



**HAL**  
open science

# Évaluation des capacités de rétention des métaux par le sol des ouvrages d'infiltration : quelques réflexions méthodologiques

Damien Tedoldi, Kelsey Flanagan, Philippe Branchu, Ghassan Chebbo, Marie-Christine Gromaire

## ► To cite this version:

Damien Tedoldi, Kelsey Flanagan, Philippe Branchu, Ghassan Chebbo, Marie-Christine Gromaire. Évaluation des capacités de rétention des métaux par le sol des ouvrages d'infiltration : quelques réflexions méthodologiques. 8èmes Journées Doctorales en Hydrologie Urbaine, Nov 2018, Paris, France. hal-02190442

**HAL Id: hal-02190442**

**<https://enpc.hal.science/hal-02190442>**

Submitted on 22 Jul 2019

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

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

# ÉVALUATION DES CAPACITÉS DE RÉTENTION DES MÉTAUX PAR LE SOL DES OUVRAGES D'INFILTRATION : QUELQUES RÉFLEXIONS MÉTHODOLOGIQUES

Damien TEDOLDI<sup>1</sup>, Kelsey FLANAGAN<sup>1</sup>, Philippe BRANCHU<sup>2</sup>, Ghassan CHEBBO<sup>1,3</sup>, Marie-Christine GROMAIRE<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire Eau, Environnement, Systèmes Urbains (LEESU), damien.tedoldi@enpc.fr

<sup>2</sup>CEREMA de Trappes

<sup>3</sup>Faculté de génie, Université libanaise, Hadath, Liban

## MOTS CLÉS

Essais en batch ; Gestion à la source ; Isothermes d'adsorption ; Métaux ; Ruissellement urbain ; Sol

## 1. INTRODUCTION

Aujourd'hui largement répandue en France comme à l'international, la gestion décentralisée des eaux pluviales urbaines présente des intérêts qui dépassent les aspects hydrauliques et hydrologiques pour lesquels ce paradigme a été imaginé au départ. L'infiltration du ruissellement « à l'amont » permet notamment de diminuer les flux polluants rejetés sans traitement dans les milieux aquatiques superficiels (Bressy, 2010) – mais il apparaît en outre que le sol des ouvrages est capable d'intercepter une partie des contaminants présents dans le ruissellement, préservant ainsi la qualité des eaux souterraines (Tedoldi *et al.*, 2016). Son « pouvoir de rétention » vis-à-vis de certaines substances dissoutes, qui résulte d'une combinaison de multiples processus physico-chimiques à l'interface eau/sol, est souvent caractérisé de façon macroscopique par une *isotherme d'adsorption*, *i.e.* une relation expérimentale entre la concentration en phase liquide et la quantité fixée sur la phase solide, à l'équilibre thermodynamique. Les applications les plus courantes des isothermes au cas des dispositifs d'infiltration incluent (i) la comparaison de divers matériaux couramment utilisés dans la conception des systèmes de biofiltration (Gülbaz *et al.*, 2015), (ii) l'estimation de la « réserve » de sites d'adsorption dans un ouvrage donné, après plusieurs années de fonctionnement (Paus *et al.*, 2013), (iii) l'évaluation des risques de lixiviation des métaux accumulés dans les ouvrages de bord de route (Kluge *et al.*, 2014), ou encore (iv) la modélisation du devenir des contaminants dans le sol, à l'échelle événementielle (Zhang *et al.*, 2016) ou sur le long terme (Quinn et Dussailant, 2014).

Bien que la détermination d'isothermes d'adsorption ait fait l'objet d'une documentation abondante au cours des dernières décennies, des questions méthodologiques suscitent toujours quelques réserves quant à l'utilisation de données issues de la littérature. En particulier, pour des essais « en batch », une question fondamentale réside dans la non-adéquation entre la gamme de concentrations d'équilibre – sur laquelle un modèle continu est ajusté aux points expérimentaux – et la situation que l'on cherche à représenter. Concrètement, si une isotherme est utilisée pour décrire les interactions entre les polluants du ruissellement et le sol des ouvrages, mais que les concentrations  *finales*  des essais ne sont pas représentatives des niveaux de contamination rencontrés usuellement dans le ruissellement urbain, alors la portion « utile » des courbes sera issue d'une extrapolation.

En conséquence, l'objectif des présents travaux est d'évaluer l'erreur commise en utilisant une isotherme d'adsorption calée dans une « mauvaise » gamme, et de proposer quelques précautions méthodologiques pour la détermination des isothermes. L'intérêt et l'applicabilité de cette méthodologie sont illustrés à travers la caractérisation de deux sols différents, en étudiant l'adsorption compétitive du zinc et du cuivre, en l'absence et en présence de sel et de ligands organiques.

