

Mesure et modélisation de la contamination du sol dans les ouvrages de gestion à la source du ruissellement urbain

Damien Tedoldi

▶ **To cite this version:**

Damien Tedoldi. Mesure et modélisation de la contamination du sol dans les ouvrages de gestion à la source du ruissellement urbain. Ingénierie de l'environnement. Université Paris-Est, 2017. Français. ⟨NNT : 2017PESC1201⟩. ⟨tel-01703864⟩

HAL Id: tel-01703864

https://pastel.hal.science/tel-01703864v1

Submitted on 8 Feb 2018

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.



HAL Authorization

UNIVERSITÉ PARIS-EST

École Doctorale : Sciences, Ingénierie et Environnement

École des Ponts ParisTech

Thèse présentée pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Paris-Est

Spécialité : Sciences et Techniques de l'Environnement

Mesure et modélisation de la contamination du sol dans les ouvrages de gestion à la source du ruissellement urbain

par

Damien Tedoldi

Thèse soutenue le 3 juillet 2017 devant le jury composé de :

Mme Sylvie Barraud	INSA de Lyon	Rapporteur
M. Tim Fletcher	Université de Melbourne	Rapporteur
Mme Béatrice Béchet	IFSTTAR de Nantes	Examinatrice
M. Pierre Delage	ENPC	Examinateur
M. Christophe Lehoucq	Hauts-de-Seine	Examinateur
Mme Marie-Christine Gromaire	ENPC	Directrice de thèse
M. Ghassan Chebbo	ENPC	Co-directeur de thèse
M. Daniel Pierlot	SEPIA Conseils	Co-encadrant de thèse

Table des matières

Résumé v

Abstract vii

Remerciements ix

Lexique xii

Liste des symboles et des abréviations xvi

Introduction 1

1 Synthèse bibliographique : origine des métaux et HAP dans le ruissellement urbain, et devenir au cours de l'infiltration 7

1.1 Quelques repères sur la contamination des eaux de ruissellement urbaines 7

1.1.1 Nature et sources des principaux contaminants urbains 7

1.1.2 Variabilité spatio-temporelle des concentrations dans le ruissellement 9

1.1.3 Spéciation des contaminants 9

1.2 Processus en jeu lors de l'infiltration : description, mise en équations, caractérisation expérimentale 11

1.2.1 Aspects quantitatifs : hydrologie d'un ouvrage d'infiltration 12

1.2.1.1 Hydrodynamique du sol : de la loi de Darcy à l'équation de Richards 12

1.2.1.2 Les différents termes du bilan hydrologique 15

1.2.1.3 Modélisation simplifiée de l'infiltration 17

1.2.1.4 Les modèles à « double porosité » et « double perméabilité » 18

1.2.1.5 Détermination des paramètres hydrodynamiques 18

1.2.2 Aspects qualitatifs statiques : bio-physico-chimie de la solution du sol 20

1.2.2.1 Des constituants du sol aux propriétés très différentes 21

1.2.2.2 Rétention et remobilisation des métaux 22

1.2.2.3 Rétention, transformation et remobilisation des HAP 23

1.2.2.4 Paramètres pédologiques d'intérêt . . . 24
1.2.2.5 Mise en équations . . . 27
1.2.2.6 Détermination des isothermes et cinétiques d'adsorption . . . 29
1.2.3 Aspects qualitatifs dynamiques : transport des polluants dans le sol . . . 30
1.2.3.1 Transport réactif en phase dissoute . . . 30
1.2.3.2 Transport de soluté dans un sol hétérogène . . . 31
1.2.3.3 Transport et filtration en phase particulaire . . . 32
1.2.3.4 Transport colloïdal ou complexé à la matière organique . . . 33
1.2.3.5 Détermination des paramètres décrivant le transport dissous . . . 34
1.2.4 Bilan . . . 36

2 Mesure des niveaux de contamination et de la distribution spatiale des métaux et HAP dans différents ouvrages aux caractéristiques contrastées 39

2.1 État de l'art . . . 39
2.1.1 Méthodologies expérimentales : de la nécessité d'une harmonisation . . . 39
2.1.2 Comportement usuel des polluants étudiés . . . 41
2.1.2.1 Niveaux de contamination rencontrés en surface . . . 41
2.1.2.2 Distribution spatiale des contaminants . . . 43
2.1.3 Incertitudes résiduelles et besoins de recherche . . . 46
2.2 Méthodes expérimentales . . . 47
2.2.1 Présentation des sites d'étude . . . 47
2.2.2 Échantillonnage et analyse du sol . . . 48
2.2.2.1 Étude du sol de surface . . . 48
2.2.2.2 Investigations en profondeur . . . 52
2.3 Distribution horizontale de la contamination . . . 55
2.3.1 Une structure spatiale caractéristique... . . . 55
2.3.2 ...signature du fonctionnement hydraulique des ouvrages . . . 58
2.3.3 Corrélations avec la matière organique du sol . . . 59
2.3.4 Vers une meilleure identification des processus de sédimentation . . . 61
2.4 Distribution verticale de la contamination . . . 64
2.4.1 Un profil vertical présentant une accumulation typique en surface... . . . 64
2.4.2 ...qui n'empêche pas nécessairement les flux en profondeur . . . 69
2.5 Étude des niveaux de contamination . . . 74
2.5.1 Comparaison inter-sites et sources de contaminants . . . 75
2.5.2 Comparaison avec des valeurs de référence . . . 78
2.6 Réflexions sur la conception et la gestion des ouvrages . . . 79

2.6.1 Vers une meilleure conception des systèmes d'infiltration 79
2.6.2 De l'utilité d'un suivi des ouvrages 82

3 Construction d'un outil pour modéliser la contamination du sol et guider les pratiques opérationnelles 85

3.1 État de l'art 86
3.1.1 Des niveaux de complexité très différents 86
3.1.2 Le problème de l'estimation des paramètres 88
3.1.3 Potentialités et limites des approches actuelles 91
3.1.4 Incertitudes résiduelles et besoins de recherche 95
3.2 Choix d'un modèle de transport réactif : analyse de sensibilité 96
3.2.1 Méthodologie 96
3.2.1.1 Configuration du système modélisé 96
3.2.1.2 Stratégie d'analyse 99
3.2.1.3 Estimation des paramètres 101
3.2.2 Principaux résultats 102
3.2.2.1 Comportement du zinc dans le cas de référence 102
3.2.2.2 Comparaison avec les autres configurations du modèle 104
3.2.3 Bilan 109
3.3 Amélioration et évaluation du modèle 111
3.3.1 Description du modèle « complet » 112
3.3.1.1 Infiltration non-uniforme en surface 112
3.3.1.2 Modélisation des flux d'eau et de soluté 114
3.3.1.3 Modélisation du devenir des contaminants particulaires 114
3.3.1.4 Profil de contamination total 116
3.3.2 Caractérisation expérimentale approfondie d'un site d'étude 116
3.3.2.1 Paramètres hydrodynamiques 116
3.3.2.2 Dispersivité du sol 118
3.3.2.3 Isothermes et cinétiques d'adsorption 120
3.3.2.4 Bilan des paramètres du sol 123
3.3.2.5 Concentrations dans le ruissellement 123
3.3.3 Confrontation du modèle aux données observées 124
3.3.3.1 Distribution des flux d'infiltration en surface 124
3.3.3.2 Simulation sans prise en compte des métaux particulaires 125
3.3.3.3 Intégration de la contamination particulaire 126
3.3.3.4 Confrontation aux données observées 127

3.4 Limites de l'approche 130
3.4.1 Bilan de la démarche suivie 130
3.4.2 Limites et biais possibles 131
3.5 Exemples d'applications 133
3.5.1 Paramétrage des scénarios 134
3.5.2 Résultats 134

Conclusions et perspectives **141**
Rappel des objectifs et de la méthodologie générale 141
Conclusions scientifiques 142
Conclusions opérationnelles 145
Perspectives 146

Bibliographie **151**

Annexes **173**

Résumé

L'essor que connaît aujourd'hui la *gestion intégrée des eaux pluviales* s'accompagne d'un recours croissant à des techniques favorisant l'infiltration de l'eau « à la source », disséminées sur des bassins versants urbains. Néanmoins, de telles pratiques suscitent des interrogations sur la capacité du sol à jouer le rôle de « filtre » vis-à-vis des polluants présents dans le ruissellement. Ces travaux de thèse s'intéressent à la *contamination du sol* par les métaux et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans ces dispositifs, avec trois objectifs : (i) évaluer les niveaux et l'étendue spatiale de la contamination, (ii) mieux comprendre les mécanismes qui gouvernent le devenir de ces contaminants dans le sol des ouvrages, et (iii) proposer des recommandations sur la conception et la maintenance de ces installations, afin de leur assurer un fonctionnement épuratoire durable.

La première partie du travail consiste en une série d'*investigations expérimentales* sur dix sites d'étude aux caractéristiques contrastées, en service depuis plus de dix ans. Cette phase donne lieu à des cartographies de la contamination superficielle en éléments traces métalliques, puis à des profils verticaux de métaux et HAP, accompagnés de différentes variables explicatives. La distribution spatiale des métaux en surface, qui est toujours structurée autour de la zone d'arrivée de l'eau, porte la signature du fonctionnement hydraulique *réel* des dispositifs, et révèle le caractère non-uniforme de l'infiltration lors des événements pluvieux courants, qui représentent la plus grande partie du flux polluant à l'échelle annuelle. Dans la zone la plus contaminée des ouvrages, métaux et HAP présentent un enrichissement significatif sur 10 à 40 centimètres de profondeur. La rétention des contaminants résulte de la combinaison de processus physico-chimiques (adsorption) et mécaniques (sédimentation et filtration) ; leur importance relative peut être quantifiée grâce au déficit de zirconium dans le sédiment urbain par rapport au bruit de fond géochimique local. La variabilité inter-sites des niveaux de contamination s'explique à la fois par les capacités de rétention du sol et par les flux de polluants issus du bassin versant d'apport. Bien que les teneurs de surface excèdent, sur certains sites, les seuils internationaux de remédiation du sol pour des espaces « multifonctionnels », la zone concernée représente — latéralement et verticalement — une région assez limitée dans les ouvrages.

La seconde partie de la thèse consiste en une *approche de modélisation*, dont la finalité est de décrire l'évolution à long terme de la contamination du sol, et d'évaluer l'incidence de différentes

pratiques de conception ou de gestion. Une analyse de sensibilité est d'abord mise en œuvre afin d'identifier les « éléments-clés » dans la description du système, et d'orienter le choix du modèle. Les résultats montrent qu'une mauvaise estimation de la dispersivité ou de l'isotherme d'adsorption du sol est susceptible de biaiser significativement la prévision des profils de contamination. Dans la suite du travail, on propose une méthode visant à décrire l'infiltration non-uniforme et la filtration des polluants particulaires. Le modèle ainsi construit est validé *via* une comparaison entre mesures et simulations sur l'un des sites d'étude faisant l'objet d'une nouvelle caractérisation approfondie. Enfin, une analyse de scénarios illustre les bénéfices d'un amendement de l'horizon superficiel par un matériau adsorbant, ainsi que d'une répartition homogène des flux d'eau en surface, en matière de durée de vie des installations et de fréquence d'intervention.

Mots-clés Eaux pluviales, Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), Infiltration, Métaux, Sol, Techniques alternatives

Abstract

Sustainable Urban Drainage Systems (SUDS) are increasingly used for stormwater management. However, the generalization of runoff infiltration in urban watersheds raises some concerns regarding the soil's ability to retain ubiquitous micropollutants. The present work addresses *soil contamination* by trace metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in such infiltration devices, with the aims of: (i) appraising the levels and spatial extent of soil contamination, (ii) better understanding the mechanisms which govern the fate of contaminants in these systems, and (iii) identifying design and maintenance guidelines which may enhance long-term pollutant control through SUDS.

The first part of the study consists in a series of *experimental investigations* in ten contrasting study sites, which have been in operation for more than ten years. The two-stage methodology successively leads to cartographies of metal contamination in the surface soil, and vertical profiles of metal and PAH concentrations, along with different explanatory variables. The spatial distribution of trace metals in the upper horizon displays a systematic structure with respect to the inflow area, and bears the time-integrated signature of the infiltration fluxes and flow pathways at the surface. In the most contaminated zone of the facilities, a significant enrichment of metals and PAHs is detectable until 10 to 40 cm depth. Contaminant retention results from the combination of different physicochemical and mechanical processes (resp. sorption and sedimentation/filtration), the contribution of which can be assessed *via* the zirconium deficit in urban sediment in comparison to the soil's geochemical background. The inter-site variability of contamination levels is attributable to (i) differences in the soil's retention capacities, and (ii) differences in pollutant loads from the watershed. Although surface contents may exceed intervention thresholds for "multi-functional" spaces in several study sites, the area which would require soil remediation is laterally and vertically limited.

These experimental assessments are complemented by a *modelling approach*, to describe the long-term evolution of soil contamination, and to evaluate the effect of various SUDS designs and maintenance operations. A sensitivity analysis is first carried out so as to identify the "key elements" in the system description: the results show that a wrong estimation of the soil's dispersivity or sorption isotherm is likely to induce significant biases in the predicted contamination profiles. A method is then proposed to describe non-uniform water infiltration fluxes, and the filtration of particle-bound

contaminants. The model is validated *via* a comparison between measured and predicted metal profiles in one of the study sites, where a comprehensive soil characterization is undertaken. Finally, a "scenario analysis" illustrates the benefits of (i) using soil enrichment products with enhanced sorption capacities, and (ii) facilitating water spreading at the surface, in terms of "lifespan" of the devices and maintenance requirements.

Keywords Infiltration, Metals, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Soil, Stormwater, Sustainable Urban Drainage Systems (SUDS)

Remerciements

« Manchmal will auch unser Licht erlöschen und wird durch ein Erlebnis an einem Menschen wieder neu angefacht. So hat jeder von uns in tiefem Danke derer zu gedenken, die Flammen in ihm entzündet haben. » [1]

Albert Schweitzer, *Aus meiner Kindheit und Jugendzeit*, 1924

À l'issue de ces trois années et demie de thèse, je souhaite exprimer toute ma gratitude envers celles et ceux qui ont rendu son accomplissement possible.

Je voudrais en premier lieu remercier chaleureusement Marie-Christine Gromaire et Ghassan Chebbo, qui ont dirigé mes travaux avec exigence et bienveillance. Je peine à trouver les mots pour décrire leur implication constante et leur soutien éclairé jusqu'au dépôt du présent manuscrit, qui m'ont permis d'acquérir recul et discernement sur le sujet ; qu'il me soit donc permis d'emprunter une phrase à Stefan Zweig pour témoigner de ma reconnaissance et mon admiration : des scientifiques « prudent[s] dans toutes [leurs] affirmations tant qu'il[s] n'avai[en]t pas acquis les dernières preuves et une certitude absolue, mais inébranlable[s] devant la résistance du monde entier, dès qu'une hypothèse s'étaient transformée pour [eux] en évidence valable. » [2] Je leur adresse mes plus sincères remerciements pour la confiance qu'ils m'ont témoignée en m'acceptant comme doctorant, ainsi que pour leur disponibilité et leurs encouragements dans les périodes de questionnements et de doutes.

Ce travail est le fruit d'une collaboration, dans le cadre d'une bourse CIFRE, entre le Leesu et le bureau d'étude Sepia Conseils, dont je tiens à remercier le directeur Yves Kovacs, et le directeur technique Daniel Pierlot. Tous deux se sont impliqués avec beaucoup d'intérêt et d'enthousiasme dans mes recherches, et ont apporté un éclairage fécond aux discussions par leur recul technique et leur vision opérationnelle.

J'adresse également tous mes remerciements à Philippe Branchu, qui a très largement contribué au volet expérimental de la thèse, en mettant à ma disposition le spectromètre de fluorescence X du

1. *« Parfois notre lumière veut s'éteindre, et elle est ravivée par quelqu'un d'autre. Chacun de nous doit de sincères remerciements à ceux qui ont rallumé sa flamme. »*
2. Stefan Zweig, *Die Welt von Gestern* (*Le Monde d'hier*), 1944.

Cerema pour les analyses de métaux, mais aussi — et surtout — par la richesse et la pertinence des échanges que nous avons eus sur l'interprétation des résultats.

Cette thèse s'est inscrite dans le programme de recherche OPUR 4, dont je voudrais remercier tous les partenaires opérationnels : Conseils Départementaux des Hauts-de-Seine, de Seine-Saint-Denis et du Val-de-Marne, Ville de Paris, Agence de l'Eau Seine-Normandie, et SIAAP. Au-delà des institutions, ce sont aussi des personnes référentes au sein de chaque organisme, avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à échanger tout au long de la thèse : Christophe Lehoucq, Christian Roux, Charles Bertrand, Julien Paupardin, Ronan Quillien, Frédéric Vandelannoote, Alain Rabier, Philippe Bompard, Pascale Neveu, Brigitte Durand, Nadine Aires, Vincent Rocher, ainsi qu'Éric Thomas et Tina Ratovelomanana du Conseil Départemental de Seine-et-Marne.

Merci aux étudiants que j'ai encadrés pendant leur stage de master ou d'ingénieur, et qui ont apporté différentes « briques expérimentales » à l'édifice : Florent Trouchet, dont je tiens à saluer la qualité du travail sur les isothermes d'adsorption, Arthur Gaillot, qui a fait montre d'une curiosité et d'un esprit d'initiative tout à fait remarquables pour la mise en œuvre des essais en colonnes, et Arame Wade, qui a contribué aux essais d'infiltration *in situ*.

Mes remerciements vont également à l'ensemble de la cellule technique du laboratoire, et plus particulièrement à Mohamed Saad et Philippe Dubois, pour leur soutien méthodologique et logistique, ainsi que pour leur disponibilité. Je voudrais également exprimer toute ma reconnaissance envers Lionel Hamel, technicien de l'École des Ponts, qui s'est révélé plein de ressources — et toujours enthousiaste ! — lors des campagnes de terrain.

Par ailleurs, je souhaiterais dire tout le plaisir que j'ai eu à travailler au Leesu pendant les trois ans et quelques mois qu'a duré ma thèse. Je n'ose entamer une liste des membres du laboratoire, de peur que la distraction fasse de moi un ingrat envers celles et ceux à qui j'adresse aujourd'hui un immense « merci », pour la bonne ambiance, pour les éclats de rire, et pour tous les passionnants échanges que nous avons eus. Il m'est toutefois impossible de ne pas mentionner Catherine la Divine et Annick la Botanique, dont le soutien a largement dépassé les aspects administratifs, Céline Bonhomme, avec qui j'ai partagé à la fois mes désillusions sur la modélisation et ma passion pour la musique, Gilles Varrault et Olivier Fouché, qui se sont impliqués dans mon comité de thèse et m'ont apporté de nombreuses connaissances alors que je découvrais la science des sols, et Bruno Tassin, sans qui je ne me serais probablement jamais lancé sur la voie de la recherche.

J'ai eu la chance de croiser la route de nombreux doctorants au Leesu, en qui j'ai pu trouver des soutiens et des amis sincères. Je voudrais remercier tout particulièrement mon « frère de thèse » Mohamad Rammal, compagnon d'infortune dans les moments difficiles, mais aussi complice des meilleurs instants, et dont je retiens avant tout notre devise favorite : « Quand est-ce qu'on bosse ici ?! » J'ai été très heureux de parcourir la dernière (longue) ligne droite en compagnie de Claire

Trinh, co-marathonienne de rédaction, dont les encouragements, relectures et conseils m'ont été d'une aide précieuse. Un très grand merci à Rachid Dris, *alias* microplastic-man, pour son amitié qui remonte aux bancs du master SAGE, et à Kelsey Flanagan, autre adepte de la « secte du sol », pour son enthousiasme et son soutien constant. Merci aux campésiens Jérémie, Yi, Frédéric, Amandine, Émilie, Saja, Tala, Natalie, Fabien, Denis, Yacine, Abdallah, Igor, Yujie, Siyu, et aux cristoliens Angélique, Steven, Caroline, Adélaïde, Romain, Sifax, Ronan. Courage aux futurs docteurs !

Mes derniers remerciements vont à tous mes proches, qui ont su « raviver la flamme » tout en évitant subtilement la question qui fâche : « Alors, ça avance, cette thèse ? » Merci à mes deux colocataires successifs de la rue de Tahiti, Clément et Jairo, qui m'ont supporté au quotidien — dans tous les sens du terme... Merci à Anthony et Marlène, à Sarah, à Hiram, et à tous mes amis musiciens : nos répétitions ont été autant de rayons de soleil dans une période parfois obscurcie par les doutes, les incertitudes et la fatigue... Pour finir, je voudrais remercier tous ceux qui m'ont guidé jusqu'ici : parmi eux, mes professeurs Martine Étrillard, Florence Vivicorsi, et Véronique Rouanet, dont la rigueur et la passion m'accompagnent encore aujourd'hui, et bien sûr mes parents, qui, en plus de tout ce que je leur dois, ont parfois été mes « aides de camp » sur le terrain, ainsi que les relecteurs patients et méticuleux du présent manuscrit.

Paris, juillet 2017.

Lexique

Absorption Processus ayant lieu au niveau d'une interface solide/liquide (ou solide/gaz), au cours duquel un composé initialement présent en phase liquide (ou gazeuse) pénètre à l'intérieur du solide. En agronomie, ce terme désigne essentiellement le prélèvement de soluté par les racines des plantes ; l'espèce est qualifiée de *phytodisponible*. En pédologie, l'absorption peut également désigner l'inclusion de certaines espèces ioniques entre les feuillets des minéraux argileux.

Adsorption Processus ayant lieu au niveau d'une interface solide/liquide (ou solide/gaz), au cours duquel un composé initialement présent en phase liquide (ou gazeuse) s'accumule à la surface du solide, sans le développement d'un arrangement moléculaire tridimensionnel. Le terme d'adsorption regroupe en général plusieurs mécanismes physico-chimiques distincts, qui font intervenir des énergies de liaison différentes et ne sont pas tous réversibles.

Advection Transport d'une espèce (dissoute ou particulaire) par le mouvement du fluide environnant. En l'absence d'autres phénomènes, le panache de concentration est translaté à la vitesse de l'écoulement.

Anoxie Absence d'oxygène dans un milieu donné. Dans les sols, les conditions anoxiques sont souvent dues à un engorgement par l'eau. Cet état est caractérisé par un potentiel d'oxydoréduction bas.

Argiles granulométriques Ensemble des particules d'un sol de diamètre inférieur à 2 μm. On parle aussi de « fraction fine ».

Argiles minéralogiques Famille de silicates microcristallins, possédant une structure en « feuillets » ; cette dernière leur confère des propriétés particulières, notamment en ce qui concerne la fixation et l'échange d'ions.

Biodisponible Se dit d'une forme chimique d'un élément présent dans le milieu naturel, qui est facilement absorbée par les végétaux, animaux ou microorganismes, le plus souvent *via* la solution du sol. Cette définition s'applique aussi bien aux éléments nutritifs qu'aux contaminants.

Cinétique d'adsorption Caractérisation de la vitesse à laquelle l'équilibre thermodynamique est atteint entre la phase liquide et la phase solide au cours du processus d'adsorption.

Complexation Réaction chimique en solution, qui conduit à la formation d'un édifice polyatomique appelé *complexe* ; ce dernier est constitué d'un cation métallique entouré d'au moins un ligand, qui délocalise une partie de sa densité électronique sur le cation. La liaison chimique mise en jeu est appelée « liaison de coordination ».

Désorption Processus inverse de l'adsorption, par lequel les composés adsorbés sur une surface solide s'en détachent, et rejoignent la phase liquide.

Dispersion hydrodynamique Phénomène de mélange, induit par l'hétérogénéité des vitesses d'écoulement à l'échelle porale. Au niveau macroscopique, la dispersion hydrodynamique se traduit par un étalement longitudinal, et dans une moindre mesure transversal, du panache de concentration autour du front d'advection pure. Le phénomène est généralement modélisé par une équation analogue à la loi de Fick, parallèlement et perpendiculairement à l'écoulement souterrain, régie par un *coefficient de dispersion D* qui dépend de la vitesse locale du fluide.

Dispersivité longitudinale Constante de proportionnalité, homogène à une longueur, qui relie le coefficient de dispersion longitudinal et la vitesse locale de l'écoulement souterrain (voir *Vitesse moyenne de pore*).

Échangeable (fraction) Quantité d'un élément chimique qui peut être extraite d'un sol par des réactions d'échanges d'ions. Une fraction échangeable est toujours définie par rapport à une solution d'extraction (eau pure, $CaCl_2$, $NaNO_3$, etc.) à une concentration donnée.

Granulométrie Distribution des particules minérales qui composent un sol en fonction de leur diamètre apparent. Les résultats sont généralement donnés sous la forme des fractions massiques de chaque classe de taille retenue — généralement au nombre de 3 ou 5.

Horizons du sol Discrétisation verticale d'une couverture pédologique en différentes « couches » superposées, au sein desquelles la composition et les propriétés du sol peuvent être considérées comme homogènes à l'échelle macroscopique.

Isotherme d'adsorption Relation expérimentale entre la teneur d'un composé chimique adsorbé sur une surface solide, et la concentration de ce composé en solution aqueuse, à l'équilibre thermodynamique. Cette relation est — comme son nom l'indique — déterminée à température constante.

Krigeage Technique d'interpolation spatiale issue de la géostatistique, qui repose sur (i) l'introduction d'un formalisme probabiliste pour représenter la variable d'étude, (ii) la mise en défaut de

l'hypothèse classique d'observations indépendantes et identiquement distribuées, et (iii) l'existence d'une structuration spatiale des moments statistiques. En tout point non échantillonné, la variable d'étude est prédite par une combinaison linéaire des données observées, où les pondérations sont choisies de façon à obtenir une estimation sans biais et de variance minimale.

Ligand Atome, ion ou molécule, possédant au moins une paire d'électrons libres, mis en jeu lors de la formation d'un complexe. Lorsqu'il contient plusieurs paires d'électrons libres, le ligand est dit « multidendate ».

Limons Ensemble des particules d'un sol de diamètre compris entre 2 et 50 μm. On distingue les limons fins (de 2 à 20 μm) et les limons grossiers (de 20 à 50 μm).

Micropolluant Substance minérale (métal, métalloïde) ou organique (hydrocarbure, pesticide...), présente dans un environnement en quantité plus importante que naturellement, et qui, même à de très faibles concentrations dans l'eau, le sol ou les sédiments (de l'ordre du ppm voire du ppb), peut avoir une action toxique et/ou engendrer des nuisances environnementales.

Particulaire (fraction) Dans une solution contenant des matières en suspension, la fraction particulaire d'une substance chimique désigne par convention la quantité de cette substance fixée sur des particules solides d'une taille supérieure à 0,45 μm. La fraction non particulaire est dite dissoute.

Percolat Phase liquide mobile, ainsi que l'ensemble de ses constituants dissous et particulaires qui ont été entraînés lors de la percolation de l'eau à travers un ou plusieurs horizon(s) de sol. *Synonyme* : lixiviat.

Potentiel matriciel Généralisation des notions de pression interstitielle ou de charge hydraulique à la zone non saturée du sol. Plus spécifiquement, le potentiel matriciel est défini comme la variation d'énergie de l'eau, lorsqu'elle passe virtuellement d'un état de référence (eau libre à pression atmosphérique) à un état d'eau du sol, à altitude constante. Selon que cette énergie est exprimée pour un *volume* unitaire ou pour un *poids* unitaire d'eau, le potentiel matriciel aura les dimensions d'une *pression* ou d'une *longueur* (négative).

Sables Ensemble des particules d'un sol de diamètre compris entre 50 μm et 2 mm. On distingue les sables fins (de 50 à 200 μm) et les sables grossiers (de 200 μm à 2 mm).

Sol de surface Horizon du sol en contact avec l'atmosphère. Dans le volet expérimental de la thèse, les termes « sol de surface » ou « sol superficiel » (*surface soil* dans les articles II et III) désignent spécifiquement les 2-3 premiers centimètres du sol.

Solution du sol Système formé de la phase liquide du sol et des divers éléments dissous ou particulaires que celle-ci contient. Sa composition est influencée par les flux de matière et d'énergie avec son environnement (phases minérales et organiques du sol, pluie ou ruissellement à la surface, organismes vivants).

Sorption Terme générique regroupant les mécanismes d'absorption et d'adsorption, par lesquels certaines substances chimiques en solution (ou en phase gazeuse) se retrouvent piégées dans un solide ou à sa surface.

Spéciation Qualification et quantification des différentes formes chimiques sous lesquelles se trouve un élément dans le milieu d'étude (par exemple pour le cuivre : Cu^{2+}, $CuOH^{+}$, $CuCO_3$, Cu complexé à la matière organique, etc.).

Teneur Masse d'une substance rapportée à une masse unitaire de solide. Le terme de *teneur* s'oppose donc à celui de *concentration*, qui s'applique à une substance en phase liquide.

US-EPA L'*Environmental Protection Agency* est une agence américaine qui a pour mission de « protéger la santé humaine et l'environnement ». Elle participe à l'élaboration de la réglementation environnementale aux États-Unis, et à ce titre, édite un certain nombre de normes de qualité. La liste des 16 HAP classés « polluants prioritaires » par l'US-EPA fait office de référence dans la plupart des études environnementales.

Vitesse de Darcy Ratio entre le débit traversant une section donnée (perpendiculaire au flux) et la surface totale de cette section. Il s'agit d'une *vitesse fictive* de l'eau, qui ne tient pas compte du fait que la surface « réellement disponible » pour l'écoulement souterrain est limitée par la présence de grains.

Vitesse moyenne de pore Estimation de la *vitesse réelle* de l'eau au travers d'un élément de sol. Le débit traversant une section donnée est rapporté à la surface des pores qui participent à l'écoulement ; cette dernière est calculée comme le produit de la surface totale par la teneur en eau θ.

Liste des symboles et des abréviations

A	Ratio entre surface de l'ouvrage et surface active du bassin versant
C	Concentration d'un soluté dans la solution du sol
C_A, C_B	Concentration d'un soluté dans les domaines A et B du sol
C_0	Concentration en phase dissoute dans le ruissellement
C_i	Concentration initiale dans un essai d'adsorption en batch
$C_{éq}$	Concentration à l'équilibre dans un essai d'adsorption en batch
C_p	Concentration de particules dans la solution du sol
C_{p0}	Concentration de particules dans le ruissellement
CEC	Capacité d'échange cationique
D	Coefficient de dispersion hydrodynamique
D_0	Coefficient de diffusion moléculaire
ET_P	Évapotranspiration potentielle
ET_M	Évapotranspiration maximale
ET_R	Évapotranspiration réelle
G	Loi décrivant la cinétique d'attachement-détachement des particules dans le sol
H	Lame d'eau cumulée qui s'est infiltrée dans le sol
K	Conductivité hydraulique du sol
K_{vGM}	Conductivité hydraulique du sol décrite par une loi de van Genuchten-Mualem
K_{C}	Conductivité hydraulique du sol décrite par une loi de Campbell
K_s	Conductivité hydraulique à saturation
K_D	Coefficient de partition liquide-solide
K_F	Coefficient décrivant l'isotherme d'adsorption dans le modèle de Freundlich
K_L	Coefficient décrivant l'isotherme d'adsorption dans le modèle de Langmuir
L	Distance de transport d'un soluté dans un milieu poreux
M	Masse de sol
N	Entier naturel non nul
P	Intensité des précipitations
Q_{surf}	Lame d'eau évacuée par surverse hors d'un ouvrage
R	Facteur de retard dans l'équation d'advection-dispersion
S	Teneur d'une espèce adsorbée sur le sol
S_{obs}	Teneur totale mesurée dans un échantillon de sol
S_{tot}	Teneur totale prédite par le modèle
$S_{\text{réf}}$	Bruit de fond géochimique
S_A, S_B	Teneur d'une espèce adsorbée sur les domaines A et B du sol
S_i	Teneur initiale en phase solide dans un essai d'adsorption en batch

$S_{\text{éq}}$	Teneur à l'équilibre dans un essai d'adsorption en batch
S_p	Teneur d'une espèce sur les particules du ruissellement
S_{cin}	Teneur d'une espèce adsorbée de manière non-instantanée
$S_{\max}$	Capacité d'adsorption maximale de la phase solide (isotherme de LANGMUIR)
S_{ouvrage}	Surface de l'ouvrage d'infiltration
S_{BV}	Surface active du bassin versant
$T_{1/2}$	Temps de demi-vie d'un composé organique dans le sol
TDR	*Time-Domain Reflectometry*
U	Vitesse moyenne de pore
V	Volume de solution
X	Variable aléatoire
Z^*	Profondeur atteinte par le « front de contamination » dans le sol
a, b, c	Coefficients empiriques utilisés dans la méthode BEST
div	Opérateur divergence
e_z	Vecteur unitaire de l'axe vertical, dirigé vers le bas
f	Fraction des sites d'adsorption en contact avec l'eau du domaine A
f_{S}	Fraction de sédiments dans un échantillon de sol
f_{MV}	Fraction de matières volatiles dans un échantillon de sol
f_{oc}	Fraction de carbone organique dans un échantillon de sol
grad	Opérateur gradient
h	Potentiel matriciel de l'eau du sol
h_A, h_B	Potentiel matriciel dans les domaines A et B
h_0	Paramètre d'échelle décrivant la courbe $\theta(h)$
h_{surf}	Charge de pression appliquée en surface
h_{front}	Potentiel matriciel au niveau du front d'humidification (loi de GREEN et AMPT)
i	Taux d'infiltration en surface
j_D	Flux de soluté par unité de surface, dû à la dispersion hydrodynamique
k_1	Constante de vitesse du premier ordre
k_2	Constante de vitesse du deuxième ordre
k_c	Coefficient cultural
$\log\mathcal{N}$	Loi log-normale
m, n	Paramètres de forme décrivant les courbes $\theta(h)$ et $K(\theta)$
p	Fraction des sites réactifs sur lesquels l'adsorption est instantanée
q	Vitesse de DARCY
q_A, q_B	Vitesse de DARCY dans les domaines A et B
t	Temps

v^*	Vitesse de migration du « front de contamination » dans le sol
v	Vitesse de déplacement de l'onde cinématique
x, y, z	Coordonnées spatiales
z_0	Profondeur fixée
z_{front}	Profondeur atteinte par le front d'humidification (loi de Green et Ampt)
Γ_e	Terme source/puits dans l'équation de Richards
Γ_c	Terme source/puits dans l'équation d'advection-dispersion
$\sum^{16}$ HAP	Teneur totale des 16 HAP classés substances prioritaires par l'US-EPA
$\sum^{13}$ HAP	Teneur totale des HAP en excluant les 3 congénères les plus légers
Φ	Flux cumulé d'une espèce qui dépasse une profondeur donnée
α_L	Dispersivité longitudinale du sol
β	Exposant de l'isotherme de Freundlich
δ	Fonction aléatoire stationnaire, composante stochastique du krigeage
η, ν	Paramètres de forme décrivant les courbes $\theta(h)$ et $K(\theta)$
θ	Teneur en eau du sol
θ_A, θ_B	Teneur en eau imputable aux domaines A et B
θ_r	Teneur en eau résiduelle
θ_s	Teneur en eau à saturation
θ_{cc}	Capacité au champ
λ	Constante de filtration du sol
λ_1, λ_2	Constantes empiriques définissant les relations entre les paramètres m, n, et η
ξ	Coefficient empirique de transfert de masse (double porosité)
π	Pondération décrivant la répartition de l'ET_R sur une épaisseur de sol donnée
ρ	Densité apparente du sol
σ	Conductivité électrique d'une solution
σ_p	Masse de particules piégées dans une masse unité de sol
ς	Sorptivité du sol
τ	Temps réduit t/R
φ	Notation générique de l'isotherme d'adsorption
$\phi_{\text{in},k}$	Débit spécifique en entrée du domaine k
$\phi_{\text{out},k}$	Débit spécifique en sortie du domaine k
χ	Réalisation de la variable aléatoire X
ψ	Ratio ET_R/ET_M

Introduction

Le développement urbain est à l'origine de multiples impacts sur le cycle naturel de l'eau, et notamment sur les eaux pluviales. D'une part, l'imperméabilisation des sols modifie le bilan hydrologique de surface, causant un accroissement des volumes et débits ruisselés au détriment de l'infiltration (Miller et al., 2014). D'autre part, le lessivage de l'atmosphère et des surfaces urbaines est responsable d'une contamination diffuse des eaux de ruissellement, qui, à leur rejet dans le milieu récepteur, peuvent en détériorer la qualité (Gasperi et al., 2014).

