sédiment comme le pourcentage de métaux relargués à pH 4 (HNO₃). Cela leur a permis d'évaluer l'impact des pluies acides par exemple, mais ils soulignent que les résultats obtenus ne donnent aucune indication sur le long terme.

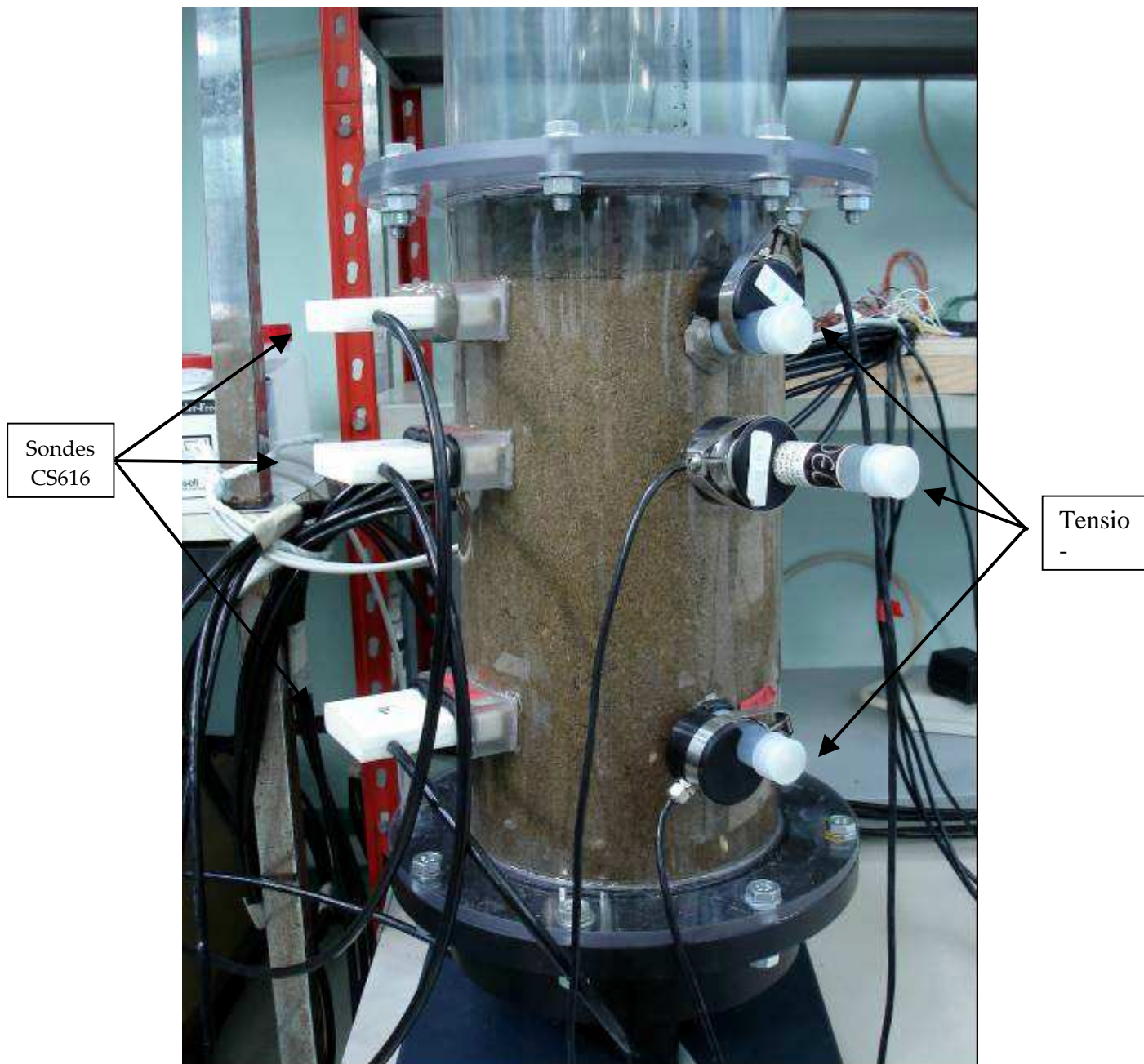
ANNEXE III : Mise en œuvre des Grandes Colonnes



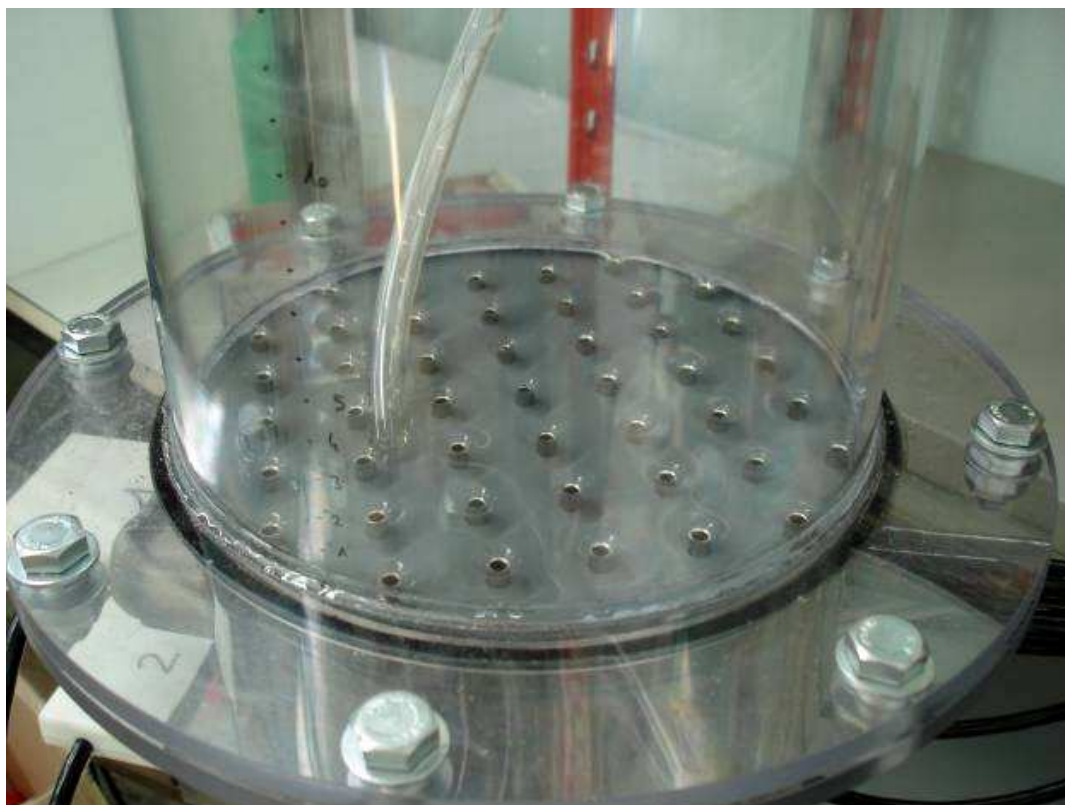
Remplissage et saturation progressive de l'Horizon B



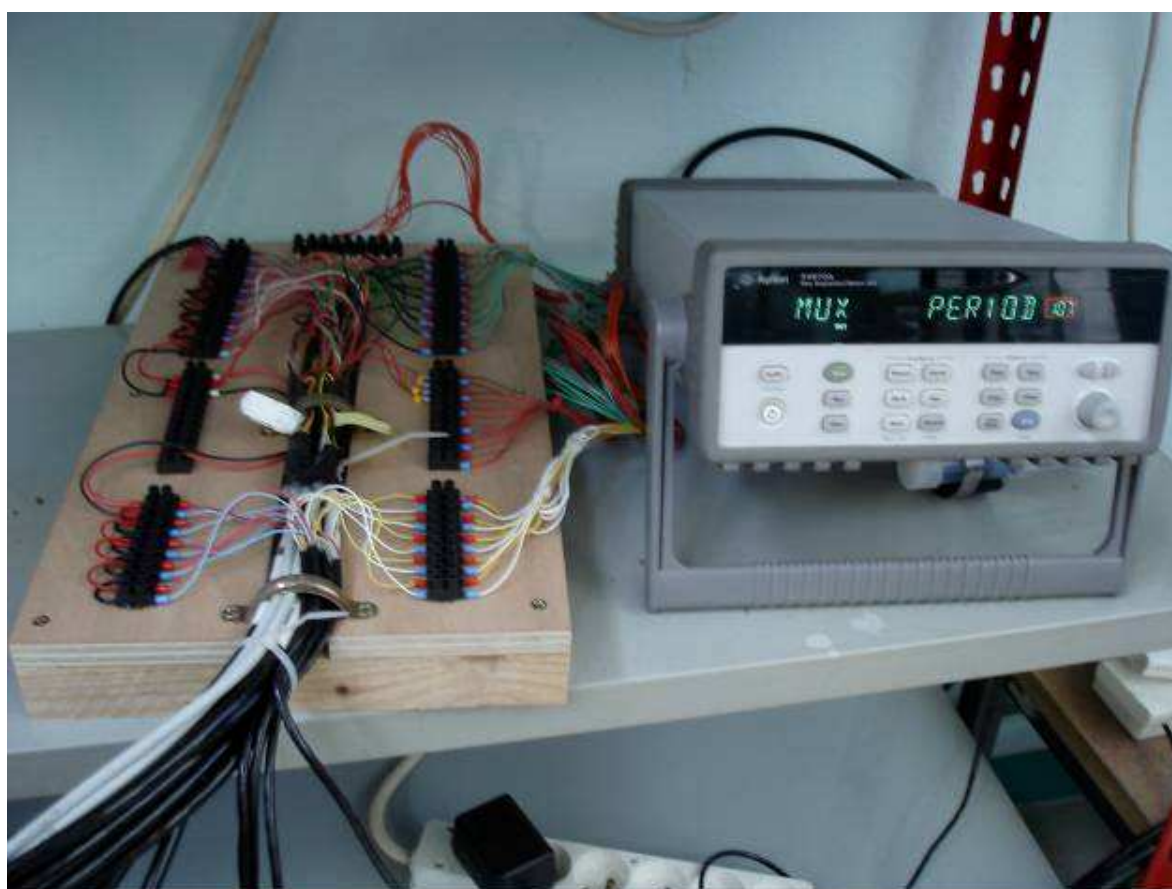
Mise en place de l'Horizon A_{DJR}



Instrumentation (Colonne 1)



Répartition de l'alimentation à la surface des colonnes



Bornier et centrale d'acquisition



Les Grandes Colonnes



Accumulation de la lame d'eau

ANNEXE IV : Sondes CS 616 et tensiomètres

A- Sondes CS616 (Campbell Sci.) : Mesure de la teneur en eau

Principe de la mesure

La méthode TDR (Time Domain Reflectometry) est non-destructive. Elle est utilisée à l'origine pour tester des câbles de circuit électrique. La méthode TDR s'est développée rapidement à partir des années 1980 car elle est d'un emploi relativement simple et permet une mesure de l'humidité volumique avec une incertitude inférieure à $\pm 2\%$, avec une très bonne résolution spatiale et temporelle [Melounou 1999].

Le principe de la méthode repose sur la relation existant entre la constante diélectrique relative des sols et la teneur en eau volumique. La technique consiste à envoyer une impulsion électromagnétique qui se propage via un câble coaxial le long d'un guide d'ondes formé de deux tiges métalliques. On détermine alors la vitesse de propagation des ondes c en repérant le moment de leur arrivée au début des guides et le moment du retour des ondes réfléchies en bout de guides. Cette vitesse varie selon la valeur de la permittivité relative du sol (ou constante diélectrique) ϵ_r ³² :

$$c = \frac{c_0}{\sqrt{\epsilon_r \mu_r}}$$

avec μ_r la perméabilité magnétique (elle est égale à 1 pour les matériaux non magnétiques) et c_0 la vitesse de la lumière. La permittivité relative du sol vaut donc :

$$\epsilon_r = \frac{c_0}{c} = \left(\frac{c_0 \cdot T}{2L} \right)^2$$

où L la longueur du guide d'onde et T le temps de propagation de l'onde.

Or la constante diélectrique de l'air est égale à 1, celle de la matrice solide oscille entre 2 et 5 tandis que celle de l'eau est d'environ 80 (81,5 à 20°C, Topp *et al.* 1980). Ainsi, les variations de la teneur en eau du sol affectent de façon prépondérante la constante diélectrique globale de celui-ci, car la polarisation des molécules d'eau demande du temps. La relation entre la constante diélectrique et la teneur en eau a été décrites empiriquement par divers auteurs. Topp *et al.* [1980] ont les premiers proposé la fonction polynomiale de calibration suivante, dite « polygone de Topp » :

$$\epsilon_r = 3,03 + 9,3 \theta_v + 146 \theta_v^2 - 76,7 \theta_v^3$$

soit :

$$\theta_v = -5,3 \cdot 10^{-2} + 2,92 \cdot 10^{-2} \epsilon_r - 5,5 \cdot 10^{-4} \epsilon_r^2 + 4,3 \cdot 10^{-6} \epsilon_r^3$$

où θ_v la teneur en eau volumétrique du sol minéral.

Des relations entre θ_v et $\epsilon_r^{1/2}$ ont également été proposées, comme celle de Ledieu (1986) :

$$\theta_v = 0,1138 \epsilon_r^{1/2} - 0,1758$$

³² On parle plus précisément de constante diélectrique apparente, car il s'agit de la partie réelle de la constante diélectrique complexe : $\epsilon^* = \epsilon_r + i(\epsilon_i + \sigma_{dc}/\omega\epsilon_0)$ [Topp *et al.* 1980].

Influence des paramètres du sol et de la solution de sol sur la méthode TDR

Topp *et al.* [1980] ont étudié les effets de la salinité, de la température et de la texture et de la densité du sol, sans noter de différences importantes. Par la suite, de nombreux auteurs ont étudié l'influence de divers paramètres sur la mesure de la teneur en eau par la méthode TDR. En particulier, les mesures sont susceptibles de varier avec la densité du sol, la température et la salinité du milieu. Les avis divergent très largement d'un auteur à l'autre. Les fonctions universelles de calibrage sont établies pour un sol de densité $1,4 \text{ kg.m}^{-3}$. [Noborio 2001], et ne sont pas adaptées à des matrices de textures fines, dans lesquels l'eau liée est plus importante [Noborio 2001]. Des différences sont donc observées, imputées à l'eau liée, dont la constante diélectrique semble plus faible que celle de l'eau libre. La présence d'argiles et la minéralogie sont également susceptibles d'induire des différences à des teneurs en eau faibles [Bousseta 2000]. En revanche, c'est avec des teneurs en eau élevées que la sensibilité à la température sera plus importante, car l'eau mobile est plus sensible à ces variations de température que l'eau liée [Noborio 2001]. De plus, certains auteurs ont suggéré que le polygone de Topp pouvait mésestimer la teneur en eau dans les sols organiques, ou aboutir à des résultats moins précis, mais cette question est très controversée [Noborio 2001, Bousseta 2000].

La propagation de l'onde électromagnétique dans le cadre de l'utilisation des CS616 est également influencée par la conductivité électrique : les ions libres atténuent le signal, diminuant l'amplitude du signal et la bande-passante. La fréquence s'en trouve diminuée. En milieu salin, la réflexion du signal a donc tendance à se perdre à cause de la conduction du signal à travers le sol entre les deux tiges. Le temps de transfert, en revanche, n'est pas affecté par la salinité, donc la mesure de teneur en eau devrait rester bonne [Melounou 1999, Bousseta 2000].

Il y a en revanche peu d'effet de la structure. Mais les difficultés surviennent dans les sols hétérogènes où les perturbations du milieu lors de l'insertion des tiges sont conséquentes et se répercutent sur la qualité des mesures. Le contact entre le sol et la sonde est fondamental pour de bons résultats [Noborio 2001].

Calibration des sondes CS616

Les sondes CS 616 mesurent la période T de la tension de sortie. Ce sont donc en fait des sondes capacitives. C'est leur fréquence (autour de 100 MHz, donc ce n'est pas une TDR) qui s'ajuste en fonction de la capacité qu'elles mesurent, donc on récupère une mesure de fréquence ou de période [J.-P. Laurent, LTHE, Grenoble, comm. pers.]. Mais le principe de la mesure est basé sur la théorie TDR.

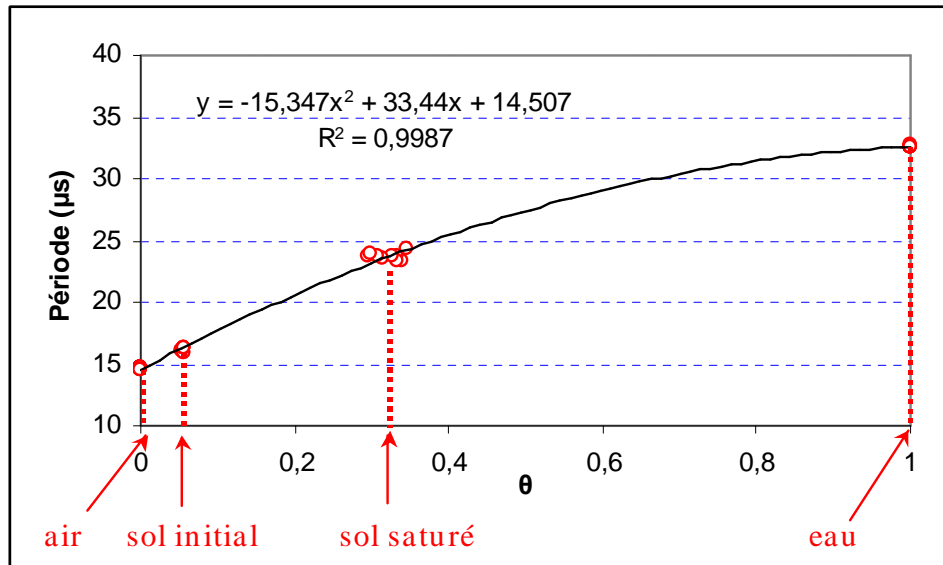
La période est ensuite convertie en teneur en eau par des fonctions de calibration empiriques. Campbell Sc. Inc [2004] propose une équation de calibration quadratique qui exprime la teneur en eau volumique en fonction de la période. Mais pour les mettre en place dans la colonne de manière à ce que les tiges soient intégralement en contact avec le sol, sans toucher le cylindre en polycarbonate, les sondes ont dû être raccourcies de 30 à 19 cm environ de longueur, ce qui a par conséquent diminué leur sensibilité. On a donc procédé à la recalibration des sondes, avec notre alimentation (elc AL 924A, réglée sur 10V).

Avec des tiges de 30 cm, les périodes mesurées sont d'environ $14,7 \mu\text{s}$ (soit une fréquence d'environ 70 MHz) dans l'air et $41,8 \mu\text{s}$ dans l'eau du robinet. Raccourcies à 25, puis 20 cm, les CS 616 indiquent des périodes pratiquement inchangées dans l'air, et de respectivement $38,4$ et $33,8 \mu\text{s}$ dans l'eau. La sensibilité reste donc satisfaisante.

Chaque sonde a été calibrée grâce à un cylindre de volume connu, rempli d'une masse connue de sol de l'Horizon B. On relève la période mesurée :

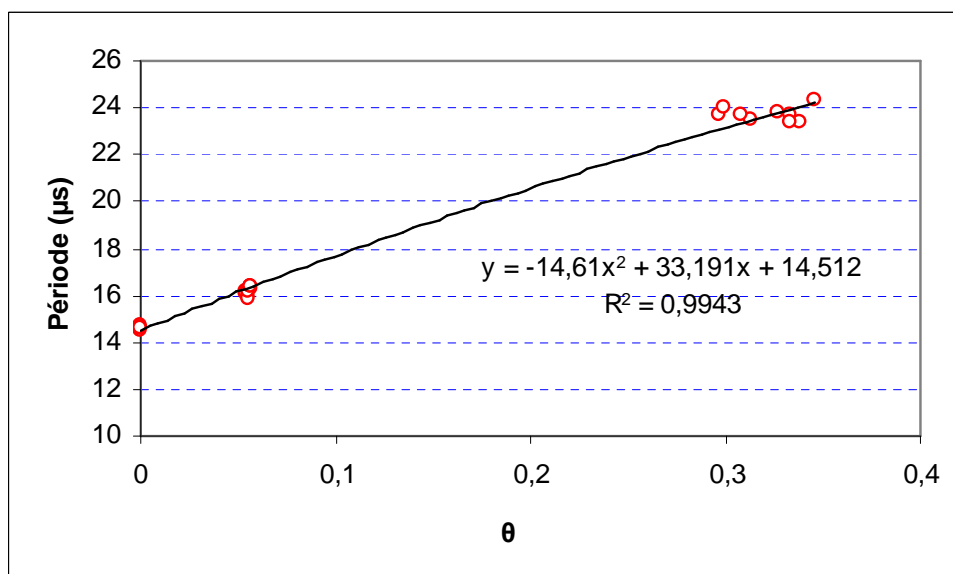
- dans l'air ($\theta = 0 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$),
- dans le sol à son humidité initiale ($H=3,12 \%$ soit $\theta = 0,0554 \pm 0,0008 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$),
- dans le sol à saturation ($\theta = \theta_s$ soit $\theta = 0,322 \pm 0,018 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$),
- dans l'eau ($\theta = 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$)

Les courbes de calibration obtenues sont très similaires pour les 9 sondes. On détermine donc une unique fonction de calibration, en ajustant l'ensemble des points obtenus par une fonction quadratique :



Courbe d'étalonnage des sondes CS 616

Or on n'utilise les sondes que sur la gamme de variation de la teneur en eau dans les sols. On choisit donc d'exclure les mesures dans l'eau ($\theta = 100 \%$) pour ajuster la courbe de calibration :



Courbe d'étalonnage des sondes CS616 sur leur gamme d'utilisation dans les sols

Puisque l'on mesure les périodes pour évaluer la teneur en eau, on convertit la fonction moyenne de calibration obtenue sous la forme $\theta = f(T)$:

$$\theta = -1,285.10^{-4}T^2 + 0,0402T - 0,5605$$

avec T en μs et θ en $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$.

B- Tensiomètres SKT 850T + SMS(S) (SDEC France) : Mesure de la succion

Principe de la mesure

Le tube ainsi que la bougie poreuse sont remplis d'eau dégazée, et l'ensemble est hermétiquement fermé par un bouchon. On a utilisé des cannes et des bougies poreuses de petite taille et des cannes souples pour limiter au maximum la perturbation de la structure du sol.

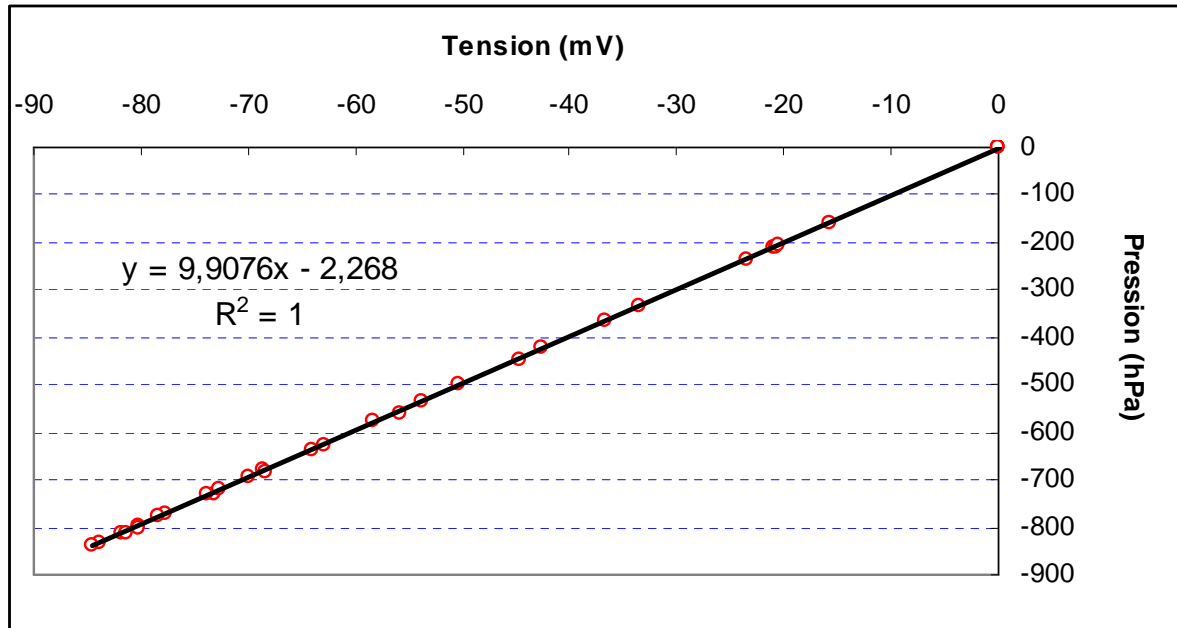
Une fois le tensiomètre mis en place dans le sol à la profondeur souhaitée, l'eau de la bougie poreuse, initialement à pression atmosphérique, se retrouve en contact avec l'eau du sol qui est sous tension. Il y a donc succion : par osmose, une certaine quantité d'eau sort du tensiomètre, créant une dépression dans le tube rempli d'eau. La succion est mesurée par le capteur électronique.

Si l'humidité du sol vient à baisser, l'eau diffuse à travers la bougie poreuse vers le milieu environnant : il se produit une dépression à l'intérieur du système. De même, lorsque le sol s'humidifie, la tension baisse, jusqu'à s'annuler à saturation [Melounou 1998].