## 2. MATÉRIELS & MÉTHODES

### 2.1. Échantillons de sol

Les sols étudiés proviennent de deux ouvrages de gestion à la source situés en région parisienne. Le premier est une bande enherbée en bordure d'une route départementale à 2 x 2 voies (11 000 véhicules/jour dans chaque direction) ; le second est un bassin d'infiltration qui collecte les eaux de ruissellement d'un petit bassin versant résidentiel de 2 hectares, dont un tiers des maisons possèdent une gouttière en zinc. Compte tenu de la durée de fonctionnement des deux dispositifs (4 et 15 ans, respectivement), le sol était partiellement contaminé au moment

de son échantillonnage ; afin de limiter les biais liés à cette contamination initiale dans la détermination des isothermes, une évaluation préalable de la distribution des métaux dans l'horizon de surface a été menée (Tedoldi *et al.*, 2017), qui a permis de circonscrire la zone la moins contaminée des deux sites ( $Zn < 60 \text{ mg.kg}^{-1}$  et  $Cu < 15 \text{ mg.kg}^{-1}$ ). Des échantillons composites ( $\sim 2 \text{ kg}$ ) ont été collectés dans cette zone sur environ 10 cm de profondeur, séchés, désagrégés à la main puis tamisés à 2 mm. Leurs principales propriétés texturales et pédologiques sont présentées dans le tableau 1.

**Tableau 1.** Caractéristiques texturales et pédologiques des deux sols (CEC : Capacité d'Échange Cationique).

	Texture (USDA)	Sables [%]	Limons [%]	pH <sub>eau</sub> (ratio 1:5)	Matières volatiles [g.kg <sup>-1</sup> ]	CEC [cmol+.kg <sup>-1</sup> ]	Carbonates [g.kg <sup>-1</sup> ]
<b>Sol 1</b>	Limon sableux	72	18	8,7	30	5,1	240
<b>Sol 2</b>	Limon argilo-sableux	47	25	8,2	85	13,6	32

## 2.2. Éléments théoriques

L'une des méthodes expérimentales les plus répandues pour la détermination d'une isotherme d'adsorption consiste en des essais « en batch », dont le principe est le suivant : une masse  $M$  de sol [kg] est mise en suspension dans un volume  $V$  d'électrolyte [L] contenant une concentration initiale  $C_i$  [mg.L<sup>-1</sup>] de l'espèce d'intérêt (figure 1). Suite à une durée d'équilibre qui est souvent prise égale à 24 h (OCDE, 2000), l'analyse de la concentration  $C_{eq}$  [mg.L<sup>-1</sup>] restant en solution permet de calculer, par différence, la quantité  $S_{eq}$  [mg.kg<sup>-1</sup>] passée en phase solide. Chaque système batch fournit un point de l'isotherme d'adsorption, c'est-à-dire un couple  $(C_{eq}, S_{eq})$  ; puis un modèle théorique est ajusté sur les points expérimentaux. Parmi les équations les plus courantes, on trouve les modèles linéaire et de Freundlich, qui ont pour expressions respectives :

$$S_{eq} = K_D C_{eq} \quad \text{et} \quad S_{eq} = K_F C_{eq}^n$$

où  $K_D$  est un coefficient de partition [L.kg<sup>-1</sup>],  $K_F$  est un paramètre empirique appelé constante de Freundlich [mg<sup>1-n</sup>.kg<sup>-1</sup>.L<sup>n</sup>], et  $n$  ( $< 1$ ) est un paramètre de forme [-] qui décrit la concavité de la courbe.

Comme souligné en introduction, le principal enjeu est de faire en sorte que les concentrations  $C_{eq}$  se situent dans une gamme cohérente avec la contamination des eaux de ruissellement. Or l'état final des essais dépend non seulement (i) de la concentration  $C_i$  et (ii) du ratio  $V/M$ , qui sont des paramètres à fixer par l'expérimentateur, mais également (iii) des capacités de rétention du sol, qui constituent précisément l'inconnue du problème. L'approche proposée consiste à *anticiper* cet état final pour guider le choix des conditions expérimentales (i) et (ii), comme schématisé sur la figure 1.

Si l'on adopte, en première approximation, un formalisme d'isotherme linéaire, alors les concentrations d'équilibre possèdent une expression analytique en fonction du  $K_D$  du sol et des conditions expérimentales, qui découle de la conservation de la masse de métal dans le système :

$$\begin{cases} SM + CV = \text{cste} \\ S_{eq} = K_D C_{eq} \end{cases} \Rightarrow C_{eq} = \left( S_i + \frac{V}{M} C_i \right) / \left( K_D + \frac{V}{M} \right)$$

où  $S_i$  désigne la teneur initiale en phase solide [mg.kg<sup>-1</sup>]. Les courbes de la figure 2 représentent la valeur théorique de  $C_{eq}$  en fonction de  $K_D$ , pour différentes valeurs de la concentration initiale  $C_i$ , dans le cas où (a)  $V/M = 20 \text{ L.kg}^{-1}$  et (b)  $V/M = 200 \text{ L.kg}^{-1}$ .