La conception des systèmes d'assainissement pluvial a longtemps visé la lutte contre les inondations, avec pour objectifs premiers la collecte et l'évacuation rapide des eaux de temps de pluie au cours des événements extrêmes. Néanmoins, le modèle du « tout-au-tuyau » qui a prévalu jusqu'à la deuxième moitié du XX$^{\text{ème}}$ siècle a progressivement révélé ses insuffisances : l'étalement urbain en périphérie des centres-villes implique de gérer des débits croissants dans des réseaux qui se retrouvent peu à peu sous-dimensionnés, augmentant ainsi la fréquence des inondations et des rejets urbains de temps de pluie ; à l'inverse, certains collecteurs unitaires s'avèrent surdimensionnés par rapport aux débits de temps sec qui y transitent ; enfin, on assiste dans certaines régions à une baisse du niveau des nappes phréatiques, dont la recharge est atténuée par le déficit d'infiltration.

Devant la nécessité d'un changement de paradigme, l'idée d'une gestion « alternative » et décentralisée des eaux pluviales a connu un fort développement tant en France qu'à l'étranger (Fletcher et al., 2015). L'objectif est d'intervenir au plus près de l'endroit où la pluie tombe, soit concrètement (i) de privilégier la rétention de l'eau à l'amont des bassins versants, afin de réguler les écoulements vers l'aval, voire (ii) d'utiliser l'infiltration et l'évaporation pour soustraire à la source tout ou partie du ruissellement aux volumes envoyés dans les réseaux. Un panel de « techniques alternatives » s'offre aux aménageurs pour mettre en œuvre ces principes : celles-ci consistent souvent en des ouvrages perméables et végétalisés, tels que des noues, fossés, bassins d'infiltration, toitures terrasses végétalisées, disséminés sur des bassins versants urbains (CERTU, 2008). Leur déploiement a initialement répondu à un objectif *quantitatif*, fixé par les règlements d'assainissement et d'urbanisme des collectivités territoriales sous la forme d'une limitation des débits admissibles dans les réseaux collectifs.

La tendance actuelle consiste à privilégier une gestion de plus en plus *diffuse*, à l'échelle du quartier ou même de la parcelle, associée à une volonté de retrouver un bilan hydrologique naturel. Ainsi l'infiltration devient-elle la première solution envisagée dans les zones nouvellement urbanisées, en complément voire en lieu et place des réseaux séparatifs (Sage et al., 2015a). Les avantages hydrauliques et hydrologiques de ces dispositifs, qui ont fait l'objet d'une importante documentation scientifique et de nombreux retours d'expérience depuis une quarantaine d'années, font aujourd'hui consensus dans la plupart des services opérationnels. Il apparaît en outre que la gestion à la source des eaux pluviales s'accompagne d'autres aménités environnementales : les ouvrages végétalisés participent à la réduction des îlots de chaleur urbains, favorisent la biodiversité en ville, et peuvent enfin constituer des espaces « multifonctionnels » intégrés à des parcs ou des aires de jeux (Dierkes et al., 2015; Woods Ballard et al., 2015; Zhou, 2014).

Cependant, les préoccupations croissantes sur la qualité des milieux récepteurs, associées à une amélioration des connaissances sur la contamination du ruissellement urbain, ont révélé plusieurs incertitudes quant à l'incidence d'un tel mode de gestion sur les flux polluants. À l'échelle d'un ouvrage, de récents travaux de thèse ont démontré que l'infiltration permettait un abattement significatif des flux de contaminants dirigés vers les eaux superficielles (Bressy, 2010; Sage, 2016), mais on peut s'interroger sur le devenir de ces substances dans le sol. Le caractère ubiquiste et globalement conservatif de certains micropolluants confère aux pratiques de gestion à la source un potentiel de contamination des sols et des eaux souterraines (Mikkelsen et al., 1994; Pitt et al., 1999), qui constitue une problématique prégnante au sein des services opérationnels.

En dépit de l'émergence précoce de cette thématique de recherche (Gautier, 1998), qui a donné lieu à des travaux conséquents sur des ouvrages *centralisés* (Datry, 2003; Dechesne, 2002; Lassabatère, 2002; Le Coustumer, 2008), et malgré des observations plutôt rassurantes sur la capacité du sol à jouer le rôle de « filtre » vis-à-vis de ces contaminants (De Becdelièvre et al., 2009), les craintes ressurgissent face à la multiplication de ces dispositifs « amont ». Sur le plan scientifique, les conclusions des travaux antérieurs ne sont probablement pas entièrement transposables à des ouvrages de gestion à la source, dans la mesure où (i) leur fonctionnement hydraulique est différent de celui des ouvrages centralisés, (ii) les niveaux de contamination du ruissellement et l'importance des matières en suspension ne sont pas les mêmes, et (iii) les résultats disponibles ont été acquis dans des contextes pédologiques particuliers, et avec des méthodologies disparates, ce qui ne permet pas toujours leur généralisation.

En outre, d'un point de vue opérationnel, la conception des ouvrages centralisés fait l'objet d'un travail d'ingénierie, et ceux-ci sont clairement identifiés comme une partie intégrante du système d'assainissement pluvial, de sorte qu'une procédure de suivi peut facilement être mise en place sur le long terme. À l'inverse, la dissémination des techniques de gestion à la source, parfois sur des

parcelles privées, limite les capacités de vérification et d'intervention d'une collectivité. Il apparaît d'autant plus important que ces ouvrages soient résilients dès leur mise en place, c'est-à-dire conçus pour assurer un fonctionnement épuratoire durable sans requérir de maintenance régulière. Ces incertitudes, auxquelles se trouvent confrontés collectivités territoriales et services déconcentrés de l'État, constituent aujourd'hui un frein à un recours rationnel et pertinent aux techniques diffuses d'infiltration, et à ce titre, présentent de réels enjeux de recherche.

L'Observatoire des Polluants URbains (OPUR) en Île-de-France est un programme de recherche qui, depuis sa création en 1994, vise à améliorer les connaissances sur la production et le transfert des polluants dans les eaux urbaines. L'un des thèmes développés à l'heure actuelle porte sur l'utilisation des infrastructures de gestion intégrée pour une *maîtrise à la source* de la contamination des eaux pluviales. Dans la continuité des travaux de Jérémie Sage (2016), qui a établi des liens entre le fonctionnement hydrologique des ouvrages et les flux de polluants rejetés à l'aval, les présents travaux de thèse s'intéressent à la **contamination du sol** dans ce type de dispositifs. Il s'agit concrètement :

- d'évaluer les teneurs maximales que l'on est susceptible de rencontrer dans le sol, l'étendue de la zone polluée, ainsi que les conséquences environnementales et sanitaires d'une telle contamination ;
- d'identifier les processus qui gouvernent le devenir des contaminants, et de développer des outils prédictifs de la pollution du sol, afin d'en anticiper les évolutions de long terme ;
- de formuler des recommandations pour guider les pratiques opérationnelles, afin que la gestion à la source des eaux pluviales puisse constituer un outil idoine et durable de maîtrise des flux polluants en milieu urbain.

La démarche générale de la thèse s'appuie sur deux piliers : un *diagnostic expérimental* sur dix sites d'étude variés, couplé à une *approche de modélisation*. Le premier volet permet d'estimer un ordre de grandeur des niveaux de contamination du sol, ainsi que la distribution spatiale de la pollution — en surface et en profondeur — après une durée de fonctionnement connue. Le second volet complète la vision « instantanée » offerte par les investigations expérimentales, en proposant une description dynamique des transferts de contaminants. L'outil de modélisation ainsi construit permet *in fine* d'évaluer l'incidence de certaines pratiques de conception et de gestion des sites sur le comportement des polluants à long terme. Parmi les contaminants usuels du ruissellement urbain, deux familles particulières ont été retenues pour la présente étude, **métaux** et **hydrocarbures aromatiques polycycliques** (HAP), dont la persistance et la réactivité avec certains constituants du sol les rend susceptibles de s'accumuler durablement dans les ouvrages. Huit éléments traces métalliques ont été sélectionnés, d'après le cadre proposé par l'Observatoire de la Qualité des Sols pour caractériser la contamination due aux activités humaines : cuivre, plomb, zinc, cadmium, chrome, nickel, et cobalt, auxquels s'ajoute le molybdène (Arrouays et al., 1999; Stengel and Gelin, 1998). Les HAP étudiés

sont les seize congénères classés *substances prioritaires* par l'Agence américaine pour la protection de l'environnement (US-EPA).

Ce manuscrit est organisé en trois chapitres. Le **chapitre 1** établit une *synthèse des connaissances* sur deux domaines distincts. Le premier traite des principales sources de métaux et HAP en milieu urbain, des concentrations auxquelles on les rencontre usuellement dans le ruissellement, ainsi que de leur variabilité spatio-temporelle. Le second présente les mécanismes qui ont une influence directe ou indirecte sur le devenir des contaminants dans le sol : (i) le mouvement de l'eau dans la zone non saturée et saturée ; (ii) la bio-physico-chimie de la solution du sol, *i.e.* les différentes interactions entre les contaminants et la matrice environnante ; (iii) les phénomènes de transport des espèces dissoutes et particulaires. Dans chaque section, sont abordées tour à tour la description qualitative [3] des mécanismes, leur mise en équations, et les méthodes de détermination des différents paramètres qui apparaissent dans ces équations.

Le **chapitre 2** est consacré aux *investigations expérimentales* sur les dix sites d'étude, dont la méthodologie, définie par rapport à un examen critique de la littérature, comprend deux phases successives : la première aboutit à des cartographies de la contamination à la surface des ouvrages, puis des profils verticaux de teneurs en métaux et HAP viennent compléter cette vision horizontale. La discussion qui suit traite de l'origine des distributions spatiales observées, et des implications pratiques en matière de conception et de maintenance des dispositifs.

Le **chapitre 3** aborde pour sa part le recours à la *modélisation* pour prévoir le comportement des contaminants dans le sol. Étant donné la grande disparité des méthodes adoptées dans les études antérieures, une analyse de sensibilité est d'abord mise en œuvre afin de comparer les différentes options de modélisation disponibles. Plusieurs améliorations des outils existants sont ensuite proposées, qui visent à intégrer les principales conclusions du volet expérimental dans le modèle ; puis les résultats des simulations sont confrontés aux observations sur un site d'étude, qui a fait l'objet d'une caractérisation approfondie. Ce chapitre s'achève sur plusieurs exemples d'applications pratiques du modèle, sous forme d'analyse de scénarios. Une **conclusion générale** et les perspectives de recherche clôturent ce manuscrit.

Ces travaux de thèse ont donné lieu à quatre publications, désignées par les mentions « article I » à « article IV » dans la suite du texte. En voici les références complètes :

I – D. Tedoldi, G. Chebbo, D. Pierlot, Y. Kovacs, M.-C. Gromaire. 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, **2016**. pp. 904-926.

II – D. Tedoldi, G. Chebbo, D. Pierlot, P. Branchu, Y. Kovacs, M.-C. Gromaire. Spatial distribution

3. Ce terme doit ici se comprendre au sens du physicien, et non de l'hydrologue urbain : il s'agit à ce stade d'identifier l'origine physique, physico-chimique ou biologique des processus en jeu, sans en *quantifier* l'importance.

of heavy metals in the surface soil of source-control stormwater infiltration devices – Inter-site comparison. *Science of The Total Environment* 579, **2017**. pp. 881-892.

III – D. Tedoldi, G. Chebbo, D. Pierlot, Y. Kovacs, M.-C. Gromaire. Assessment of metal and PAH profiles in SUDS soil based on an improved experimental procedure. *Journal of Environmental Management* 202, **2017**. pp. 151-166.

IV – K. Flanagan, D. Tedoldi, P. Branchu, M.-C. Gromaire. Caractérisation du fonctionnement d'un ouvrage de gestion à la source du ruissellement de voirie : approche par modélisation hydrologique et par cartographie de la contamination du sol. *La Houille Blanche* 3, **2017**. pp. 5-13.

Chapitre 1

Synthèse bibliographique : origine des métaux et HAP dans le ruissellement urbain, et devenir au cours de l'infiltration

« Todo pasa y todo queda, / pero lo nuestro es pasar,
pasar haciendo caminos, / caminos sobre la mar. [...]
Caminante no hay camino, / se hace camino al andar. » [1]

Antonio Machado, *Proverbios y cantares*, 1917

1.1 Quelques repères sur la contamination des eaux de ruissellement urbaines

1.1.1 Nature et sources des principaux contaminants urbains

Contrairement à l'idée prévalente lors de la mise en place des premiers réseaux séparatifs, il est aujourd'hui largement reconnu que les eaux de ruissellement urbaines ne peuvent être considérées comme « propres », et que le temps de pluie génère des flux de contaminants dont l'impact sur le milieu récepteur est désormais avéré (Chocat et al., 2007). En cela, un grand nombre de substances chimiques présentes dans le ruissellement répondent à la définition d'un *polluant* proposée

1. *« Tout passe et tout demeure, mais notre affaire est de passer,*
de passer en traçant des chemins, des chemins sur la mer. [...]
Toi qui marches, il n'existe pas de chemin, le chemin se fait en marchant. »

par Atteia (2015), vis-à-vis des masses d'eau superficielles : « espèce d'origine naturelle ou anthropique [...] présente dans l'environnement en quantité suffisamment importante pour entraîner des effets indésirables sur les écosystèmes ou la santé humaine, ou montrant des concentrations de plus d'un ordre de grandeur supérieures au fond géochimique local ». Les polluants des eaux de ruissellement urbaines peuvent être classifiés selon la typologie suivante : (i) éléments traces métalliques, (ii) micropolluants organiques, (iii) matière organique biodégradable, (iv) nutriments, (v) matières en suspension, et (vi) microorganismes pathogènes (Barbosa et al., 2012; Ellis and Mitchell, 2006; Eriksson et al., 2007). Cette pollution diffuse, essentiellement engendrée par le lessivage des surfaces urbaines, se rencontre à toute échelle des bassins versants avec une importante variabilité spatio-temporelle (Bressy, 2010; Hvitved-Jacobsen et al., 2010). Parmi les différents contaminants que l'on rencontre de manière ubiquiste dans le ruissellement, les présents travaux de thèse, qui portent sur la *contamination du sol*, cibleront deux familles en particulier : les métaux et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), qui possèdent une forte affinité pour les différents constituants du sol (Kabata-Pendias, 2011; Wilcke, 2000), ce qui les rend susceptibles de s'accumuler dans les ouvrages d'infiltration.

L'occupation des sols [2] et les caractéristiques de l'événement pluvieux sont généralement considérées comme les deux principaux déterminants de la qualité du ruissellement, ce qui a motivé un nombre croissant de travaux de recherche sur les sources spécifiques et processus d'émission des contaminants (Ellis et al., 2012; Petrucci et al., 2014). À l'échelle du bâtiment, les matériaux de construction, éléments d'étanchéité, gouttières, et peintures, constituent les principales sources de zinc, plomb, et cuivre (Gromaire et al., 1999; Morrow et al., 2010; Robert-Sainte, 2009) ; ces métaux, et dans une moindre mesure le cadmium, sont également associés à la pollution chronique d'origine routière, en raison de l'usure des pneumatiques, plaquettes de freins, et matériaux de génie civil (Davis et al., 2001a; Helmreich et al., 2010; Legret and Pagotto, 1999). Le chrome et le nickel sont fréquemment utilisés dans des alliages métalliques et pour la fabrication d'accumulateurs, en particulier dans l'industrie automobile (Duncan, 1999), mais leur présence dans les eaux de ruissellement a été moins documentée que les quatre espèces précédentes (Göbel et al., 2007; Huber et al., 2016). La plupart des HAP en milieu urbain sont d'origine *pyrolytique*, c'est-à-dire qu'ils sont issus de la combustion incomplète de matières carbonées ; ils sont associés au trafic automobile, au chauffage résidentiel, ainsi qu'aux activités industrielles (Brignon and Soleille, 2006; Brown and Peake, 2006; Srogi, 2007). Le pétrole, qui contient un mélange de HAP, peut en constituer une source directe en cas de déversement accidentel ou de fuite d'huiles et de carburants : on parle alors d'origine

2. Ce terme s'entend ici dans son acception la plus large, *i.e.* en incluant les activités humaines à l'intérieur et au voisinage du bassin versant considéré, ainsi que les dépôts atmosphériques des contaminants émis par ces activités. Il existe en revanche certains composés, tels que les pesticides et produits fertilisants, pour lesquels ce lien avec l'usage des sols n'est pas aussi évident en milieu urbain, car leur présence dans les eaux de ruissellement dépend assez largement des pratiques individuelles (Petrucci et al., 2014).

pétrogénique (Bressy, 2010; Wilcke, 2000; Zhang et al., 2008). Plus de 130 HAP ont été identifiés à ce jour (Rollin and Quiot, 2005), cependant, comme cela a été évoqué en introduction, leur suivi dans l'environnement est généralement cadré par la liste des seize congénères classés *polluants prioritaires* par l'US-EPA dès 1976.

1.1.2 Variabilité spatio-temporelle des concentrations dans le ruissellement

Afin de fixer quelques ordres de grandeur et de mieux appréhender la variabilité des concentrations en métaux et HAP que l'on est susceptible de rencontrer dans les eaux de ruissellement, le tableau 1.1 propose une synthèse des résultats obtenus au cours de différentes études expérimentales. Ces résultats correspondent à des concentrations moyennes événementielles [3], définies comme le ratio entre la masse totale d'un contaminant transportée par les eaux de ruissellement et le volume total ruisselé au cours d'un événement pluvieux. Une grande partie des données disponibles caractérisent des bassins versants routiers ou urbains « mixtes » (*i.e.* combinant différents types d'occupation des sols), mais plusieurs études se situent à des échelles plus « amont », et quantifient notamment la production de métaux au niveau du bâti.

Ce tableau illustre, d'une part, la variabilité *inter-événementielle* des concentrations au sein d'un même site, et d'autre part, leur variabilité *inter-sites* pour un même type d'occupation du sol. Il est possible que cette dernière trouve en partie son origine dans des différences méthodologiques au cours de l'échantillonnage et de l'analyse de l'eau ; toutefois, de telles considérations dépassent le cadre de cette synthèse bibliographique. Le lecteur intéressé est invité à se référer à l'analyse proposée par Huber et al. (2016) dans un article de synthèse sur la contamination du ruissellement de voirie. Un certain nombre de travaux antérieurs ont cherché, d'une part, à reproduire la dynamique temporelle des concentrations dans le ruissellement, et d'autre part, à identifier des relations déterministes entre occupation du sol et concentrations moyennes événementielles. Néanmoins, il apparaît que ces deux types de modèles possèdent généralement un faible pouvoir prédictif (Sage et al., 2015b), en raison de la difficulté d'identifier des variables explicatives pertinentes (Hvitved-Jacobsen et al., 2010). Face à ce constat, nous verrons dans la troisième partie de ce manuscrit que les modélisateurs sont souvent amenés à considérer une concentration constante en entrée des dispositifs d'infiltration.

1.1.3 Spéciation des contaminants

Les valeurs indiquées dans le tableau 1.1 correspondent à des concentrations *totales*, et ne renseignent pas sur la spéciation de chaque contaminant, à commencer par sa répartition entre fractions dissoute et particulaire. Cet élément, essentiel pour appréhender de façon convenable les processus auxquels il peut être soumis à l'intérieur d'un ouvrage d'infiltration, dépend non seulement de la substance

3. *Event Mean Concentrations* (EMC) en anglais.

TABLE 1.1 – Concentrations moyennes événementielles totales [μg/L] mesurées dans les eaux de ruissellement issues de différents bassins versants. En fonction des données disponibles, on rapporte tout ou partie des éléments suivants : min-max [médiane] (moyenne±écart-type). Les références indiquées en gras correspondent à des données agrégées, issues de plusieurs sites différents.

	Réf.	Cu	Pb	Zn	Cd	Cr	Ni	∑HAP▲
Voirie, faible desserte	[**1**]	6-180 [48] (54)	2-152 [27] (62)	25-940 [149] (212)	0,3-13 [1,6] (2,7)	5-16 [11] (11)	8-17 [14] (13)	-
(<5000 véh/j)	[2]	1-136 (66)	1-179 (45)	34-497 (216)	<0,3	-	-	2,0-19,0 (9,4)
	[3]	21-84 [38]	5-36 [11]	47-360 [110]	-	-	-	3,3-40,0♦
	[4]	13-126	6-21	90-287	0,1-0,5	-	-	-
	[5]	1-53 (19)	6-23 (13)	28-123 (81)	-	-	-	-
Voirie, forte desserte	[**1**]	26-288 [87] (105)	6-380 [44] (79)	120-1940 [351] (474)	0,6-25 [2,0] (5,6)	4-23 [13] (13)	4-55 [10] (21)	-
(>15000 véh/j)	[**6**]	97-104 (97)	11-525 (170)	120-2000 (407)	0,3-13,0 (1,9)	6-50 (11)	4-70 (11)	0,2-17,1 (1,7)
Autoroute	[**1**]	23-430 [53] (84)	4-90 [16] (32)	52-2210 [216] (385)	0,1-11,9 [1,3] (2,6)	3-89 [9] (25)	4-83 [20] (29)	-
(>30000 véh/j)	[**6**]	(65)	(224)	(345)	(3,7)	(13)	(27)	(2,6)
	[7]	[56] (93±125)	[25] (33±38)	[268] (507±1140)	[1,1] (1,8±3,1)	[9] (10±6)	[11] (20±34)	[0,3] (0,4±0,4)
	[**8**]	21-115	10-203	138-1780	0,2-4,9	8-12	8-20	-
	[**9**]	[56] (60±23)	[27] (32±24)	[268] (293±132)	[1,0] (1,1±0,6)	[10] (13±8)	[12] (14±7)	-
Parking (fréquentation non spécifiée)	[**1**]	5-220 [20] (41)	3-66 [16] (23)	39-620 [178] (201)	0,2-40 [0,8] (3,0)	2-56 [9] (13)	2-145 [7] (24)	-
	[**9**]	[13] (17±15)	[6] (10±11)	[103] (154±157)	[0,2] (0,3±0,3)	[3] (4±4)	[5] (6±5)	-
	[**10**]	6-80 (43)	15-137 (78)	125-526 (281)	(1,2)	-	-	1,6-3,5 (2,3)
	[11]	-	-	-	-	-	-	0,3-5,1 (2,1)
Toitures non métalliques	[**6**]	(153)	(69)	(370)	(0,8)	(4)	(4)	0,3-0,6 (0,4)
	[12]	1-63	<1-31	<1-513	<0,1-0,5	0,3-10,4	-	-
Toitures métalliques (*cf.* légende)	[3]	12-44 [17]▷	11-53 [20]▷	2000-3300 [3000]▷	-	-	-	0,6-2,0 [1,1]♦
	[5]	1-18 (10)◁	6-23 (13)◁	212-759 (447)◁	-	-	-	-
	[**6**]	(2600)†	-	(6000)▷	(1,0)▷	-	-	-
	[13]	[37]▷	[1400]*	[7800]▷	[4,3]▷	-	-	-
	[14]	400-1100 (590)‡	3300-14400 (6100)*	3600-12400 (7000)▷	1,3-5,3 (2,7)▷	-	-	-
Urbain résidentiel ou « mixte »	[3]	16-21 [17]	7-15 [13]	460-850 [600]	-	-	-	0,6-2,2 [1,1]♦
	[3]	9-30 [24]	3-22 [9]	61-150 [130]	-	-	-	0,4-1,7 [0,7]♦
	[13]	13-50 [23]	49-225 [107]	57-1360 [563]	0,2-1,3 [0,8]	-	-	-
	[15]	20-58 [36]	2-39 [6]	10-1022 [64]	0,1-0,4 [0,1]	1-17 [2]	1-4 [2]	0,1-0,8 [0,2]★
	[16]	30-470	9-280	52-920	-	-	-	0,6-5,0
	[17]	13-123 [31]	10-71 [21]	64-536 [146]	0,1-3,9 [0,7]	2-14 [8]	2-32 [5]	<0,1-0,3 [0,1]
	[18]	[30] (38±28)	[13] (25±13)	[180] (212±145)	(0,2±0,1)	(4±2)	(3±2)	[1,3] (1,4±1,2)
	[19]	(15±11)	(18±13)	(126±87)	(0,3±0,3)	(2±1)	(3±2)	(0,9±0,6)
Urbain dense	[13]	27-191 [61]	71-523 [133]	246-3840 [550]	0,3-1,8 [0,6]	-	-	-
	[18]	50-220 [105]	25-129 [63]	130-520 [280]	-	<1-45 [26]	-	0,9-6,5 [2,9]
	[20]	-	-	-	-	-	-	0,5-6,5
Industriel	[15]	17-74 [29]	2-37 [11]	171-678 [258]	0,1-2,3 [0,3]	2-21 [7]	4-21 [9]	0,9-3,3 [1,1]★
	[21]	10-206	1-85	30-445	0,1-0,7	1-10	3-8	-

†Toiture en cuivre. ‡Gouttière en cuivre. *Rampants en plomb. ▷Toiture en zinc. ◁Gouttière en zinc.
▲Sauf mention contraire, il s'agit de la somme des 16 HAP classés polluants prioritaires par l'US-EPA.
♦13 HAP. ★Anthracène + fluoranthène + benzo[b]fluoranthène + benzo[k]fluoranthène.

Références : [1] Huber et al. (2016), [2] Leroy et al. (2016), [3] Bressy (2010), [4] Bäckström et al. (2003), [5] Gnecco et al. (2005), [6] Göbel et al. (2007), [7] Lau et al. (2009), [8] Kayhanian et al. (2012), [9] Caltrans (2003), [10] Gromaire et al. (2013), [11] DiBlasi et al. (2009), [12] Mason et al. (1999), [13] Gromaire et al. (1999), [14] Robert-Sainte (2009), [15] Becouze-Lareure (2010), [16] Rossi (1998), [17] Lamprea (2009), [18] Zgheib (2009), [19] Gasperi et al. (2014), [20] Hwang and Foster (2006), [21] Rule et al. (2006).

chimique considérée, mais aussi du type de surfaces lessivées par la pluie, et peut évoluer dans le réseau — même séparatif (Bressy, 2010). Dans plusieurs bassins versants péri-urbains, dont la surface imperméable varie de 7 à 45 ha, Morrison et al. (1990) ont montré que le zinc et le cadmium possédaient une spéciation similaire, étant à plus de 50% sous forme « libre ou faiblement complexée », à 20% sous forme colloïdale, et à 20% sous forme particulaire « facilement échangeable » ; la fraction résiduelle se répartit entre ligands organiques et divers adsorbants minéraux (oxy-hydroxydes métalliques et carbonates). Le plomb est quant à lui très largement particulaire ($>$ 85%, dont 20% associés à des espèces minérales). Le cuivre, qui se répartit entre phases dissoute et particulaire dans des proportions similaires, est le métal qui possède la plus grande affinité pour les ligands organiques (20%). Gasperi et al. (2014) ont mesuré des fractions particulaires plus importantes à l'exutoire de bassins versants urbains de quelques centaines de hectares : 54 ± 18% pour Ni, 60 ± 23% pour Zn, 63 ± 30% pour Cd, 73 ± 13% pour Cu, 85 ± 11% pour Cr, et 94 ± 4% pour Pb. À l'inverse, la fraction dissoute est significativement plus élevée à l'aval de toitures, et peut même atteindre 70% pour le plomb (Bressy, 2010; Gromaire et al., 1999; Lamprea, 2009). Dans le ruissellement de voirie, les métaux se classent généralement de la façon suivante vis-à-vis de leur fraction particulaire : Zn, Cu (fréquemment $<$ 50%, dans certains cas ∼10%) $<$ Ni, Cd (∼50%) $<$ Cr, Pb (80-100%) (Bäckström et al., 2003; Camponelli et al., 2010; Huber et al., 2016; Kayhanian et al., 2012; Lau et al., 2009).

Les propriétés physico-chimiques des HAP varient de façon notable en fonction de leur nombre de cycles aromatiques. Les composés de faible poids moléculaire ($\leq$ 3 cycles) sont à la fois les plus volatils [4] et les plus solubles dans l'eau [5] : ainsi, le naphtalène et l'acénaphtène ont été rencontrés à 56 ± 28% et 18 ± 28% sous forme dissoute dans les échantillons analysés par Gasperi et al. (2014). À l'inverse, on retrouve généralement les composés « lourds » ($\geq$ 4 cycles) à plus de 90% sous forme particulaire dans le ruissellement urbain, quelle que soit l'échelle spatiale considérée (Bressy, 2010; DiBlasi et al., 2009; Gasperi et al., 2014; Hwang and Foster, 2006). En milieu routier, une étude a suggéré que la quasi-totalité des HAP dissous se trouvaient sous la limite de détection (Lau et al., 2009).

1.2 Processus en jeu lors de l'infiltration : description, mise en équations, caractérisation expérimentale

Note préliminaire Dans les développements mathématiques à venir, les variables et paramètres n'ont pas été exprimés dans un système d'unités prédéfini, car ces dernières sont souvent laissées au

4. Les constantes de Henry (à 25°C) des cinq composés cités précédemment valent 50, 4, 1, 1.10^{-1}, et 2.10^{-2} Pa.m^3/mol respectivement (Rollin and Quiot, 2005).

5. À titre d'exemple, la solubilité du naphtalène (2 cycles aromatiques) dans l'eau pure est de 30 mg/L à 25°C, celle du phénanthrène (3 cycles) est de 1 mg/L, celle du pyrène (4 cycles) est de 0,1 mg/L, celle du benzo[a]pyrène (5 cycles) est de 3.10^{-3} mg/L, et celle du benzo[g,h,i]pérylène (6 cycles) est de 3.10^{-4} mg/L (Rollin and Quiot, 2005).

choix du modélisateur. Les lettres M, L, et T, entre crochets, feront respectivement référence aux dimensions de masse, de longueur, et de temps. Par ailleurs, on fera dans ce chapitre l'hypothèse simplificatrice d'un écoulement vertical selon l'axe (Oz). Ce dernier est orienté **positivement vers le bas**, si bien que le sol sera assimilé au demi-espace $\{z \geq 0\}$. Les grandeurs vectorielles seront notées comme des tenseurs d'ordre 1 (*i.e.* soulignées d'un trait).

1.2.1 Aspects quantitatifs : hydrologie d'un ouvrage d'infiltration

Avant d'aborder le devenir des métaux et HAP dans le sol d'un ouvrage d'infiltration, il convient en premier lieu de caractériser précisément les flux hydriques, dans la mesure où, d'une part, l'eau est le vecteur des contaminants dissous comme particulaires, et d'autre part, la plupart des processus de rétention et de remobilisation ont lieu lors des phases de contact de l'eau avec la matrice solide. Aussi la compréhension et la modélisation de ce volet hydrologique revêtent-elles une importance majeure dans la construction d'un modèle de transport réactif.

1.2.1.1 Hydrodynamique du sol : de la loi de Darcy à l'équation de Richards

En milieu saturé, la description de l'hydrodynamique repose sur trois principes fondamentaux : (i) la teneur en eau, notée θ_s, est égale à la porosité cinématique du sol ; (ii) la phase liquide est continue spatialement, d'où l'existence d'une *pression interstitielle* exercée par la colonne d'eau ; (iii) l'écoulement peut être décrit par la loi de Darcy, selon laquelle le débit d'eau, rapporté à l'aire de la section traversée [6], est proportionnel au gradient de charge hydraulique [7] (Figure 1.2a) :

$$\underline{q} = -K_s \, \underline{\mathrm{grad}} \, (-z + h) = K_s \left(1 - \frac{\partial h}{\partial z}\right) \underline{e_z}$$

où q désigne la vitesse de Darcy [L.T^{-1}], K_s désigne la conductivité hydraulique à saturation du sol [L.T^{-1}], z désigne la cote de la particule de fluide considérée [8] [L], et h désigne la pression interstitielle (exprimée en hauteur d'eau équivalente) [L] (de Marsily, 1994). Les deux moteurs de l'écoulement sont donc, d'une part, la force gravitaire, qui tend à entraîner l'eau en profondeur, et d'autre part, les gradients de pression.

Dans un sol non saturé, la discontinuité de la phase liquide empêche la transmission des forces de pression à l'intérieur du fluide. Par ailleurs, l'eau du sol subit une *succion*, du fait des forces capillaires exercées par la matrice solide ; leur intensité dépend de la teneur en eau θ, variable dans le temps

6. Cette grandeur, qui a la dimension d'une vitesse, est appelée *vitesse de* Darcy ou encore *vitesse fictive de l'écoulement souterrain*.

7. Cette mise en équations repose sur une description *thermodynamique* du système. En toute rigueur, l'énergie totale d'une particule de fluide comprend un terme « en $v^2/2$ » correspondant à son énergie cinétique, mais pour des écoulements souterrains, dont les vitesses demeurent faibles (nombre de Reynolds $\mathcal{R}e < 1$), celle-ci est généralement négligée devant l'énergie potentielle de pesanteur et de pression (Musy and Soutter, 1991).

8. On rappelle que l'axe (Oz) est orienté vers le bas.

et dans l'espace. Outre les effets gravitaires, ce sont donc les différences d'humidité, et non plus de pression interstitielle, qui induisent un déplacement de l'eau dans le sol (Calvet, 2013; Duchaufour, 2001). Afin d'étendre le formalisme de Darcy à l'hydrodynamique de la zone non saturée, il est nécessaire de généraliser la notion de pression, de manière à décrire les effets capillaires. À cet effet, on introduit le concept de *potentiel matriciel*, dont la définition la plus rigoureuse est « la variation d'énergie de l'eau, lorsqu'elle passe virtuellement d'un état d'eau libre à pression atmosphérique, à un état d'eau du sol avec une teneur θ, à altitude constante » (Baize, 2016, *cf.* Figure 1.1). Cette grandeur a la dimension d'une longueur si on l'exprime pour un poids unitaire d'eau, et peut être assimilée à une « pression négative » de l'eau interstitielle : par extension, elle sera notée $h(\theta)$. Entre la saturation, caractérisée par $\theta = \theta_s$ et $h \geq 0$, et la siccité, pour laquelle $\theta = \theta_r$ [9] et $h \to -\infty$, la déshydratation d'un sol s'accompagne d'une diminution de son potentiel matriciel (Soutter et al., 2007, *cf.* Figure 1.2c).

Par ailleurs, un sol non saturé se caractérise également par une conductivité hydraulique variable en fonction de la teneur en eau (Musy and Soutter, 1991) : on la note désormais $K(\theta)$, avec $K(\theta_s) = K_s$ et $K(\theta_r) = 0$ (Figure 1.2d). L'équation fondamentale de l'hydrodynamique, qui porte le nom d'équation de Richards (1931), résulte de la combinaison de la loi de Darcy généralisée et de l'équation de continuité :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\mathrm{div}\left(\underline{q}\right) + \Gamma_e = \frac{\partial}{\partial z}\left(K(\theta)\left(-1 + \frac{\partial h(\theta)}{\partial z}\right)\right) + \Gamma_e$$

où Γ_e représente un éventuel terme source/puits [T^{-1}]. La résolution de cette équation implique d'expliciter deux courbes caractéristiques : la relation d'état $h(\theta)$ (ou, de manière équivalente [10], $\theta(h)$) appelée *courbe de rétention*, et la loi de comportement du sol non saturé $K(\theta)$ appelée *courbe de perméabilité*. Ces deux courbes dépendent de la nature du sol étudié (Soria-Ugalde, 2003; Soutter et al., 2007).

Plusieurs relations génériques ont été proposées pour décrire les variations de h et K avec la teneur en eau du sol (Tableau 1.2). Afin d'éviter d'introduire un nombre excessif de notations dans ce document, les paramètres d'échelle ont été notés h_0 quelle que soit la loi, toutefois leur valeur est susceptible de varier d'une relation à l'autre. Ainsi, le paramètre h_0 qui apparaît dans les lois de Brooks et Corey (1964) et de Campbell (1974) correspond à un *potentiel au point d'entrée d'air*, non nul, mais au-delà duquel on a tout de même $\theta = \theta_s$. La courbe $\theta(h)$ n'est pas dérivable en $h = -h_0$, ce qui peut causer des problèmes de convergence des schémas de résolution numérique.