Étalonnage des tensiomètres

On a simplement vérifié que l'étalonnage fourni par le constructeur était valable dans nos sols, avec l'alimentation utilisée (elc AL 924A, réglée sur 10 V). On a donc mesuré, à diverses valeurs de pression, la tension indiquée par les capteurs électroniques, mesurée par le datalogger 34970. On obtient une corrélation linéaire entre la pression (mbar ou hPa) et la tension (mV) avec un coefficient de régression égal à l'unité. Comme pour les sondes CS 616, les courbes d'étalonnage obtenues sont très similaires pour les 5 tensiomètres. On détermine donc une unique fonction de calibration pour l'ensemble des tensiomètres. La régression linéaire opérée à partir de l'ensemble des points de calibration est présentée sur la figure suivante :

Courbe d'étalonnage des tensiomètres



La fonction de calibration est donc :

$$H = 9,9076U - 2,268$$

avec U en mV et H en hPa (ou mbar).

Préparation des tensiomètres

Pour que la dépression mesurée par le capteur soit effectivement due à la variation de tension du sol, il est nécessaire que le tube du tensiomètre ne contienne que de l'eau totalement dégazéifiée, incompressible. Les bougies poreuses sont donc immergées au moins 24 heures dans de l'eau (déméralisée, pour éviter les dépôts de calcaire) avant leur mise en place, pour qu'elles soient le plus imprégnées possible. On dégazéifie le contenu d'une bouteille avec une pompe à vide, en agitant l'eau déminéralisée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de bulles d'air qui s'échappent. La bougie est plongée dans l'eau ainsi préparée ; on exerce une aspiration grâce à une seringue depuis la partie supérieure du tube, qui se remplit progressivement. On complète jusqu'aux rebords avec l'eau dégazéifiée et on place le bouchon percé d'une aiguille de seringue, par laquelle l'excédent d'eau s'évacue. Lorsque l'on retire l'aiguille, le bouchon autocicatrisant redevient imperméable. Le tube est ainsi intégralement rempli d'eau dégazéifiée.

Mise en place des tensiomètres

Il existe un décalage temporel entre une variation de charge de pression et la réaction du tensiomètre, dû à la résistance hydraulique de la bougie poreuse et à la qualité du contact entre cette dernière et le sol [Musy et Soutter 1991]. Pour garantir un contact optimal, on insère donc les tensiomètres au fur et à mesure du remplissage de la colonne, et non a posteriori dans le sol en place [Jewett *et al.* 1999, Février 2001, Lassabatère 2002].

Annexe V : Microscopie Electronique à Transmission en Petites Colonnes

A- PO

Spectre 1

Elément	K facteur	Correction d'absorption	%Masse	Sigma % Massique	%Atomique
C	2,134	0	-4,81	3,96	-9,73
O	1,765	1,1106	37,59	1,9	57,02
Na	1,222	1,0527	7,06	0,41	7,45
Mg	1,076	0	-0,12	0,09	-0,12
Al	1,039	1,0017	9,19	1,09	8,27
Si	1	1	36,39	1,73	31,44
P	0,996	1,0147	0,04	0,07	0,03
S	0,947	0,9976	0,07	0,05	0,05
Cl	0,976	0	-0,03	0,05	-0,02
K	0,972	0,9726	0,04	0,05	0,02
Ca	0,959	0,9686	0,4	0,06	0,24
Ti	1,085	0,9638	0,02	0,05	0,01
Cr	1,147	0	-0,05	0,04	-0,02
Mn	1,208	0,9603	0	0,04	0
Fe	1,231	0,9596	0,04	0,05	0,02
Ni	1,322	0,9588	7,55	0,39	3,12
Cu	1,457	0,9585	1,96	0,15	0,75
Zn	1,537	0	-0,01	0,05	0
As	1,908	0,9582	0,06	0,1	0,02
Br	1,663	1,0022	4,93	2,11	1,5
Cd	1,805	0	-0,05	0,13	-0,01
Ba	2,05	0	-0,16	0,14	-0,03
Pb	3,042	0	-0,08	0,25	-0,01
Totaux			100		

Spectre 2

Elément	K facteur	Correction d'absorption	%Masse	Sigma % Massique	%Atomique
C	2,134	0	-6,46	3,03	-12,98
O	1,765	1,1337	41,82	1,43	63,08
Na	1,222	1,071	0,24	0,1	0,25
Mg	1,076	1,0339	0,03	0,06	0,03
Al	1,039	0	-1,45	0,47	-1,3
Si	1	1	53,99	1,75	46,39
P	0,996	1,0328	0,01	0,06	0
S	0,947	1,0147	0,1	0,05	0,07
Cl	0,976	1,0025	0	0,04	0
K	0,972	0	-0,07	0,04	-0,04
Ca	0,959	0,984	0,29	0,04	0,18
Ti	1,085	0,9788	0,01	0,04	0
Cr	1,147	0	-0,04	0,03	-0,02
Mn	1,208	0,9751	0,01	0,03	0

Fe	1,231	0,9744	0,04	0,04	0,02
Ni	1,322	0,9735	6,27	0,23	2,58
Cu	1,457	0,9732	1,91	0,11	0,73
Zn	1,537	0	0	0,04	0
As	1,908	0,9728	0,04	0,08	0,01
Br	1,663	1,0119	3,26	0,9	0,98
Cd	1,805	0	-0,04	0,1	-0,01
Ba	2,05	0,979	0,08	0,11	0,01
Pb	3,042	0	-0,04	0,19	0
Totaux			100		

Spectre 3

Elément	K facteur	Correction d'absorption	%Masse	Sigma % Massique	%Atomique
C	2,134	0	-8,38	5,03	-18,8
O	1,765	1,1214	38,41	2,37	64,7
Na	1,222	1,0659	0,17	0,15	0,2
Mg	1,076	1,0228	1,66	0,18	1,84
Al	1,039	0,9983	12,85	1,39	12,84
Si	1	1	26,17	1,54	25,11
P	0,996	1,0047	0,08	0,08	0,07
S	0,947	0,9883	0,13	0,06	0,11
Cl	0,976	0,9775	0,1	0,06	0,08
K	0,972	0,9646	6,5	0,41	4,48
Ca	0,959	0,9629	0,36	0,07	0,24
Ti	1,085	0,9575	0,12	0,06	0,07
Cr	1,147	0	-0,01	0,05	-0,01
Mn	1,208	0,9534	0,03	0,06	0,02
Fe	1,231	0,9527	2,5	0,19	1,21
Ni	1,322	0,9519	10,09	0,62	4,63
Cu	1,457	0,9515	2,22	0,19	0,94
Zn	1,537	0,952	0,15	0,07	0,06
As	1,908	0	-0,13	0,11	-0,05
Br	1,663	0,9989	6,34	2,57	2,14
Cd	1,805	0,967	0,53	0,26	0,13
Ba	2,05	0	-0,16	0,18	-0,03
Pb	3,042	0,9511	0,27	0,24	0,03
Totaux			100		

Spectre 4

Elément	K facteur	Correction d'absorption	%Masse	Sigma % Massique	%Atomique
C	2,134	1,3461	34,63	5,59	55,17
O	1,765	1,2107	18,24	2,23	21,81
Na	1,222	1,0834	4,47	0,51	3,72
Mg	1,076	1,0438	0,51	0,15	0,4
Al	1,039	1,0141	3,22	0,96	2,28
Si	1	1	7,71	0,72	5,25
P	0,996	0,9929	0,41	0,12	0,25
S	0,947	0,983	1,52	0,19	0,91
Cl	0,976	0,9769	0,22	0,08	0,12
K	0,972	0,9687	0,75	0,12	0,37
Ca	0,959	0,9665	4,57	0,44	2,18
Ti	1,085	0,9644	0,05	0,08	0,02

Cr	1,147	0,9624	0	0,07	0
Mn	1,208	0,9618	0,07	0,07	0,03
Fe	1,231	0,9613	4,65	0,45	1,59
Ni	1,322	0,961	14,27	1,3	4,65
Cu	1,457	0,9607	2,38	0,28	0,72
Zn	1,537	0,9616	0,39	0,11	0,11
As	1,908	0	-0,01	0,15	0
Br	1,663	1,0147	1,53	1,87	0,37
Cd	1,805	0,9702	0,14	0,23	0,02
Ba	2,05	0,9646	0,15	0,23	0,02
Pb	3,042	0,9608	0,12	0,36	0,01
Totaux			100		

Spectre 7

Elément	K facteur	Correction d'absorption	%Masse	Sigma % Massique	%Atomique
C	2,134	1,4727	1,47	8	3,05
O	1,765	1,1049	35,97	3,5	55,92
Na	1,222	1,0933	4,47	0,54	4,83
Mg	1,076	1,0463	1,74	0,26	1,78
Al	1,039	1,0133	8,01	1,44	7,39
Si	1	1	11,33	1,06	10,03
P	0,996	0,992	0,69	0,14	0,55
S	0,947	0,979	0,83	0,14	0,64
Cl	0,976	0,9704	0,25	0,09	0,17
K	0,972	0,9599	0,85	0,13	0,54
Ca	0,959	0,9571	3,77	0,38	2,34
Ti	1,085	0,9539	0,09	0,09	0,05
Cr	1,147	0,9516	0,1	0,07	0,05
Mn	1,208	0	-0,05	0,09	-0,02
Fe	1,231	0,9502	10,53	0,99	4,69
Ni	1,322	0,9503	14,17	1,31	6
Cu	1,457	0,9499	2,48	0,29	0,97
Zn	1,537	0,9506	0,98	0,16	0,37
As	1,908	0,9496	0,02	0,17	0,01
Br	1,663	1,014	1,58	2,65	0,49
Cd	1,805	0,9618	0,41	0,24	0,09
Ba	2,05	0,9541	0,28	0,26	0,05
Pb	3,042	0,9496	0,02	0,4	0
Totaux			100		

Spectre 9

Elément	K facteur	Correction d'absorption	%Masse	Sigma % Massique	%Atomique
C	2,134	1,3341	24,37	5,27	42,44
O	1,765	1,1589	24,49	2,29	32,02
Na	1,222	1,0957	6,21	0,56	5,65
Mg	1,076	1,0524	0,42	0,13	0,36
Al	1,039	1,0176	2,33	0,76	1,81
Si	1	1	3,9	0,33	2,91
P	0,996	0,9883	0,72	0,13	0,48
S	0,947	0,9782	1,11	0,14	0,72
Cl	0,976	0,972	0,19	0,07	0,11
K	0,972	0,9635	0,26	0,08	0,14

Ca	0,959	0,961	4,15	0,34	2,16
Ti	1,085	0,9588	0,03	0,08	0,01
Cr	1,147	0,9568	0,04	0,07	0,02
Mn	1,208	0,9562	0,01	0,08	0
Fe	1,231	0,9557	13,94	1,06	5,22
Ni	1,322	0,9563	12,12	0,93	4,32
Cu	1,457	0,9558	2,59	0,25	0,85
Zn	1,537	0,9564	0,76	0,13	0,24
As	1,908	0	-0,07	0,14	-0,02
Br	1,663	1,0183	1,85	1,48	0,48
Cd	1,805	0	-0,2	0,19	-0,04
Ba	2,05	0,9589	0,17	0,22	0,03
Pb	3,042	0,9555	0,62	0,31	0,06
Totaux			100		

Spectre 11

Elément	K facteur	Correction d'absorption	%Masse	Sigma % Massique	%Atomique
C	2,134	0	-0,39	10,34	-0,81
O	1,765	1,1135	34,49	4,31	54,03
Na	1,222	1,0905	1,48	0,36	1,61
Mg	1,076	1,04	0,57	0,22	0,59
Al	1,039	1,0081	15,68	2,54	14,57
Si	1	1	16,94	2,02	15,12
P	0,996	0,9959	0,04	0,12	0,03
S	0,947	0,9815	0,3	0,11	0,23
Cl	0,976	0	-0,03	0,09	-0,02
K	0,972	0,9605	4,89	0,62	3,14
Ca	0,959	0,9588	1,59	0,24	0,99
Ti	1,085	0,9546	0,02	0,11	0,01
Cr	1,147	0,952	0,03	0,09	0,01
Mn	1,208	0	-0,05	0,09	-0,02
Fe	1,231	0,9506	1,12	0,21	0,5
Ni	1,322	0,9498	21,63	2,56	9,23
Cu	1,457	0,9495	2,9	0,43	1,14
Zn	1,537	0,9509	0,16	0,11	0,06
As	1,908	0,9499	0,1	0,26	0,03
Br	1,663	0	-1,74	4,3	-0,55
Cd	1,805	0,9626	0,24	0,42	0,05
Ba	2,05	0,9548	0,5	0,32	0,09
Pb	3,042	0	-0,47	0,64	-0,06
Totaux			100		

Spectre 13

Elément	K facteur	Correction d'absorption	%Masse	Sigma % Massique	%Atomique
C	2,134	1,4311	17,63	7,17	31,31
O	1,765	1,1637	27,53	2,99	36,71
Na	1,222	1,0827	5,26	0,6	4,88
Mg	1,076	1,043	0,47	0,17	0,41
Al	1,039	1,012	6,23	1,31	4,93
Si	1	1	12,68	1,23	9,63
P	0,996	0,9954	0,25	0,11	0,17
S	0,947	0,9833	0,94	0,14	0,62

Cl	0,976	0,9757	0,14	0,08	0,09
K	0,972	0,9661	2,17	0,25	1,18
Ca	0,959	0,9639	3,45	0,36	1,84
Ti	1,085	0,9609	0,13	0,09	0,06
Cr	1,147	0,9586	0,04	0,07	0,02
Mn	1,208	0	-0,1	0,08	-0,04
Fe	1,231	0,9573	2,51	0,28	0,96
Ni	1,322	0,9567	16,08	1,54	5,84
Cu	1,457	0,9564	2,28	0,29	0,77
Zn	1,537	0,9574	0,55	0,13	0,18
As	1,908	0	-0,04	0,17	-0,01
Br	1,663	1,0126	1,65	2,47	0,44
Cd	1,805	0,9679	0,07	0,27	0,01
Ba	2,05	0	-0,07	0,24	-0,01
Pb	3,042	0,9566	0,15	0,41	0,02
Totaux			100		

Spectre 14

Elément	K facteur	Correction d'absorption	%Masse	Sigma % Massique	%Atomique
C	2,134	1,5071	3,72	5,86	7,06
O	1,765	1,1178	40,51	2,91	57,75
Na	1,222	1,0762	1,99	0,25	1,97
Mg	1,076	1,0331	0,65	0,14	0,61
Al	1,039	1,0051	8,85	1,21	7,48
Si	1	1	17,59	1,23	14,29
P	0,996	0,9989	0,23	0,09	0,17
S	0,947	0,9853	0,45	0,08	0,32
Cl	0,976	0,9763	0,12	0,06	0,08
K	0,972	0,9654	1,16	0,12	0,68
Ca	0,959	0,9626	2,75	0,22	1,57
Ti	1,085	0,9591	0,01	0,06	0
Cr	1,147	0,9567	0,02	0,05	0,01
Mn	1,208	0,956	0,01	0,06	0
Fe	1,231	0,9554	4,36	0,33	1,78
Ni	1,322	0,955	10,74	0,77	4,17
Cu	1,457	0,9546	1,75	0,18	0,63
Zn	1,537	0,9552	0,31	0,08	0,11
As	1,908	0,9544	0	0,11	0
Br	1,663	1,0057	4,41	2,22	1,26
Cd	1,805	0,9675	0,01	0,18	0
Ba	2,05	0,9593	0,23	0,18	0,04
Pb	3,042	0,9544	0,11	0,25	0,01
Totaux			100		

Spectre 16

Elément	K facteur	Correction d'absorption	%Masse	Sigma % Massique	%Atomique
C	2,134	0	-13,27	9,27	-32,88
O	1,765	1,0487	41,03	3,81	76,29
Na	1,222	1,1044	1	0,28	1,29
Mg	1,076	1,0452	7,54	0,73	9,22
Al	1,039	1,0163	9	1,4	9,92
Si	1	1	13,9	1,27	14,73

P	0,996	0,9913	0,02	0,09	0,02
S	0,947	0,9757	0,07	0,08	0,07
Cl	0,976	0,9653	0,16	0,07	0,13
K	0,972	0,9533	1,28	0,15	0,97
Ca	0,959	0,9502	0,36	0,08	0,27
Ti	1,085	0,9458	1,26	0,16	0,78
Cr	1,147	0,9435	0,1	0,07	0,06
Mn	1,208	0,9426	0,32	0,1	0,17
Fe	1,231	0,942	12,37	1,14	6,59
Ni	1,322	0,9424	19,79	1,8	10,03
Cu	1,457	0,9419	3,33	0,35	1,56
Zn	1,537	0,943	0,73	0,14	0,33
As	1,908	0	-0,01	0,15	0
Br	1,663	1,0171	1,4	2,48	0,52
Cd	1,805	0,9555	0,12	0,23	0,03
Ba	2,05	0	-0,45	0,31	-0,1
Pb	3,042	0	-0,05	0,33	-0,01
Totaux			100		

Spectre 18

Elément	K facteur	Correction d'absorption	%Masse	Sigma % Massique	%Atomique
C	2,134	0	-8,17	3,91	-16,55
O	1,765	1,1196	44,52	1,81	67,69
Na	1,222	1,077	0,61	0,11	0,65
Mg	1,076	1,0377	0,06	0,06	0,06
Al	1,039	0	-1,23	0,46	-1,11
Si	1	1	50,87	2,02	44,06
P	0,996	1,0296	0,14	0,07	0,11
S	0,947	1,012	0,02	0,05	0,01
Cl	0,976	1,0001	0,03	0,04	0,02
K	0,972	0,9861	0,01	0,03	0
Ca	0,959	0,982	0,1	0,04	0,06
Ti	1,085	0	-0,01	0,04	-0,01
Cr	1,147	0,9742	0,01	0,03	0
Mn	1,208	0,9733	0,05	0,03	0,02
Fe	1,231	0	-0,02	0,04	-0,01
Ni	1,322	0,9717	8,16	0,35	3,38
Cu	1,457	0,9714	2,03	0,12	0,78
Zn	1,537	0,9718	0,08	0,04	0,03
As	1,908	0	-0,07	0,08	-0,02
Br	1,663	1,0137	2,53	0,9	0,77
Cd	1,805	0,9887	0,1	0,1	0,02
Ba	2,05	0,9772	0,1	0,11	0,02
Pb	3,042	0,9712	0,09	0,19	0,01
Totaux			100		

Spectre 20

Elément	K facteur	Correction d'absorption	%Masse	Sigma % Massique	%Atomique
C	2,134	1,5233	3,76	5,14	7,24
O	1,765	1,1141	38,74	2,5	55,93
Na	1,222	1,0721	2,03	0,23	2,04
Mg	1,076	1,03	0,87	0,14	0,83

Al	1,039	1,0023	11,13	1,2	9,53
Si	1	1	16,66	1,04	13,7
P	0,996	0,9974	0,32	0,08	0,24
S	0,947	0,9834	0,27	0,06	0,19
Cl	0,976	0,974	0,12	0,05	0,08
K	0,972	0,9629	0,78	0,08	0,46
Ca	0,959	0,9598	2,2	0,16	1,27
Ti	1,085	0,9561	0,12	0,06	0,06
Cr	1,147	0,9537	0,05	0,05	0,02
Mn	1,208	0	-0,05	0,05	-0,02
Fe	1,231	0,9524	2,94	0,21	1,22
Ni	1,322	0,9518	11,63	0,74	4,58
Cu	1,457	0,9515	2,37	0,19	0,86
Zn	1,537	0,9522	0,88	0,1	0,31
As	1,908	0	-0,03	0,11	-0,01
Br	1,663	1,0029	5,18	2,12	1,5
Cd	1,805	0	-0,08	0,16	-0,02
Ba	2,05	0	-0,08	0,16	-0,01
Pb	3,042	0,9515	0,18	0,26	0,02

Spectre 24

Elément	K facteur	Correction d'absorption	%Masse	Sigma % Massique	%Atomique
C	2,134	0	-3,44	2,78	-7,6
O	1,765	1,0648	36,95	1,39	61,36
Na	1,222	1,0838	0,11	0,12	0,13
Mg	1,076	1,0312	7,27	0,28	7,94
Al	1,039	1,0076	10,17	0,75	10,01
Si	1	1	12,41	0,44	11,73
P	0,996	0,9915	0,11	0,05	0,1
S	0,947	0,9766	0,06	0,04	0,05
Cl	0,976	0	-0,04	0,04	-0,03
K	0,972	0	-0,01	0,03	-0,01
Ca	0,959	0,9516	0,2	0,04	0,13
Ti	1,085	0,9475	0,05	0,04	0,03
Cr	1,147	0,9452	0,02	0,04	0,01
Mn	1,208	0,9445	0,06	0,05	0,03
Fe	1,231	0,9439	20,72	0,72	9,85
Ni	1,322	0,9451	7,54	0,28	3,41
Cu	1,457	0,9445	2,46	0,12	1,03
Zn	1,537	0,9446	0,3	0,05	0,12
As	1,908	0,9436	0,01	0,08	0
Br	1,663	1,0083	5,22	1,42	1,74
Cd	1,805	0	-0,01	0,1	0
Ba	2,05	0	-0,21	0,12	-0,04
Pb	3,042	0,9436	0,05	0,18	0,01
Totaux			100		

Spectre 25

Elément	K facteur	Correction d'absorption	%Masse	Sigma % Massique	%Atomique
C	2,134	0	-2,69	3,02	-6,81
O	1,765	1,0644	32,27	1,31	61,44
Na	1,222	1,1289	3,17	0,19	4,2

Mg	1,076	1,0638	0,08	0,07	0,1
Al	1,039	1,02	4,05	0,51	4,57
Si	1	1	3,52	0,15	3,82
P	0,996	0,9838	1,4	0,09	1,38
S	0,947	0,9713	0,15	0,05	0,14
Cl	0,976	0,9621	0,02	0,04	0,02
K	0,972	0,9516	0,34	0,04	0,27
Ca	0,959	0,9487	1,63	0,08	1,24
Ti	1,085	0,9452	1,2	0,08	0,76
Cr	1,147	0,9432	0,01	0,04	0
Mn	1,208	0,9425	0,02	0,06	0,01
Fe	1,231	0,942	38,91	1,33	21,22
Ni	1,322	0,9448	8,47	0,32	4,4
Cu	1,457	0,9439	3,16	0,15	1,51
Zn	1,537	0,9439	0,86	0,07	0,4
As	1,908	0,9424	0,16	0,1	0,06
Br	1,663	1,0209	3,23	0,99	1,23
Cd	1,805	0,9535	0,15	0,12	0,04
Ba	2,05	0	-0,04	0,18	-0,01
Pb	3,042	0	-0,07	0,24	-0,01
Totaux			100		

Spectre 26

Elément	K facteur	Correction d'absorption	%Masse	Sigma % Massique	%Atomique
C	2,134	1,5282	2,45	3,61	4,79
O	1,765	1,1229	37,68	1,76	55,29
Na	1,222	1,0725	1,95	0,18	1,99
Mg	1,076	1,0312	1,87	0,14	1,8
Al	1,039	1,0051	9,69	0,86	8,44
Si	1	1	19,35	0,86	16,18
P	0,996	1,0002	0,19	0,06	0,14
S	0,947	0,9861	0,34	0,05	0,25
Cl	0,976	0,977	0,02	0,04	0,01
K	0,972	0,9658	3,99	0,2	2,4
Ca	0,959	0,9638	0,97	0,07	0,57
Ti	1,085	0,9595	0,06	0,04	0,03
Cr	1,147	0,957	0,03	0,04	0,01
Mn	1,208	0,9562	0,05	0,04	0,02
Fe	1,231	0,9555	6,19	0,29	2,6
Ni	1,322	0,9553	8,03	0,37	3,21
Cu	1,457	0,9549	2,23	0,14	0,82
Zn	1,537	0,9552	0,88	0,08	0,32
As	1,908	0	-0,13	0,09	-0,04
Br	1,663	1,0057	3,67	1,62	1,08
Cd	1,805	0,9679	0,12	0,17	0,03
Ba	2,05	0,9597	0,03	0,12	0
Pb	3,042	0,9545	0,33	0,2	0,04
Totaux			100		

Spectre 30

Elément	K facteur	Correction d'absorption	%Masse	Sigma % Massique	%Atomique
C	2,134	1,523	5,22	4,22	9,87

O	1,765	1,1373	36,68	2,06	52,07
Na	1,222	1,0676	1,05	0,16	1,04
Mg	1,076	1,0265	0,92	0,12	0,86
Al	1,039	1,0014	12,29	1,12	10,34
Si	1	1	19,11	1,02	15,45
P	0,996	1,0002	0,19	0,07	0,14
S	0,947	0,9863	0,21	0,05	0,15
Cl	0,976	0,9771	0,04	0,04	0,03
K	0,972	0,9662	5,28	0,3	3,07
Ca	0,959	0,9646	0,65	0,07	0,37
Ti	1,085	0,9602	0,04	0,05	0,02
Cr	1,147	0	-0,04	0,04	-0,02
Mn	1,208	0,9568	0,07	0,04	0,03
Fe	1,231	0,9562	2	0,14	0,81
Ni	1,322	0,9555	9,85	0,54	3,81
Cu	1,457	0,9552	2,16	0,16	0,77
Zn	1,537	0,9557	0,2	0,06	0,07
As	1,908	0,955	0,02	0,1	0
Br	1,663	1,0019	3,65	2,02	1,04
Cd	1,805	0,9682	0,24	0,2	0,05
Ba	2,05	0,9603	0,08	0,14	0,01
Pb	3,042	0,955	0,12	0,22	0,01
Totaux			100		