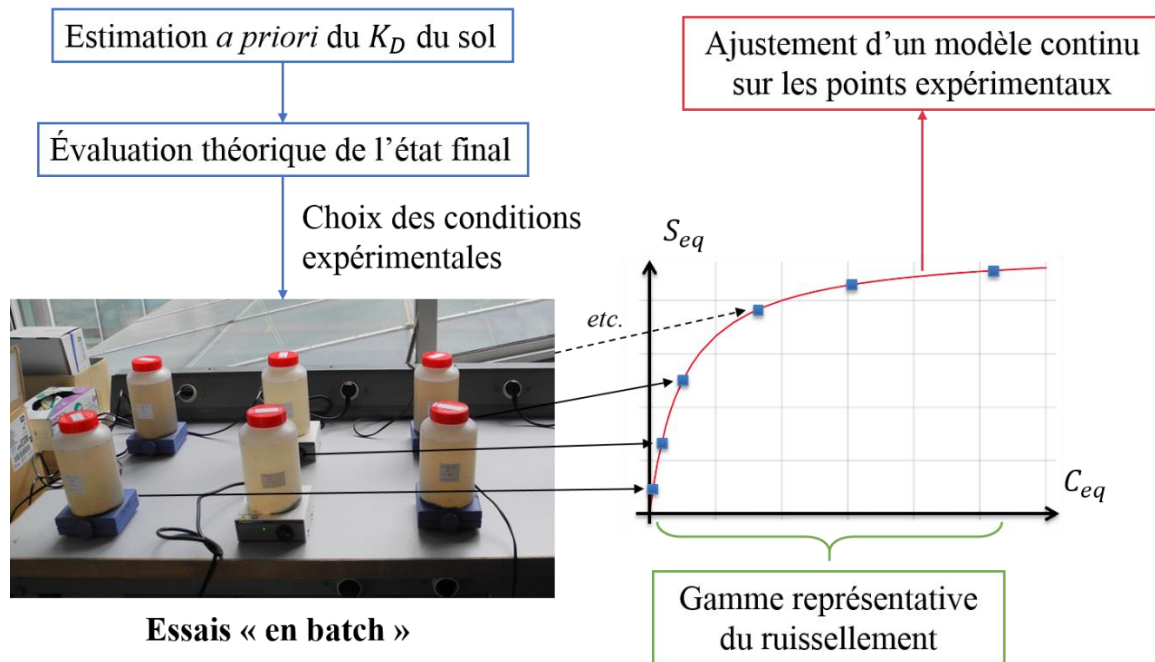
## 2.3. Principe de l'approche

Si le coefficient  $K_D$  peut être estimé *a priori* (même de façon peu précise), il est possible, à l'aide de l'étude paramétrique qui précède, d'identifier des valeurs de  $C_i$  et  $V/M$  permettant *théoriquement* d'atteindre les concentrations  $C_{eq}$  souhaitées ; l'isotherme d'adsorption peut alors être calée *a posteriori* sur les points expérimentaux, qui devraient se situer dans une gamme de concentrations convenable (figure 1).

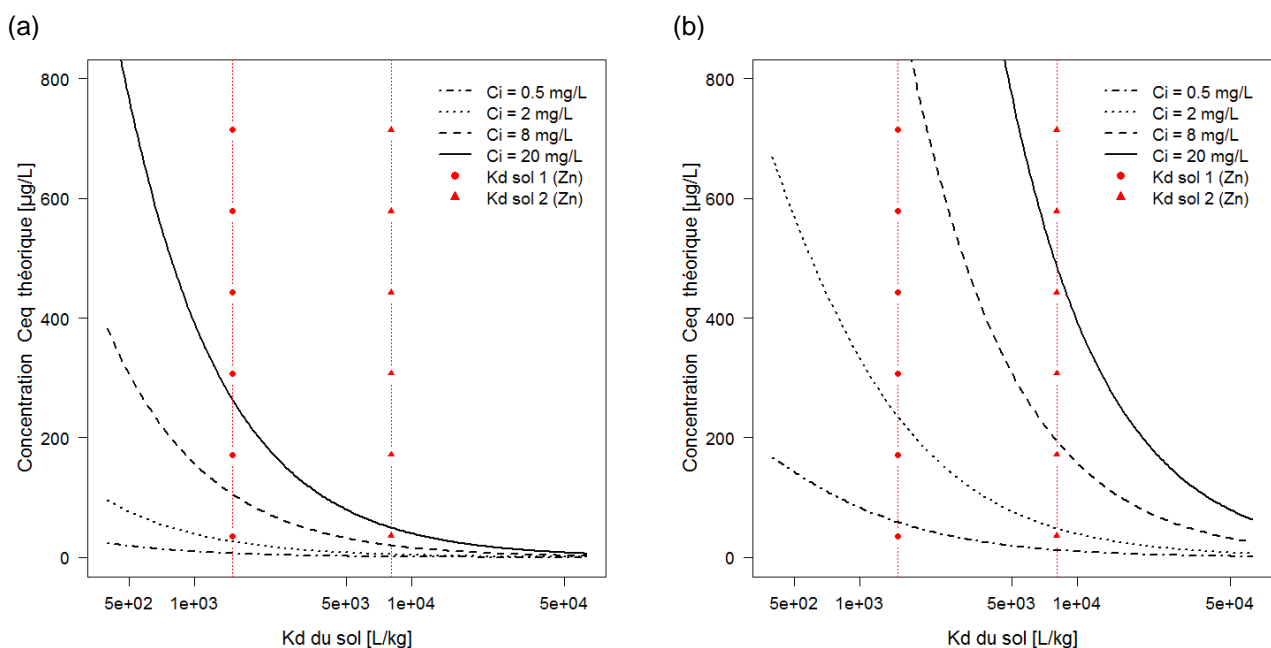
L'estimation préalable de  $K_D$  se fonde sur l'hypothèse que l'équilibre entre sol et ruissellement est atteint dans la partie la plus contaminée des deux ouvrages : ainsi, le ratio entre la teneur la plus élevée dans les premiers

centimètres du sol et une « concentration-type » dans les eaux de ruissellement, évaluée d'après l'occupation du sol du bassin versant, fournit un ordre de grandeur du coefficient de partition. Dans le cas du zinc, les valeurs obtenues sont représentées par des lignes verticales sur la figure 2.