9. La siccité correspond théoriquement à une teneur en eau nulle ; toutefois, en-dessous d'une certaine valeur appelée *teneur en eau résiduelle*, et notée θ_r, l'eau est trop fortement liée pour pouvoir être extraite du sol dans les conditions rencontrées sur le terrain.

10. L'équivalence provient du caractère bijectif de cette relation, en l'absence d'hystérésis entre les phases d'hydratation ou de déshydratation du sol, ce que l'on supposera ici.

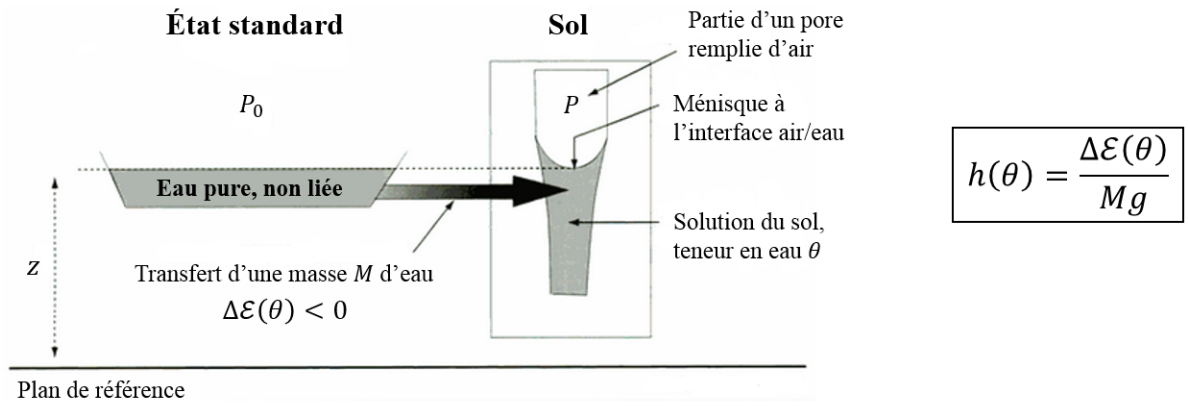


FIGURE 1.1 – Illustration du concept de potentiel matriciel (adapté d'après Calvet, 2013).

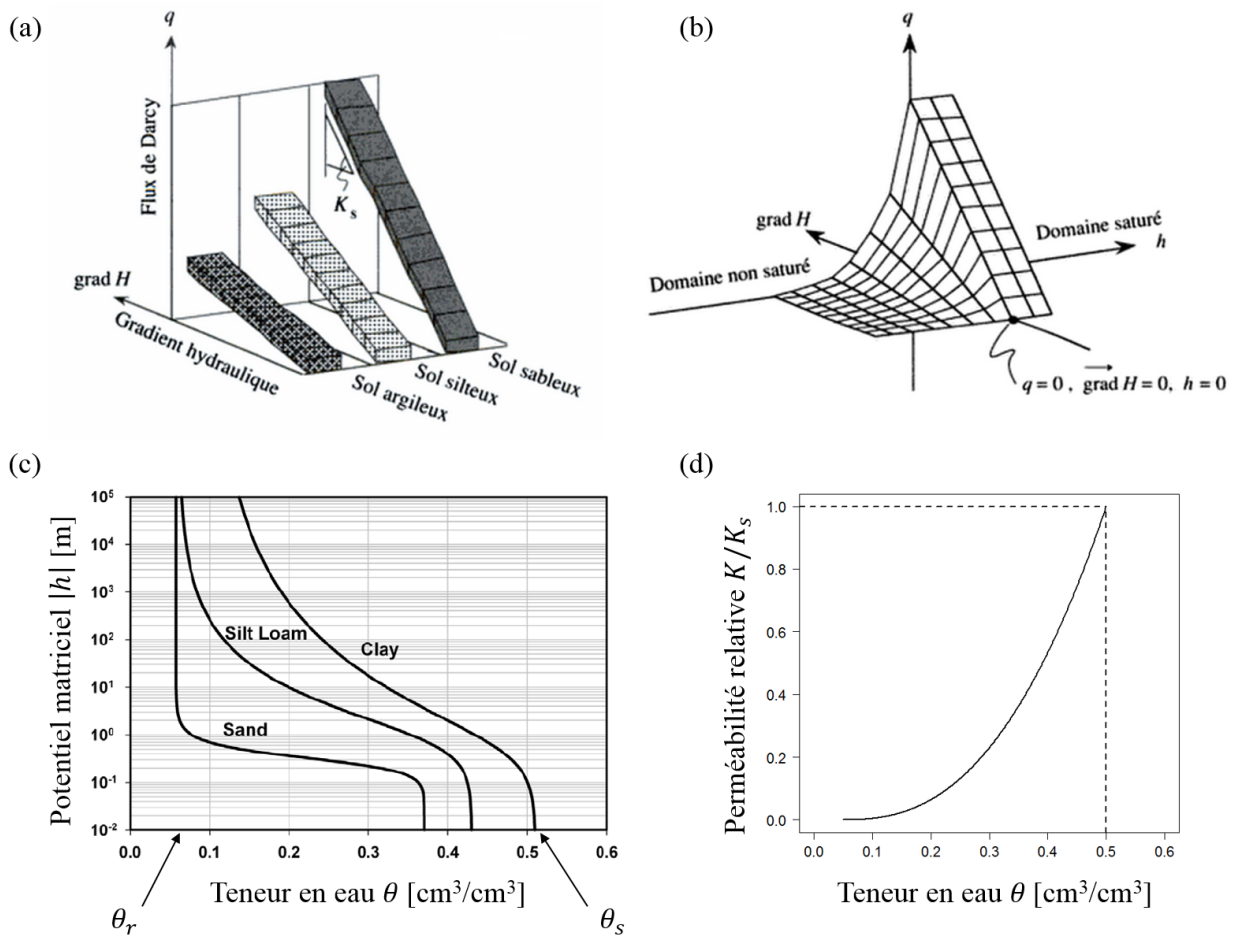


FIGURE 1.2 – Illustration des lois fondamentales de l'hydrodynamique du sol. (a) Principe de la loi de DARCY en zone saturée : relation entre la vitesse q et le gradient hydraulique grad H (avec $H = -z + h$) pour trois types de sols. (b) Généralisation de la loi de DARCY à la zone non saturée : apparition d'une dépendance du coefficient K au potentiel matriciel h. (c-d) Allure générale des fonctions $h(\theta)$ et $K(\theta)$ (d'après Musy and Soutter, 1991).

TABLE 1.2 – Relations génériques utilisées pour modéliser les courbes $\theta(h)$ et $K(\theta)$: lois de BROOKS et COREY (a), de CAMPBELL (b), homographique (c), de VAN GENUCHTEN (d), exponentielle (e), et log-normale (f). La notation h_0 désigne un paramètre d'échelle homogène à un potentiel matriciel [L], n, m, η et ν désignent quatre paramètres de forme [-], qui dépendent de la nature du sol ; erfc désigne la *fonction d'erreur complémentaire*, définie par $\mathrm{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{+\infty} e^{-u^2} du$.

	$\theta(h)$	$K(\theta)$
(a)	$\begin{cases} \theta_r + (\theta_s - \theta_r) \cdot \lvert h_0/h \rvert^n & \text{si } h < h_0 \\ \theta_s & \text{si } h \geq h_0 \end{cases}$	$K_s \cdot \left(\frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r}\right)^{\eta}$
(b)	$\begin{cases} \theta_s \cdot \lvert h_0/h \rvert^n & \text{si } h < h_0 \\ \theta_s & \text{si } h \geq h_0 \end{cases}$	$K_s \cdot \left(\frac{\theta}{\theta_s}\right)^{\eta}$
(c)	$\begin{cases} \theta_r + (\theta_s - \theta_r) \cdot (1 + \lvert h/h_0 \rvert^n)^{-1} & \text{si } h < 0 \\ \theta_s & \text{si } h \geq 0 \end{cases}$	$K_s \cdot \left(1 + \left(\frac{\theta_s - \theta}{\theta - \theta_r}\right)^{\nu}\right)^{-1}$
(d)	$\begin{cases} \theta_r + (\theta_s - \theta_r) \cdot (1 + \lvert h/h_0 \rvert^n)^{-m} & \text{si } h < 0 \\ \theta_s & \text{si } h \geq 0 \end{cases}$	$K_s \cdot \sqrt{\frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r}} \left[1 - \left(1 - \left(\frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r}\right)^{1/m}\right)^m\right]^2$
(e)	$\begin{cases} \theta_r + (\theta_s - \theta_r) \cdot \exp(-\lvert h/h_0 \rvert) & \text{si } h < 0 \\ \theta_s & \text{si } h \geq 0 \end{cases}$	-
(f)	$\begin{cases} \theta_r + (\theta_s - \theta_r) \cdot \frac{1}{2} \mathrm{erfc}\left(\frac{1}{n\sqrt{2}} \ln \lvert h/h_0 \rvert\right) & \text{si } h < 0 \\ \theta_s & \text{si } h \geq 0 \end{cases}$	-

Remarquons que la loi de CAMPBELL correspond à un cas particulier de la loi de BROOKS et COREY, où la teneur en eau résiduelle θ_r est prise égale à zéro. Pour la loi homographique, on montre que $K(h_0) = K_s/2$: le paramètre h_0 est appelé *potentiel de demi-perméabilité*.

Les exposants n, m, et η, ne sont pas indépendants : ils sont liés par des relations de la forme

$$m = 1 - \frac{\lambda_1}{n} \qquad \text{et} \qquad \eta = 2 + \lambda_2 + \frac{2}{n \times m}$$

où $\lambda_1 \in \{0, 1, 2\}$ et $\lambda_2 \in \left\{0, \frac{1}{2}, 1, \frac{4}{3}\right\}$ [11] (Bagarello et al., 2014; Lassabatère et al., 2006). Dans la littérature, on rencontre fréquemment les relations de VAN GENUCHTEN (1980) avec la condition $\lambda_1 = 1$: on parle alors des lois de VAN GENUCHTEN-MUALEM (1976). Les valeurs $\lambda_1 = 2$ et $\lambda_2 = 1$ définissent les conditions de BURDINE (1953).

1.2.1.2 Les différents termes du bilan hydrologique

Modéliser les flux d'eau dans le sol requiert de spécifier les conditions aux limites du système. En surface, celles-ci découlent d'un bilan hydrologique, qui, pour un ouvrage d'infiltration, prend la forme suivante :

$$q|_{z=0}(t) = K(\theta) \left(1 - \frac{\partial h}{\partial z}\right)\Bigg|_{z=0} = \frac{S_{\mathrm{BV}}}{S_{\mathrm{ouvrage}}} \cdot P(t) - E(t)$$

11. Ce second paramètre caractérise la *tortuosité* du milieu poreux.

où S_{BV} désigne la surface active du bassin versant [12], S_{ouvrage} désigne la surface sollicitée pour l'infiltration [13] [-], P désigne la lame d'eau précipitée au sol [L.T^{-1}], et E désigne la lame d'eau évaporée à la surface [L.T^{-1}] (Simunek et al., 2013). En cas de dépassement des capacités d'infiltration du sol, on suppose que l'eau peut être stockée en surface, jusqu'à ce que la variable $h|_{z=0}$ dépasse la hauteur de surverse. Le bilan hydrologique se réécrit :

$$\underbrace{K(\theta)\left(1-\frac{\partial h}{\partial z}\right)\Big|_{z=0}}_{\text{Infiltration}}+\underbrace{\frac{dh|_{z=0}}{dt}}_{\text{Stockage}}+\underbrace{Q_{\text{surf}}(t)}_{\text{Surverse}}=\underbrace{\frac{S_{\text{BV}}}{S_{\text{ouvrage}}}\cdot P(t)-E(t)}_{\text{Apport net}}$$

où Q_{surf} désigne, le cas échéant, la lame d'eau évacuée par surverse [L.T^{-1}].

Dans le sol, le principal terme puits Γ_e, tel qu'introduit au paragraphe précédent, correspond au prélèvement d'eau par les racines pour alimenter la transpiration des végétaux (Boulet, 1999; Calvet, 2013). En pratique, il est difficile d'évaluer indépendamment la contribution de l'évaporation *physique* (E) et de l'évaporation *physiologique* aux pertes hydriques totales ; aussi est-il courant de regrouper ces deux processus en un seul terme du bilan hydrologique, l'évapotranspiration (Musy et al., 2014). Il convient à ce stade de faire appel à plusieurs concepts d'hydrologie quantitative. L'évapotranspiration *réelle* ET_R d'un couvert végétal donné est limitée par le stade de développement des plantes et la disponibilité de l'eau dans le sol : elle est ainsi calculée comme une fraction de l'évapotranspiration *maximale* ET_M, le ratio étant fonction du potentiel matriciel h. L'ET_M est elle-même évaluée à partir d'une troisième grandeur appelée évapotranspiration *potentielle* ou ET_P, définie comme l'évapotranspiration d'un gazon bien irrigué et à son stade de développement maximal (Calvet, 2013). Cette notion correspond en quelque sorte au pouvoir évaporatif de l'atmosphère, sur une végétation non limitée en eau, que l'on peut relier à des données climatiques, par l'intermédiaire d'un bilan radiatif (*e.g.* la formule de Penman-Monteith) ou par des formules empiriques (Hingray et al., 2014). L'ET_R peut être distribuée sur toute l'épaisseur de la zone racinaire de façon uniforme, ou en utilisant une pondération variable selon la profondeur (Simunek et al., 2013). L'ensemble de ces considérations mènent à la formulation la plus générale du terme Γ_e :

$$\Gamma_e=\pi(z)\underbrace{\psi(h)\overbrace{k_c\,ET_P}^{ET_M}}_{ET_R}$$

où π est une fonction de pondération [L^{-1}] vérifiant $\int_0^\infty \pi(z)\,dz=1$, ψ désigne le ratio ET_R/ET_M et décrit la limitation de l'évapotranspiration par les forces capillaires du sol, et k_c est un *coefficient cultural* [-], qui dépend quant à lui de la nature de la végétation, et de son stade de développement

12. Ce terme désigne la somme des surfaces qui composent le bassin versant, pondérées par leur coefficient de ruissellement.

13. Il est fréquent de caractériser un ouvrage par le ratio $A=S_{\text{ouvrage}}/S_{\text{BV}}$, exprimé en %.

foliaire (Musy et al., 2014).

1.2.1.3 Modélisation simplifiée de l'infiltration

On vient d'expliciter les différentes étapes d'une mise en équations mécaniste de l'hydrodynamique du sol ; toutefois, la description de l'infiltration peut également faire appel à des modèles simplifiés. Les modèles conceptuels les plus simples empruntent un certain nombre d'éléments au formalisme initialement développé par Thornthwaite (1948) et Mather (1978), dans lequel le sol est représenté comme un « réservoir » d'eau, qui se remplit grâce au ruissellement incident — auquel sont soustraites les pertes éventuelles par surverse — et se vide par évapotranspiration et drainage profond. Ce type de modèle offre une représentation macroscopique des flux hydriques, sans chercher à décrire les phénomènes de redistribution de l'eau dans le compartiment du sol. L'hydrodynamique est simplement représentée par une loi de vidange de la forme $q = f\,(\text{Stock})$: un « réservoir linéaire » est caractérisé par une fonction f linéaire (Boulet, 1999).

Il existe par ailleurs un certain nombre de relations décrivant l'évolution du taux d'infiltration $i\,(t)$ au cours d'un événement pluvieux. Les modèles empiriques les plus utilisés sont les équations de Horton et de Dvorak-Mezencev, dont les formulations sont respectivement :

$$i_{_H}\,(t) = (i_0 - i_f) \cdot e^{-rt} + i_f \qquad \text{et} \qquad i_{_{DM}}\,(t) = (i_1 - i_f) \cdot t^{-\gamma} + i_f$$

où i_0, i_1, et i_f correspondent respectivement aux capacités d'infiltration initiale, à $t = 1$ min, et finale [L.T^{-1}], r et γ sont deux constantes empiriques (Musy et al., 2014). Afin de tendre vers un modèle à base physique, Philip a introduit la notion de *sorptivité* du sol ς [L.T$^{-1/2}$], définie comme la capacité d'un sol à absorber l'eau par capillarité lorsque l'écoulement se produit uniquement sous l'action d'un gradient de pression, pour des conditions initiales et des conditions aux limites données (Musy et al., 2014). Le régime d'infiltration est alors décrit par la relation suivante, cas particulier de l'équation de Dvorak-Mezencev où $\gamma = 1/2$:

$$i_{_P}\,(t) = \frac{\varsigma}{2\sqrt{t}} + i_f$$

Un dernier modèle couramment employé est celui de Green et Ampt (1911), dans lequel l'infiltration est représentée de manière schématique comme la propagation verticale d'un « front d'humidification » qui sépare le sol sec et la zone saturée. Le calcul du taux d'infiltration découle de la loi de Darcy, qui, moyennant ces hypothèses simplificatrices, prend la forme suivante :

$$i_{_{GA}}\,(t) = K_s \cdot \left(1 + \frac{h_{\text{surf}} - h_{\text{front}}}{z_{\text{front}}\,(t)}\right)$$

où h_{surf} et h_{front} désignent les charges de pression en surface et au niveau du front d'humidification

[L], et z_{front} désigne la profondeur atteinte par ce front [L].

1.2.1.4 Les modèles à « double porosité » et « double perméabilité »

Les macropores et autres hétérogénéités de la matrice solide peuvent être à l'origine d'écoulements préférentiels, dont résultent des différences latérales de potentiels matriciels, de vitesses d'écoulement, et/ou de concentrations au cours de l'infiltration (Jarvis, 2007). Afin de prendre en compte ces hétérogénéités, il est possible d'introduire des représentations plus complexes de la zone non saturée tout en conservant le formalisme des milieux continus sur lequel on s'est appuyé jusqu'à présent. De tels modèles partitionnent conceptuellement le sol en deux domaines A et B, aux propriétés hydrodynamiques différentes (Figure 1.3) : on considère que l'écoulement de l'eau se fait majoritairement, voire exclusivement, dans le domaine A, tandis que le domaine B joue essentiellement un rôle de stockage (Coats and Smith, 1964; van Genuchten and Wierenga, 1976). On note θ_A (resp. θ_B) la teneur en eau imputable au domaine A [14] (resp. B) [$L^3.L^{-3}$], si bien que l'on a $\theta = \theta_A + \theta_B$.

Dans les modèles à *double porosité*, l'eau du domaine B est totalement immobile autour des particules de sol ; la teneur en eau θ_B varie uniquement du fait de l'évapotranspiration ou des transferts hydriques entre les deux domaines (Ilsemann et al., 2002). À l'inverse, θ_A, qui représente la teneur en eau « mobile », est solution de l'équation de Richards ; les courbes de rétention et de perméabilité ne caractérisent donc que le domaine A (Tran-Ngoc, 2008). Dans les modèles à *double perméabilité*, les deux domaines sont le siège d'un écoulement, mais celui-ci est plus rapide dans le domaine A (macropores) que dans le domaine B (matrice de sol) (Simunek et al., 2003). Dans ce cas, ces deux domaines doivent être décrits par des relations $\theta(h)$ et $K(\theta)$ différentes, qu'il convient d'estimer indépendamment. Toutefois, une alternative possible à l'utilisation de l'équation de Richards consiste à décrire l'écoulement gravitaire dans les macroporosités par une équation d'onde cinématique (Quinn and Dussaillant, 2014b), ce qui permet de s'affranchir de la détermination des courbes caractéristiques du domaine A :

$$\frac{\partial h_A}{\partial t} + v\,\frac{\partial h_A}{\partial z} = 0$$

où v est la vitesse verticale de l'onde [$L.T^{-1}$].

1.2.1.5 Détermination des paramètres hydrodynamiques

Les relations que l'on vient de présenter font intervenir un certain nombre de paramètres, qui caractérisent le comportement hydrodynamique du sol saturé et non saturé. Comme nous l'avons vu, certains possèdent une signification physique (K_s, θ_s, θ_r), tandis que d'autres sont des paramètres empiriques servant à l'ajustement de lois expérimentales (h_0, n, m). Leur estimation, nécessaire à

14. Ce terme désigne le volume d'eau contenu dans le domaine A rapporté au volume *total* de sol.

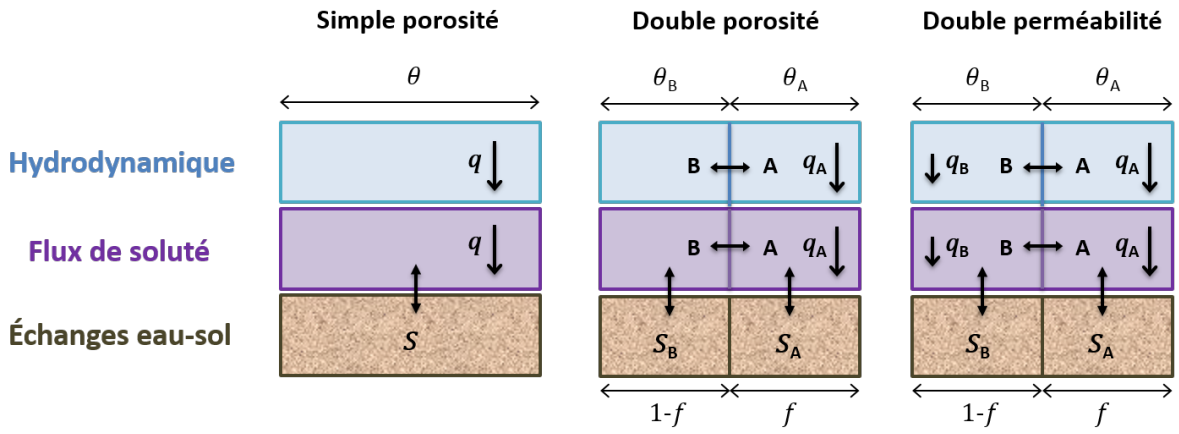


FIGURE 1.3 – Principe des modèles à double porosité et double perméabilité (d'après Simunek et al., 2013).

la résolution des équations qui gouvernent les écoulements souterrains, peut se faire de différentes manières. L'approche directe consiste à (i) mesurer les paramètres qui peuvent l'être (généralement K_s et θ_s), ou (ii) construire les courbes expérimentales $\theta(h)$ et/ou $K(\theta)$, ce qui peut se faire *in situ*, ou sur un échantillon de sol rapporté au laboratoire et potentiellement remanié. Parmi les approches indirectes, figure l'utilisation de relations statistiques entre les paramètres recherchés et des propriétés du sol dont la détermination est plus aisée (telles que la composition granulométrique, ou la densité apparente) ; ces relations, généralement établies par régression multilinéaire, sont appelées *fonctions de pédotransfert* (Bastet et al., 1998; Nasri, 2013; Schaap et al., 2001). Certains paramètres peuvent enfin être calés, si l'on dispose d'observations en nombre suffisant pour avoir recours à une démarche de modélisation inverse (Soria-Ugalde, 2003).

La méthode gravimétrique est fréquemment employée pour déterminer le paramètre θ_s, après saturation d'un échantillon de sol (Calvet, 2013). La détermination directe de la courbe de rétention peut se faire en mesurant le couple (h, θ) pour différents états hydriques du sol, par exemple au moyen de tensiomètres et de sondes TDR ; il est alors possible d'ajuster une loi générique (Tableau 1.2) sur les points expérimentaux, qui ne décrivent pas nécessairement l'ensemble de la gamme de valeurs prises par le potentiel matriciel et la teneur en eau (Guérin et al., 2012). La détermination conventionnelle de K_s repose sur une mesure de la vitesse d'infiltration de l'eau en régime permanent, au cours d'un essai réalisé *in situ* ou en laboratoire (Mathieu and Pieltain, 1998). On dispose pour ce faire de différentes méthodes, qui explorent chacune une surface et une profondeur de sol différentes. Les essais de type « Porchet » sont réalisés à charge constante, dans une cavité de dimensions connues [15] ; le principal inconvénient de cette méthode réside dans la difficulté d'isoler la seule contribution des

15. Le maintien d'une pression constante à l'interface eau/sol peut se faire *via* des systèmes de flotteurs, ou au moyen d'un vase de MARIOTTE dont est équipé par exemple le perméamètre de Guelph.

flux d'infiltration verticaux. Plusieurs alternatives permettent d'éliminer ces effets de bord, parmi lesquelles (i) les essais de type « Matsuo », au cours desquels on réalise deux tests consécutifs dans une fosse rectangulaire, dont on modifie les dimensions d'un test à l'autre, et (ii) l'utilisation d'un infiltromètre à double anneau, où l'on mesure la vitesse d'infiltration dans l'anneau central uniquement (Guérin et al., 2012; Musy and Soutter, 1991). Au-delà de la seule détermination de K_s, certaines techniques telles que l'infiltromètre à disque permettent d'explorer l'hydrodynamique du sol non saturé, en imposant différentes succions (0-2,5 kPa) à la surface, pour lesquelles on détermine la conductivité hydraulique. On accède ainsi à une partie de la courbe de perméabilité au voisinage de la saturation (Coquet et al., 2000).

Il existe néanmoins une méthode intégratrice qui permet d'acquérir les lois $\theta(h)$ et $K(\theta)$, à partir d'un essai d'infiltration axisymétrique à simple anneau, complété par des données sur la texture, la teneur en eau à saturation, et la densité apparente du sol : il s'agit de la procédure BEST (*Beerkan Estimation of Soil Transfer parameters*). Cette méthode repose sur l'interprétation de la courbe d'infiltration cumulée $I(t) = \int_0^t i$, qui, pour un sol suffisamment sec à l'instant initial, reflète la transition d'un régime d'infiltration gouverné par les forces capillaires à un régime gravitaire (Bagarello et al., 2014). Les régimes transitoire (T) et permanent (P) sont modélisés par les relations suivantes, qui découlent de l'équation de Philip :

$$I_T(t) = \underbrace{\varsigma\sqrt{t}}_{\substack{\text{Écoul}^{\text{t}}\text{ capillaire}\\ \text{vertical}}} + \underbrace{a\,\varsigma^2 t}_{\substack{\text{Écoul}^{\text{t}}\text{ capillaire}\\ \text{latéral}}} + \underbrace{b\,K_s t}_{\text{Écoul}^{\text{t}}\text{ gravitaire}}$$

$$I_P(t) = a\,\varsigma^2 t + b\,K_s t + c\,\frac{\varsigma^2}{K_s}$$

où ς désigne la sorptivité du sol, et a, b, et c sont trois constantes qui s'expriment en fonction de la teneur en eau initiale et finale du sol ainsi que de paramètres empiriques (Haverkamp et al., 1994). Le couple (K_s, ς) permet alors de remonter au paramètre d'échelle h_0 de la courbe de rétention de Burdine[16]. Par ailleurs, l'estimation du paramètre de forme m repose sur l'analyse granulométrique du sol, et les paramètres n et η s'en déduisent grâce aux conditions de Burdine, *i.e.* $n = \frac{2}{1-m}$ et $\eta = 3 + \frac{2}{n \times m}$ (Lassabatère et al., 2006).

1.2.2 Aspects qualitatifs statiques : bio-physico-chimie de la solution du sol

Le sol peut jouer deux rôles antagonistes vis-à-vis de la contamination de l'eau qui y percole : celui de système bio-physico-chimique protecteur, s'il entraîne une diminution des concentrations dans la solution du sol, et empêche ainsi le transfert des contaminants en profondeur ; ou celui de

16. C'est-à-dire la relation (d) du tableau 1.2 dans laquelle $m = 1 - 2/n$.

source de substances polluantes, s'il permet leur remobilisation sous l'action de l'eau qui s'infiltre (Calvet, 2013). Cet effet « puits » ou « source », observé à l'échelle macroscopique, résulte de la combinaison de multiples processus physiques, physico-chimiques et biologiques, qui gouvernent la mobilité et éventuellement la transformation des éléments chimiques au niveau mésoscopique. Une compréhension et une mise en équations idoine de ces processus apparaissent comme un pré-requis pour estimer (i) la capacité d'un sol à intercepter les flux polluants au cours de l'infiltration, (ii) les teneurs que l'on est susceptible de rencontrer dans un sol donné, et indirectement (iii) les risques de transfert vers les eaux souterraines. On aborde dans ce paragraphe les phénomènes auxquels sont soumis les contaminants en phase dissoute ; le devenir des contaminants en phase particulaire ou colloïdale sera traité ultérieurement, car leur mobilité est gouvernée par le mouvement des particules plutôt que par leur réactivité propre.

1.2.2.1 Des constituants du sol aux propriétés très différentes

Le sol est un milieu triphasique, dont la phase solide comprend elle-même une fraction minérale, héritée des roches, et une fraction organique, issue des êtres vivants. Parmi ses différents constituants, certains possèdent des caractéristiques spécifiques, à l'origine d'interactions avec une partie des espèces chimiques présentes en solution. La fraction minérale « grossière » (cailloux, graviers, sables), qui forme ce que l'on appelle le squelette du sol, est chimiquement assez inerte — à l'exception des minéraux carbonatés — tandis que les constituants les plus fins (argiles granulométriques, limons) possèdent davantage de propriétés réactives (Alloway, 2013), comme on le détaille à présent.

Argiles minéralogiques Les argiles appartiennent à la famille des silicates et possèdent une structure lamellaire : leur maille cristallographique est un « feuillet » constitué d'un empilement de couches « T » (tétraèdres d'oxygène dont le centre est occupé par un atome de Si ou d'Al) et « O » (octaèdres d'hydroxydes dont le centre est occupé par un atome d'Al, de Mg, ou de Fe) (Jackson, 1998). La présence d'atomes d'Al dans une couche T, et d'atomes de Mg ou Fe dans une couche O, est la conséquence de substitutions isomorphiques, à l'origine d'un déficit de charges électriques positives (Stengel and Gelin, 1998). À l'échelle macroscopique, il en résulte une charge surfacique négative, portée de façon permanente par l'intérieur des feuillets. Au niveau des bordures, l'interruption du réseau cristallographique cause l'apparition de groupes $-O$ et $-OH$ susceptibles de s'ioniser et de réagir avec certaines espèces en solution. La surface spécifique des argiles peut atteindre plusieurs centaines de mètres carrés par gramme (Calvet, 2013), quand les limons quartzeux ont une surface spécifique de l'ordre de 1 m^2/g (Kutilek and Nielsen, 1994).

Oxy-hydroxydes métalliques Les oxy-hydroxydes appartiennent également à la fraction fine du sol, mais à la différence des argiles minéralogiques, ce ne sont pas des phyllosilicates. Ils sont carac-

térisés par la présence d'un atome métallique (Fe, Mn, ou Al), et de terminaisons $-OH$ ou $-OOH$ qui peuvent également réagir avec certaines espèces chimiques en phase dissoute dans la solution du sol. Parmi les oxy-hydroxydes les plus communément rencontrés dans les sols, la goethite et la gibbsite sont respectivement un oxy-hydroxyde de fer et un hydroxyde d'aluminium (Duchaufour, 2001). La stabilité de ces minéraux est influencée par les conditions d'oxydoréduction, et dans une moindre mesure par le pH : une anoxie prolongée du milieu (*e.g.* lorsque le sol est saturé d'eau), ou une diminution du pH, peuvent causer leur solubilisation partielle (Citeau, 2008).

Carbonates Les carbonates correspondent à l'ensemble des espèces minérales associées au double couple acide-base $H_2CO_3/HCO_3^-/CO_3^{2-}$. L'espèce la plus abondante dans la plupart des sols est la calcite $CaCO_3$ (Calvet, 2013). Leur équilibre de dissolution participe au « pouvoir tampon » du sol qui contrôle le pH de la phase liquide, et peut, dans le cas d'effluents très contaminés, favoriser la précipitation de certaines espèces métalliques.

Fraction organique Cette fraction, qui représente moins de 10% de la masse de la plupart des sols, est constituée des résidus des végétaux et organismes qui, à leur mort, subissent une série de transformations physico-chimiques et biologiques : la fraction organique est constamment renouvelée et en perpétuelle évolution. On distingue généralement trois classes de matière organique, d'après ses différents stades de décomposition, qui correspondent à des molécules de plus en plus complexes : la matière organique fraîche (ou litière), la matière organique en cours de décomposition, et les substances humiques et fulviques, stabilisées. Ces dernières possèdent une grande diversité de groupes chimiques fonctionnels à leur surface, avec des propriétés acido-basiques, hydrophiles, ou hydrophobes (Dechesne, 2002).

1.2.2.2 Rétention et remobilisation des métaux

Sauf à considérer le fauchage des plantes avec exportation des parties aériennes, les métaux présentent un comportement conservatif au sein du système {solution du sol + sol + végétaux} [17]. En d'autres termes, la diversité des mécanismes auxquels ils sont soumis n'agit que sur leur spéciation et leur mobilité, ce qui conduit invariablement à une accumulation dans le sol ou à un transfert vers les nappes. Il existe en définitive trois catégories de processus physico-chimiques responsables de la rétention des métaux, que l'on distingue selon la nature des interactions mises en jeu.

Physisorption La charge électrique, usuellement négative, que portent certains constituants du sol est à l'origine d'interactions électrostatiques avec les cations en solution, qui s'accumulent au voisinage de la surface afin de maintenir l'électroneutralité (Atkins and de Paula, 2013). Cette

17. Le phénomène d'érosion est négligé, de même que la volatilisation qui ne concerne que le mercure.

attraction « physique » et non spécifique — dans la mesure où elle est gouvernée par la charge et non par la nature des espèces adsorbées — est désignée sous le terme de *physisorption* (McNaught and Wilkinson, 1997). L'énergie de liaison engagée est faible (de l'ordre de 10 kJ/mol) car les cations adsorbés conservent leur sphère d'hydratation, ce qui rend le processus facilement réversible par échange d'ions (Basta and Tabatabai, 1992; Voegelin et al., 2003) : ainsi, en présence de « cations compétiteurs » tels que K^+, Na^+, ou Ca^{2+}, issus par exemple des sels de déverglaçage, on peut observer une remobilisation des métaux qui étaient physisorbés sur le sol (Amrhein and Strong, 1990; Amrhein et al., 1992; Bäckström et al., 2004; Norrström, 2005) — notamment Cd et Zn dont la concentration en phase dissoute peut augmenter temporairement d'un facteur 20 (Bauske and Goetz, 1993; Nelson et al., 2009).

Chimisorption Les groupes fonctionnels présents sur les bordures des argiles, sur les oxy-hydroxydes, et sur les constituants organiques du sol[18], peuvent se comporter comme des ligands vis-à-vis des métaux en solution, avec lesquels ils forment des liaisons chimiques de plus grande énergie (de l'ordre de 200 kJ/mol). Ces réactions s'accompagnent d'une perte totale ou partielle de la sphère d'hydratation des métaux, et conduisent à une rétention plus stable que les mécanismes électrostatiques : on parle de *chimisorption*. Une remobilisation des métaux peut toutefois être observée en cas de solubilisation de la phase adsorbante (réduction des oxy-hydroxydes en conditions anoxiques (Charlatchka and Cambier, 2000; Charlatchka et al., 1997), ou dégradation de la matière organique du sol sous l'action des microorganismes).

Précipitation Contrairement aux phénomènes d'adsorption, la précipitation implique la formation d'une structure cristalline tridimensionnelle, en cas de saturation d'un élément dans la solution du sol ; ce mécanisme est gouverné par les concentrations en phase aqueuse. Dans le milieu naturel, les métaux précipitent essentiellement sous la forme d'hydroxydes $M(OH)_2$, de carbonates MCO_3, ou de phosphates (Bourg, 1988; Stumm, 1992). Toutefois, une inversion de l'équilibre physico-chimique de précipitation peut faire suite à une modification des concentrations ou du pH dans la solution du sol, causant la dissolution des précipités.

1.2.2.3 Rétention, transformation et remobilisation des HAP

Les HAP étant des molécules neutres et apolaires, les mécanismes physico-chimiques conduisant à leur rétention dans les sols diffèrent en grande partie de ceux qui ont été présentés au paragraphe précédent. Leur adsorption résulte d'interactions hydrophobes qu'ils engagent préférentiellement avec les constituants organiques du sol, et plus spécifiquement les substances humiques (Hwang et al.,

18. Les principaux groupes complexants des molécules organiques sont les suivants : $-OH$ (hydroxyle), $-C=O$ (carbonyle), $-NH_2$ (amine primaire), $-N=N-$ (azo), et N aromatique (Calvet, 2013; Sparks, 2003).

