



OPUR : Observatoire d'hydrologie urbaine en Île de France
Thème de recherche 3: Gestion à la source des eaux pluviales
Action de recherche 3.5 : Analyse des dynamiques temporelles au
niveau d'un ouvrage de biorétention

***SPECIATION DES MICROPOLLUANTS METALLIQUES DANS
LES EAUX DES OUVRAGES DE GESTION DES EAUX
PLUVIALES – RELATION AVEC LA MOBILITE DE LA
FRACTION DISSOUTE***

Rapport de recherche OPUR
Travaux menés dans le cadre du réseau de recherche Urbis avec le soutien financier
de l'OFB

C. Balland-Bolou-Bi, L. Jean-Soro, A. Goffin, I. Abdoulaye, R Grégoire, L.
Boudahmane, M. Saad, B. Béchet, MC Gromaire
Novembre 2023



Etude préliminaire

Transfert et devenir des contaminants urbains dans le sol des ouvrages de gestion à la source des eaux pluviales

Rapport 1

Spéciation des micropolluants métalliques dans les eaux des ouvrages de gestion des eaux pluviales - Relation avec la mobilité de la fraction dissoute

Balland-Bolou-Bi C., Jean-Soro L., Goffin A., Abdoulaye Ima A.,
Grégoire R., Boudahmane L., Saad M., Béchet B., Gromaire M.C.



Table des matières

Liste des figures	5
Liste des tableaux	6
Glossaire	8
1 Introduction.....	10
1.1 Contexte	10
1.2 Objectifs des travaux menés	11
2 Synthèse bibliographique.....	12
2.1 Nature, origine et importance de la contamination des ruissellements de voirie en éléments traces métalliques	12
2.2 Les ouvrages de filtration / infiltration à la source des ruissellements de voirie	13
2.2.1 Les ouvrages filtrants végétalisés visant une filtration à la surface	13
2.2.2 Les ouvrages filtrants végétalisés visant une filtration en milieu poreux	14
2.3 Performance épuratoire des ouvrages de filtration / infiltration	15
2.4 Spéciation physique et chimique des métaux.....	17
2.4.1 Définitions	17
2.4.2 Spéciation physique et chimique des métaux dans les eaux de ruissellement	19
2.4.3 Processus susceptibles de modifier la spéciation des métaux lors de l'écoulement de l'eau au travers du sol de l'ouvrage	20
2.4.4 Synthèse des données de la littérature sur l'évolution de la spéciation des métaux entre l'eau de ruissellement et les percolats issus de ouvrages de filtration/infiltration.	21
3 Matériels et méthodes expérimentales	23
3.1 Sites d'étude et échantillonnage des eaux sur le terrain	23
3.1.1 Site de Compans - Accotement filtrant et noue de biorétention (Seine et Marne).....	23
3.1.2 Bassin de rétention-infiltration des eaux de ruissellement du pont de Chevire (Nantes)	24
3.1.3 Prélèvements de sol de Compans pour les expériences de lixiviation en colonne de laboratoire.....	27
3.2 Protocoles expérimentaux	29
3.2.1 Expérimentation au laboratoire sur colonne de sol.....	29
3.2.2 Fractionnement physique des métaux sous forme particulaire et dissoute.....	29
3.2.3 Mesure de la fraction labile par méthode du disque chélatant.....	30
3.2.4 Mesures des paramètres physico-chimiques des eaux.....	31
3.2.5 Caractérisation de la matière organique.....	31
3.3 Evaluation de l'activité microbienne à travers la mesure des activités enzymatiques.....	33
3.4 Analyses chimiques	33

4	Résultats	34
4.1	Caractérisation des eaux aux différents niveaux des ouvrages d'infiltration étudiés	34
4.1.1	Caractérisation physico-chimique globale des eaux	34
4.1.2	Caractérisation de l'activité microbienne et de la matière organique des eaux avant et après infiltration	35
4.1.3	Caractérisation et suivi de la MOD	36
4.1.4	Concentrations des éléments majeurs sous forme ionique	38
4.1.5	Spéciation physique des éléments majeurs	40
4.2	Concentrations totales et spéciation physique des éléments trace métalliques	43
4.2.1	Concentrations totales	43
4.2.2	Concentrations <0,45µm et importance relative de la fraction <0,45µm	44
4.2.3	Spéciation physique des ETM	46
4.2.4	Labilité des métaux.....	48
4.3	Expérimentations en laboratoire sur colonnes de sol.....	50
5	Conclusion	52
6	Références.....	55

Liste des abréviations

As : Arsenic

Cd : Cadmium

COD : Carbone Organique Dissous

COT : Carbone Organique Total

Cr : Chrome

Cu : Cuivre

ETM : Éléments Traces Métalliques

FDA : Fluorescéine Diacétate

LEE : Laboratoire Eau Environnement

LEESU : Laboratoire Eau, Environnement et Systèmes Urbains

MES : Matière En Suspension

MO : Matière Organique

MOD : Matière Organique Dissoute

Ni : Nickel

NQE : Normes de Qualité Environnement

Pb : Plomb

UPEC : Université Paris Est-Créteil

Zn : Zinc

Liste des figures

Figure 1. Polluants majeurs présents dans les eaux de ruissellement des chaussées (Boisson 2006) .	12
Figure 2. Bande enherbée au bord d'une route (Source: Trinkhaus Engineering) et noue enherbée (Flanagan, 2019).....	14
Figure 3. Définitions opérationnelles des fractions granulométriques d'après Lindfors et al. 2021, modifié par Dang en 2023	18
Figure 4. Réactions d'échange du métal M avec les constituants organiques et inorganiques du milieu aquatique (Buffle, 1988).....	19
Figure 5. Schéma de synthèse des processus impliqués dans la rétention et le transfert des métaux dissous dans le sol. (Tedoldi et al., 2017)	21
Figure 6. Photo et coupe des ouvrages de Compans (accotement filtrant et noue filtrante)	23
Figure 7. Pont (a) et bassin de Cheviré (b et c).....	25
Figure 8. dispositif de prélèvement des eaux de ruissellement au niveau de la buse d'entrée	25
Figure 9. implantation des mini-piézomètre dans le bassin	26
Figure 10. Coupe longitudinale de la noue (A), coupe transversale de l'accotement (B) et les lieux de prélèvements des sols (C).....	28
Figure 11. Photo d'une colonne de sol.....	29
Figure 12. Dispositif de filtration en cascade utilisé au Laboratoire	30
Figure 13. Photographie du système pour disque chélatant	31
Figure 14. intensité moyenne de fluorescence des bandes de fluorescence (n=3 campagnes) observées dans l'eau de ruissellement ainsi que dans les drains d'une noue et d'un accotement (Compans)	36
Figure 15. intensité moyenne de fluorescence des bandes de fluorescence normalisées au COD (n=3) observées dans l'eau de ruissellement ainsi que dans les drains d'une noue et d'un accotement (Compans)	37
Figure 16. intensité de fluorescence des bandes de fluorescence observées dans les échantillons d'eau provenant du bassin d'infiltration de Cheviré : eau de ruissellement (ER) ; eau de surface du bassin (ES) ; sortie de l'eau de surface du bassin (ES-sortie) ; eau d'infiltration (EI) ; sortie eau infiltration (ES-infiltration).....	37
Figure 17. intensité de fluorescence des bandes de fluorescence normalisées au COD, observées dans les échantillons d'eau provenant du bassin d'infiltration de Cheviré : eau de ruissellement (ER) ; eau de surface du bassin (ES) ; sortie de l'eau de surface du bassin (ES-sortie) ; eau d'infiltration (EI) ; sortie eau infiltration (ES-infiltration)	38
Figure 18. Répartition des éléments majeurs entre fraction particulaire et dissoute sur le site de Cheviré	41
Figure 19. Répartition des éléments majeurs entre fractions particulaire, colloïdale et dissoute dans les eaux de ruissellement de Cheviré (1 évènement pluvieux)	41
Figure 20. Répartition des éléments majeurs entre fraction particulaire et dissoute dans les eaux de ruissellement du site de Compans	42
Figure 21. Répartition des éléments majeurs entre fraction particulaire et dissoute dans les eaux de drainage de l'accotement filtrant de Compans.....	42

Figure 22. Répartition des éléments majeurs entre fraction particulaire et dissoute dans les eaux de drainage de la nue de biorétention de Compans.....	42
Figure 23. Répartition en pourcentage du cuivre et du zinc entre les fractions $> 0,45 \mu\text{m}$ et $< 0,45 \mu\text{m}$ pour les eaux de ruissellement (ER), les eaux de l'accotement (EA) et les eaux de la noue (EN) du site de Compans.....	45
Figure 24. Répartition en pourcentage du cuivre et du zinc entre les fractions, particulaire $> 0,45 \mu\text{m}$ et dissoute $< 0,45 \mu\text{m}$, pour les eaux de ruissellement (ER), les eaux de surface (ES) et les eaux d'infiltration (EI) (au milieu (M) et en sortie (S)) du bassin de Cheviré.....	46
Figure 25. Répartition en pourcentage du cuivre et du zinc entre les différentes fractions (particulaire $> 8 \mu\text{m}$, colloïdale compris entre $8 \mu\text{m}$ et 5kDa et dissoute $< 5 \text{kDa}$) pour les eaux de ruissellement (ER), les eaux de l'accotement (EA) et les eaux de la noue (EN) du site de Compans	47
Figure 26. Répartition en concentration du cuivre et du zinc entre les différentes fractions (particulaire $> 8 \mu\text{m}$, colloïdale compris entre $8 \mu\text{m}$ et 5kDa et dissoute $< 5 \text{kDa}$) pour les eaux de ruissellement (ER), les eaux de l'accotement (EA) et les eaux de la noue (EN) du site de Compans	47
Figure 27. Pourcentage de cuivre et de zinc labile et inerte dans la fraction $< 5 \text{kDa}$ pour les eaux de ruissellement (ER), les eaux de l'accotement (EA) et les eaux de la noue (EN) du site de Compans ...	48
Figure 28. Concentration de cuivre et zinc labile pour les eaux de ruissellement (ER), les eaux de l'accotement (EA) et les eaux de la noue (EN) du site de Compans	48
Figure 29. Pourcentage de cuivre et zinc labile et inerte dans la fraction $< 0,45 \mu\text{m}$ pour les eaux de ruissellement (ER), les eaux de surface (ES) et les eaux d'infiltration (EI) (au milieu (M) et en sortie (S)) du bassin de Cheviré	49
Figure 30. Pourcentage de zinc labile et inerte dans la fraction $< 0,45 \mu\text{m}$ pour les eaux de ruissellement (ER), les eaux de surface (ES) et les eaux d'infiltration (EI) (au milieu (M) et en sortie (S)) du bassin de Cheviré.....	49
Figure 31. Répartition des différentes fractions des métaux (particulaire $> 0,45 \mu\text{m}$; colloïdale compris entre $0,45 \mu\text{m}$ et 5kDa et dissoute $< 5 \text{kDa}$) après l'expérimentation en colonne avec les sols de la noue (EN) et les sols issus de l'accotement (EA).	51

Liste des tableaux

Tableau 1 Ordres de grandeur (minimum, maximum sur les 4 sites et gamme des médianes) des concentrations moyennes événementielles (CME) totale et dissoute ($< 0,45 \mu\text{m}$) en métaux dans les eaux de ruissellement de 4 sites de voirie et parking en Ile de France (Gromaire et al. 2022).....	13
Tableau 2. Indicateurs de performance épuratoire de l'accotement filtrant et de la noue filtrante (Flanagan et al. 2020) - valeur médiane (minimum ; maximum)	16
Tableau 3. Performances de différents ouvrages (Gromaire et al. 2020)	16
Tableau 4. Synthèse des données de la littérature sur l'évolution de la spéciation des métaux entre l'eau de ruissellement et les percolats - 1 = (Dang 2023), 2 = (Lange et al. 2020).....	22
Tableau 5. Caractéristiques des échantillons collectés à Compans	24
Tableau 6. Caractéristiques des échantillons collectés à Cheviré	26
Tableau 7. Localisation des points de prélèvement des colonnes de sols	27
Tableau 8. Localisation spectrale des fluorophores de la MOD dans les milieux récepteurs.....	32

Tableau 9. Concentrations des paramètres globaux dans les échantillons collectés sur les deux sites	34
Tableau 10. Récapitulatif des paramètres liés à la fraction organique dans les ouvrages ainsi que de l'activité microbienne. NA signifie non analysé.	35
Tableau 11. Concentrations en cations et en anions dans les différents types d'eau (en mg/L) et forces ioniques calculées (mol/L) - n.d. non déterminé	39
Tableau 12. concentrations totales en éléments trace dans les eaux prélevées sur le site de Compans	43
Tableau 13. concentrations totales en éléments trace dans les eaux prélevées sur le site du bassin de Cheviré.....	44
Tableau 14. concentrations en éléments trace (< 0,45 µm) dans les eaux prélevées sur le site de Compans ; dans le cadre des cascades de filtration.....	44
Tableau 15. concentrations en éléments trace (< 0,45 µm) dans les eaux prélevées sur le site de Cheviré ; dans le cadre des cascades de filtration.....	45
Tableau 16. Paramètres globaux mesurés dans les percolats des colonnes de sol et concentrations en Cu et Zn extractible	50
Tableau 17. Données récapitulatives obtenues lors des expérimentations en laboratoire sur les colonnes de sol. D'après le test Anova (Test post-hoc Scheffe), les données entre les colonnes issues de la noue et celles issues de l'accotement sont significativement différentes.....	52
Tableau 18. Matrice de corrélation de Pearson réalisées sur l'ensemble des échantillons n =24 pour les variables l'activité enzymatique totale (FDA), le carbone organique dissous (COD), E2/E3, les fractions particulaire, colloïdale et dissoute de Cuivre et de Zinc. Les valeurs en gras correspondent aux valeurs significatives.	52

Glossaire

Adsorption: C'est un phénomène physique ou chimique par lequel des atomes, des ions ou des molécules se fixent sur une surface solide depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide. Cette interaction fait intervenir des forces plus ou moins solides (Van der Waals, liaisons ioniques ou covalentes). C'est le cas de l'adsorption de micropolluants, tels que les métaux lourds, sur les particules solides se trouvant dans le milieu ou de l'adsorption de composés indésirables sur du charbon actif dans les procédés de traitement de l'eau.

Bioaccumulation: c'est un phénomène de concentration de certaines substances dans l'organisme des êtres vivants (...). Ce phénomène se rencontre à tous les niveaux de la chaîne trophique

Biodégradation: dégradation de la matière organique par l'ensemble des microorganismes présents dans l'eau et en premier lieu les bactéries qui y puisent l'énergie et les substances nécessaires à leur croissance et à leur métabolisme

Colloïdale : les colloïdes sont des microparticules ou de macromolécules qui sont suffisamment petites pour participer au mouvement brownien, mais suffisamment grandes pour servir de support à des molécules de dimensions plus faibles. Ces dernières sont alors adsorbées en surface et ne se trouvent plus dans l'eau sous forme de molécules libres. Les dimensions des colloïdes peuvent varier de quelques nanomètres à quelques micromètres

Disques chélatant : disques filtrants permettant de retenir par complexation les métaux labiles d'un échantillon d'eau.

Eaux de ruissellement : eaux issues des précipitations atmosphériques qui s'écoulent sur une surface pour atteindre le réseau d'assainissement ou un milieu récepteur aquatique.

Eaux pluviales : Indiquent les eaux transitant par temps de pluie dans le réseau d'assainissement pluvial strict. Ses caractéristiques peuvent être différentes de celles des eaux de ruissellement à cause de mauvais branchements dans les réseaux (mélanges avec les eaux usées) et des phénomènes de dépôts/érosion de polluants dans le réseau.

Eléments trace métallique : composés métalliques naturellement présents en quantité variable dans les sols ou les eaux, dont certains sont indispensables aux organismes qui y vivent.

Flux : quantité de micropolluants véhiculés par un type d'effluent. On calcule un flux en multipliant une concentration par un débit.

Fraction biodisponible : désigne la fraction d'une substance ayant la possibilité d'être absorbée et d'être utilisée par le métabolisme d'un organisme vivant.

Hydrolise : réaction chimique dans laquelle une liaison covalente est rompue par action d'une molécule d'eau. **HYDROPHILE :** composé ayant une affinité pour l'eau et tendance à s'y dissoudre ou qui l'absorbe

Milieus récepteurs : milieu naturel recevant les eaux, épurées ou non, restituées par les systèmes d'assainissement (rivière, lac, étang, fossé, eaux souterraines, sols...).

Norme de qualité environnementale : C'est la concentration d'un micropolluant (ou d'un groupe de micropolluants) définie pour l'eau, les sédiments et qui ne doit pas être dépassée, afin de protéger la santé humaine et l'environnement. Les normes de qualité

environnementale sont définies dans le contexte réglementaire de la directive cadre sur l'eau, ou DCE (2000/60/EC).

Phase particulaire/phase dissoute : état dans lequel un élément chimique peut être retrouvé dans un liquide, sous forme de particule, ou dissout au sein du liquide.

Spéciation : ensemble des formes chimiques ou structurales que peut prendre un composé chimique.

1 Introduction

1.1 Contexte

Les eaux de ruissellement sont issues des précipitations qui ruissellent à la surface du sol. L'urbanisation induit une imperméabilisation des sols qui affecte la qualité et la quantité des eaux de ruissellement sur les surfaces urbaines (Abbar, 2018). Les charges polluantes véhiculées par les eaux de ruissellement, sont dues aux émissions du trafic routier, du chauffage, des activités industrielles et, à l'usure et au lessivage des revêtements de surface et des matériaux de construction ...

Les contaminants peuvent être soit sous forme dissoute, soit sous forme de particules lessivées par les eaux. La charge en polluants dépend de facteurs multiples comme l'intensité de la pluie, la durée de temps sec précédent l'évènement pluvieux, la nature du matériau de surface (béton, bitume, ...), le trafic, la taille du bassin versant contributif, la nature des activités anthropiques localement, (Abbar, 2018; Briand et al., 2018). S'il n'y a pas de textes réglementaires spécifiques fixant des objectifs de qualité pour les eaux de ruissellement et imposant leur traitement, la Directive Cadre Européenne sur l'Eau de 2000 (2000/60/CE et 2006/11/CE), et ses textes d'application nationaux (loi sur l'eau de 2006), imposent de réduire à la source les contaminations pour préserver les milieux aquatiques et de prendre les mesures nécessaires pour l'atteinte de leur bon état écologique. Cela suppose d'agir également sur la réduction des apports de pollution diffuse par les ruissellements urbains ou routiers.

Les systèmes de gestion traditionnelle des eaux pluviales urbaines, basés sur la collecte et l'évacuation rapide des eaux par un système de canalisations ont montré leurs limites au cours des dernières décennies : surcharge conduisant à des inondations, surverse d'eaux unitaires (mélange d'eaux usées et d'eaux pluviales) non traitées, rejets directs et centralisés d'eaux pluviales chargées en micropolluants et contribuant à la pollution chronique des milieux récepteurs. Face aux enjeux de reconquête de la qualité des milieux aquatiques mais aussi aux enjeux liés aux perturbations climatiques qui tendent à aggraver les phénomènes pluvieux extrêmes, de nouveaux paradigmes de gestion des eaux pluviales sont promus aujourd'hui. Ils reposent sur une gestion à la source des ruissellements en favorisant les processus naturels de rétention, d'infiltration et de filtration des eaux (rétention de la pollution) au travers de sols végétalisés (au sens intentionnel) ou non. Ces systèmes alternatifs de gestion des eaux de ruissellement visent à contrôler les débits d'eau rejetés dans les milieux récepteurs pour diminuer la fréquence des inondations, favoriser la recharge des nappes souterraines et améliorer la qualité des eaux surversées ou infiltrées.

Différents types d'ouvrages peuvent être mis en place, selon les besoins techniques, les configurations de site et les usages (noue, bassin, chaussées perméables, jardin de pluie....). Une technique particulièrement adaptée à la gestion des eaux pluviales et pouvant répondre à d'autres critères, tel que l'intégration paysagère, est la « biofiltration » ou « biorétention ». Cette technique consiste à collecter les eaux de ruissellement et à les infiltrer et filtrer au travers d'un substrat végétalisé. Les percolats peuvent ensuite être exfiltrés vers le sol sous-jacent ou être collectés dans un drain et restitués aux milieux récepteurs.

Ces ouvrages présentent des performances intéressantes pour la maîtrise des flux polluants. Différentes études (Briand et al., 2018; Flanagan et al., 2018; Tedoldi D., 2017) montrent une bonne rétention des contaminants particuliers dans la première couche du sol. La phase dissoute des polluants et celle associée aux particules très fines sont en revanche moins bien interceptées. Les facteurs limitant *in-situ* la rétention des composés dissous ne sont pas clairement identifiés à ce jour mais, outre la structure du sol, ils pourraient être liés à la spéciation des polluants dans les eaux de ruissellement, ou à des processus biotiques et abiotiques ayant lieu dans le sol/substrat. L'association des micropolluants à des phases particulaires très fines et mobiles, qualifiées de colloïdes (particules de taille comprise entre 1 nm jusqu'à une dizaine de μm) - présentes dans le ruissellement ou issues du substrat filtrant - pourrait limiter leur rétention, tandis que l'activité biologique dans le substrat pourrait favoriser la remobilisation des polluants piégés. Les particules minérales de taille inférieure à

10 µm, la matière organique dissoute et les microorganismes peuvent alors jouer le rôle de vecteurs de la contamination.

Une meilleure compréhension des processus en jeu, tels que la filtration physique, la sorption, qui affectent les polluants dans ces systèmes est essentielle pour prédire de manière fiable leurs performances (Moura, 2008). Elle passe par une **meilleure connaissance de la forme physique et chimique sous laquelle se trouvent les polluants, notamment métalliques. C'est l'objectif général fixé pour ce volet du projet financé par l'OFB.**

1.2 Objectifs des travaux menés

Issue des résultats de projets tels que Roulepur, la question qui sous-tend ce travail est la suivante : “Pourquoi la performance épuratoire sur la fraction dissoute est-elle faible dans de nombreux ouvrages de biofiltration ? “.

Les travaux présentés dans ce rapport ont pour objectif d'apporter des éléments de compréhension sur les facteurs facilitant le transfert des micropolluants métalliques dans les ouvrages de biorétention des eaux pluviales, et limitant l'efficacité de dépollution. Ils reposent sur une étude fine de la spéciation physique et chimique des éléments trace métalliques, notamment le cuivre et le zinc, pour aller au-delà du fractionnement normé à 0,45 µm qui intervient dans le domaine particulaire colloïdal.

Les ETM et les phases porteuses des ETM ont été fractionnés et analysés en entrée et en sortie d'ouvrages de biorétention d'eaux de ruissellement de voirie : un bassin d'infiltration (site de Cheviré, Nantes) ; une noue et un accotement filtrants (site de Compans, région parisienne étudié par (Flanagan, 2018)).

Un protocole de spéciation physique développé par Dang (2023) a été appliqué aux eaux de ruissellement brutes et aux eaux épurées par filtration dans le sol constitutif des ouvrages. Il a aussi été appliqué aux lixiviats de colonnes de sol non remaniées prélevées en surface de l'accotement filtrant et de la noue filtrante obtenus par percolation d'une eau minérale.

Après une partie bibliographique, ce rapport présente 1) la spéciation physique des métaux et des éléments majeurs, 2) la caractérisation de la matière organique dissoute, potentiellement phase porteuse et 3) la caractérisation d'autres paramètres susceptibles d'influencer la spéciation des métaux (anions, acides organiques, activité biologique...). Les conclusions porteront sur la distribution des ETM entre différentes fractions particulières et l'implication sur la mobilité de ces ETM.

Les résultats présentés dans ce rapport sont issus du travail réalisé par deux étudiants de master :

- Romain GREGOIRE (2 mois de stage en 2022, master 1 Sciences et Technologie de l'Agriculture, de l'Alimentation et de l'Environnement - Ingénierie biologique pour l'environnement)
- Ali Abdoulaye IMA (3 mois de stage en 2023, master 2 Quatro, Université Rennes 1).

Le travail résulte aussi d'une collaboration entre des équipes de recherche de l'observatoire OPUR en région parisienne et de l'observatoire ONEVU à Nantes, au sein du réseau de recherche Urbis. Il s'inscrit dans la continuité des travaux menés en région parisienne durant le projet Roulepur - en particulier la thèse de (Flanagan, 2018) portant sur la performance épuratoire d'ouvrages de biorétention – et en région nantaise, la thèse de (Dang, 2023) portant sur les apports de la spéciation physique et chimique pour la compréhension de la dynamique des contaminants métalliques en gestion des eaux pluviales.

2 Synthèse bibliographique

2.1 Nature, origine et importance de la contamination des ruissellements de voirie en éléments traces métalliques

De nombreux travaux (Gasperi et al., 2022; Huber et al., 2016; Kayhanian, 2012), attestent de la contamination du ruissellement de voirie en polluants variés, dont les éléments traces métalliques (ETM) (Cd, Cr, Cu, Zn,). Ils proviennent de l'usure des garnitures de frein et des pneumatiques, de la corrosion des véhicules et des chaussées, des fuites de carburant et d'huile mais aussi des gaz d'échappement (Figure 1). Les émissions de ces ETM dans le domaine routier sont essentiellement chroniques et liées au trafic automobile, mais peuvent également être accidentelles (accidents de la route), saisonnières (salage hivernal) et temporaires (pollution durant les phases de travaux).