B- PN

Spectre 1

Elément	K facteur	Correction d'absorption	%Masse	Sigma % Massique	%Atomique
C	2,134	0	-4,06	23,11	-11,02
O	1,765	1,091	24,39	6,64	49,7
Na	1,222	1,1368	0,41	0,45	0,58
Mg	1,076	1,064	0,2	0,34	0,26
Al	1,039	1,019	11,22	3,97	13,55
Si	1	1	14,72	3,59	17,09
P	0,996	0	-0,24	0,22	-0,25
S	0,947	0,9741	0,09	0,15	0,09
Cl	0,976	0	-0,14	0,14	-0,13
K	0,972	0,9508	3,37	0,88	2,81
Ca	0,959	0,9483	0,35	0,24	0,28
Ti	1,085	0	0	0,21	0
Cr	1,147	0	-0,05	0,19	-0,03
Mn	1,208	0,9397	0,18	0,21	0,11
Fe	1,231	0,939	0,33	0,23	0,19
Ni	1,322	0,9381	44,49	10,68	24,7
Cu	1,457	0,9377	4,58	1,24	2,35
Zn	1,537	0	-0,11	0,33	-0,06
As	1,908	0	-0,23	0,85	-0,1
Br	1,663	0	-1,26	6,69	-0,52
Cd	1,805	0,9532	0,73	0,65	0,21
Ba	2,05	0,9436	0,28	0,6	0,07
Pb	3,042	0,9392	0,77	2,02	0,12
Totaux			100		

Spectre 2

Elément	K facteur	Correction d'absorption	%Masse	Sigma % Massique	%Atomique
C	2,134	0	-22,49	21,75	-63,78
O	1,765	1,0379	45,36	9,11	96,58
Na	1,222	1,0909	0,32	0,32	0,47
Mg	1,076	0	-0,23	0,27	-0,32
Al	1,039	0,9976	14,89	4,21	18,79
Si	1	1	21,88	4,39	26,54
P	0,996	0	-0,05	0,18	-0,05
S	0,947	0,9782	0,13	0,13	0,14
Cl	0,976	0,9659	0,05	0,13	0,05
K	0,972	0	-0,05	0,13	-0,05
Ca	0,959	0,9467	0,2	0,14	0,17
Ti	1,085	0,9414	0,13	0,14	0,09
Cr	1,147	0	-0,14	0,13	-0,09
Mn	1,208	0	-0,09	0,13	-0,06
Fe	1,231	0,9368	0,24	0,2	0,15
Ni	1,322	0,9358	26,91	5,39	15,61
Cu	1,457	0,9355	3,02	0,73	1,62
Zn	1,537	0	-0,06	0,21	-0,03
As	1,908	0	-0,25	0,55	-0,11
Br	1,663	0,9982	10,1	6,66	4,3
Cd	1,805	0	-0,09	0,38	-0,03
Ba	2,05	0	-0,35	0,43	-0,09
Pb	3,042	0,9361	0,57	1,31	0,09
Totaux			100		

Spectre 3

Elément	K facteur	Correction d'absorption	%Masse	Sigma % Massique	%Atomique
C	2,134	0	-5,8	9,85	-12,68
O	1,765	1,0951	39,5	4,27	64,77
Na	1,222	1,0812	0,95	0,31	1,08
Mg	1,076	1,0336	4,21	0,52	4,54
Al	1,039	1,0081	7,87	1,72	7,65
Si	1	1	21,7	2,28	20,26
P	0,996	1,0006	0,4	0,13	0,34
S	0,947	0,9852	0,31	0,1	0,26
Cl	0,976	0	-0,03	0,08	-0,02
K	0,972	0,9624	1,99	0,25	1,33
Ca	0,959	0,9595	1,1	0,16	0,72
Ti	1,085	0,955	0,06	0,09	0,04
Cr	1,147	0,9524	0,09	0,08	0,04
Mn	1,208	0,9516	0,03	0,09	0,01
Fe	1,231	0,9509	5,61	0,62	2,64
Ni	1,322	0,9505	13,56	1,44	6,06
Cu	1,457	0,9501	2,36	0,32	0,97
Zn	1,537	0,9509	0,68	0,16	0,27
As	1,908	0,95	0,02	0,2	0,01
Br	1,663	1,0088	4,75	3,18	1,56
Cd	1,805	0,9647	0,48	0,29	0,11
Ba	2,05	0,9552	0,13	0,25	0,02

Pb	3,042	0,95	0,04	0,48	0
Totaux			100		

Spectre 4

Elément	K facteur	Correction d'absorption	%Masse	Sigma % Massique	%Atomique
C	2,134	0	-18,24	13	-53,83
O	1,765	1,0705	35,43	4,67	78,51
Na	1,222	1,1107	1,2	0,38	1,84
Mg	1,076	1,0507	1,09	0,28	1,58
Al	1,039	1,0132	8,72	2,17	11,46
Si	1	1	23,92	2,98	30,19
P	0,996	0,9994	0,29	0,14	0,33
S	0,947	0,9819	0,41	0,13	0,45
Cl	0,976	0,9699	0,05	0,11	0,05
K	0,972	0,956	2,72	0,39	2,47
Ca	0,959	0,9528	2,05	0,31	1,81
Ti	1,085	0,9479	0,02	0,14	0,01
Cr	1,147	0,9449	0,18	0,13	0,12
Mn	1,208	0,944	0,14	0,14	0,09
Fe	1,231	0,9432	10,53	1,35	6,69
Ni	1,322	0,9432	22,63	2,83	13,66
Cu	1,457	0,9427	4,26	0,62	2,38
Zn	1,537	0,944	1,11	0,24	0,6
As	1,908	0,9427	0,15	0,28	0,07
Br	1,663	1,014	3,27	4,02	1,45
Cd	1,805	0,9586	0,07	0,42	0,02
Ba	2,05	0,9481	0,4	0,4	0,1
Pb	3,042	0	-0,41	0,69	-0,07
Totaux			100		

Spectre 9

Elément	K facteur	Correction d'absorption	%Masse	Sigma % Massique	%Atomique
C	2,134	0	-4,13	3,9	-10,39
O	1,765	1,0651	32,85	1,76	61,99
Na	1,222	1,126	0,79	0,17	1,04
Mg	1,076	1,059	1,01	0,13	1,25
Al	1,039	1,0186	5,95	0,83	6,66
Si	1	1	9,43	0,46	10,14
P	0,996	0,9889	0,88	0,11	0,85
S	0,947	0,9753	0,15	0,07	0,15
Cl	0,976	0,9659	0,07	0,06	0,06
K	0,972	0,9549	0,48	0,07	0,37
Ca	0,959	0,9518	1,44	0,1	1,08
Ti	1,085	0,9481	0,41	0,08	0,26
Cr	1,147	0,9459	0,09	0,06	0,05
Mn	1,208	0,9452	0,2	0,09	0,11
Fe	1,231	0,9446	35,37	1,62	19,12
Ni	1,322	0,9471	10,26	0,5	5,28
Cu	1,457	0,9463	2,34	0,17	1,11
Zn	1,537	0,9464	0,41	0,08	0,19
As	1,908	0	-0,07	0,13	-0,03
Br	1,663	1,0195	1,66	1,63	0,63

Cd	1,805	0,9569	0,02	0,17	0,01
Ba	2,05	0,9483	0,21	0,22	0,05
Pb	3,042	0,9449	0,18	0,32	0,03
Totaux			100		

Spectre 10

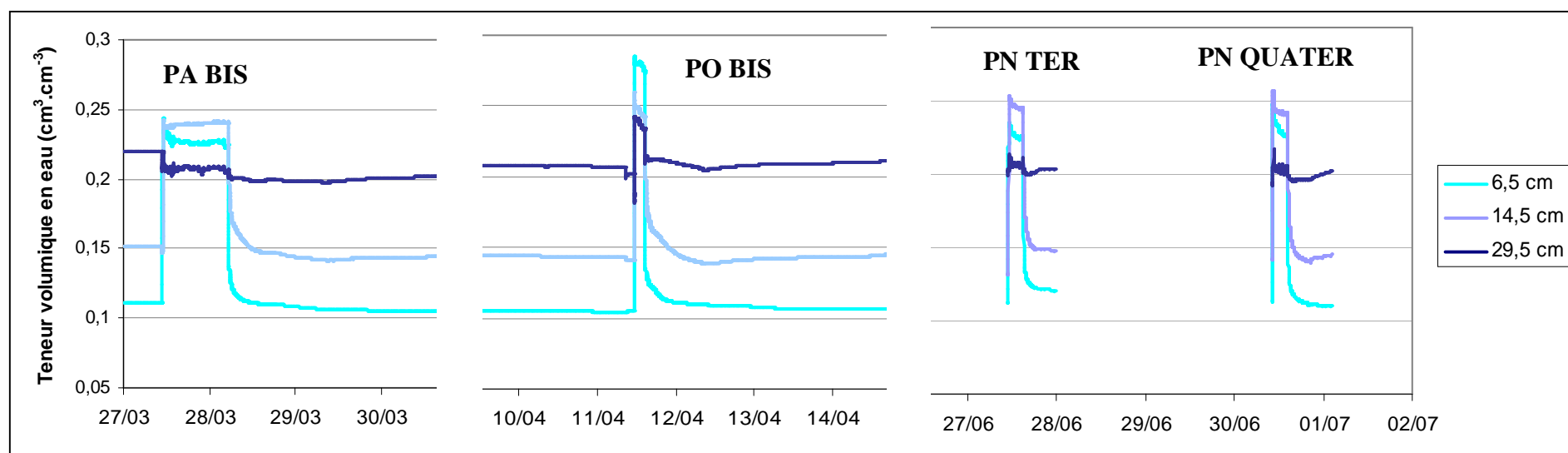
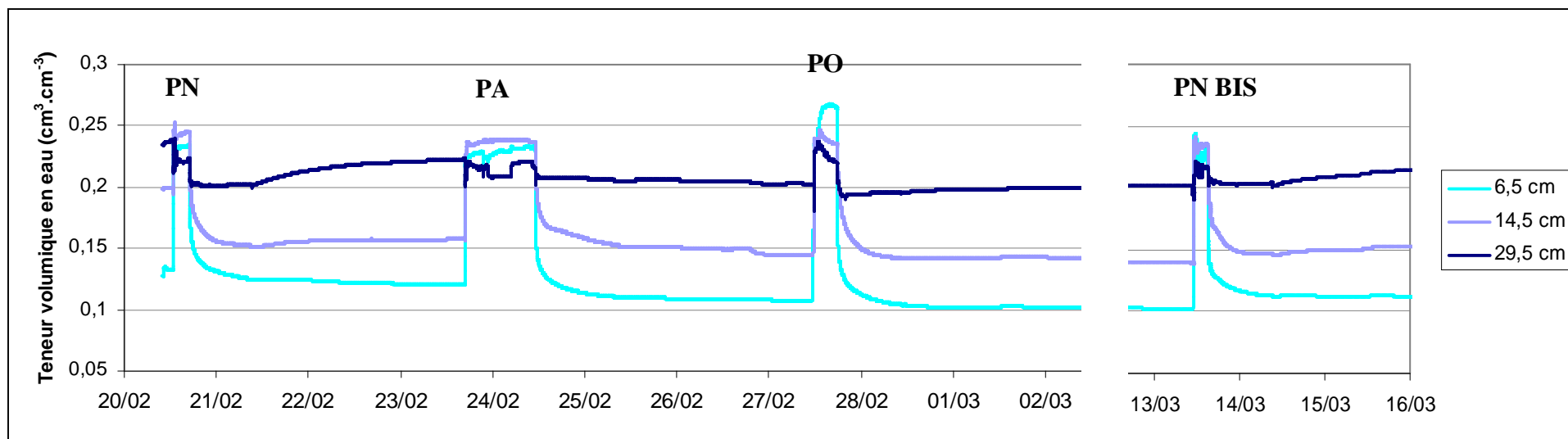
Elément	K facteur	Correction d'absorption	%Masse	Sigma % Massique	%Atomique
C	2,134	0	-12	13,94	-29,78
O	1,765	1,0802	37,97	5,5	70,72
Na	1,222	1,1031	0,9	0,38	1,17
Mg	1,076	1,0456	1,08	0,3	1,32
Al	1,039	1,0104	13,86	2,71	15,31
Si	1	1	18,74	2,63	19,88
P	0,996	0,9959	0,1	0,16	0,1
S	0,947	0,9801	0,02	0,12	0,02
Cl	0,976	0,9698	0,13	0,11	0,11
K	0,972	0,9574	4,74	0,7	3,61
Ca	0,959	0,9552	1,21	0,23	0,9
Ti	1,085	0	-0,05	0,13	-0,03
Cr	1,147	0	-0,2	0,1	-0,11
Mn	1,208	0,9467	0,12	0,13	0,06
Fe	1,231	0,9459	6,67	0,97	3,56
Ni	1,322	0,9456	22,76	3,18	11,55
Cu	1,457	0,9452	2,87	0,49	1,35
Zn	1,537	0,9466	0,43	0,18	0,2
As	1,908	0	-0,14	0,3	-0,05
Br	1,663	0	-0,1	4,47	-0,04
Cd	1,805	0,9597	0,07	0,46	0,02
Ba	2,05	0,9506	0,35	0,36	0,08
Pb	3,042	0,9454	0,46	0,72	0,07
Totaux			100		

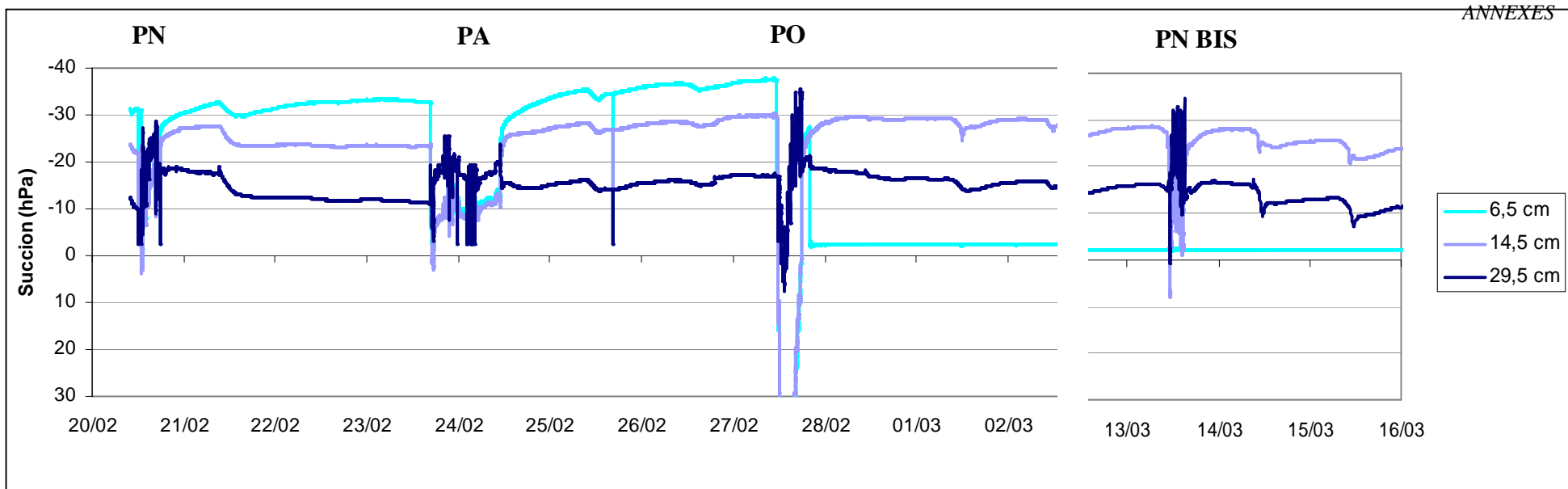
Spectre 11

Elément	K facteur	Correction d'absorption	%Masse	Sigma % Massique	%Atomique
C	2,134	1,496	6,23	19,78	17,68
O	1,765	1,0934	14,36	4,39	30,58
Na	1,222	0	0	0,38	-0,01
Mg	1,076	0	-0,07	0,26	-0,1
Al	1,039	1,0304	0,02	1,59	0,03
Si	1	1	9,57	2,17	11,61
P	0,996	0	-0,08	0,17	-0,09
S	0,947	0,969	0,12	0,15	0,13
Cl	0,976	0	-0,26	0,16	-0,25
K	0,972	0,9451	0,06	0,16	0,05
Ca	0,959	0,9414	0,41	0,18	0,35
Ti	1,085	0,937	0,02	0,23	0,01
Cr	1,147	0,9346	0,06	0,21	0,04
Mn	1,208	0,9338	0,02	0,23	0,01
Fe	1,231	0,9332	0,22	0,32	0,14
Ni	1,322	0,9324	62,31	13,65	36,17
Cu	1,457	0,9321	4,76	1,24	2,56
Zn	1,537	0	-0,03	0,36	-0,01
As	1,908	0,9345	0,19	0,94	0,09
Br	1,663	1,0315	2,57	3,17	1,1
Cd	1,805	0	-0,02	0,47	-0,01
Ba	2,05	0	-0,02	0,67	0
Pb	3,042	0	-0,44	2,27	-0,07
Totaux			100		

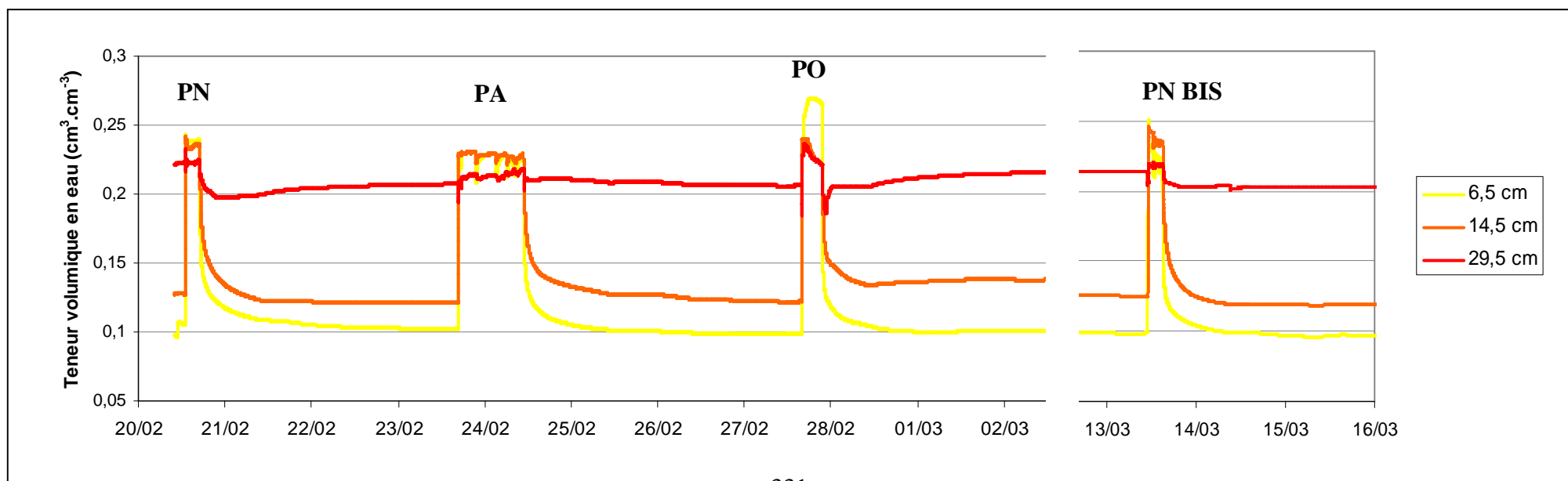
Annexe VI : Mesures de sondes CS 616 et des tensiomètres