Pour les essais d'adsorption, on retient comme limites supérieures des concentrations cibles  $\sim 500 \mu\text{g.L}^{-1}$  pour Zn et  $\sim 50 \mu\text{g.L}^{-1}$  pour Cu, d'après la littérature disponible sur la qualité des eaux de ruissellement (Göbel *et al.*, 2007). La figure 2b montre que pour le sol 1 (●), avec un ratio  $V/M$  de  $200 \text{ L.kg}^{-1}$ , il conviendrait d'imposer des concentrations initiales en zinc  $\leq 6 \text{ mg.L}^{-1}$  si l'on souhaite atteindre des concentrations  $C_{eq} \leq 500 \mu\text{g.L}^{-1}$ . De même, pour le sol 2 (▲), il faudrait imposer des concentrations  $C_i$  dans la gamme 0-20  $\text{mg.L}^{-1}$ . À l'inverse, celles-ci devraient être notablement supérieures avec  $V/M = 20 \text{ L.kg}^{-1}$  (figure 2a). Ceci nous conduit à privilégier le plus grand ratio pour éviter, dans la mesure du possible, d'utiliser des concentrations initiales trop élevées. Pour le cuivre, la même démarche a permis d'aboutir aux gammes 0-3 et 0-10  $\text{mg.L}^{-1}$  pour les sols 1 et 2, respectivement, avec  $V/M = 200 \text{ L.kg}^{-1}$ .



**Figure 1.** Principe de l'approche retenue pour la détermination des isothermes d'adsorption.



**Figure 2.** Concentration d'équilibre théorique dans un système batch, en fonction du  $K_D$  du sol et de la concentration  $C_i$ , pour un ratio  $V/M = 20 \text{ L.kg}^{-1}$  (a) et  $200 \text{ L.kg}^{-1}$  (b). Les lignes verticales représentent les valeurs estimées *a priori* pour le  $K_D$  du zinc.

## 2.4. Protocole expérimental

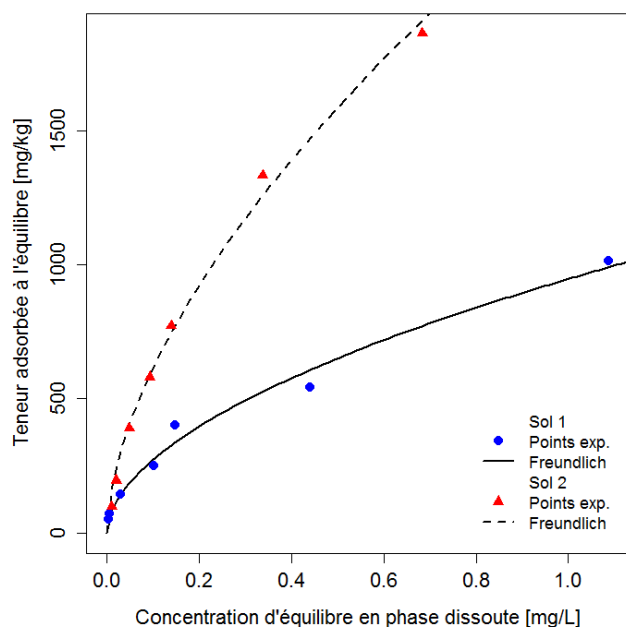
Chaque essai a consisté en une série de huit systèmes batch de concentrations  $C_i$  croissantes dans les gammes ci-dessus. Les essais ont été précédés d'une phase d'équilibration de 24 h, au cours de laquelle  $5,00 \pm 0,01$  g de sol sec et prétraité, prélevés par quartage, ont été mis au contact de 970 mL d'électrolyte sous agitation constante. Dans la situation de référence, ce dernier correspond à de l'eau d'Évian diluée 10 fois, dont la composition ionique se rapproche de celle du ruissellement rapportée par Göbel *et al.* (2007). Deux autres essais ont été réalisés, en ajoutant à cette solution électrolyte (i) du chlorure de sodium à  $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ , pour reproduire l'effet des sels de déverglaçage, et (ii) des acides humiques à  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , afin d'étudier l'impact des ligands organiques dissous sur l'adsorption des métaux. Ces deux concentrations ont été choisies d'après des mesures effectuées dans la solution du sol d'ouvrages situés en bordure de voirie (Bäckström *et al.*, 2004).

Au début des essais, 30 mL d'une solution bimétallique de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  a été ajoutée de manière à atteindre les concentrations  $C_i$  désirées. Après 24 h, des aliquotes de 15 mL ont été prélevés dans chacun des flacons à l'aide d'une seringue en polyéthylène, filtrés à  $0,45 \mu\text{m}$ , acidifiés par 0,3 mL de  $\text{HNO}_3$  à 65%, puis conservés dans des tubes en polyéthylène à  $4 \pm 1^\circ\text{C}$ , avant d'être analysés par ICP-AES.