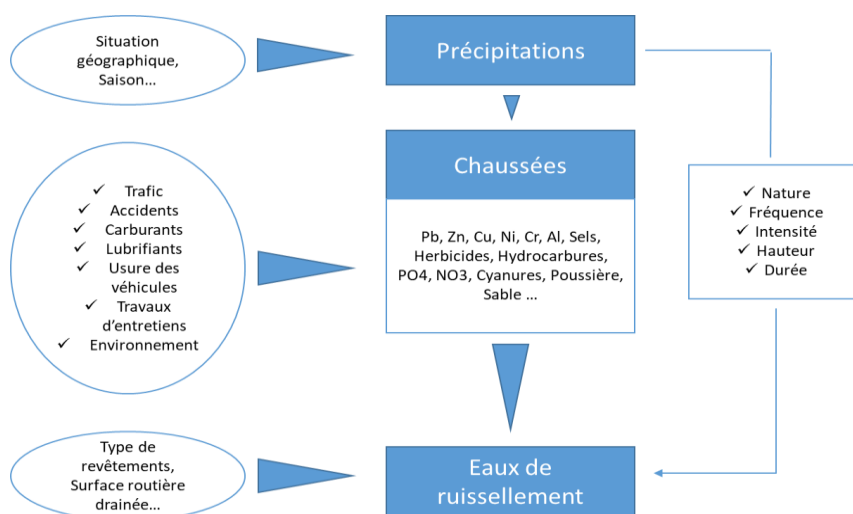


Figure 1. Polluants majeurs présents dans les eaux de ruissellement des chaussées (Boisson 2006)

Le Tableau 1 synthétise les gammes de concentrations moyennes événementielles mesurées en région parisienne durant le projet Roulépur sur un parking résidentiel, une voie urbaine à circulation modérée, et deux voiries urbaine et périurbaine à forte circulation en région parisienne (Gromaire et al., 2020). Parmi les 6 ETM présentés, Zn et Cu sont particulièrement emblématiques de la contamination des ruissellements de voirie, et retrouvés à des niveaux de concentration de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de $\mu\text{g/l}$. Cr, Ni, Pb sont présents à des concentrations dix fois plus faibles : de quelques $\mu\text{g/l}$ à quelques dizaines de $\mu\text{g/l}$. Cd est détecté à des concentrations généralement inférieures au $\mu\text{g/l}$. Les concentrations médianes observées varient d'un ordre de grandeur d'un site à l'autre en fonction de la nature et de l'intensité du trafic, mais également de l'environnement de la voirie (milieu ouvert ou fermé), de l'état des revêtements routier, de la présence éventuelle de mobilier métallique (ex. rambardes galvanisées). Sur un même site, elles peuvent varier de deux ordres de grandeur d'un événement pluvieux à un autre en fonction des caractéristiques pluviométriques (hauteur d'eau, intensité), de l'antécédent pluvieux (durée de temps sec précédente), de la saison.

Si l'on ne considère que la phase inférieure à $0.45\mu\text{m}$ (définition opérationnelle de la phase dissoute), les concentrations sont nettement plus faibles mais restent supérieures aux normes de qualité environnementales (NQE). Ainsi, pour les deux sites de voiries à forte circulation du projet Roulépur (Tableau 1) les concentrations dissoutes médiane en Cu et Zn sont de l'ordre de 30 à 50 $\mu\text{g/l}$, avec des valeurs extrêmes pour les événements pluvieux les plus contaminés atteignant respectivement 250 et 360 $\mu\text{g/l}$.

Tableau 1. Ordres de grandeur (minimum, maximum sur les 4 sites et gamme des médianes) des concentrations moyennes événementielles (CME) totale et dissoute (<0,45µm) en métaux dans les eaux de ruissellement de 4 sites de voirie et parking en Ile de France (Gromaire et al., 2020)

Synthèse des 4 sites		Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Concentration totale (µg/l)	min - max	0.01 - 4.8	1.4 - 192	7 - 871	0.7 - 51	1.2 - 243	16 - 1653
	médianes	0.08 - 0.28	4.5 - 44	17 - 249	3.0 - 23	6.3 - 55	53 - 600
Concentration dissoute (µg/l)	min - max	0.01 - 0.16	0.2 - 10.6	2.6 - 251	0.2 - 13	0.1 - 3.9	2.4 - 362
	médianes	0.03 - 0.04	0.3 - 1.1	5.8 - 35	0.5 - 3.0	0.2 - 0.8	9.8 - 49
NQE µg/l		0.2	3.4	1.4	4	1.2	7.8
% particulaire	min - max	10 - 100	42 - 100	19 - 98	22 - 100	77 - 100	36 - 98
	médianes	79 - 100	93 - 100	54 - 91	71 - 100	96 - 99	64 - 95

2.2 Les ouvrages de filtration / infiltration à la source des ruissellements de voirie

Les ouvrages d'infiltration sont des techniques alternatives d'assainissement pluvial, complétant ou se substituant aux techniques d'assainissement classiques par collecteurs. Le principe de fonctionnement de ces ouvrages est de recueillir et stocker temporairement les eaux pluviales collectées, et de les restituer au milieu naturel, en totalité ou seulement en partie, à travers le sous-sol et non vers un exutoire de surface. L'intérêt de ces ouvrages est triple : ils jouent un rôle essentiel dans la gestion des eaux pluviales en contribuant à réduire le volume d'eau entrant dans les collecteurs, ils favorisent la recharge de nappes souterraines et limitent le flux de polluants. La « fonction épuratrice » est basée sur la « fonction filtration » de la couche de surface des ouvrages d'infiltration. Cette couche constitue un filtre physique (rétention de particules) et chimique (adsorption des polluants par exemple) pour les eaux s'infiltrant en direction des nappes d'eaux souterraines. Les ouvrages de gestion alternative des eaux pluviales favorisant l'infiltration totale ou partielle peuvent prendre diverses formes. Nous présentons ci-dessous deux catégories : des ouvrages de stockage ou de transport dans des espaces perméables végétalisés, où l'eau est essentiellement gérée en surface et où l'infiltration est une fonction secondaire, des ouvrages où l'infiltration et/ou la filtration au travers d'une couche de substrat végétalisée est la fonction première visée, et la majorité du flux annuel percole à travers le substrat.

2.2.1 Les ouvrages filtrants végétalisés visant une filtration à la surface

Au niveau de ces ouvrages, on retrouve les bandes enherbées et les noues engazonnées ou enherbée (Figure 2).

Les bandes enherbées sont placées en bordure de route, perpendiculairement à la pente, contribuant ainsi à limiter l'érosion des sols par le freinage de l'eau de ruissellement et à augmenter l'infiltration des eaux. La bande enherbée est un ouvrage de prétraitement de l'eau surface. Elle est composée d'une surface comprenant une végétation dense (gazon), alimentée de manière diffuse en eau et conçue avec une petite pente afin de maintenir un écoulement en lame mince à la surface. Au sein de ce système, l'eau est filtrée à travers les brins d'herbe qui ralentissent aussi son écoulement, favorisant ainsi la sédimentation des particules (Flanagan, 2018).



Figure 2. Bande enherbée au bord d'une route (Source: Trinkhaus Engineering) et noue enherbée (Flanagan, 2018)

La noue enherbée est un ouvrage utilisé pour le transport des eaux pluviales pour les zones à faible densité de population, et parfois pour son stockage a fin de régulation du débit. Elle diminue les volumes et la vitesse de ruissellement et augmente l'infiltration et donc la recharge de la nappe phréatique en fonction de la perméabilité du sol. Lorsque l'impact des eaux de ruissellement sur la qualité des milieux récepteurs est devenu un enjeu crucial, cette technique a montré son intérêt dans la gestion du flux polluant via l'infiltration, la sédimentation et la filtration à travers les brins d'herbe. La noue peut aussi être utilisée en lieu et place d'un système de caniveau et d'avaloir. Ces dispositifs ont également un rôle épurateur consistant à éliminer les polluants contenus dans les eaux de ruissellement, notamment par adsorption et filtration (Flanagan, 2018; Kanso, 2021).

2.2.2 Les ouvrages filtrants végétalisés visant une filtration en milieu poreux

Les dispositifs de biorétention ont un double rôle de rétention et d'épuration. Ce sont des ouvrages de géométrie variée, présentant un décaissé de sol peu profond pour stocker temporairement le ruissellement, et aménagés afin de traiter des eaux de ruissellement par filtration au travers d'une couche de substrat. Les eaux traitées peuvent selon la configuration du sol sous-jacent être infiltrées vers le sous-sol et contribuer à la recharge de la nappe phréatique, ou être collectées par un drain et évacuées vers les eaux superficielles. Au-delà de leur fonction épuratoire, les ouvrages de biorétention permettent de réduire les volumes de ruissellement (par exfiltration et/ou par évapotranspiration) et de réguler les débits. Ces ouvrages peuvent être mis en œuvre dans des zones fortement urbanisées, ils sont adaptés à une variété de climats et de conditions géologiques mais ne peuvent pas être utilisés pour traiter une grande surface de drainage.

Le bassin d'infiltration ressemble beaucoup au bassin de **biorétention** par sa fonction de filtration des eaux au travers d'une couche de substrat. Contrairement au cas de l'ouvrage de biorétention, les propriétés de la couche filtrante (le sol du bassin d'infiltration) n'ont pas été spécifiquement choisies pour maximiser les performances épuratoires. Il s'agit souvent du sol naturel du site. De plus, le bassin d'infiltration n'est pas étanchéifié ni drainé comme peuvent l'être certains dispositifs de biorétention. Il se comporte aussi comme un ouvrage de recharge de la nappe phréatique. On distingue deux types de bassin d'infiltration :

- Le bassin d'infiltration : infiltration uniquement, le bassin est l'exutoire du réseau pluvial, l'ensemble des eaux de pluie et de ruissellement collectées est alors infiltré ;
- Le bassin de rétention infiltrant : infiltration + évacuation à débit régulé vers un exutoire, une partie des eaux de pluie et de ruissellement est infiltrée (réduisant la dimension du bassin de rétention) et l'autre est retournée à l'exutoire selon un débit de fuite (Ladislas, 2011).

2.3 Performance épuratoire des ouvrages de filtration / infiltration

Au sein des ouvrages de filtration et d'infiltration, les éléments traces métalliques sont répartis sous différentes fractions (particulaire, dissoute). La performance épuratoire des ouvrages de gestion des eaux pluviales vis-à-vis des micropolluants métalliques est classiquement basée sur le fait que ces éléments sont, dans une proportion importante (entre 40 à 90% selon les éléments), présents sous forme particulaire, c'est-à-dire retenus sur un filtre d'une porosité de 0,45 μm . Dans ce cas, selon le type d'ouvrage, l'épuration de l'eau se fera par décantation de la fraction particulaire ou par filtration physique et interactions physico-chimiques dans un massif poreux. La fraction dissoute (<0,45 μm) est alors considérée comme pouvant être retenue par adsorption sur les matériaux constitutifs des ouvrages (Briand et al., 2018; Flanagan, 2018; Gromaire et al., 2013). Les micropolluants éliminés de la phase aqueuse par décantation, filtration ou adsorption se retrouvent piégés sur la phase solide. Les profils de sols de nombreux ouvrages de filtration/ infiltration (centralisés et amont) montrent que les éléments traces métalliques s'accumulent dans les sédiments et les horizons de surface du sol (Leroy et al., 2016; Tedoldi et al., 2017).

De nombreuses études ont ainsi montré que l'élimination des métaux totaux par filtration du ruissellement sur une colonne de sol est en général efficace, dépassant souvent 80 à 90% (par exemple (Davis et al., 2003; Hatt et al., 2008; Kratky et al., 2017; Søbørg et al., 2017)). Un abattement des concentrations en métaux totaux de 67 à 100% a été observé pour les ouvrages de biorétention des eaux pluviales (Blecken et al., 2009; Hatt et al., 2009; Lange et al., 2020). En revanche, la phase dissoute des polluants et celle associée aux particules très fines sont moins bien interceptées (Lange et al 2020), et des relargages ont également été observés (Søbørg et al., 2017).

Peu d'études se sont focalisées sur le traitement de la fraction métallique dissoute (<0,45 μm) (LeFevre et al., 2015), alors que les normes de qualité environnementale associées à la DCE pour les ETM portent uniquement sur cette phase (EC, 2013). Le manque d'études est d'autant plus important que selon les conditions environnementales, les métaux peuvent se distribuer entre les formes particulaires, colloïdale et réellement dissoute.

Le Tableau 2 permet d'illustrer l'efficacité de deux ouvrages : la noue filtrante (ouvrage de biorétention) et l'accotement filtrant étudiés par Flanagan (2018) sur le site de Compans. L'efficacité est très bonne pour les matières en suspension allant jusqu'à 94% pour l'accotement et 92% pour la noue. Pour les éléments traces métalliques, l'efficacité des ouvrages est bonne pour les teneurs totales. L'abattement médian des concentrations entre le ruissellement entrant et les eaux drainées en sortie du massif filtrant varie entre 71% et 93% selon le métal. En revanche, l'abattement des métaux dissous (< 0.45 μm) ne dépassent que rarement 40 %, et est même parfois négatif indiquant des concentrations de métaux dissous plus fortes en sortie qu'en entrée et donc une mobilisation de métaux associés aux fractions inférieures à 0.45 μm depuis le sol de l'ouvrage.

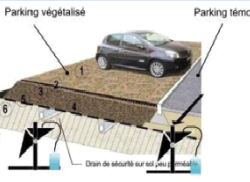
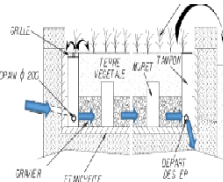
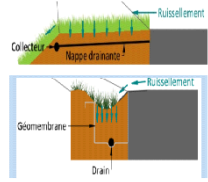
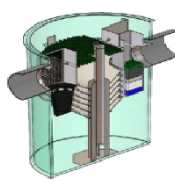
Les performances épuratoires d'un système par infiltration sont liées aux performances de la chaîne d'équipement qui compose le système mais aussi à l'âge de l'ouvrage. Plusieurs études (Flanagan 2018; Gromaire et al. 2013; Leroy et al. 2016) notent que les performances des noues sont moins bonnes dans la période suivant immédiatement leur mise en place. Une variabilité saisonnière de performance a également été observée avec une moindre efficacité de la filtration en hiver, possiblement du fait d'une granulométrie plus fine des MES pendant cette période (Flanagan 2018) ou suite au salage des routes (Lange 2020). La performance vis-à-vis de la phase dissoute dépend aussi de la contamination initiale du substrat, des sources possibles du polluant au sein de l'ouvrage et de la spéciation chimique du polluant *in-situ*. La spéciation physique et chimique des métaux détermine fortement l'efficacité épuratoire des ouvrages de gestion des eaux urbaines (Briand et al., 2018; Feidt et al., 2009; Flanagan, 2018; Gromaire et al., 2013; Moura, 2008; Tedoldi et al., 2020).

Tableau 2. Indicateurs de performance épuratoire de l'accotement filtrant et de la noue filtrante (Flanagan, 2018) - valeur médiane (minimum ; maximum)

Paramètres	Accotement filtrant	Noue filtrante	Accotement filtrant	Noue filtrante
	% d'abattement de la concentration totale		% d'abattement de la concentration <0,45 µm	
MES	94 (87 ; 96)	92 (78 ; 95)		
Cd	> 70 (> 36 ; > 82)	> 47 (16 ; 75)		
Cr	86 (77 ; 95)	80 (57 ; 88)	-26 (-106 ; 11)	-97 (-267 ; -23)
Cu	77 (71 ; 91)	76 (59 ; 90)	-8 (-87 ; 27)	21 (-7 ; 43)
Ni	82 (68 ; 92)	71 (55 ; 86)	-10 (-81 ; 9)	-20 (-56, 13)
Pb	93 (85 ; 96)	89 (59 ; 95)	-22 (-166 ; 8)	12 (-152 ; 60)
Zn	90 (84 ; 93)	89 (66 ; 97)	35 (-62 ; 49)	57 (-5 ; 73)

Dans le projet Roulépur (Gromaire et al., 2020), différents types d'ouvrages de gestion à la source des ruissellements de voirie/parking ont été étudiés. Leurs performances sur les polluants, estimées en comparant les rapports de concentration médiane en entrée et en sortie, sont données dans le Tableau 3. Plus la valeur est inférieure à 1, plus le traitement est efficace et piège les micropolluants. Pour les concentrations totales, ces rapports sont inférieurs à 1 à l'exception du filtre à sable horizontal qui montre un relargage de Cu et Zn en sortie. Tous ces ouvrages semblent être relativement efficaces pour les métaux particuliers, mais concernant les métaux dissous les résultats sont différents. La performance est réduite pour la plupart des métaux considérés comme le cuivre, le plomb, le zinc et le nickel, ce qui confirme les résultats d'études précédemment citées (Dang, 2023; Flanagan, 2018).

Tableau 3. Performances de différents ouvrages (Gromaire et al., 2020)

Lieu		Villeneuve	Rosny	Compans	Paris
Type d'ouvrage		Parking perméable végétalisé	Filtre à sable horizontaux	Accotement filtrant Noue filtrante	Dépollueur compact
Processus épuratoire dominant au sein de ces ouvrages		Filtration	Filtration	Filtration/adsorption	Sédimentation
Coupe de l'ouvrage					
Rapport entre concentrations médianes eaux traitées et Eaux Brutes	Cu	0,28	1,2	0,12	0,7
	Zn	0,13	1,2	0,1 Max	0,75
	Pb	0,14	0,76	0,1 Max	0,35
	Ni	0,31	0,8	0,6	0,42
Rapport concentrations médianes eaux traitées et l'eau sortant (Métaux dissous)	Cu	7,5	3	4,5	1
	Zn	0,35	4,5	0,86	1,5
	Pb	10 Min	0,86	1,2	1,2
	Ni	1,1	0,88	1,1	1,1

Les résultats sont similaires pour d'autres types d'ouvrages comme sur le bassin Django Reinhardt à Chassieu (banlieue de Lyon) avec un ouvrage de rétention et d'infiltration (Briand et al. 2018). L'efficacité épuratoire de la partie décantation, constituée d'un bassin sec à fond étanche, a été mesurée sur onze campagnes pour plusieurs micropolluants (Sebastian, 2013). Les efficacités sont très variables selon les composés mais aussi, pour certains, selon les formes sous lesquelles ils se trouvent. La fraction particulaire des micropolluants est globalement bien éliminée, avec une efficacité comprise entre 50 et 90 %, tandis que la fraction dissoute est abattue entre 30 et 60 %.

D'après (Lindfors et al., 2020), une autre option de traitement pourrait être des systèmes qui favorisent les processus de coagulation et de floculation. En effet, cette étude a mis en évidence une diminution de 40 % du Cr et du Cu dissous ($<0,45 \mu\text{m}$) dans le ruissellement urbain à l'aide de produits coagulants disponibles dans le commerce.

Les facteurs limitant *in-situ* la rétention des composés dissous ne sont pas clairement identifiés à ce jour mais, outre la structure du sol, ils pourraient être liés à la spéciation des polluants dans les eaux de ruissellement, ou à des processus biotiques et abiotiques ayant lieu dans le sol/substrat. Sachant que la coupure opérationnelle à $0,45 \mu\text{m}$ intervient dans le domaine particulaire colloïdale (1 nm à $10 \mu\text{m}$), les métaux peuvent alors se trouver dans les eaux sous forme libre, sous forme de complexes ou adsorbés sur des particules colloïdales (phases porteuses) caractérisées par une forte mobilité en solution (Durin, 2006; Grout et al., 1999; Lange et al., 2020). Les travaux de (LaBarre et al., 2017) ont ainsi montré en utilisant le « biotic ligand model » que la majorité de Cu à la sortie du système de biorétention était liée au carbone organique dissous (COD).

Une meilleure connaissance de la spéciation des métaux à différents niveaux des ouvrages de gestion des eaux de ruissellement paraît nécessaire pour mieux comprendre les facteurs conditionnant le transfert des micropolluants métalliques.

2.4 Spéciation physique et chimique des métaux

2.4.1 Définitions

La spéciation d'un métal désigne la forme chimique et/ou physique sous laquelle va se trouver l'élément. La spéciation physique caractérise la distribution d'un élément entre différentes classes de poids moléculaire ou taille particulaire. La spéciation chimique d'un élément est la distinction entre les différentes espèces de cet élément dans un environnement donné. Elle dépend du type de complexe que l'élément va former avec les ligands présents dans l'environnement et de son degré d'oxydation.

D'après (Templeton et al., 2000), la spéciation des métaux influence leur comportement en solution, mais aussi dans les milieux poreux des ouvrages. La spéciation physique et chimique influence la mobilité et le devenir des métaux au sein des structures (LeFevre, G. H. et al., 2015). La toxicité des métaux va dépendre quant à elle de leur biodisponibilité, liée également à leur spéciation. La biodisponibilité se définit comme la fraction d'une substance qui est immédiatement disponible pour l'absorption par les organismes. Les informations quant à la spéciation des métaux dans les systèmes de biofiltration sont ainsi cruciales pour déterminer la performance épuratoire de ces ouvrages et l'impact environnemental potentiel des rejets. Lorsque les ions métalliques sont libres, ils sont considérés comme biodisponibles, potentiellement toxiques pour les organismes ainsi que non décantables (Gustafsson and Gschwend, 1997). Les métaux liés ou associés aux colloïdes ont des niveaux de biodisponibilité variables et sont également considérés comme non décantables (Gustafsson and Gschwend, 1997). En revanche, les métaux sous forme particulaire sont considérés comme n'étant pas directement biodisponibles et sont quant à eux décantables.

Spéciation physique

Le seuil de coupure opérationnel de $0,45 \mu\text{m}$, qui est usuellement utilisé pour séparer la fraction particulaire et la fraction dissoute des polluants, donne une vision tronquée de la spéciation physique réelle des métaux. En effet, il convient de prendre en compte également une autre fraction : la fraction colloïdale (particules de taille comprise entre 1 nm et $1 \mu\text{m}$).

Une suspension colloïdale est un mélange, constitué d'un fluide (liquide) et d'une phase dispersée sous la forme de particules solides très fines, d'un diamètre compris entre 1 nm et $1 \mu\text{m}$, voire jusque $10 \mu\text{m}$ dans les environnements naturels. Par simplification, on désigne les particules, comme des particules colloïdales ou colloïdes (Bechet et al., 2007; Durin, 2006). Les micropolluants liés aux colloïdes supérieurs à $0,45 \mu\text{m}$ sont ainsi usuellement considérés dans la phase particulaire, tandis que

ceux associés aux colloïdes plus petits que $0,45\ \mu\text{m}$ sont usuellement considérés avec la phase dissoute. Contrairement aux particules de plus grosse taille, les colloïdes sont difficilement piégés dans les ouvrages de gestion des eaux pluviales. Les colloïdes présentent une grande surface d'adsorption pour les micropolluants en solution et sont difficilement décantables, ce qui rend cette fraction très réactive et susceptible de contribuer à la contamination des eaux naturelles après rejet.

La caractérisation de la spéciation physique a pour but de déterminer une distribution selon leur taille des éléments chimiques. La Figure 3 introduit différentes coupures de fractionnement utilisées dans de précédentes études. La majorité des études ont défini la fraction particulaire comme étant la fraction supérieure à $0,45\ \mu\text{m}$ sauf (Sigg et al., 2006) qui considèrent que la fraction particulaire correspond à la fraction supérieure $10\ \mu\text{m}$ et (Dang, 2023) qui l'associe à la fraction supérieure à $8\ \mu\text{m}$ (contrainte de disponibilité de membrane filtrante). En ce qui concerne la fraction colloïdale, sa limite diffère selon les auteurs. Ainsi, (Tuccillo, 2006) et (McKenzie et al., 2009) considèrent que cette fraction est comprise entre $0,45\ \mu\text{m}$ et $10\ \text{kDa}$, tandis que (Lange et al., 2020; Lindfors et al., 2021) indiquent que cette fraction serait comprise entre $0,45\ \mu\text{m}$ et $5\ \text{kDa}$. Pour Béchet et al. (2009), elle est comprise entre $1,2\ \mu\text{m}$ et $5\ \text{kDa}$. Pour (Sigg et al., 2006), elle est comprise entre $10\ \mu\text{m}$ et $1\ \text{kDa}$.

Dans la thèse de Dang (2023), la fraction colloïdale a été définie comme couvrant la gamme $5\ \text{kDa}$ à $8\ \mu\text{m}$ et fractionnée en trois gammes de taille : $5\ \text{kDa}$ à $0,45\ \mu\text{m}$ (très petits colloïdes qui seraient considérés comme faisant partie de la phase dissoute avec le seuil de coupure opérationnel de $0,45\ \mu\text{m}$), $0,45\ \mu\text{m}$ à $1,2\ \mu\text{m}$ (colloïdes comptés dans la fraction particulaire avec le seuil de coupure de $0,45\ \mu\text{m}$), $1,2$ à $8\ \mu\text{m}$ (gros colloïdes, usuellement inclus dans la fraction particulaire). C'est ce dernier fractionnement qui a été retenu pour la présente étude, afin d'assurer l'intercomparabilité des résultats obtenus dans les différents travaux menés au sein du réseau Urbis.

Nous considérerons donc comme particulaire ce qui est supérieur à $8\ \mu\text{m}$, colloïdal les fractions entre $5\ \text{kDa}$ et $8\ \mu\text{m}$, dissous ce qui est inférieur à $5\ \text{kDa}$. Les fractionnements suivants seront réalisés : $8\ \mu\text{m}$; $1,2\ \mu\text{m}$; $0,45\ \mu\text{m}$ et $5\ \text{kDa}$ pour étudier la spéciation physique des éléments dans les eaux d'entrée et de sortie des ouvrages de gestion des ruissellements de voirie étudiés.