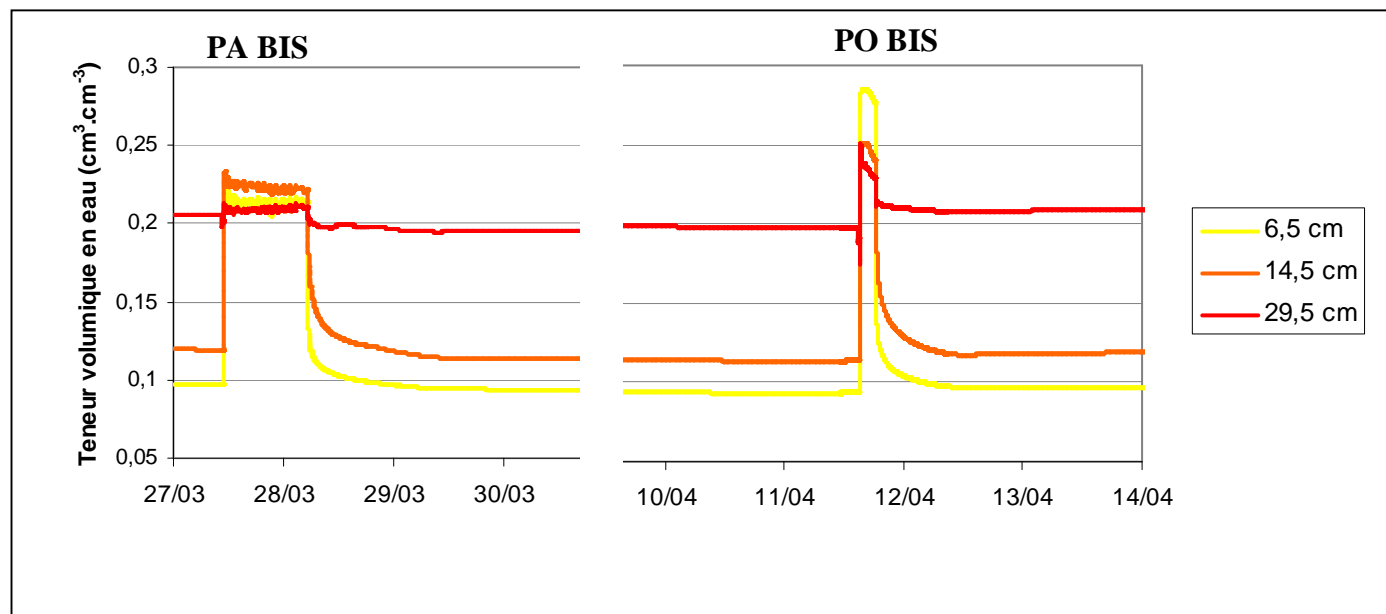
A- Colonne 1



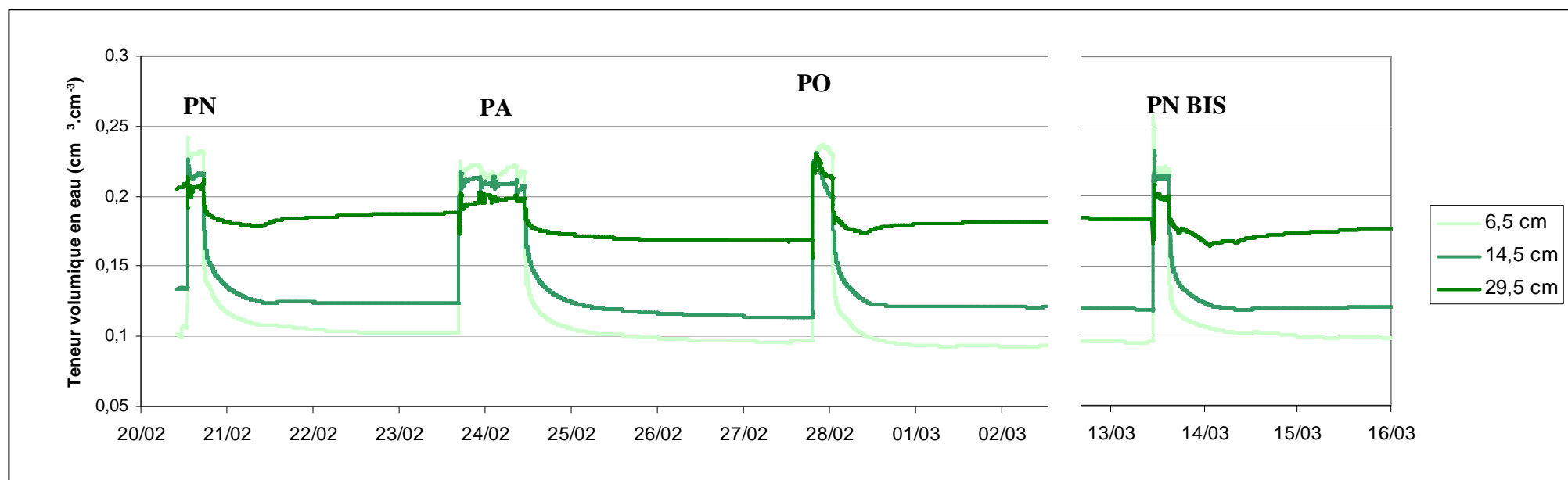


B- Colonne 2

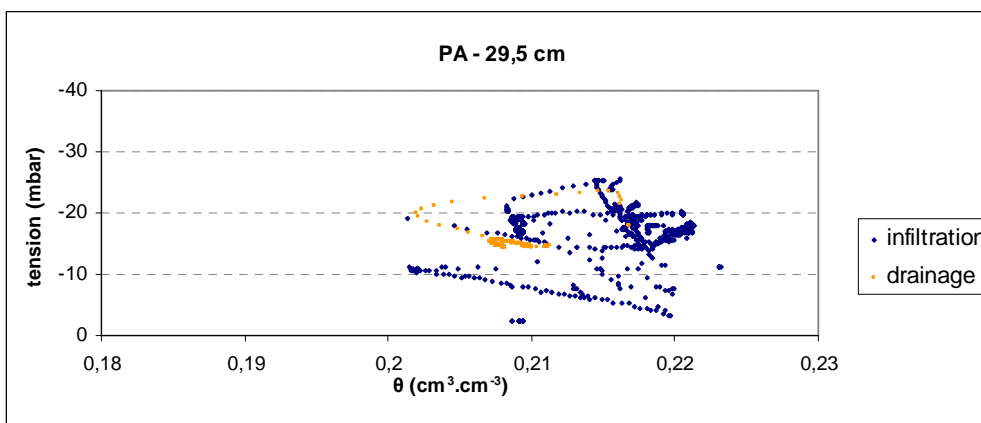
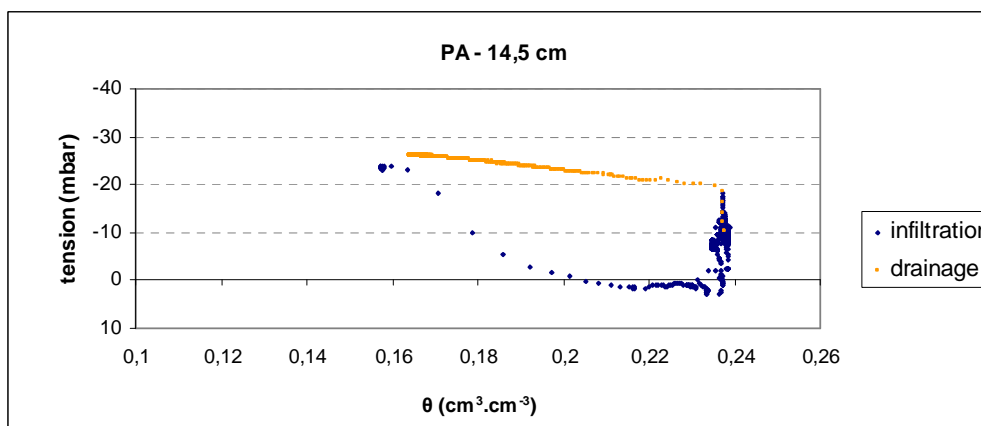
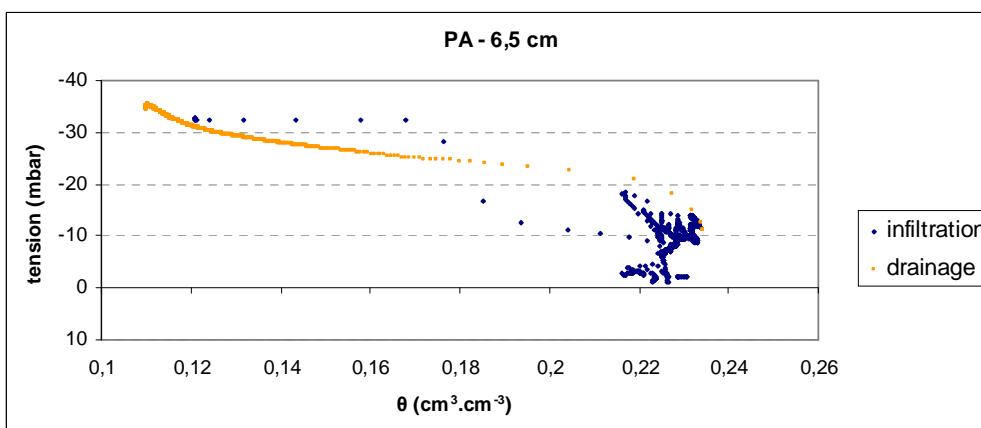
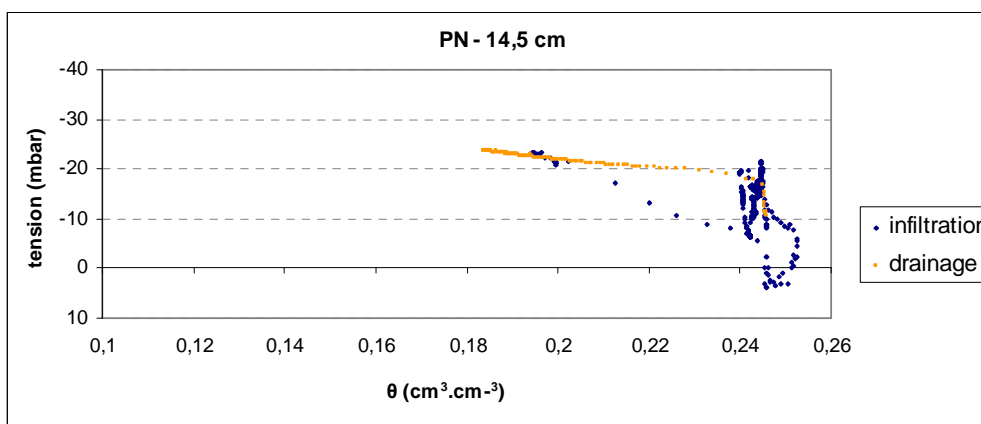




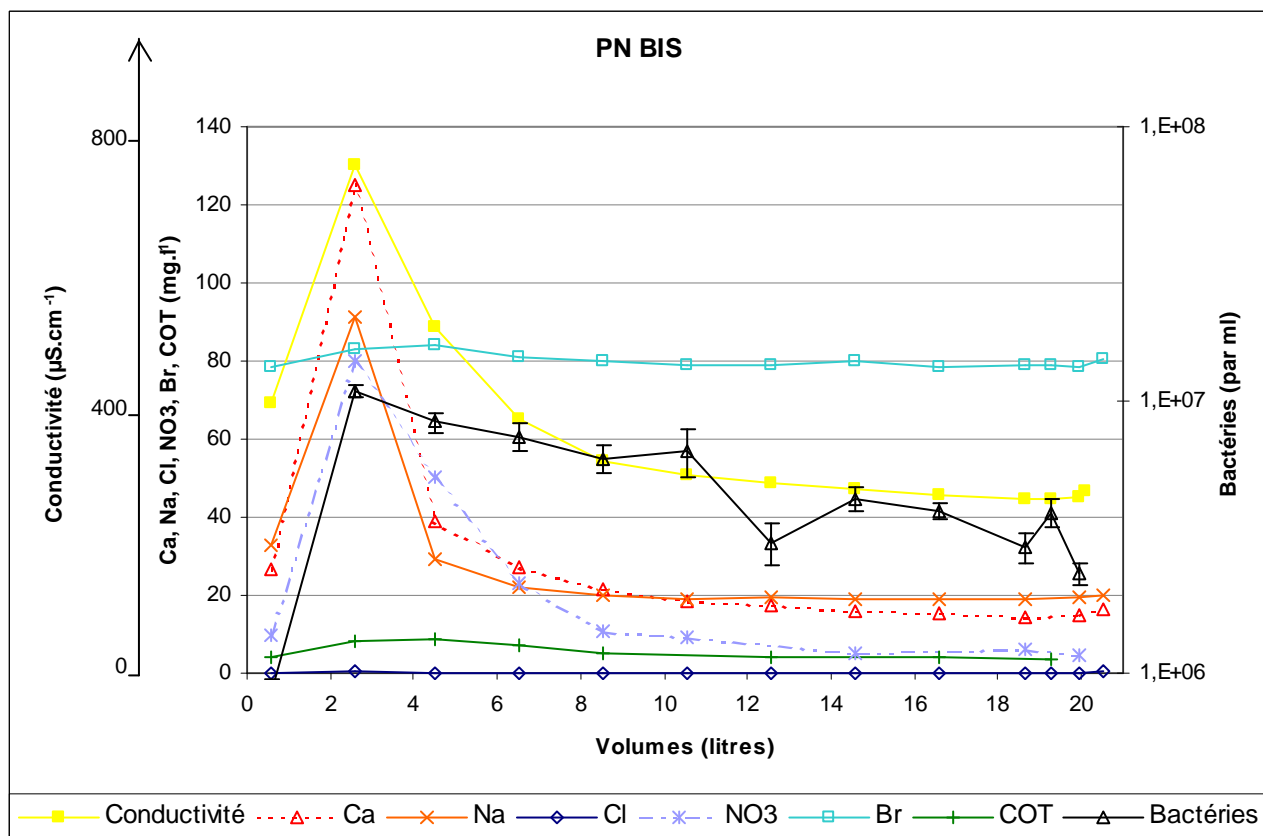
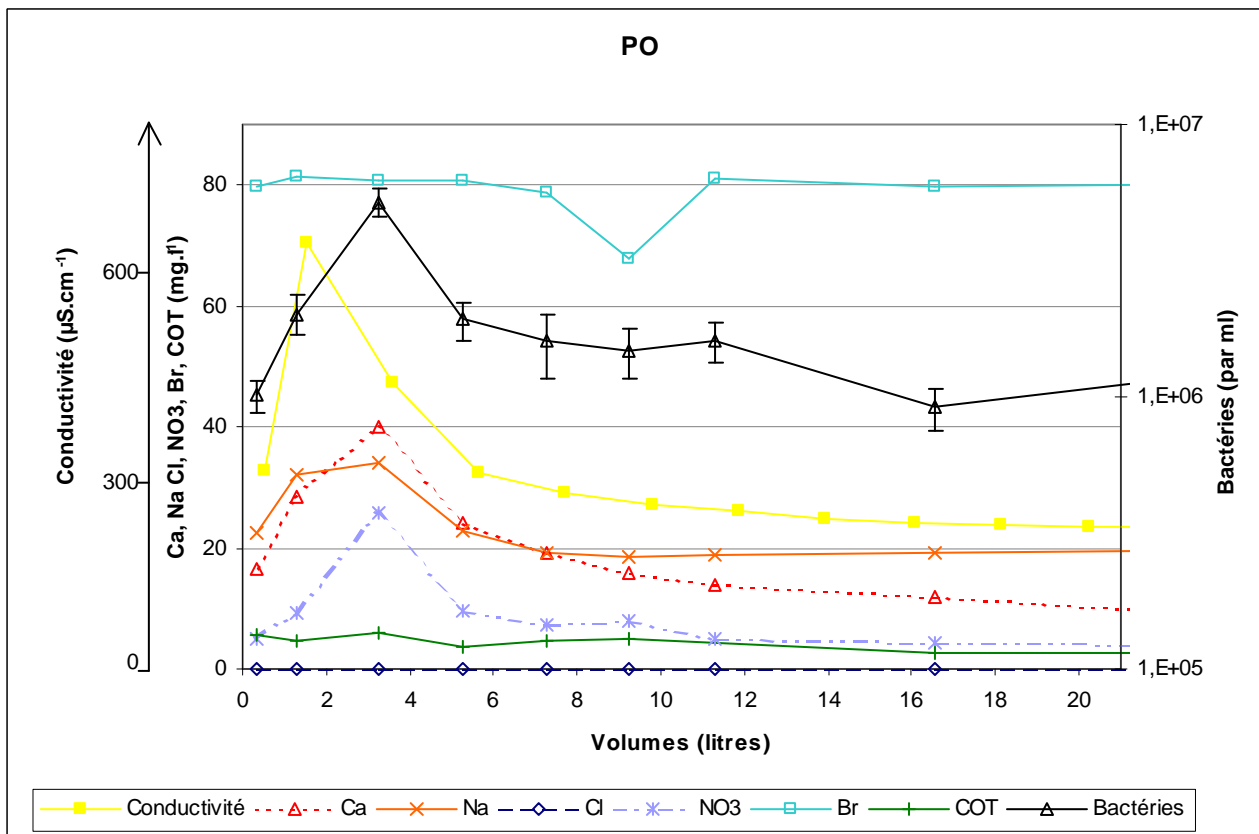
C- Colonne 3

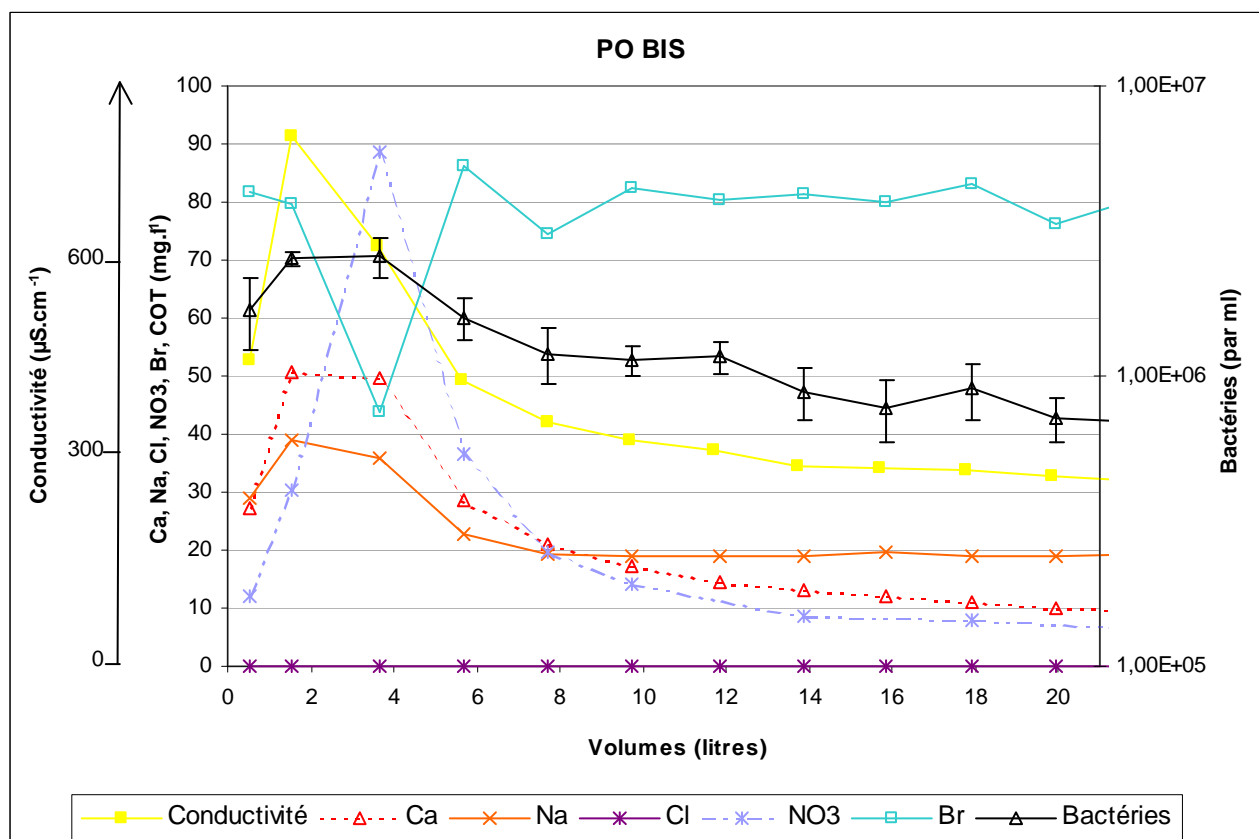
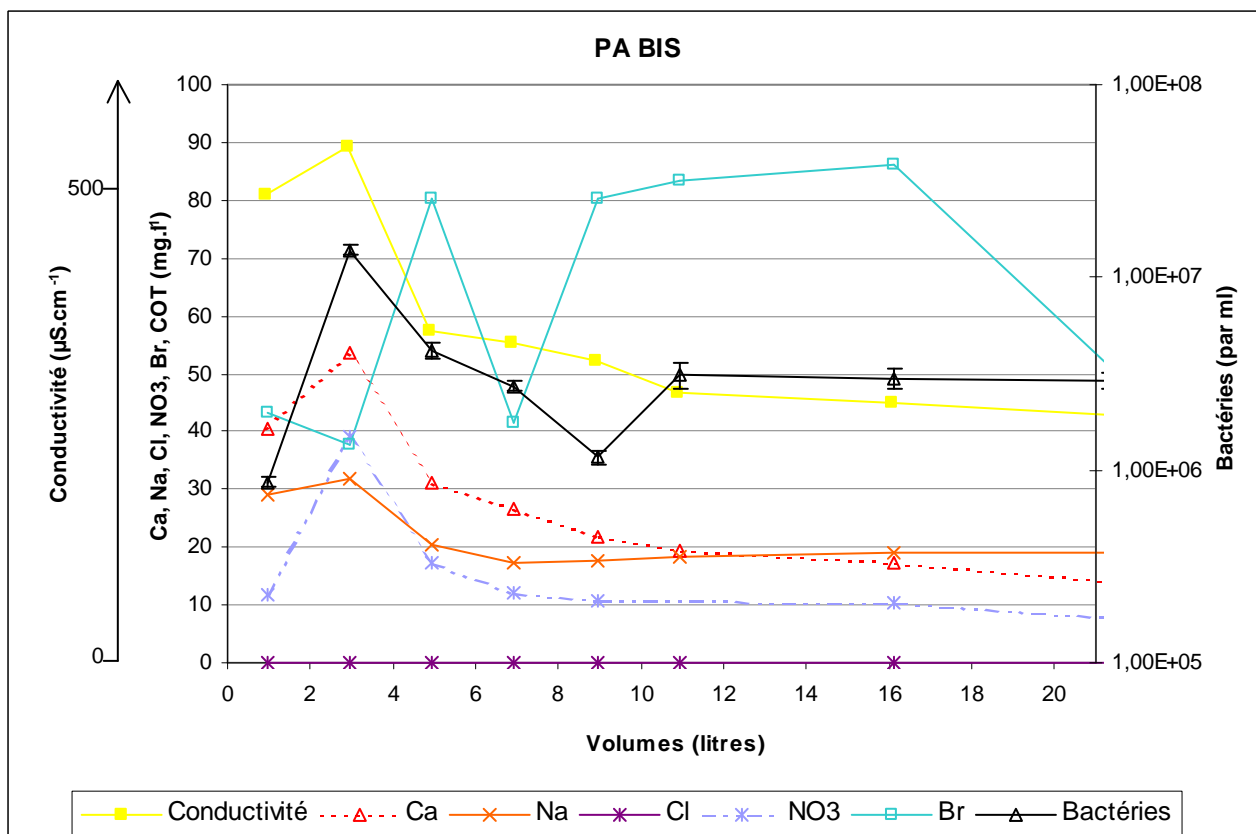


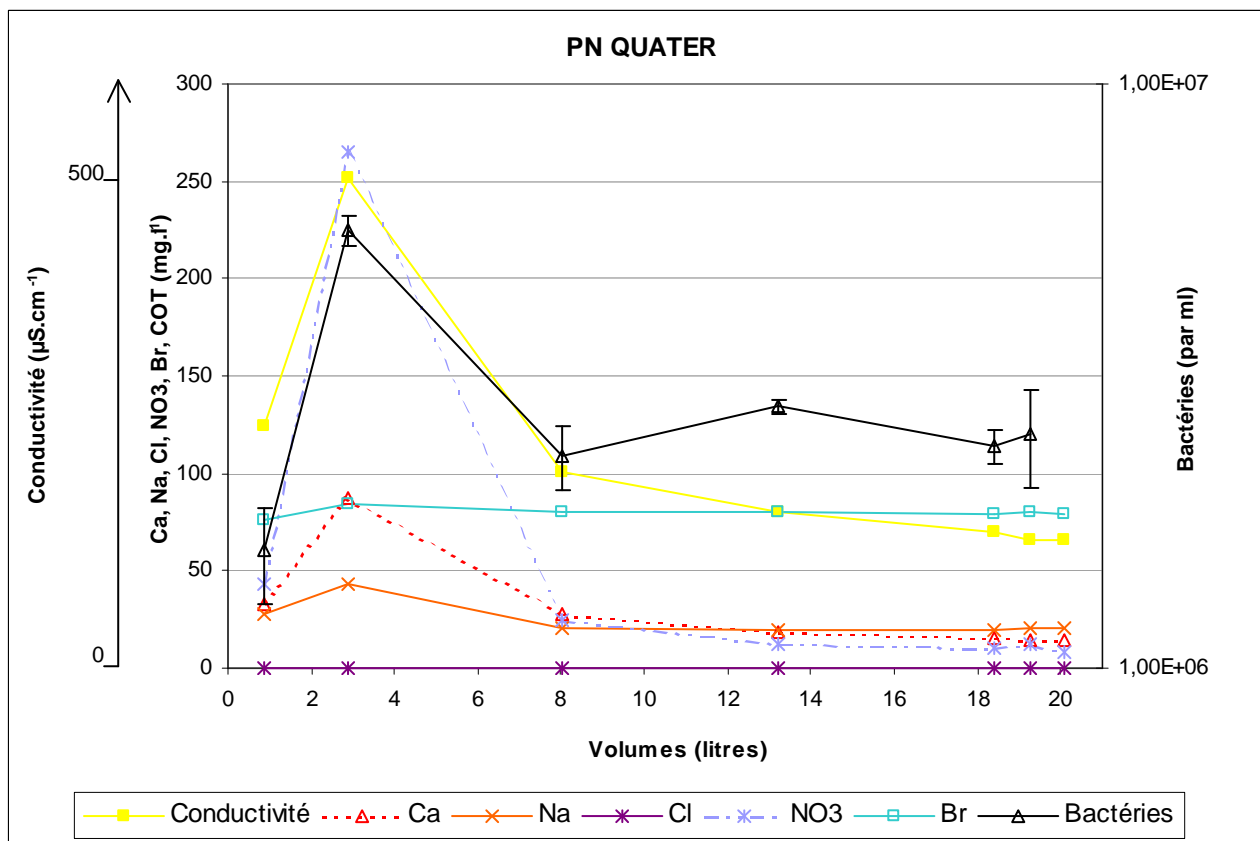
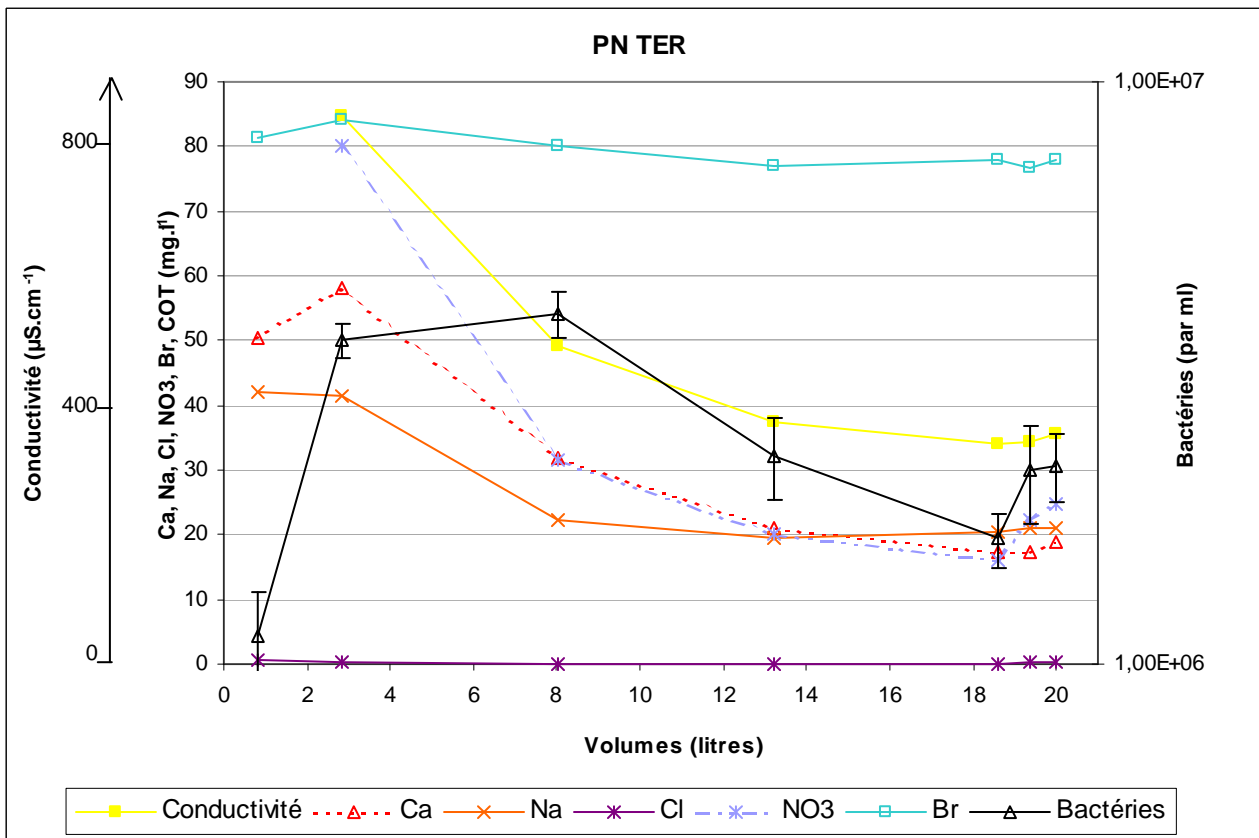
Annexe VII : Courbes $\psi = f(\theta)$



Annexe VIII : Evolution des concentrations pendant les expériences PO à PN QUATER