2003; Maliszewska-Kordybach, 2005; Tsibart and Gennadiev, 2013). Plusieurs études expérimentales suggèrent que la stabilité de ces liaisons augmente avec le temps de contact [19] : en d'autres termes, plus la contamination est ancienne, plus les HAP sont fortement retenus par le sol, ce qui tend à diminuer leur mobilité ainsi que leur biodisponibilité pour les plantes et les organismes du sol (Brusseau et al., 1991; Srogi, 2007). La fraction minérale du sol joue un rôle assez négligeable dans la rétention des HAP, hormis dans les sols pauvres en matières organiques où elle peut tenir lieu de phase adsorbante (Gourdon and Barriuso, 2002). En particulier, les oxy-hydroxydes peuvent retenir certaines substances humiques mobiles auxquelles sont adsorbés des HAP (Calvet, 2013), néanmoins ce phénomène est en grande partie voire entièrement réversible (Gabet, 2004; Wilcke, 2000).

Contrairement aux métaux, les HAP sont également sujets à des processus non-conservatifs tels que la biodégradation, la photolyse ou la volatilisation — ci-après désignés sous le nom générique de *processus de dissipation* (Haritash and Kaushik, 2009; Imfeld et al., 2009). Comme cela a été évoqué dans la première partie de ce chapitre, les composés « légers » sont les plus sensibles aux mécanismes abiotiques tels que la volatilisation (une étude en pots a montré que ces derniers contribuaient à plus de 80% de la dissipation du phénanthrène (Sun et al., 2010)), tandis que les HAP de 4 cycles aromatiques ou plus sont essentiellement affectés par des mécanismes biologiques (Bouwer et al., 1984; Holman et al., 1999; Leroy et al., 2015). La cinétique de dissipation des HAP est usuellement décrite de manière globale, c'est-à-dire sans chercher à identifier la contribution relative de chacun des processus, par un *temps de demi-vie* (Maliszewska-Kordybach, 2005). Ce dernier est caractéristique du composé considéré mais aussi du milieu — notamment de son caractère aérobie ou anaérobie et de sa température (Barriuso et al., 1996) — et, comme nous venons de le voir, de l'âge de la contamination. À titre d'illustration, la figure 1.4 synthétise des données issues de la littérature sur la dissipation des HAP dans les sols (Rollin et al., 2005). Malgré des domaines de variation relativement étalés pour un HAP donné, qui traduisent le fait que certaines valeurs ont été obtenues en milieu aérobie, et d'autres en milieu anaérobie, on observe dans l'ensemble une augmentation du temps de demi-vie avec le nombre de cycles aromatiques : les congénères de poids moléculaire élevé sont les plus stables et les plus persistants dans les sols.

1.2.2.4 Paramètres pédologiques d'intérêt

Certains paramètres pédologiques peuvent renseigner — directement ou indirectement — sur l'importance des phénomènes que l'on vient de décrire à l'intérieur d'un sol donné, et sur sa capacité à jouer un rôle de « filtre » vis-à-vis des contaminants.

19. Ce phénomène, qui s'apparente à un processus de diffusion à l'intérieur de la phase organique et/ou des micro-agrégats du sol suite à l'adsorption des HAP, est désigné sous le terme de *contamination aging* dans la littérature anglophone.

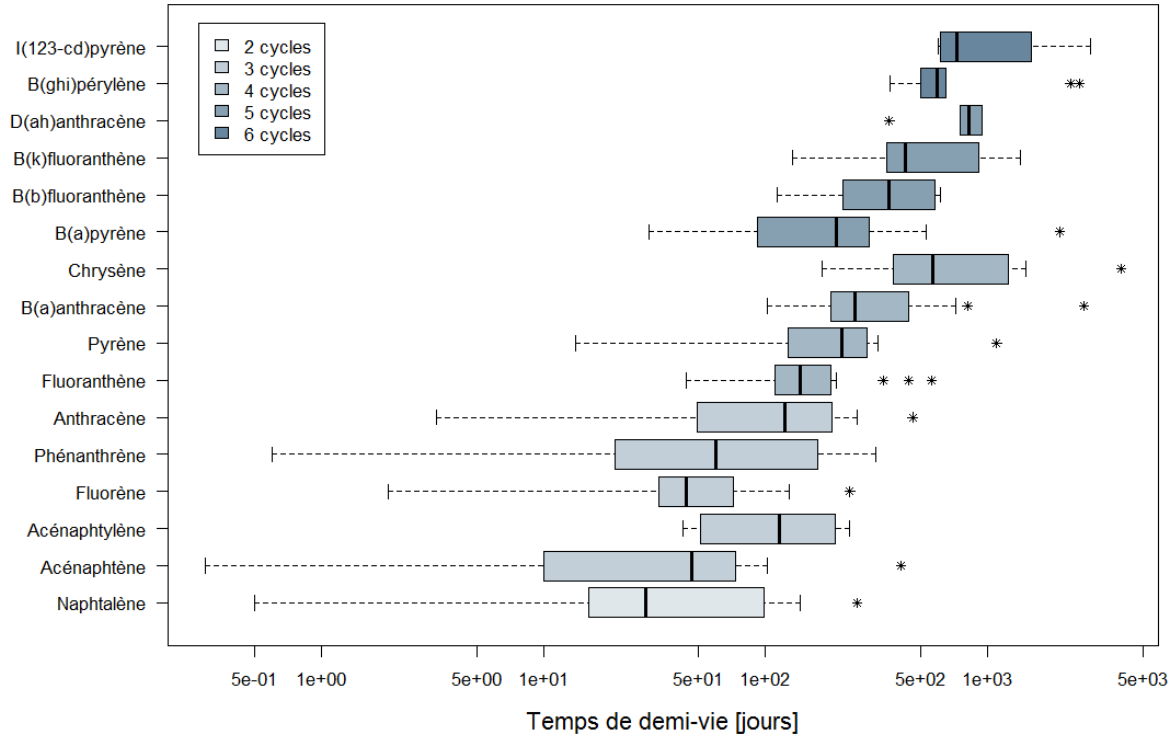


FIGURE 1.4 – Domaine de variation du temps de demi-vie mesuré dans le sol pour les 16 HAP classés polluants prioritaires par l'US-EPA, ordonnés par nombre de cycles aromatiques croissant.

pH du sol[20] De nombreux phénomènes acido-basiques sont impliqués dans la rétention des métaux, dans la mesure où le pH agit à la fois sur le soluté et sur le milieu en lui-même (Duchaufour, 1995). Ainsi, il gouverne le phénomène d'« hydrolyse des cations métalliques »[21], qui influe sur la prédominance des formes libre (M^{2+}) et hydroxylée (MOH^{+}) en solution, sachant que la seconde est plus facilement chimisorbée par les oxy-hydroxydes métalliques (Davis and Leckie, 1978; Jackson, 1998). Par ailleurs, le pH contrôle l'ionisation des groupes complexants à la surface des molécules organiques ou des oxy-hydroxydes, et modifie ainsi leur réactivité vis-à-vis des métaux (Bourg, 1988). Enfin, l'adsorption des ions H^{+} sur le sol est susceptible d'accroître la charge électrique totale portée par la matrice solide, jusqu'à éventuellement inverser son signe, ce qui inhibe la physisorption des cations métalliques (Calvet, 2013; Juste et al., 1995). Expérimentalement, on observe que l'influence du pH correspond à un effet « seuil » : en-dessous d'une certaine valeur, différente pour chaque espèce, la mobilité du métal augmente de manière significative (Kabata-Pendias, 2011; Martinez and

20. On rappelle la définition conventionnelle du *pH du sol* : il s'agit du pH d'une solution aqueuse en équilibre thermodynamique avec la phase solide, dans un rapport sol/eau fixé (1/5 dans la norme française). La phase aqueuse peut être de l'eau pure ou une solution de KCl, conduisant à deux valeurs différentes du pH du sol : les phénomènes d'échanges d'ions impliquent en effet que $pH_{KCl} < pH_{eau}$ Calvet (2013).

21. Quoique largement répandue dans la littérature scientifique, cette expression peut s'avérer trompeuse, car aucun mécanisme de dégradation par l'eau n'est engagé. Il s'agit plus exactement de la déprotonation successive des molécules d'eau entourant le cation hydraté $M(H_2O)_p^{2+}$ (Calvet, 2013).

Motto, 2000). D'après les travaux de Duchaufour (1995), ce seuil se situe autour de 4 pour Pb, 5 pour Cu, 5,5 pour Zn, et 6 pour Cd, ce qui est cohérent avec plusieurs études ultérieures sur des bassins d'infiltration (Barbosa and Hvitved-Jacobsen, 1999).

Taux de matières organiques Deux paramètres sont usuellement employés pour quantifier les matières organiques du sol : (i) la teneur en carbone organique total, déterminée classiquement par oxydation humide, ou déduite de la différence entre carbone total et carbonates ; (ii) le taux de matières volatiles (parfois appelé « perte au feu »), déduit de la différence de masse d'un échantillon préalablement séché, avant et après calcination (Calvet, 2013; Gobat et al., 2013). Cette étape se fait généralement à 550°C, car une température supérieure peut entraîner la décomposition d'une partie des carbonates (Baize, 2000). Les auteurs qui ont mené une caractérisation expérimentale du sol dans des ouvrages d'infiltration ont eu recours à ces deux paramètres dans des proportions équivalentes (Article I).

Capacité d'échange cationique La CEC exprime la charge totale de cations échangeables qu'une masse unitaire de sol sec est capable de retenir dans des conditions de pH bien définies (Sposito, 2008). Elle représente donc de manière globale la « potentialité » du processus de physisorption (Tremel-Schaub and Feix, 2005). Son unité usuelle est la centimole de charges positives par kilogramme de sol sec ($cmol_+/kg$). Les constituants du sol responsables de la majeure partie de la CEC sont les argiles minéralogiques et la matière organique : la CEC des argiles varie typiquement de quelques centimoles à plus de 100 $cmol_+/kg$ pour la montmorillonite, la vermiculite, et la smectite (Calvet, 2013), tandis que celle des substances humiques peut dépasser 300 $cmol_+/kg$ Baize (2000); Mathieu and Lozet (2011).

Distribution granulométrique Comme on l'a précisé auparavant, il n'existe pas d'équivalence stricte entre classes de tailles et familles de minéraux ; néanmoins, les particules fines d'un sol en constituent la fraction granulométrique la plus « active ». La distribution granulométrique conditionne ainsi une grande partie du fonctionnement physico-chimique, mais également hydrodynamique, d'un horizon, et sa détermination permet une interprétation valide des autres données pédologiques[22] (Baize, 2000). Le lecteur qui souhaiterait une description détaillée des différents modes opératoires pour l'analyse granulométrique est invité à consulter l'ouvrage de Mathieu and Pieltain (1998).

22. Le pédologue D. Baize affirme ainsi que « si, par hypothèse, on ne pouvait disposer que d'une seule analyse, il faudrait choisir l'analyse granulométrique. La moins mauvaise façon de caractériser un horizon avec un seul chiffre, c'est de donner son taux d'argile ». Baize (2000)

1.2.2.5 Mise en équations

Le développement d'un modèle de transport réactif des contaminants implique une description quantitative du phénomène d'adsorption dans un sol. À cette fin, certains auteurs ont proposé un cadre mathématique pour l'étude mécaniste des phénomènes de physisorption et chimisorption : les modèles correspondants sont respectivement appelés *échanges d'ions* et *complexation de surface*, qui offrent tous deux une description moléculaire des interactions entre solutés et surfaces adsorbantes (Figure 1.5). Les constituants du sol responsables de l'adsorption physique sont assimilés à des « échangeurs de cations » X^-, dont les charges surfaciques négatives sont compensées par des cations mobiles, équilibre décrit par une loi d'action des masses (Szenknect, 2003). De même, les groupes fonctionnels responsables de l'adsorption chimique sont représentés par des « sites de surface » $\equiv S-OH$ aux propriétés amphotères, dont les interactions avec les espèces ioniques en solution sont décrites par le formalisme de la chimie de coordination [23]. Toutefois, il n'existe pas de théorie unifiée pour définir l'activité d'un cation adsorbé (contrairement aux règles de Debye-Hückel qui prévalent en solution aqueuse), et les constantes qui interviennent dans les relations d'équilibre dépendent de la nature des échangeurs X^- et des sites de surface $\equiv S-OH$, autrement dit de la composition du sol étudié : une caractérisation fine des phases minérales et organiques doit être entreprise au préalable (Stengel and Gelin, 1998).

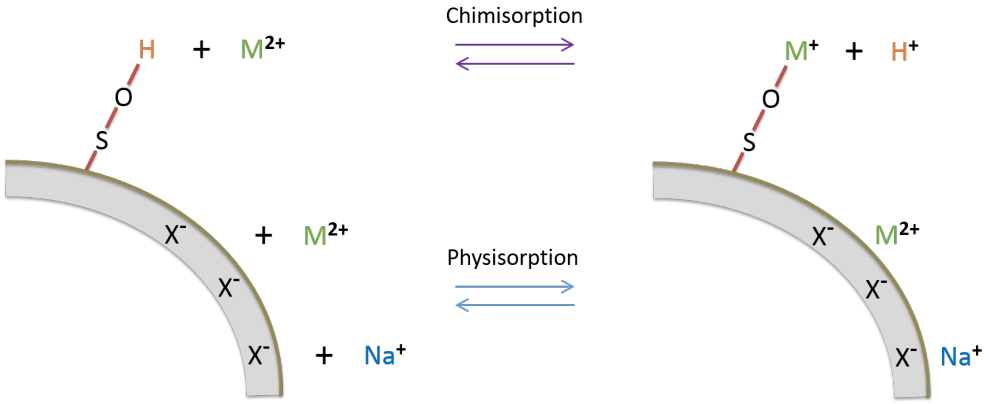


Figure 1.5 – Représentation schématique des modèles d'échanges d'ions et de complexation de surface.

De ce fait, l'approche la plus couramment employée dans la littérature repose sur la détermination expérimentale de la relation d'équilibre entre concentration en phase liquide C [M.L^{-3}] et teneur adsorbée S [M.M^{-1}], éventuellement complétée par une étude cinétique. Cela revient à faire abstraction des différents processus dans lesquels sont impliqués les constituants du sol, pour ne considérer qu'un « complexe adsorbant » global. Les données sont alors décrites par un modèle continu

23. Si le métal n'est pas sous forme de cation libre dans la solution aqueuse, il est nécessaire de considérer un équilibre intermédiaire entre sa spéciation initiale et la forme M^{2+}.

$S = \varphi(C,$ conditions expérimentales) appelé *isotherme d'adsorption*, où la fonction φ possède généralement les propriétés suivantes : $\varphi(0) = 0$, $\varphi' \geq 0$, et $\varphi'' \leq 0$; ce dernier élément traduit la saturation progressive des sites d'adsorption, dont l'affinité chimique décroît à mesure que la quantité adsorbée augmente (Bradl, 2004). Les modèles les plus couramment employés sont les isothermes linéaire, de Freundlich, et de Langmuir, dont les expressions sont respectivement :

$$\text{(a) } S = K_D C \qquad \text{(b) } S = K_F C^{\beta} \qquad \text{(c) } S = S_{\max} \frac{K_L C}{1 + K_L C}$$

où K_D [$L^3.M^{-1}$] est un coefficient de partition liquide-solide, $\beta \in [0,1]$ et K_F [$L^{3\beta}.M^{-\beta}$] sont deux coefficients empiriques issus du formalisme de Freundlich, $S_{\max}$ [$M.M^{-1}$] désigne la capacité d'adsorption maximale de la phase solide (supposée finie dans le formalisme de Langmuir), et K_L [$L^3.M^{-1}$] est un paramètre d'échelle. Ces différents coefficients ne peuvent être considérés comme des constantes thermodynamiques, dans la mesure où leur valeur est susceptible de varier en fonction des conditions expérimentales, notamment du pH, de la force ionique, et de la présence de matière organique dissoute en solution (Bourg, 1988).

Comme on l'a précisé ci-dessus, une isotherme d'adsorption décrit l'état d'équilibre thermodynamique entre le sol et l'eau. Afin de prendre en compte la cinétique des processus, on note $p \in [0,1]$ la fraction des sites d'adsorption pour lesquels l'équilibre est instantané, si bien que la teneur adsorbée peut s'écrire à tout instant :

$$S(t) = p\varphi(C) + S_{\text{cin}}(t) \qquad \text{avec} \qquad \frac{\partial S_{\text{cin}}}{\partial t} = F(C, S_{\text{cin}})$$

Les modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre sont les plus couramment utilisés, pour lesquels on a respectivement :

$$F_1(C, S_{\text{cin}}) = k_1((1-p)\varphi(C) - S_{\text{cin}}) \qquad \text{et} \qquad F_2(C, S_{\text{cin}}) = k_2((1-p)\varphi(C) - S_{\text{cin}})^2$$

où k_1 [T^{-1}] et k_2 [$M^{-1}.M.T^{-1}$] sont appelées constantes cinétiques d'ordre 1 et 2.

Enfin, la dissipation des composés organiques dans le sol est généralement décrite par une cinétique de premier ordre :

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -\frac{\ln 2}{T_{1/2}} S$$

où $T_{1/2}$ désigne le temps de demi-vie de la substance étudiée [T].

1.2.2.6 Détermination des isothermes et cinétiques d'adsorption

À la différence des paramètres hydrodynamiques, pour lesquels on dispose d'une pléthore de fonctions de pédotransfert (Nasri, 2013), on compte à ce jour assez peu de tentatives pour relier les coefficients des isothermes aux paramètres du sol (Hooda and Alloway, 1998; Horn et al., 2005; Springob and Böttcher, 1998; Vega et al., 2010). Ceci est en partie dû au fait que des études indépendantes génèrent souvent des données largement non comparables, dans la mesure où les conditions expérimentales (pH, force ionique, température, gammes de concentrations utilisées) varient significativement d'une étude à l'autre. Dans plusieurs travaux préliminaires, certains auteurs ont caractérisé plusieurs sols aux propriétés contrastées, pour ensuite étudier les corrélations entre les coefficients K_D, K_F, β , et les principaux paramètres pédologiques (Buchter et al., 1989; Sastre et al., 2007), sans pour autant mettre en œuvre des régressions multilinéaires.

Aussi la construction expérimentale des isothermes d'adsorption demeure-t-elle une approche très courante dans la littérature, ce qui peut se faire de deux manières différentes : par des essais en batch (méthode à l'équilibre), et par des essais en colonne (méthode dynamique). Le premier type d'approche consiste à déterminer différents couples $(C_{\text{éq}}, S_{\text{éq}})$, après adsorption de l'espèce chimique sur le sol que l'on souhaite caractériser, puis à ajuster une loi sur les données expérimentales. Pour ce faire, on met en suspension une masse M de sol dans un volume V d'électrolyte avec une concentration initiale C_i, que l'on maintient sous agitation à température constante. Après une durée suffisante pour atteindre l'équilibre [24], la concentration $C_{\text{éq}}$ restant en solution permet de calculer la quantité ΔS passée en phase solide :

$$\Delta S = \frac{(C_i - C_{\text{éq}})\, V}{M}$$

La connaissance de la teneur initiale du sol [25] donne accès à la teneur d'équilibre $S_{\text{éq}}$, ce qui fournit un point de l'isotherme d'adsorption. On réitère la procédure en jouant soit sur la concentration initiale C_i, soit sur le ratio V/M, pour obtenir un nuage de points $(C_{\text{éq}1}, \ldots, C_{\text{éq}n};\ S_{\text{éq}1}, \ldots, S_{\text{éq}n})$, sur lequel on ajuste l'un des modèles génériques présentés au paragraphe précédent. L'étude de la cinétique repose sur le même principe, en prélevant des aliquotes de la solution après différents temps de contact ; si le ratio V/M est faible, il convient en toute rigueur de réaliser un unique prélèvement par flacon, sans quoi la variation de volume V est susceptible de modifier significativement les quantités adsorbées au cours de l'essai. Pour des cinétiques du premier et du deuxième ordres, les solutions analytiques des équations différentielles précédentes sont respectivement :

24. Cette durée peut être caractérisée au préalable par une étude de la cinétique ; à défaut, les lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques recommandent un temps de contact de 24h (OCDE, 2000).

25. La plupart des auteurs font — implicitement ou non — l'hypothèse que le sol est initialement non contaminé.

$$S(t) = S_{\text{éq}}\left(1 - (1-p)\,e^{-k_1 t}\right) \qquad \text{et} \qquad S(t) = S_{\text{éq}}\left(\frac{p + (1-p)\,S_{\text{éq}}\,k_2\,t}{1 + (1-p)\,S_{\text{éq}}\,k_2\,t}\right)$$

ce qui permet de caler les paramètres p et k_1 ou k_2.

L'autre approche possible consiste à étudier le transport de l'espèce chimique étudiée au travers d'une colonne de sol ou d'un lysimètre : l'évolution temporelle des concentrations en sortie renseigne indirectement sur la quantité passée en phase solide, et donc sur les capacités de rétention du sol. Cette méthode présente l'avantage d'être plus proche des conditions réelles que ne le sont les tests en batch, dans lesquels on fait abstraction de l'hydraulique du système pour ne considérer que les interactions physico-chimiques. Néanmoins, l'interprétation des essais et la détermination des paramètres de l'isotherme sont plus complexes, car elles requièrent l'introduction d'un modèle de transport réactif, ce qu'on détaille à présent.

1.2.3 Aspects qualitatifs dynamiques : transport des polluants dans le sol

Le devenir des contaminants dans le sol est la conséquence, d'une part, du mouvement de l'eau, et d'autre part, des phénomènes de rétention, transformation et remobilisation que l'on vient de présenter, auxquels s'ajoute un rôle particulier joué par les matières en suspension, les colloïdes, et la matière organique dissoute. Ce paragraphe utilise les développements précédents pour décrire et modéliser le transport d'un composé chimique dans un sol, dont les notations $C(z,t)$ et $S(z,t)$ désigneront comme ci-dessus la concentration en phase dissoute [M.L^{-3}] et la teneur en phase solide [M.M^{-1}], respectivement ; la dépendance en (z,t) sera généralement omise afin de ne pas alourdir les équations.

1.2.3.1 Transport réactif en phase dissoute

Les processus physiques qui régissent le transport de soluté dans un sol sont l'advection et la diffusion-dispersion (de Marsily, 2004). Le premier phénomène correspond à l'entraînement de l'espèce dissoute par le mouvement du fluide environnant, ce qui a pour effet de translater le panache de concentration sans déformation, à la vitesse de l'écoulement souterrain. Toutefois, l'hétérogénéité des vitesses à l'échelle porale entraîne la formation de zones de mélange, responsables du phénomène de dispersion hydrodynamique. Au niveau macroscopique, ce dernier se traduit par un étalement longitudinal du panache de concentration[26] autour du front d'advection pure (Atteia, 2015; Soutter et al., 2007). En raison des similitudes dans les effets produits, on a recours au même formalisme pour modéliser la dispersion et la diffusion moléculaire ; cette dernière est usuellement décrite par la loi de Fick, selon laquelle la densité de flux d'un soluté est proportionnelle au gradient de sa concentration :

26. Lors du transport de soluté sur de longues distances (*e.g.* dans un aquifère), on observe aussi, dans une moindre mesure, un étalement transversal du panache. L'échelle métrique des ouvrages d'infiltration rend la dispersivité longitudinale prédominante, et légitime le recours à une description unidimensionnelle du processus.

$$\underline{j_D} = -D\,\underline{\mathrm{grad}C} = -D\,\frac{\partial C}{\partial z}\,\underline{e_z}$$

où j_D est le flux par unité de surface de l'élément chimique considéré [M.T^{-1}.L^{-2}], et D est le coefficient de diffusion-dispersion [L^2.T^{-1}], qui, comme son nom l'indique, rend compte à la fois des mécanismes diffusifs et dispersifs. L'intensité des seconds étant liée à la vitesse de l'écoulement souterrain (Scheidegger, 1961), on pose :

$$D = D_0 + \alpha_L U$$

où D_0 est le coefficient de diffusion moléculaire [L^2.T^{-1}], α_L est une constante appelée dispersivité longitudinale [L], et $U = q/\theta$ désigne la vitesse locale de l'eau dans les pores de sol [L.T^{-1}].

L'équation qui gouverne le transport réactif d'un soluté dans un sol résulte d'un bilan de masse sur l'espèce chimique considérée, en incluant à la fois la quantité présente en phase dissoute, et la quantité adsorbée sur la matrice solide :

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\theta\, C + \rho\, S\right) = -\mathrm{div}\left(C\underline{q} + \theta\,\underline{j_D}\right) + \Gamma_c = -\frac{\partial}{\partial z}\left(Cq\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\theta D\,\frac{\partial C}{\partial z}\right) + \Gamma_c$$

où ρ désigne la masse volumique apparente du sol sec [M.L^{-3}], et Γ_c désigne un éventuel terme source/puits [M.L^{-3}.T^{-1}], représentant par exemple la dégradation des composés organiques. Il est à ce stade nécessaire de relier la teneur S à la concentration C pour parvenir à une résolution, ce qui peut se faire au moyen des différents modèles présentés au paragraphe 1.2.2.5. L'hypothèse selon laquelle les phénomènes d'adsorption sont suffisamment rapides, aux temps caractéristiques de la convection et de la dispersion, pour qu'un équilibre ait le temps de s'établir entre les phases liquide et solide, porte le nom d'*équilibre thermodynamique local*. En particulier, cette approche revient à supposer que l'adsorption est un phénomène entièrement et immédiatement réversible en cas de diminution de la concentration C dans la solution du sol (Blanchard, 2000). Il est toutefois possible de s'affranchir de cette hypothèse, en attribuant une cinétique d'adsorption à tout ou partie des sites réactifs, comme on l'a présenté ci-dessus.

1.2.3.2 Transport de soluté dans un sol hétérogène

Il est certes courant de supposer que la présence d'écoulements non-uniformes est de nature à favoriser la migration des contaminants en profondeur (Jarvis, 2007; Jensen, 2004), mais ce postulat s'accompagne encore de nombreuses incertitudes. Plusieurs études ont suggéré que les régions du sol qui étaient le siège d'écoulements préférentiels[27] pouvaient présenter des capacités de rétention supérieures au reste de la matrice solide, et, *de facto*, des niveaux de contamination plus élevés

27. mises en évidence au moyen d'un traceur coloré, généralement le bleu de méthylène.

(Bundt et al., 2001; Garrido and Helmhart, 2012; Knechtenhofer et al., 2003). En ce qui concerne la mise en équations des processus, le formalisme des modèles à double porosité et double perméabilité, introduits au paragraphe 1.2.1.4, peut être étendu au transport réactif de soluté. On définit de la même manière deux concentrations C_A et C_B [M.L^{-3}], et deux teneurs S_A et S_B [M.M^{-1}], telles que : (i) le transfert de soluté dans le domaine A est décrit par une équation d'advection-dispersion classique ; (ii) le domaine B peut ou non être le siège de phénomènes de transfert, selon que l'on considère un modèle à double porosité ou double perméabilité ; (iii) le flux de soluté entre les deux domaines est proportionnel à la différence de concentrations $C_A - C_B$, par analogie avec la loi de Fick (Coats and Smith, 1964). On obtient alors :

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\theta_A C_A + f\rho S_A\right) = -\frac{\partial}{\partial z}\left(C_A q_A\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\theta_A D \frac{\partial C_A}{\partial z}\right) - \xi\left(C_A - C_B\right)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\theta_B C_B + (1-f)\rho S_B\right) = \underbrace{-\frac{\partial}{\partial z}\left(C_B q_B\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\theta_B D \frac{\partial C_B}{\partial z}\right)}_{\text{Double perméabilité seulement}} + \xi\left(C_A - C_B\right)$$

où $f \in [0,1]$ désigne la fraction des sites d'adsorption en contact avec l'eau du domaine A, et ξ est un coefficient empirique de transfert de masse [T^{-1}].

1.2.3.3 Transport et filtration en phase particulaire

Étant donné que tous les contaminants envisagés dans cette étude possèdent une fraction particulaire dans les eaux de ruissellement, leur devenir dans le sol est également lié à celui des matières en suspension (MES) (McGechan and Lewis, 2002; Tsibart and Gennadiev, 2013). Ces dernières peuvent jouer deux rôles antagonistes dans la mobilité des contaminants : agissant comme vecteurs lorsque la taille des pores permet leur passage vers les horizons inférieurs, elles peuvent également participer à leur piégeage *via* le phénomène de filtration physique (McGechan, 2002). Ainsi est-on amené à introduire deux nouvelles variables en interaction dynamique : (i) la concentration de particules dans la solution du sol $C_p(z,t)$ [M.L^{-3}], et (ii) la masse de particules piégées dans une masse unité de sol $\sigma_p(z,t)$ [M.M^{-1}]. Le premier modèle macroscopique de filtration dans un milieu granulaire a été proposé par Iwasaki (1937), qui a posé :

$$\frac{\partial C_p}{\partial z} = -\lambda C_p$$

où λ est un paramètre empirique appelé coefficient de filtration [L^{-1}]. Ce modèle prévoit donc une décroissance exponentielle de la concentration C_p avec la profondeur, et une indépendance vis-à-vis du temps si l'on fait l'hypothèse d'une concentration constante C_{p_0} dans les eaux de ruissellement (*i.e.* en $z = 0$). La détermination de σ_p se fait par l'intermédiaire d'un bilan de masse, où l'on suppose

que la taille des particules permet de négliger le phénomène de dispersion pour ne considérer que l'advection des matières en suspension :

$$\rho \frac{\partial \sigma_p}{\partial t} = -q \frac{\partial C_p}{\partial z} \qquad \Longrightarrow \qquad \frac{\partial \sigma_p}{\partial t} = \frac{q\lambda}{\rho} C_p$$

qui s'intègre en :

$$\sigma_p(z,t) = \frac{1}{\rho} \underbrace{\int_0^t q(z,u)\, du}_{H(z,t)} C_{p_0}\, \lambda e^{-\lambda z}$$

où $H(z,t)$ désigne la lame d'eau cumulée qui s'est infiltrée au-delà de la profondeur z au cours du temps t.

De manière plus générale, tous les modèles de filtration reposent sur le couplage d'un bilan de masse avec une loi décrivant la cinétique d'attachement-détachement des particules, de la forme $\partial\sigma_p/\partial t = G(C_p, \sigma_p)$. Avec ce formalisme, on peut montrer que le modèle d'IWASAKI est équivalent au cas simple $G(C_p, \sigma_p) = k_{\text{att}}\, C_p$, avec $k_{\text{att}} = q\lambda/\rho$: la quantité de MES retenues par le sol ne peut qu'augmenter, sans limitation « physique » des capacités de rétention. Il existe deux autres catégories de modèles plus complexes : (i) $G(C_p, \sigma_p) = k_{\text{att}}\, \varepsilon(\sigma_p)\, C_p$, où la fonction ε décrit l'évolution des performances du « filtre », en fonction de la quantité de particules déjà piégées dans le sol ; (ii) $G(C_p, \sigma_p) = k_{\text{att}}\, C_p - k_{\text{dét}}\, \sigma_p$, qui permet de prendre en compte un éventuel détachement des particules (Massoudieh and Ginn, 2007; McGechan, 2002).

1.2.3.4 Transport colloïdal ou complexé à la matière organique

Dans un modèle de transport réactif, l'utilisation d'une isotherme d'adsorption pour décrire le terme S — cas le plus fréquemment rencontré dans la littérature[28] — revient à négliger l'effet de la spéciation de l'espèce étudiée au sein de la phase dissoute. On suppose en effet que les contaminants se comportent de façon équivalente dans la solution du sol et dans les conditions contrôlées des essais en batch ou en colonne. Néanmoins, plusieurs études expérimentales ont montré que la complexation des métaux par des ligands organiques solubles (Fotovat and Naidu, 1998; Schwab et al., 2008; Yang et al., 2006), ou leur adsorption sur des colloïdes (de Jonge et al., 2004; Frimmel et al., 2007; Sen and Khilar, 2006), pouvaient limiter leur réactivité avec la matrice solide et ainsi accroître leur mobilité dans un sol. Les ligands en question sont essentiellement des acides organiques de faible poids moléculaire, tels que les polyphénols, les acides simples aliphatiques (acétate, formate, oxalate) et les acides aminés résultant de l'activité des microorganismes et de la sécrétion d'exsudats racinaires par les plantes, ainsi que les substances humiques. Ils peuvent dans certains cas être présents dans les eaux

28. Du moins dans les études portant sur des ouvrages d'infiltration (Tedoldi et al., 2016).

de ruissellement, ou provenir d'un amendement à la surface du sol (paillis, compost) (Citeau, 2008; Clark and Pitt, 1999; Kalbitz et al., 2000). Les complexes organo-métalliques, eux-mêmes solubles dans la solution du sol, et les métaux en phase colloïdale mobile, peuvent être transportés sous l'action de l'écoulement sans nécessairement s'adsorber sur les constituants du sol (Amrhein et al., 1993; Mason et al., 1999). De fait, l'approche par isothermes peut donner lieu à une surestimation de la quantité retenue par le sol en conditions réelles ; le rôle global des colloïdes est toutefois assez complexe à appréhender, car une partie peut également se retrouver piégée à l'interface air-eau sous l'effet de la tension superficielle (McGechan and Lewis, 2002).

Malgré l'importance potentielle du transfert facilité par les colloïdes, les modèles mathématiques visant à reproduire leur mouvement dans un milieu poreux non saturé, leurs dynamiques d'attachement (et détachement éventuel) sur la phase solide immobile, ainsi que leurs interactions avec l'interface air-eau, demeurent difficiles à mettre en œuvre (Flury and Qiu, 2008). Ceci est dû au manque de compréhension de certains mécanismes en eux-mêmes, dont la mise en équations fait intervenir un certain nombre de paramètres empiriques, et surtout à la difficulté d'acquérir des données de calage-validation *via* des études *in situ*.

1.2.3.5 Détermination des paramètres décrivant le transport dissous

La méthode expérimentale usuelle de détermination du coefficient D repose sur la résolution de l'équation d'advection-dispersion, dans le cas d'un traceur non-réactif ($S = 0$). La valeur de D est déduite d'une courbe de percée $C(z = z_0, t)$, d'un profil de concentration $C(z, t = t_0)$, ou des moments (temporels et spatiaux, respectivement) des deux courbes précédentes. Si l'on considère (i) un sol saturé traversé par un flux d'eau constant, (ii) une concentration uniforme C_i dans le sol à l'instant initial, (iii) une injection continue de soluté en surface, à la concentration C_0, et (iv) un gradient de concentration nul à l'infini, on peut montrer que la concentration C a pour expression :

$$C(z,t) = C_i + (C_0 - C_i)\left(\frac{1}{2}\mathrm{erfc}\left(\frac{z-Ut}{2\sqrt{Dt}}\right) + \frac{1}{2}\exp\left(\frac{Uz}{D}\right)\mathrm{erfc}\left(\frac{z+Ut}{2\sqrt{Dt}}\right)\right)$$

avec comme précédemment $U = q/\theta_s$, vitesse locale de l'eau dans les pores du sol saturé, et $\mathrm{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_x^{+\infty} e^{-u^2} du$ (van Genuchten and Alves, 1982). L'existence d'une solution analytique de l'équation d'advection-dispersion peut ainsi éviter le recours à des outils numériques de modélisation inverse. La dispersivité du sol α_L correspond à la pente $\partial D/\partial U$, que l'on déduit soit d'un seul essai, en supposant que $D_0 \simeq 0$, soit de plusieurs essais réalisés à des vitesses de Darcy différentes.