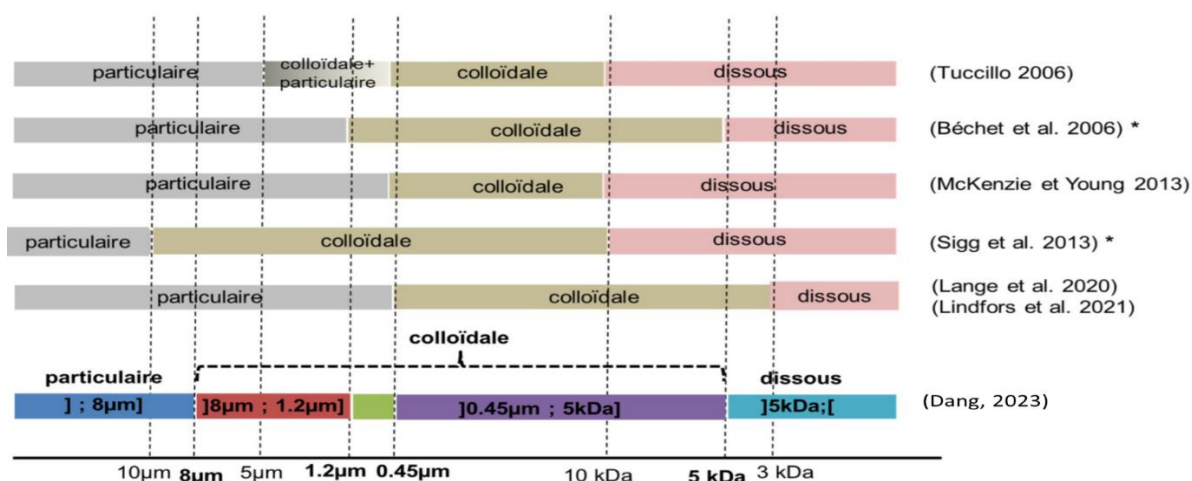


Figure 3. Définitions opérationnelles des fractions granulométriques d'après Lindfors et al. 2021, modifié par Dang en 2023

Spéciation chimique

Dans les eaux, les métaux dissous se présentent sous différentes formes chimiques : sous forme d'ions libres ou sous forme complexés avec des ligands organiques ou inorganiques. La forme libre ou labile est la forme la plus toxique et biodisponible. Une spéciation chimique sera nécessaire dans le but de connaître la fraction du métal biodisponible donc dangereuse pour les organismes. Par ailleurs, le pH, la concentration et la composition de la matière organique dissoute sont les facteurs principaux

influençant la spéciation de ces métaux et donc les concentrations dissoutes et labiles des métaux traces (Briand et al. 2018 ; Dang 2023; Lindfors et al. 2021).

La spéciation chimique d'un élément est définie comme étant l'ensemble des formes/espèces chimiques de cet élément dans un milieu naturel donné. Un certain nombre de ligands, inorganiques ou organiques, vont conditionner la spéciation de cet élément par la formation de complexes plus ou moins stables (Figure 4). Il a été montré que la toxicité d'un métal trace dépend de cette spéciation et que le métal ionique libre est une des formes les plus réactives, avec les espèces neutres, puisque plus facilement assimilables par les organismes vivants.

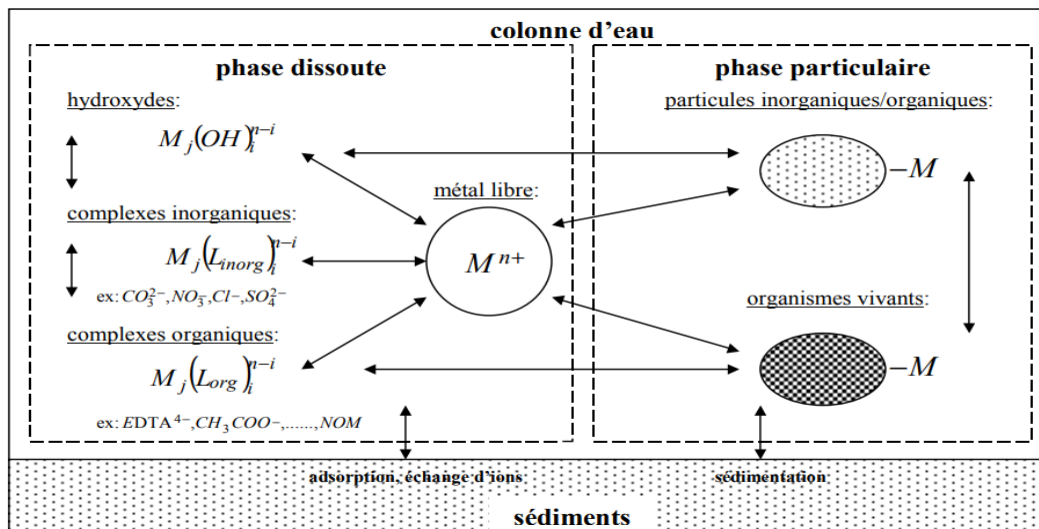


Figure 4. Réactions d'échange du métal M avec les constituants organiques et inorganiques du milieu aquatique (Buffle, 1988)

2.4.2 Spéciation physique et chimique des métaux dans les eaux de ruissellement

Les études au niveau des eaux de ruissellement des chaussées ont mis en évidence qu'une fraction importante des polluants était associée aux matières en suspension présentes dans les eaux ou émises directement sous forme particulaire. La fraction particulaire est classiquement définie comme ce qui est retenu par un filtre de porosité $0,45\mu m$, la fraction dissoute étant considérée comme la fraction inférieure à $0,45\mu m$. Les études de spéciation des eaux de ruissellement (Branchu et al., 2013; Gromaire et al., 2013) s'appuyant sur ce seuil de $0,45\mu m$, indiquent que Cu, Zn et Pb sont présents très majoritairement sous forme particulaire. Dans le cas des sites du projet Roulépur (Tableau 1), la fraction $> 0,45\mu m$ représente en médiane 54 à 100% de la concentration totale. Dans le cas de Pb la fraction particulaire est largement dominante quel que soit le site et l'événement pluvieux ($>77\%$). Pour Cd, Cu, Cr, Ni et Zn, la distribution entre dissous et particulaire varie d'un événement pluvieux à un autre, la fraction dissoute inférieure à $0,45\mu m$ pouvant être prépondérante dans certains échantillons. La fraction particulaire est considérée comme la plus facile à traiter dans les ouvrages. Un bon abattement de cette fraction est observé allant de 50 à 90%. Les métaux sont ainsi piégés dans les sédiments (Béchet et al. 2007 ; Briand et al. 2018 ; Flanagan et al. 2018).

Les travaux de Tucillo (2006), Durin (2006) et Lindfors et al. (2021) portant sur la spéciation physique des métaux dans les eaux de ruissellement de voirie, indiquent que la fraction associée aux petits colloïdes (de quelque kDa à $0,45\mu m$) est assez limitée et représenterait moins de 10% de la concentration totale en Cu, Zn ou Ni. Cette contribution est un peu plus élevée dans les travaux récents de Dang (2023), en particulier pour Cu, qui présente une fraction 5 kDa à $0,45\mu m$ plus importante que les autres métaux, avec une valeur moyenne de 25%.

D'après Tuccillo (2006), le cuivre et le zinc dans les eaux de ruissellement sont plutôt sous la forme de particules de taille supérieure à 5 µm, les fractions colloïdales 10 kDa à 0.45 µm et 0.45 µm à 5 µm restant inférieures chacune à 15%. Le poids dominant de la fraction particulaire > 8 µm, et l'importance très faible de la fraction des métaux associée aux colloïdes de taille supérieure à 0.45µm est également confirmé par Dang (2023). Tuccillo (2006) note cependant une spéciation très variable du cuivre et du zinc d'un échantillon à l'autre entre la fraction > 5µm et la fraction dissoute < 10 kDa (dissous : 22–100% pour Cu et 20–100% pour Zn) qui sont les deux phases dominantes. Le plomb et le chrome seraient presque exclusivement associés à la fraction > 5µm (Tuccillo, 2006). Il convient de noter que ces échantillons analysés par Tuccillo ont été collectés sur 6 sites, dont 2 sites de voirie à fort trafic et 4 sites résidentiels. La publication ne permet pas de différencier les résultats entre ces deux types de sites et ne fournit par les données de concentration en MES des échantillons analysés.

La fraction dissoute (inférieure à 3 kDa) représente 20 à 40% des concentrations totales en Cu, Zn dans les travaux de Lindfors et al. (2021). Elle est moins importante (5% de Cu et Zn) dans l'étude de Durin (2006) mais comparable (valeurs moyennes de 15% pour Cu et 25% pour Ni et Zn) dans les travaux plus récents de Dang (2023). Dang (2023) note par ailleurs une augmentation de la proportion de métaux présents dans cette fraction dissoute en fin d'événement, dans le cas de pluie ne présentant pas de fortes variations d'intensité inter-événementielle.

Les données sur la spéciation chimique des métaux dissous dans les ruissellements de voirie sont assez limitées. (Dang 2023) a évalué par mesure DGT que 20 à 50% du cuivre dissous contenu dans les eaux de ruissellement du pont de Cheviré était sous forme labile, avec une concentration de Cu labile de l'ordre de 5 à 30 µg/l. La fraction labile mesurée par DGT est en revanche très faible dans les travaux de Lindfors (2021) portant sur des eaux de ruissellement d'un parking : en moyenne 0.8% de la concentration totale en Cu, Ni et Zn.

2.4.3 Processus susceptibles de modifier la spéciation des métaux lors de l'écoulement de l'eau au travers du sol de l'ouvrage

Le devenir des substances dissoutes est contrôlé par les processus hydrodynamiques comme l'advection - dispersion au cours de l'infiltration de l'eau au travers d'un substrat (Figure 5). Les métaux dissous sont également soumis à des processus physico-chimiques comme l'adsorption sur les surfaces solides, la complexation ou la précipitation. Pour les métaux particulaires tout dépend de la taille des particules, si elle est supérieure ou peu inférieure à celle des pores du sol ou des sédiments, les métaux particulaires sont piégés par filtration. L'infiltration des eaux peut également conduire à l'érosion de particules du sol, notamment de particules colloïdales comme les argiles, sur lesquelles les métaux peuvent s'adsorber, ou mobiliser de la matière organique présente dans le sol susceptible de complexer les métaux dissous et faciliter leur mobilité. Enfin, certains micropolluants sont sensibles aux processus biologiques comme la bioaccumulation en fonction de leur biodisponibilité (Flanagan et al. 2018; Ladislav 2011; Tedoldi et al. 2017). La fraction biodisponible est définie comme la partie du polluant qui peut être adsorbée par un organisme, ce paramètre permet surtout de connaître ses effets sur les organismes (Feidt et al. 2009). La phytoextraction ne semble pas jouer un rôle majeur dans le devenir des métaux dans les ouvrages de gestion des eaux pluviales (Tedoldi et al. 2020).

Les caractéristiques du milieu (pH, température, nature des espèces dissoutes, matière organique dissoute...) vont influencer sur la mobilité des métaux.

Les matières en suspension : leur composition et leur granulométrie déterminent leur capacité à fixer les métaux, mais conditionnent également leur rétention par décantation et filtration dans les ouvrages d'infiltration.

La **structure du substrat** des ouvrages, qui dépend de sa texture mais également de l'**activité biologique** du sol (ex. création de macropores par les racines ou les invertébrés), détermine sa capacité de filtration de la phase particulaire des métaux. La composition du sol en **matière organique, en oxydes et hydroxydes de fer, de manganèse, ou aluminium, et en argiles**, détermine sa capacité

d'adsorption des métaux libres (Tedoldi et al 2020). Mais la composition du substrat et son activité biologique peut également être à l'origine d'**émissions de matière organique dissoute et de particules colloïdales** dans les eaux interstitielles, lesquelles pourront réagir avec les métaux dissous issus du ruissellement.

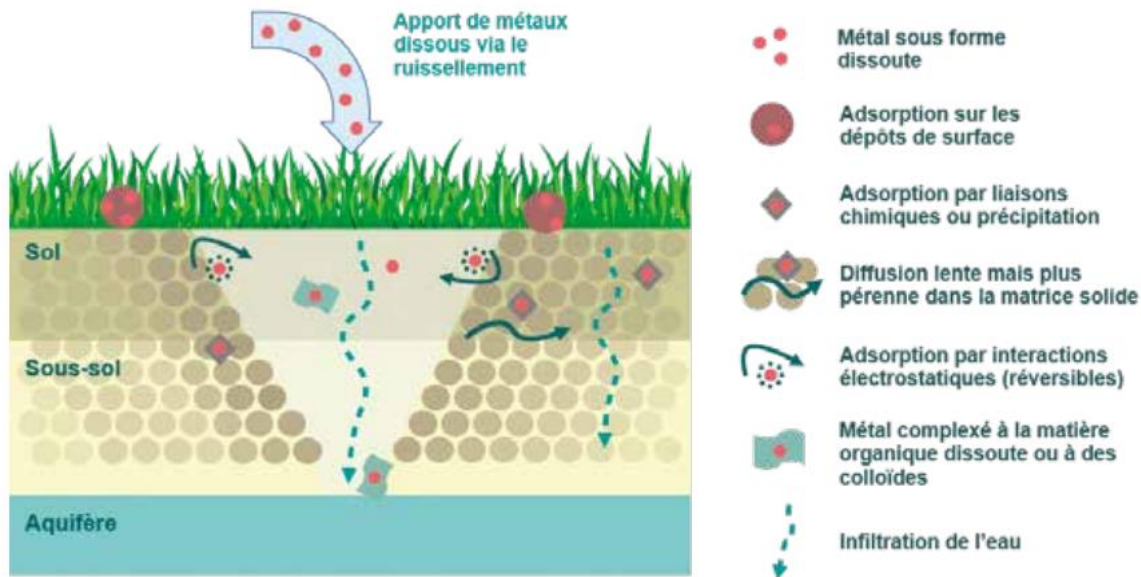


Figure 5. Schéma de synthèse des processus impliqués dans la rétention et le transfert des métaux dissous dans le sol. (Tedoldi et al., 2017)

Les conditions hydrodynamiques : l'hydrodynamique de l'écoulement conditionne le **temps de séjour** de l'eau dans le substrat qui est un facteur clef pour les processus réactifs. Elle peut également être à l'origine de processus d'**érosion interne** et donc d'émission de particules fines plus ou moins contaminées en métaux.

Le pH affecte la charge du métal et du sol et peut influencer la capacité d'adsorption des métaux. **La température** influence la capacité d'adsorption des métaux (température élevée réduit l'adsorption). **La nature des espèces dissoutes**: certains éléments dissous inorganiques comme le calcium ou le magnésium peuvent favoriser le maintien des métaux en solution en entrant en compétition avec eux pour les processus de complexation. **La matière organique dissoute** est susceptible de maintenir les métaux dans la fraction dissoute par complexation, ou par compétition pour les sites d'adsorption sur les particules (Bedell et al., n.d.; Briand et al., 2018; Moura, 2008). Selon (Bechet et al., 2007), la mobilité du cuivre dans les eaux est surtout liée à la matière organique.

L'**activité biologique** dans le substrat peut libérer certains métaux préalablement piégés dans le sol, en dégradant leurs phases porteuses, en modifiant le pH, en favorisant leur désorption par production de ligand organiques dissous (Sarkodie et al., 2022).

2.4.4 Synthèse des données de la littérature sur l'évolution de la spéciation des métaux entre l'eau de ruissellement et les percolats issus de ouvrages de filtration/infiltration.

Le Tableau 4 présente l'évolution de la spéciation des métaux entre les eaux de ruissellements et les percolats pour une étude réalisée avec des colonnes en laboratoire (Lange et al, 2020) et une étude de terrain (Dang, 2023). La distribution moyenne entre les 3 fractions (particulaire, colloïdale, et dissoute) y est présentée. Pour les résultats de (Dang 2023), la fraction particulaire est dominante dans les eaux de ruissellement, les 2 autres fractions (colloïdale et dissoute) restent tout de même bien représentées, surtout pour Cu et Zn. Au niveau des percolats, la fraction particulaire a baissé, tandis que l'importance des fractions colloïdales et dissoute reste identique à celles de l'eau de ruissellement,

voire augmente légèrement. En ce qui concerne l'étude de Lange et al. 2020, deux types d'eaux de ruissellement synthétique (avec sel et sans sel) sont appliqués sur 3 types de systèmes de biorétention : 2 systèmes végétalisés avec des végétaux différents (*Carex* et *Spartina*) et un sans végétation. Pour les eaux de ruissellements, les fractions particulières sont dominantes et varient entre 98% à 50%. Les fractions colloïdales sont très faibles dans le ruissellement, mais les fractions dissoutes sont présentes et varient entre 5% et 80% selon le polluant et le type d'eau. Les fractions particulières sont beaucoup plus faibles dans les percolats, en particulier en l'absence d'adjonction de sel. L'importance des fractions particulières diminue lors de la percolation sur toutes les types de sol (végétalisé et non végétalisé), avec sel ou sans sel. Les fractions colloïdales et dissoutes y sont les plus représentées, elles sont nettement plus importantes que dans les eaux de ruissellement et ne varient pas trop en fonction de la présence de sel ou de végétation.

Les 2 études indiquent que les fractions colloïdales et dissoutes ne sont pas retenues dans ces ouvrages, voire sont émises par les substrats filtrants, et se retrouvent toujours dans les percolats.

Tableau 4. Synthèse des données de la littérature sur l'évolution de la spéciation des métaux entre l'eau de ruissellement et les percolats - 1 = (Dang 2023), 2 = (Lange et al. 2020)

Ref.	Echantillons	Fraction particulaire (%)				Fraction colloïdale (%)				Fraction dissoute (%)			
		Cu	Zn	Pb	Cd	Cu	Zn	Pb	Cd	Cu	Zn	Pb	Cd
1	ETM												
1	Ruissellement	60	60	95		25	15	5		15	25	0	
1	Percolats	48	49	80		10	28	5		15	30	0	
2	Ruiss. sans sel	94	74	93	61	2	0	0	0	4	26	7	41
2	Percolats, sans sel	10-25	16-40	90-94	52-63	44-53	16-40	0-6	10-14	29-38	16-23	4-5	24-38
2	Ruiss. avec sel	93	51	97	16	2	2	2	4	5	47	1	80
2	Percolats, avec sel	25-50	27-52	64-72	0-11	32-52	11-18	0-9	0-12	18-24	37-59	24-36	77-100

3 Matériels et méthodes expérimentales

3.1 Sites d'étude et échantillonnage des eaux sur le terrain

3.1.1 Site de Compans - Accotement filtrant et noue de biorétention (Seine et Marne)

Le site étudié se situe sur une portion de route départementale (RD 212) dans la zone industrielle de Mitry-Compans, dans le département de la Seine-et-Marne. Cette zone industrielle inclut plusieurs établissements dont sept d'entre eux sont soit classés SEVESO, soit considérés comme « site industriel présentant des risques d'accidents majeurs ». La source principale de pollution est la route départementale 212 (RD 212), une voirie à 2x2 voies dont la circulation journalière s'élève à environ 11 000 véhicules par jour et par direction. De plus, se situant à proximité de l'aéroport Charles de Gaulle, le site subit également une pollution engendrée par le trafic aérien. Cependant, bien que ces infrastructures pourraient être des sources de contamination des eaux, des mesures antérieures ne l'ont pas mis en évidence. Sur ce site (Figure 6), trois portions de la RD 212 sont étudiées :

- Un bassin versant routier classique : 945 m² de chaussées (94 m de longueur, 10m de largeur) dont les eaux de ruissellement sont collectées dans un caniveau puis un avaloir. La pente de la route ne permet le ruissellement que de 2 voies, soit un sens de circulation.
- Une portion de route de 50m de longueur (507 m²) bordée par un accotement drainant d'environ 2 m de largeur. L'eau de pluie ruisselle en lame mince sur l'accotement où elle est infiltrée et filtrée. L'accotement est muni d'un massif filtrant en mélange terre-sable de 10 à 15 cm d'épaisseur. Les eaux filtrées sont collectées au moyen d'une nappe drainante implantée sous le massif filtrant.
- Une portion de route de 30m de longueur, bordée d'une noue filtrante. Cette noue filtrante évacue l'eau de ruissellement issue de la voirie. L'eau est temporairement stockée en surface de noue, puis infiltrée et filtrée au travers d'un massif terre sable de 50cm d'épaisseur. Un drain se trouvant en profondeur de la parcelle collecte l'eau.

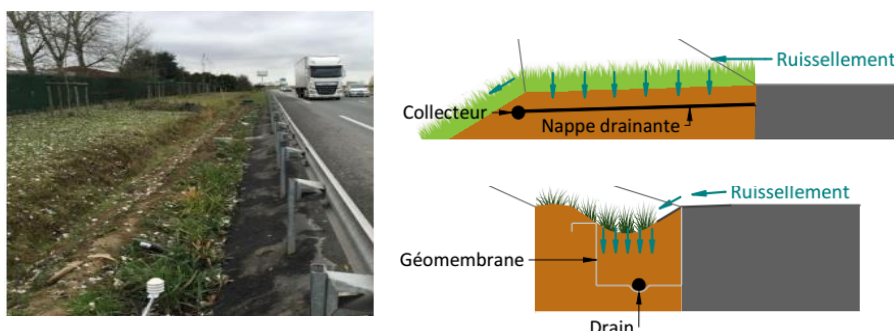


Figure 6. Photo et coupe des ouvrages de Compans (accotement filtrant et noue filtrante)

Sur ce site sont échantillonnées: les eaux de ruissellement brutes du bassin versant routier, les eaux de drainage collectées au niveau du drain de l'accotement filtrant, les eaux de drainage collectées au niveau du drain de la noue filtrante.

Trois événements pluvieux ont été étudiés (Tableau 5), l'un en juin 2022 et les deux autres en mai et juin 2023. Les caractéristiques de ces pluies sont données en Tableau 5. Il s'agit de pluies assez importantes (plus de 10 mm) pour juin 2022 et juin 2023 (pluies 1 et 3), et d'un événement de faible importance (1.8 mm) pour mai 2023 (pluie 2). Pour ce dernier, le volume collecté en sortie de drain d'accotement était insuffisant pour permettre des analyses. Ces pluies faisaient suite à des périodes sèches de 3 jours pour la pluie 2 et respectivement 5 et 10 jours pour les pluies 1 et 3. Pour les pluies 1 et 3, compte tenu de la hauteur de la pluie et de la durée sèche précédente, les volumes collectés en

sortie de drains correspondent à la percolation des ruissellements entrants. Pour la pluie 2, l'échantillon collecté en sortie de drain peut comprendre une fraction non négligeable d'eau interstitielle plus ancienne.

Ce site avait fait l'objet d'un suivi des concentrations totales et inférieures à 0.45 µm sur la période 2016-2017, dans le cadre de la thèse de Flanagan (2018), sur un nombre conséquent d'événements pluvieux. Ces données seront considérées en référence pour situer les trois événements étudiés en 2022-2023.

Nous avons cherché à prélever des échantillons moyens événementiels, représentatifs de l'intégralité du volume de l'événement et collectés proportionnellement au volume écoulés. Les eaux de ruissellement de voirie ont été échantillonnées à l'aide d'un échantillonneur automatique équipé d'une bouteille en PEHD de 20 L et contrôlé par un débitmètre à auget basculeur. Pour la pluie 2, le débitmètre étant en panne, l'échantillon collecté pour le ruissellement n'est pas un moyen événementiel mais correspond à la première fraction du ruissellement. En sortie des drains de l'accotement et de la noue, les eaux sont collectées par un dispositif mécanique qui récupère en continu une fraction de l'eau s'écoulant du tuyau d'évacuation et la dirige respectivement dans des bouteilles en PEHD de 10L et 20L. Les flacons de prélèvement sont mis en place sur la base des prévisions de pluies et sont récupérés dans les 24 h après l'arrêt de la pluie. Les flacons de prélèvement ainsi que tout le matériel utilisé pour le traitement des échantillons au laboratoire sont préalablement décontaminés pendant 48h dans une solution d'acide nitrique à 1% et rincés 3 fois avec de l'eau milliQ.

Tableau 5. Caractéristiques des échantillons collectés à Compans

	Pluie 3	Pluie 1	Pluie 2
Début pluie	19/06/2022 7:00	01/05/2023 14:00	17/06/2023 17:00
Fin pluie	20/06/2022 5:00	01/05/2023 17:00	18/06/2023 20:00
Hauteur pluie (mm)	12.9	1.8	11.7
Durée de temps sec antécédente (j)	10	3	5
Antécédent pluvieux	08/06/22 > 10 mm	27/04/23 3.4 mm + pluvieux du 21 au 24/04	11/06/23 21.3 mm
Ruissellement	X	X	X
Drain noue filtrante	X	X	X
Drain accotement	X		X

3.1.2 Bassin de rétention-infiltration des eaux de ruissellement du pont de Cheviré (Nantes)

Le bassin étudié (Figure 7) est un des deux bassins de rétention / infiltration du pont de Cheviré traversant la Loire. Ce pont mis en service en 1991 accueille aujourd'hui environ 100 000 véhicules par jour (DIR Ouest, 2019). Il est constitué de deux chaussées à trois voies, avec une vitesse limitée à 70 km/h depuis 2013. Il existe deux bassins, l'un au Nord et l'autre au Sud, situés proche des culées du pont. Les eaux de ruissellement du pont sont récupérées par gravité puisque le pont a une pente longitudinale de 6,5% et que les chaussées ont des pentes de 2,5% vers l'extérieur. Une fois récupérées par les avaloirs placés tous les 25 m, les eaux de ruissellement sont dirigées, par les gouttières en aluminium situées tout au long du pont, vers les cheminées positionnées dans les culées. Les eaux sont ensuite évacuées dans les bassins. À partir des informations techniques, fournies par la DIR Ouest, la surface de drainage pour la partie sud du pont a été estimée à environ 20 000 m². Cette surface drainée contribue principalement aux apports des polluants des eaux de ruissellement qui sont recueillies dans

le bassin situé au Sud du pont. Le bassin Sud, dit bassin de Cheviré, situé près de la culée Sud du pont de Cheviré, récupère les eaux de la partie Sud du pont. Il est équipé d'une buse d'arrivée principale des eaux de diamètre 800 mm.