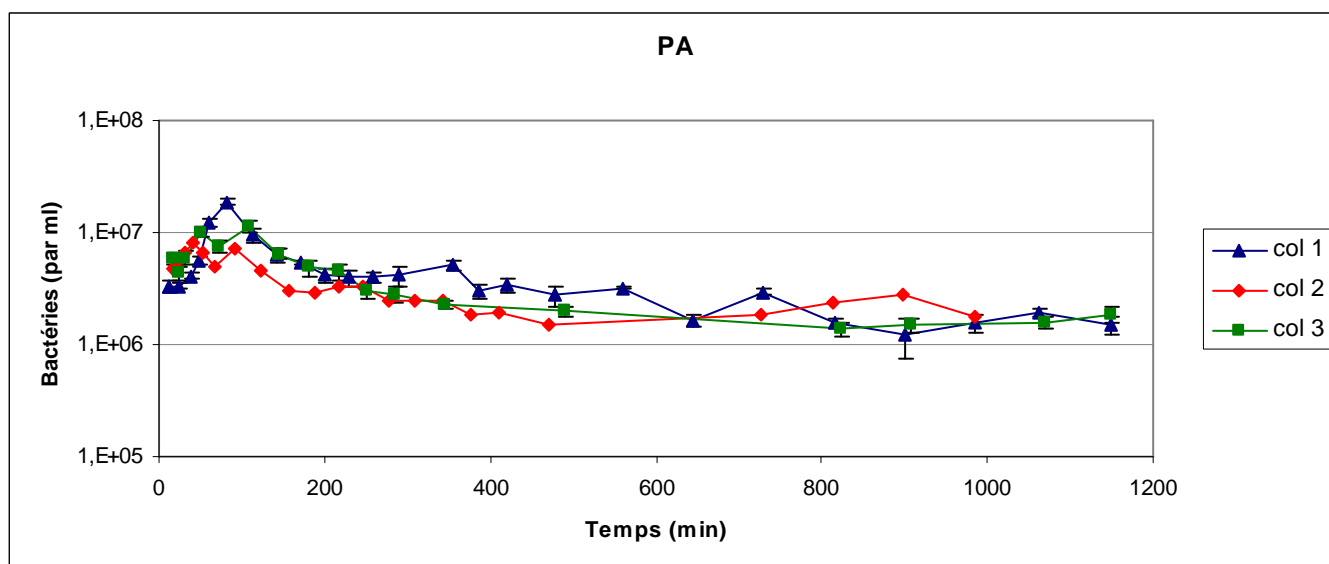
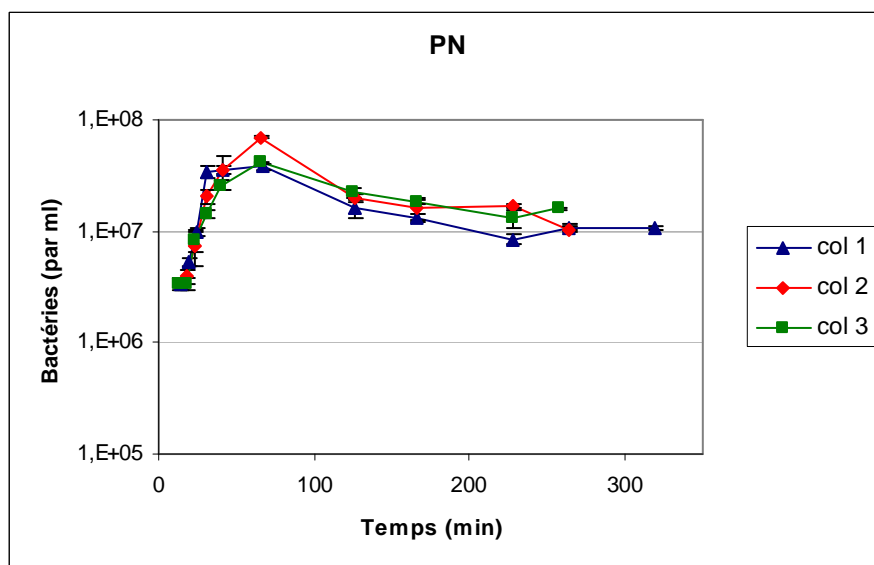


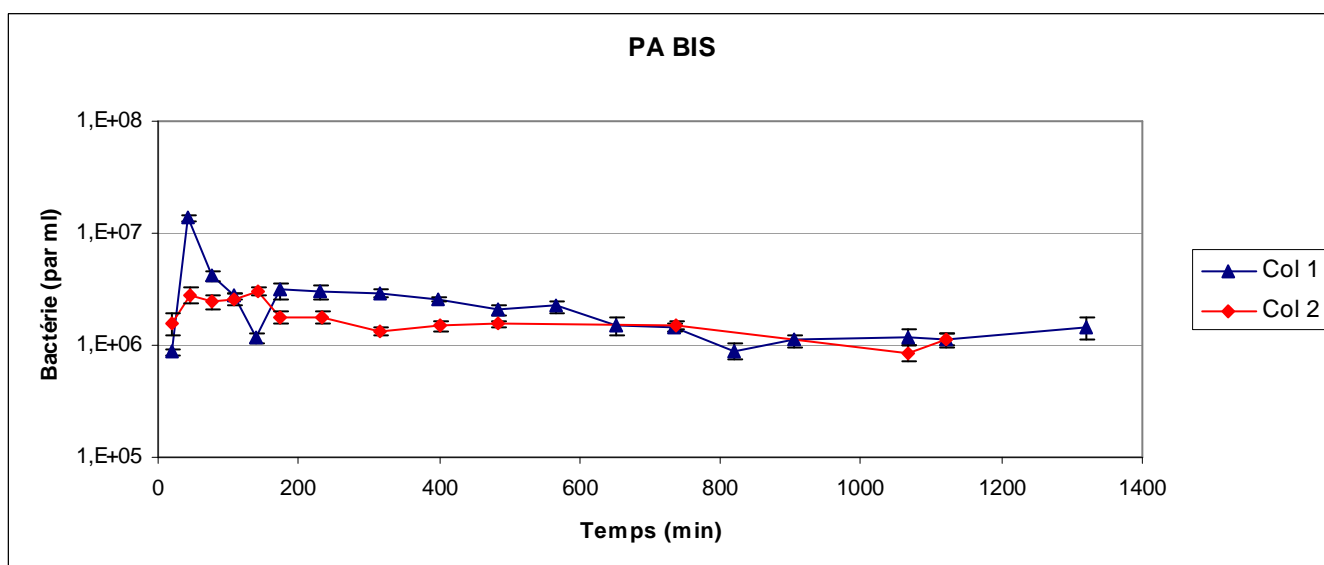
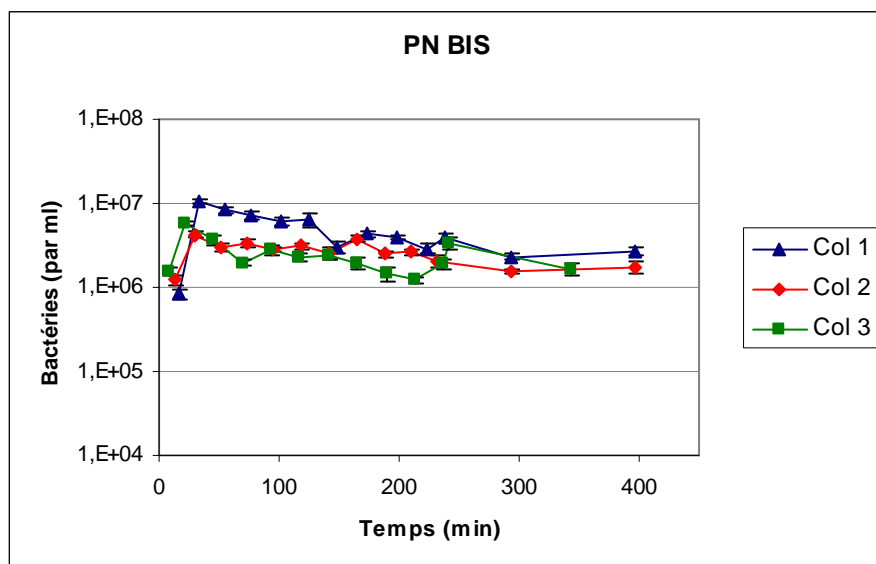
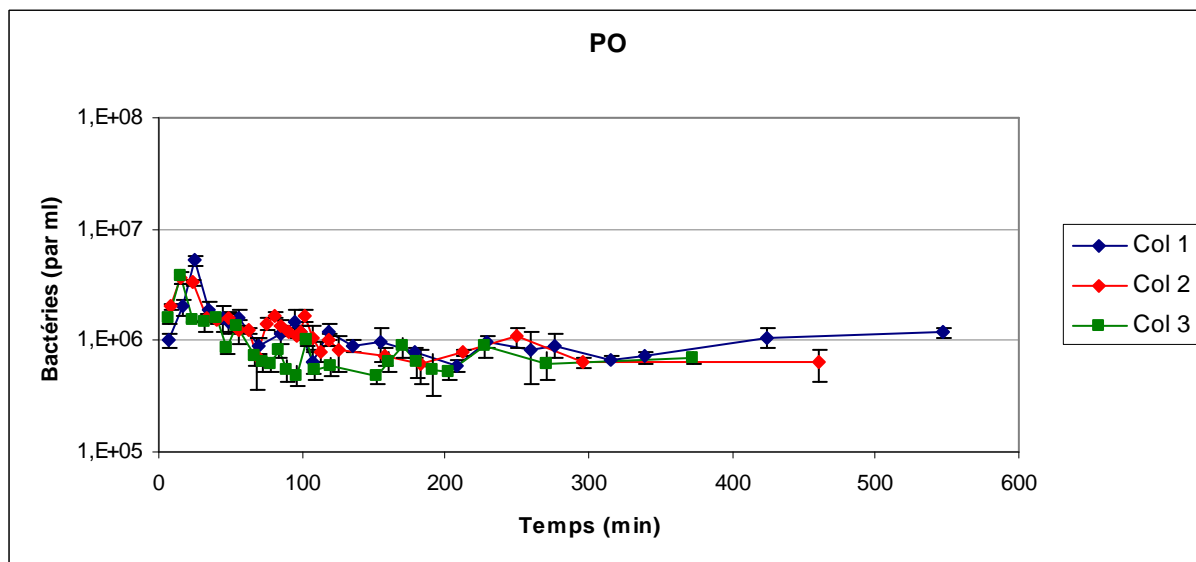


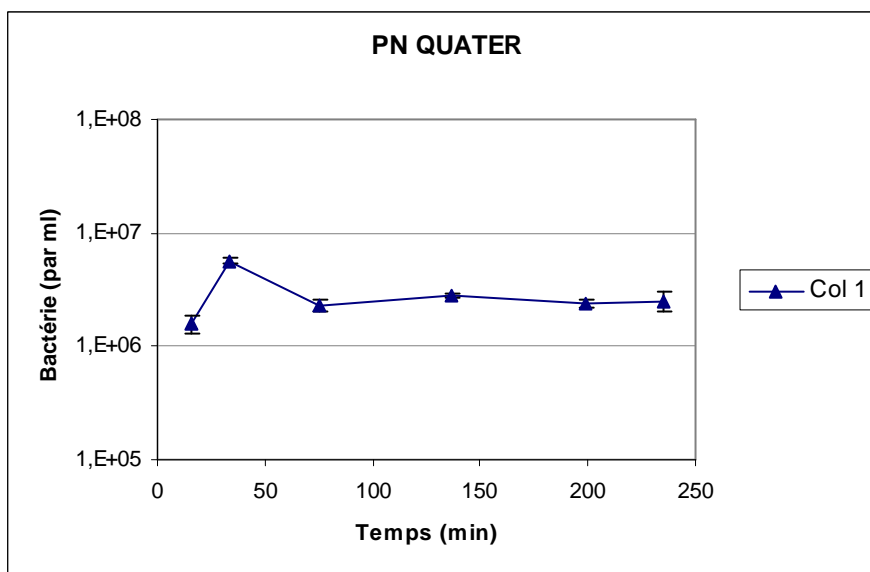
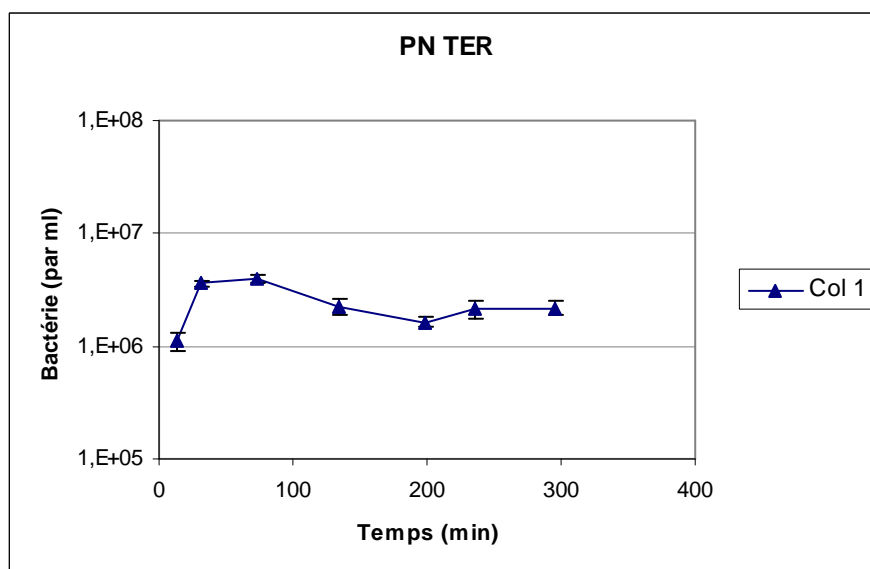
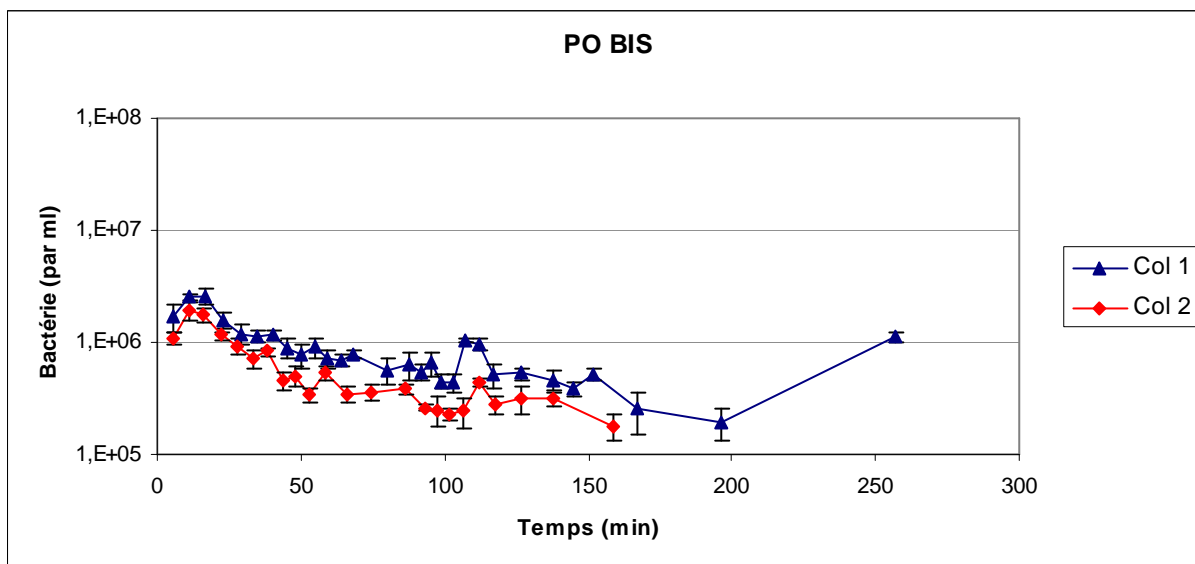


ANNEXE IX : Evolution des concentrations en Bactéries pendant les expériences en Grandes Colonnes

Les motifs triangulaires et les courbes bleues correspondent à la Colonne 1 ; les losanges rouges à la Colonne 2 et les carrés verts à la Colonne 3.

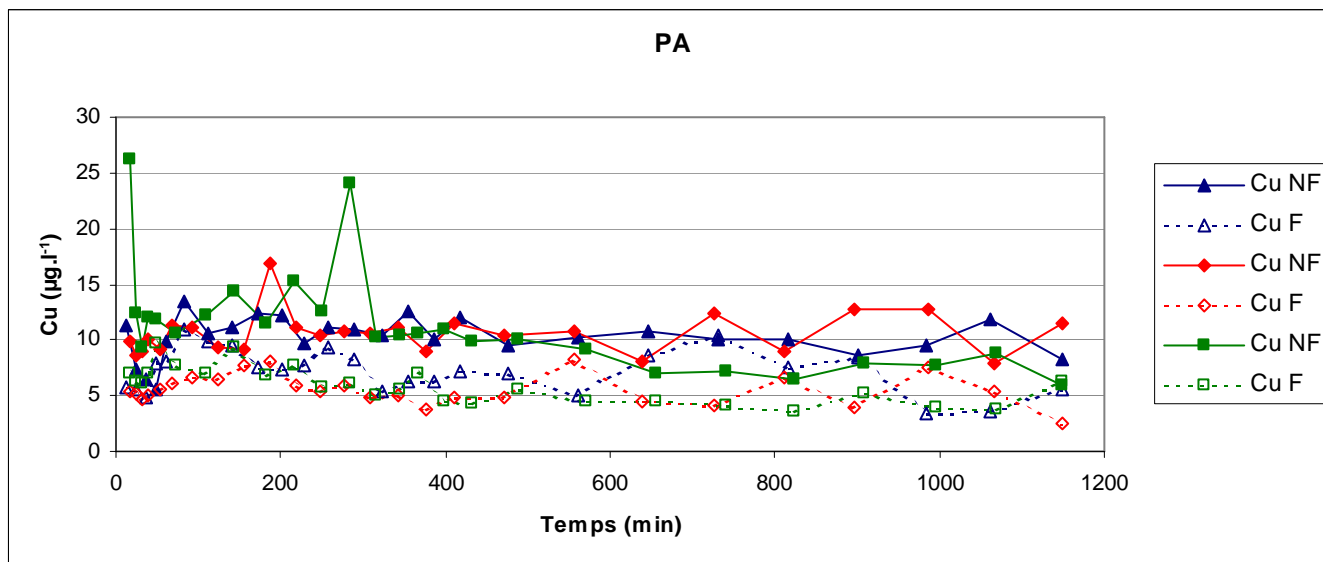
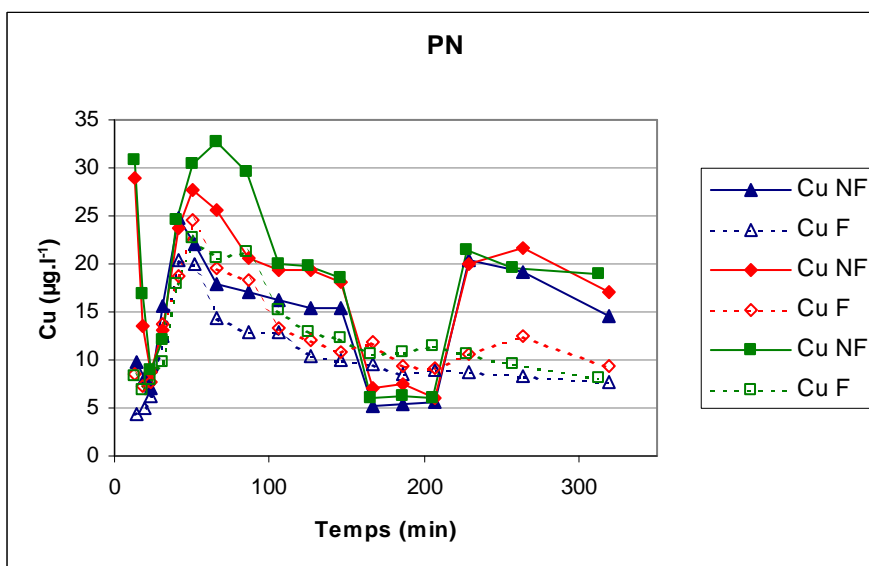


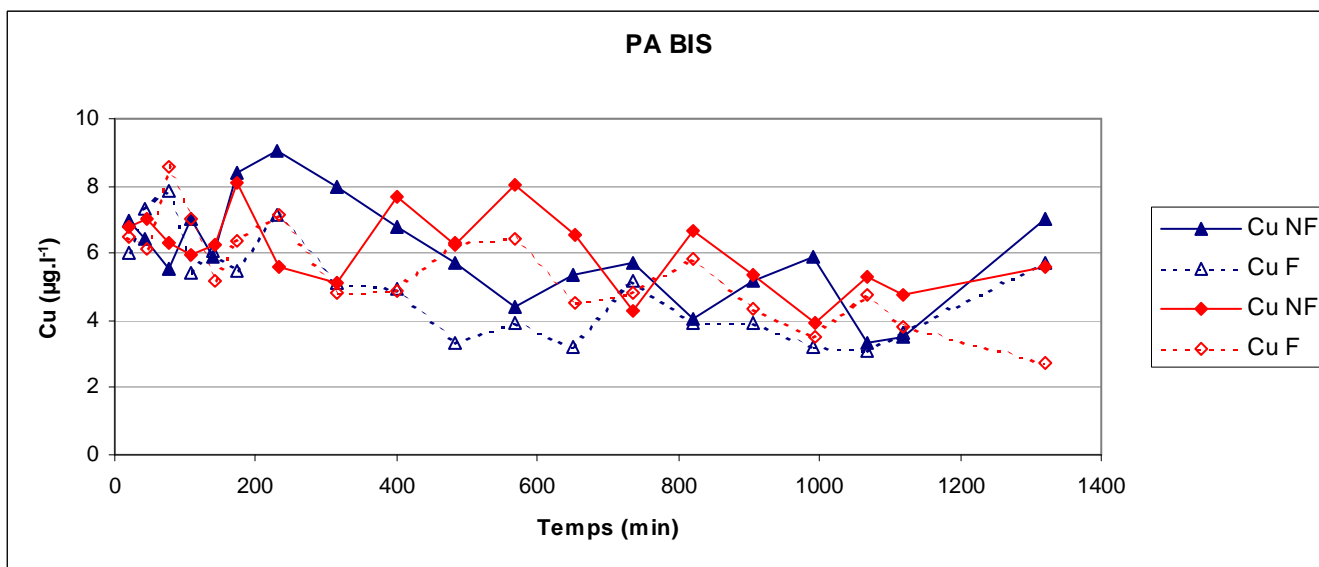
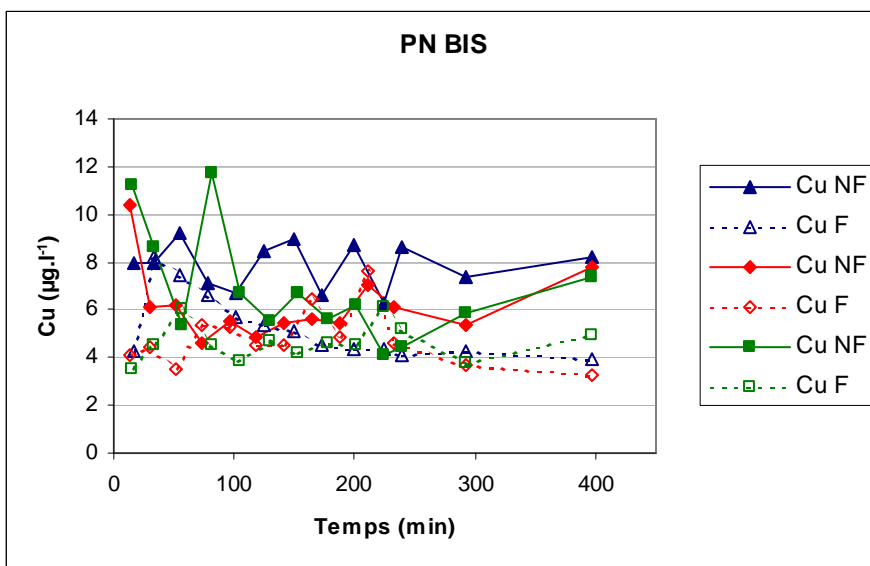
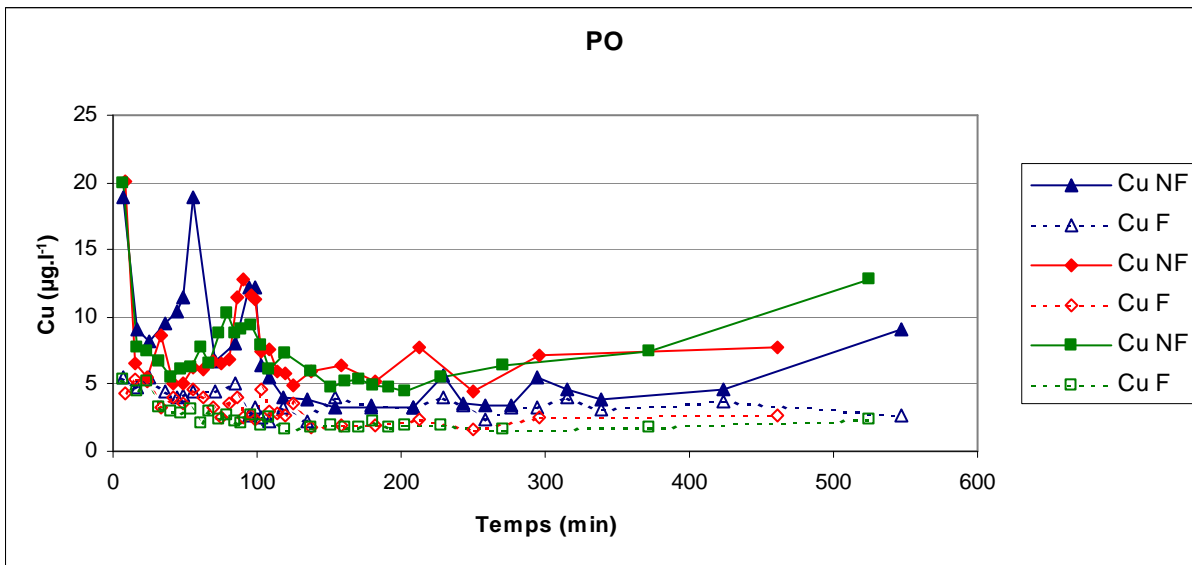