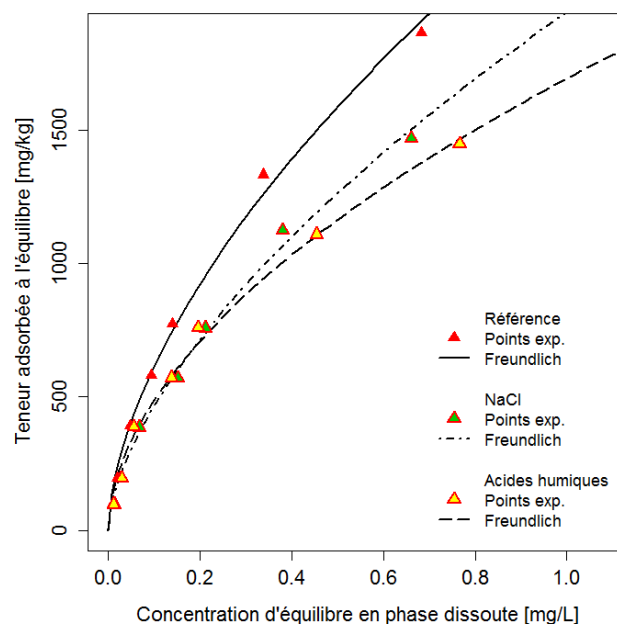
## 3. RÉSULTATS & DISCUSSION

### 3.1. Isothermes d'adsorption

La figure 3 présente les points expérimentaux obtenus pour le zinc sur les deux sols, avec l'électrolyte de référence. Le modèle théorique qui s'ajuste le mieux aux données (*i.e.* qui minimise un critère classique d'erreur quadratique) est celui de Freundlich, en raison d'une concavité de la courbe visible pour  $C_{eq} > 200 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Ce dernier conduit également à un meilleur ajustement qu'un modèle de Langmuir. Conformément à l'objectif initial, les concentrations d'équilibre sont inférieures à  $500 \mu\text{g.L}^{-1}$  pour 6 à 7 points sur 8 de chaque isotherme. Il est possible de tirer les mêmes conclusions pour le cuivre, dont les concentrations sont, à une exception près,  $\leq 50 \mu\text{g.L}^{-1}$ , gamme dans laquelle un modèle linéaire suffit à décrire l'isotherme d'adsorption.



**Figure 3.** Isothermes d'adsorption du zinc sur les sols 1 et 2. Ajustement d'un modèle de Freundlich sur les points expérimentaux.



**Figure 4.** Isothermes d'adsorption du zinc sur le sol 2, avec l'électrolyte de référence (eau d'Évian diluée), et en présence de sel et d'acides humiques.

Les paramètres ajustés sont regroupés dans le tableau 2. Le sol 2 présente de meilleures capacités de rétention que le sol 1 vis-à-vis du zinc, ce qui peut s'expliquer par leurs différences de matières organiques (estimées dans le cas présent par une mesure des matières volatiles) et de CEC (tableau 1). En effet, le fait que la matière organique du sol constitue l'un des principaux « réservoirs » de métaux, *via* des processus de complexation ou de chélation, est un résultat bien connu en sciences du sol (Sposito, 2008) ; et la CEC renseigne quant à elle sur la capacité du sol à retenir des espèces chargées par *physisorption*, c'est-à-dire par interactions électrostatiques avec la surface des constituants du sol.

Néanmoins, on observe que cette affinité s'inverse vis-à-vis du cuivre, comme en témoignent les différences de  $K_D$  entre les deux sols (tableau 2), ce qui indique la prévalence d'un autre mécanisme de rétention pour ce métal. Le sol 1 se caractérise par un pH élevé (8,7), de même que son taux de carbonates (24% en masse) : cela est susceptible de favoriser l'hydrolyse et la précipitation du cuivre – sans pour autant affecter le zinc, pour lequel ces deux processus interviennent à un pH plus élevé (Genç-Fuhrman *et al.*, 2007).

**Tableau 2.** Paramètres des isothermes d'adsorption pour le cuivre et le zinc sur les deux sols.

		Cuivre		Zinc		
		$K_D$ [L.kg <sup>-1</sup> ]	R <sup>2</sup>	$K_F$ [mg <sup>1-n</sup> .kg <sup>-1</sup> .L <sup>n</sup> ]	$n$	R <sup>2</sup>
<b>Sol 1</b>	Référence	9,8·10 <sup>3</sup>	0.98	950	0.54	0.99
	NaCl	1,4·10 <sup>4</sup>	0.96	730	0.45	0.99
	Acides humiques	7,7·10 <sup>3</sup>	0.96	650	0.36	0.94
<b>Sol 2</b>	Référence	6,0·10 <sup>3</sup>	0.99	2400	0.59	0.99
	NaCl	6,1·10 <sup>3</sup>	0.96	1900	0.62	0.99
	Acides humiques	4,8·10 <sup>3</sup>	0.99	1700	0.54	0.99

### 3.2. Influence du sel et de la matière organique

La physico-chimie des interfaces nous enseigne que l'ajout de NaCl et d'acides humiques est susceptible d'inhiber partiellement l'adsorption des métaux, sous l'effet de deux mécanismes distincts : d'une part, la présence d'ions compétiteurs en solution limite les interactions électrostatiques avec les surfaces négativement chargées du sol, et d'autre part, les ligands organiques forment des chélates avec les métaux, les rendant indisponibles pour l'adsorption (Sposito, 2008 ; Tedoldi *et al.*, 2016).