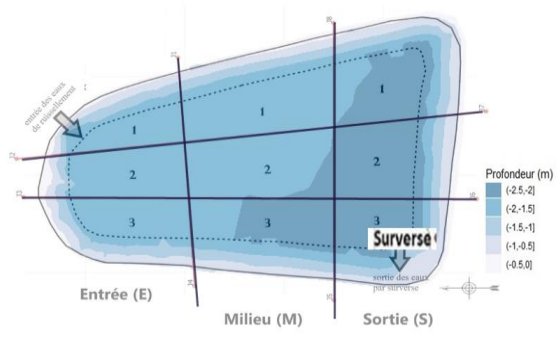


Figure 7. Pont (a) et bassin de Cheviré (b et c)

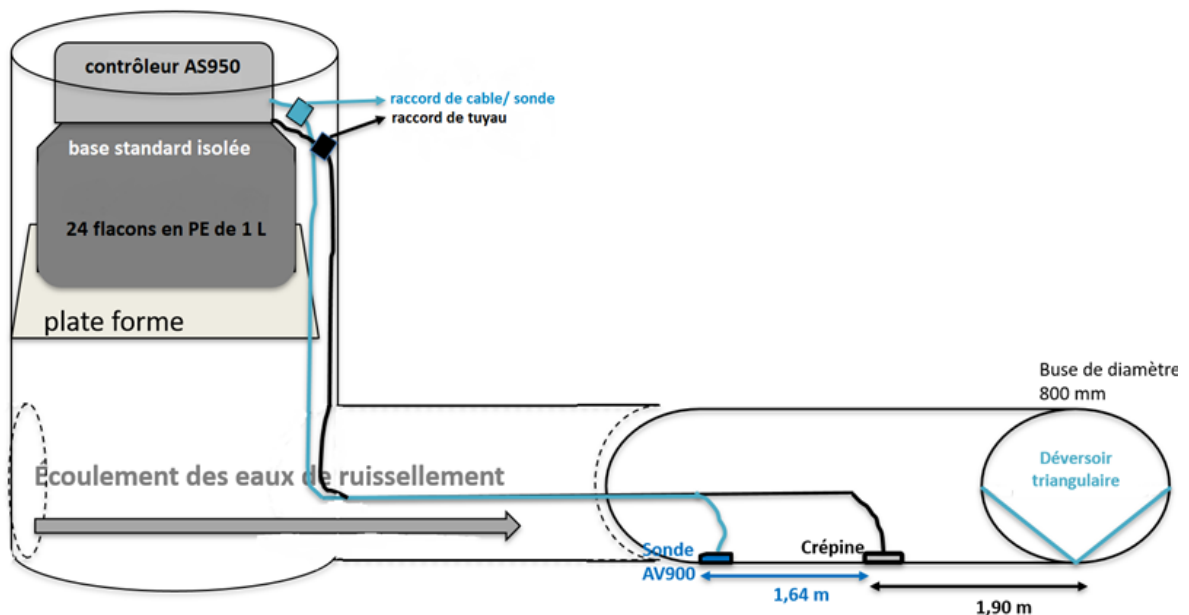


Figure 8. Dispositif de prélèvement des eaux de ruissellement au niveau de la buse d'entrée

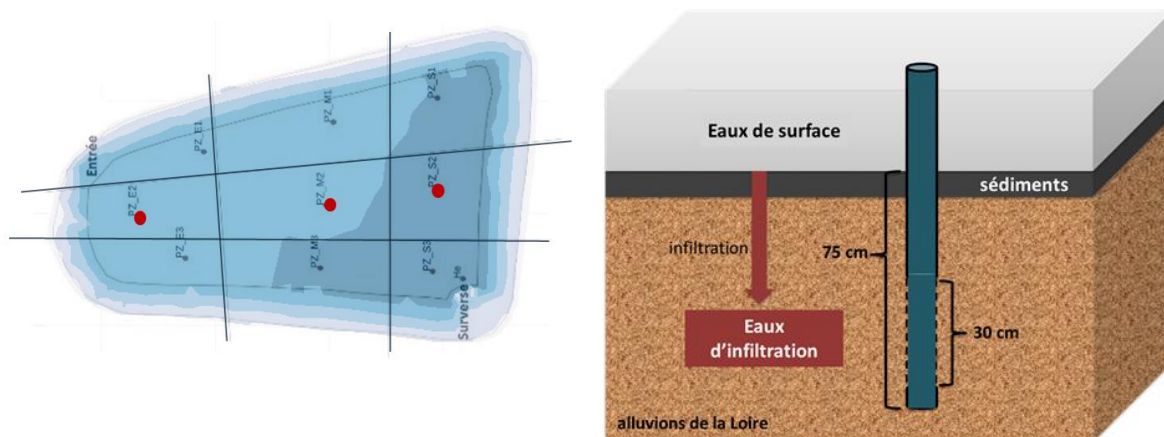


Figure 9. Implantation des mini-piézomètre dans le bassin

Tableau 6. Caractéristiques des échantillons collectés à Chevire

	Pluie 2	Pluie 1
Début pluie	24/06/2022 ?	09/06/2023 14:30
Fin pluie	24/06/2022 ?	09/06/2023 15:30
Hauteur pluie (mm)	7.1	2.4
Durée de temps sec antécédent (j)	0	0
Antécédent pluvieux	23/06/22 1,2 mm + pluie 20/06/22 23,9 mm après 7 jours de temps sec puis entre le 20 et le 23/06 pluie tous les jours entre 0,2 et 8,6 mm	08/06/23 3,4 mm + pas de pluie à partir du 01/06/23 (dernière pluie 15/05/23 0,8 mm)
Ruissellement (ER)	X	X (prélevée à 14h45)
ES_M Eaux de Surface du Milieu	X (prélevées le 27/06/2022, 15h)	
ES_S Eaux de Surface vers la Sortie	X (prélevées le 27/06/2022, 15h)	
EI_M, Eaux d'Infiltration du piézomètre Milieu	X (prélevées le 27/06/2022, 15h45)	
EI_S, Eaux d'Infiltration du piézomètre Sortie	X (prélevées 15h30)	

Afin de prélever les eaux de ruissellement issues de la partie Sud du pont, un échantillonneur portable AS950 est mis en place au tampon le plus proche du bassin. Une sonde AV900 pour les mesures de hauteur d'eau et une crépine pour les pompages, toutes deux connectées à l'échantillonneur, sont installées dans la buse d'entrée. À la sortie de la buse, un déversoir triangulaire est installé à chaque événement de pluie afin de pouvoir estimer le débit et aussi de faciliter les mesures ponctuelles de ce dernier (Figure 8).

Environ 48 heures après l'événement pluvieux, les eaux de surface sont prélevées dans les zones Milieu et Sortie, avec une perche de prélèvement afin d'éviter la remise en suspension des sédiments dans le bassin.

Le prélèvement des eaux d'infiltration est effectué environ 48 heures après l'événement. Des mini-piézomètres de diamètre 32 et 40 mm sont mis en place au centre de chaque zone. La Figure 9 montre la localisation des mini-piézomètres dans le bassin, avec une mesure automatique de la hauteur d'eau réalisée à l'aide d'une sonde TD-DIVER mise en place dans un tube de 60 mm de diamètre dans la zone S3, proche de la surverse.

Les échantillons de Cheviré se répartissent en 5 eaux (Tableau 6): les eaux de ruissellement du pont (ER), les eaux de surface du milieu du bassin (ES-M) et celles de sortie (ES-S), et les eaux d'infiltration du milieu du bassin (EI-M) et celles en sortie (EI-S).

3.1.3 Prélèvements de sol de Compans pour les expériences de lixiviation en colonne de laboratoire

La faible pluviométrie des printemps/été 2022 et 2023 a fortement limité le nombre d'événements pluvieux qui ont pu être collectés et analysés sur les deux sites d'étude. Pour compenser l'absence de pluie, les échantillonnages d'eau ont été complétés par un essai au laboratoire sur colonnes de sols.

Les sols ont été prélevés à Compans, le long de l'accotement filtrant et de la noue de biorétention. Les prélèvements ont été faits en surface, à 30 cm de la rambarde de sécurité dans le cas de l'accotement et au milieu de la section de la noue (Tableau 7 et Figure 10). Des petites colonnes de sol non remanié de 6 cm de profondeur ont été prélevées dans des tubes en plastique. Ainsi, dix colonnes sont préparées dont six avec du sol issu de la noue à une profondeur de 0 à 6 cm et quatre colonnes contenant des sols de l'accotement à la même profondeur.

Tableau 7. Localisation des points de prélèvement des colonnes de sols

Identifiant	Site	Points de prélèvements du sols
EN1	Noue	80cm en amont du muret 3
EN2	Noue	100cm en amont du muret 3
EN3	Noue	90cm en amont du muret 3
EN4	Noue	80cm en amont du muret 2
EN5	Noue	100cm en amont du muret 2
EN6	Noue	90cm en amont du Muret 2
EA1	Accotement	30cm de la rambarde et à 2 mètres du piquet 1
EA2	Accotement	30cm de la rambarde et à 2 mètres du piquet 2
EA3	Accotement	30 cm de la rambarde et à 2mètres du piquet 3
EA4	Accotement	30 cm de la rambarde et à 2mètres du piquet 4

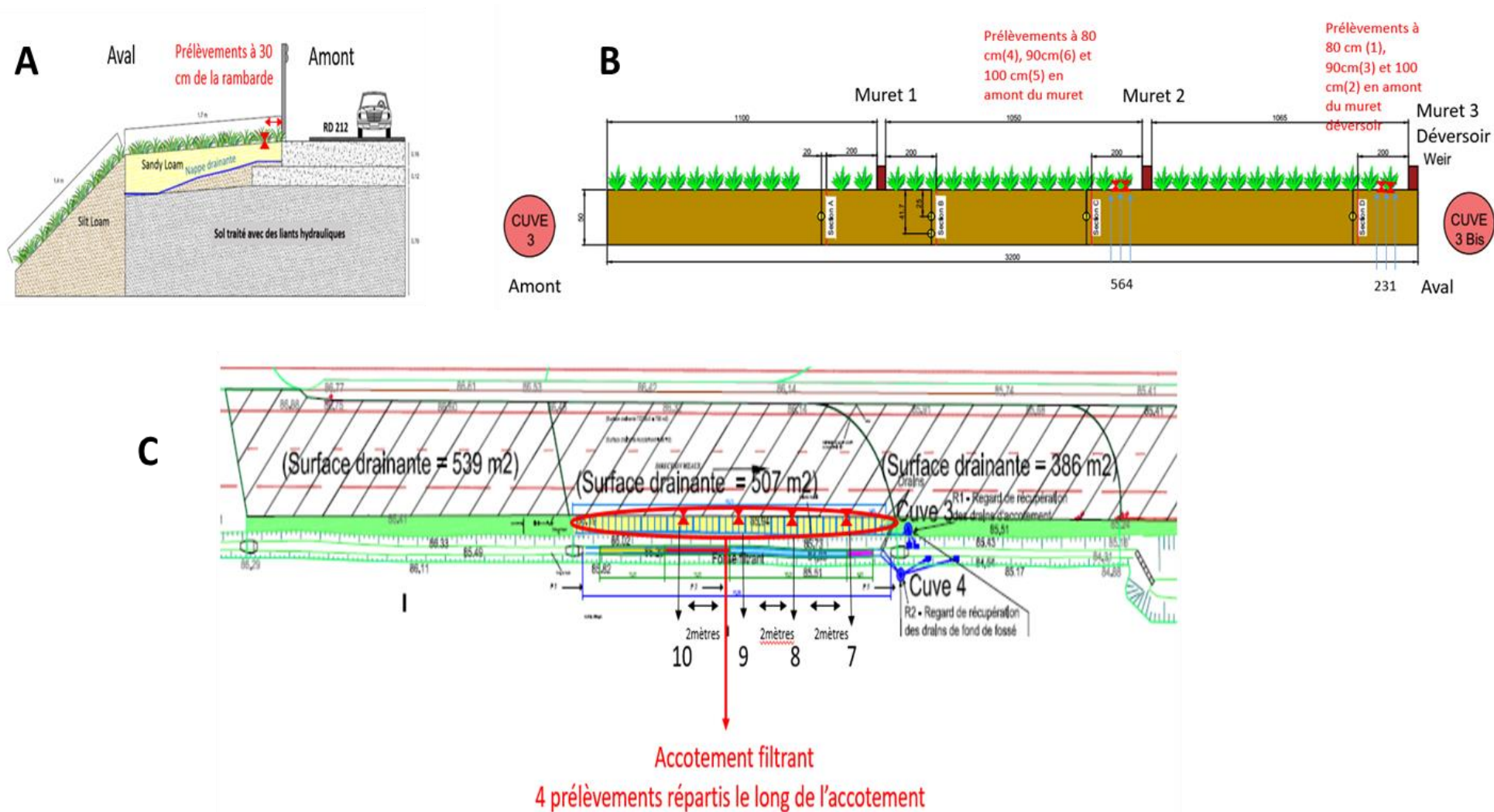


Figure 10. Coupe longitudinale de la noue (A), coupe transversale de l'accotement (B) et les lieux de prélèvements des sols (C).

3.2 Protocoles expérimentaux

3.2.1 Expérimentation au laboratoire sur colonne de sol

Afin d'évaluer la capacité éventuelle des sols à relarguer des métaux, des percolations d'une eau synthétique sont réalisées sur des colonnes de sols prélevés sur le site de Compans.

Les colonnes (Figure 11) sont réalisées dans des flacons en polypropylène (6 cm de diamètre) fermé par une toile à bluter en nylon (NITEX®) à maillage connu de 10 μm . Pour chaque colonne, 79 g de sol séché à l'air libre a été introduit. Un litre d'eau d'Evian® dilué 10 fois est ensuite percolée. Ce volume de 1 L permet de simuler l'infiltration d'une pluie de 15 mm sur les dispositifs accotement ou noue. L'eau de la marque Evian est utilisée car il a été montré d'après l'étude de Tedoldi et al., 2017 que cette eau diluée se rapproche considérablement de la composition d'une eau de ruissellement (anions, cations, force ionique et pH). Sa composition est: $[\text{Ca}^{2+}] = 80 \text{ mg/L}$, $[\text{Mg}^{2+}] = 26 \text{ mg/L}$, $[\text{Na}^+] = 6 \text{ mg/L}$, $[\text{K}^+] = 1 \text{ mg/L}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 14 \text{ mg/L}$, $[\text{NO}_3^-] = 4 \text{ mg/L}$, $[\text{Cl}^-] = 10 \text{ mg/L}$. Une fois les percolations réalisées, les solutions sont immédiatement traitées pour la spéciation physique des métaux et d'autres analyses.



Figure 11. Photo d'une colonne de sol.

3.2.2 Fractionnement physique des métaux sous forme particulaire et dissoute

L'analyse de la spéciation physique des échantillons a été réalisée pour les échantillons d'eau prélevés sur le terrain mais également sur les percolats issus de l'expérience en laboratoire réalisée sur les colonnes de sols.

Le fractionnement physique des éléments dans les fractions étudiées a été déterminé en appliquant une méthode de cascade de filtration et d'ultra-filtration, adaptée du protocole de la thèse de Dang (2023). Cette technique se résume essentiellement à la filtration des échantillons sur plusieurs filtres de tailles différentes (8 μm , 1,2 μm , 0,45 μm) puis de son ultrafiltration sur un disque de 5 kDa, afin de déterminer la fraction particulaire, colloïdale et dissoute (Figure 10).

La filtration des échantillons (Figure 12) se fait à l'aide d'un kit en plastique conditionné c'est dire nettoyé à l'acide nitrique (2%). Le volume filtré de départ est d'au moins 1 L. A chaque étape de filtration, les kits de filtration sont rincés à l'eau ultra pure, puis un volume d'eau ultrapure (20 à 50 mL) est filtrée et collecté pour analyse du blanc, ensuite le filtre est rincé par filtration de 50 mL de la solution à filtrer et ce filtrat est jeté. Enfin le restant du volume d'échantillon est filtré. 50 mL de filtrat sont conditionnés pour l'analyse des métaux, le restant du volume est utilisé dans l'étape de filtration suivante. Les étapes de filtration à 8 μm , 1,2 μm et 0,45 μm sont réalisées successivement selon ce même protocole. Après filtration à 0,45 μm , 50 mL de filtrat sont conditionnés pour l'analyse de la fraction < 0,45 μm , 100 à 150 mL de filtrat sont récupérés pour la filtration sur le disque chélatant, le reste du filtrat est utilisé pour l'étape d'ultrafiltration. Les échantillons récupérés pour analyse des métaux sont acidifiés (2%, HNO_3) et conservés à 4°C jusqu'à leur analyse.



Figure 12. Dispositif de filtration en cascade utilisé au Laboratoire

L'ultrafiltration (Figure 12) est une méthode de séparation qui implique l'utilisation de filtres qui séparent les substances en fonction de leur poids moléculaire. Dans notre cas, elle sera utilisée pour identifier la fraction colloïdale comprise entre $0,45\mu\text{m}$ et 5kDa et la fraction dite réellement dissoute $< 5\text{ kDa}$.

L'ultrafiltration est réalisée en utilisant une cellule Amicon avec une membrane à 5 kilodaltons (1 Da , unité de mesure de masse moléculaire correspondant à 1 g.mol^{-1}). Cette membrane de 76 mm de diamètre avec une surface de filtration de $41,8\text{ cm}^2$ est équivalente à des membranes de taille de pores de $1,5\text{ nm}$.

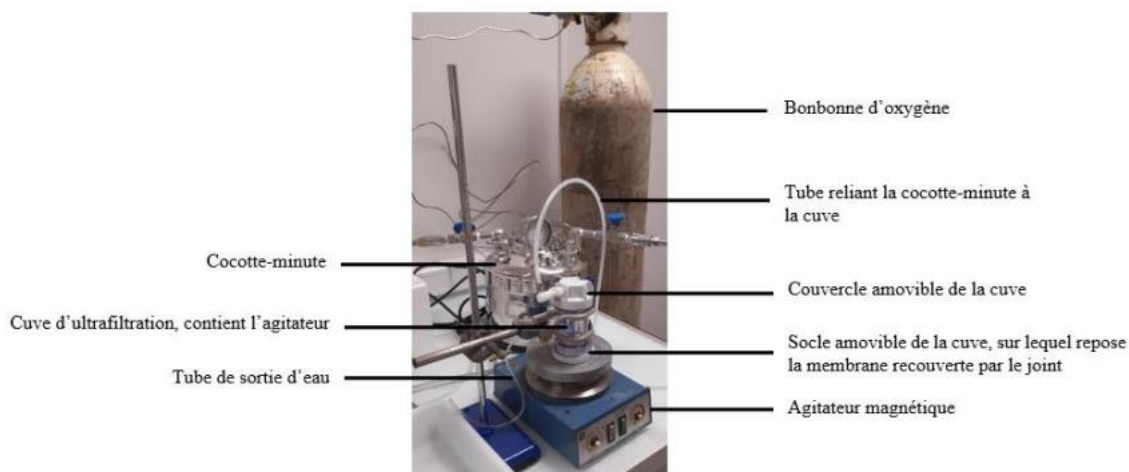


Figure 12. Photographie légendée du système d'ultrafiltration

3.2.3 Mesure de la fraction labile par méthode du disque chélatant

Les disques chélatants permettent de fixer la fraction labile des métaux, c'est-à-dire la fraction potentiellement biodisponible. La méthode consiste à faire passer à travers le disque chélatant un échantillon préalablement filtré à $0,45\text{ }\mu\text{m}$ ou ultrafiltré à 5 kDa . Le disque retient par complexation les métaux labiles et laisse passer les complexes métalliques inertes (Figure 11). La concentration en métal « inerte » est déterminée dans la solution de sortie. La concentration dissoute totale étant mesurée préalablement, la différence entre les deux permet de calculer la concentration des formes labiles (fraction biodisponible). Le disque chélatant est un disque constitué d'un polymère (polystyrène divinylbenzène), fonctionnalisé par des groupements iminodiacétiques (IDA). Habituellement sous forme de résine, ces groupements sont ici utilisés sous forme de disque chélatant, qui se présentent et s'utilisent comme de simples disques filtrants.

Avant d'utiliser le système avec un échantillon, il est nécessaire de conditionner les disques. Le conditionnement du disque consiste à faire passer successivement différents solvants à l'aide d'une seringue :

- ❖ 20 mL d'acide nitrique à 3 mol.L⁻¹ sont passés à travers le disque en laissant un temps de contact d'une minute. Ensuite, un vide est réalisé en faisant passer de l'air dans la seringue à travers le disque.
- ❖ 50 mL d'eau ultrapure sont passés à travers le disque chélatant pour le rincer. Un vide est de nouveau réalisé en faisant passer de l'air dans la seringue à travers le disque.
- ❖ Une solution de 100 mL de tampon d'acétate d'ammonium (3M, pH 5,3) est utilisée pour conditionner les disques. La solution est laissée en contact avec le disque pendant 1 mn. Un vide est de nouveau réalisé en faisant passer de l'air dans la seringue à travers le disque.
- ❖ 50 mL d'eau ultrapure sont passés à travers le disque chélatant pour le rincer, cette opération sera réalisée 3 fois.

Lors de l'utilisation des disques chélatants, ceux-ci sont tout d'abord rincés par filtration de 100 mL d'eau ultrapure, puis un second volume d'eau ultrapure est filtré et conservé pour analyse du blanc. Ensuite, 100 mL d'échantillon préalablement filtré à 0,45 µm ou 5 kDa est passé à travers le disque chélatant et jeté. Enfin un volume de 20 à 50 mL d'échantillon est filtré et le filtrat récupéré est acidifié (2% HNO₃), conservé à 4°C jusqu'à analyse pour déterminer la fraction inerte.

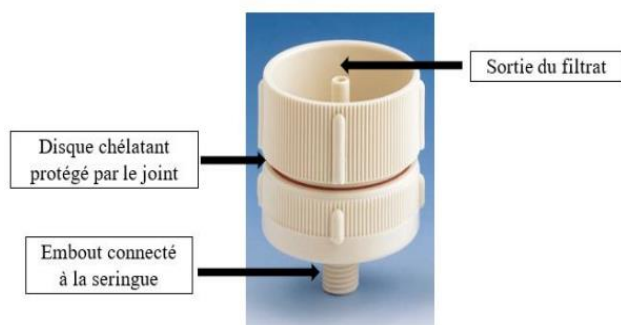


Figure 13. Photographie du système pour disque chélatant

3.2.4 Mesures des paramètres physico-chimiques des eaux

pH, conductivité

Le pH et la conductivité ont tous deux été mesurés à partir d'un même capteur. Le pH-mètre a été calibré à l'aide de 2 solutions tampon de pH 4 (acide) et de pH 7 (neutre). Le conductimètre a été étalonné à l'aide d'une solution de conductivité connue. Pour chacune des mesures, l'échantillon est placé dans un bécher et est agité à l'aide d'un barreau aimanté. Entre chaque échantillon, les sondes sont nettoyées à l'eau ultrapure.

Matières en suspension sur les eaux brutes

Les matières en suspension (MES) sont déterminées par filtration d'un volume donné à travers des filtres GFF 0,45 µm en fibres de verre de 47 mm de diamètre (kit de filtration en verre). Les filtres sont ensuite séchés. Les concentrations sont ensuite calculées à partir des pesées des filtres avant et après filtration et exprimées en mg.L⁻¹.

3.2.5 Caractérisation de la matière organique

Le dosage du carbone organique dissous (COD), la caractérisation de la matière organique dissoute par spectrométrie UV et par fluorescence 3D et la mesure de l'activité enzymatique totale sont réalisés

après filtration des échantillons à 0,45µm. Cette filtration est réalisée à l'aide d'un kit de filtration en verre où les filtres utilisés sont des filtres GFF 0,45µm en microfibres de verre .

Concentration en carbone organique dissous

Les concentrations en COD sont déterminées, à l'aide d'un analyseur de carbone TOC Analyzer 1010. Les résultats obtenus sont exprimés en mg de carbone par litre. Deux échantillons de 38 mL sont prélevés après filtration à 0.45 µm sur filtre GFF en fibre de verre, et conditionnés dans des tubes en verre brun par ajout de 2 mL d'acide ortho-phosphorique.

Détermination du SUVA par spectrométrie UV

L'analyse des échantillons par spectrophotométrie UV permet de caractériser la matière organique dissoute en donnant des informations sur la taille des molécules constitutive de la matière organique et la quantité disponible dans l'échantillon. Trois valeurs d'absorbance sont retenues sur le spectre 250, 254 et 365. L'absorbance à 254 nm est l'indicateur physique de la quantité de MOD et le ratio E2/E3 à 250/365 donne une indication sur la taille des molécules de MO (Masson et al. 2019). L'indice SUVA correspond au rapport entre l'absorbance à 254 nm et la concentration en COD, multiplié par 100. Il est utilisé pour caractériser le degré d'aromaticité de la matière organique.

Caractérisation de molécules organiques par fluorescence 3D

Les mesures de fluorescence ont été réalisées selon la procédure présentée dans les travaux de Goffin (2017).

Chaque molécule organique fluorescente (fluorophore) présente des spécificités propres se traduisant par : un couple de longueurs d'ondes d'excitation/émission (Ex/Em), une intensité de fluorescence maximale, un rendement quantique de fluorescence et une durée de vie de fluorescence propre. Ces maximums d'intensités de fluorescence observés ont été attribués à différents groupes de composés chimiques « types » constitutifs de la MOD. Cette identification a été réalisée par comparaison des propriétés de la fluorescence mesurée pour des composés standards présentant des propriétés optiques similaires (Henderson et al., 2009). On différencie alors les composés fluorescents de types humique, fulvique et protéinique (subdivisés en deux groupes : tryptophane et tyrosine). Une nomenclature correspondante a également été introduite par Parlanti et al., (2000). Le Tableau 8 présente l'association des domaines de fluorescence pour chacun des composés de la MOD.

Tableau 8. Localisation spectrale des fluorophores de la MOD dans les milieux récepteurs

Fluorophores (Parlanti et al., 2000)	Longueur d'onde d'excitation (nm)	Longueur d'onde d'émission (nm)	Type de composés
α'	230-260	380-480	Substances type humique + matériel plus récent
α	330-370	420-480	Substances type humique
β	310-320	380-320	Matériel récent + composante biologique
γ	270-280	300-320	Tyrosine
δ	270-280	320-380	Tryptophane

La caractérisation de la matière organique dissoute peut passer également par le calcul d'indices de fluorescence caractéristiques : l'indice d'humification (HIX) et le biological index (BIX). Le HIX permet de comparer des échantillons en termes de maturation de la MOD (Zsolnay, 2003). Le BIX évalue l'importance de la contribution autochtone (Vacher, 2004).

3.3 Evaluation de l'activité microbienne à travers la mesure des activités enzymatiques

L'activité des microorganismes dans les sols est analysée par une méthode spectrophotométrique où le clivage par hydrolyse de la fluoresceine diacetate (FDA) en fluoresceine en suivant la méthode développée par Green et al., 2006. L'analyse de l'activité enzymatique se fait à partir de 50mL d'échantillon d'eau brute congelée jusqu'à l'analyse.

Un tampon phosphate est préparé en dissolvant 20.7 g KH_2PO_4 et 30.4 g of K_2HPO_4 dans 1000 ml d'eau Milli-Q (pH 7.2), la solution est ensuite stérilisée par autoclavage. Le réactif de la FDA à une concentration de 0.24 mmol/L est préparé en dissolvant 100 mg de FDA ($\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_7$, Sigma Aldrich) dans 100 ml d'acétone 100%.