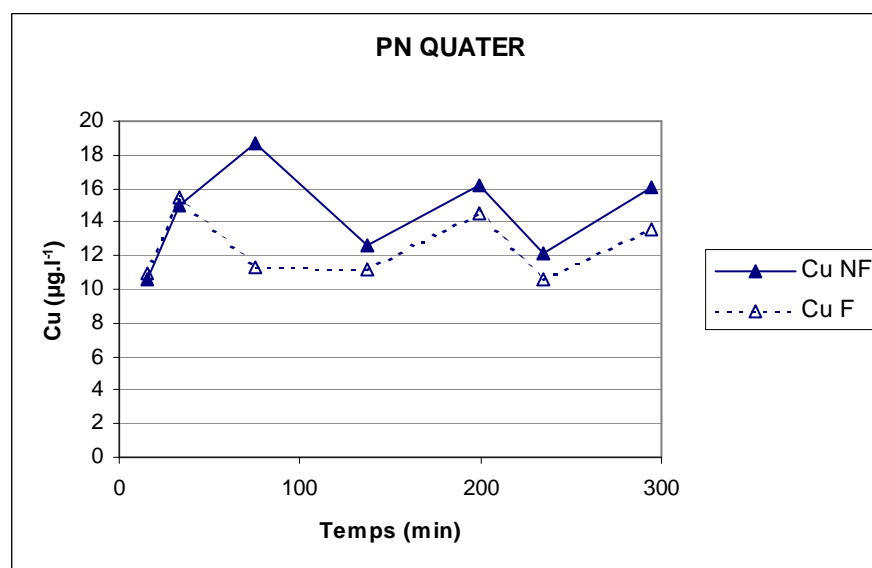
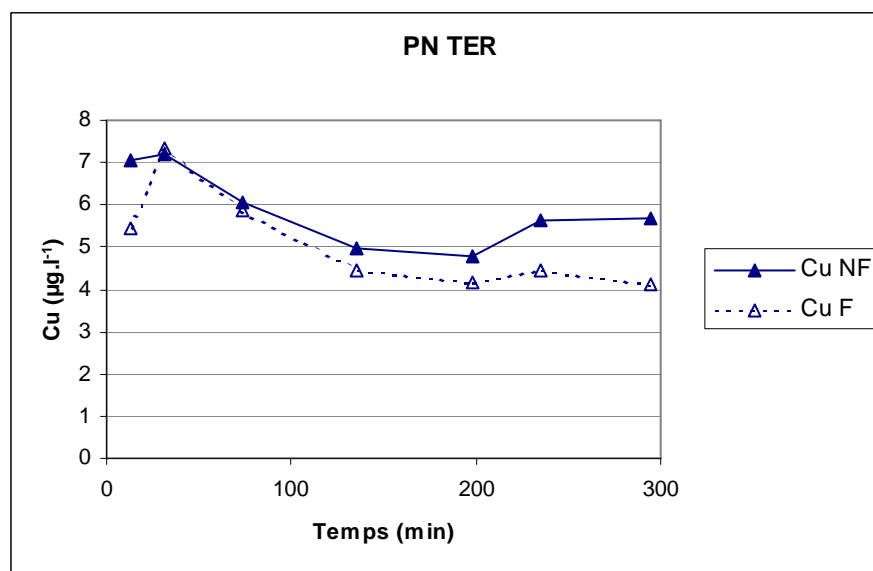
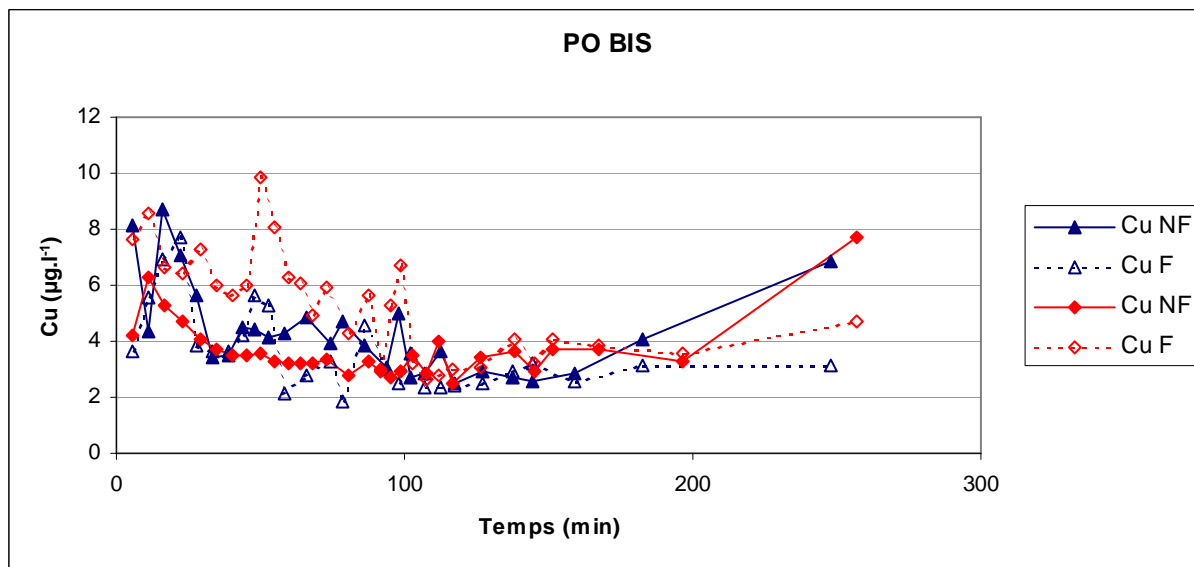


Annexe X : Evolution des teneurs en cuivre pendant les expériences en Grandes Colonnes

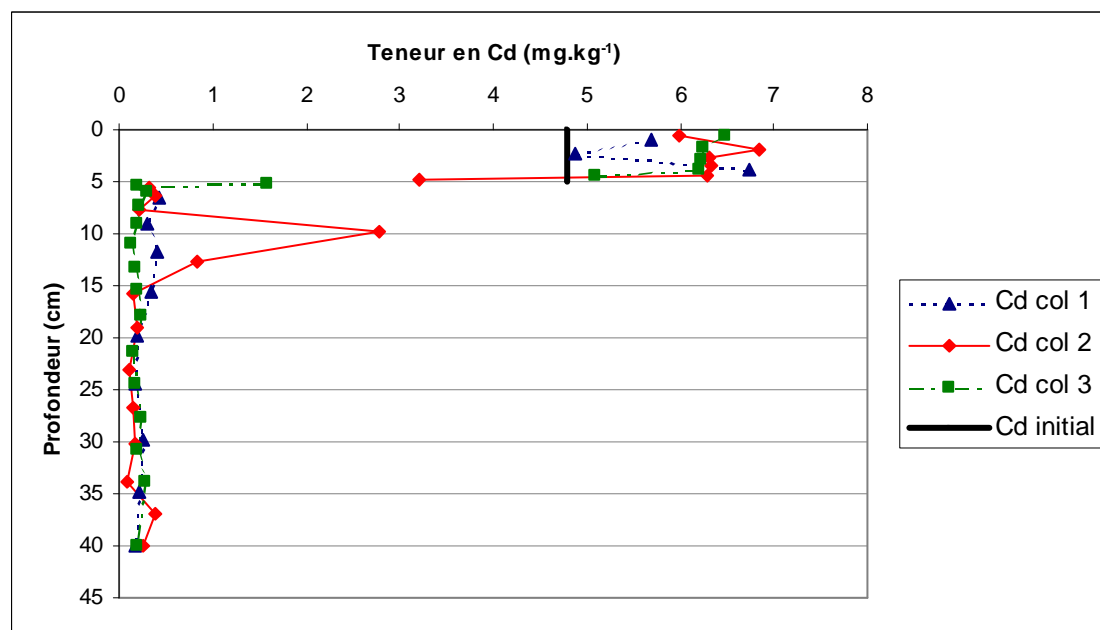
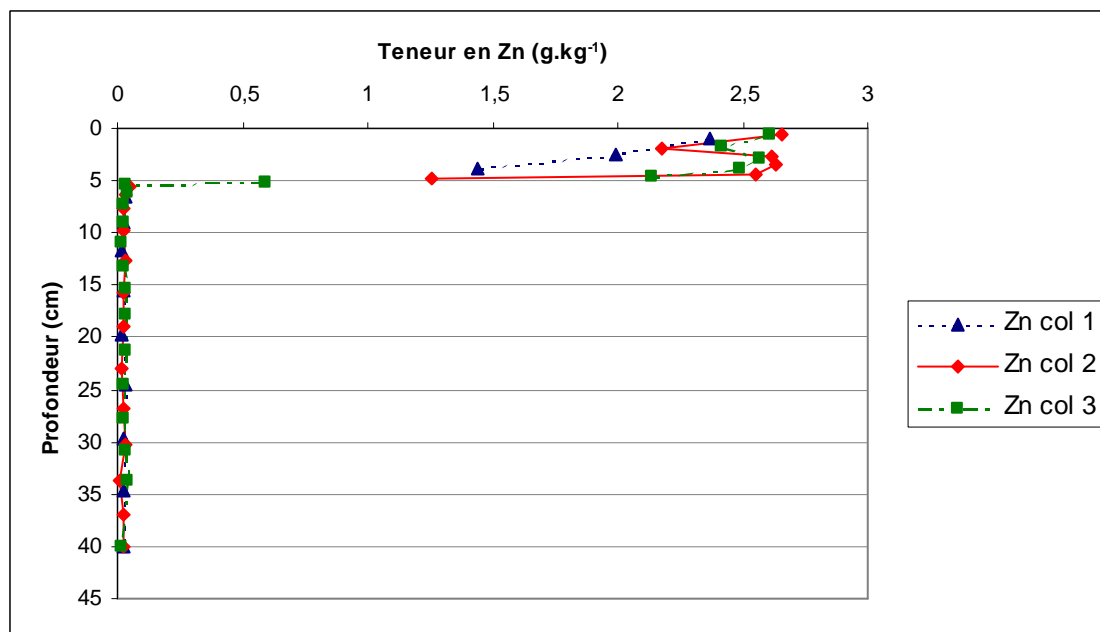
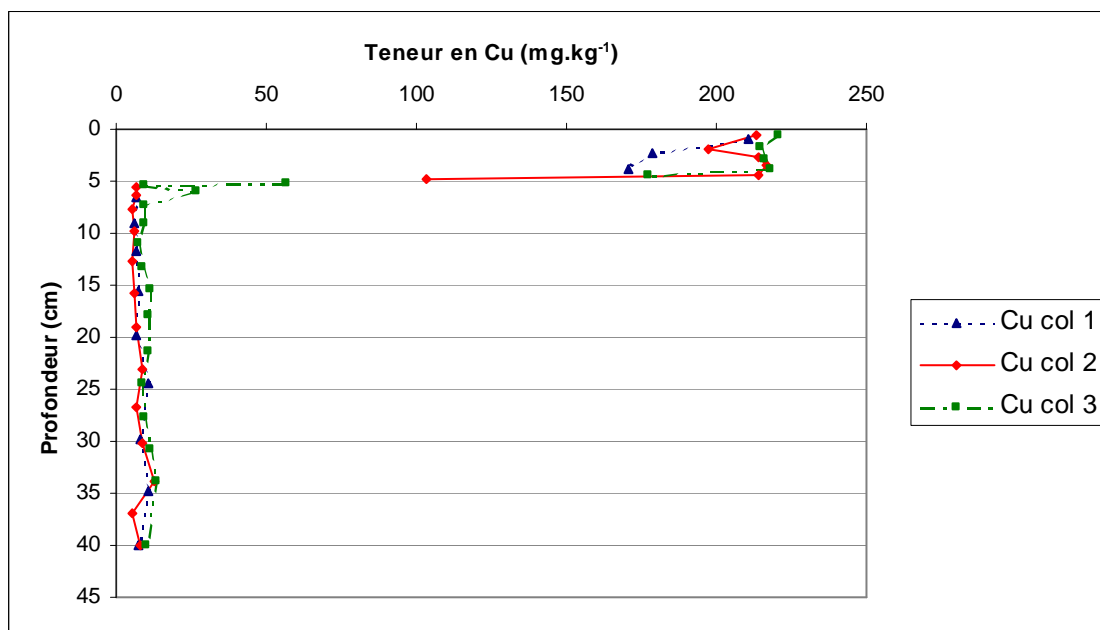
Les motifs triangulaires et les courbes bleues correspondent à la Colonne 1 ; les losanges rouges à la Colone 2 et les carrés verts à la Colonne 3. Les motifs et les traits pleins désignent les teneurs en cuivre « pseudo-total » (NF) et les motifs creux et les traits pointillés les teneurs « dissoutes » (F).







Annexe XI : Sacrifices des Grandes Colonnes



Annexe XII : Microscopie Electronique à Transmission en Grandes Colonnes

A- Horizon B seul

Spectre 1

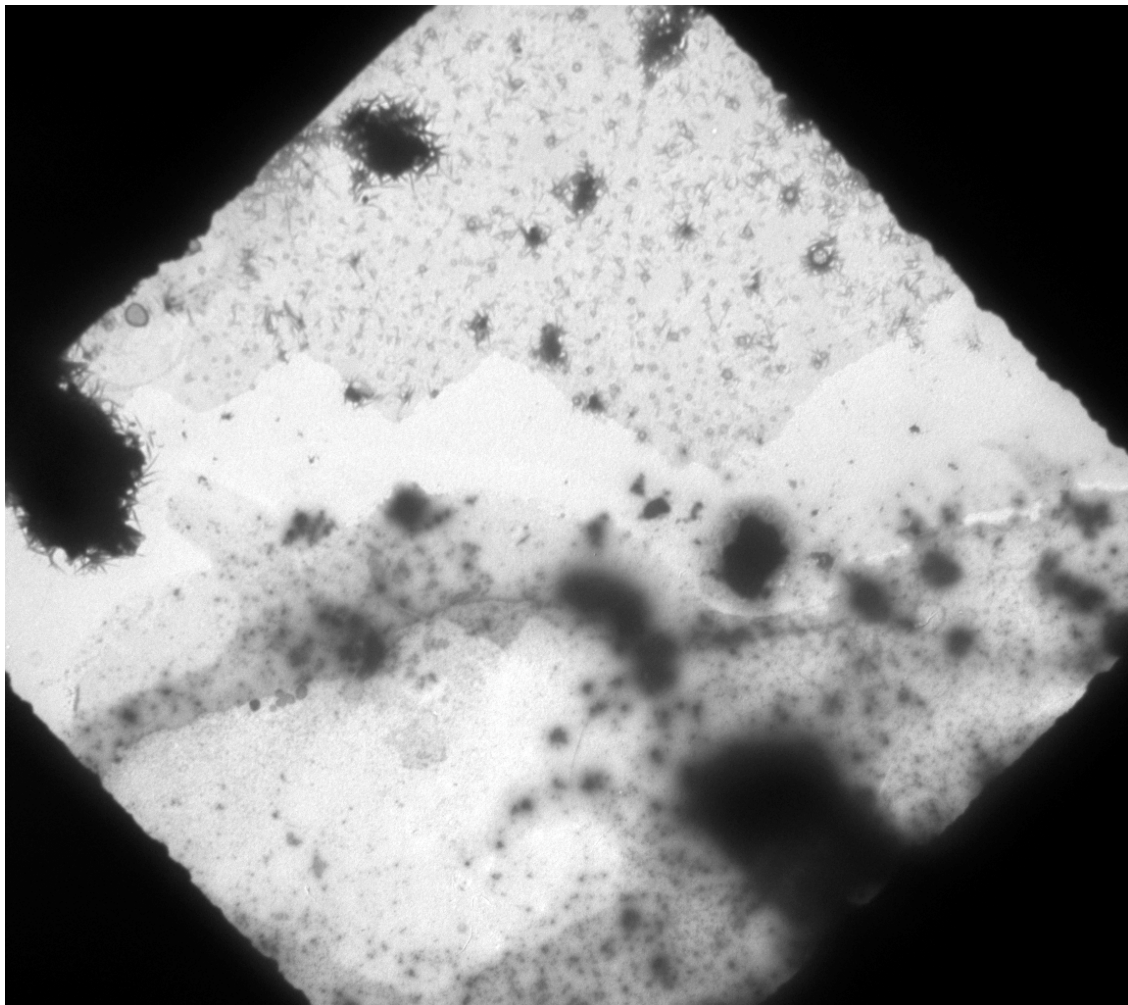
Elément	K facteur	Correction d'absorption	%Masse	Sigma % Massique	%Atomique
C	2,134	0	-2,75	5,05	-5,59
O	1,765	1,0708	36,98	2,14	56,49
Na	1,222	1,04	0,08	0,15	0,09
Mg	1,076	1,0158	1,51	0,17	1,52
Al	1,039	1,002	14,26	0,79	12,92
Si	1	1	27,93	1,49	24,3
P	0,996	1,004	0,2	0,1	0,16
S	0,947	0,9953	0,02	0,07	0,02
Cl	0,976	0,9894	0,11	0,07	0,07
K	0,972	0,9824	4,09	0,25	2,55
Ca	0,959	0,9812	1,12	0,11	0,68
Ti	1,085	0,9785	0,26	0,08	0,13
Cr	1,147	0,9769	0,07	0,05	0,03
Mn	1,208	0,9764	0,07	0,06	0,03
Fe	1,231	0,976	4,07	0,26	1,78
Ni	1,322	0,9757	9,09	0,52	3,79
Cu	1,457	0,9755	2,43	0,19	0,93
Zn	1,537	0,9757	0,06	0,07	0,02
As	1,908	0	-0,07	0,12	-0,02
Cd	1,805	0,9837	0,25	0,25	0,05
Ba	2,05	0,9786	0,09	0,21	0,02
Pb	3,042	0,9753	0,13	0,26	0,02
Totaux			100		

Spectre 2

Elément	K facteur	Correction d'absorption	%Masse	Sigma % Massique	%Atomique
C	2,134	0	-0,41	4,86	-0,8
O	1,765	1,0575	37,11	2,11	53,99
Na	1,222	1,0316	0,13	0,14	0,14
Mg	1,076	1,0156	0,04	0,09	0,04
Al	1,039	1,0058	0,4	0,13	0,35
Si	1	1	49,45	2,56	40,98
P	0,996	1,0117	0,12	0,11	0,09
S	0,947	1,0048	0,11	0,07	0,08
Cl	0,976	1,0002	0,2	0,06	0,13
K	0,972	0,9947	0,03	0,05	0,02
Ca	0,959	0,993	0,35	0,07	0,2
Ti	1,085	0	-0,06	0,06	-0,03
Cr	1,147	0,9899	0,01	0,05	0
Mn	1,208	0,9896	0,03	0,05	0,01
Fe	1,231	0,9893	0,39	0,08	0,16
Ni	1,322	0,9889	9,28	0,52	3,68

Cu	1,457	0,9888	2,48	0,2	0,91
Zn	1,537	0	-0,01	0,07	0
As	1,908	0,9887	0,01	0,12	0
Cd	1,805	0,9957	0,02	0,16	0
Ba	2,05	0,9911	0,07	0,17	0,01
Pb	3,042	0,9887	0,25	0,27	0,03
Totaux			100		

B- Début d'éluion de la première Pluie (PN)



Observation MET d'un dépôt préparé à partir des effluents collectés pendant le pic d'éluion de la Pluie Normale (grossissement x 1700)

BIBLIOGRAPHIE

- Abdel-Fattah, A. I. et M. S. El-Genk (1998). "On colloidal particle sorption onto a stagnant air-water interface." Advances in Colloid and Interface Science **78**: 237-266.
- Aït Akbour, R., J. Douch, M. Hamdani et P. Schmitz (2002). "Transport of kaolinite colloids through quartz sand: influence of humic acid, Ca²⁺, and trace metals." Journal of colloid and interface science **253**: 1-8.
- Alesii, B. A., W. H. Fuller et M. V. Boyle (1980). "Effect of leachate flow rate on metal migration through soil." J. Environ. Qual. **9**(1): 119-126.
- Allen Burton, G. J. et R. E. Pitt (2002). Stormwater effects Handbook. A toolbook for watershed Managers, Scientists and Enginners. London, New York, Washington DC, Lewis Publishers, a CRC Press Company, Boca Raton.
- Almås, A. R., L. R. Bakken et J. Mulder (2004). "Changes in tolerance of soil microbial communities in Zn and Cd contaminated soils." Soil Biology and Biochemistry **36**: 805-813.
- Angove, M. J., B. B. Johnson et J. D. Wells (1997). "Adsorption of cadmium(II) on kaolinite." Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects **126**: 137-147.
- Angove, M. J., B. B. Johnson et J. D. Wells (1998). "The influence of temperature on the adsorption of cadmium(II) and cobalt(II) on kaolinite." Journal of colloid and interface science **204**: 93-103.
- 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).
- Auset, M., A. A. Keller, F. Brissaud et V. Lazarova (2005). "Intermittent filtration of bacteria and colloids in porous media." Water Res. Rech. **41**(9): 1-13.
- Azimi, S. (2004). Sources, flux et bilan des retombées atmosphériques de métaux en Ile de France. Ecole doctorale Ville et Environnement, Mémoire de thèse présenté pour l'obtention du titre de Docteur de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Spécialité "Sciences et Techniques de l'Environnement", 336 p.
- Azimi, S., A. Ludwig, D. R. Thévenot et J. L. Colin (2003). "Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas." The Science of the Total Environment **308**: 247-256.
- Azimi, S., V. Rocher, M. Muller, R. Moilleron et D. R. Thévenot (2005). "Sources, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric deposition in an urban area (Paris, France)." The Science of the Total Environment **337**(1-3): 223-239.
- Baize, D. (1994). "Teneurs totales en métaux lourds dans les sols français - Premiers résultats du programme ASPITET." Courrier de l'environnement de l'INRA Juin 1994: 37-46.
- Baize, D. (2002). Examen critique des valeurs limites "sols" de la réglementation française. In: Les éléments traces métalliques dans les sols, approches fonctionnelles et spatiales. D. Baize and M. Tercé. Paris, INRA. **Un point sur...**: 137-154.
- Baize, D., A. Desaulès, H. Ciesielski, N. Rossier et N. Proix (2004). Long-term soil monitoring applied to trace metals: analytical methods and problems. Eurosoil, Freiburg (Allemagne).
- Baize, D. et S. Roddier (2002). Approche typologique d'une cartographie pédogéochimique. Exemple de l'Avallonnais. In: Les éléments traces

- métalliques dans les sols, approches fonctionnelles et spatiales. D. Baize and M. Tercé. Paris, INRA. **Un point sur...**: 123-134.
- Baize, D. et M. Tercé (2002). Les éléments traces métalliques dans les sols, approches fonctionnelles et spatiales. Paris, INRA. **Un point sur...**: 565 p.
- Barraud, S. et M. Dechesne (12/07/2002). Répartition des polluants dans le bassin du Centre Routier - Document de travail.
- Barraud, S., M. Dechesne, J.-P. Bardin et J.-C. Varnier (2005a). "Statistical analysis of pollution in stormwater infiltration basins." Water Science and Technology **51**: 1-9.
- Barraud, S., J.-P. Bardin, Y. Béranger et E. Le Saux (2005b). Rapport d'analyse des eaux de temps sec et de temps de pluie - Site Django Reinhardt - Site Ecully, OTHU - INSA/URGC-HU: 35 p.
- Barrett, M. E., L. B. Irish, J. F. Malina et R. J. Charbeneau (1998). "Characterization of highway runoff in Austin, Texas, area." Journal of Environmental Engineering **Février**: 131-137.
- Bauters, T. W. J., T. S. Steenhuis, D. A. DiCarlo, J. L. Nieber, L. W. Dekker, C. J. Ritsema, J.-Y. Parlange et R. Haverkamp (2000). "Physics of water repellent soils." Journal of Hydrology **231-232**: 233-243.
- Béchet, B., B. Durin, M. Legret et P. Le Cloirec (2005). Colloidal speciation of heavy metals in runoff and interstitial waters of a retention/infiltration pond. ICUD (International conference on urban drainage), Copenhagen (Danemark).
- Bedell, J.-P., C. Delolme, T. Winiarski et Y. Perrodin (2003). Microbial approaches and investigations of a soil in stormwater treatment by infiltration basin in an urban area. Consoil 2003, Gent (Belgique).
- Bedell, J.-P., M. Neto, C. Delolme, M. Ghidini, T. Winiarski et Y. Perrodin (2004). Etude des paramètres physico-chimiques et microbiologiques du sol d'un bassin d'infiltration rénové des eaux pluviales de l'Est lyonnais. Novatech, Lyon (France).
- Bellin, C. A. et P. S. C. Rao (1993). "Impact of bacterial biomass on contaminant sorption and transport in a subsurface soil." Applied and Environmental Microbiology **59**(6): 1813-1820.
- Bermond, A. (1999). Caractérisation chimique de la spéciation des métaux traces dans les sols. In: Spéciation des métaux dans le sol, Chap II - Les méthodes. Association ECRIN. Paris, Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement. **ISBN 2-912154-04-9**.
- Beveridge, T. J., C. Forsbag et R. Doyle (1982). "Major sites of metal binding in *Bacillus licheniformis* walls." Journal of bacteriology **150**: 1438-1448.
- Beveridge, T. J., S. A. Makin, J. L. Kadurugamuwa et Z. Li (1997). "Interactions between biofilms and the environment." FEMS Microbiology reviews **20**: 291-203.
- Beveridge, T. J. et R. G. E. Murray (1980). "Sites of metal deposition in the cell wall of *Bacillus subtilis*." Journal of bacteriology **141**(2): 876-887.
- Bhattacharjee, S., C.-H. Ko et M. Elimelech (1998). "DLVO interactions between rough surfaces." Langmuir **14**:3365-3375.
- Böckelmann, U., U. Szewzyk et E. Grohmann (2003). "A new enzymatic method for the detachment of particle-associated soil bacteria." Journal of microbiological Methods **55**: 201-211.
- Boenigk, J. (2004). "A disintegration method for direct counting of bacteria in clay-dominated sediments: dissolving silicates and subsequent fluorescent staining of bacteria." Journal of microbiological Methods **56**: 151-159.