Dans le cas du zinc, ces effets sont déjà visibles à des concentrations  $C_{eq} \geq 50 \mu\text{g.L}^{-1}$  pour le sol 2 (figure 4), tandis que les différences entre les trois courbes apparaissent au-delà de  $200 \mu\text{g.L}^{-1}$  pour le sol 1. La constante  $K_F$ , qui reflète l'affinité sol-métal, varie dans l'ordre Référence > NaCl > Acides humiques (tableau 2). En moyenne, sur l'intervalle  $[0 ; 500 \mu\text{g.L}^{-1}]$ , utiliser l'isotherme de référence pour décrire la rétention du zinc en présence de sel de déverglacage (resp. de matière organique dissoute) induit une surestimation des teneurs d'équilibre de 11% (resp. 15%) pour le sol 1, et de 28% (resp. 30%) pour le sol 2.

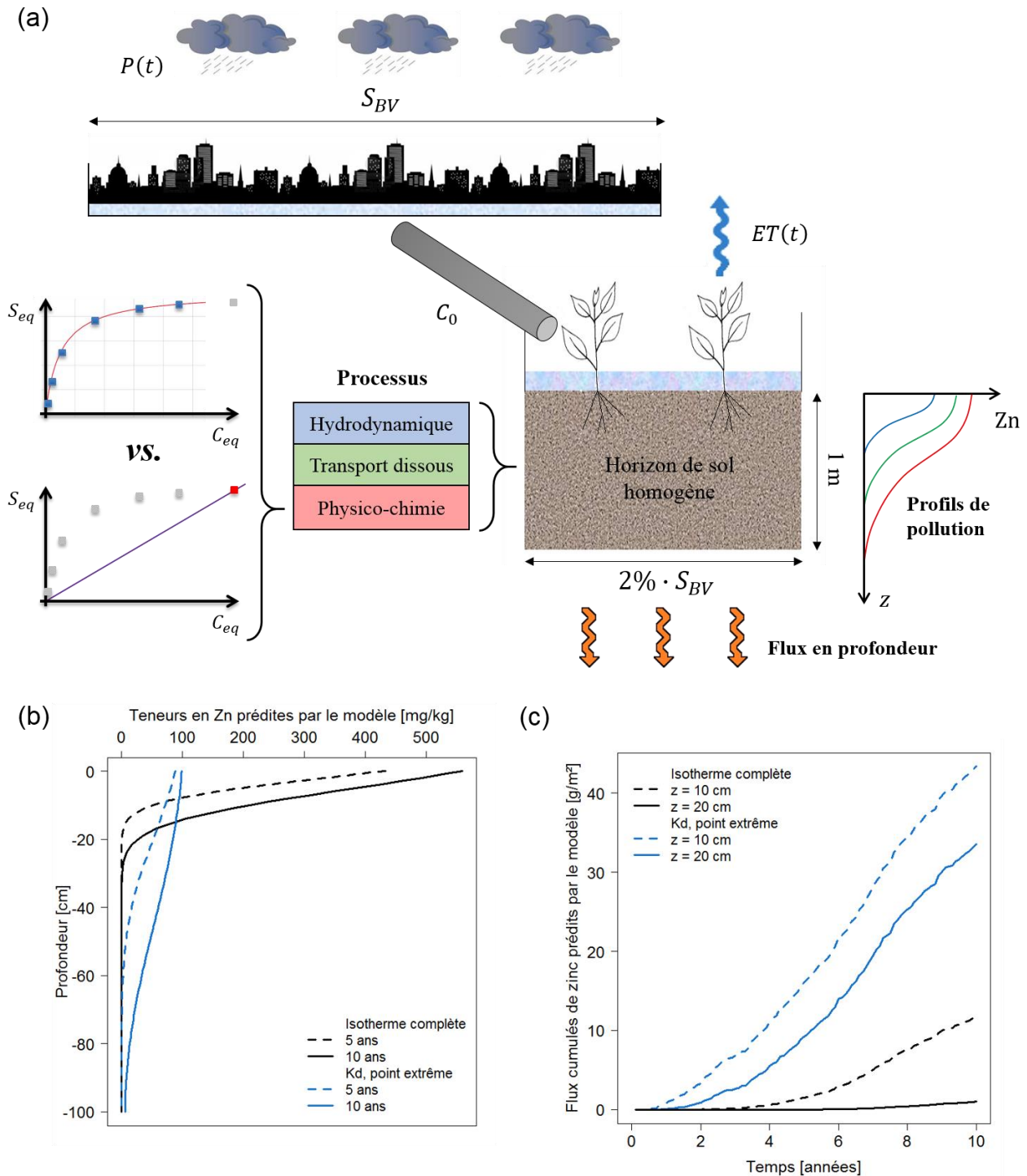
Si le  $K_D$  du cuivre est bien ~20% plus faible en présence d'acides humiques que dans la situation de référence, pour les deux sols, il apparaît en revanche que l'ajout de sel n'a pas d'effet significatif sur l'adsorption du cuivre sur le sol 2. Cela tend même à augmenter la rétention de ce métal sur le sol 1, ce qui confirmerait le rôle joué par la précipitation, processus favorisé par une augmentation de la force ionique de l'électrolyte.