Pour l'analyse, 250 μL de tampon phosphate et 500 μL de FDA sont ajoutés à 500 μL d'échantillons dans des tubes stériles de 2 ml. Le mélange est agité pendant 4 h dans le noir. Ensuite les tubes sont centrifugés pendant 10 mn à 4000 rpm.

La densité optique est mesurée à 490 nm à l'aide d'un spectrophotomètre. Pour la gamme étalon, une solution mère SA est préparée avec la fluorescéine libre à une concentration de 3 mmol/L en dissolvant 100 mg de fluorescéine ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5$ free acide, Sigma Aldrich) dans 100 ml d'acétone.

3.4 Analyses chimiques

Détermination des concentrations de certains éléments majeurs et petites molécules organiques sous forme cationique et anionique

Les anions et cations ont été analysés par chromatographie ionique (Metrohm) de la plateforme PRAMMICS, après filtration des échantillons à 0,45 μm (filtres GFF en microfibres de verre).

Analyse élémentaire des majeurs et des métaux par ICP-OES et ICP-MS

Les éléments traces métalliques et les éléments majeurs ont été analysés dans les différents types d'eaux sur Compans et Cheviré, afin d'évaluer d'une part l'évolution des concentrations totales, et d'autre part, la spéciation physique des éléments (répartition des éléments entre fraction particulaire (> 8 μm), colloïdale (entre 8 μm et 5 kDa) et réellement dissoute (< 5kDa). Une étape de fractionnement sur un filtre de diamètre de pore de 0,45 μm a été ajoutée sur la cascade.

L'ensemble des éléments majeurs et trace a été analysé par le Laboratoire Eau et Environnement (Université Gustave Eiffel, GERS/LEE) à Nantes à l'aide d'un spectromètre de masse couplé à un plasma à couplage inductif (ICP-MS, Agilent 8900 Triple Quadrupole). Les teneurs des éléments sont déterminées dans des solutions acidifiées à 1 % avec HNO_3 65 %.

4 Résultats

4.1 Caractérisation des eaux aux différents niveaux des ouvrages d'infiltration étudiés

4.1.1 Caractérisation physico-chimique globale des eaux

Les mesures de pH, conductivité, MES ainsi que le COD et le SUVA mesurés dans les différents échantillons collectés à Compans et à Cheviré sont synthétisés en Tableau 9.

Les pH mesurés à Compans dans les trois types d'échantillons, tout comme ceux mesurés à Cheviré pour le ruissellement et les eaux de surface, sont proches de la neutralité, entre 6.8 et 7.5. Ils correspondent pour Compans aux valeurs les plus basses mesurées sur la période 2016-2017 durant la thèse de Flanagan (2018). En particulier, l'augmentation de pH en sortie du sol du drain de la noue observée par Flanagan (2018) alors que l'ouvrage était neuf, et attribuée à l'effet tampon du substrat calcaire, n'est plus observée ici 6 ans plus tard.

Tableau 9. Concentrations des paramètres globaux dans les échantillons collectés sur les deux sites

Site	Type d'eau	Date	Réf.	pH	Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	MES (mg/L)	COD (mg/L)	SUVA
Compans	Ruissellement	20/06/22	ER3	7,5	116	172	9,9	3,01
		02/05/23	ER1	6,9	344	204	11,1	2,58
		19/06/23	ER2	7,6	120	266	10,8	2,57
	<i>Flanagan, 2018</i> <i>médiane (min - max)</i>			8.0 (7.6-8.4)	234 (88-1950)	291 (70-933)	6.1 (1.7-14.7)	
	Drain noue	20/06/22	EN3	7,2	509	6	13,0	3,47
		02/05/23	EN1	6,9	784	4	5,9	3,07
		19/06/23	EN2	7,4	493	4	12,8	3,02
	<i>Flanagan, 2018</i>			8.0 (7.8-8.8)	467 (250-5365)	18 (9-520)	9.8 (3.3-16.1)	
	Drain accotement	20/06/22	EA3	7,4	289	10	13,1	3,73
		19/06/23	EA2	7,4	325	15	18,0	2,99
	<i>Flanagan, 2018</i>			7.8 (7.4-8.0)	437 (188-6585)	18 (3-154)	10.5 (3.2-23.9)	
Cheviré	Ruissellement	Pluie A	ER1	6,8	466	196	32,4	2,8
		Pluie B	ER2	7,2	571	405	51,2	NA
	Eau de surface	Pluie A	ESm	7,1	139	6	9,8	3,7
		Pluie A	ESs	7,1	150	4	10,0	3,4
	Eau interstitielle	Pluie A	Elm	6,2	317	113	9,0	3,2
		Pluie A	Els	6,4	377	42	13,0	4,5

Les conductivités électriques mesurées sur les trois sites de Compans sont dans la gamme de celles relevées en 2016-2017. On retrouve une augmentation assez nette de la conductivité après percolation au travers des sols des deux ouvrages. Cela traduit l'émission d'ions par le substrat filtrant.

Les concentrations en MES des trois ruissellements de Compans sont dans la médiane des valeurs mesurées en 2016-2017, et varient entre 172 et 266 mg/L . Les concentrations en MES très faibles mesurées en sortie des drains de la noue et l'accotement confirment la très bonne performance de filtration de ces ouvrages, même après plus de 7 ans de fonctionnement. En sortie de noue les MES

sont de l'ordre de 4 à 6 mg/L, ce qui est inférieur aux plus faibles valeurs de 2016-2017 (9 mg/L). En sortie d'accotement elles sont de l'ordre de 10 - 15 mg/L, proche de la médiane de 2016-2017.

Les concentrations en COD sont dans la gamme des celles mesurées en 2016-2017 pour les trois types d'échantillons de Compans. A l'exception de la pluie 2 en sortie de noue, on observe une légère augmentation de la concentration en COD après percolation au travers des substrats filtrants, de plus ces échantillons tendent à présenter un SUVA un peu plus élevé que le ruissellement. Il pourrait s'agir du lessivage de substances humiques issues de la décomposition des débris végétaux.

Dans le cas de Cheviré, les conductivités, les MES et les COD sont élevés dans le ruissellement traduisant la forte contamination par le trafic automobile du pont de Cheviré, mais sont plus faibles dans les eaux interstitielles et dans l'eau de surface du bassin de rétention. Il faut noter que dans le cas de Cheviré, les eaux collectées dans le bassin en surface peuvent résulter du mélange d'eaux de plusieurs événements pluvieux ruisselés et stockés, du fait d'un éventuel volume de rétention en surface avant le début de la pluie. Dans le sol, les eaux porales résultent de l'infiltration des eaux de surface sur une épaisseur de 60 cm de matériau alluvionnaire, avec des temps de transfert dans le sol non maîtrisés. Dans certaines configurations de pluie et de marée, des interactions entre les eaux interstitielles et la nappe d'accompagnement de la Loire peuvent survenir. La diminution de la concentration en MES et en COD s'explique par le phénomène de décantation des eaux dans le bassin, une biodégradation du COD pouvant aussi intervenir en fonction du temps de séjour de l'eau. En ce qui concerne le COD dans les eaux interstitielles, il résulte de la matière organique présente dans le matériau alluvionnaire (relativement faible) ou de la fraction de la MO qui a pu migrer en profondeur (fractions colloïdale et dissoute). Les valeurs de COD mesurées dans le ruissellement de Cheviré sont particulièrement élevées comparées à d'autres ruissellements de voirie (Gromaire et al 2020).

4.1.2 Caractérisation de l'activité microbienne et de la matière organique des eaux avant et après infiltration

Tableau 10. Récapitulatif des paramètres liés à la fraction organique dans les ouvrages ainsi que de l'activité microbienne. NA signifie non analysé.

Localisation	Date	Types d'eau	Moyenne FDA (ng/l)	COD (mg/l)	HIX	BIX	Ac. Acétique µg/l	Ac. formique µg/l	Ac. oxalique µg/l
Compans	20/06/2022	Ruissellement	60,1	9,9	NA	NA	180,6	126,1	59,6
	20/06/2022	Drain noue	95,0	13,0	7,2	0,7	348,2	432,8	19,7
	20/06/2022	Drain accotement	68,9	13,1	7,2	0,7	115,9	83,0	41,1
	02/05/2023	Ruissellement	42,3	11,1	3,5	0,8	120,9	63,2	528,2
	02/05/2023	Drain noue	21,1	5,9	3,7	0,7	< LQ	2,9	5,2
	02/05/2023	Drain accotement	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	19/06/2023	Ruissellement	85,4	10,8	6,6	0,7	14,6	12,8	12,6
	19/06/2023	Drain noue	97,7	12,8	6,0	0,8	< LQ	4,2	10,2
	19/06/2023	Drain accotement	105,8	18,0	7,3	0,7	< LQ	< LQ	26,6
Cheviré	06/2022	Ruissellement	98,2	32,4	NA	NA	NA	NA	NA
	06/2022	Eau de surface	66,0	9,8	4,1	0,8	NA	NA	NA
	06/2022	Eau de surface	25,0	10,0	4,3	0,8	NA	NA	NA
	06/2022	Eau interstitielle	10,0	9,0	6,8	0,8	NA	NA	NA
	06/2022	Eau interstitielle	37,3	13,0	5,5	0,8	NA	NA	NA
	23/06/2023	Ruissellement	160,6	51,2	4,8	0,8	64,6	147,5	110,7

En plus des paramètres globaux, les paramètres suivants ont été suivis : l'activité microbienne, les acides organiques produits par les microorganismes, la matière organique (COD, fluorescence de la MO) (Tableau 3). La FDA a été utilisé ici comme traceur de l'activité microbienne dans les eaux de ruissellements ainsi que les mesures de certains acides organiques comme les acides acétique, formique et oxalique issus du métabolisme des microorganismes et connus pour chélater les métaux (Balland-Bolou-Bi et al, 2019). Les concentrations de FDA sont globalement faibles, indiquant une faible

activité microbienne. L'activité microbienne semble être corrélée ($R^2 = 0.6$) avec la concentration en COD. Néanmoins, aucune corrélation n'a été observée avec la présence des acides organiques, ni de différence entre les eaux de ruissellement, les eaux à la sortie des drains de la noue et de l'accotement. Compte tenu du faible jeu de données, il est difficile de comparer les sites entre eux concernant l'activité microbienne et les acides organiques.

4.1.3 Caractérisation et suivi de la MOD

Pour les trois événements de pluie suivis sur les ouvrages de Compans, l'eau de ruissellement présente une intensité moyenne de fluorescence liée à la MOD plus faible que celle observée dans les eaux issues des drainages de la noue et de l'accotement. Cela est observé indépendamment de la nature du fluorophore suivi (Figure 14). Le signal de fluorescence observé dans le drain de l'accotement est cependant deux fois plus important que celui observé dans l'eau du drain de la noue. Le même phénomène semble être observé avec les valeurs moyennes de concentrations en COD pour les trois campagnes. La concentration de COD moyen dans les eaux de ruissellement (10,6 mgC/L) est identique à celle mesurée dans le drain de la noue (10,5 mgC/L) alors qu'une concentration de COD plus importante est observée dans les eaux du drain d'accotement (15 mgC/L). Enfin, indépendamment de l'endroit du prélèvement du site de Compans et de la date de prélèvement, la nature de la MOD fluorescente observée est majoritairement de type « substances humiques récentes » représenté par la bande alpha prime dans la Figure 15 et de type « protéinique tryptophane » avec la bande gamma. Cela est en cohérence avec les valeurs de HIX moyenne observées pour les trois points de prélèvements (Eau ruissellement : 5,4 ; Eau drain noue : 5,6 ; Eau drain accotement : 7,2) ce qui témoigne d'une MO de nature humique associée à une composante autochtone récente. Enfin le calcul du BIX moyen présente pour les trois points des valeurs de 0,74 associées à une activité autochtone récente, ce qui est cohérent avec les faibles valeurs d'activités microbiennes obtenues.

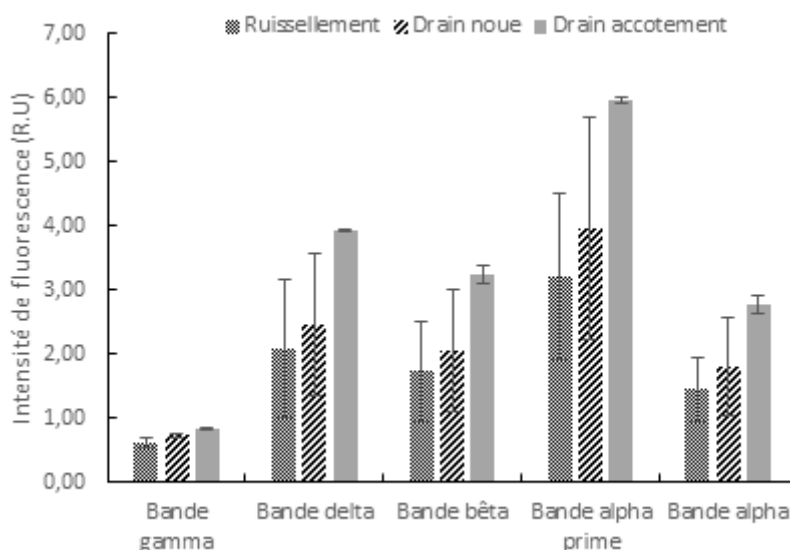


Figure 14. Intensité moyenne de fluorescence des bandes de fluorescence ($n=3$ campagnes) observées dans l'eau de ruissellement ainsi que dans les drains d'une noue et d'un accotement (Compans)

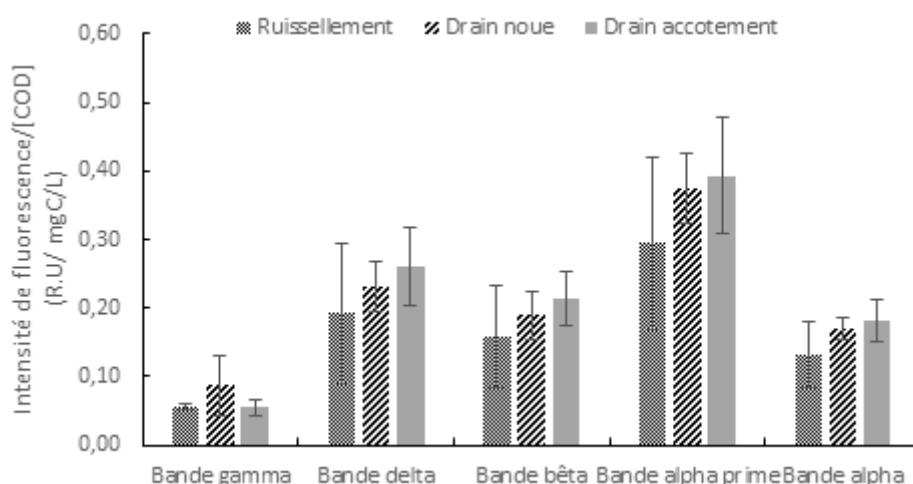


Figure 15. Intensité moyenne de fluorescence des bandes de fluorescence normalisées au COD ($n=3$) observées dans l'eau de ruissellement ainsi que dans les drains d'une noue et d'un accotement (Compans)

Pour le site de Cheviré, seule la campagne de prélèvements de 2022 sera interprétée concernant les données liées à la fluorescence de la MOD. L'eau de surface du bassin, ainsi que l'eau d'infiltration présentent les mêmes intensités de fluorescence indépendamment de la nature du fluorophore (Figure 16). Une augmentation d'un facteur 2 du signal de fluorescence est visible entre les deux échantillons d'eau d'infiltration. La nature de la MOD fluorescente observée aux différents points de prélèvements ne présente pas de changement selon l'endroit du bassin d'infiltration (Figure 17). Ce signal est dominé de la MOD de type « substances humiques récentes » représenté par la bande alpha prime dans la Figure 17 et de type « protéinique tryptophane » avec la bande gamma. Cela est en cohérence avec la gamme de valeurs de HIX observées pour ce site (min :4,1 max :6,8) ce qui témoigne d'une MOD de nature humique terrigène associée à une composante autochtone récente. Enfin le calcul du BIX illustre des valeurs de 0,8 associée à une activité biologique récente.

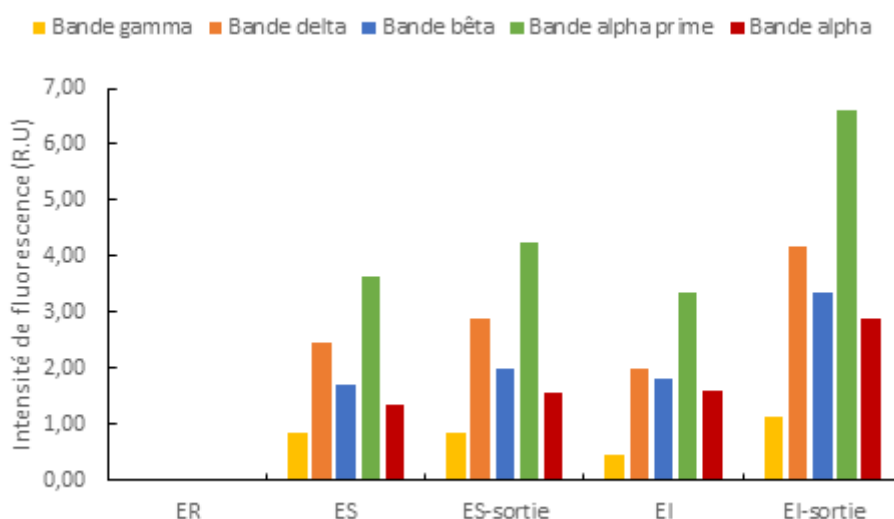


Figure 16. Intensité de fluorescence des bandes de fluorescence observées dans les échantillons d'eau provenant du bassin d'infiltration de Cheviré : eau de ruissellement (ER) ; eau de surface du bassin (ES) ; sortie de l'eau de surface du bassin (ES-sortie) ; eau d'infiltration (EI) ; sortie eau infiltration (ES-infiltration)

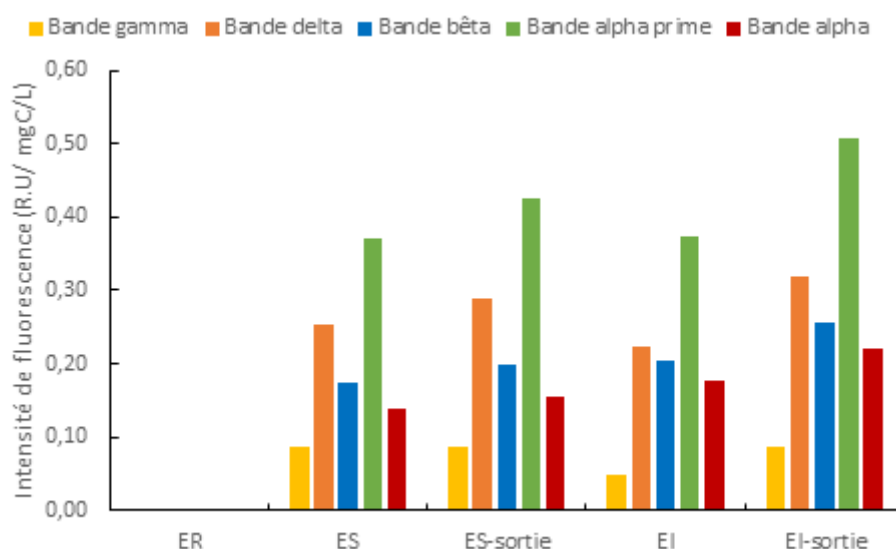


Figure 17. Intensité de fluorescence des bandes de fluorescence normalisées au COD, observées dans les échantillons d'eau provenant du bassin d'infiltration de Cheviré : eau de ruissellement (ER) ; eau de surface du bassin (ES) ; sortie de l'eau de surface du bassin (ES-sortie) ; eau d'infiltration (EI) ; sortie eau infiltration (ES-infiltration)

Ces trois ouvrages présentent des caractéristiques similaires en termes de nature de MOD avec une fluorescence observée qui est de type « substances humiques récentes » et « protéinique tryptophane ».

4.1.4 Concentrations des éléments majeurs sous forme ionique

En complément de la mesure de conductivité, la détermination par chromatographie liquide des concentrations des éléments majeurs sous forme ionique renseigne sur la nature des cations et anions prédominants. La force ionique des eaux, paramètre influant sur le niveau d'agrégation des particules peut être calculée à partir de ces concentrations à l'aide de la formule suivante : $I = 0.5 \times \sum ([C_i] \times z_i^2)$, où I est la force ionique (exprimée en moles par litre), $[C_i]$ est la concentration de chaque ion en solution (exprimée en moles par litre), et z_i est la charge (positive pour les cations, négative pour les anions) portée par chaque ion. Le calcul sera effectué pour les ions majeurs (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , F^- ...).

Sur Compans, les concentrations en cations varient entre 0,7 et 173 mg/L, avec des concentrations plus importantes dans les drains des noue et accotement filtrants. Na et Ca sont prépondérants par rapport à Mg et K. La nature calcaire de l'environnement géologique et du matériau constituant le substrat filtrant des ouvrages ne se traduit pas par une prédominance du calcium. Les anions principaux sont les chlorures et les sulfates, devant les nitrates. Les sulfates sont particulièrement présents dans les eaux de la noue. Sur Cheviré, les données mettent en évidence la prédominance du sodium devant le calcium, et des chlorures et sulfates pour les anions. A noter que des minéraux sulfatés avaient été observés dans le sédiment de Cheviré (Clozel et al, 2006).

Lorsque l'on compare les teneurs en cations, avec la concentration élémentaire dans la fraction inférieure à $0,45 \mu\text{m}$, on constate que $[\text{Ca}^{2+}]$ est inférieur à la concentration en $\text{Ca} < 0,45 \mu\text{m}$, mais que pour Na, les concentrations sont très proches, attestant de la forme ionique majoritaire du sodium.

Les forces ioniques des eaux varient entre 10^{-3} et 10^{-2} mol/L. Les eaux de ruissellement de Cheviré présentent une force ionique plus élevée que Compans. Il est à noter aussi que les eaux dans les sols ont aussi une force ionique plus élevée que les ruissellements, de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, qui peut se traduire par une certaine instabilité des suspensions particulières.

4.1.5 Spéciation physique des éléments majeurs

Du fait d'une certaine disparité entre les protocoles appliqués lors des stages, la spéciation physique des éléments majeurs (Ca, Mg, K, Na, Fe, Al, Mn) sur les eaux de Compans sera considérée entre les 3 fractions dissoutes, colloïdales et particulaires. Par contre pour Cheviré, les données disponibles sont le total et l'inférieur à 0,45 μm (obtenu après filtration à 8 et 1,2 μm) à l'exception d'une eau de ruissellement pour laquelle le fractionnement plus poussé est réalisé. Le strontium a été analysé en tant qu'élément pouvant se substituer au calcium dans les minéraux carbonatés, sa concentration est de l'ordre de 300 fois inférieure au calcium.

L'interprétation des résultats se fait sur la base des hypothèses suivantes : 1) Ca, Mg, K et Na sont présents majoritairement sous forme cationique (en lien avec le fond géochimique local) et secondairement sous forme particulaire, comme élément constitutif des minéraux primaires ou secondaires ; 2) Fe, Al, Mn sont présents majoritairement sous forme particulaire dans les minéraux primaires ou secondaires, et dans les produits d'érosion des véhicules et infrastructures. A noter que la silice n'a pas été dosée dans les eaux, du fait de la nécessité de mettre en œuvre un protocole spécifique consommateur en volume d'échantillons. Mais la silice est un élément majeur de nombreuses phases minérales en association avec Al.

Sur la base de ces hypothèses, l'intérêt est donc : 1) de comparer la spéciation des éléments présents dans les différents types d'eaux et de les relier à l'influence du contexte anthropique et/ou naturel local, 2) de mettre en regard la spéciation des majeurs avec celle des ETM, pour déterminer les phases solides porteuses potentielles (argiles, (hydro)oxydes métalliques).

Les formes particulières des éléments majeurs Ca, Na, Mg et K se retrouvent essentiellement dans les eaux de ruissellement (Figure 18 et Figure 20). Dans les eaux de surface ou porales ces 4 cations majeurs se présentent sous forme colloïdale ou dissoute (Figure 18, Figure 21 et Figure 22). Ce résultat est attendu avec la décantation des phases minérales dans le bassin et la filtration dans le milieu poral, éliminant la fraction particulaire. Un résultat de cascade sur les eaux de ruissellement de Cheviré confirme la prédominance de la fraction particulaire de ces éléments majeurs, à l'exception du sodium (Figure 19). Les résultats obtenus sur le même site par Dang et al. (2023) indiquent qu'environ 30 à 40% de ces majeurs sont sous forme particulaire > 8 μm dans le ruissellement. La fraction colloïdale est dominante dans certains cas dans les eaux de drainage de la noue, tandis qu'elle est très peu présente dans le drainage de l'accotement où la fraction purement dissoute < 5 kDa domine.

En ce qui concerne les éléments Al, Fe et Mn, ce sont aussi les formes particulières qui prédominent dans les eaux de ruissellement (minéraux, produits de corrosion des véhicules et des infrastructures), qui pourront être mises en regard de la spéciation de métaux comme le plomb, le nickel ou le chrome, le zinc, présents dans les véhicules et les infrastructures. Les particules décantent dans les bassins ou sont filtrées dans les sols et leur proportion va décroître dans la spéciation, c'est le cas pour les eaux de Cheviré. Puis dans les eaux porales (Cheviré ou Compans), on observe une proportion plus importante d'éléments constitutifs de phases porteuses des métaux, soulignant une mobilisation des phases particulières colloïdales des sols. Cette mobilisation pourra s'accompagner d'un transfert d'éléments métalliques particulièrement sensibles à l'adsorption par complexation de surface. En termes de concentration, le fer est bien présent avec Al dans tous les types d'eau sur Compans et Cheviré. Mn est présent avec un facteur 10 en concentration par rapport à Al et Fe.