Le terme dispersif est toutefois sujet à un certain nombre d'incertitudes. L'analyse menée par Koestel et al. (2012) suggère une absence de lien entre le paramètre α_L et la texture du sol (Figure 1.6.a). *De facto*, plusieurs études ont mis en évidence le fait que la dispersivité n'était pas une caractéristique intrinsèque du sol considéré, étant donné que la valeur mesurée augmente avec la distance de

transport L (Figure 1.6.b) ; cette dépendance est attribuée aux hétérogénéités du sol, qui favorisent le phénomène de dispersion, et dont l'occurrence est plus probable sur de longues distances (Bromly et al., 2007; Vanderborght and Vereecken, 2007). Ce constat a pour conséquence immédiate que les mesures usuelles de α_L, en laboratoire, peuvent sous-estimer l'importance des processus dispersifs *in situ*. En conséquence, plusieurs auteurs ont proposé des relations empiriques liant α_L et L, sur la base d'une synthèse de données expérimentales[29] (Figure 1.6.c). L'approche la plus commune dans les travaux de modélisation, issue de l'analyse menée par Gelhar et al. (1992), consiste à prendre $\alpha_L = L/10$ (Boissard and Decung, 2012). En formant des classes de distances et de dispersivités, et en considérant les valeurs médianes de chaque classe, Vanderborght and Vereecken (2007) sont parvenus à la relation linéaire $\alpha_L = 1,23 + 0,046\,L$, valable *a priori* pour $L \leq 2$ m. Arya (1986), Neuman (1990), et Schulze-Makuch (2005), qui ont cherché à ajuster une loi puissance sur les données expérimentales, ont obtenu respectivement $\alpha_L = 0,177\,L^{0,73}$, $\alpha_L = 0,0175\,L^{1,46}$, et $\alpha_L = 0,204\,L^{0,81}$. Les auteurs n'ont pas spécifié pas de gamme de validité pour ces lois, qui ont été établies à partie de données acquises à des échelles spatiales variant entre quelques centimètres et plusieurs kilomètres.

Afin d'évaluer l'erreur commise en utilisant la relation $\alpha_L = L/10$ pour estimer la dispersivité d'un sol quelconque, on a réalisé une synthèse de $N = 549$ données issues de la littérature, de manière à déterminer la distribution statistique de la variable α_L/L (Figure 1.6.d). Les moyennes géométrique et arithmétique des réalisations de α_L/L valent respectivement 0,09 et 0,21 ; en outre, les observations conduisent à accepter l'hypothèse selon laquelle $\log(\alpha_L/L)$ suit une loi normale (test de Lilliefors, $p = 0,1$), de sorte que $\alpha_L/L \sim \log\mathcal{N}(\mu = -1,06\,;\, \sigma = 0,56)$.

Les paramètres caractéristiques des modèles à double porosité (θ_B et ξ) sont déduits d'essais au traceur réalisés dans des conditions hydrodynamiques particulières, pour lesquelles les équations gouvernant l'évolution de C_A et C_B possèdent une solution simple. À titre d'exemple, Jaynes et al. (1995) ont montré qu'en négligeant la dispersion hydrodynamique, l'injection d'un composé non réactif à teneur en eau et débit constants peut être décrite par l'équation suivante — dont on utilise en général la forme linéarisée :

$$C(z,t) = C_0\left(1 - \frac{\theta_B}{\theta}\exp\left(-\frac{\xi}{\theta_B}\left(t - \frac{z}{U_A}\right)\right)\right) \quad \text{pour } t \geq \frac{z}{U_A}$$

où $C = (\theta_A\,C_A + \theta_B\,C_B)/\theta$ est la concentration moyenne de l'eau du sol, C_0 désigne la concentration injectée à la surface, et $U_A = q/\theta_A$ est la vitesse locale de l'eau mobile. L'inventaire et la description des méthodes disponibles pour déterminer les paramètres θ_B et ξ, qui incluent des essais à traceurs multiples, des essais à débit intermittent, et des mesures TDR, dépasse le cadre de cette synthèse bibliographique ; le lecteur intéressé pourra consulter les travaux de Heitman et al. (2007), Ilsemann et al. (2002), et Lee et al. (2000), qui proposent une analyse approfondie de la littérature.

29. Dans ce qui suit, l'ensemble de ces relations seront données pour α_L et L exprimées en cm.

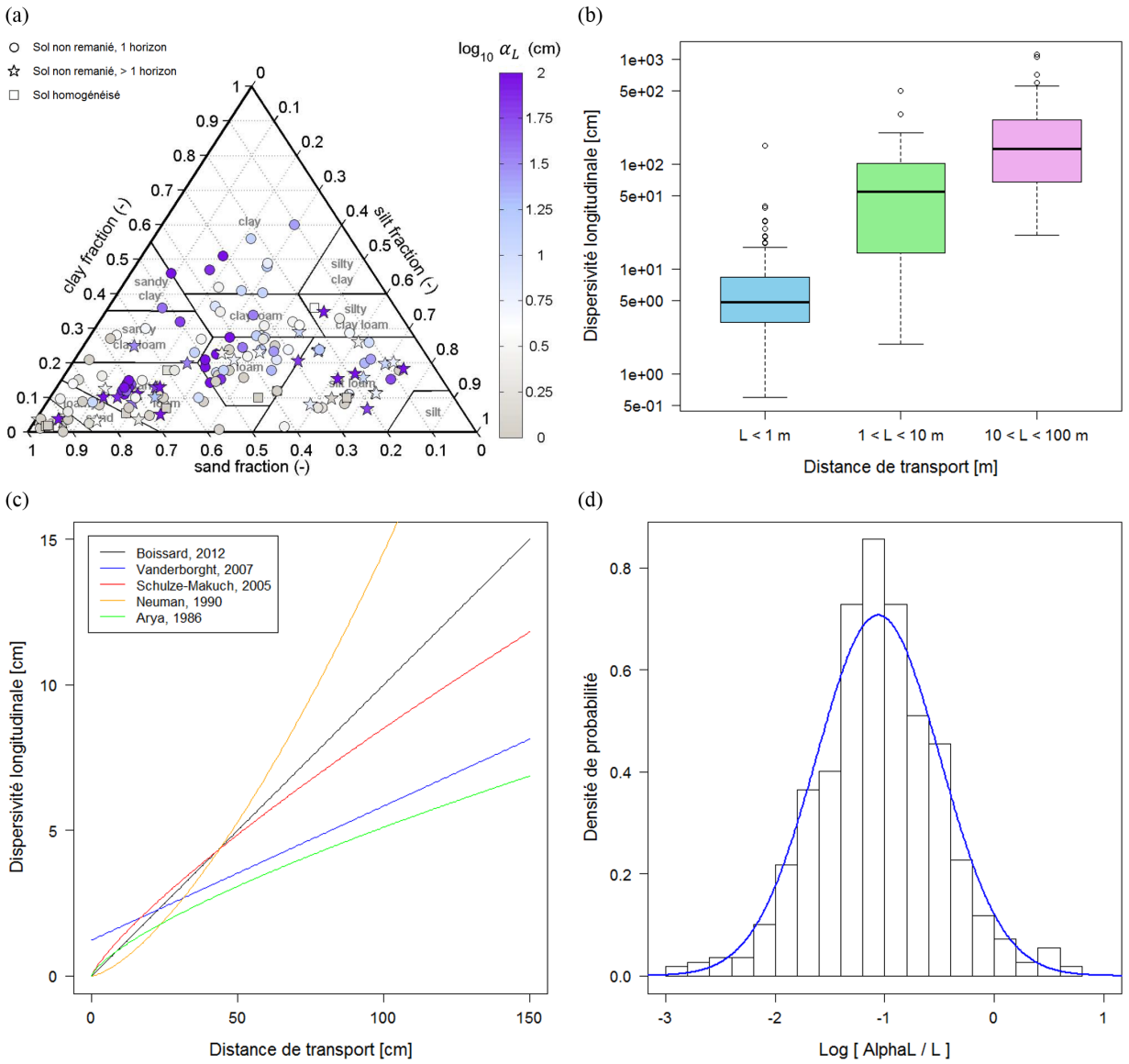


FIGURE 1.6 – Illustration des incertitudes sur le terme dispersif : (a) Relation entre la dispersivité et la texture du sol (d'après Koestel et al. (2012)) ; (b) Relation entre dispersivité du sol et distance de transport (données compilées d'après Comunian and Renard (2009)) ; (c) Lois empiriques $\alpha_L = f(L)$ proposées par différents auteurs pour décrire les données expérimentales ; (d) Distribution statistique de la variable $\log(\alpha_L/L)$.

1.2.4 Bilan

Les mécanismes qui ont été décrits dans ce chapitre sont synthétisés sur les figures 1.7 et 1.8, qui schématisent le devenir possible d'un contaminant métallique et celui d'un contaminant organique hydrophobe à l'intérieur du sol. Les flèches en pointillés symbolisent des processus lents.

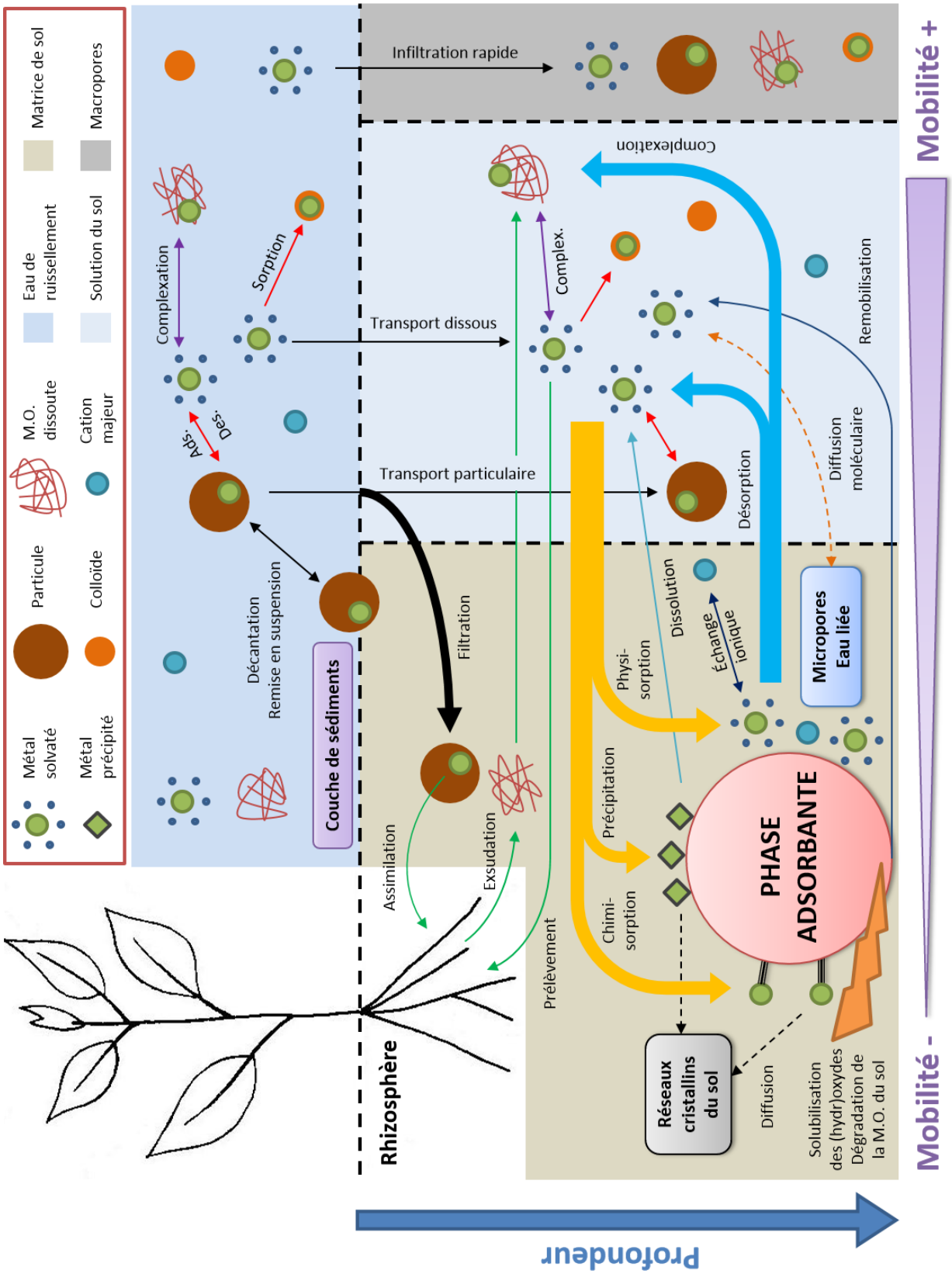


FIGURE 1.7 – Bilan des mécanismes gouvernant le transfert et la rétention des métaux dans le sol.

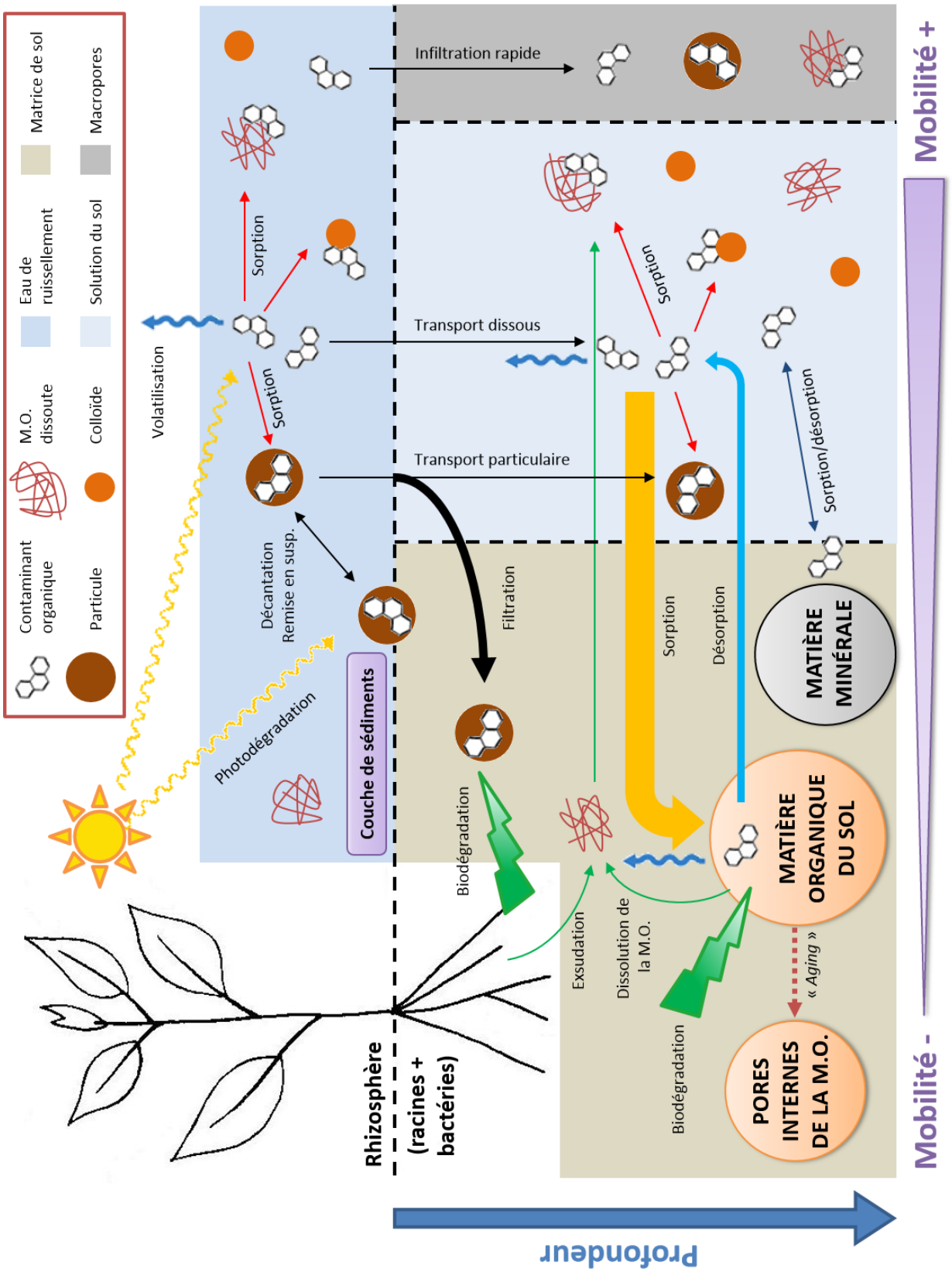


FIGURE 1.8 – Bilan des mécanismes gouvernant le transfert, la rétention, et la dissipation éventuelle des contaminants organiques hydrophobes dans le sol.

Chapitre 2

Mesure des niveaux de contamination et de la distribution spatiale des métaux et HAP dans différents ouvrages aux caractéristiques contrastées

« Regardons ensemble passer ce siècle, avec les certitudes qu'il a abondamment dispensées, avec les incertitudes dont il est non moins prodigue : se confronter aux unes et aux autres nous aidera à dessiner notre projet, à en décrire quotidiennement la nécessité. Nous voulons constante la transition de l'œuvre [devenue] modèle à l'expérience résolue et aventureuse. »

Pierre Boulez, *Passage du $XX^{ème}$ siècle*, IRCAM, 1977

2.1 État de l'art

2.1.1 Méthodologies expérimentales : de la nécessité d'une harmonisation

Les études expérimentales qui traitent de la contamination du sol dans des ouvrages d'infiltration peuvent répondre à différents objectifs : (i) étudier la distribution spatiale d'une ou plusieurs substance(s), autrement dit l'étendue latérale et/ou verticale de la zone polluée ; (ii) déterminer des indicateurs du niveau de contamination global du site d'étude, ce qui revient le plus souvent à estimer les teneurs moyennes des substances considérées, et éventuellement l'incertitude associée ; (iii) relier l'un ou l'autre des éléments précédents à des caractéristiques du site et/ou de son bassin versant. De tels objectifs impliquent de s'interroger sur la représentativité de l'échantillonnage de sol, sur les substances à rechercher, ainsi que sur les paramètres explicatifs à prendre en compte.

Au cours du travail de synthèse bibliographique mené en amont des investigations expérimentales, on s'est attaché à comparer les méthodologies des études existantes et à prendre du recul sur leur pertinence. L'ensemble des éléments qui ont alimenté cette analyse est présenté dans la troisième partie de l'article I ; on en rapporte ici les principales tendances.

D'une étude à l'autre, on constate un manque de systématique dans le nombre et l'emplacement des points d'échantillonnage ainsi que la profondeur maximale d'investigation ; ces choix ne sont pas toujours guidés par des considérations statistiques, ni par une réflexion préalable sur les spécificités de l'ouvrage, si ce n'est la position du point d'arrivée d'eau (Achleitner et al., 2007; DiBlasi et al., 2009; Mikkelsen et al., 1996; Paus et al., 2014; Remmler and Hütter, 2001; Winiarski et al., 2006). Ainsi est-il rare que la stratégie d'échantillonnage des auteurs inclue des éléments tels que la topographie des ouvrages (Barraud et al., 2005; Dechesne et al., 2004b), leur fonctionnement hydraulique réel [1] (Jones and Davis, 2013; Napier et al., 2009), ou encore leurs caractéristiques pédologiques Camponelli et al. (2010); Ganaye et al. (2007); Jones and Davis (2013). La représentativité des profils de contamination établis lors de ces études expérimentales est très rarement mise en perspective avec la variabilité spatiale des teneurs de surface en polluants, que plusieurs études ont clairement mise en évidence et discutée (Kluge and Wessolek, 2012; Le Coustumer et al., 2007; Napier et al., 2009). Dans le contexte plus général de l'étude de sols hétérogènes, certains auteurs se sont attachés à démontrer qu'une stratégie d'échantillonnage était sensiblement plus efficace lorsqu'elle était menée en deux phases (Barth et al., 1989; Pitard, 1993), recommandation intégrée à la norme ISO 10381-5 (2005) relative à l'investigation des sols pollués en sites urbains et industriels, mais rarement suivie par les auteurs des articles synthétisés dans ce travail.

Les contaminants recherchés et les méthodes analytiques diffèrent également de manière notable d'une étude à l'autre. Si le cuivre, le plomb et le zinc forment un socle commun à la quasi-totalité des investigations, les autres contaminants métalliques n'ont pas fait l'objet d'autant d'attention dans les ouvrages d'infiltration. Par ailleurs, les HAP ont seulement été documentés dans un tiers des études disponibles ; à l'instar des analyses d'eaux de ruissellement, les composés recherchés sont généralement les 16 HAP classés « substances prioritaires » par l'US-EPA, ou un sous-ensemble de cette liste, dont on donne fréquemment la somme des teneurs sans détailler leur distribution entre les différents congénères. En outre, la minéralisation de la matrice solide, étape préalable à l'analyse des métaux, n'a pas toujours été réalisée au moyen du même réactif [2], si bien que les teneurs déterminées *in fine* ne sont pas forcément représentatives de la même spéciation. L'établissement de profils de contamination s'accompagne souvent de la détermination d'un ou plusieurs paramètre(s)

1. Dans l'article IV, on s'attache à démontrer sur un exemple que le fonctionnement hydraulique des ouvrages d'infiltration n'est pas toujours correctement appréhendé, surtout pour les événements pluvieux courants. C'est le sens de cette mention de « fonctionnement hydrologique *réel* ».

2. Le réactif le plus couramment employé est l'eau régale ($HCl + HNO_3$), puis viennent l'acide nitrique et l'acide fluorhydrique.

pédologique(s) afin de guider l'interprétation des résultats ; néanmoins il n'existe pas de référentiel unifié pour le choix de ces variables explicatives[3], et ces dernières ne sont pas toujours acquises avec la même résolution spatiale que les contaminants — voire font l'objet d'une seule mesure par site.

On note enfin une assez grande disparité des méthodes d'évaluation des teneurs de « référence » pour caractériser, sinon l'état initial du sol[4], du moins l'état actuel d'un sol identique mais non soumis à l'infiltration des eaux de ruissellement. Cette estimation constitue pourtant un prérequis au calcul non biaisé de l'*accumulation* de contaminants, et donc du flux retenu par le sol. Le lecteur est renvoyé à l'article I pour un inventaire de ces différentes méthodes, dont peu s'avèrent entièrement satisfaisantes. À titre d'exemple, le fait de prélever un ou plusieurs échantillon(s) à une cote différente du fond de l'ouvrage (*e.g.* à proximité immédiate ou sur les flancs d'un bassin décaissé (Achleitner et al., 2007; Lind and Karro, 1995; Paus et al., 2014)) revient à échantillonner un horizon qui ne possède pas nécessairement les mêmes caractéristiques ni le même fond géochimique que la zone où l'eau s'infiltre, et peu d'auteurs ont vérifié la concordance des paramètres pédologiques entre leur site d'étude et les échantillons de référence (Dechesne et al., 2004b, 2005).

L'ensemble de ces remarques appelle une harmonisation des méthodes expérimentales, si l'on souhaite, d'une étude à l'autre, parvenir à des jeux de données raisonnablement comparables, auxquels on puisse appliquer des outils d'analyse statistique multivariée. Pour l'heure, la comparaison directe des teneurs mesurées dans les sols se heurte encore, et à de multiples égards, à des questions de représentativité, mais les résultats issus de la littérature permettent tout de même d'esquisser de grandes tendances, que l'on synthétise ci-après.

2.1.2 Comportement usuel des polluants étudiés

2.1.2.1 Niveaux de contamination rencontrés en surface

En premier lieu, il semble intéressant de fixer quelques ordres de grandeurs sur les niveaux de contamination atteints à la surface des ouvrages d'infiltration. À l'évidence, le terme même de « surface » est sujet à discussion, dans la mesure où les profondeurs d'échantillonnage varient elles aussi d'une étude à l'autre ; néanmoins le souci d'objectivité dans la présentation des résultats se heurte à une trop grande disparité des méthodologies expérimentales pour raisonner par classes homogènes. Ainsi, le terme « contamination de surface » désignera dans ce paragraphe des teneurs mesurées dans des échantillons de 1 à 10 cm d'épaisseur selon les cas. La figure 2.1 synthétise les teneurs maximales en cuivre, plomb, zinc, et cadmium, rencontrées dans des dispositifs variés, classés

3. On trouve, par fréquence décroissante d'apparition dans les articles synthétisés, la distribution granulométrique, les matières organiques (perte au feu ou carbone organique total), le pH, les carbonates ($CaCO_3$ ou carbonates totaux), la vitesse d'infiltration, la CEC, et les nutriments du sol.

4. Peu d'auteurs ont eu à leur disposition des données collectées lors de la mise en place des ouvrages (Mason et al., 1999; Remmler and Hütter, 2001).

selon leur type de bassin versant d'apport (Achleitner et al., 2007; Amrhein et al., 1992; Aryal et al., 2006, 2007; Barraud et al., 1999; Boivin et al., 2008; Camponelli et al., 2010; Dechesne et al., 2004b, 2005; Dierkes and Geiger, 1999; Ganaye et al., 2007; Hossain et al., 2007; Ingvertsen et al., 2011; Jones and Davis, 2013; Kluge and Wessolek, 2012; Kluge et al., 2014; Le Coustumer, 2008; Legret et al., 1992; Li and Davis, 2008; Lind and Karro, 1995; Mason et al., 1999; Mikkelsen et al., 1996; Napier et al., 2009; Nightingale, 1975; Norrström and Jacks, 1998; Paus et al., 2014; Remmler and Hütter, 2001; Ruban, 2005; Schroeder, 1995; Strömvall et al., 2007; Werkenthin et al., 2014; Winiarski et al., 2006). À titre de comparaison, la médiane et le 9ème décile d'une série de $>$ 11000 analyses réalisées sur des sols agricoles français s'élèvent respectivement à 14 et 28 mg/kg pour le cuivre, 26 et 44 mg/kg pour le plomb, 59 et 102 mg/kg pour le zinc, et 0,3 et 0,7 mg/kg pour le cadmium (Baize et al., 2007).

L'ensemble des auteurs qui ont abordé cette question ont conclu à l'absence de corrélation entre les teneurs superficielles en métaux et la durée de fonctionnement des ouvrages, et ce, même lorsque ceux-ci sont implantés dans des environnements similaires (Achleitner et al., 2007; Dierkes and Geiger, 1999; Ingvertsen et al., 2011; Le Coustumer, 2008; Nightingale, 1975; Paus et al., 2014). De même que le zinc est généralement le métal que l'on retrouve aux concentrations les plus élevées dans les eaux de ruissellement, de même, il est fréquent de rencontrer des teneurs en zinc supérieures à 500 voire 1000 mg/kg dans le sol des dispositifs d'infiltration. Les niveaux de contamination en cuivre et en plomb sont souvent du même ordre de grandeur (50-300 mg/kg), à l'exception des ouvrages les plus anciens, dans lesquels on retrouve la signature caractéristique de la pollution par l'essence plombée ($>$ 1000 mg/kg) (Mikkelsen et al., 1996; Nightingale, 1975; Ruban, 2005). Le cadmium est généralement détecté en quantités beaucoup plus faibles que les trois autres métaux, avec des teneurs inférieures de 2 à 3 ordres de grandeur. Pour ce qui est des HAP, on constate un impact assez net des caractéristiques du bassin versant sur les niveaux de contamination, et plus particulièrement (i) le trafic moyen journalier, (ii) la classe de trafic (*i.e.* la proportion de poids lourds), et (iii) l'importance des activités industrielles. Ainsi, la somme des teneurs des 16 composés prioritaires[5] varie entre 1 et 23 mg/kg dans des ouvrages de gestion à la source tels que des noues (Dierkes and Geiger, 1999; Strömvall et al., 2007), des dispositifs de biofiltration (DiBlasi et al., 2009), ou de petits bassins d'infiltration (Napier et al., 2009), tandis que plusieurs auteurs ont mis en évidence des teneurs bien plus élevées ($\sum^{16}$ HAP = 84, $>$ 97, et 110-220 mg/kg) dans différents ouvrages situés respectivement en zone industrielle (Schroeder, 1995), à proximité d'une zone de stationnement de poids lourds (Dechesne et al., 2004b), et en zone urbaine dense (Mikkelsen et al., 1996).

En comparaison des teneurs de « référence » utilisées par les auteurs — leur pertinence et leur

5. Dans tout ce qui suit, ce paramètre sera noté $\sum^{16}$ HAP.

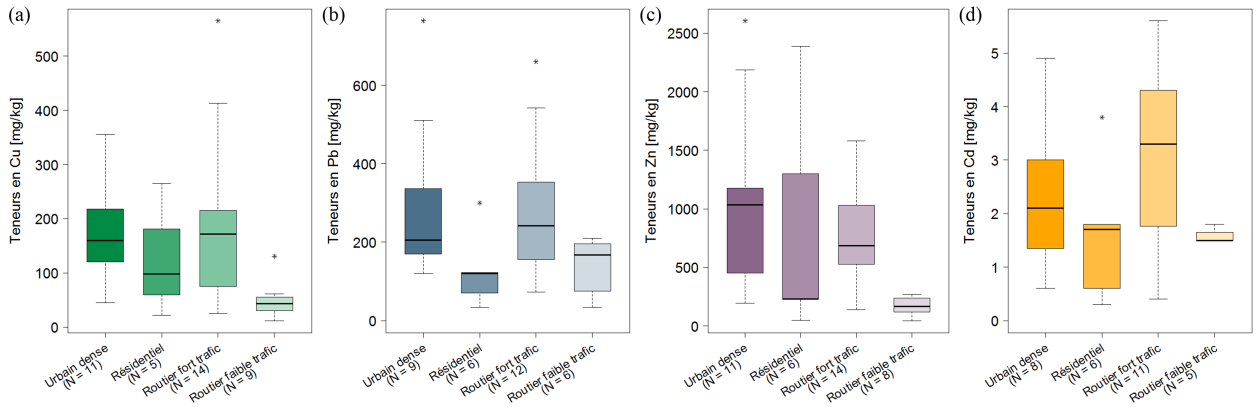


FIGURE 2.1 – Teneurs maximales en (a) cuivre, (b) plomb, (c) zinc, et (d) cadmium [mg/kg] mesurées à la surface de différents ouvrages d'infiltration, classés en fonction de leur bassin versant.

représentativité fussent-elles discutables — les valeurs que l'on vient de présenter attestent d'un potentiel certain de contamination des sols dans les ouvrages de gestion à la source du ruissellement, contamination dont on discute à présent l'étendue spatiale au regard des études disponibles.

2.1.2.2 Distribution spatiale des contaminants

Métaux Tous les auteurs ne sont pas parvenus aux mêmes conclusions quant à la répartition « horizontale » des métaux, hormis le fait que les teneurs de surface présentent dans l'ensemble une importante variabilité spatiale, avec des tendances potentiellement différentes pour le cuivre, le plomb, le zinc, et le cadmium (Kluge and Wessolek, 2012; Le Coustumer et al., 2008). Dans des ouvrages équipés d'une arrivée d'eau ponctuelle, les échantillons les plus contaminés ont été prélevés soit au niveau du tuyau d'arrivée (Dechesne et al., 2005; Le Coustumer et al., 2007; Napier et al., 2009), soit au point bas (Dechesne et al., 2004b). De même, dans des dispositifs longitudinaux de bord de route, les teneurs maximales ont été mesurées soit à proximité immédiate de la chaussée (Kluge et al., 2014; Norrström and Jacks, 1998), soit à plus d'un mètre de celle-ci (Boivin et al., 2008; Dierkes and Geiger, 1999; Lind and Karro, 1995; Werkenthin et al., 2014). Certains auteurs ont mis en évidence une décroissance de la contamination en suivant le cheminement de l'eau dans les ouvrages (Jones and Davis, 2013; Napier et al., 2009; Norrström and Jacks, 1998), qu'ils ont interprétée comme la conséquence d'une infiltration « locale » de l'eau lors des événements pluvieux de faible intensité. Dans d'autres études, en revanche, la distribution des métaux dans l'horizon superficiel possède à l'évidence des sources de variabilité non identifiées (Kluge et al., 2014; Kluge and Wessolek, 2012; Le Coustumer et al., 2007).

La distribution usuelle des métaux le long d'un profil vertical, dont la figure 2.2 présente quelques exemples caractéristiques, consiste en une décroissance des teneurs avec la profondeur, ce qui suggère

que la rétention des contaminants a lieu préférentiellement dans les horizons de surface. Schématiquement, dans la plupart des sites étudiés, une zone de « transition », caractérisée par de forts gradients, sépare la région contaminée, en surface, d'une région où les teneurs sont proches des valeurs de référence. Comme cela a été mentionné plus haut, la durée de fonctionnement des ouvrages n'est pas corrélée aux teneurs de surface, mais il semble qu'elle influe sur la forme du profil, et plus précisément sur l'étendue en profondeur de la contamination. Ainsi, dans les dispositifs les plus récents ($<$ 5 ans), on retrouve la zone de transition dans les 10 premiers centimètres (Jones and Davis, 2013; Li and Davis, 2008; Paus et al., 2014; Remmler and Hütter, 2001; Schroeder, 1995), tandis que les teneurs tendent à devenir uniformes dans l'horizon superficiel des ouvrages plus anciens, où l'on rencontre parfois la signature des métaux urbains jusqu'à 75 cm voire 1 m de profondeur (Barraud et al., 1999; Camponelli et al., 2010; Dierkes and Geiger, 1999; Kluge et al., 2014; Norrström and Jacks, 1998).

Il existe néanmoins plusieurs contre-exemples aux tendances qui viennent d'être avancées. En effet, certains auteurs ont mis en évidence une augmentation brusque des teneurs en métaux au milieu du profil (*i.e.* entre 50 cm et 1,5 m de profondeur), alors que les valeurs de référence semblaient atteintes dans les échantillons supérieurs (voir par exemple les profils bleu foncé sur la figure 2.2). Dans chacun des cas, l'horizon de sol correspondant possédait une composition différente des horizons sus-jacents, avec notamment un taux plus élevé de carbone organique et d'argiles granulométriques (Dechesne, 2002; Ganaye et al., 2007; Legret et al., 1992; Mikkelsen et al., 1996; Winiarski et al., 2006). Au regard de ces observations, nous pouvons dès à présent suggérer deux interprétations de ce phénomène, qui n'ont absolument pas les mêmes implications en termes de rétention des polluants par le sol : (i) cette augmentation peut être liée à une anomalie du bruit de fond géochimique, ou à une contamination « historique » de l'horizon de sol en question (par exemple s'il s'agit de remblais) ; (ii) du fait de ses meilleures capacités de rétention, cet horizon a pu « intercepter » des flux de métaux issus de la surface, qui n'avaient pas été retenus jusqu'à cette profondeur. Cette discussion, fondamentale mais globalement absente des articles synthétisés, sera menée à la lumière des résultats expérimentaux acquis au cours des présents travaux de thèse.