### 3.3. Intérêt d'une détermination précise de l'isotherme

Cette section a pour but d'illustrer l'importance d'utiliser une relation  $C_{eq} - S_{eq}$  interpolée, et non une tendance extrapolée à partir de points « hors gamme », pour la modélisation du transport réactif de métaux dans le sol. Considérons un ouvrage d'infiltration théorique qui posséderait les propriétés du sol 2 sur 1 m de profondeur, et qui occuperait 2% de la surface active du bassin versant drainé (figure 5a). On modélise l'ouvrage par un formalisme unidimensionnel, où l'hydrodynamique est décrite par l'équation de Richards associée aux relations de van Genuchten-Mualem, le transport dissous est décrit par une équation d'advection-dispersion, et les interactions sol-métal sont décrites par une isotherme d'adsorption (les équations correspondantes sont détaillées dans l'article Tedoldi *et al.*, 2016).

On s'intéresse au devenir du zinc simulé par ce modèle simplifié. Concrètement, il ne s'agit pas d'évaluer la « performance » du modèle par rapport à des données mesurées dans un ouvrage réel, mais de comparer les prédictions du modèle entre deux configurations symbolisées sur la figure 5a : (i) on utilise l'isotherme complète, ajustée dans la gamme de concentrations appropriée ; et (ii) on ne conserve que le point extrême (obtenu à partir de  $C_i = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ ) pour caler une isotherme linéaire – dont la pente est nécessairement plus faible, du fait de la concavité de la courbe. Une chronique de 10 ans de pluie et d'évapotranspiration mesurées en Île-de-France fournit

les conditions aux limites du système. Le flux de soluté est prescrit en  $z = 0$  via une condition aux limites de Robin, en considérant une concentration constante dans le ruissellement ( $C_0 = 150 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). La résolution numérique du problème se fait grâce au logiciel HYDRUS-1D.



**Figure 5.** Principe de l'approche de modélisation mise en œuvre (a), et résultats de simulation selon l'isotherme utilisée : profils de zinc après 5 et 10 ans de fonctionnement de l'ouvrage (b), flux cumulés de zinc dépassant 10 et 20 cm de profondeur (c).

Les graphiques présentés sur la figure 5b-c démontrent que, toutes choses égales par ailleurs, aussi bien les profils de contamination que les flux prédits par le modèle sont considérablement influencés par l'isotherme d'adsorption, même lorsque les deux relations utilisées sont censées caractériser le même sol. Les différences proviennent essentiellement de l'état d'équilibre entre sol et ruissellement incident : pour une concentration  $C_0 = 150 \mu\text{g.L}^{-1}$ , la teneur d'équilibre s'élève à  $> 700 \text{ mg.kg}^{-1}$  avec l'isotherme complète (notons au passage que cette valeur n'a toujours pas été atteinte en surface au bout de 10 ans), tandis qu'elle n'est que de  $100 \text{ mg.kg}^{-1}$  dans l'autre configuration. Cette sous-estimation donne lieu à une migration beaucoup plus rapide dans le second cas que dans le premier,

dans la mesure où la quantité de zinc que chaque centimètre de sol est supposé retenir varie d'un facteur 7 entre les deux simulations.

À l'évidence, le modèle que l'on a utilisé propose une description relativement limitée du système, et un certain nombre d'aspects peuvent être améliorés afin de tendre vers une représentation plus réaliste ; mentionnons par exemple la non-uniformité de l'infiltration en surface (Tedoldi *et al.*, 2017), la présence de macropores, les processus non-instantanés, ou le transport particulaire. Néanmoins, les résultats démontrent que la description correcte du transport dissous est largement conditionnée à une détermination minutieuse de l'isotherme d'adsorption – à moins de considérer une autre approche, telle que la géochimie, pour décrire la physico-chimie du sol, ce qui dépasse les considérations de la présente étude – faute de quoi l'ensemble des résultats de modélisation risquent d'être fortement biaisés.

### 3.4. Alternatives pour la détermination de $K_D$

D'autres approches sont envisageables pour évaluer  $K_D$  lorsque, contrairement au cas présent, on ne dispose pas au préalable d'échantillons de sol contaminé. À titre d'exemple, on trouve dans la littérature un certain nombre de fonctions de pédotransfert, qui relient les paramètres des isothermes d'adsorption à des caractéristiques du sol plus facilement mesurables. Minasny et Perfect (2004) ont réalisé une synthèse bibliographique des tentatives passées pour établir de telles relations empiriques ; des exemples plus récents peuvent être trouvés dans les travaux de Sastre *et al.* (2007) ou Vega *et al.* (2010). Dans le cas des métaux, le pH du sol, sa granulométrie, sa CEC, et/ou son taux de matières organiques sont généralement retenus comme prédicteurs des paramètres de l'isotherme.

En dépit de l'intérêt indéniable que présentent de telles relations, il devrait sembler évident, compte tenu des développements qui précèdent, que celles-ci ne peuvent pas remplacer une détermination convenable de l'isotherme d'adsorption pour les applications mentionnées en introduction de ce papier. Considérons par exemple la relation suivante, rapportée par Minasny et Perfect (2004), et censée décrire l'adsorption du zinc sur un sol quelconque ( $R^2 = 0,85$ ) :

$$\ln S_{eq} = 0,714 \ln C_{eq} - \frac{1,66 + 1,25 \ln CEC + 0,258 \text{ pH} + 0,117 \ln MO - 0,398 \ln \text{Argile}}{\ln K_F}$$

Dans cette équation, la CEC est exprimée en  $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , le taux de matière organique (MO) et la fraction d'argiles granulométriques sont exprimés en % massique. Compte tenu des valeurs présentées dans le tableau 1, le lecteur pourra vérifier que la relation ci-dessus conduit à une sous-estimation des données expérimentales d'environ un ordre de grandeur, pour le premier sol comme pour le second.