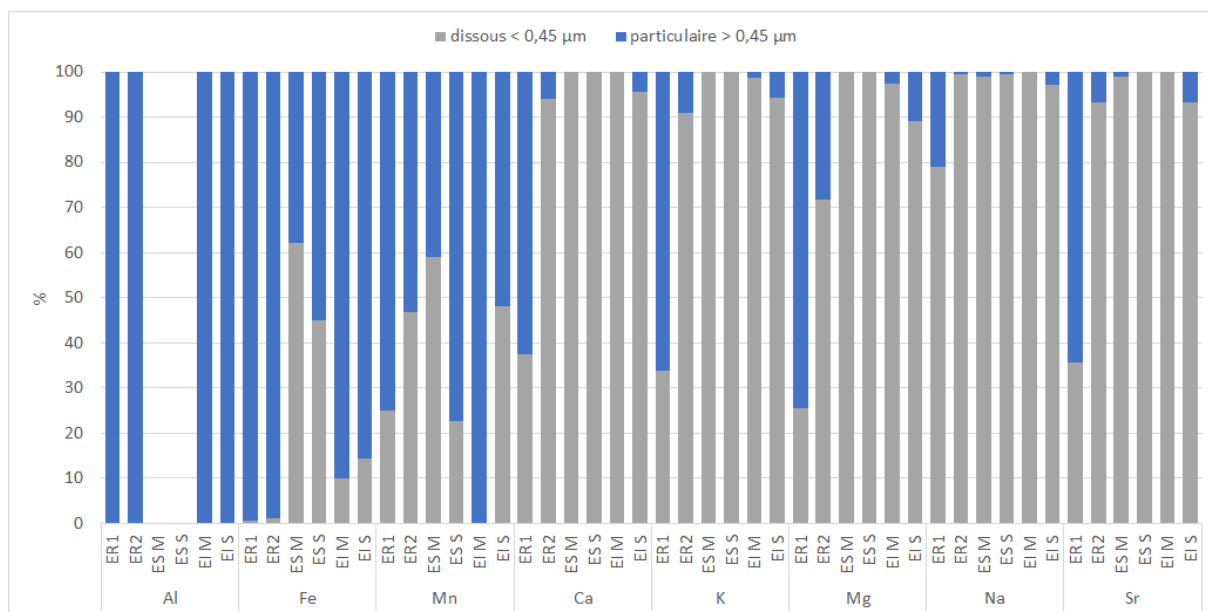


Figure 18. Répartition des éléments majeurs entre fraction particulaire et dissoute sur le site de Cheviré

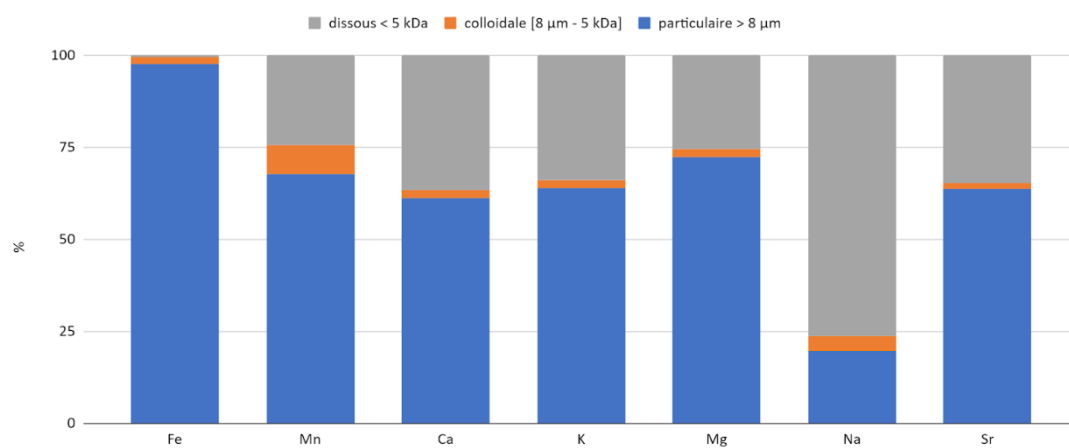


Figure 19. Répartition des éléments majeurs entre fractions particulaire, colloïdale et dissoute dans les eaux de ruissellement de Cheviré (1 évènement pluvieux)

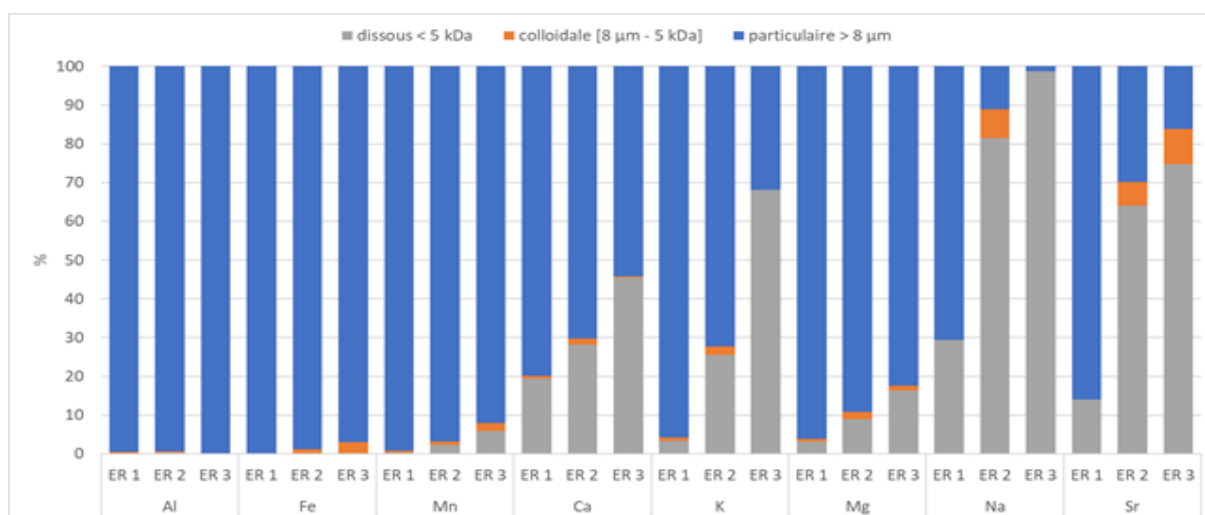


Figure 20. Répartition des éléments majeurs entre fraction particulaire et dissoute dans les eaux de ruissellement du site de Compans

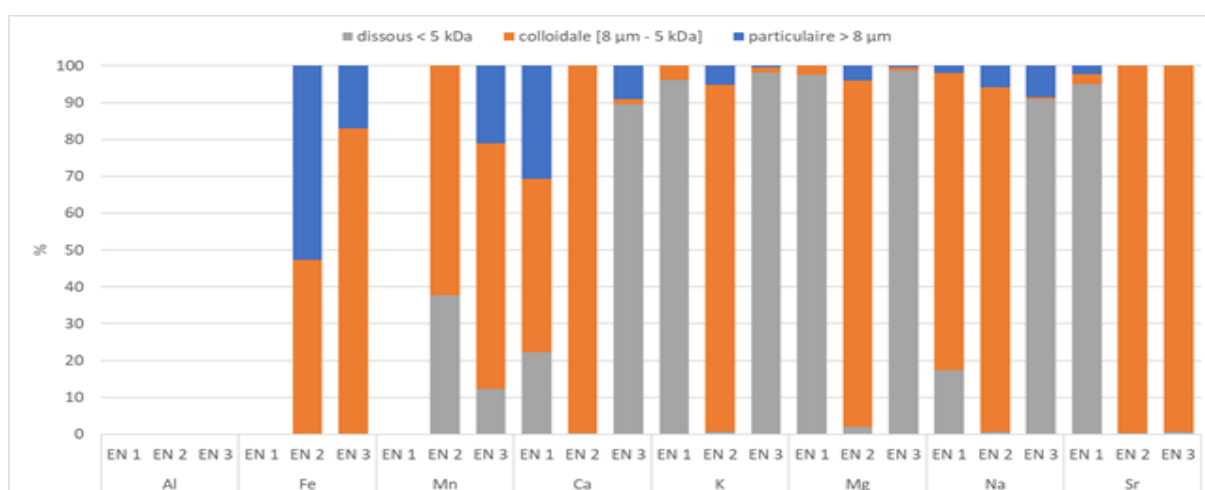


Figure 21. Répartition des éléments majeurs entre fraction particulaire et dissoute dans les eaux de drainage de la noue de biorétention de Compans

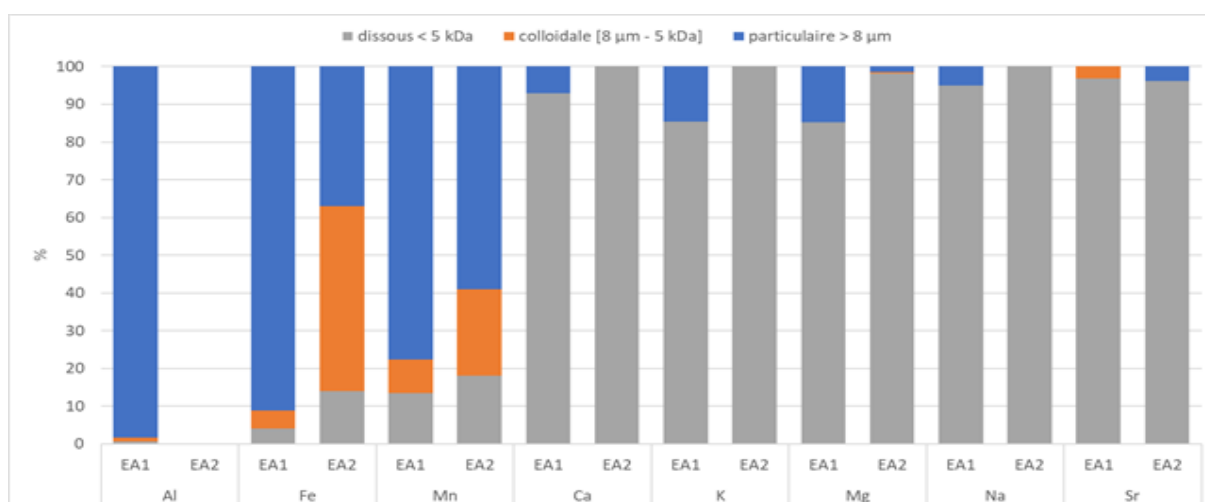


Figure 22. Répartition des éléments majeurs entre fraction particulaire et dissoute dans les eaux de drainage de l'accotement filtrant de Compans

4.2 Concentrations totales et spéciation physique des éléments trace métalliques

4.2.1 Concentrations totales

Le Tableau 12 montre les concentrations totales en éléments trace dans les eaux des ouvrages suivis sur le site de Compans.

Les concentrations totales en éléments trace dans les eaux de ruissellement du site de Compans varient considérablement entre les trois événements échantillonnés, soit entre 3,3 et 22 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour As, 138 et 956 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour Cu, 10 et 52 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour Ni, 6 et 22 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour Sb et 210 et 1824 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour Zn. Les concentrations mesurées pour ER2 et ER3 sont dans la gamme basse à médiane des valeurs observées précédemment par Flanagan (2018). Les valeurs exceptionnellement fortes mesurées pour ER1 peuvent s'expliquer par la constitution de cet échantillon : il ne s'agit pas d'un échantillon moyen événementiel mais des premières eaux de l'événement.

Les eaux issues de l'accotement ont des concentrations totales plus faibles (Tableau 12). Dans le cas des eaux récupérées après passage dans la noue, les concentrations sont également plus faibles notamment pour Cu, Ni et Zn. Dans le cas de l'accotement et de la noue les eaux traversent un massif filtrant qui contribue ainsi à la filtration des eaux et donc à un abattement de la contamination en élément trace.

Tableau 12. Concentrations totales en éléments trace dans les eaux prélevées sur le site de Compans (pour ER3 l'extraction n'était pas totale et la concentration est potentiellement sous-estimée)*

		As	Cu	Ni	Pb	Sb	Zn
		Concentration ($\mu\text{g.L}^{-1}$)					
20/06/22	ER3*	1,1*	83*	3,2*	18*	12*	210*
02/05/23	ER1	22	956	52	207	6	1824
19/06/23	ER2	3,3	138	10	38	22	364
Ruissellement 2016-2017		5,0	258	16	63	-	693
Flanagan (2018)		(2,1-12)	(98-546)	(1,9-39)	(16-139)	-	(236-1653)
20/06/22	EA3	0,9	44	1,4	1,1	19	17
19/06/23	EA2	1,1	43	2,1	2,3	13	31
Accotement 2016-2017		1,3	39	2,7	4,1	-	64
Flanagan (2018)		(0,4-4,7)	(11-114)	(1,0-8,1)	(1,2-22)	-	(11-325)
20/06/22	EN3	1,3	33	4,1	1,0	19	15
02/05/23	EN1	0,8	10	0,7	<LQ	7,6	3,1
19/06/23	EN2	1,1	26	1,3	0,4	14	13
Noue 2016-2017		3,2	35	2,7	4,2	-	53
Flanagan (2018)		(1,8-11)	(9-279)	(0,9-26)	(1,4-101)	-	(9-1057)

Les concentrations totales en éléments trace dans les eaux de ruissellement issues du pont de Cheviré (Tableau 13) sont supérieures à celle du site de Compans pour les éléments As (51 $\mu\text{g.L}^{-1}$), Sb (105 $\mu\text{g.L}^{-1}$). Pour les éléments Cu, Ni et Zn les concentrations sont du même ordre de grandeur. Les concentrations en As peuvent être mises en lien avec la géochimie régionale. En effet, la région nantaise est reconnue comme présentant des anomalies en As. Les concentrations totales observées sont du même ordre de grandeur que celles rapportées par Dang (2023).

Les concentrations totales en éléments dans les eaux de surface et les eaux d'infiltration sont plus faibles avec des concentrations divisées en moyenne par 30. Cet abattement montre une certaine efficacité du bassin en termes de prise en charge de la contamination particulière via les processus de sédimentation. Étant donné que le bassin était en eau lors de la campagne de 2022, il convient de noter que les concentrations en polluants dosées correspondent à une moyenne des concentrations des événements pluvieux précédents.

Tableau 13. Concentrations totales en éléments trace dans les eaux prélevées sur le site du bassin de Chevire

Type d'eau	Ref.	As	Cu	Ni	Pb	Sb	Zn
		Concentration (µg.L ⁻¹)					
Ruissellement	ER	52	549	54	98	106	1998
	<i>Dang (2023)</i>	5-30	50-350	7-30	10-60	10-50	250-2500
Eau de surface	ESm	4,2	32	1,8	1,0	4,6	81
	ESs	2,8	28	2,0	0,8	4,6	94
	<i>Dang (2023)</i>	1-5	10-30	1-3	1-3	1-5	65-150
Eau interstitielle	Elm	10	47	21	4,5	2,5	75
	Els	23	11	12	6,5	2,4	83
	<i>Dang (2023)</i>	5-25	12-75		5-45	2-15	125-400

4.2.2 Concentrations <0,45µm et importance relative de la fraction <0,45µm

Le Tableau 14 montre les concentrations en éléments trace (< 0,45 µm) dans les eaux des ouvrages suivis sur le site de Compans. Les concentrations en éléments trace < 0,45 µm dans les eaux de ruissellement du site de Compans varient relativement peu entre les trois événements pluvieux et sont comparables à celles mesurées en 2016-2017. Elles sont en moyenne de 0,7 µg.L⁻¹ pour As, 26 µg.L⁻¹ pour Cu, 0,9 µg.L⁻¹ pour Ni, 3,6 µg.L⁻¹ pour Sb, 27 µg.L⁻¹ pour Zn.

Tableau 14. Concentrations en éléments trace (< 0,45 µm) dans les eaux prélevées sur le site de Compans ; dans le cadre des cascades de filtration

		As	Cu	Ni	Pb	Sb	Zn
		Concentration (µg.L ⁻¹)					
<i>NQE-MA¹</i>		0,83	1,0	4,0	1,2	-	7,8
20/06/2022	ER3	0,8	22	0,8	0,4	2,9	23
02/05/2023	ER1	0,7	30	1,2	<LQ	5,2	31
19/06/2023	ER2	0,6	26	0,8	0,2	2,6	NA
<i>Ruissellement 2016-2017</i>		0,8 (0,6-1,4)	25 (13-42)	0,9 (0,6-1,4)	0,4 (0,2-0,9)	-	32 (16-66)
20/06/2023	EA3	0,8	41	2,7	0,2	18,2	15
19/06/2022	EA2	0,9	39	6,0	0,2	11,3	14
<i>Accotement 2016-2017</i>		0,9 (0,4-2,9)	29 (9-71)	1,0 (0,6-7,8)	0,5 (0,3-1,6)	-	28 (7,5-127)
20/06/2022	EN3	1,3	32	1,3	0,5	18,8	13
02/05/2023	EN1	0,8	10	0,7	<LQ	2,0	3,2
19/06/2023	EN2	1,1	25	1,2	0,1	12,5	21
<i>Noue 2016-2017</i>		2,2 (1,3-3,4)	24 (6,8-43)	2,7 (0,9-26)	0,4 (0,2-1,1)	-	16 (2,9-54)

Pour les pluies du 20/06/22 et du 19/06/23, les concentrations de la fraction < 0,45 µm de As, Cu, Ni et surtout Sb en sortie des drains de l'accotement et de la noue sont supérieures à celles du ruissellement, traduisant des émissions par le substrat. Seul Zn présente une diminution des concentrations < 0,45 µm après percolation au travers de la couche de substrat filtrant. Ces concentrations en sortie de drain restent cependant dans la gamme des valeurs mesurées précédemment. Pour la pluie du 02/05/2023, les concentrations < 0,45 µm en sortie de drain de la noue sont inférieures à celles du ruissellement, et dans la gamme basse de ce qui a été mesuré dans

le passé. Rappelons qu'il s'agissait d'un très petit événement pluvieux (1,8 mm), n'ayant généré que peu d'écoulement en sortie de drain.

En focalisant sur les éléments d'intérêts cuivre et zinc, les concentrations en sortie d'ouvrage accotement et noue confondus, sont respectivement de l'ordre de $34 \mu\text{g.L}^{-1}$ et de $17 \mu\text{g.L}^{-1}$, ce qui est largement supérieur au NQE qui sont de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $7,8 \mu\text{g.L}^{-1}$.

La Figure 23 synthétise la répartition du cuivre et du zinc entre les fractions $> 0,45 \mu\text{m}$ et $< 0,45 \mu\text{m}$ dans les différentes eaux du site de Compans. Tout comme cela avait été observé précédemment sur ce site par Flanagan (2018), on voit que l'importance de la fraction $< 0,45 \mu\text{m}$ est faible dans les eaux de ruissellement (entre 2% et 26%), tandis qu'elle est largement dominante pour le cuivre dans les eaux de drainage de la noue et de l'accotement (de 83% à 100%), démontrant une bonne filtration du cuivre particulaire. Pour le zinc, l'importance de la fraction $> 0,45 \mu\text{m}$ dans les eaux de drainage de l'accotement et de la noue est très variable d'une pluie à l'autre.

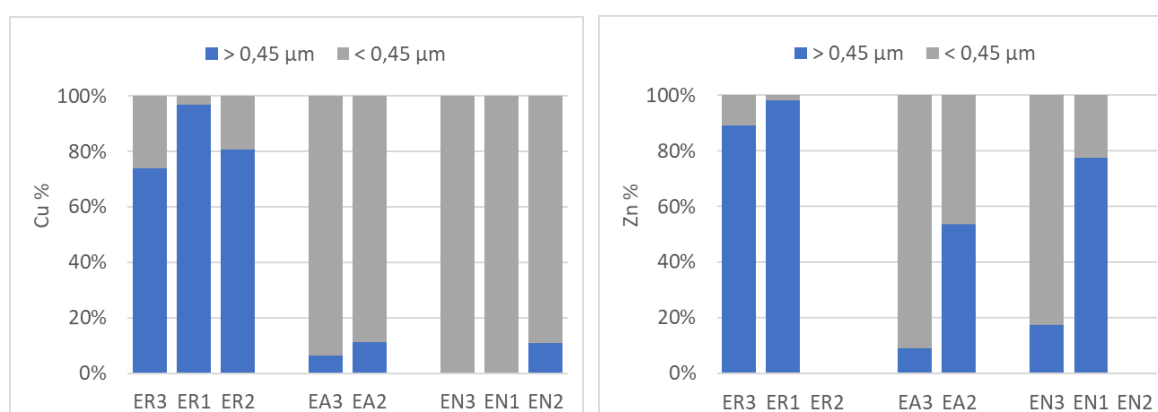


Figure 23. Répartition en pourcentage du cuivre et du zinc entre les fractions $> 0,45 \mu\text{m}$ et $< 0,45 \mu\text{m}$ pour les eaux de ruissellement (ER), les eaux de l'accotement (EA) et les eaux de la noue (EN) du site de Compans

Le Tableau 15 montre les concentrations en éléments trace ($< 0,45 \mu\text{m}$) dans les eaux pour le site de Cheviré. Les concentrations en éléments trace, à l'entrée du bassin, dans les eaux de ruissellement sont en moyenne de $4,6 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour As, $64 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour Cu, $11 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour Ni, $14 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour Sb et $224 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour Zn.

Tableau 15. Concentrations en éléments trace ($< 0,45 \mu\text{m}$) dans les eaux prélevées sur le site de Cheviré ; dans le cadre des cascades de filtration

		As	Cu	Ni	Pb	Sb	Zn
		Concentration ($\mu\text{g.L}^{-1}$)					
	NQE-MA ¹	0,83	1,0	4,0	1,2	-	7,8
Ruissellement	ER1	5,5	49	16	0,6	18	197
	ER2	3,6	79	5,8	0,1	11	251
Eau de surface	ESm	3,3	29	1,8	0,5	4,3	65
	ESs	2,2	30	3,2	0,8	4,2	145
Eau interstitielle	Elm	2,6	21	6,4	0,1	1,7	16
	Els	4,8	5,1	11	0,3	1,5	31

En focalisant sur les éléments d'intérêts cuivre et zinc, les concentrations de Cu sont, dans les eaux de surface du bassin, de l'ordre de $29 \mu\text{g.L}^{-1}$. Les concentrations de Zn sont de l'ordre de $105 \mu\text{g.L}^{-1}$. Dans les eaux d'infiltration, les concentrations de Cu et de Zn sont respectivement, de l'ordre de $13 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $24 \mu\text{g.L}^{-1}$. En sortie d'ouvrage, pour les deux sites, Cu et Zn présentent des concentrations supérieures aux NQE.

La distribution de Cu et Zn entre les fractions $< 0,45 \mu\text{m}$ et $> 0,45 \mu\text{m}$ pour les eaux du bassin de Cheviré est présentée en Figure 24. A l'entrée du bassin, dans les eaux de ruissellement, Cu et Zn sont présents majoritairement dans la fraction $> 0,45 \mu\text{m}$ à plus de 65 %. Dans les eaux de surface du bassin, Cu et Zn sont à plus de 80 % dans la fraction $< 0,45 \mu\text{m}$. En revanche, dans les eaux d'infiltration Cu se répartit entre les deux fractions tandis que Zn est majoritairement présent dans la fraction $> 0,45 \mu\text{m}$. La filtration par le sol semble moins efficace sur ce site que dans le cas des ouvrages de Compans pour limiter le transfert des métaux particuliers. La caractérisation globale des eaux et la spéciation physique des éléments majeurs semble indiquer une mobilisation de phases particulières colloïdales depuis le substrat alluvionnaire, ce qui pourrait expliquer cette performance réduite.

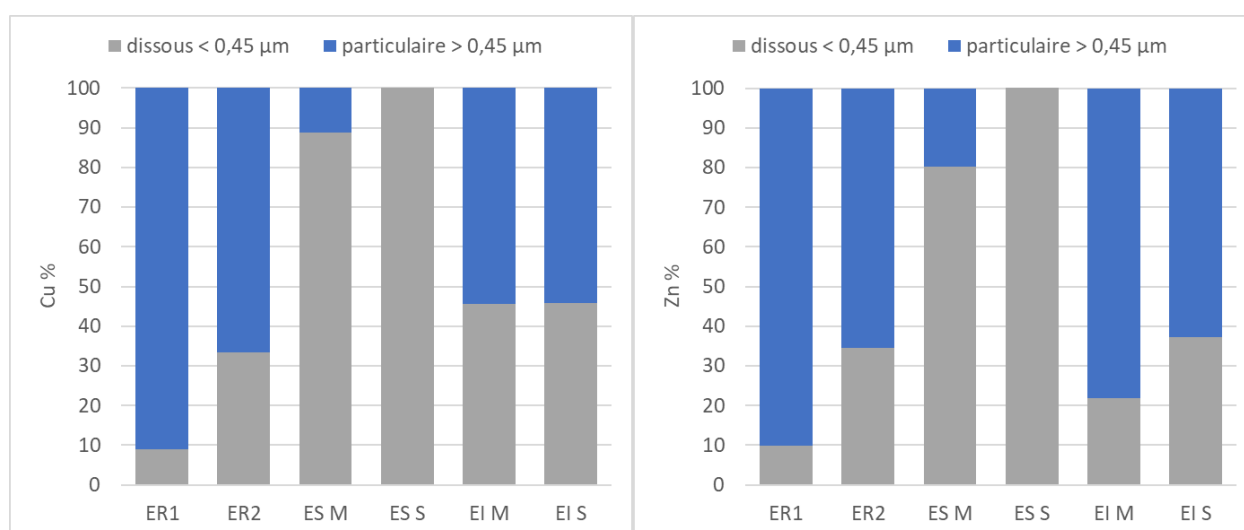


Figure 24. Répartition en pourcentage du cuivre et du zinc entre les fractions, particulaire $> 0,45 \mu\text{m}$ et dissous $< 0,45 \mu\text{m}$, pour les eaux de ruissellement (ER), les eaux de surface (ES) et les eaux d'infiltration (EI) (au milieu (M) et en sortie (S)) du bassin de Cheviré

4.2.3 Spéciation physique des ETM

A partir des cascades de filtration effectuées sur les eaux prélevées sur le site de Compans, on observe que pour les eaux de ruissellement, Cu et Zn (Figure 25) sont présents à plus de 70 % sous forme particulaire $> 8 \mu\text{m}$; la fraction dissoute étant de l'ordre de 2 à 20 % et la fraction colloïdale beaucoup plus faible de l'ordre de 1 %. Pour les eaux de drainage de l'accotement, Cu est majoritairement présent dans la fraction dissoute $< 5 \text{kDa}$ (88 % en moyenne), tandis que Zn se répartit entre fraction $> 8 \mu\text{m}$ et fraction $< 5 \text{kDa}$. En sortie de noue, la fraction particulaire $< 8 \mu\text{m}$ est très faible ($< 11\%$) pour tous les échantillons, tant pour Cu que pour Zn. Le cuivre et le zinc se répartissent, en proportions variables selon l'évènement pluvieux, entre la fraction colloïdale et la fraction dissoute $< 5 \text{kDa}$. En sortie de noue la fraction colloïdale de Cu et Zn est souvent dominante, alors qu'elle est très peu présente en sortie d'accotement et dans le ruissellement entrant.