On compte enfin un nombre limité de cas où les teneurs en métaux augmentent avec la profondeur (voir par exemple le profil violet sur la figure 2.2.c), ce qui démontre sans équivoque une migration verticale au-delà de l'horizon superficiel (Amrhein et al., 1992; Norrström and Jacks, 1998; Remmler and Hütter, 2001). Dans les deux premiers cas, les auteurs ont interprété cette observation comme une conséquence de l'application prolongée de sels de déverglaçage sur les chaussées avoisinantes. Dans le troisième, la noue en question avait fonctionné pendant 50 ans sans opération de maintenance, et le pouvoir tampon du sol était vraisemblablement épuisé (pH$\sim$4), ce qui, comme nous l'avons vu à la Section 1.2.2, a pour effet d'accroître la mobilité des contaminants métalliques. En échantillonnant

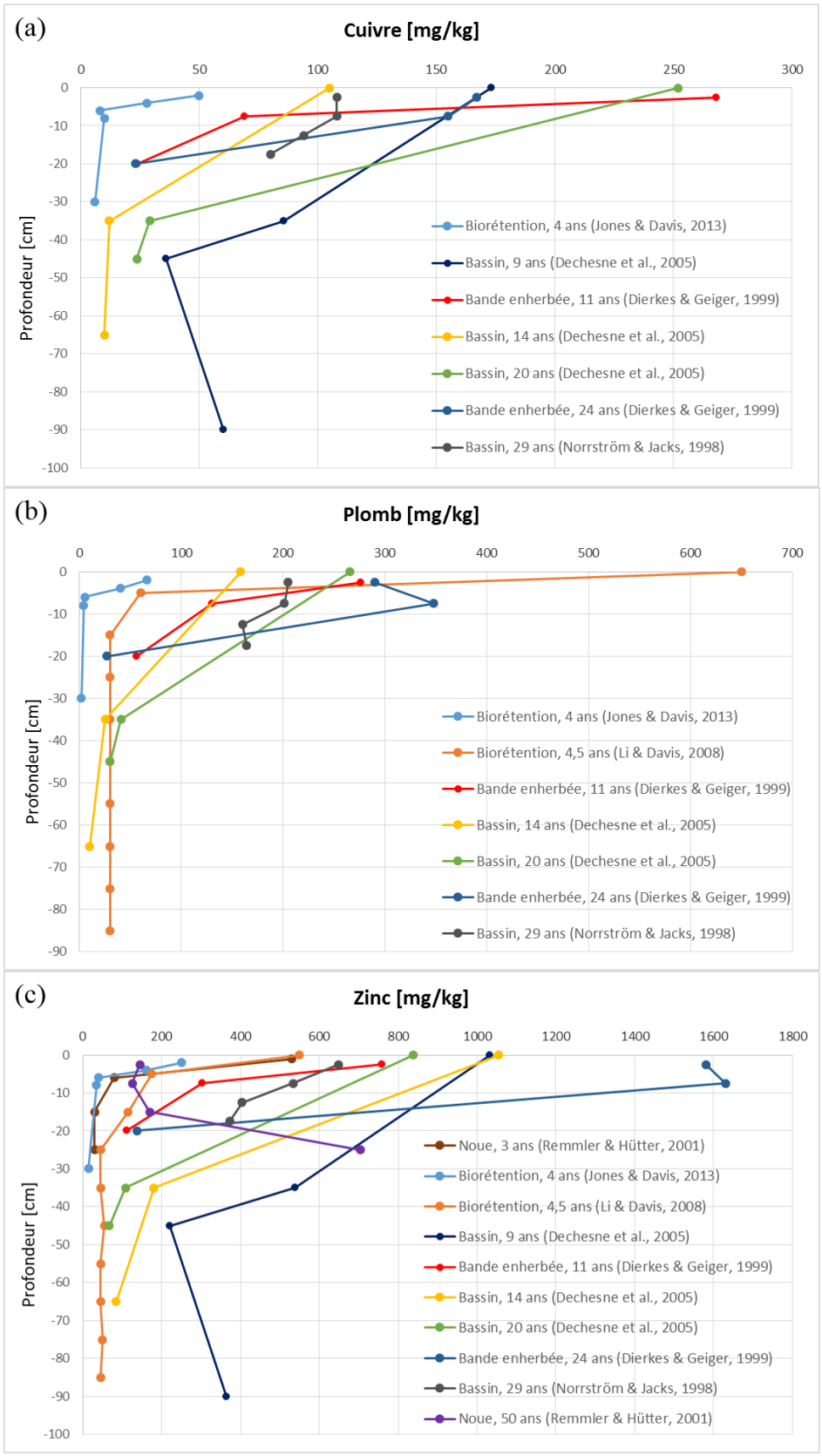


FIGURE 2.2 – Profils de contamination issus de la littérature : (a) cuivre, (b) plomb, et (c) zinc.

le sol à quelques mois d'intervalle, plusieurs auteurs ont constaté une diminution des teneurs en certains métaux au-delà de 1 m de profondeur (*e.g.* Cu passe de 19 à 7, Pb de 9 à 5, et Zn de 31 à 13 mg/kg), concluant ainsi à une lixiviation (Li and Davis, 2008; Mason et al., 1999). Une certaine prudence est néanmoins de mise, car le plan d'échantillonnage ne garantit pas que le sol ait été collecté exactement au même endroit, et ne tient pas compte des hétérogénéités du matériau filtrant qui ont pourtant été mises en évidence dans ces études.

HAP La distribution des HAP à la surface des ouvrages d'infiltration a été moins documentée que celle des métaux, et souvent avec une résolution spatiale plus faible. Toutefois, l'ensemble des études disponibles ont démontré une accumulation significative à proximité de la zone d'arrivée d'eau, suivie dans la plupart des cas d'une décroissance des teneurs à mesure que l'on s'éloigne de cette zone (Dechesne et al., 2004b; DiBlasi et al., 2009; Dierkes and Geiger, 1999; Napier et al., 2009). Il est couramment avancé qu'une telle répartition résulte d'une sédimentation rapide des matières en suspension à leur arrivée dans les ouvrages, étant donné la nature essentiellement particulaire des HAP dans les eaux de ruissellement (*cf.* Paragraphe 1.1.3). C'est cette même propriété qui explique la répartition verticale des HAP, soumis dans le sol au phénomène de filtration mécanique, et que l'on détecte rarement au-delà de 20 cm de profondeur (Dechesne et al., 2004b; DiBlasi et al., 2009; Schroeder, 1995). Cependant, le caractère monotone des profils de teneurs est moins systématique que pour les métaux, et l'on dispose de quelques exemples dans lesquels la migration des HAP dépasse 1 m de profondeur, dans des accotements de voirie et au fond de puisards d'infiltration ; les auteurs ont émis l'hypothèse que les HAP avaient été transportés sous forme colloïdale, ou à travers des macroporosités du sol (Mikkelsen et al., 1997; Strömvall et al., 2007). Les congénères que l'on retrouve aux teneurs les plus élevées sont le fluoranthène et le pyrène (Barraud et al., 2005; DiBlasi et al., 2009) ; à l'inverse, les HAP légers (naphtalène, acénaphtène et acénaphtylène) sont communément sous la limite de détection — même en surface — ce qui indique l'intervention de mécanismes de dissipation (Schroeder, 1995). Napier et al. (2009) ont mesuré des teneurs supérieures dans les zones les plus fréquemment inondées, ce qui peut être dû à un apport plus important de HAP particulaires dans cette partie des ouvrages, mais pourrait également suggérer que les processus de dégradation sont partiellement inhibés en milieu anoxique.

2.1.3 Incertitudes résiduelles et besoins de recherche

À la lumière de cette analyse, les principales questions et carences associées aux résultats expérimentaux actuels sont :

— des *incertitudes métrologiques* liées à la diversité de stratégies d'échantillonnage du sol et de méthodes d'analyse des contaminants. Nous avons notamment démontré la nécessité d'une sélection judicieuse et raisonnée des emplacements de carottage, afin d'assurer aux profils de

contamination une représentativité optimale. L'intérêt d'un échantillonnage en deux phases, tel que préconisé par Barth et al. (1989) et Pitard (1993), a ainsi été souligné.

— une *absence de référentiel commun* pour la sélection des variables explicatives, en vue d'une analyse approfondie et systématique des corrélations entre teneurs en contaminants et caractéristiques du site (celles-ci incluant aussi bien les paramètres du sol que les propriétés du bassin versant).

— des *observations contradictoires* sur la distribution spatiale des métaux à la surface des ouvrages, dont il semble que les sources de variabilité demeurent mal appréhendées.

— des cas avérés de *migration en profondeur* des métaux et/ou HAP, constituant des contre-exemples à la vision classique selon laquelle le flux polluant est intégralement retenu par les horizons superficiels du sol — du moins en l'absence d'écoulements préférentiels et de transport colloïdal.

— une absence de discussion sur le lien entre *processus théoriques* de rétention des contaminants et résultats expérimentaux À titre d'exemple, les mécanismes physiques affectant les espèces en phase particulaire (*i.e.* sédimentation et filtration) sont souvent invoqués comme clé d'interprétation des résultats, mais leur contribution à la rétention globale des contaminants n'a jamais été quantifiée précisément.

— une absence de discussion sur l'*évolution verticale* des capacités de rétention du sol[6].

L'approche expérimentale que l'on a développée dans la suite de ce travail s'efforce de pallier la plupart des faiblesses et incertitudes qui ont été mises en évidence au cours de cette synthèse bibliographique.

2.2 Méthodes expérimentales

2.2.1 Présentation des sites d'étude

Dix ouvrages de gestion à la source des eaux pluviales, dont la majorité a fonctionné pendant plus de 10 ans, ont servi de sites d'étude pour ce travail (Tableau 2.1 et Figure 2.3). Ces derniers, qui incluent bassins d'infiltration, noues, et bandes enherbées, décrivent un *continuum* de tailles d'ouvrages (de 10 à plus de 200 m^2), et sont représentatifs d'une diversité de contextes urbains : 5 d'entre eux collectent essentiellement des eaux de ruissellement de voirie, avec un trafic moyen allant de 1500 à 22000 véhicules par jour, 2 se situent dans un parking pour voitures, 2 possèdent un bassin versant incluant des activités industrielles, et le dernier sert d'exutoire au réseau pluvial d'un petit bassin versant résidentiel. La surface active des bassins versants varie entre 160 m^2 et 3,5 ha. Les deux principaux modes d'apport, à savoir une arrivée d'eau centralisée (tuyau) ou diffuse (ruissellement

6. Ainsi, comme on le verra au troisième chapitre, les auteurs qui ont modélisé le devenir des contaminants dans les ouvrages d'infiltration ont toujours utilisé une unique isotherme d'adsorption pour toute l'épaisseur de sol considérée.

superficiel), sont représentés dans des proportions égales. Bien que les dix sites d'étude soient situés en région parisienne, ils recouvrent une assez grande diversité de textures de sol parmi celles qui sont favorables à l'infiltration : leurs perméabilités, estimées *via* les fonctions de pédotransfert développées par Schaap et al. (2001), varient entre 10^{-6} et 2.10^{-5} m/s. Les données qui ont été utilisées pour la délimitation des bassins versants incluent des plans de recollement (lorsque ceux-ci étaient disponibles), des observations et relevés de terrain, ainsi que des photographies aériennes issues du *Géoportail*.

2.2.2 Échantillonnage et analyse du sol

Comme évoqué au paragraphe 2.1.1, l'un des problèmes qui se posent de manière récurrente lors de la confrontation de données issues de la littérature réside dans la représentativité de l'échantillonnage de sol. C'est la raison pour laquelle une méthodologie d'investigation en deux étapes a été développée, au cours desquelles notre attention s'est portée successivement sur la contamination de l'horizon superficiel, puis sur la distribution verticale des polluants, en élargissant le spectre des substances recherchées. La cartographie des teneurs de surface en métaux, déterminées avec une haute résolution spatiale, fournit non seulement des indications sur le fonctionnement des ouvrages, mais constitue également un critère objectif de sélection des emplacements de carottage — tandis que, comme nous le verrons lors de l'analyse des résultats, un plan d'échantillonnage « *a priori* », fondé sur la distance à la zone d'arrivée de l'eau, aurait pu induire des biais significatifs dans les profils de contamination.

2.2.2.1 Étude du sol de surface

Au cours de la première phase, on a eu recours à un échantillonnage systématique selon une grille rectangulaire, dont la taille des mailles a été choisie de manière à vérifier le plus strict de ces deux critères : (i) collecter au moins 20 échantillons par ouvrage, et (ii) collecter au moins 35 échantillons pour 100 m^2 d'ouvrage. Le protocole est décrit de façon détaillée dans l'article II, aussi se contentera-t-on ici de rappeler que (i) les échantillons de sol ont été prélevés sur une profondeur de 2 à 3 centimètres[7] ; (ii) les investigations de terrain ont aussi permis de cartographier la teneur en eau ainsi que les variations d'épaisseur de l'horizon superficiel (Figure 2.4), au moyen d'une sonde TDR et de sondages à la tarière-gouge sur les 30 premiers centimètres, respectivement ; (iii) dès que possible, plusieurs échantillons de sédiment ont été collectés en bordure de chaussée ou dans le tuyau d'arrivée d'eau.

Après séchage et prétraitement des échantillons, l'analyse élémentaire a été réalisée par spectrométrie de fluorescence X. Le cuivre, le plomb, et le zinc ont été retenus comme traceurs de la contamination urbaine, en raison (i) de leur caractère ubiquiste dans les eaux de ruissellement en milieu urbain et

7. Dans toute la suite de ce chapitre — sauf mention contraire — les termes « contamination de surface » et « teneurs de surface » feront référence à cette épaisseur de sol.

TABLE 2.1 – Caractéristiques principales des dix sites d'étude retenus. Les sites indiqués par une étoile ★ n'ont pas fait l'objet d'une seconde phase d'échantillonnage.

	Dourdan1	*Greffière*	*Alfortville*	*Sausset1*	*Sausset2*
Type d'ouvrage	Bassin de rétention-infiltration	Bassin d'infiltration	Bassin d'infiltration	Bassin d'infiltration	Petit bassin d'infiltration
Bassin versant	Route dép^{tale} à 2 voies (4900 véh/j) + parking attenant à une déchèterie	Résidentiel, toitures en tuiles avec gouttières en Zn (30%) et éléments en Pb, voie de desserte	Activités industrielles et tertiaires, zone logistique (4700 véh/j) + parkings	Parking pour voitures (< 5 rotations/j pour chaque place de stationnement)	Parking pour voitures (< 5 rotations/j pour chaque place de stationnement)
Surface active du BV	7000 m^2	3000 m^2	35000 m^2	400 m^2	160 m^2
Surface de l'ouvrage*	120 m^2 (2%)	65 m^2 (2%)	280 m^2 (1%)	68 m^2 (17%)	10 m^2 (6%)
Mode d'arrivée d'eau	Tuyau Ø600 mm suivi d'un radier en béton d'1 m de large	Tuyau Ø300 mm	Deux tuyaux Ø800 et Ø300 mm à chaque extrémité	Ruissellement superficiel, ouverture large (90 cm)	Ruissellement superficiel, ouverture étroite (15 cm)
Surverse éventuelle	Tuyau surélevé (30 cm)	Aucune	Aucune	Aucune	Aucune
Topographie	Fond plat	Fond plat	Section transversale en V	Pente 5 à 10% près de l'entrée	Fond plat
Durée de fonctionnement	20 ans	15 ans	16 ans	14 ans	14 ans
Végétation	Végétation spontanée	Végétation spontanée	Végétation spontanée	Herbe, arbustes	Plantes herbacées
Texture du sol	Limon sableux	Limon argilo-sableux	Limon argileux	Limon fin	Limon fin
Densité app.	1,2 kg/dm^3	1,1 kg/dm^3	1,4 kg/dm^3	1,1 kg/dm^3	1,2 kg/dm^3

	Chanteraines	*Vitry*	*Dourdan2*★	*Vaucresson*★	*Compans*★
Type d'ouvrage	Noue d'infiltration	Noue d'infiltration	Noue d'infiltration	Noue d'infiltration	Bande enherbée
Bassin versant	Voie de desserte conduisant à une zone d'activités (1500 véh/j dont ∼50% p^{ds} lourds) + petit parking	Intersection en T dans une zone industrielle (dont usine de goudron et centrale à charbon‡)	Rond-point (7300 véh/j) + route + petite zone résidentielle	Route dép^{tale} à 2 voies (4000 véh/j)	Route dép^{tale} à 2×2 voies (22000 véh/j) à proximité d'un aéroport et d'une zone industrielle, glissière en Zn
Surface active du BV	470 m^2	350 m^2	1600 m^2	400 m^2	250 m^2
Surface de l'ouvrage*	54 m^2 (11%)	19 m^2 (5%)	30 m^2 (2%)	12 m^2 (3%)	33 m^2 (13%)
Mode d'arrivée d'eau	Ruissellement superficiel, arrivée diffuse	Ouvertures latérales multiples	Tuyau Ø500 mm	Tuyau Ø200 mm	Ruissellement superficiel, arrivée diffuse
Surverse éventuelle	Grille surélevée (25 cm)	Grille surélevée (25 cm)	Aucune	Aucune	Fossé // à la bande enherbée
Topographie♦	Pente 3 à 15%	Pente 10%	Fond plat	Fond plat	Pente 5%
Durée de fonctionnement	10 ans	10 ans	11 ans	25 ans	3 ans
Végétation	Gazon	Herbe, graminées	Gazon	Végétation spontanée	Prairie
Texture du sol	Limon sableux	Limon	Terreau	Limon argileux	Limon sableux
Densité app.	1,3 kg/dm^3	1,2 kg/dm^3	N. D.	1,4 kg/dm^3	1,6 kg/dm^3

*Dans le cas des noues, il s'agit de la surface du tronçon échantillonné au cours de la première phase expérimentale. Le nombre entre parenthèses indique le ratio entre la surface de l'ouvrage et la surface active du bassin versant.
‡La centrale à charbon de Vitry a été fermée en avril 2015, soit 9 ans après la mise en place de la noue.
♦Dans le cas des noues et de la bande enherbée, la valeur indiquée correspond à la pente transversale.



a. *Dourdan1*



b. *Greffière*



c. *Alfortville*, arrivée d'eau



d. *Alfortville*, fond du bassin



e. *Sausset1*



f. *Sausset2*



g. *Chanteraines*



h. *Vitry*, vue globale



i. *Vitry*, ouvertures latérales



j. *Dourdan2*



k. *Vaucresson*



l. *Compans*

FIGURE 2.3 – Photos des dix sites d'étude retenus

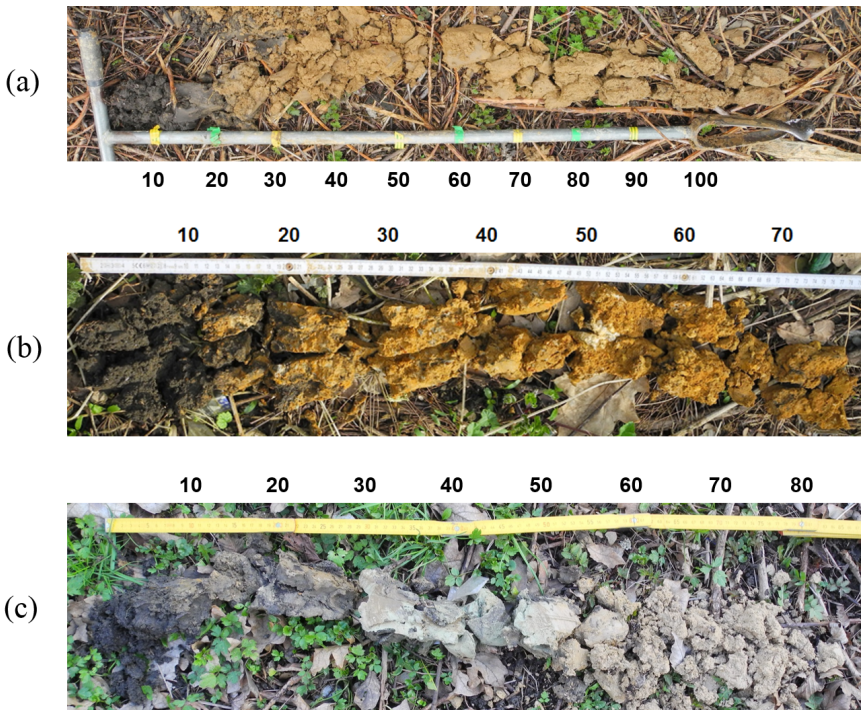


FIGURE 2.4 – Photos des carottes de sol prélevées dans les bassins de (a) *Dourdan1*, (b) *Greffière*, et (c) *Alfortville*. Les profondeurs sont indiquées en centimètres.

routier, (ii) des limites de détection basses, qui ont permis de quantifier ces trois éléments dans la quasi-totalité des échantillons collectés[8], et (iii) de leurs propriétés physico-chimiques contrastées. Dans la palette analytique de l'analyseur, le zirconium a également fait l'objet d'une attention particulière : en effet, cet élément est fréquemment utilisé comme invariant géochimique dans les études pédologiques, en raison de sa très faible mobilité dans les sols et de l'absence de sources anthropiques (Egli and Fitze, 2000) ; ainsi, l'objectif a été d'évaluer si cet élément pourrait constituer un traceur du sédiment urbain. Enfin, la perte au feu des échantillons a été déterminée sur une prise d'essai de 8 à 10 g. Des blancs ont permis de vérifier que la contamination générée par l'ensemble du protocole était négligeable (*cf.* article II).

Les différentes variables régionalisées ont été interpolées par krigeage universel, où l'on suppose que les valeurs mesurées $\chi(x_i, y_i)$ sont des réalisations d'une variable aléatoire $X(x, y)$ qui suit le modèle géostatistique :

8. Bien que les limites de quantification (LQ) dépendent du signal reçu par le spectromètre, *i.e.* de l'échantillon analysé, elle étaient toujours inférieures à 20, 10, et 30 mg/kg pour le cuivre, le plomb, et le zinc respectivement. Quel que soit le site, les teneurs en Zn étaient systématiquement au-dessus de la LQ, et moins de 10% des échantillons présentaient des teneurs en Cu ou Pb $<$ LQ, à l'exception de *Sausset1*, où les teneurs en Pb étaient $<$ LQ dans 75% des échantillons.

$$X(x,y) = \underbrace{\alpha_0 + \sum_{i=1}^{N} \alpha_i f_i(x,y)}_{\text{Composante déterministe}} + \underbrace{\delta(x,y)}_{\text{Composante stochastique}}$$

où les champs scalaires f_i caractérisent l'espérance (au sens probabiliste) de la variable X, α_i sont des inconnues du problème, et δ est une fonction aléatoire stationnaire. La composante déterministe traduit les variations associées au fonctionnement physique des dispositifs, tandis que la composante stochastique traduit toutes les autres sources de variabilité du phénomène observé. Les fonctions f_i qui ont été retenues sont linéaires, à l'exception des sites d'étude présentant un axe de symétrie (*e.g. Alfortville*, dont la section transversale est en V) pour lesquels une fonction paire a été utilisée ($f_1(x,y) = x$ et $f_2(x,y) = |y|$). La grille d'interpolation possède une maille carrée de 10 cm de côté couvrant toute la surface des ouvrages.

Par ailleurs, les teneurs totales en cuivre, plomb, et zinc de certains échantillons ont été analysées *via* une méthode conventionnelle, c'est-à-dire après minéralisation de la matrice solide par attaque acide ($HF + HClO_4$), de façon à construire les relations entre teneurs mesurées par fluorescence X et teneurs totales (Figure 2.5). Trois sites ont été retenus pour mener cette analyse (*Greffière*, *Alfortville*, *Sausset1*), en raison de leurs niveaux de contamination contrastés — comme cela sera présenté en détail dans les développements à venir — et de leurs sols aux textures variées. Nous constatons que la spectrométrie de fluorescence X fournit une estimation fiable des teneurs totales en cuivre et en zinc sur toute la gamme de valeurs rencontrées, mais sous-estime de manière systématique les teneurs en plomb (écart moyen de 16 mg/kg). Étant donné que l'objectif de cette première phase expérimentale est d'appréhender les *variations relatives* des teneurs en métaux à la surface des ouvrages, les résultats présentés dans la suite de ce chapitre correspondront aux valeurs non corrigées.

2.2.2.2 Investigations en profondeur

Suite à cette première phase expérimentale, sept sites d'étude ont été retenus pour les investigations en profondeur [9]. Les cartographies de la contamination superficielle ont permis de délimiter sur chaque site des zones homogènes, dans lesquelles il est *a priori* légitime de constituer des échantillons composites (Figure 2.6). En fonction de la taille des ouvrages et des niveaux de contamination rencontrés, des carottes de sol ont été prélevées dans 2 ou 3 zones : la « zone de référence » [10]

9. À *Vaucresson*, des travaux menés par la collectivité ont déstructuré le sol de la noue après la première phase d'échantillonnage ; à *Dourdan2*, la distribution des métaux en surface ne permettait pas une identification claire des emplacements de carottage ; enfin, le site de *Compans* fait l'objet d'un suivi expérimental approfondi dans le cadre d'une autre étude.

10. Les teneurs mesurées dans cette zone constitueront bel et bien des *valeurs de référence* telles qu'elles ont été définies au paragraphe 2.1.1, c'est-à-dire que l'on se basera sur ces valeurs pour estimer l'*accumulation* de contaminants dans le sol des différents ouvrages. La pertinence d'un tel choix méthodologique sera discutée dans la suite de ce

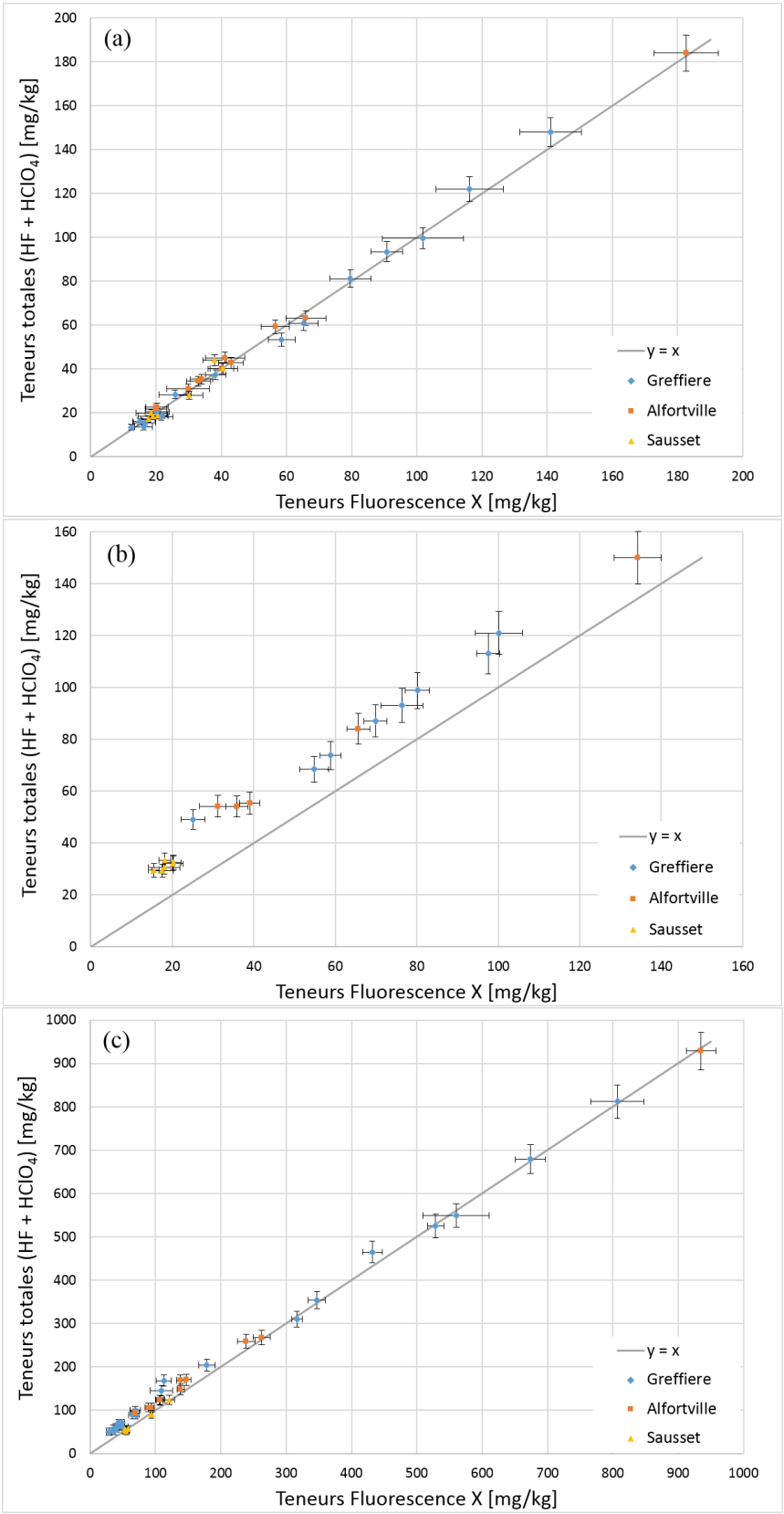


FIGURE 2.5 – Relation entre teneurs mesurées par spectrométrie de fluorescence X et teneurs totales mesurées par une méthode conventionnelle, pour (a) le cuivre, (b) le plomb, et (c) le zinc. Les barres d'erreur matérialisent les intervalles de confiance à 95% de chaque valeur (estimées à partir de $N = 8$ réplicats pour la fluorescence X, et fournies par le laboratoire d'analyse pour les teneurs totales).

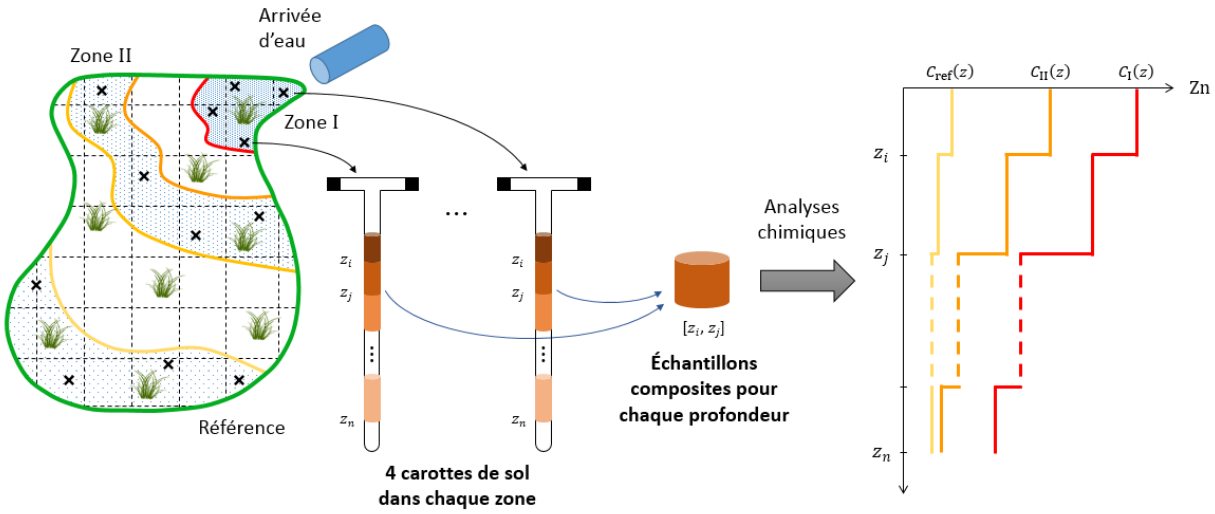


FIGURE 2.6 – Principe de la méthodologie d'échantillonnage

correspond à la région où les teneurs de surface en cuivre, plomb, et zinc, sont inférieures au 1er décile des mesures ; la « zone I » est celle qui présente des teneurs superficielles supérieures au 9ème décile ; enfin, dans certains sites, on a également considéré une « zone II » où les teneurs sont comprises entre les 6ème et 7ème déciles des mesures. Dans chaque zone ont été collectées 4 carottes de sol, jusqu'à une profondeur de 30 à 80 cm selon les sites [11]. Celles-ci ont ensuite été subdivisées en 6 à 9 tranches de 2,5 à 20 cm d'épaisseur, avec une résolution plus élevée à la surface qu'en profondeur ; ce découpage a tenu compte des transitions entre horizons de sol. Les sous-échantillons issus des 4 carottes ont enfin été réunis en des échantillons moyens par profondeur.

Les paramètres suivants ont été analysés sur chaque échantillon de sol : (i) teneurs totales en métaux (Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Ni, Co, et Mo), après dissolution de la matrice solide par attaque acide (HF et $HClO_4$) ; (ii) fraction *mobile* de ces mêmes métaux, *i.e.* quantité extractible au contact d'une solution de $CaCl_2$, qui reproduit l'action des exsudats racinaires sur les métaux adsorbés (Blanchard, 2000; Novozamsky et al., 1993) ; (iii) teneurs des 16 HAP classés polluants prioritaires par l'US-EPA ; (iv) paramètres pédologiques (pH, CEC, perte au feu, carbonates). La granulométrie du sol (en 3 classes) a été déterminée avec une résolution verticale moins fine : les échantillons qui ont fait l'objet d'une analyse granulométrique correspondent aux profondeurs 0-10, 10-30, et le cas échéant 30-50 cm. Le lecteur qui souhaiterait de plus amples détails sur les protocoles de mesure, normes correspondantes, limites de quantification, et incertitudes analytiques, est renvoyé à la section méthodologique ainsi qu'aux données additionnelles de l'article III. *In fine*, ces analyses ont permis de construire des profils de contamination par zone homogène, et de décrire, avec la

chapitre.

11. Ce sont souvent des contraintes locales, telles que la présence de la structure de la route (*Chanteraines*) ou d'un horizon argileux compact (*Alfortville*), qui ont imposé la profondeur maximale d'investigation.

même résolution, l'évolution verticale des paramètres du sol.

2.3 Distribution horizontale de la contamination

2.3.1 Une structure spatiale caractéristique...

Quels que soient les niveaux de contamination rencontrés sur les sites d'étude, la distribution du cuivre, du plomb et du zinc dans le sol de surface est systématiquement structurée par rapport à l'arrivée de l'eau dans les ouvrages. Les teneurs les plus élevées sont toujours mesurées dans cette zone, puis la contamination décroît de façon plus ou moins marquée à mesure que l'on s'en éloigne. Les figures 2.7 et 2.8 illustrent ce fait dans le cas du zinc, sur l'ensemble des sites d'étude. Ces cartographies représentent des vues en plan des ouvrages, avec, par souci de lisibilité, un axe transversal dilaté sur les sites où la dimension longitudinale prédomine (*Alfortville*, *Chanteraines*, *Vitry*, *Compans*, *Vaucresson*). Si le bassin de la *Greffière* semble déroger à la règle qui vient d'être avancée, il convient de noter que le tuyau par lequel l'eau arrive dans l'ouvrage, dont la position actuelle est indiquée par une flèche bleue, s'est rompu il y a environ 5 ans (SEGI, 2013). Au cours des premières années de fonctionnement du bassin, l'eau arrivait au niveau du point de coordonnées (3,5 m ; 4 m), qui est de fait le plus contaminé de l'ouvrage, et l'on observe sur la figure 2.7 un « déplacement » de la pollution vers l'emplacement actuel du point d'arrivée d'eau. Les trois métaux présentent une répartition plus atypique à *Alfortville*, dont les causes seront discutées plus loin.

Sur la totalité des sites d'étude, le cuivre possède une distribution similaire à celle du zinc dans le sol de surface, ce qui, dans l'ensemble, est également le cas du plomb (Figure 2.9). Les trois cas d'exception sont les sites *Sausset1*, *Sausset2*, et *Dourdan2*, où les teneurs en plomb sont globalement plus faibles que dans les autres ouvrages (voire inférieures à la limite de quantification de l'analyseur) et se répartissent de manière plus irrégulière ; comme nous le verrons à la section 2.5, ceci est probablement lié à des apports limités en plomb depuis le bassin versant, de sorte que la distribution spatiale observée sur ces trois sites traduit en partie la variabilité initiale des teneurs dans le sol [12]. Si l'on cherche à établir une typologie de *forme* de la zone contaminée, on est assez naturellement conduit à regrouper les sites selon leur configuration hydraulique : (i) bassins d'infiltration avec arrivée d'eau ponctuelle (excepté *Alfortville*), (ii) ouvrages longitudinaux avec arrivée d'eau ponctuelle, (iii) ouvrages longitudinaux avec arrivée d'eau diffuse. Dans cette dernière catégorie, on constate que la zone la plus proche de la chaussée, par laquelle le ruissellement est censé arriver de manière uniforme, n'est jamais contaminée de manière homogène : les teneurs peuvent varier d'un facteur 4 entre deux points équidistants de la route.

12. À *Dourdan2*, on ne peut pas parler de variabilité *naturelle* des teneurs, étant donné que le terreau dont est constituée la noue a été rapporté pendant la construction.