- Bölter, M., J. Bloem, K. Meiners et R. Möller (2002). "Enumeration and biovolumes determination of microbial cells: a methodological review and recommendations for applications in ecological research." Biol. Fertil. Soils **36**: 249-259.
- Boulos, L., M. Prevost, B. Barbeau, J. Coallier et R. Desjardin (1999). "Live/Dead BacLight: application of a new rapid staining method for direct enumeration of viable and total bacteria in drinking water." Journal of microbiological Methods **37**: 77-86.
- Bourg, A. L. M. (1988). Metals in Aquatic and Terrestrial Systems: Sorption, Speciation and Mobilization. In: Chemistry and Biology of Solid Waste: Dredged Material and Mine Tailings. W. Salomons et U. Foerstner, eds., Springer Verlag, Berlin: 4-31.
- Bourg, A. L. M. et J. P. G. Loch (1995). Mobilization of heavy metals as affected by pH and redox conditions. In: Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments. Salomons W. and Stigliani W.M. Eds: 87-102.
- Bousseta, H. (2000). L'infiltration des eaux pluviales: mise au point et validation d'un protocole d'étude en colonne d'une matrice poreuse en conditions non-saturées. Travail de Fin d'Etudes - ENTPE (Vaulx-en-Velin).
- Buczko, U., O. Bens et W. Durner (2006). "Spatial and temporal variability of water repellency in a sandy soil contaminated with tar oil and heavy metals." Journal of contaminant Hydrology **88**: 249-268.
- Burkhardt, M., J. Vanderborght, R. Kasteel et H. Vereecken (2004). Describing colloid transport in unsaturated soils by using fluorescent microspheres. Eurosoil, Freiburg (Allemagne).
- Cambier, P., P. Prudent, A. Probst et C. Fevrier (1999). Prise en compte de la spéciation en environnement: dynamique physique et chimique des éléments traces métalliques dans les sols. In: Spéciation des métaux dans le sol, Chap III - Spéciation et dynamique. Association ECRIN. Paris, Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement. **ISBN 2-912154-04-9**.
- Campbell Scientific Inc. (2004). Instruction Manual - CS616 and CS625 water content reflectometers.
- Chang, J. S., R. Law et C. C. Chang (1997). "Biosorption of lead, copper and cadmium by biomass of *Pseudomonas aeruginosa* PU21." Water Resources **31**(7): 1651-1658.
- Chartier, M. et D. Couillard (1997). "Biological processes: the effect of initial pH, percentage inoculum and nutrient enrichment on the solubilization of sediment bound metals." Water, air and soil pollution **96**: 249-267.
- Chebbo, G., J.-M. Mouchel, A. Saget et M. Gousailles (1995). "La pollution des rejets urbains par temps de pluie: flux, nature et impacts." Techniques Sciences Méthodes **11**: 796-806.
- Chen, B.-Y., V. P. Utgikar, S. M. Harmon, H. H. Tabak, D. F. Bishop et R. Govind (2000). "Studies on biosorption of zinc (II) and copper (II) on *Desulfovibrio desulfuricans*." International Biodeterioration and Biodegradation **46**: 11-18.
- Citeau, L. (2004). Etude des colloïdes naturels présents dans les eaux gravitaires de sols contaminés : relation entre nature des colloïdes et réactivité vis-à-vis des métaux (Zn, Cd, Pb, Cu). Ecole doctorale ABIES, Mémoire de thèse présenté pour l'obtention du titre de Docteur de l'INA-PG, Spécialité "Environnement et agronomie", 296 p.
- Citeau, L., I. Lamy, F. Van Oort et F. Elsass (2001). "Nature des sols et nature des colloïdes circulant dans les eaux gravitaires : une étude *in situ*." CR Acad. Sci.

- Paris, Sciences de la Terre et des Planètes/Earth and Planetary Sciences **332**: 657-663.
- Citeau, L., I. Lamy, F. Van Oort et F. Elsass (2003). "Colloidal facilitated transfert of metals in soils under different land use." Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects **217**: 11-19.
- Clark, S., M. M. Lalor, R. Pitt et R. Field (2005). Wet-weather pollution from commonly-used building material. ICUD (International conference on urban drainage), Copenhagen (Danemark).
- Colin, F. (2006). Synthèse des données sur le fonctionnement d'un bassin d'infiltration de l'Est Lyonnais - Propositions d'optimisation du suivi des bassins. Travail de Fin d'Etude - ENTPE (Vaulx-en-Velin), 81 p.
- Cosentino, D. et C. Chenu (2004). Structural stability and microbial community dynamics under fast dry-low wet cycles and straw input in a silt loam soil. Eurosoil, Freiburg (Allemagne).
- Couillard, Y. (Automne 2005). Toxicologie de l'environnement - Cours métaux traces, DESS Toxicologie et analyse du risque, Université de Montréal.
- Cours de microbiologie - DEUG de biologie (2005). www.biodeug.com.
- Crabtree, B., F. Moy, A. Roe et M. Whitehead (2004). Long-term monitoring of pollutants in highway runoff. International Scientific-Technical Conference, Krzyzowa (Pologne).
- Crabtree, B., F. Moy et M. Whitehead (2005). Pollutants in highway runoff. ICUD (International conference on urban drainage), Copenhagen (Danemark).
- Crosnier, J. (1999). Devenir de la pollution métallique drainée par les eaux pluviales: influence du compartiment microbien et des alternances de dessiccation/réhumectation sur le transfert du zinc dans la zone non-saturée du sol. Thèse en Analyse et modélisation des systèmes biologiques, Université Claude Bernard (Lyon I).
- Croué, J.-P., M. F. Benedetti, D. Violleai et J. A. Leenheer (2003). "Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from the South Platte River: evidence for the presence of nitrogenous binding site." Environ. Sci. & Technol. **37**(2): 328-336.
- Davis, J. A. (1984). "Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter." Geochimica et Cosmochimica Acta **48**(4): 679-691.
- De Jonge, L. W., O. H. Jacobsen et P. Moldrup (1999). "Soil water repellency: Effects of water content, temperature, and particle size." Soil Science Society of America Journal **63**(3): 437-442.
- Deberdt, S., J. Viers et B. Dupré (2002). "New insights about the rare elements (REE) mobility in river waters." Bull. Soc. Geol **173**(2): 147-160.
- Dechesne, M., S. Barraud et J.-P. Bardin (2004a). "Spatial distribution in an urban stormwater infiltration basin." Journal of contaminant Hydrology **72**: 189-205.
- Dechesne, M., S. Barraud, J.-P. Bardin et J. C. Varnier (2004b). Indicateurs de performance pour l'évaluation des bassins d'infiltration. Novatech, Lyon (France).
- Delmas-Gadras, C. (2000). Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment en domaine routier. Thèse en Chimie et Microbiologie de l'eau, Université de Pau et des pays de l'Adour, 191 p.
- Denaix, L., R. M. Semlali et F. Douay (2002). Transferts de Zn, Pb et Cd par voie soluble ou colloïdale. In: Les éléments traces métalliques dans les sols, approches fonctionnelles et spatiales. D. Baize and M. Tercé. Paris, INRA. **Un**

- point sur...: 255-267.**
- Destouni, G. (1992). "The effects of vertical soil heterogeneity on field scale solute flux." Water Resources Research **28**(5): 1303-1309.
- Díaz-Raviña, M. et E. Báath (1996). "Development of metal tolerance in soil bacterial communities exposed to experimentally increased metal levels." Applied and Environmental Microbiology **62**(8): 2970-2977.
- Doelman, P. (1995). Microbiology of soils and sediments. In: Biogeochemistry of pollutants in soils and sediments. Salomons W. and Stigliani W.M. Eds: 31-52.
- Doye, I. (2005). Évaluation de la capacité de matériaux industriels alcalins à neutraliser des résidus et stériles miniers acides. Faculté des Sciences et de Génie - Doctorat interuniversitaire en sciences de la Terre, Université Laval, 289 p.
- Duchaufour, P. (1995). Pédologie, 4ème édition, Paris : Masson, 324p.
- Durand, C. (2003). Caractérisation physico-chimique des produits de l'assainissement pluvial - Origine et devenir des métaux-traces et des polluants organiques. Mémoire de thèse. Ecole Doctorale "Ingénierie chimique, biologique et géologique", Université de Poitiers, 248 p.
- Durin, B. (2006). Transfert et transport colloïdal de polluants métalliques - Applications en assainissement routier. Mémoire de thèse. Ecole Doctorale "Mécanique, Thermique et Génie Civil", Discipline "Sciences de l'Ingénieur", Spécialité "Génie des procédés", Université de Nantes, 376 p.
- Ermakov, I. V., S. Lofts, S. V. Koptsik et G. N. Koptsik (2004). Retention and movement of Ni and Cu in undisturbed soil columns. Eurosoil, Freiburg (Allemagne).
- Fein, J. B. (04/02/2005). Metal adsorption onto bacterial surfaces: a thermodynamical approach. Conférence au LGIT (Grenoble - France).
- Fein, J. B. (2000). "Quantifying the effects of bacteria on adsorption reactions in water-rock systems." Chemical Geology **169**: 265-280.
- Fein, J. B., C. J. Daughney, N. Yee et T. A. Davis (1997). "A chemical equilibrium model for metal adsorption onto bacterial surfaces." Geochimica et Cosmochimica Acta **61**(16): 3319-3328.
- Février, L. (2001). Transfert d'un mélange Zn-Cd-Pb dans un dépôt fluvio-glaciaire carbonaté - Approche en colonnes de laboratoire. Thèse en Sciences et Techniques du Déchet, INSA Lyon, 299 p.
- Fiès, J.-C. et A. Castelao-Gegunde (1996). "Modification de l'espace poral des croûtes de surface sous l'action des pluies et conséquences sur l'infiltrabilité." Agronomie **16**: 367-379.
- Ford, T. et R. Mitchell (1992). Microbial transport of toxic metals. In: Environmental microbiology. Ralph Mitchell, Wiley-Liss Inc: 83-101.
- Förstner, U. (1995). Non linear release of metals from aquatic sediments. In: Biogeochemistry of pollutants in soils and sediments. Salomons W. and Stigliani W.M. Eds: 247-307.
- Förstner, U. et G. T. W. Wittmann (1983). Metal pollution in the aquatic environment, Second revised Edition. Springer-Verlag.
- Gadd, G. M. (1992). "Biosorption." J. Chemical Technol. & Biotechnol. **55**(3): 302-304.
- Gadd, G. M. et L. De Rome (1988). "Biosorption of copper by fungal melanin." Applied microbiology and biotechnology **29**: 610-617.
- Gadd, G. M. et J. L. Mowll (1985). "Copper uptake by yeast-like cells, hyphae, and chlamydozoospores of *Aureobasidium pullulans*." Experimental mycology **9**: 230-

240.

- Gamerding, A. P. et D. I. Kaplan (2001a). "Physical and chemical determinants of colloid transport and deposition in water-unsaturated sand and Yucca mountain tuff material." Environ. Sci. & Technol. **35**(12): 2497-2504.
- Gamerding, A. P. et D. I. Kaplan (2001b). "Colloid transport and deposition in water-saturated Yucca mountain tuff as determined by ionic strength." Environ. Sci. & Technol. **35**(16): 3326-3331.
- Gamerding, A. P., D. I. Kaplan et J. H. Kessler (1999). "Impact of ionic strength on colloid mobility in saturated and unsaturated porous media." Material Research Society Symposium - Proceedings **556**: 737-742.
- Gargiulo, G., P. Ustohal, P. Klauth et E. Klumpp (2004). Transport of microorganisms in unsaturated soils: role of matrix, cell and population properties. Eurosoil, Freiburg (Allemagne).
- Gaudet, J.-P., H. Jegat, G. Vachaud et P. J. Wieranga (1977). "Solute transfer, with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand." Soil Science Society of America Journal **41**(4): 665-671.
- Gerritse, R. G. (1996). "Column- and catchment scale transport of cadmium: effect of dissolved organic matter." Journal of contaminant Hydrology **22**: 145-163.
- Gerritse, R. G. et W. Van Driel (1984). "The relationship between adsorption of trace metals, organic matter, and pH in temperate soils." J. Environ. Qual. **13**(2): 197-204.
- Gjettermann, B., K. L. Nielsen, C. T. Petersen, H. E. Jensen et S. Hansen (1997). "Preferential flow in sandy loam soils as affected by irrigation intensity." Soil Technology **11**: 139-152.
- Goldshmid, J. (1984). Introductory comments. In: Pollutants in porous media. Yaron B., G. Dagan and J. Goldshmid. Berlin, Springer Verlag: 208-211.
- Gough, H. L. et D. A. Stahl (2003). "Optimization of direct cell counting in sediment." Journal of microbiological Methods **52**: 35-46.
- Gounou, C., G. Varrault, J. Gasperi, S. Azimi, R. Moilleron, S. Garnaud, V. Rocher et G. Chebbo (2005). Characterization of heavy metal sources in a combined sewer system. ICUD (International conference on urban drainage), Copenhagen (Danemark).
- Goutaland, D., T. Winiarski, G. Bièvre et J.-F. Buoncristiani (2005). "Sedimentological approach interest in stormwater infiltration. Ground Penetrating Radar characterization." Techniques Sciences Méthodes **10**: 71-79.
- Goutaland, D., T. Winiarski, L. Lassabatère, R. Angulo-Jaramillo et G. Bièvre (2006). Caractérisation hydrostratigraphique d'un dépôt fluvioglaciaire par investigation géophysique et méthode BEST. 31èmes Journées Scientifiques du GFHN, Toulouse (France).
- Grolimund, D., M. Elimelech, M. Borkovec, K. Barmettler, R. Kretzschmar et H. Sticher (1998). "Transport of in situ mobilized colloidal particles in packed soil columns." Environ. Sci. & Technol. **32**(22): 3562-3569.
- Guiné, V. (2002). Etude de transferts de métaux lourds facilités par les colloïdes bactériens dans les sols. DEA Mécanique des Milieux Géophysiques et Environnement, Université Joseph Fourier Grenoble 1.
- Guiné, V. (2006). Approche expérimentale et théorique de la réactivité de surface et de la mobilité des colloïdes bactériens en milieu poreux - Impact sur le transfert accéléré des métaux lourds et intérêt pour la biodépollution des sols. Doctorat de l'INPG, spécialité "Océan, Atmosphère, Hydrologie".
- Guiné, V., J. Martins et J.-P. Gaudet (2003). Facilitated transport of heavy metals by

- bacterial colloids in sand columns. XIIIth International Conference on Heavy Metals in the Environment, Grenoble (France), 26-30 Mai 2003, Journal De Physique IV.
- Guiné, V., J. Martins et J.-P. Gaudet (2004). Bacterial Cell Movement and its Implimentations in Heavy Metals Transport Acceleration in Saturated Soil Columns. Eurosoil, Freiburg (Allemagne).
- Guiné, V., L. Spadini, G. Sarret, M. Muris, C. Delolme, J.-P. Gaudet et J. Martins (2006). "Zinc sorption to three Gram-negative bacteria: combined titration, modeling, and EXAFS study." Environ. Sci. & Technol. **40**(6): 1806-1813.
- Guo, T., J. Sansalone et P. Piro (2005). The role of *in situ* unit operation/process infiltration treatment on partitionning and speciation of rainfall-runoff. ICUD (International conference on urban drainage), Copenhagen (Danemark).
- Hatt, B. E., N. Siriwardene, A. Deletic et T. D. Fletcher (2005). Filter media for stormwater treatment and recycling: the influence of hydraulic properties of flow on pollutant removal. ICUD (International conference on urban drainage), Copenhagen (Danemark).
- Hébrard-Labit, C. (1998). Influence du compartiment microbien sur le transfert du zinc en milieu poreux non-saturé - Expériences et Modélisation. Thèse en Sciences et Techniques du Déchet, INSA Lyon.
- Heidmann, I., I. Christl, C. Leu et R. Kretzschmar (2005). "Competitive sorption of protons and metal cations onto kaolinite: experiments and modeling." Journal of colloid and interface science **282**: 270-282.
- Hermansson, M. (1999). "The DLVO theory in microbial adhesion." Colloids and surfaces B: Biointerfaces **14**: 105-119.
- Hillel, D. (1998). Environmental soil physics. Academic Press, **ISBN 0-12-348525-8**.
- Hofmann, T. et A. Christ (2004). Colloids and contaminant transport: significant or not? Eurosoil, Freiburg (Allemagne).
- Howard-Jones, M. H., V. D. Ballard, A. E. Allen, M. E. Frischer et P. G. Verity (2002). "Distribution of bacterial biomass and activity in the marginal ice zone of the central Barts Sea during summer." Journal of Marine Systems **38**: 77-91.
- Huysman, F. et W. Verstratete (1993). "Water-facilitated transport of bacteria in unsaturated soil columns: influence of inoculation methods and irrigation methods." Soil biol. Biochem. **25**(1): 91-97.
- Ildfonse, P., F. Juillot, G. Morin, G. Calas, M. Buatier, M. Benedetti, C. Dumat, P. Chevallier, P. Populus, G. E. J. Brown, T. Trainor et J. Ostergren (1999). Approche intégrée de la spéciation des métaux dans les sols. In: Spéciation des métaux dans le sol, Chap II - Les méthodes. Association ECRIN. Paris, Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement. **ISBN 2-912154-04-9**.
- Isenbeck, M., J. Schröter, T. Taylor, M. Fic, A. Pekdeger et G. Matthes (1987). "Adsorption/desorption and solution/precipitation behaviour of cadmium as influenced by the chemical properties of groundwater and aquifer material." Meyniana **39**: 7-21.
- Jacobsen, O. H., P. Moldrup, H. De Jonge et L. W. De Jonge (1998). "Mobilization and transport of natural colloids in a macroporous soil." Phys. Chem. Earth **23**(2): 159-162.
- Jacobsen, O. H., P. Moldrup, C. Larsen, L. Konnerup et L. W. Petersen (1997). "Particle transport in macropores of undisturbed soil columns." Journal of Hydrology **196**: 185-203.
- Jardine, P. M., N. L. Weber et J. F. McCarthy (1989). "Mechanisms of dissolved

- organic carbon adsorption on soil." Soil Science Society of America Journal **53**: 1378-1385.
- Jewett, D. J., T. A. Hilbert, B. E. Logan, R. G. Arnold et R. C. Bales (1995). "Bacterial transport in laboratory columns and filters: influence of ionic strength and pH on collision efficiency." Water Resources **29**(7): 1673-1680.
- Jewett, D. J., B. E. Logan, R. G. Arnold et R. C. Bales (1999). "Transport of *Pseudomonas fluorescens* strain P17 through quartz sand columns as a function of water content." Journal of contaminant Hydrology **36**: 73-89.
- Jiang, G., M. J. Noonan, G. D. Buchan et N. Smith (2005). "Transport and deposition of *Bacillus Subtilis* through an intact soil column." Australian Journal of Soil Research **43**: 695-703.
- John, B., T. Yamashita, B. Ludwig et H. Flessa (2005). "Storage of organic carbon in aggregate and density fractions of silty soils under different land use." Geoderma **128**: 63-79.
- Johnson, W. P. et B. E. Logan (1996). "Enhanced transport of bacteria in porous media by sediment-phase and aqueous-phase natural organic matter." Water Resources **30**(4): 923-931.
- Kanti Sen, T. et K. C. Khilar (2006). "Review on subsurface colloids and colloid-associated contaminant transport in saturated transport media." Advances in Colloid and Interface Science **119**(2-3): 71-96.
- Kaplan, D. I., P. M. Bertsch, D. C. Adriano et W. P. Miller (1993). "Soil-borne mobile colloids as influenced by water flow and organic carbon." Environ. Sci. & Technol. **27**(6): 1193-1200.
- Karlsson, K. et M. Viklander (2005). Metal and organic content in a gully pot mixture. ICUD (International conference on urban drainage), Copenhagen (Danemark).
- Kaschl, A., V. Römheld et Y. Chen (2002). "The influence of soluble organic matter from municipal solid waste compost on trace metal leaching in calcareous soils." The Science of the Total Environment **291**: 45-57.
- Kayhanian, M., S. Ha et M. K. Stenstrom (2005). Constituents' annual load estimation from highways. ICUD (International conference on urban drainage), Copenhagen (Danemark).
- Kölbl, A. et I. Kögel-Knabner (2004). Soil texture effects on the quantity and quality of soil organic matter in different soil fractions. Eurosoil, Freiburg (Allemagne).
- Kozdrój, J. (1995). "Microbial responses to single or successive soil contamination with Cd or Cu." Soil Biol. Biochem. **27**(11): 1459-1465.
- Kretzschmar, R., M. Borkovec, D. Grolimund et M. Elimelech (1999). "Mobile subsurface colloids and their role in contaminant transport." Adv. Agron. **66**: 121-193.
- Kretzschmar, R. et H. Sticher (1997). "Transport of humic-coated iron oxide colloids in a sandy soil: influence of Ca²⁺ and trace metals." Environ. Sci. & Technol. **31**: 3497-3504.
- 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.
- Kurdi, F. et H. E. Doner (1983). "Zinc and copper sorption and interaction in soils." Soil Science Society of America Journal **47**(5): 873-876.
- Kurek, E., J. Czaban et J. M. Bollag (1982). "Sorption of cadmium by microorganisms in competition with other soil constituents." Applied and Environmental Microbiology **43**(5): 1011-1015.
- Kutilek, M. (2004). "Soil hydraulic properties as related to soil structure." Soil and

- Tillage Research **79**: 175-184.
- Kuwa, T. et Y. Hosokawa (1999). "Determination of abundance and biovolume of bacteria in sediments by dual staining with DAPI and Acridine Orange: relationship to dispersion treatment and sediment characteristics." Applied and Environmental Microbiology **65**(8): 3407-3412.
- Laegdsmand, M., K. G. Villholth, M. Ullum et K. H. Jensen (1999). "Processes of colloid mobilization and transport in macroporous soil monoliths." Geoderma **93**: 33-59.
- Lair, G. J., M. H. Gerzabek, G. Haberhauer et M. Jakusch (2004). Sorption behaviour of heavy metals and strontium on soils from long-term field experiments. Eurosoil, Freiburg (Allemagne).
- Lamy, I., C. Latrille et J. Ducaroir (1999). Apport des fractionnements physiques dans l'étude de la dynamique des éléments traces dans les sols. In: Spéciation des métaux dans le sol, Chap II - Les méthodes. Association ECRIN. Paris, Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement. **ISBN 2-912154-04-9**.
- Larmet, H. (2003). Le rôle du compartiment bactérien dans le transfert des métaux lourds dans un bassin d'infiltration d'eaux pluviales. DEA Sciences et techniques du Déchet, INSA Lyon/Mines de Saint-Etienne: 75 p.
- Lassabatère, L. (2002). Modification du transfert de trois métaux lourds (Zn, Pb et Cd) dans un sol issu d'un dépôt fluvio-glaciaire carbonaté par l'introduction de géotextiles. Ph. D. de l'Université Laval / thèse en Sciences et techniques du déchet : INSA de Lyon: 252 p.
- Lassabatère, L., R. Angulo-Jaramillo, T. Winiarski et C. Delolme (2007). Hydraulic characterization of settled sediment layer and subsoil in an urban infiltration basin. Novatech, Lyon (France).
- Ledin, M. (2000). "Accumulation of metals by microorganisms - processes and importance for soil systems." Earth-Science Reviews **51**: 1-31.
- Ledin, M., C. Krantz-Rülcker et B. Allard (1996). "Zn, Cd and Hg accumulation by microorganisms, organic and inorganic soil components in multi-compartment systems." Soil Biology and Biochemistry **28**(6): 791-799.
- Lee-Hyung, K., K. Lim et S. Ko (2005). Characteristics of washed-off pollutants and dynamics EMCs in a parking lot and a bridge during storms. ICUD (International conference on urban drainage), Copenhagen (Danemark).
- Legret, M., V. Colandini, D. Demare, J.-D. Balades et H. Madiec (1994). "Pollution par les métaux lourds liée à l'infiltration des eaux de ruissellement urbaines dans une chaussée à structure réservoir." Environmental Technology **15**: 1183-1191.
- Lichner, L., T. Vogel, A. Cipakova et J. Dusek (2004). Cadmium transport in structured soil under conditions of climate change. Eurosoil, Freiburg (Allemagne).
- Limousin, G. (2006). Transfert de solutés réactifs dans la zone non-saturée des sols à différentes échelles d'observation. Thèse pour obtenir le grade de Docteur en Sciences. Université Joseph Fourier, Grenoble, 194 p.
- Lind, B. B. et E. Karro (1995). "Stormwater infiltration and accumulation of heavy metals in roadside green areas in Göteborg, Sweden." Ecological Engineering **5**: 533-539.
- Lindhahl, V. et L. R. Bakken (1995). "Evaluation of methods for extraction of bacteria from soil." FEMS Microbiology Ecology **16**: 135-142.
- Liu, Z. et C. Lee (2006). "Drying effects on sorption capacity of coastal sediment: the