Les niveaux de concentration (Figure 26) observés dans le ruissellement pour Cu et Zn dans la fraction dissoute $< 5 \text{kDa}$ et dans la fraction colloïdale varient peu entre les trois évènements pluvieux et sont de l'ordre de 20 à 30 $\mu\text{g/L}$ pour Cu et Zn dissous, 1 à 3 $\mu\text{g/L}$ pour Cu colloïdal et 5 à 15 $\mu\text{g/L}$ pour Zn colloïdal. La concentration dissoute de Cu augmente en sortie de drain d'accotement pour atteindre

environ 40 µg/L, tandis que celle de Zn diminue et se situe autour de 16 µg/L. La concentration de Cu et Zn dans la fraction colloïdale ne varie pas significativement après passage par le sol de l'accotement et reste inférieure à 3 µg/L. Il semble donc y avoir émission par le sol de l'accotement de Cu dissous, tandis que Zn dissous s'adsorberait partiellement sur le sol. En sortie de drain de la noue, la concentration de Cu dissous (<23 µg/L) et surtout de Zn dissous (<4 µg/L) tend à diminuer par rapport à celle du ruissellement, tandis que les concentrations de Cu et Zn sous forme colloïdale (3 à 27 µg/L) augmentent à l'exception de Cu pour EN1. Ceci pourrait indiquer l'émission de colloïdes issus du sol de la noue durant la percolation des eaux pluviales (argiles ou matières organiques), ces colloïdes pouvant être contaminés en métaux par l'historique de fonctionnement de la noue ou adsorber une fraction des métaux dissous de la pluie en cours.

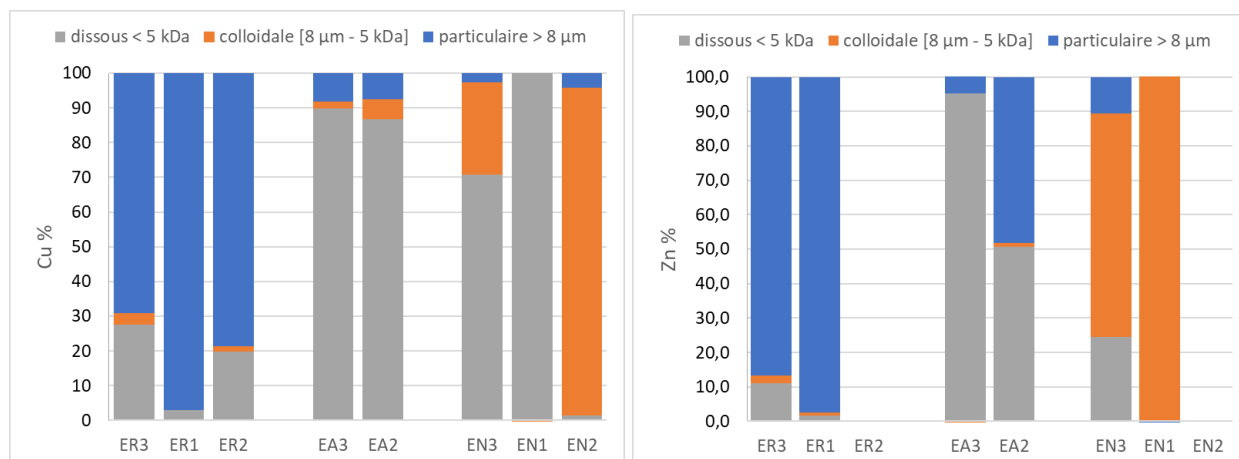


Figure 25. Répartition en pourcentage du cuivre et du zinc entre les différentes fractions (particulaire > 8 µm, colloïdale comprise entre 8 µm et 5 kDa et dissoute < 5 kDa) pour les eaux de ruissellement (ER), les eaux de l'accotement (EA) et les eaux de la noue (EN) du site de Compans

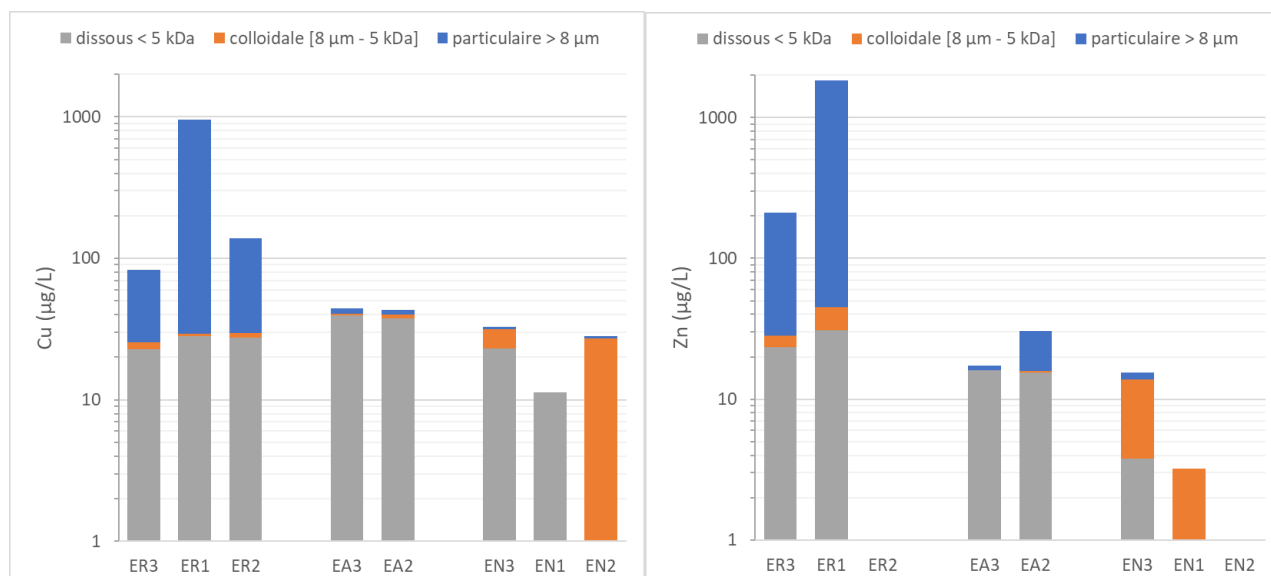


Figure 26. Répartition en concentration du cuivre et du zinc entre les différentes fractions (particulaire > 8 µm, colloïdale comprise entre 8 µm et 5 kDa et dissoute < 5 kDa) pour les eaux de ruissellement (ER), les eaux de l'accotement (EA) et les eaux de la noue (EN) du site de Compans

4.2.4 Labilité des métaux

Site de Compans

La Figure 27 présente le pourcentage en cuivre et en zinc labile et inerte après passage sur disque chélatant de la fraction < 5 kDa pour les eaux du site de Compans. Pour deux des trois pluies étudiées, Cu est majoritairement sous forme inerte aux différents niveaux du système, avec de plus une augmentation de l'importance de la fraction inerte en sortie de drain par rapport au ruissellement. Pour la troisième pluie (02/05/2023) la fraction domine dans le ruissellement comme en sortie de noue. A l'inverse, Zn est majoritairement sous forme labile, dans les eaux de ruissellement tout comme les eaux du drain de l'accotement, avec cependant une augmentation de la part inerte en sortie de drain. Pour Zn en sortie de drain de la noue la distribution n'a pu être calculée que pour un seul événement et Zn est à 100% inerte.

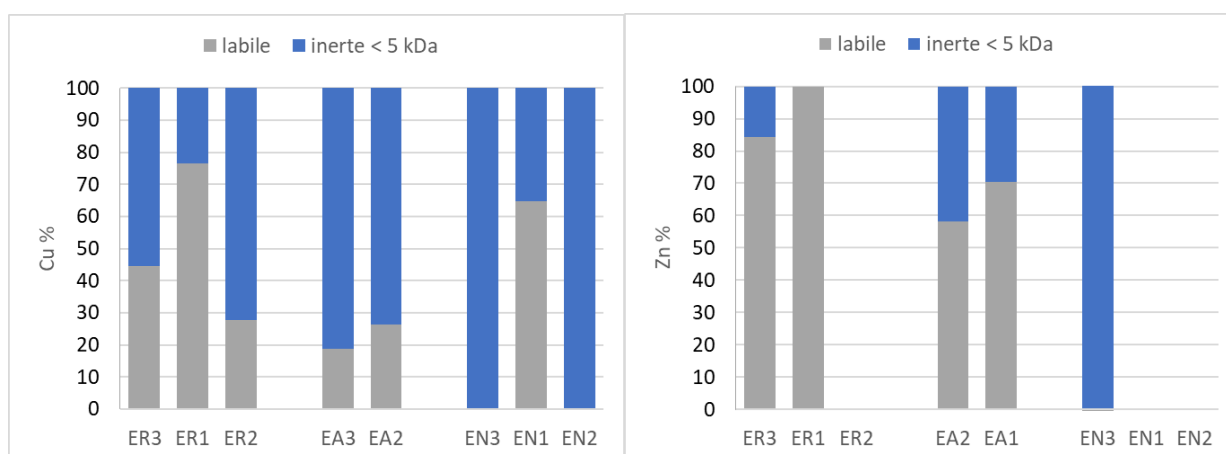


Figure 27. Pourcentage de cuivre et de zinc labile et inerte dans la fraction < 5 kDa pour les eaux de ruissellement (ER), les eaux de l'accotement (EA) et les eaux de la noue (EN) du site de Compans

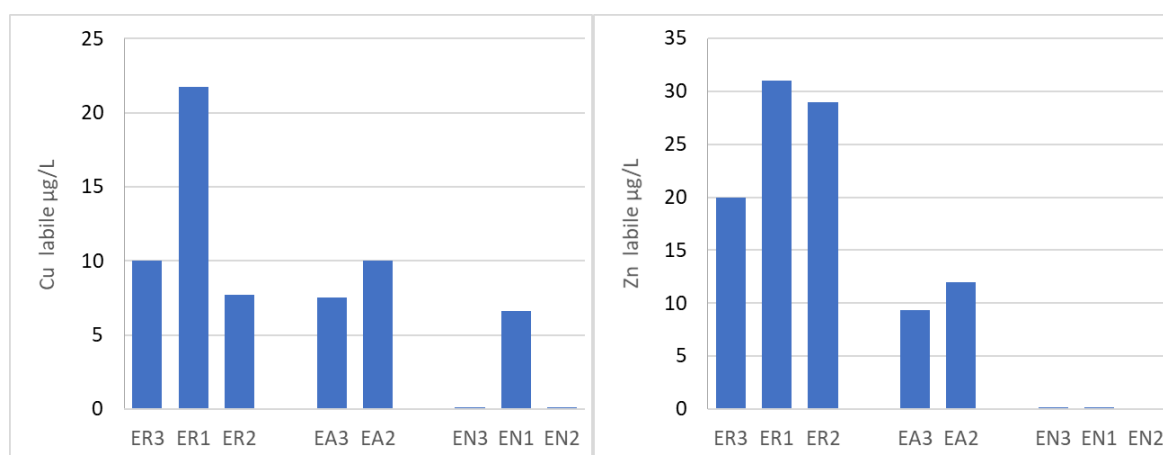


Figure 28. Concentration de cuivre et zinc labile pour les eaux de ruissellement (ER), les eaux de l'accotement (EA) et les eaux de la noue (EN) du site de Compans

La Figure 28 indique les concentrations de Cu et de Zn labile mesurées dans les différents échantillons de Compans. Pour Zn, elle est de l'ordre de 20 à 30 µg/L dans le ruissellement, autour de 10 µg/L dans le drain de l'accotement et proche de 0 en sortie du drain de la noue. La labilité du zinc diminue donc fortement lors de la filtration par le sol des ouvrages, le zinc labile pouvant s'adsorber sur le substrat. Pour le cuivre labile cette diminution des concentrations n'est pas observée entre ruissellement et drain accotement mais est retrouvée en sortie du drain de la noue.

Bassin de Cheviré

La Figure 29 présente le pourcentage en cuivre et en zinc labile et inerte après passage sur disque chélatant de la fraction $< 0,45 \mu\text{m}$ pour les eaux du site de Cheviré. Cu est sous forme inerte à plus de 60 % dans les eaux de ruissellement, les eaux de surface en sortie et les eaux d'infiltration. Il est majoritairement labile uniquement dans les eaux de surface en milieu de bassin. A l'inverse, Zn est labile, à plus de 30 %, dans les eaux de ruissellement, de surface et d'infiltration.

Les concentrations en Cu et Zn labile dans les différentes eaux collectées sont données en Figure 30. Les concentrations en cuivre labile mesurées dans le ruissellement de Cheviré sont du même ordre de grandeur que dans le ruissellement de Compans, tandis que celles en zinc labile sont nettement supérieures à celles mesurées de Compans. Cette plus grande concentration en zinc labile pourrait être due à la présence de matériaux en zinc ou acier galvanisé sur le pont de Cheviré. Dans les eaux d'infiltration, les concentrations de Cu et de Zn labile sont nettement plus faibles que dans le ruissellement et comparables à celles mesurées dans certains échantillons des drains de Compans.

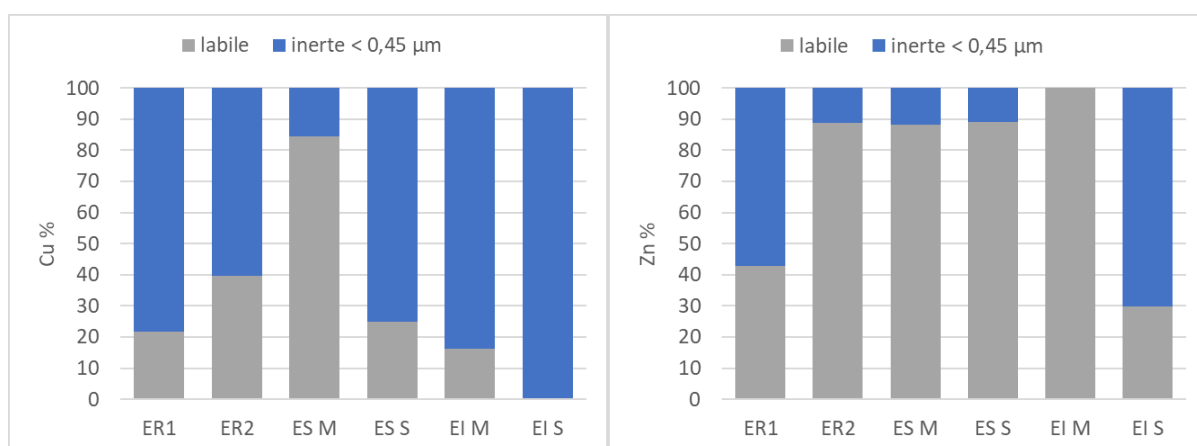


Figure 29. Pourcentage de cuivre et zinc labile et inerte dans la fraction $< 0,45 \mu\text{m}$ pour les eaux de ruissellement (ER), les eaux de surface (ES) et les eaux d'infiltration (EI) (au milieu (M) et en sortie (S)) du bassin de Cheviré

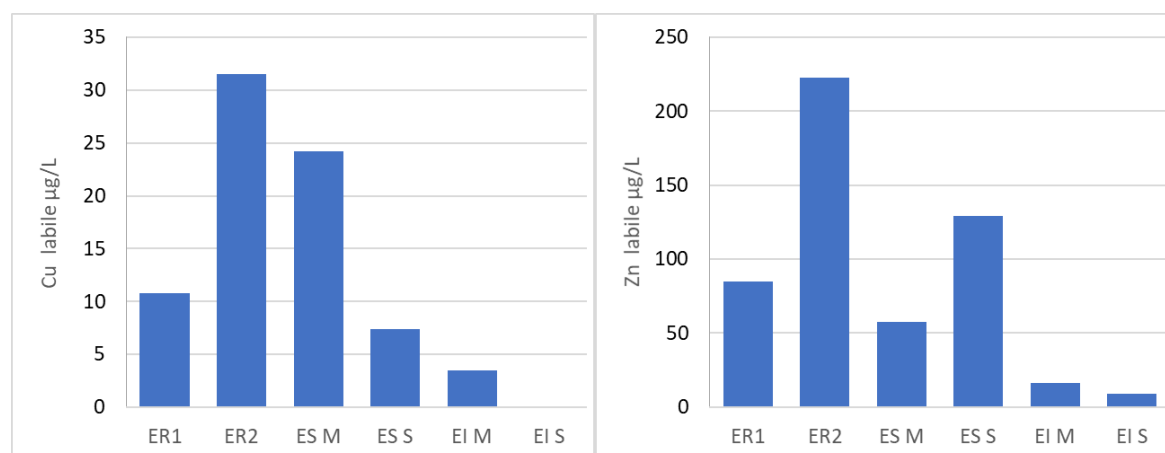


Figure 30. Pourcentage de zinc labile et inerte dans la fraction $< 0,45 \mu\text{m}$ pour les eaux de ruissellement (ER), les eaux de surface (ES) et les eaux d'infiltration (EI) (au milieu (M) et en sortie (S)) du bassin de Cheviré

4.3 Expérimentations en laboratoire sur colonnes de sol

Afin d'évaluer la capacité éventuelle des sols d'ouvrage de gestion des eaux urbaines à relarguer des métaux, des percolations d'une eau synthétique ont été réalisées sur des colonnes de sols prélevées sur le site de Compans. Plusieurs paramètres ont été suivis afin de comprendre la mobilité des métaux dans ces ouvrages : la spéciation physique des métaux, l'activité microbienne, le carbone organique dissous (COD) et l'étude de paramètres spectroscopiques (absorbance 254 nm ; E2/E3).

Les valeurs de pH, conductivité ainsi que les concentrations en MES et matière organique dissoute des percolats des colonnes sont synthétisés en Tableau 16. On note des différences assez importantes entre les caractéristiques de ces percolats et celles des eaux de drainage (échantillons *in situ* en sortie de l'accotement ou de la noue). Les pH tendent à être plus faibles sur les percolats ainsi que la concentration en MOD, en revanche les concentrations en MES des percolats sont très importantes comparées à la concentration moyenne mesurée *in situ* et assez variables d'une colonne à une autre. Il apparaît que la percolation sur colonnes de sol a entraîné une érosion de sol dans les colonnes. Cela pose donc la question de la représentativité de ces essais au laboratoire par rapport aux conditions réelles de fonctionnement de l'ouvrage.

Tableau 16. Paramètres globaux mesurés dans les percolats des colonnes de sol et concentrations en Cu et Zn extractible

Type sol	Réf.	pH	Conductivité (μS/cm)	MES (mg/L)	COD (mg/L)	SUVA	Cu (μg/L)	Zn (μg/L)
Noue	EN1	7,2	560	268	3,6	2,98	30	66
	EN2	7,0	552	106	1,3	1,55	5,5	16
	EN3	7,0	570	128	2,0	1,24	9,5	23
	EN4	7,2	510	504	2,6	NA	31	134
	EN5	7,2	509	548	2,2	3,09	28	108
	EN6	7,1	505	349	2,1	1,95	25	106
Drain noue <i>Flanagan, 2018</i>		8,0 (7,8-8,8)	467 (250-5365)	18 (9-520)	9,8 (3.3-16.1)		24 (6,8-43)	16 (2,9-54)
Accotement	EA1	7,1	282	127	11,3	1,08	11	22
	EA2	7,1	256	60	5,8	2,22	32	76
	EA3	7,3	220	101	5,2	2,14	24	50
	EA4	7,3	250	165	3,9	2,65	18	28
Drain accotement <i>Flanagan, 2018</i>		7,8 (7,4-8,0)	437 (188-6585)	18 (3-154)	10,5 (3,2-23,9)		23 (9-71)	28 (7,5-127)

Les concentrations en Cu et Zn indiquées dans le Tableau 16 sont les concentrations en métaux extractibles dans l'échantillon total (échantillon total acidifié, laissé au repos, puis filtré avant analyse). Ces concentrations dans les percolats traduisent des émissions depuis le sol filtrant des sites, même en l'absence de tout apport de polluant depuis le ruissellement. Pour Cu elles sont comparables aux concentrations totales de Cu mesurées par Flanagan (2018) en sortie d'ouvrages. En revanche pour Zn certaines colonnes (EN4, EN5, EN6 notamment) présentent des concentrations trop élevées, liées vraisemblablement à l'érosion de Zn particulaire depuis le sol des colonnes.

Les données sur la spéciation physique sont représentées dans la Figure 31. A noter que dans le cas des colonnes, le protocole de fractionnement a été simplifié en supprimant les étapes de filtration à 8μm et 1,2 μm. Les fractions présentées correspondent de ce fait à : > 0,45 μm (particulaire), 5 kDa à 0,45 μm (petits colloïdes), < 5 kDa (dissous). Pour les colonnes de sols issus de la noue, les métaux, notamment le zinc, ont été principalement relargués sous forme particulaire > 0,45 μm avec 74 % et 94 % respectivement pour le Cu et le Zn, suivi de la fraction dissoute avec 23 % et 5 % et enfin, la

fraction colloïdale avec 3 % et 2 %. Cette forte fraction de métaux particulaires est à mettre en relation avec des concentrations en MES élevées mesurées en sortie de colonnes. Pour les colonnes de sols issus de l'accotement, le zinc a le même comportement que dans les colonnes de la noue. En revanche, le cuivre a été principalement relargué sous forme dissoute (53 %), puis sous forme particulaire (39 %) et colloïdale (8%).

Si l'on considère les concentrations émises dans la fraction $<0,45\mu\text{m}$ lors de ces percolations en colonne on note que Zn et Cu sont essentiellement émis sous forme dissoute $< 5 \text{ kDa}$, à des concentrations moyennes entre 3 et $11 \mu\text{g.L}^{-1}$ selon l'élément et l'ouvrage. Ces émissions sont plus fortes pour Cu (EN : $7 \mu\text{g L}^{-1}$, EA : $11 \mu\text{g L}^{-1}$) que pour Zn (EN : $5 \mu\text{g L}^{-1}$, EA : $3 \mu\text{g L}^{-1}$), en particulier pour l'accotement. Les fractions colloïdales sont émises à très faible concentration (Cu : 1 à $2 \mu\text{g L}^{-1}$, Zn : $3 \mu\text{g L}^{-1}$).

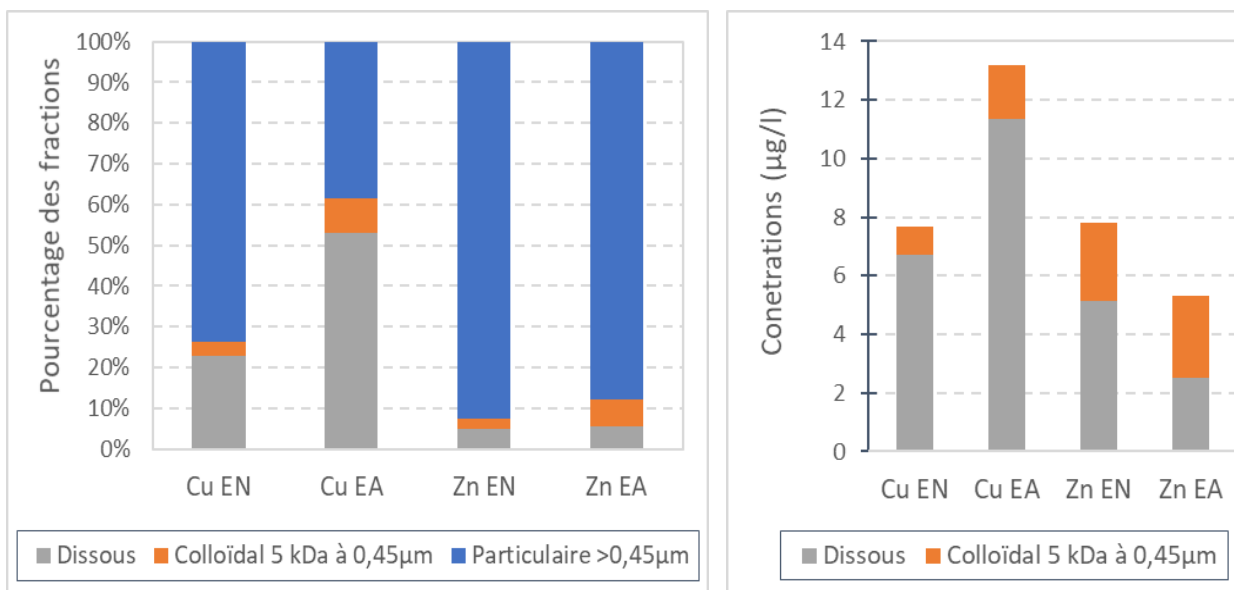


Figure 31. a) Répartition moyenne des différentes fractions des métaux (particulaire $> 0,45\mu\text{m}$; colloïdale compris entre $0,45\mu\text{m}$ et 5 kDa et dissoute $< 5 \text{ kDa}$) après l'expérimentation en colonne avec les sols de la noue (EN) et les sols issus de l'accotement (EA).

b) Concentration moyenne des phases dissoute et colloïdales de Cu et Zn lors de l'expérimentation en colonne avec les sols de la noue (EN) et les sols issus de l'accotement (EA).