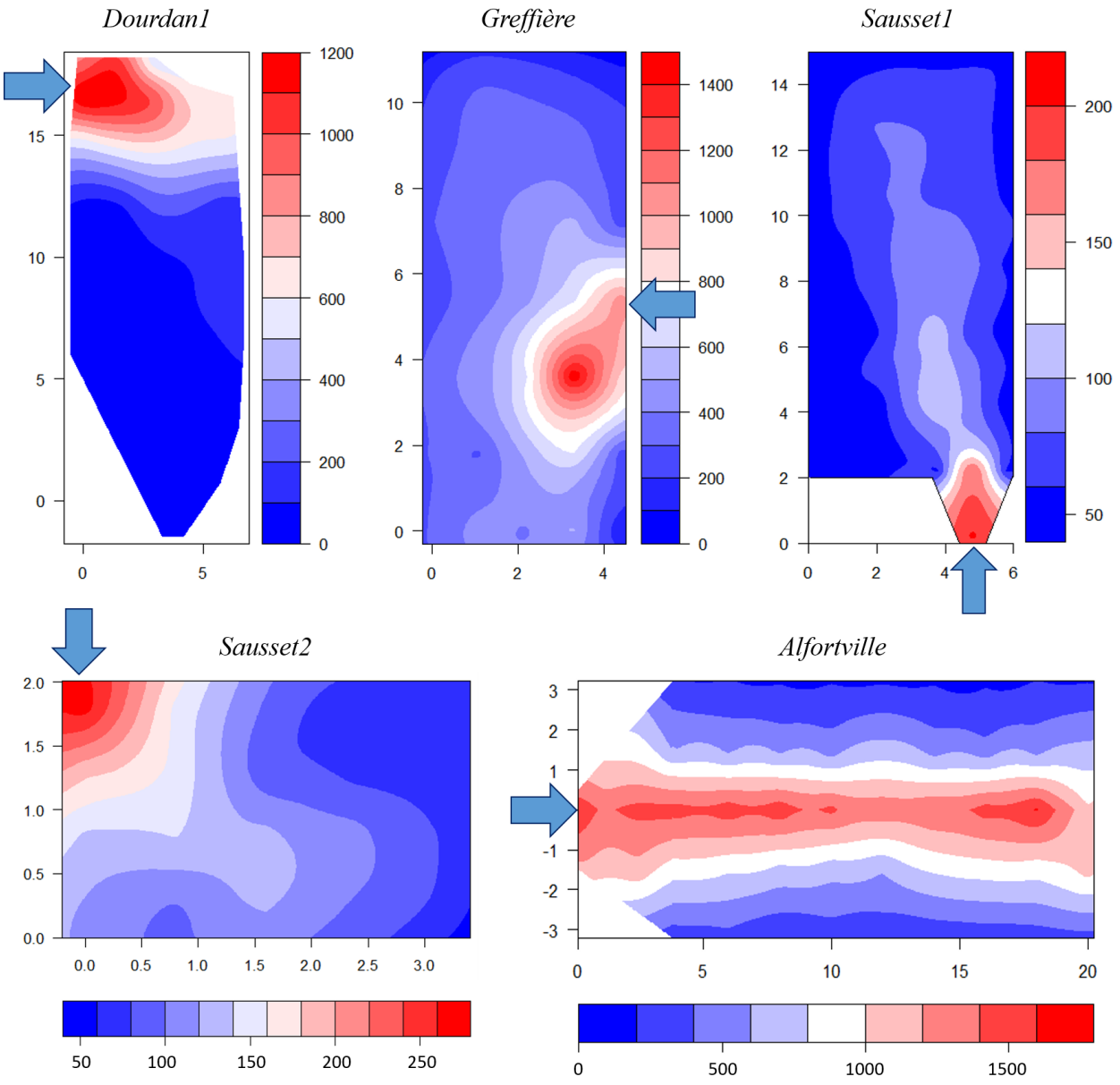


FIGURE 2.7 – Distribution spatiale du zinc [mg/kg] à la surface des bassins d'infiltration (vue en plan). Les flèches matérialisent l'arrivée de l'eau dans les ouvrages, par un tuyau (*Dourdan1*, *Greffière*, *Alfortville*), ou par ruissellement superficiel (*Sausset1*, *Sausset2*). Les coordonnées indiquées sur les axes sont en mètres.

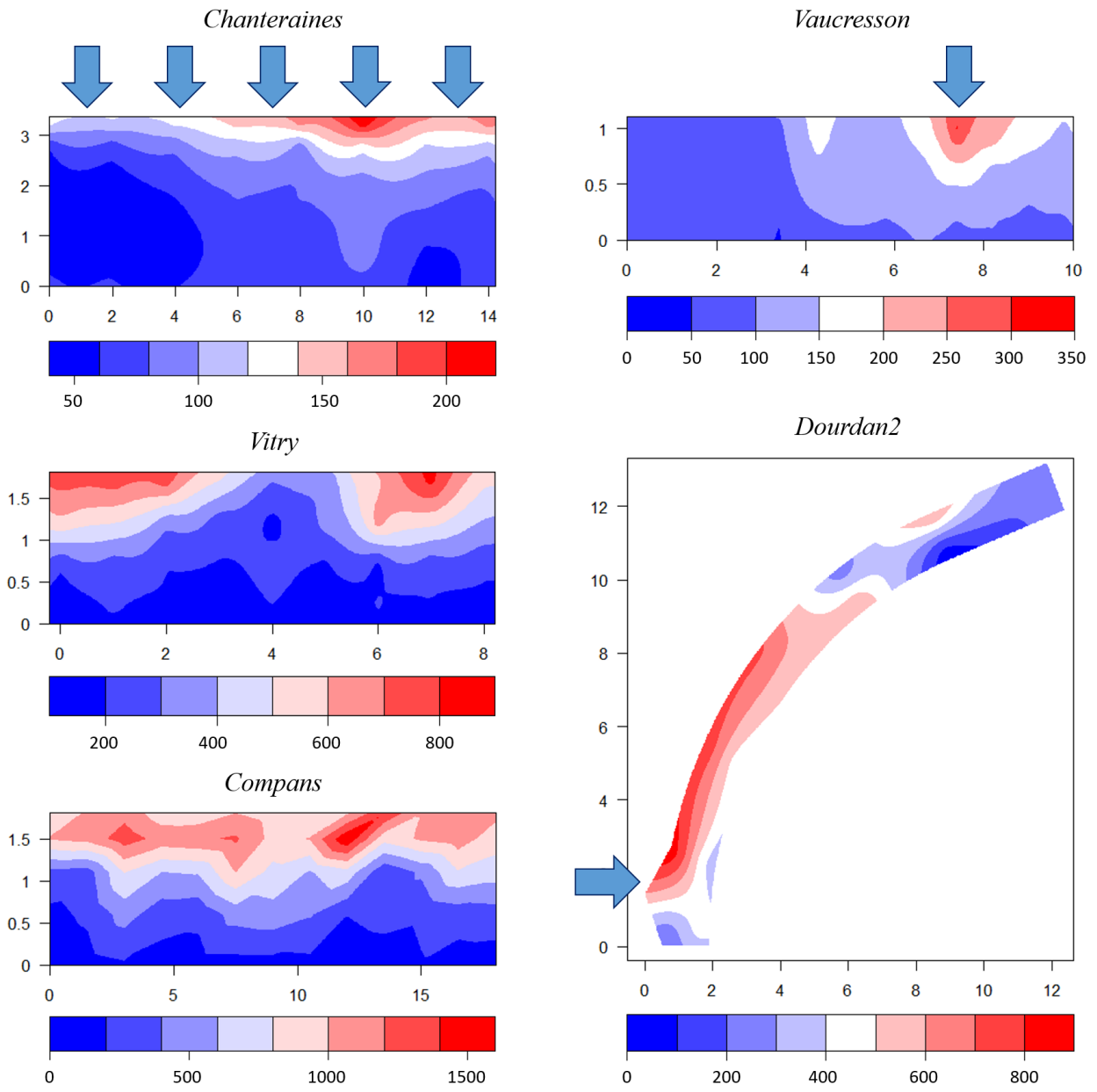


FIGURE 2.8 – Distribution spatiale du zinc [mg/kg] à la surface des noues et bandes enherbées longitudinales (vue en plan). Les flèches matérialisent l'arrivée de l'eau dans les ouvrages, par ruissellement superficiel *a priori* diffus (*Chanteraines*, *Vitry*, *Compans*), ou par un tuyau (*Vaucresson, Dourdan2*). Les coordonnées indiquées sur les axes sont en mètres.

Pour les autres contaminants, on ne dispose que d'une valeur moyenne par zone de carottage [13], dont on rappelle qu'elles ont été définies en fonction des quantiles des teneurs en cuivre, plomb, et zinc. En surface, les teneurs en cadmium, molybdène, et HAP (à l'exception d'un site) vérifient l'ordre Zone I $>$ (Zone II) $>$ Référence, ce qui démontre, avec une résolution spatiale dégradée, une accumulation préférentielle de ces contaminants dans la zone d'arrivée de l'eau. En revanche, le chrome, le nickel et le cobalt ne suivent cette tendance que sur les sites *Dourdan1* et *Alfortville*. Dans les autres cas, les teneurs déterminées à la surface des deux ou trois zones ne peuvent être considérées comme significativement différentes, compte tenu des incertitudes analytiques : les apports depuis le bassin versant sont probablement insuffisants pour que la signature de ces trois métaux soit détectable dans le sol.

2.3.2 ...signature du fonctionnement hydraulique des ouvrages

Comme on l'a présenté dans le premier chapitre de ce manuscrit, deux grandes familles de mécanismes gouvernent la rétention des métaux dans un sol : (i) des processus physico-chimiques, *i.e.* l'adsorption des métaux dissous sur différents constituants réactifs de la matrice solide, et (ii) des processus physiques, *i.e.* la sédimentation et la filtration des métaux particulaires. Ainsi, la distribution des contaminants dans le sol de surface est intrinsèquement liée aux flux d'infiltration et aux processus de sédimentation, dont ces cartographies nous fournissent une vision « intégrée dans le temps » depuis la mise en place des ouvrages. La pluviométrie d'Île-de-France est dominée par des événements de faible intensité et de faible cumul [14], responsables de la majeure partie du flux polluant à l'échelle annuelle. Le ruissellement généré par de tels événements est susceptible de s'infiltrer localement dans le sol, sans former de lame d'eau uniforme à la surface des ouvrages, qui ont tous été dimensionnés pour un épisode de période de retour $\geq$ 10 ans. À chaque fois que les investigations de surface ont été entreprises après un événement pluvieux, la distribution de la teneur en eau du sol a corroboré cette assertion, en révélant les cheminements de l'eau et les différences de sollicitation hydrologique. C'est le cas par exemple de *Dourdan1* (Figure 2.9a), où l'on remarque que toute la partie inférieure du bassin — qui est par ailleurs la moins contaminée — a été moins sollicitée pour l'infiltration que le reste de l'ouvrage, même pendant un épisode pluvieux de 11 mm (source : *Météo France*). Dans la mesure où l'eau est le vecteur des contaminants dissous comme particulaires, cette non-uniformité des flux d'infiltration explique l'accumulation préférentielle de métaux à proximité du tuyau (ou de la zone) d'entrée, tandis que la partie opposée des ouvrages présente des niveaux de contamination significativement inférieurs. La similarité des distributions du zinc, du cuivre et du plomb, malgré des spéciations potentiellement différentes dans le ruissellement, suggère elle aussi que la contamination

13. Les illustrations correspondantes seront présentées à la section 2.4.

14. À titre d'exemple, au cours de la période 1993-2008, en région parisienne, 60% (resp. 80%) de la pluviométrie a été constituée d'événements dont le cumul journalier était inférieur à 10 mm (resp. 17 mm).

de surface est essentiellement gouvernée par l'hydraulique des ouvrages.

Les différents éléments qui, au premier abord, semblent faire exception à cette règle, viennent en fait la confirmer. Ainsi, dans le bassin de la *Greffière*, la distribution des métaux permet même de reconstituer l'historique du fonctionnement hydraulique, mettant en évidence un changement d'emplacement du tuyau d'apport. À *Vitry*, la diminution des teneurs que l'on observe entre $x = 3$ et $x = 5$ m correspond à une surélévation d'une dizaine de centimètres, qui forme un obstacle à l'écoulement et dévie le ruissellement à gauche ou à droite du monticule. Dans la noue des *Chanteraines*, on constate au contraire la présence d'une dépression de quelques centimètres sur la chaussée, à l'abscisse $x = 10$ m, créant un chemin préférentiel pour le ruissellement, qui n'arrive pas dans l'ouvrage de manière diffuse. Enfin, à *Alfortville*, des sondages ont mis en évidence une nappe d'argile à 30 cm de profondeur — fait relativement inattendu pour un bassin d'infiltration, malgré lequel l'ouvrage fonctionne *de facto* comme unique exutoire du réseau pluvial de la ZAC où il se trouve. Étant donné que cet horizon empêche en grande partie l'infiltration « locale » de l'eau, la contamination n'est pas limitée au voisinage immédiat du tuyau d'arrivée, mais se répartit de manière uniforme tout le long du trajet suivi par le ruissellement superficiel [15].

Sur le plan pratique, insistons, pour finir, sur l'intérêt primordial de cette première phase d'investigations dans la méthodologie retenue : il est indéniable, au vu de ces résultats, qu'un carottage « intuitif » du sol, c'est-à-dire fondé uniquement sur la position du point d'arrivée de l'eau dans les ouvrages, aurait diminué la représentativité des échantillons collectés. Si le bassin de la *Greffière* en constitue probablement la meilleure illustration, on peut aussi s'en rendre compte en considérant, *a posteriori*, le caractère non diffus de l'écoulement dans les noues de voirie. À *Alfortville*, il n'y a pas d'évolution significative des teneurs en métaux avec la distance au tuyau d'arrivée, tant que l'on reste au fond du bassin, ce qui, là encore, n'est pas intuitif si l'on ignore le fonctionnement hydraulique de l'ouvrage.

2.3.3 Corrélations avec la matière organique du sol

Dans la plupart des sites, on a constaté la présence d'un horizon de surface sombre (Figure 2.4), dont l'épaisseur peut varier de quelques centimètres à 30 cm à l'intérieur d'un même ouvrage et co-fluctue généralement avec les teneurs en métaux (Figure 2.9). En outre, dans les plus grands bassins d'infiltration, qui font l'objet de peu d'opérations de maintenance (*Dourdan1*, *Greffière*, *Alfortville*, *Sausset1*), l'épaisseur de cet horizon superficiel est significativement corrélée au taux de matières volatiles dans les échantillons de surface [16] ($p < 10^{-5}$). Étant donné que cet horizon semble jouer un

15. Comme précisé dans la présentation des sites d'étude, le bassin possède une section transversale en V, dont le fond se situe à l'ordonnée $y = 0$. Lors de l'échantillonnage de surface, environ 12h après un événement pluvieux de 8 mm, le fond de l'ouvrage était saturé sur toute la longueur du bassin (*cf.* données additionnelles de l'article II).

16. Le taux de matières volatiles décroît avec la profondeur, même au sein de cet horizon superficiel (Figures 2.12 à 2.14) ; la variable à laquelle on fait référence ici est bien la perte au feu *dans les 2-3 premiers centimètres* du sol.

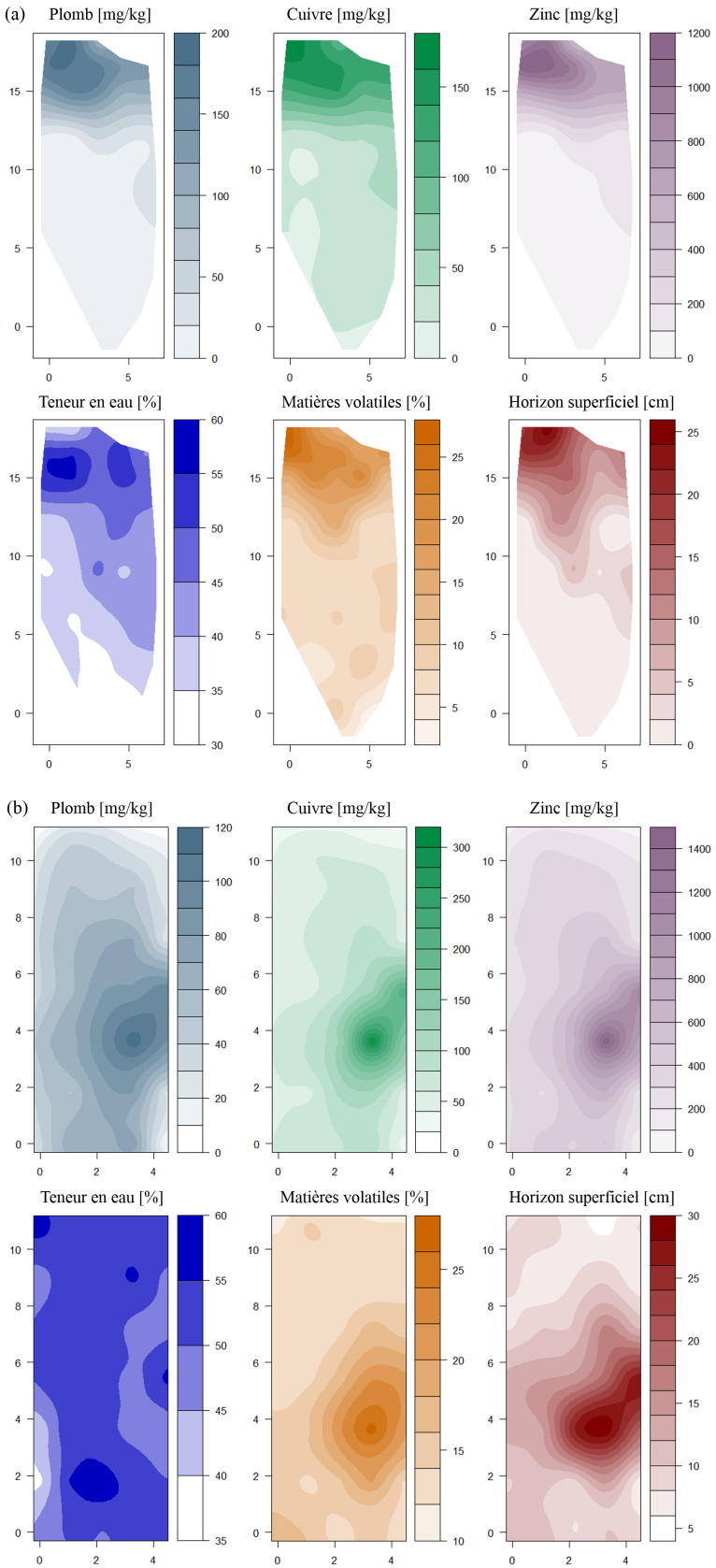


FIGURE 2.9 – Résultats complets pour les sites (a) *Dourdan1* et (b) *Greffière*. Cartographies des teneurs de surface en plomb, cuivre, et zinc [mg/kg], de la teneur en eau du sol [%], du taux de matières volatiles dans le sol de surface [%], et de l'épaisseur de l'horizon superficiel [cm].

rôle particulier dans la rétention des contaminants métalliques, ceci nous amène à nous interroger sur sa nature et sa pédogenèse en vue d'une meilleure caractérisation des phénomènes en jeu.

Une interprétation possible est qu'il s'agit d'une couche de particules organiques issues du ruissellement, qui se sont accumulées au fond des ouvrages depuis leur mise en place, par sédimentation et filtration mécanique. Son épaisseur variable serait liée au fait que le processus de sédimentation est favorisé par de faibles vitesses d'écoulement, *i.e.* pour des événements pluvieux de faible intensité — dont nous avons déjà vu qu'ils s'infiltraient « localement ». La corrélation avec les teneurs en cuivre, plomb et zinc constituerait alors la signature d'un transport essentiellement particulaire de ces trois métaux. Néanmoins, le taux de matières volatiles des échantillons de sédiment (6-14%) est sensiblement inférieur aux valeurs mesurées à *Dourdan1*, *Greffière*, *Alfortville*, ou *Sausset1* (jusqu'à 30%). Même si les matières en suspension susceptibles de sédimenter lors du transport ne représentent qu'une fraction de leur distribution granulométrique, les mécanismes impliquant les MES ne suffisent peut-être pas à expliquer la formation de l'horizon de surface. Il peut également s'agir de matière organique endogène (Duchaufour, 2001), issue de processus d'humification favorisés dans la partie des ouvrages qui reçoit le plus d'eau — où l'on observe par ailleurs une végétation plus luxuriante que dans le reste des bassins. Cette seconde hypothèse est compatible avec une rétention des métaux depuis la phase dissoute, dans la mesure où les substances humiques contribuent de manière significative à leur immobilisation par chimisorption (*cf.* section 1.2.2).

Les deux interprétations qui viennent d'être avancées ne sont pas mutuellement exclusives, et il est probable que l'horizon de surface résulte d'une combinaison des deux phénomènes ; toutefois, les résultats obtenus à ce stade ne permettent pas d'identifier leur contribution relative au niveau de chacun des sites d'étude. On se propose à présent d'aller plus loin sur la distinction entre sol et sédiments, et ainsi, sur l'identification des mécanismes de rétention des contaminants.

2.3.4 Vers une meilleure identification des processus de sédimentation

À la lumière de la discussion précédente, on comprend que les échantillons collectés sont en fait constitués d'un mélange de sol, de sédiments, et d'humus. L'analyse des teneurs des différents contaminants fournit une information globale, mais ne permet pas de discriminer la fraction initialement sous forme particulaire de la fraction adsorbée par le sol : un tel objectif implique d'identifier une caractéristique univoque du sédiment urbain, qui permette d'estimer voire de spatialiser la fraction de sédiments. Une espèce chimique peut jouer le rôle de *traceur*, si elle possède les propriétés suivantes : (i) elle n'a pas de source sur le bassin versant ; (ii) elle n'est pas lixiviée par l'eau au cours de l'infiltration ; (iii) sa teneur dans le sédiment est significativement différente de celle du sol. En pédologie, il est assez courant de considérer le zirconium comme un invariant géochimique, que l'on utilise pour calculer l'enrichissement ou l'appauvrissement du sol en d'autres éléments (Egli and

Fitze, 2000; Schulz, 1965). Étant donné que cette espèce est quantifiée par fluorescence X dans la totalité des échantillons, nous avons cherché à savoir quelles informations pouvait nous fournir sa répartition spatiale.

De façon remarquable, dans plus de la moitié des sites d'étude, le zirconium possède des distributions « en miroir » par rapport aux métaux, c'est-à-dire qu'il présente un déficit là où l'on avait mis en évidence une accumulation de cuivre, plomb ou zinc : les figures 2.10a à c en fournissent trois exemples, avec les sites *Sausset1*, *Vitry*, et *Vaucresson* ; nous observons en revanche que cette tendance n'est pas vérifiée dans le bassin de la *Greffière* (Figure 2.10d). Dans les trois ouvrages mentionnés ci-avant, ainsi qu'à *Alfortville*, *Sausset2*, et *Compans*, une corrélation négative lie de manière significative les teneurs en Zr et les teneurs en Cu, Pb ou Zn ($p < 10^{-3}$). Les niveaux de zirconium mesurés dans les sédiments de chaussée sont relativement stables d'un site à l'autre (175-210 mg/kg), et toujours inférieurs aux valeurs que l'on observe dans la zone d'arrivée de l'eau [17], tandis que dans la zone de référence, le sol présente généralement des teneurs en zirconium supérieures à 600 mg/kg.

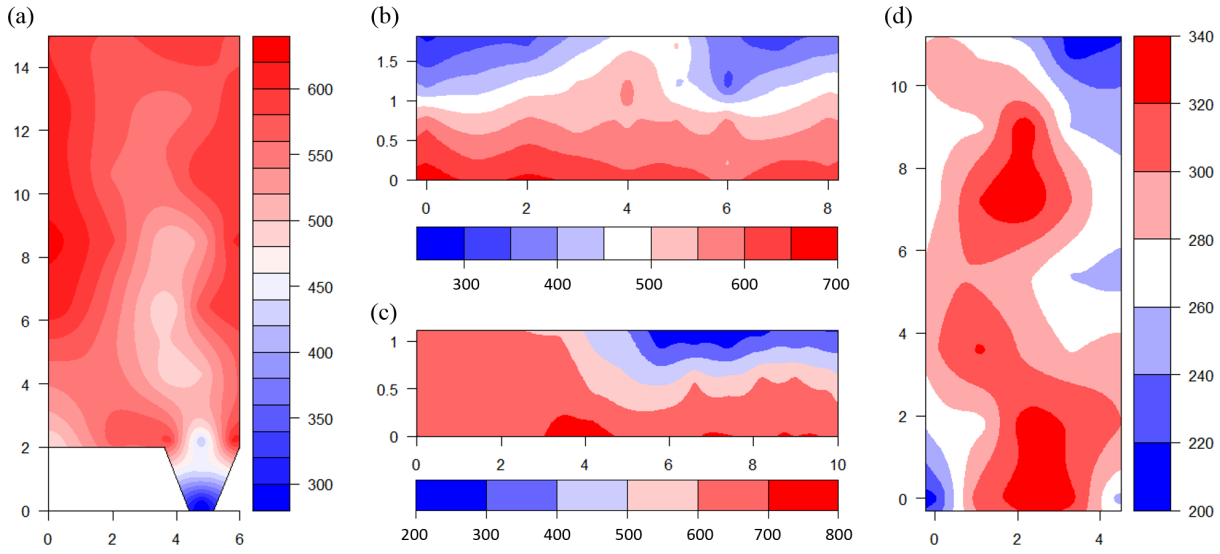


FIGURE 2.10 – Cartographies des teneurs de surface en zirconium [mg/kg matière sèche] sur les sites (a) *Sausset1*, (b) *Vitry*, (c) *Vaucresson*, et (d) *Greffière*.

Étant donné que Zr, du fait de ses propriétés physico-chimiques, n'est pas affecté par l'infiltration des eaux de ruissellement, il est probable que sa distribution spatiale dans les ouvrages soit le résultat d'une « dilution » du sol par le sédiment et l'humus. Afin d'éliminer la contribution de ce dernier, pour ne conserver que l'influence du sédiment, les teneurs en zirconium ont été exprimées par kilogramme de *matière minérale*, et non par kilogramme de *matière sèche* : pour ce faire, les teneurs mesurées

17. Si nous reprenons les trois premiers exemples de la figure 2.10, les teneurs les plus basses en zirconium mesurées dans les ouvrages *Sausset1*, *Vitry*, et *Vaucresson* sont respectivement de 280, 295, et 240 mg/kg.

par fluorescence X ont été rapportées à $(1 - f_{\mathrm{MV}})$, où f_{MV} désigne le taux de matières volatiles de chaque échantillon. Les valeurs ainsi corrigées peuvent s'écrire :

$$S_{\text{minérale}} = f_{\mathrm{S}}\, S_{\text{sédiment}} + (1 - f_{\mathrm{S}})\, S_{\text{sol}}$$

où $S_{\text{minérale}}$ désigne la quantité de zirconium dans la phase minérale d'un échantillon, f_{S} désigne la fraction de sédiment dans ce même échantillon, et $S_{\text{sédiment}}$ et S_{sol} désignent respectivement la teneur corrigée d'un échantillon de sédiment « brut » et d'un échantillon de sol « non contaminé ». Faute de données plus précises sur le bruit de fond géochimique des sites d'étude, on a supposé que la partie la moins contaminée des ouvrages, opposée à l'arrivée de l'eau, contenait une quantité négligeable de sédiments, par conséquent on a assimilé les valeurs issues de la zone de référence (après correction) à la teneur S_{sol}. Ce faisant, les cartographies de Zr ont permis de calculer la fraction f_{S} en chaque point de la grille d'interpolation, c'est-à-dire de quantifier l'accumulation de sédiments à la surface des ouvrages (Figure 2.11). Ainsi, l'horizon sombre que l'on observe à l'entrée des ouvrages *Sausset1* et *Vitry* est constitué à 80% de sédiment ; cette proportion est même supérieure au niveau de l'arrivée d'eau de Vaucresson (∼90%).

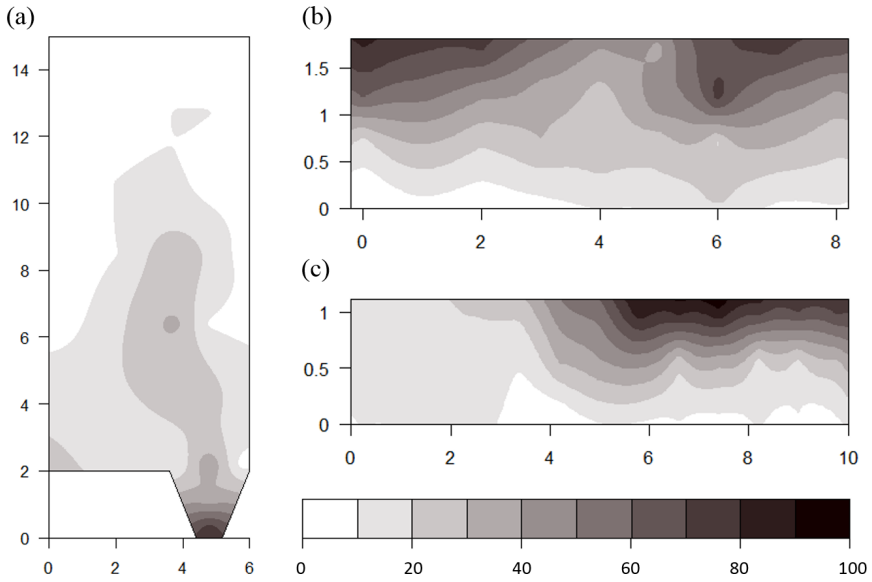


FIGURE 2.11 – Cartographies de la fraction de sédiments f_{S} [%] à la surface des sites (a) *Sausset1*, (b) *Vitry*, et (c) *Vaucresson*.

Comme cela a été mentionné ci-dessus, il existe certains sites pour lesquels ce raisonnement n'est pas applicable, car le zirconium présente une distribution spatiale plus irrégulière, décorrélée des teneurs en métaux. Parmi ceux-ci, la noue des *Chanteraines* ne montre pas d'horizon superficiel sombre comme les autres sites. Par ailleurs, l'hétérogénéité des teneurs en Zr observée à *Dourdan2*

peut provenir du terreau dont a été amendée la noue lors de sa mise en place. Enfin, dans les bassins de la *Greffière* et de *Dourdan1*, il est probable que nous ayons affaire à un horizon essentiellement constitué de matière organique endogène — d'autant que dans le premier cas, la nature résidentielle du bassin versant suggère une moindre production de matières en suspension dans le ruissellement (Gasperi et al., 2014; Göbel et al., 2007).

2.4 Distribution verticale de la contamination

2.4.1 Un profil vertical présentant une accumulation typique en surface...

Ce paragraphe décrit les principales caractéristiques des profils de contamination sur les sept sites, dont les figures 2.12 à 2.16 fournissent des illustrations. Dans l'ensemble, les résultats obtenus corroborent les principales tendances observées dans la littérature, mais nous montrerons qu'ils peuvent appeler des interprétations différentes de celles qui ont été proposées jusqu'alors.

Métaux Les investigations verticales démontrent que l'accumulation de métaux a lieu préférentiellement au voisinage de la surface, mais ne se limite pas à l'horizon superficiel. En effet, si les teneurs en cuivre, plomb, et zinc décroissent généralement le long des profils de sol, la séquence Zone I > (Zone II) > Référence est vérifiée au moins jusqu'à 30 cm de profondeur — à l'exception de *Vitry*, qui, comme nous allons le voir, possède un comportement particulier. Dans la zone de référence, les teneurs sont globalement constantes (aux incertitudes analytiques près) en-dessous de 5 cm de profondeur. L'enrichissement des premiers centimètres de sol peut être lié à des événements pluvieux exceptionnels, ou à d'autres sources de contamination, telles que les retombées atmosphériques, qui induisent *a priori* une augmentation uniforme des teneurs sur toute la surface des ouvrages. Quoi qu'il en soit, une telle observation confirme que cette partie des ouvrages est influencée de façon marginale par l'infiltration du ruissellement, de sorte qu'il paraît légitime d'utiliser les teneurs mesurées dans cette zone comme valeurs de *référence*.

Dans les bassins *Dourdan1* et *Greffière*, les profils de contamination de la zone I rejoignent les profils de référence à partir de 40 cm de profondeur (Figures 2.12 et 2.13). En revanche, dans la zone I des sites *Alfortville*, *Sausset1*, *Sausset2*, et *Chanteraines*, les niveaux de référence ne sont pas atteints dans l'échantillon le plus profond, même en tenant compte des incertitudes analytiques (Figures 2.14 et 2.15). S'il est vrai qu'une épaisseur de sol moins importante a été explorée sur ces quatre sites (30-40 cm)[18], on aurait pu s'attendre, pour les trois derniers, à une migration plus limitée en profondeur, dans la mesure où les niveaux de contamination en surface apparaissent relativement

18. On rappelle que dans le bassin d'*Alfortville*, et dans la noue des *Chanteraines*, on rencontre respectivement une nappe d'argile compacte, et la structure de la route à 30 cm de profondeur, et que le fait de se limiter à cette épaisseur de sol ne constitue pas un choix méthodologique mais une contrainte imposée par ces deux sites.

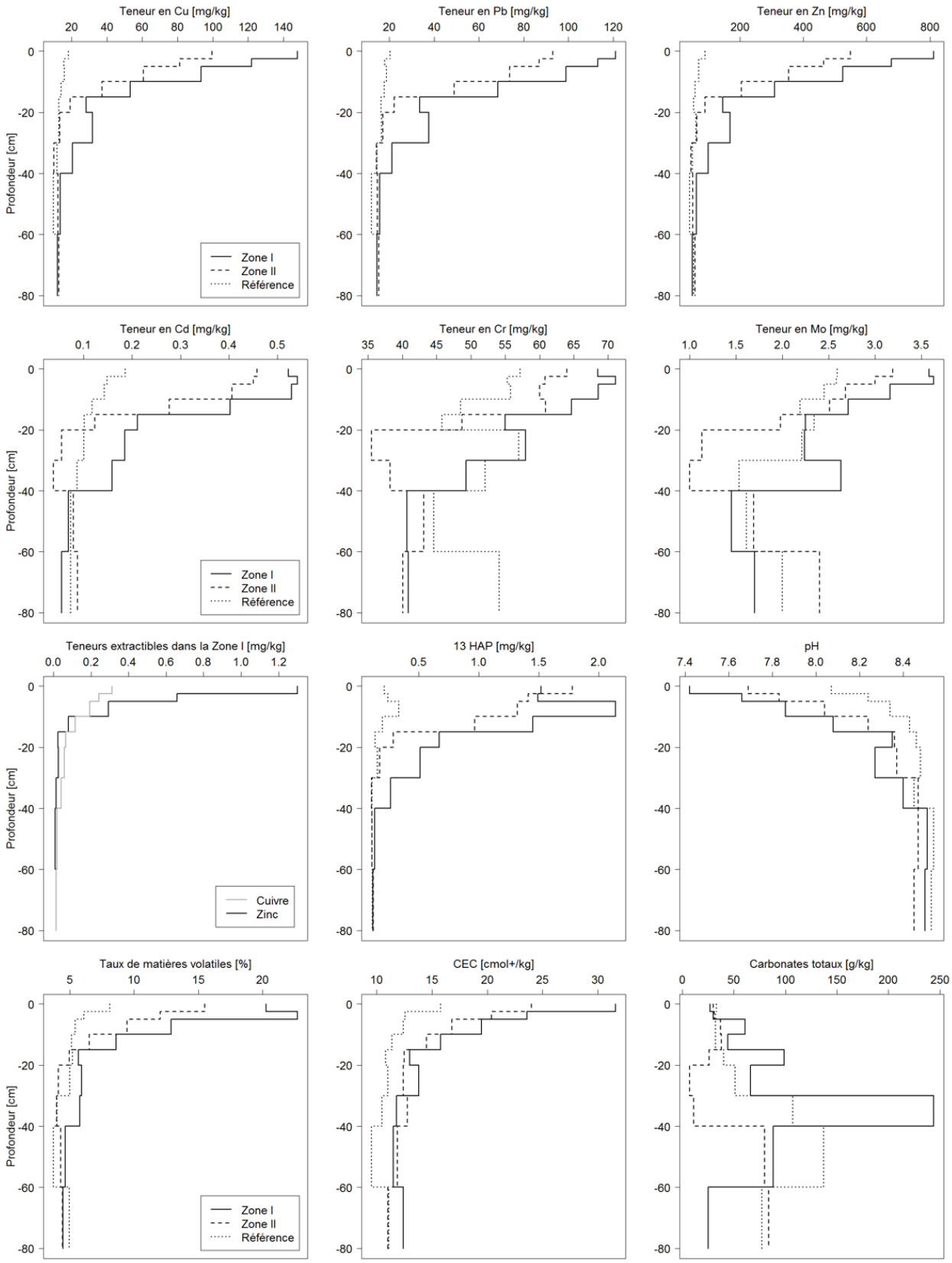


FIGURE 2.12 – Profils complets pour le site *Greffière* : évolution verticale des teneurs en contaminants et paramètres pédologiques dans les trois zones d'échantillonnage.