Toutefois, si de telles relations ne permettent pas une évaluation suffisamment fiable pour une utilisation *directe*, elles offrent tout de même un niveau de précision raisonnable pour l'estimation *a priori* du coefficient  $K_D$ , de laquelle on peut déduire les conditions expérimentales des essais en batch, selon l'approche exposée ci-dessus.

## 4. CONCLUSIONS

Dans cette étude, on s'est interrogé, d'une part, sur la nécessité, et d'autre part, sur la faisabilité d'assurer une bonne adéquation entre les points expérimentaux d'une isotherme d'adsorption et la situation que l'on souhaite modéliser grâce à cette isotherme (ici, les interactions entre le sol et les contaminants du ruissellement dans les ouvrages d'infiltration). Une approche de modélisation, appliquée à un dispositif théorique, a permis de démontrer qu'il s'agit d'une exigence fondamentale lorsque l'isotherme d'adsorption n'est pas linéaire. Pour y parvenir, l'approche expérimentale qui a été proposée repose sur une estimation *a priori* des capacités de rétention du sol, qui permet d'anticiper l'état final des essais en batch et d'ajuster les paramètres expérimentaux (ratio liquide/solide, concentrations initiales) en fonction des concentrations « cibles ». Cette méthodologie a été appliquée avec succès au cas de deux sols aux caractéristiques contrastées, en étudiant l'adsorption compétitive du cuivre et du zinc dans différentes conditions physico-chimiques. Les résultats montrent que dans la pratique, négliger la présence de sels de déverglage ou de ligands organiques dans la solution du sol peut conduire à une surestimation de 20 à 30% des quantités de métaux retenues par le sol.



**BIBLIOGRAPHIE**

- Bäckström, M., Karlsson, S., Bäckman, L., Folkesson, L., Lind, B., 2004. *Mobilisation of heavy metals by deicing salts in a roadside environment*. Water Research, 38(3), 720-732.
- Bressy, A., 2010. *Flux de micropolluants dans les eaux de ruissellement urbaines : effet de différents modes de gestion à l'amont*. Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 332 pages.
- Genç-Fuhrman, H., Mikkelsen, P. S., Ledin, A., 2007. *Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from stormwater: Experimental comparison of 11 different sorbents*. Water Research, 41(3), 591-602.
- Göbel, P., Dierkes, C., Coldewey, W. G., 2007. *Storm water runoff concentration matrix for urban areas*. Journal of Contaminant Hydrology, 91, 26-42.
- Gülbaz, S., Kazezyilmaz-Alhan, C. M., Coptu, N. K., 2015. *Evaluation of heavy metal removal capacity of bioretention systems*. Water, Air, and Soil Pollution, 226(11), 376.
- Kluge, B., Werkenthin, M., Wessolek, G., 2014. *Metal leaching in a highway embankment on field and laboratory scale*. Science of the Total Environment, 493, 495-504.
- Minasny, B., Perfect, E., 2004. *Solute adsorption and transport parameters*. In: Y. Pachepsky, W. J. Rawls, eds. Development of pedotransfer functions in soil hydrology. Elsevier Science, 195-224.
- OCDE, 2000. *Lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques. Essai 106 : Adsorption/désorption selon une méthode d'équilibres successifs*. 51 pages.
- Paus, K. H., Morgan, J., Gulliver, J. S., Leiknes, T., Hozalski, R. M., 2013. *Assessment of the hydraulic and toxic metal removal capacities of bioretention cells after 2 to 8 years of service*. Water, Air and Soil Pollution, 225(1), 1803.
- Quinn, R., Dussailant, A., 2014. *Predicting infiltration pollutant retention in bioretention sustainable drainage systems: model development and validation*. Hydrology Research, 45(6), 855-867.
- Sastre, J., Rauret, G., Vidal, M., 2007. *Sorption-desorption tests to assess the risk derived from metal contamination in mineral and organic soils*. Environment International, 33(2), 246-256.
- Sposito, G., 2008. *The chemistry of soils*, second edition. Oxford University Press.
- Tedoldi, D., Chebbo, G., Pierlot, D., Kovacs, Y., Gromaire, M.-C., 2016. *Impact of runoff infiltration on contaminant accumulation and transport in the soil/filter media of Sustainable Urban Drainage Systems: A literature review*. Science of the Total Environment, 569-570, 904-926.
- Tedoldi, D., Chebbo, G., Pierlot, D., Branchu, P., Kovacs, Y., Gromaire, M.-C., 2017. *Spatial distribution of heavy metals in the surface soil of source-control stormwater infiltration devices – Inter-site comparison*. Science of the Total Environment, 579, 881-892.
- Vega, F. A., Andrade, M. L., Covelo, E. F., 2010. *Influence of soil properties on the sorption and retention of cadmium, copper and lead, separately and together, by 20 soil horizons: Comparison of linear regression and tree regression analyses*. Journal of Hazardous Materials, 174(1-3), 522-533.
- Zhang, K., Randelovic, A., Deletic, A., Page, D., McCarthy, D. T., 2016. *Stormwater biofilters: a new validation modelling tool*. Ecological Engineering, 87, 53-61.