- importance of architecture and polarity of organic matter." Geochimica and cosmochimica acta **70**: 3313-3324.
- Loferer-Krössbacher, M., J. Klima et R. Psenner (1998). "Determination of bacterial cell dry mass by Transmission Electron Microscopy and densitometric image analysis." Applied and Environmental Microbiology **Feb. 1998**: 688-694.
- Malvern Instruments (2002). Guide pratique de la granulométrie laser.
- Maniloff, J., K. H. Nealson, R. Psenner, M. Loferer et R. L. Folk (1997). "Nannobacteria: size limits and evidence." Science (New Series) **276**(5320: Jun. 20, 1997): 1776-1777.
- Marshall, K. C. (1980). "Microorganisms and interfaces." BioScience **30**(4): 246-249.
- Martin-Garin, A. (2000). Méthodologie d'étude et modélisation du transport d'éléments traces dans les aquifères : application à la migration du cadmium dans un saturé riche en calcite. Thèse en Géophysique, Université Joseph Fourier, Grenoble I.
- Martin-Garin, A., P. Van Cappellen et L. Charlet (2003). "Aqueous cadmium uptake by calcite: a stirred flow-through reactor study." Geochimica et Cosmochimica Acta **67**(15): 2763-2774.
- Matsuyama, T. et Y. Nakagawa (1996). "Bacterial wetting agents working in colonization of bacteria on surface environments." Colloids and surfaces B: Biointerfaces **7**: 207-214.
- Maurice, F. (2005). "DORSA, une aide pour la maîtrise du dosage en fondant routier." RGRA **844**(novembre 2005): 48-52.
- Maurice, F. (2006). L'étude des épanduses à disque rotatif pour l'optimisation du dosage en fondant routier en France. XIIe Congrès International de la Viabilité Hivernale, Turin (Italie).
- Mayer, L. M., L. L. Schick, K. R. Hardy, R. Wagai et J. McCarthy (2004). "Organic matter in small mesopores in sediments and soils." Geochimica and cosmochimica acta **68**(19): 3863-3872.
- McCarthy, J. F. et J. M. Zachara (1989). "Subsurface transport of contaminants, Mobile colloids in the subsurface environment may alter the transport of contaminants." Environmental Science and Technology **23**(5): 496-502.
- McDowell-Boyer, L. M., J. R. Hunt et J. Sitar (1986). "Particle transport through porous media." Water Res. Rech. **22**(13): 1901-1921.
- McGechan, M. B. (2002). "Transport of particulate and colloid-sorbed contaminants through soils, Part 2: trapping processes and soil pore geometry." Biosystems Engineering **83**(4): 387-395.
- McGechan, M. B. et D. R. Lewis (2002). "Transport of particulate and colloid-sorbed contaminants through soils, Part 1: general principles." Biosystems Engineering **83**(3): 255-273.
- McHale, G., M. I. Newton et N. J. Shirtcliffe (2005). "Water-repellent soil and its relationship to granularity, surface roughness and hydrophobicity: a materials science view." European Journal of Soil Science **56**(4): 445.
- Melounou, J. (1998). Instrumentation de terrain en géographie physique. Mémoire de maîtrise - UFR de Géographie de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, 66 p.
- Mercier, F., V. Moulin, N. Barré, F. Casanova et P. Toulhoat (2001). "Study of the repartition of metallic trace elements in humic colloids: potentialities of nuclear microprobes and complementary techniques." Analytica Chimica Acta **427**: 101-110.
- Mermillot-Blondin, F., G. Fauvet, A. Chalamet et M. Creuzé des Châtelliers (2001). "A comparison of two ultrasonic methods for detaching biofilms from natural

- substrata." Internat. Rev. Hydrobiol. **86**(3): 349-360.
- Michels, A., S. Gäth et P. Kämpfer (2004). Transport of microorganisms and particles in unsaturated undisturbed soil under different management practices. Eurosoil, Freiburg (Allemagne).
- Michiokui, K., N. Wada et Y. Tsugi (2005). Effect of rainfall hyetograph on pollutants loads in a urban catchment area. ICUD (International conference on urban drainage), Copenhague (Danemark).
- Molle, P. (2003). Filtres plantés de roseaux: limites hydrauliques et rétention du phosphore. Discipline "Energétique, génie des procédés". Cémagref de Lyon, Université Montpellier II: 280 p.
- Mowll, J. L. et G. M. Gadd (1984). "Cadmium uptake by *Aureobasidium pullulans*." Journal of General Microbiology **130**: 279-284.
- Mualem, Y. (1986). Hydraulic conductivity of unsaturated soils: prediction and formulas. In: Methods of soil analysis - Part 1: physical and mineralogical methods. Ed. A. Klute (2nde édition): p. 1188.
- Muris, M. (2004). Caractérisation du transport colloïdal du zinc en milieu sableux. Thèse pour obtenir le grade de Docteur en Sciences. Université Joseph Fourier, Grenoble, 228 p.
- Musy, A. et M. Soutter (1991). Physique du sol. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Collection Gérer l'environnement, Lausanne. **ISBN 2-88074-211-0**
- Neto, M. (2003). Caractérisation des populations bactériennes présentes sur un bassin d'infiltration des EP - Qualification, évolution et rôle vis-à-vis des polluants métalliques. DEA Sciences et techniques du Déchet, INSA Lyon/Mines de Saint-Etienne.
- Nielsen, D. R., M. T. Van Genuchten et J. W. Biggar (1986). "Water flow and solute transport processes in the unsaturated zone." Water Resources Research **22**(9): 89-108.
- Nightingale, H. I. (1987). "Accumulation of As, Ni, Cu and Pb in retention and recharge basins soils from run-off." Water Resources Bulletin **23**(4): 663-672.
- Noack, A. G., C. D. Grant et D. J. Chittleborough (2000). "Colloid movement through stable soils of low cation-exchange capacity." Environ. Sci. & Technol. **34**(12): 2490-2497.
- Noborio, K. (2001). "Measurement of soil water content and electrical conductivity by time domain reflectometry: a review." Computers and Electronics in Agriculture **31**: 213-237.
- Observatoire de l'environnement Charte de l'écologie urbaine 1997-2001 - Etat d'avancement 2000 - Agenda 21, Grand Lyon.
- Ohannessian, A. (2005). Evaluation de la diversité bactérienne de matrice sédimentaire. Master recherche, M2, Sciences de l'Environnement Industriel et Urbain, Insa Lyon: 55 p.
- Pacyna, J. M. et E. G. Pacyna (2001). "An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide." Environmental Reviews **9**(4): 269-298.
- Pagotto, C. (1999). Etude sur l'émission et le transfert dans les eaux et les sols des éléments traces métalliques et des hydrocarbures en domaine routier. Thèse en Chimie et Microbiologie de l'eau, Ecole des Mines de Nantes, 316 p.
- Pardini, G., G. Vigna Guidi, R. Pini, D. Regués et F. Gallart (1996). "Structure and porosity of smectite mudrocks as affected by experimental wetting-drying cycles and freezing-thawing cycles." Catena **27**: 149-165.

- Pardo, M. T. et M. E. Guadalix (1996). "Zinc sorption-desorption by two Audepts: effect of pH and support medium." European Journal of Soil Science **47**: 257-263.
- Peaudecerf, P., D. Rousselot et J. P. Sauty (1978). Moyens d'étude et de prévision de la migration des pollutions dans les nappes : programme d'étude type. Société hydrotechnique de France : XVèmes journées de l'hydraulique, Toulouse (France).
- Perrono, P. (1999). Les micropolluants métalliques des boues de stations d'épuration urbaine et l'épandage agricole. Mémoire D.U.E.S.S., D.E.P., Université de Picardie, Amiens.
- Piccolo, A. et J. S. C. Mbagwu (1999). "Role of hydrophobic components of soil organic matter in soil aggregate stability." Soil Science Society of America Journal **63**: 1801-1810.
- Pitt, R., S. Clark et R. Field (1999). "Groundwater contamination potential from stormwater infiltration practices." Urban Water **1**: 217-236.
- Pitt, R. et A. Maestre (2005). Stormwater quality as described in the National Stormwater Quality Database. ICUD (International conference on urban drainage), Copenhagen (Danemark).
- Plette, A. C. C., M. F. Beneditti et W. H. Van Riemsdijk (1996). "Competitive binding of protons, calcium, cadmium and zinc to isolated cell walls of a Gram positive soil bacterium." Environ. Sci. & Technol. **30**(6): 1902-1910.
- Porter, K. G. et Y. S. Feig (1980). "The use of DAPI for identifying and counting aquatic microflora." Limnol. Oceanogr. **25**(5): 943-948.
- Proctor, L. M. et A. C. Souza (2001). "Methods for enumeration of CTC-active cells and cell-specific CTC activity of benthic bacteria in riverine, estuarine and coastal sediments." Journal of microbiological Methods **43**: 213-222.
- Rangsvivek, 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).
- Rebillard, J. P. et M. Torre (1993). "Numération bactérienne en épifluorescence par la méthode couplée DAPI-INT: application à un cas concret." Revue des sciences de l'eau **6**(2): 153-174.
- Reynolds, K. A. et I. L. Pepper (2000). Microorganisms in the environment. In: Environmental microbiology. Maier R.M., Pepper I.L. & Gerba C.P., Academic Press: 7-40.
- Riis, V., H. Lorbeer et W. Babel (1998). "Extraction of microorganisms from soil: evaluation of counting methods and activity measurements." Soil Biol. Biochem. **30**(12): 1573-1581.
- Ritsema, C. J. et L. W. Dekker (2000). "Preferential flow in water repellent sandy soils: principles and modeling implications." Journal of Hydrology **231-232**: 308-319.
- Roane, T. M. et S. Kellogg (1996). "Characterization of bacterial communities in heavy metal contaminated soils." Can. J. Microbiology **42**: 593-603.
- Robert, M. et C. Juste (1999). Dynamique des éléments traces de l'écosystème sols. In: Spéciation des métaux dans le sol, Chap I - Enjeux environnementaux et industriels. Association ECRIN. Paris, Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement. **ISBN 2-912154-04-9**.
- Robertson, B. R., D. K. Button et A. L. Koch (1998). "Determination of the biomasses of small bacteria at low concentrations in a mixture of species with forward

- light scatter measurements by flow cytometry." Applied and Environmental Microbiology **Oct. 1998**: 3900-3909.
- Roche, A. L. (2001). Influence du séchage et de l'humidification sur le comportement des sédiments déposés sur sol. DEA Sciences et techniques du Déchet, INSA Lyon/Mines de Saint-Etienne: 49 p.
- Rocher, V. (2003). Introduction et stockage des hydrocarbures et des éléments métalliques dans le réseau d'assainissement unitaire parisien. Thèse présentée pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Paris XII Val de Marne, Spécialité "Sciences et Techniques de l'Environnement", 231 p.
- Rocher, V., S. Azimi, J. Gasperi, L. Beuvin, M. Muller, R. Moilleron et G. Chebbo (2004). "Hydrocarbons and metals in atmospheric deposition and road runoff in Central Paris." Water, air and soil pollution **159**: 67-86.
- Rousseau, M. (2003). Transport préférentiel des particules dans un sol non-saturé: de l'expérimentation en colonne lysimétrique à l'élaboration d'un modèle à base physique. Ecole Doctorale "Terre, Univers, Environnement", Doctorat de l'INPG, spécialité "Océan, Atmosphère, Hydrologie": 230 p.
- Rousseau, M., L. Di Pietro, R. Angulo-Jaramillo, D. Tessier et B. Cabitel (2004). "Preferential transport of soil colloidal particles: Physico-chemical effects on particle mobilization." Vadose Zone Journal **3**: 247-261.
- Roy, S. B. et D. A. Dzombak (1996). "Na⁺-Ca²⁺ Exchange effects in the detachment of latex colloids deposited in glass bead porous media." Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects **119**: 133-139.
- Ruban, V., F. Larrate, M. Berthier, L. Favreau, Y. Sauvourel, L. Letellier, M. L. Mosini et G. Raimbault (2004). Quantitative and qualitative hydrologic balance for a small suburban watershed in the nantes région, France. Novatech, Lyon (France).
- Rühlmann, J., M. Körschens et J. Graefe (2006). "A new approach to calculate the particle density of soils considering properties of the soil organic matter and the mineral matrix." Geoderma **130**: 272-283.
- Ryan, J. N. et M. Elimelech (1996). "Colloid mobilization and transport in groundwater." Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects **107**: 1-56.
- Ryan, J. N. et P. M. Gschwend (1994a). "Effects of ionic strength and flow rate on colloid release: relating kinetics to interface potential energy." Journal of colloid and interface science **164**(1): 21-34.
- Ryan, J. N. et P. M. Gschwend (1994b). "Effect of solution chemistry on clay colloid release from an iron oxide-coated aquifer sand." Environ. Sci. & Technol. **28**(9): 1717-1726.
- Saiers, J. E. et G. M. Hornberger (1996). "The role of colloidal kaolinite in the transport of cesium through laboratory sand columns." Water Res. Rech. **32**(1): 33-41.
- Saiers, J. E. et G. M. Hornberger (1999). "The influence of ionic strength on the facilitated transport of Cesium by kaolinite colloids." Water Res. Rech. **35**(6): 1713-1727.
- Salvia-Castellvi, M., J. F. Iffly, C. Guignard et L. Pfister (2005). Characterisation of urban stormwater runoff from separated sewer overflows in Luxembourg. ICUD (International conference on urban drainage), Copenhagen (Danemark).
- Sasal, M. C., A. E. Andriulo et M. A. Taboada (2006). "Soil porosity characteristics and water movement under zero tillage in silty soils in Argentinian Pampas." Soil and Tillage Research **87**: 9-18.
- Sastre, J., G. Rauret et M. Vidal (2006). "Effect of the cationic composition of sorption

- solution on the quantification of sorption-desorption parameters of heavy metals in soils." Environmental pollution **140**(2): 322-339.
- Schäfer, A., H. Harms et A. J. B. Zehnder (1998a). "Bacterial accumulation at the air-water interface." Environ. Sci. & Technol. **33**(23): 3704-3712.
- Schäfer, A., P. Ustohal, H. Harms, F. Stauffer, T. Dracos et A. J. B. Zehnder (1998b). "Transport of bacteria in unsaturated porous media." Journal of contaminant Hydrology **33**: 149-169.
- Schiff, K., S. Bay et C. Stansky (2002). "Characterization of stormwater toxicants from a urban watershed to freshwater and marine organisms." Urban water **4**: 215-227.
- Schulin, R., G. Geiger et G. Furrer (1995). Heavy metals retention by soil organic matter under changing environmental conditions. In: Biogeochemistry of pollutants in soils and sediments, Salomons W. and Stigliani W.M. Eds: 53-85.
- Séquaris, J.-M. et H. Lewandowski (2003). "Physicochemical characterization of potential colloids from agricultural topsoils." Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects **217**: 93-99.
- Séquaris, J.-M., M. R. Magarinos, C. Moreno Medrano, G. Guisado Barrios et H.-D. Narres (2004). Aggregation of potentially mobile colloidal particles from german arable topsoils. Eurosoil, Freiburg (Allemagne).
- Shein, E. V. et E. Y. Milanovsky (2004). Soil aggregate stability and organic matter. Eurosoil, Freiburg (Allemagne).
- Sierra, J. et P. Renault (1998). "Temporal pattern of oxygen concentration in a hydromorphic soil." Soil Science Society of America Journal **62**(5): 1398-1405.
- Sigg, L., P. Behra et W. Stumm (2000). Chimie des milieux aquatiques: chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement, Ed Dunod, 567 p.
- Siriwardene, N., B. E. Hatt, A. Deletic et T. D. Fletcher (2005). Laboratory experiments for predicting clogging in stormwater infiltration systems. ICUD (International conference on urban drainage), Copenhagen (Danemark).
- Skipper, H. D., A. G. Wollum, R. F. Turco et D. C. Wold (1996). "Microbiological aspects of environmental fate studies of pesticides." Weed technology **10**: 174-190.
- Smith, R. E., K. R. J. Smetten, P. Braodbridge et D. A. Woolhiser (2002). "Infiltration theory for hydrology applications." American Geophysical Union, Washington.
- Smullen, J. T., A. L. Shallcross et K. A. Cave (1999). "Updating the U.S. nationwide urban runoff quality data base." Water Science and Technology **39**(12): 9-16.
- Spadini, L. (2004). Transfert réactif - cours - LGIT, Grenoble.
- Spark, K. M. et R. S. Swift (2004). Relationship between organic carbon and the stability of soil microaggregates. Eurosoil, Freiburg (Allemagne).
- Stead-Dexter, K. et N. I. Ward (2004). "Mobility of heavy metals within freshwater sediments affected by motorway stormwater." Science of the total environment **334-335**: 271-277.
- Stemmer, M., M. H. Gerzabek et E. Kandeler (1998). "Organic matter and enzyme activity in particle-size fractions of soils obtained after low-energy sonication." Soil Biol. Biochem. **30**(1): 9-17.
- Stumm, W. (1993). "Aquatic colloids as chemical reactants: surface structure and reactivity." Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects **73**: 1-18.
- Tack, F. M. G., S. P. Singh et M. G. Verloo (1999). "Leaching behaviour of Cd, Cu, Pb and Zn in surface soils derived from dredged sediments." Environmental pollution **106**: 107-114.
- Taylor, J. P., B. Wilson, M. S. Mills et R. G. Burns (2002). "Comparison of microbial

- numbers and enzymatic activities in surface soils and subsoils using various techniques." Soil Biology and Biochemistry **34**: 387-401.
- Tejada, M. et J. L. Gonzalez (2007). "Influence of organic amendements on soil structure and soil loss under simulated rain." Soil and Tillage Research **93**(1): 197-205.
- Tessier, A., P. G. C. Campbell et N. Bisson (1979). "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals." Analytical Chemistry **51**(7): 844-851.
- Topp, G. C., J. L. Davis et A. P. Annan (1980). "Electromagnetic determination of soil water content: measurements in coaxial transmission lines." Water Res. Rech. **16**(3): 574-582.
- Totsche, K. U. (2004). Vadose zone colloid dynamics: A key issue for fluid flow and solute transport? Eurosoil, Freiburg (Allemagne).
- Triffault-Bouchet, G. (2004). Effets sur les écosystèmes aquatiques lenticques des émissions de polluants provenant de différents modes de valorisation/élimination de déchets - Application à des mâchefers d'UIOM et à des boues de dragage de canaux. Présentée en vue d'obtenir le grade de Docteur de l'Université de Savoie, Spécialité "Biologie et Biochimie Appliquées", Université de Savoie, 309 p.
- Usman, A. R. A., Y. Kuzyakov et K. Stahr (2004). Sorption, desorption, and immobilization of heavy metals by artificial soil. Eurosoil, Freiburg (Allemagne).
- Vachaud, G. et J.-L. Thony (1971). "Hysteresis during infiltration and redistribution in a soil column at different initial water contents." Water Res. Rech. **7**(1): 111-127.
- Valsecchi, G., C. Gigliotti et A. Farini (1995). "Microbial biomass, activity, and organic matter accumulation in soils contaminated with heavy metals." Biol. Fertil. Soils **20**: 253-259.
- Van Beelen, P. et A. K. Fleuren-Kemilä (1997). "Influence of pH on the toxic effects of Zn, Cd and Pentachlorophenol on pure cultures of soil microorganisms." Environmental Toxicology and Chemistry **16**(2): 146-153.
- Van Gestel, M., R. Merckx et K. Vlassak (1993a). "Microbial biomass and activity in soils with fluctuating water contents." Geoderma **56**: 617-626.
- Van Gestel, M., R. Merckx et K. Vlassak (1993b). "Microbial biomass responses to soil drying and rewetting: the fate of fast- and slow-growing microorganisms in soils from different climates." Soil Biology and Biochemistry **25**(1): 109-123
- Wan, J. et J. L. Wilson (1994a). "Visualization of the role of the gas-water interface on the fate and transport of colloids in porous media." Water Res. Rech. **30**(1): 11-23.
- Wan, J. et J. L. Wilson (1994b). "Colloid transport in unsaturated porous media." Water Res. Rech. **30**(4): 857-864.
- Wan, J., J. L. Wilson et T. L. Kieft (1994). "Influence of the gas-water interface on transport of microorganisms through unsaturated porous media." Applied and Environmental Microbiology **60**(2): 509-516.
- Wang, W. Z., M. L. Brusseau et J. F. Artiola (1997). "The use of calcium to facilitate desorption and removal of cadmium and nickel in subsurface soils." Journal of Contaminant Hydrology **25**: 325-336.
- Wedepohl, K. H. (1995). "The composition of the continental crust." Geochimica and cosmochimica acta **59**(7): 1217-1232.
- Welp, G. (1999). "Inhibitory effects of the total and water-soluble concentrations of nine different metals on the dehydrogenase activity of a loess soil." Biol. Fertil.

- Soils **30**(1-2): 132-139.
- White, C., S. C. Wilkinson et G. M. Gadd (1995). "The role of microorganisms in biosorption of toxic metals and radionuclides." International biodeterioration and biodegradation: 17-40.
- 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.
- Xue, H. B., W. Stumm et L. Sigg (1988). "The binding of heavy metals to algal surfaces." Water Research **22**:917-926.
- Yong, R. N. et T. W. Sheremata (1991). "Effect of chloride ions on adsorption of cadmium from a landfill leachate." Can. Geotech. J. **28**: 378-387.
- Zachara, J. M., J. A. Kittrick, S. E. Dake et J. B. Harsh (1989). "Solubility and surface spectroscopy of zinc precipitates on calcite." Geochimica and cosmochimica acta **53**: 9-19.
- Zurmühl, T. et W. Durner (1996). "Modeling transient water and solute transport in a biporous soil." Water Res. Rech. **32**(4): 819-829.
- Zvikelsky, O., N. Weisbrod et D. Avraham (2004). Colloidal Transport in Natural Discretely Fractured Rock. Eurosoil, Freiburg (Allemagne).

Mobilisation et transfert de Zn, Cd, Cu et des colloïdes bactériens dans les bassins d'infiltration d'eaux pluviales : influence des conditions hydrodynamiques

Résumé

L'urbanisation accroît l'imperméabilisation des surfaces, donc augmente les volumes et les charges polluantes des eaux pluviales. Dans l'Est lyonnais, celles-ci sont traitées *via* des techniques alternatives, les bassins d'infiltration. Les polluants s'accumulent à la surface des bassins, mais leur devenir à long terme est peu connu. En particulier, les bactéries sont susceptibles de faciliter le transfert des métaux lourds à travers la zone non-saturée du sol vers la nappe phréatique sous-jacente. Le présent travail se propose donc d'étudier les mécanismes et les conditions de mobilisation et de transfert de trois cations métalliques (Zn, Cd, Cu) et des colloïdes bactériens, dans les conditions hydrodynamiques subies par les bassins d'infiltration *in situ*.

La mobilisation du cuivre depuis l'horizon pollué dépend fortement du transfert de la solution de sol et des conditions hydrodynamiques initiales et aux limites, tandis que les autres éléments sont dissous depuis une gangue organo-minérale commune, en quantités similaires quelles que soient les conditions expérimentales. Les concentrations en bactéries dans les effluents, enfin, ne dépendent ni de la teneur en eau initiale ni des conditions de flux. Les quantités de cuivre et de colloïdes organiques et minéraux potentiellement mobilisables depuis les horizons pollués sont élevées. Le sol sain sous-jacent retient partiellement la matière dissoute et particulaire, mais les chemins préférentiels et le transfert colloïdal, qui dépendent des conditions hydrodynamiques, favorisent le transfert des métaux. Par conséquent, un curage régulier des bassins et une rétention des particules en amont des bassins sont préconisés.

Mobilisation and transfer of Zn, Cd, Cu and bacterial colloids in infiltration basins : influence of hydrodynamical conditions

Abstract

Surfaces impermeability is enhanced by urbanisation, leading to the increase of volumes and polluting loads of stormwater runoff. Consequently, in the East of Lyon, stormwater are discharged in infiltration basins. Contaminants are supposed to accumulate at their surface layer, but little is known concerning their long term fate. In particular, bacteria are liable to facilitate metallic transfer through the vadose zone to the aquifer. This study aims at identifying mechanisms and conditions of mobilisation and transfer of three heavy metals (Zn, Cd, Cu) and bacterial colloids, in realistic conditions.

Copper mobilisation from the polluted layer depends on soil solution transfer and hydrodynamical conditions, while other elements seem to be dissolved from a common organo-mineral matrix: amounts released are similar whatever the experimental conditions. Finally, bacteria contents depend neither on initial water content, nor on flow conditions. Amounts of Cu and colloids potentially released from the polluted layer are substantive. The unpolluted layer retains a fraction of dissolved and colloidal matter, but preferential flows and colloidal transport, depending on hydrodynamical conditions, favours metallic transfer. Consequently, a scheduled scrapping of the polluted layer and an improvement of the retention of particles before they enter basins are advised.

Mots clés : Métaux lourds, colloïdes, bactéries, transfert, bassins d'infiltration