Ainsi, le comportement du cuivre est différent dans les 2 types de colonnes de sols. D'autres paramètres peuvent ainsi expliquer ces différences comme les concentrations en COD ou la concentration en fluorescéine qui sont significativement plus élevées dans les eaux de percolations issus des colonnes de l'accotement que dans la noue avec des molécules organiques plus petites indiqués par le rapport E2/E3 (Absorbance à 250 nm /Absorbance à 365 nm) (Tableau 1). La Fluorescéine Diacétate (FDA) a été utilisée comme traceur de l'activité microbienne dans les eaux de ruissellements. La FDA est une molécule qui, lorsqu'elle est dégradée, se transforme en fluorescéine, molécule dont la concentration est facilement mesurable par spectrophotométrie. Dans ces eaux, la dégradation de la FDA peut se faire de deux manières, soit par des enzymes libres en solution, soit à l'intérieur des cellules, après que la FDA ait pénétré dans le cytoplasme (Bochet, 2018).

Ces résultats ont été confirmés par la matrice de corrélation de Pearson réalisée sur l'ensemble des échantillons (Tableau 2). Il existe une corrélation positive entre les concentrations en COD et la FDA indiquant que plus il y a de carbone organique dissous, plus l'activité microbienne est importante. Ces paramètres sont corrélés négativement avec la fraction particulaire des métaux. Il semblerait donc que plus la concentration en COD est importante, moins il y a de métaux sous forme particulaire. Cette fraction semble également inhiber l'activité microbienne. Néanmoins, la matrice de corrélation n'a pas

mis en évidence de corrélation entre les fractions dissoutes et colloïdales des métaux et l'activité microbienne et le COD indiquant que d'autres paramètres sont peut-être impliqués comme par exemple la présence d'acides organiques de faibles poids moléculaires qui ont un fort pouvoir chélatant vis-à-vis des métaux dans les fractions dissoutes et colloïdales.

Le lessivage des particules de sols a été particulièrement important dans les colonnes indiquées par des valeurs bien supérieures de MES par rapport au terrain. A la base des colonnes, il y avait une toile à blutter de 10 µm qui a permis de laisser passer un grand nombre de particules ce qui a pu créer un biais. Il serait intéressant de refaire ces expériences en rajoutant le même type de filtre que sur le terrain et en jouant sur l'intensité de "l'arrosage".

Tableau 17. Données récapitulatives obtenues lors des expérimentations en laboratoire sur les colonnes de sol. D'après le test Anova (Test post-hoc Scheffe), les données entre les colonnes issues de la noue et celles issues de l'accotement sont significativement différentes.

	FDA (ng/l)	COD (mg/l)	E2/E3	F Cu Part	F Cu coll	F Cu diss	F Zn Part	F Zn coll	F Zn diss
EN1	107,05	3,60	5,89	13,25	2,55	14,26	56,63	2,26	6,70
EN4	89,56	2,60	6,19	28,33	1,15	3,86	127,53	3,08	4,36
EN5	104,92	2,20	5,46	23,47	0,17	4,05	101,55	-3,37	9,42
EN6	93,40	2,10	5,63	21,09	-0,95	4,62	102,28	5,41	-1,15
EA1	130,93	11,30	4,52	3,47	1,47	6,51	15,80	4,85	1,15
EA2	110,03	5,80	4,66	14,63	2,59	14,66	69,99	0,04	6,44
EA3	115,58	5,20	4,16	10,22	1,21	12,86	45,78	3,90	0,62
EA4	110,46	3,90	4,44	4,71	1,96	11,41	23,42	2,44	1,80

Tableau 18. Matrice de corrélation de Pearson réalisées sur l'ensemble des échantillons n =24 pour les variables l'activité enzymatique totale (FDA), le carbone organique dissous (COD), E2/E3, les fractions particulaire, colloïdale et dissoute de Cuivre et de Zinc. Les valeurs en gras correspondent aux valeurs significatives.

Variables	FDA (ng/l)	COD (mg/l)	E2/E3	F Cu Part	F Cu coll	F Cu diss	F Zn Part	F Zn coll	F Zn diss
FDA (ng/l)	1	0,883	-0,766	-0,859	0,421	0,372	-0,879	0,095	-0,131
COD (mg/l)		1	-0,597	-0,712	0,377	0,185	-0,712	0,325	-0,262
E2/E3			1	0,794	-0,281	-0,470	0,778	-0,111	0,361
F Cu Part				1	-0,488	-0,554	0,996	-0,318	0,376
F Cu coll					1	0,779	-0,513	-0,139	0,336
F Cu diss						1	-0,554	-0,025	0,089
F Zn Part							1	-0,272	0,316
F Zn coll								1	-0,897
F Zn diss									1

5 Conclusion

Dans le cadre de ce travail, une étude fine de la spéciation physique et chimique des éléments trace métalliques, notamment le cuivre et le zinc, a été réalisée pour aller au-delà du fractionnement normé à 0,45 µm qui intervient dans le domaine particulaire colloïdal, afin d'apporter des éléments de réponse quant à la question de la performance épuratoire des ouvrages vis-à-vis de la fraction dissoute. Pour cela, les ETM ont été fractionnés et analysés en entrée et en sortie d'ouvrages de biorétention d'eaux de ruissellement de voirie : un bassin de rétention-infiltration (site de Cheviré, Nantes) ; une noue et un accotement filtrants (site de Compans, région parisienne). Les sites choisis présentent deux systèmes différents de traitement des eaux de ruissellement avec des performances épuratoires différentes.

Les pH mesurés à Compans dans les trois types d'échantillons, tout comme ceux mesurés à Cheviré pour le ruissellement et les eaux de surface, sont proches de la neutralité, entre 6,8 et 7,5. Les conductivités électriques mesurées sur les trois eaux de Compans varient fortement entre les échantillons, de 100 à 800 µS/cm, avec une augmentation assez nette de la conductivité après percolation au travers des massifs filtrants due à une émission d'ions par le substrat. Les

concentrations en MES ont nettement diminué de l'entrée de l'ouvrage à la sortie des drains de la noue et de l'accotement (environ 250 à 5 mg/L) confirmant la très bonne performance de filtration de ces ouvrages. Les concentrations en COD varient peu de l'entrée à la sortie de la noue ou de l'accotement et sont de l'ordre de 12 mg/L. Dans le cas de Cheviré, les conductivités, les MES et les COD sont élevés dans le ruissellement traduisant la forte contamination par le trafic automobile du pont de Cheviré, mais sont plus faibles dans les eaux interstitielles et dans l'eau de surface du bassin de rétention du au phénomène de décantation des eaux dans le bassin, une biodégradation du COD pouvant aussi intervenir en fonction du temps de séjour de l'eau dans le bassin.

La caractérisation de la matière organique dissoute présente dans les différents échantillons et de l'activité microbienne n'ont pas fait apparaître de différence notable entre les types d'eau. La nature de la MOD est majoritairement de type substance humique avec une composante autochtone récente et de type protéinique tryptophane.

Les concentrations totales en éléments traces dans les eaux de ruissellement du site de Compans varient considérablement entre les épisodes pluvieux : de 138 à 956 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour Cu, 10 à 52 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour Ni et 210 à 1824 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour Zn. Néanmoins, un très bon abattement est observé après filtration des eaux par le sol de l'accotement et de la noue avec des concentrations totales bien plus faibles : 10 à 44 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour Cu, 1 à 4 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour Ni et 3 à 31 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour Zn. Dans le cas de Cheviré, les concentrations totales en éléments trace dans les eaux de ruissellement sont supérieures à celle du site de Compans pour les éléments As (dû à la géochimie régionale) et Sb, et du même ordre de grandeur pour les éléments Cu, Ni et Zn. Les concentrations totales en éléments trace métalliques dans les eaux de surface et les eaux d'infiltration sont plus faibles avec des concentrations divisées en moyenne par 30. Cet abattement montre une certaine efficacité du bassin en termes de prise en charge de la contamination particulaire via les processus de sédimentation et de filtration.

L'analyse des fractions $< 0,45 \mu\text{m}$, en focalisant sur les éléments d'intérêts cuivre et zinc, montre que les concentrations en ces éléments en sortie d'ouvrage, pour les deux sites, sont supérieures aux NQE.

Les cascades de filtration indiquent que dans les eaux de ruissellement la fraction particulaire est largement dominante : dans le ruissellement de Compans, plus de 70% de Cu et plus de 85% de Zn est associé à la fraction $> 8\mu\text{m}$. La fraction colloïdale des ETM est très peu présente dans le ruissellement ($< 5\%$) et ne représente que quelques $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour Cu et jusqu'à 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour Zn. Ces résultats, et en particulier la très faible importance de la phase colloïdale, sont cohérents avec les observations de la littérature (Tucillo (2006), Durin (2006), Lindfors et al. (2021), Dang (2023)). Les concentrations de Cu et Zn en phase dissoute $< 5 \text{ kDa}$ sont de l'ordre de 25 à 30 $\mu\text{g.L}^{-1}$ dans le ruissellement de Compans. Alors que le Zn dissous est presque exclusivement sous forme labile (85 à 100% ; concentration de 20 à 30 $\mu\text{g.L}^{-1}$), le cuivre dissous se distribue en proportions variables selon l'échantillon entre des formes labiles et inertes (28 à 78% de labile, concentrations de Cu labile de 7 à 22 $\mu\text{g.L}^{-1}$). De façon similaire, pour le ruissellement du site de Cheviré, Dang (2023) a évalué des concentrations de Cu labile de l'ordre de 5 à 30 $\mu\text{g.L}^{-1}$, correspondant à 20 à 50% du Cu dissous. Ce résultat est retrouvé pour les deux échantillons de ruissellement de Cheviré qui ont été analysés dans notre étude. Pour ces deux échantillons, des concentrations très fortes de Zn labile ont par ailleurs été mesurées : 80 et 220 $\mu\text{g.L}^{-1}$, elles pourraient être dues à des émissions par des éléments de construction (glissières de sécurité, gouttières de collecte du ruissellement) en zinc ou en acier galvanisé.

A partir des cascades de filtration effectuées pour les eaux prélevées sur le site de Compans, on observe que pour les eaux de drainage de l'accotement, Cu et Zn sont majoritairement présents dans la fraction dissoute $< 5 \text{ kDa}$ (88 % en moyenne pour Cu, 50 à 95% pour Zn). En sortie du drain de la noue filtrante, Cu et Zn sont associés en proportions variables selon l'échantillon aux phases dissoutes et colloïdales. La fraction colloïdale de Cu et Zn est parfois très importante dans le drainage de la noue ($> 95\%$ sur certains échantillons), alors qu'elle est très peu présente en sortie d'accotement et dans le ruissellement entrant.

Dans le cas du site de Compans, le massif filtrant contribue fortement à l'abattement de la contamination particulaire $> 8 \mu\text{m}$. Toutefois, une part d'ETM a la possibilité de sortir de l'ouvrage sous forme dissoute $< 5 \text{ kDa}$ ou colloïdale. Les expériences de lixiviation au laboratoire sur colonne de sol indiquent de possibles émissions depuis le sol d'ETM dissous ($< 5 \text{ kDa}$), plus importantes pour Cu que pour Zn, et de faibles émissions de Zn et Cu associés à de petits colloïdes (5 kDa à $0,45 \mu\text{m}$). Alors que le Cu émis par le sol est essentiellement inerte, le Zn dissous émis est à dominante labile.

Dans le cas du site de Cheviré, la rétention des eaux de ruissellement au sein du bassin permet par le processus de sédimentation l'abattement de la charge en polluant particulaire avec une diminution des concentrations dans les eaux de surface. En sortie d'ouvrage, donc dans les eaux de surface et dans les eaux d'infiltration, les éléments sont présents comme pour le site de Compans sous forme dissoute ou colloïdale. Dans le cas de Zn, les concentrations en Zn dissous après filtration par le sol sont inférieures à celles observées dans le ruissellement, pour les deux sites. Dans le cas de Cu, les concentrations dissoutes augmentent légèrement en sortie du drain d'accotement tandis qu'elles diminuent en sortie de noue et dans les eaux d'infiltration de Cheviré. Ces concentrations dissoutes de Cu et Zn restent supérieures aux NQE.

En termes de réactivité, la labilité du zinc diminue fortement lors de la filtration par le sol des ouvrages, le zinc labile, qui constitue la forme dissoute prépondérante dans le ruissellement, pouvant s'adsorber sur le substrat. Les concentrations en Zn labile sont quasi nulles en sortie de drain de noue et inférieures à $12 \mu\text{g.L}^{-1}$ en sortie de drain d'accotement. Elles sont également très réduites comparées au ruissellement dans les eaux d'infiltration de Cheviré ($< 20 \mu\text{g.L}^{-1}$). Pour le cuivre labile cette diminution des concentrations n'est pas observée entre ruissellement et drain d'accotement mais est retrouvée en sortie du drain de la noue, ainsi que pour les eaux d'infiltration du site de Cheviré.

Sur la base de ces résultats on peut conclure que :

- Les ouvrages de gestion à la source des ruissellements de voirie basés sur une filtration des eaux au travers d'un substrat végétalisé sont efficaces pour l'abattement de concentrations en métaux du fait d'une bonne rétention des phases $> 8 \mu\text{m}$,
- La phase colloïdale des métaux est très peu présente dans le ruissellement et ne justifie donc pas les performances limitées observées pour l'abattement des métaux $< 0,45 \mu\text{m}$,
- Zn dissous est à dominante labile dans le ruissellement ce qui favorise son adsorption sur les sols/substrats tandis que la fraction inerte est plus importante pour Cu et peut limiter l'adsorption de Cu dissous,
- Des émissions de Cu dissous inerte et dans une moindre mesure de Zn dissous labile depuis le sol des ouvrages sont observés, indiquant une remobilisation d'une fraction des ETM précédemment piégés,
- Certains sols – comme dans le cas de la noue filtrante de Compans – sont susceptibles d'émettre des métaux associés à des phases colloïdales. Ces colloïdes, potentiellement des argiles, ont pu être contaminés du fait de l'historique de fonctionnement de l'ouvrage ou peuvent fixer une partie des Cu et Zn labiles du ruissellement en cours de percolation.

6 Références

- Abbar, B., 2018. Influence de la physico-chimie des eaux de ruissellement sur la vulnérabilité des ouvrages de rétention (These de doctorat). Normandie.
- Balland-Bolou-Bi C., Bolou-Bi EB., Alphonse V., Giusti-Miller S., Jusselme MD., 2019. Impact of microbial activity on the mobility of metallic elements (Fe, Al and Hg) in tropical soils. *Geoderma*, Elsevier, 334, 146 - 154. <10.1016/j.geoderma.2018.07.044>
- Bechet, B., Durin, B., Lassabatère, L., Ruban, V., Legret, M., 2007. Rôle des bassins de rétention-infiltration dans l'épuration des eaux de ruissellement péri-urbaines, in: 11ème Congrès de La Société Française de Génie Des Procédés (SFGP 2007). France, p. 8p.
- Bedell, J.-P., Saulais, M., Delolme, C., n.d. Rôle de la végétation sur l'évolution des caractéristiques physico-chimiques des sédiments déposés dans un bassin d'infiltration des eaux pluviales.
- Blecken, G.-T., Zinger, Y., Deletic, A., Fletcher, T.D., Viklander, M., 2009. Influence of intermittent wetting and drying conditions on heavy metal removal by stormwater biofilters. *Water Research* 43, 4590–4598. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.008>
- Bochet, O., 2018. Caractérisation des hot spots de réactivité biogéochimique dans les eaux souterraine. Thèse de l'Université de Rennes, 151 p.
- Branchu, P., Badin, A.-L., Bechet, B., Eisenlohr, L., Priol, T.L., Marseille, F., Trielli, E., 2013. Pollution d'origine routière et environnement de proximité. *Vertigo* - la revue électronique en sciences de l'environnement. <https://doi.org/10.4000/vertigo.12775>
- Briand, C., Bressy, A., Ghassan, C., Deroubaix, J.-F., Deshayes, S., Deutsch, J.-C., Gasperi, J., Gromaire, M.-C., Le Roux, J., Moilleron, R., Tassin, B., Varrault, G., Barraud, S., Bertrand-Krajewski, J.-L., Ruban, V., Boussac, C., Dianoux, C., Lemkine, G., Leval, C., Neveu, P., Paupardin, J., Quillien, R., Rabier, A., Rocher, V., Zeglil, Z., 2018. Que sait-on des micropolluants dans les eaux urbaines ? ARCEAU IdF.
- Dang, D.P.T., 2023. Dynamique des contaminants métalliques en gestion des eaux pluviales : apports de spéciation physique et chimique. Nantes Université.
- Davis, A.P., Shokouhian, M., Sharma, H., Minami, C., Winogradoff, D., 2003. Water quality improvement through bioretention: Lead, copper, and zinc removal. *Water Environment Research* 75, 73–82. <https://doi.org/10.2175/106143003X140854>
- Durin, B., 2006. Transfert et transport colloïdal de polluants métalliques (These de doctorat). Nantes.
- Feidt, C., Denys, S., Floch-Barneaud, A., Caboche, J., Dor, F., Dabin, C., Tack, K., 2009. Biodisponibilité des polluants du sol : définition, caractérisation et utilisation potentielle dans la gestion des sites et sols pollués. Presented at the 2. Rencontres nationales de la recherche sur les sites et sols pollués, ADEME Editions. Angers, p. NC.
- Flanagan, K., 2018. Evaluation de la rétention et du devenir d'un panel diversifié de micropolluants dans un ouvrage de biofiltration des eaux de ruissellement de voirie. Université Paris Est.
- Flanagan, K., Branchu, P., Boudahmane, L., Caupos, E., Demare, D., Deshayes, S., Dubois, P., Meffray, L., Partibane, C., Saad, M., Gromaire, M.-C., 2018. Field performance of two biofiltration systems treating micropollutants from road runoff. *Water Research* 145, 562–578. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.08.064>
- Gasperi, J., Le Roux, J., Deshayes, S., Ayrault, S., Bordier, L., Boudahmane, L., Budzinski, H., Caupos, E., Caubrière, N., Flanagan, K., Guillon, M., Huynh, N., Labadie, P., Meffray, L., Neveu, P., Partibane, C., Paupardin, J., Saad, M., Varnede, L., Gromaire, M.-C., 2022. Micropollutants in

- Urban Runoff from Traffic Areas: Target and Non-Target Screening on Four Contrasted Sites. *Water* 14, 394. <https://doi.org/10.3390/w14030394>
- Gromaire, M.-C., Flanagan, K., Bak, A., Branchu, P., Bressy, A., Deroubais, J.-F., Garrigue-Antar, L., Gasperi, J., Georgel, P., Leroy, S., Neaud, C., Le Roux, J., Moilleron, R., Neveu, P., Paupardin, J., Ramier, D., Seidl, M., Thomas, E., 2020. Roulépur - maîtrise de la contamination des eaux de voirie. Synthèse des résultats du projet et orientations opérationnelles.
- Gromaire, M.C., Veiga, L., Grimaldi, M., Aires, N., 2013. Outils de bonne gestion des eaux de ruisselleemnt en zones urbaines. Document d'orientation pour une meilleure maîtrise des pollutions dès l'origine du ruissellement. AESN.
- Grout, H., Wiesner, M.R., Bottero, J.-Y., 1999. Analysis of Colloidal Phases in Urban Stormwater Runoff. *Environ. Sci. Technol.* 33, 831–839. <https://doi.org/10.1021/es980195z>
- Gustafsson, C., Gschwend, P.M., 1997. Aquatic colloids: Concepts, definitions, and current challenges. *Limnology and Oceanography* 42, 519–528. <https://doi.org/10.4319/lo.1997.42.3.0519>
- Hatt, B.E., Fletcher, T.D., Deletic, A., 2009. Pollutant removal performance of field-scale stormwater biofiltration systems. *Water Science and Technology* 59, 1567–1576. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.173>
- Hatt, B.E., Fletcher, T.D., Deletic, A., 2008. Hydraulic and pollutant removal performance of fine media stormwater filtration systems. *Environmental Science & Technology* 42, 2535–2541. <https://doi.org/10.1021/es071264p>
- Henderson, R.K., Baker, A., Murphy, K.R., Hambly, A., Stuetz, R.M., Khan, S.J., 2009. Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: A review. *Water Research* 43, 863–881. doi: 10.1016/j.watres.2008.11.027
- Huber, M., Badenberger, S.C., Wulff, M., Drewes, J.E., Helmreich, B., 2016. Evaluation of factors influencing lab-scale studies to determine heavy metal removal by six sorbents for stormwater treatment. *Water (Switzerland)* 8. <https://doi.org/10.3390/w8020062>
- Kanso, T., 2021. Mesure et modélisation du bilan hydrologique de dispositifs rustiques de gestion à la source des eaux de ruissellement de chaussées (These de doctorat). Paris Est.
- Kayhanian, M., 2012. Trend and concentrations of legacy lead (Pb) in highway runoff. *Environmental Pollution* 160, 169–177. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.09.009>
- Kratky, H., Li, Z., Chen, Y., Wang, C., Li, X., Yu, T., 2017. A critical literature review of bioretention research for stormwater management in cold climate and future research recommendations. *Front. Environ. Sci. Eng.* 11, 16. <https://doi.org/10.1007/s11783-017-0982-y>
- LaBarre, W.J., Ownby, D.R., Rader, K.J., Lev, S.M., Casey, R.E., 2017. Bioretention storm water control measures decrease the toxicity of copper roof runoff. *Environmental Toxicology and Chemistry* 36, 1680–1688. <https://doi.org/10.1002/etc.3692>
- Ladislav, S., 2011. Transfert de polluants au sein d'un ouvrage de traitement des eaux issues du ruissellement urbain - Mise au point d'un procédé de traitement complémentaire (These de doctorat). Nantes, Ecole des Mines.
- Lange, K., Österlund, H., Viklander, M., Blecken, G.-T., 2020. Metal speciation in stormwater bioretention: Removal of particulate, colloidal and truly dissolved metals. *Science of The Total Environment* 724, 138121. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138121>
- LeFevre, G.H., Paus, K.H., Natarajan, P., Gulliver, J.S., Novak, P.J., Hozalski, R.M., 2015. Review of Dissolved Pollutants in Urban Storm Water and Their Removal and Fate in Bioretention Cells. *Journal of Environmental Engineering* 141, 04014050. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000876](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000876)

- Leroy, M.-C., Portet-Koltalo, F., Legras, M., Lederf, F., Moncond'huy, V., Polaert, I., Marcotte, S., 2016. Performance of vegetated swales for improving road runoff quality in a moderate traffic urban area. *Sci. Total Environ.* 566, 113–121. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.027>
- Lindfors, S., Österlund, H., Lundy, L., Viklander, M., 2021. Evaluation of measured dissolved and bio-met predicted bioavailable Cu, Ni and Zn concentrations in runoff from three urban catchments. *Journal of Environmental Management* 287, 112263. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112263>
- Lindfors, S., Österlund, H., Lundy, L., Viklander, M., 2020. Metal size distribution in rainfall and snowmelt-induced runoff from three urban catchments. *Science of The Total Environment* 743, 140813. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140813>
- McKenzie, E.R., Money, J.E., Green, P.G., Young, T.M., 2009. Metals associated with stormwater-relevant brake and tire samples. *Science of The Total Environment* 407, 5855–5860. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.07.018>
- Moura, P., 2008. Méthode d'évaluation des performances des systèmes d'infiltration des eaux de ruissellement en milieu urbain (These de doctorat). Lyon, INSA.
- Parlanti, E., Wörz, K., Geoffroy, L., Lamotte, M., 2000. Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Organic Geochemistry* 31 (12), 1765–1781. doi: 10.1016/S0146-6380(00)00124-8
- Sarkodie, E.K., Jiang, L., Li, K., Yang, J., Guo, Z., Shi, J., Deng, Y., Liu, H., Jiang, H., Liang, Y., Yin, H., Liu, X., 2022. A review on the bioleaching of toxic metal(loid)s from contaminated soil: Insight into the mechanism of action and the role of influencing factors. *Frontiers in Microbiology* 13.
- Sebastian, C., 2013. Bassin de retenue des eaux pluviales en milieu urbain : performance en matière de piégeage des micropolluants. L'institut national des sciences appliquées de Lyon.
- Sigg, L., Black, F., Buffle, J., Cao, J., Cleven, R., Davison, W., Galceran, J., Gunkel, P., Kalis, E., Kistler, D., Martin, M., Noël, S., Nur, Y., Odzak, N., Puy, J., van Riemsdijk, W., Temminghoff, E., Tercier-Waeber, M.-L., Toepperwien, S., Town, R.M., Unsworth, E., Warnken, K.W., Weng, L., Xue, H., Zhang, H., 2006. Comparison of Analytical Techniques for Dynamic Trace Metal Speciation in Natural Freshwaters. *Environ. Sci. Technol.* 40, 1934–1941. <https://doi.org/10.1021/es051245k>
- Søberg, L.C., Viklander, M., Blecken, G.-T., 2017. Do salt and low temperature impair metal treatment in stormwater bioretention cells with or without a submerged zone? *Science of The Total Environment* 579, 1588–1599. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.179>
- Tedoldi D., 2017. Mesure et modélisation de la contamination du sol dans les ouvrages de gestion à la source du ruissellement urbain. Université Paris Est.
- Tedoldi, D., Chebbo, G., Pierlot, D., Kovacs, Y., Gromaire, M.-C., 2017. Assessment of metal and PAH profiles in SUDS soil based on an improved experimental procedure. *Journal of Environmental Management* 202, 151–166. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.06.063>
- Tedoldi, D., Gromaire, M.-C., Chebbo, G., 2020. Infiltrer les eaux pluviales c'est aussi maîtriser les flux polluants. État des connaissances et recommandations techniques pour la diffusion de solutions fondées sur la nature.
- Templeton, D.M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L.-G., Muntau, H., Leeuwen, H.P. van, Lobinski, R., 2000. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). *Pure and Applied Chemistry* 72, 1453–1470. <https://doi.org/10.1351/pac200072081453>

Tuccillo, M.E., 2006. Size fractionation of metals in runoff from residential and highway storm sewers. *Science of The Total Environment* 355, 288–300. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.03.003>

Vacher, L., 2004. Étude par fluorescence des propriétés de la matière organique dissoute dans les systèmes estuariens: cas des estuaires de la Gironde et de la Seine. Bordeaux 1.

Zsolnay, Á., 2003. Dissolved organic matter: artefacts, definitions, and functions. *Geoderma* 113, 187–209. doi: 10.1016/S0016-7061(02)00361-0