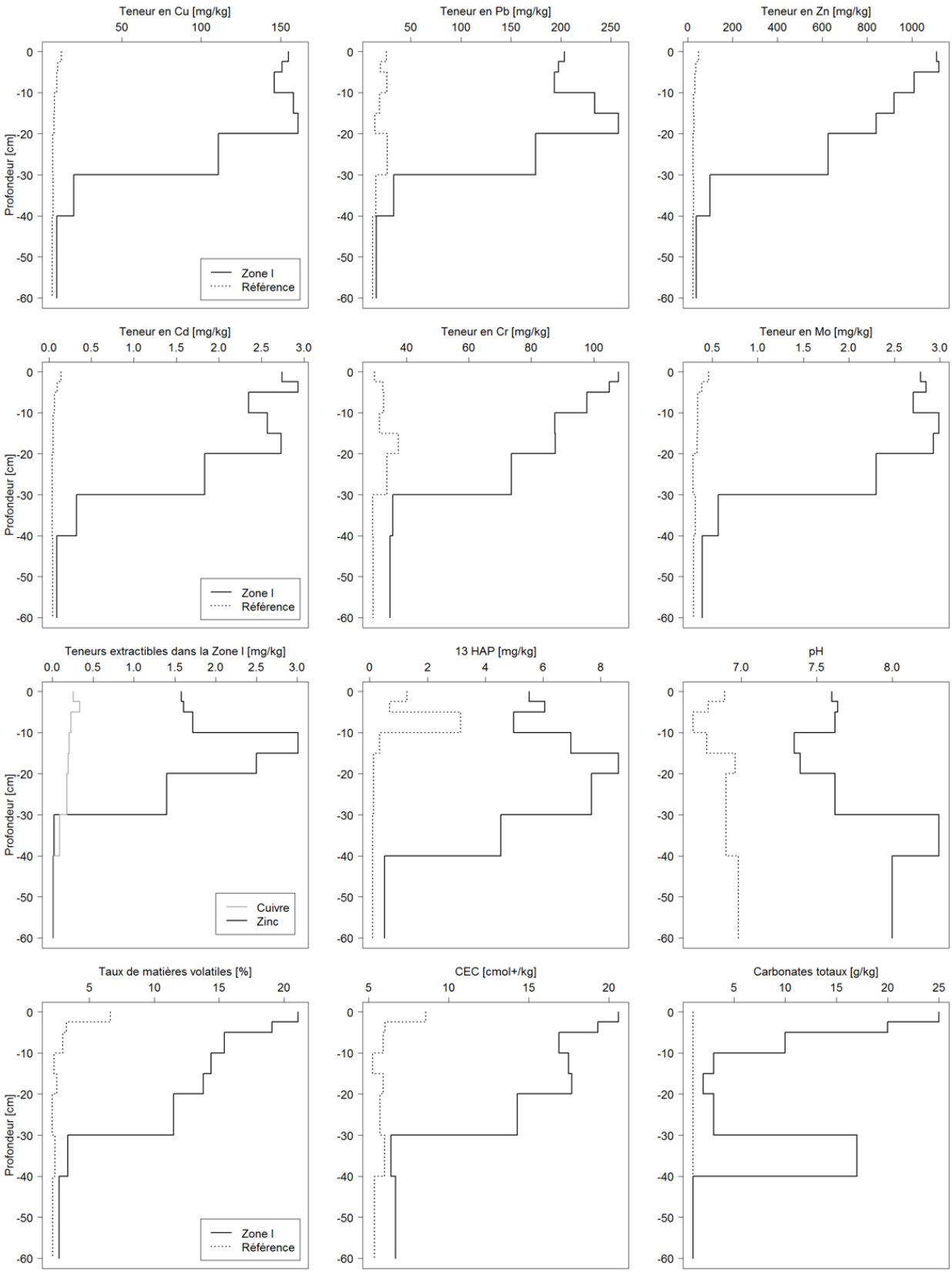


FIGURE 2.13 – Profils complets pour le site *Dourdan1* : évolution verticale des teneurs en contaminants et paramètres pédologiques dans les deux zones d'échantillonnage.

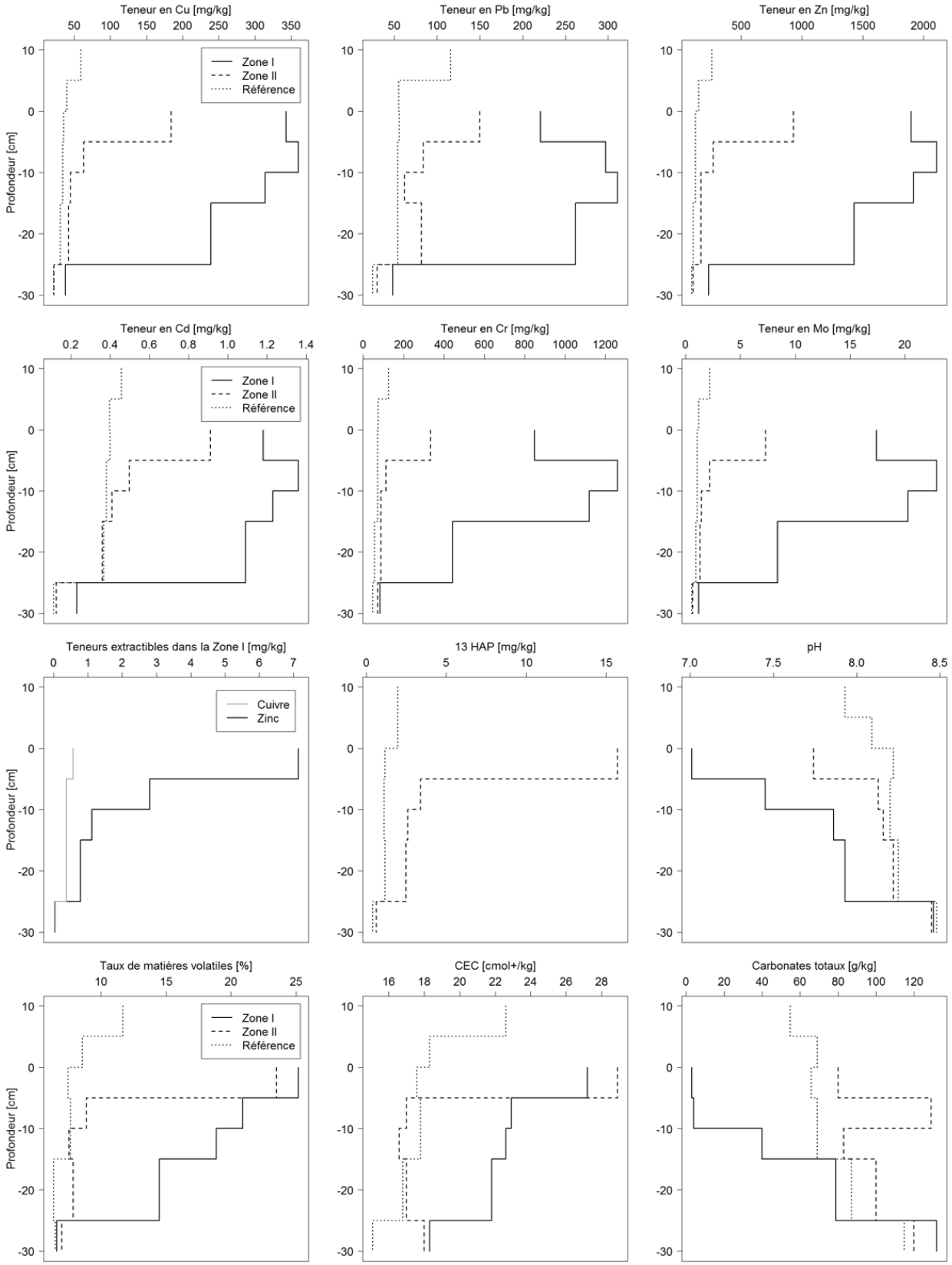


FIGURE 2.14 – Profils complets pour le site *Alfortville* : évolution verticale des teneurs en contaminants et paramètres pédologiques dans les trois zones d'échantillonnage. Les teneurs en HAP ne sont pas disponibles pour la zone I en raison de problèmes analytiques. La cote $z = 0$ correspond au fond du bassin (en V), de sorte que la surface de la zone de référence possède une cote positive.

modérés en comparaison des autres dispositifs (*cf.* section 2.5). Dans la noue de *Vitry*, les profils de contamination issus des trois zones décroissent et se rejoignent en l'espace de 10 cm. Toutefois, en-dessous de 15 cm de profondeur, on constate d'importantes hétérogénéités spatiales, qui caractérisent aussi bien la distribution des métaux que celle des paramètres pédologiques (Figure 2.15). Ces observations laissent à penser qu'il s'agit d'une pollution « historique » du sol sous-jacent, qui ne possède probablement pas une interface tout à fait plane avec le matériau dont est constituée la noue : d'où le fait que les teneurs augmentent sur les bords (zone I et référence) mais pas au centre de l'ouvrage (zone II).

Parmi les autres métaux analysés, nous avons déjà évoqué l'accumulation superficielle de cadmium et de molybdène dans les zones I et II, ainsi que, pour les sites *Dourdan1* et *Alfortville*, de chrome, de nickel et de cobalt. Au même titre que pour le cuivre, le plomb et le zinc, cette accumulation ne se restreint pas aux premiers centimètres de sol, toutefois l'étendue verticale de la contamination est parfois plus limitée que pour les trois premiers métaux, *i.e.* l'on rencontre plus rapidement des teneurs proches ou égales aux valeurs de référence.

HAP Compte tenu du fait que les HAP de faible poids moléculaire (naphtalène, acénaphtène, et acénaphtylène) étaient fréquemment sous la limite de quantification — conformément aux observations usuelles dans la littérature — on a pris le parti de ne considérer que les 13 autres congénères afin de minimiser les biais liés au traitement des espèces non quantifiées : leur teneur totale sera notée $\sum^{13}$ HAP. Les figures 2.12 à 2.14 ainsi que 2.16a représentent la somme des ces 13 HAP en fonction de la profondeur, dans l'ensemble des ouvrages. Quel que soit le site d'étude, les composés qui présentaient les teneurs les plus élevées étaient le fluoranthène, le pyrène, le chrysène, le phénanthrène, et le benzo[b]fluoranthène, contribuant à hauteur de 17 ± 3%, 15 ± 2%, 12 ± 3%, 10 ± 3%, et 9 ± 1% à $\sum^{13}$ HAP (l'intervalle traduit la variabilité entre tous les échantillons) — ce qui est par ailleurs assez similaire à ce que l'on rencontre dans le ruissellement issu de zones urbaines « mixtes » (Figure 2.16b).

À la différence des métaux, il arrive assez fréquemment que le profil de HAP ne soit pas monotone, et que l'on ne rencontre pas les teneurs les plus élevées à la surface mais en profondeur. Cette observation, que les seuls phénomènes de sédimentation et filtration mécanique des HAP particulaires ne suffisent pas à expliquer, traduit probablement l'intervention de processus de dissipation tels que la photo- ou la biodégradation, qui sont favorisés dans les premiers centimètres du sol. Les hétérogénéités spatiales que l'on a mises en évidence à *Vitry* caractérisent également la distribution des HAP (Figure 2.16a), dont les teneurs augmentent brusquement à partir de 15 cm de profondeur dans la zone de référence, et plus bas dans la zone I ; l'hypothèse d'une contamination « héritée » du sol sous-jacent est corroborée par le ratio entre HAP « lourds » et « légers », qui passe brutalement

de > 10 à $\sim$4 lorsqu'on rencontre ces hétérogénéités. On retrouve un comportement similaire sur le site des *Chanteraines* pour les HAP, alors que cela ne concernait pas les profils de métaux.

2.4.2 ...qui n'empêche pas nécessairement les flux en profondeur

Au contact d'une solution de $CaCl_2$ à 0,01 mol/L — qui, comme nous l'avons vu, simule l'action des exsudats racinaires sur les espèces adsorbées (Blanchard, 2000; Novozamsky et al., 1993) — les seuls métaux qui ont pu être extraits à des niveaux quantifiables sont le zinc, le cuivre, le cadmium, et le nickel sur certains sites. En comparaison des teneurs totales retenues par le sol, les quantités extractibles apparaissent relativement faibles ($<$ 0,5% pour Cu, Zn et Ni, et $<$ 1,3% pour Cd). À *Dourdan1*, par exemple, 260 μg/kg de cuivre et 1600 μg/kg de zinc peuvent être remobilisés de l'échantillon de surface, tandis que les teneurs totales sont respectivement de 155 et 1100 mg/kg. Dans le bassin de la *Greffière*, ces valeurs s'élèvent à 310 μg/kg pour le cuivre et 1300 μg/kg pour le zinc, à comparer aux 148 et 812 mg/kg retenus par le sol ; à *Alfortville*, les quantités extractibles sont de 570 et 7100 μg/kg pour Cu et Zn, respectivement, contre des teneurs totales de 343 et 1900 mg/kg. Ces résultats suggèrent que les processus de chimisorption prédominent sur la physisorption dans le sol des ouvrages étudiés. Néanmoins, même si la plus grande fraction des métaux est fixée au sol de manière stable, il convient d'évaluer les conséquences d'une éventuelle désorption sur les *concentrations* des percolats.

À cet effet, rappelons que les essais d'extraction en laboratoire sont réalisés avec un ratio solide/liquide de 1 kg/10 L ; à l'inverse, dans un sol saturé, le ratio ρ/θ s'élève à 2 ou 3 kg/L. La démarche suivie pour déterminer l'augmentation de concentration dans la solution du sol, notée ΔC_{sol}, est résumée sur la figure 2.17. L'isotherme de désorption est d'abord évaluée à partir de l'état d'équilibre obtenu en laboratoire, à savoir $C_{\text{éq}} = \frac{M}{V} S_{\text{extractible}}$ et $S_{\text{éq}} = S_0 - S_{\text{extractible}}$. L'équilibre en conditions réelles, à partir de l'état initial $(0, S_0)$ est déterminé en suivant la droite de pente $-\theta/\rho$, qui traduit la conservation de la masse dans le plan (C, S). Ainsi, la remobilisation éventuelle du cuivre et du zinc sous l'action des végétaux se traduirait par des concentrations respectives de 26 et 160 μg/L à *Dourdan1*, 31 et 130 μg/L à *Greffière*, et 57 et 713 μg/L à *Alfortville*. De telles valeurs sont du même ordre de grandeur, voire plus élevées, que les concentrations *dissoutes* mesurées habituellement dans le ruissellement urbain.

Au-delà de ces incertitudes sur la mobilité des métaux dans le sol, la décroissance des teneurs en contaminants avec la profondeur ne saurait constituer une preuve que l'horizon superficiel a retenu la totalité du flux polluant. Ceci est illustré par les sites d'*Alfortville*, *Sausset1*, *Sausset2*, et *Chanteraines*, où cette diminution ne permet pas d'atteindre les niveaux de référence en cuivre et zinc dans l'échantillon le plus profond. De façon moins directe, ces considérations nous amènent également à nous interroger sur la variabilité verticale des capacités de rétention.

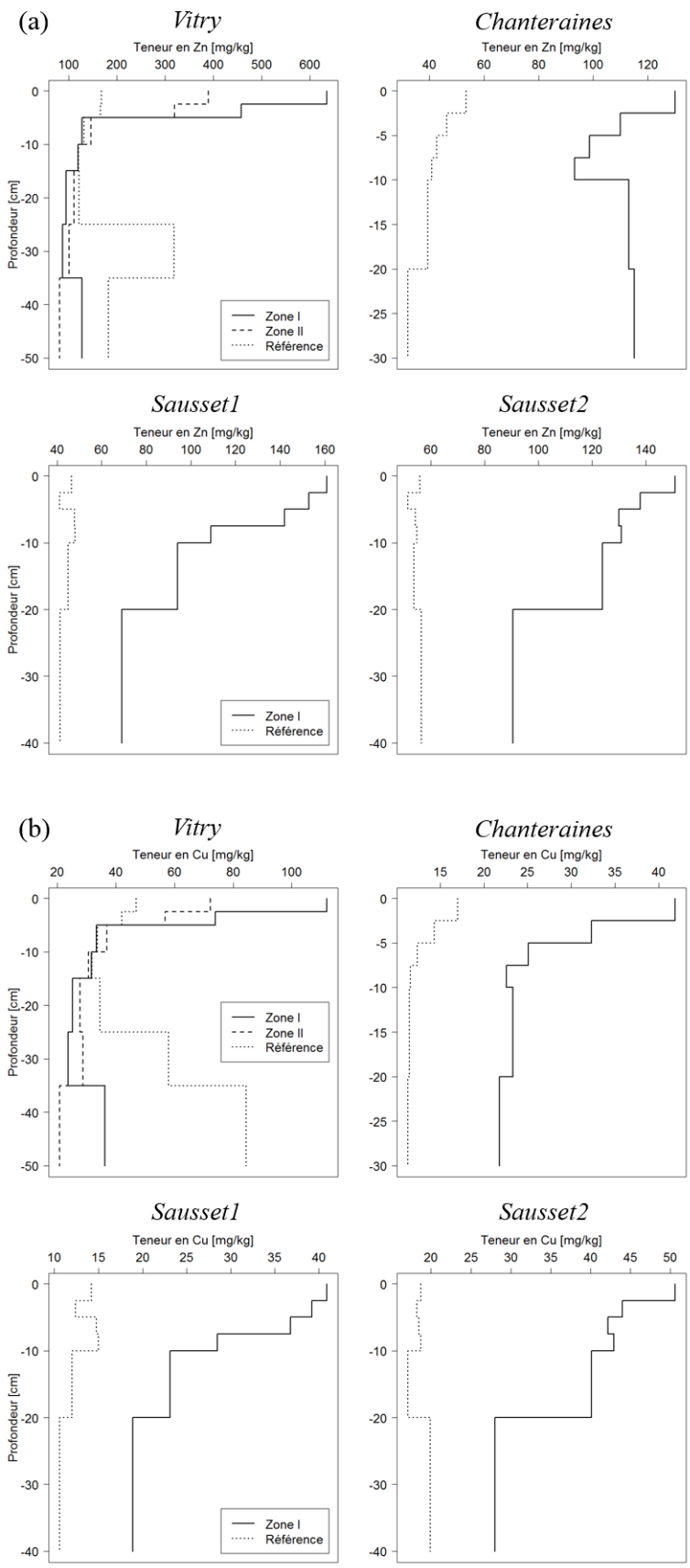


FIGURE 2.15 – Profils de contamination en (a) zinc et (b) cuivre [mg/kg] sur les quatre autres sites échantillonnés.

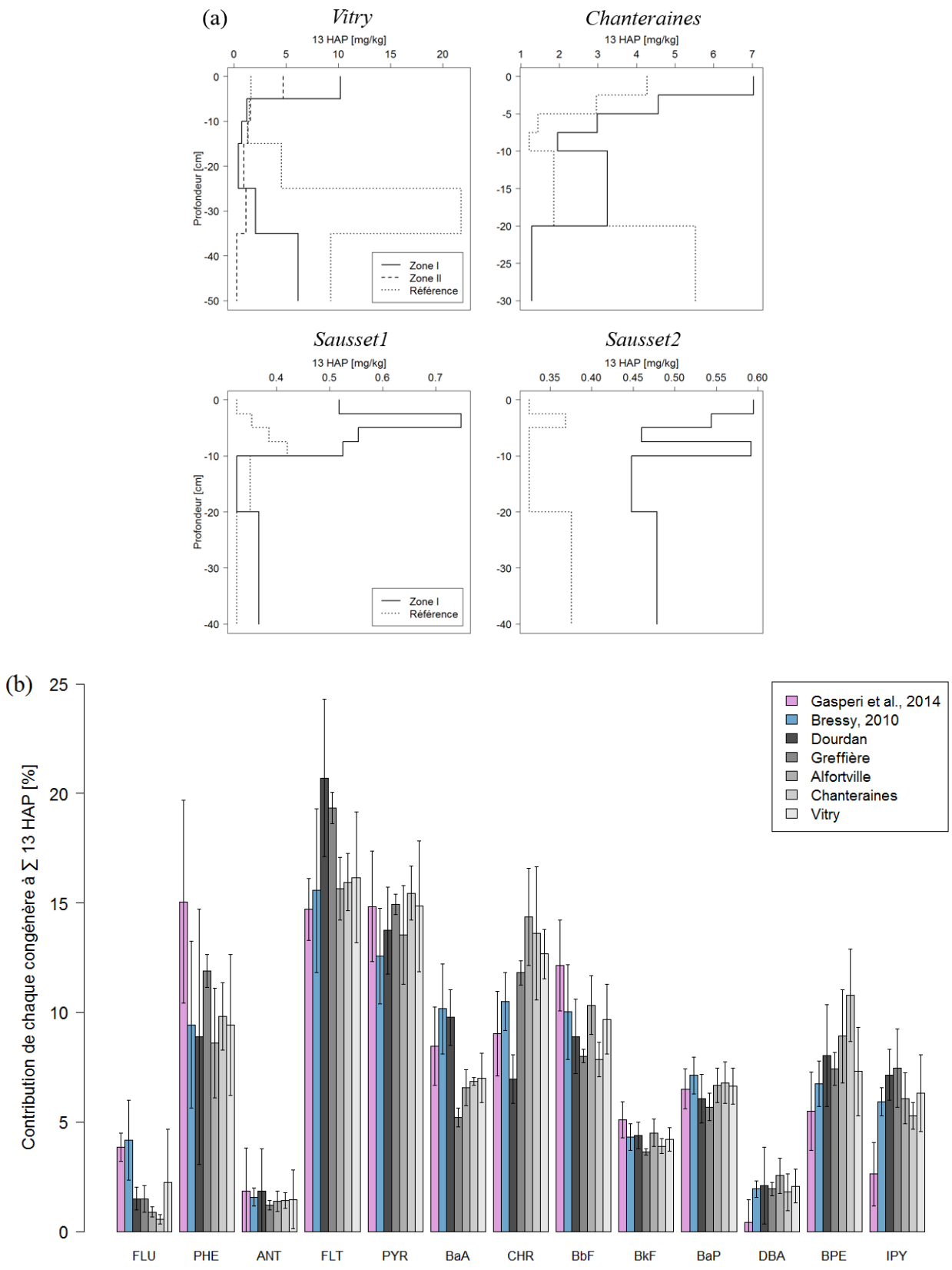


FIGURE 2.16 – (a) Profils de contamination en HAP [mg/kg] sur les quatre autres sites échantillonnés (le naphtalène, l'acénaphtène et l'acénaphtylène sont exclus). (b) Contribution de chaque HAP à leur teneur totale $\sum^{13}$ HAP. Les barres d'erreur matérialisent les écarts entre les échantillons collectés sur un même site.

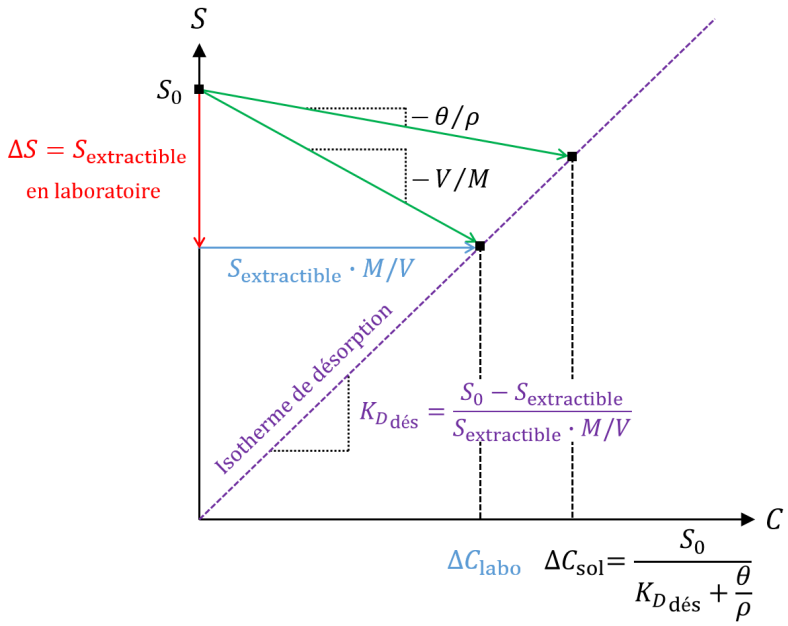


FIGURE 2.17 – Détermination de l'isotherme de désorption et des quantités mobilisables dans la solution du sol.

La migration des contaminants dissous dans le sol est communément modélisée comme l'épuisement progressif des capacités d'adsorption, qui se traduit, au cours du temps, par un déplacement en profondeur de la zone de « transition » entre les régions contaminée et non contaminée [19] (Figure 2.18). Une fois que l'ensemble des sites d'adsorption sont saturés sur une épaisseur de sol donnée, ce dernier se comporte de manière « inerte » vis-à-vis des polluants dissous, dont les concentrations C présentent un profil uniforme. Les teneurs S adsorbées sur la phase solide, en équilibre avec la solution du sol, sont données par $S = \varphi(C)$, où φ désigne l'isotherme d'adsorption. Ainsi, au-delà de la zone affectée par la filtration des polluants particulaires, les teneurs des métaux mesurées dans le sol sont également censées être uniformes, à moins que l'isotherme φ ne soit elle-même variable avec la profondeur (Chrysikopoulos et al., 1990).

Un certain nombre d'observations plaident en faveur de cette dernière hypothèse. En effet, lors de l'étude théorique des mécanismes de rétention (Section 1.2.2), nous avons vu que la CEC, le taux de matières organiques, et la fraction d'argiles constituaient de bons indicateurs des capacités d'adsorption du sol. Si la distribution granulométrique est relativement stable le long des profils de sol dans les sept sites d'étude, en revanche, les deux autres paramètres décroissent clairement avec la profondeur (Figures 2.12 à 2.14). À titre d'exemple, les teneurs en matières volatiles peuvent dépasser 25% dans les échantillons de surface (*Dourdan1*, *Greffière*, *Alfortville*, *Sausset1*), mais en-dessous de 30 à 40 cm de profondeur, elles présentent des valeurs inférieures à 6% quel que soit le

19. Nous aurons l'occasion d'approfondir ce point dans le troisième chapitre de ce manuscrit.

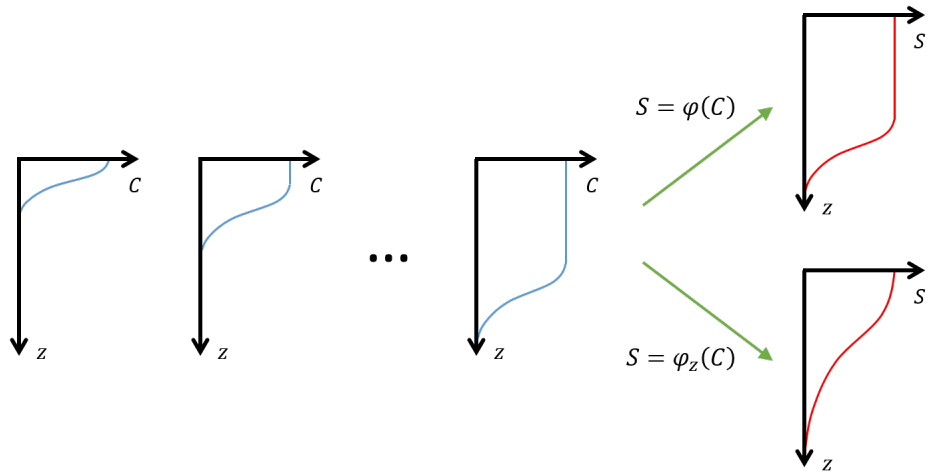


FIGURE 2.18 – Description schématique de l'évolution temporelle des concentrations et des teneurs adsorbées sur le sol des ouvrages.

site — ce qui, d'un point de vue pédologique, n'est guère surprenant dans la mesure où la production d'humus est toujours favorisée à la surface du sol (Calvet, 2013; Stengel and Gelin, 1998).

Nous nous trouvons ici confrontés à un élément fondamental de la discussion. À la lumière de tout ce qui précède, trois interprétations différentes peuvent être proposées pour expliquer la forme typique des profils de contamination en métaux, qu'ils soient tirés de la littérature ou mis en évidence sur les sites d'étude : (i) l'accumulation de métaux n'a eu lieu qu'en surface, et la même densité de sites d'adsorption reste disponible dans les horizons inférieurs du sol, garantissant une absence de flux en profondeur [20] ; (ii) ces horizons possèdent en fait des capacités de rétention dégradées par rapport au sol de surface, de sorte que les teneurs *susceptibles d'être atteintes* à l'équilibre (*i.e.* $\varphi_z(C)$) décroissent elles aussi avec la profondeur ; (iii) la filtration des contaminants particulaires induit une augmentation significative des teneurs mesurées à la surface. Si ces trois interprétations ne sont pas mutuellement exclusives, à l'évidence, elles n'appellent pas les mêmes actions en termes de gestion des ouvrages.

Les travaux de Paus et al. (2014), qui ont réalisé des essais d'adsorption sur des échantillons prélevés à différentes profondeurs d'un dispositif de biofiltration, apportent un éclairage intéressant sur cette question. Pour le cuivre, le zinc, et le cadmium, on constate une baisse significative du paramètre $S_{\max}$ (isotherme de LANGMUIR) entre l'échantillon prélevé à la surface (0-2,5 cm) et les deux échantillons sous-jacents (5-10 et 10-15 cm), qui suit la diminution de la fraction organique du matériau (de 10 à 4%). Le coefficient K_F (isotherme de FREUNDLICH) présente les mêmes tendances pour Zn et Cd, mais pas pour Cu. Cela nous amène à repenser le lien de causalité qui explique les corréla-

20. À l'exception d'éventuels « courts-circuits » générés par des passages préférentiels, par un transport en phase colloïdale ou par la présence de ligands organiques.

tions significatives entre teneurs en métaux et matières volatiles (ou CEC). S'il est avéré que, toutes choses égales par ailleurs[21], la matière organique du sol est directement corrélée à son isotherme d'adsorption, comme semble l'indiquer cette étude, alors sa décroissance le long du profil *implique* une diminution des teneurs d'équilibre en métaux. Sous cette hypothèse, il serait possible que les profils observés dans les ouvrages soient d'ores et déjà à l'équilibre avec le ruissellement incident ; par conséquent, le sol ne serait plus capable d'intercepter la pollution dissoute de manière optimale.

Cette discussion nous conduit à porter un nouveau regard sur certains exemples tirés de la littérature. Le paragraphe 2.1.2.2 a fait état de quelques cas d'exception à la règle classique du « profil décroissant », où l'on observait une augmentation inattendue des teneurs en métaux au milieu de la colonne de sol, alors que les valeurs de référence semblaient atteintes dans les strates sus-jacentes. Dans chacun des cas, on note que l'horizon en question possédait, entre autres, une fraction plus élevée de matières organiques. Étant donné que le sol urbain est fréquemment remanié ou remblayé, il est tout à fait possible qu'il s'agisse d'une couche d'origine différente, et contaminée par ailleurs. Cependant, une nouvelle interprétation émerge suite à la discussion que l'on vient de mener : on ne peut écarter l'hypothèse que les capacités d'adsorption du sol aient été saturées en surface, conduisant à des flux verticaux de métaux qui ont été « interceptés » plus en profondeur, à la faveur d'une augmentation du K_D. Il serait intéressant d'approfondir cette question en menant le même type d'essais que Paus et al. (2014) sur des ouvrages d'infiltration plus anciens, et en analysant conjointement les teneurs en métaux des échantillons collectés à différentes profondeurs. Cela n'a pu être réalisé dans le cadre de cette thèse. Toutefois, les éléments de réflexion sur la gestion des ouvrages qui seront proposés à l'issue de ces travaux tiennent compte des incertitudes que nous venons de soulever. Pour finir, précisons que des investigations menées directement sur les nappes, au moyen de piézomètres implantés en amont et en aval de plusieurs ouvrages, ont conclu à un impact mineur — voire non significatif — de l'infiltration sur les concentrations en métaux et HAP à l'échelle d'un événement pluvieux ; en revanche, elles ont mis en évidence des transferts de pesticides (Barraud et al., 1999; Datry, 2003; Marmonier et al., 2013; Nightingale, 1987; Piguet et al., 2008).

2.5 Étude des niveaux de contamination

Jusqu'à présent, on a décrit la distribution spatiale des contaminants, c'est-à-dire les *variations relatives* des teneurs en métaux et HAP à l'intérieur d'un même site. Ainsi s'est-on successivement intéressé à l'emplacement de la zone *la plus contaminée*, puis à la profondeur jusqu'à laquelle on rencontre des teneurs *supérieures aux valeurs de référence*. Cependant, une partie du problème ne

21. Cette précision a toute son importance. Les analyses des corrélations entre K_D et paramètres pédologiques ne sont pas parvenues à des résultats très probants (paragraphe 1.2.2.6), mais elles regroupaient un ensemble de sols différents. Ici, la question est de savoir si *pour un même sol*, dont le taux de matières organiques décroît avec la profondeur, on a, de la même façon, une diminution de K_D.

réside pas dans la répartition spatiale des substances polluantes dans le sol, mais bien dans les *niveaux de contamination* en eux-mêmes, ainsi que leurs possibles conséquences environnementales. C'est la raison pour laquelle on va chercher, dans cette section, à mieux comprendre et caractériser la variabilité inter-sites des teneurs en métaux et HAP, et à situer ces niveaux de contamination par rapport à diverses valeurs de référence.

2.5.1 Comparaison inter-sites et sources de contaminants

La figure 2.19, qui présente les teneurs en plomb, cuivre, zinc, et HAP, dans la zone I et la zone de référence, illustre l'accumulation significative — quoique localisée — de contaminants dans le sol de tous les ouvrages. Rappelons qu'en raison de la méthodologie suivie, les graphiques (a) à (c) sont issus de la première phase d'investigations — ce qui permet de représenter les résultats des dix sites d'étude — tandis que le graphique (d) provient de la phase 2 — au cours de laquelle on a laissé de côté trois ouvrages. Par souci de cohérence, on s'est toutefois assuré de la concordance entre, d'une part, les valeurs présentées sur cette figure, et d'autre part, les teneurs analysées dans les échantillons composites de surface issus de la seconde phase d'investigations [22]. Les niveaux de contamination en cuivre et en zinc s'échelonnent de la façon suivante entre les dix ouvrages : *Alfortville* > *Compans* > *Greffière*, *Dourdan1*, *Dourdan2* > *Vitry* > *Vaucresson* > *Sausset1*, *Sausset2*, *Chanteraines*. L'ordre est quelque peu différent en ce qui concerne le plomb, dont les teneurs maximales ont été mesurées à *Alfortville*, *Dourdan1*, *Vitry*, et *Vaucresson*, à des niveaux globalement équivalents. Pour ce qui est de la contamination aux HAP, *Alfortville* demeure le site le plus pollué en surface [23], et *Sausset1* et *2* présentent toujours les niveaux de contamination les plus bas ; toutefois, l'ordre dans lequel se classent les sites intermédiaires est différent de celui qui découle des teneurs en métaux : *Vitry* > *Chanteraines* > *Dourdan1* > *Greffière*.

L'étude théorique des processus et les discussions que l'on a menées précédemment permettent d'affirmer que les teneurs en métaux et HAP résultent de la combinaison de quatre éléments en grande partie indépendants : (i) l'hydraulique des ouvrages, (ii) les capacités de rétention du sol, (iii) les concentrations dans les eaux de ruissellement, elles-mêmes liées aux sources de contaminants sur le bassin versant, et (iv) le ratio $S_{\text{ouvrage}}/S_{\text{BV}}$. On comprend donc que la variabilité inter-sites de la contamination possède une composante liée au sol — estimée par son isotherme d'adsorption, ou par des paramètres pédologiques — et une composante liée à l'environnement urbain.

Ainsi, en-dehors de la contamination causée par les industries (*Alfortville*), et par le bâti pour Zn (*Greffière*), le cuivre et le zinc sont généralement associés au trafic routier (*Dourdan1*, *Dourdan2*,

22. Le seul cas d'exception est la noue des *Chanteraines*, où les carottes de sol n'ont pu être prélevées exactement dans la zone I à cause de la présence de la structure de la route. Ainsi, les teneurs analysées dans l'échantillon 0-2,5 cm de la carotte sont inférieures à ce que montrait la cartographie de la contamination superficielle.

23. Ce n'est plus vrai si l'on considère l'ensemble des profils, mais, comme on l'a dit, les valeurs observées en profondeur à *Vitry* (21,7 mg/kg) correspondent vraisemblablement à une pollution « historique » du site.

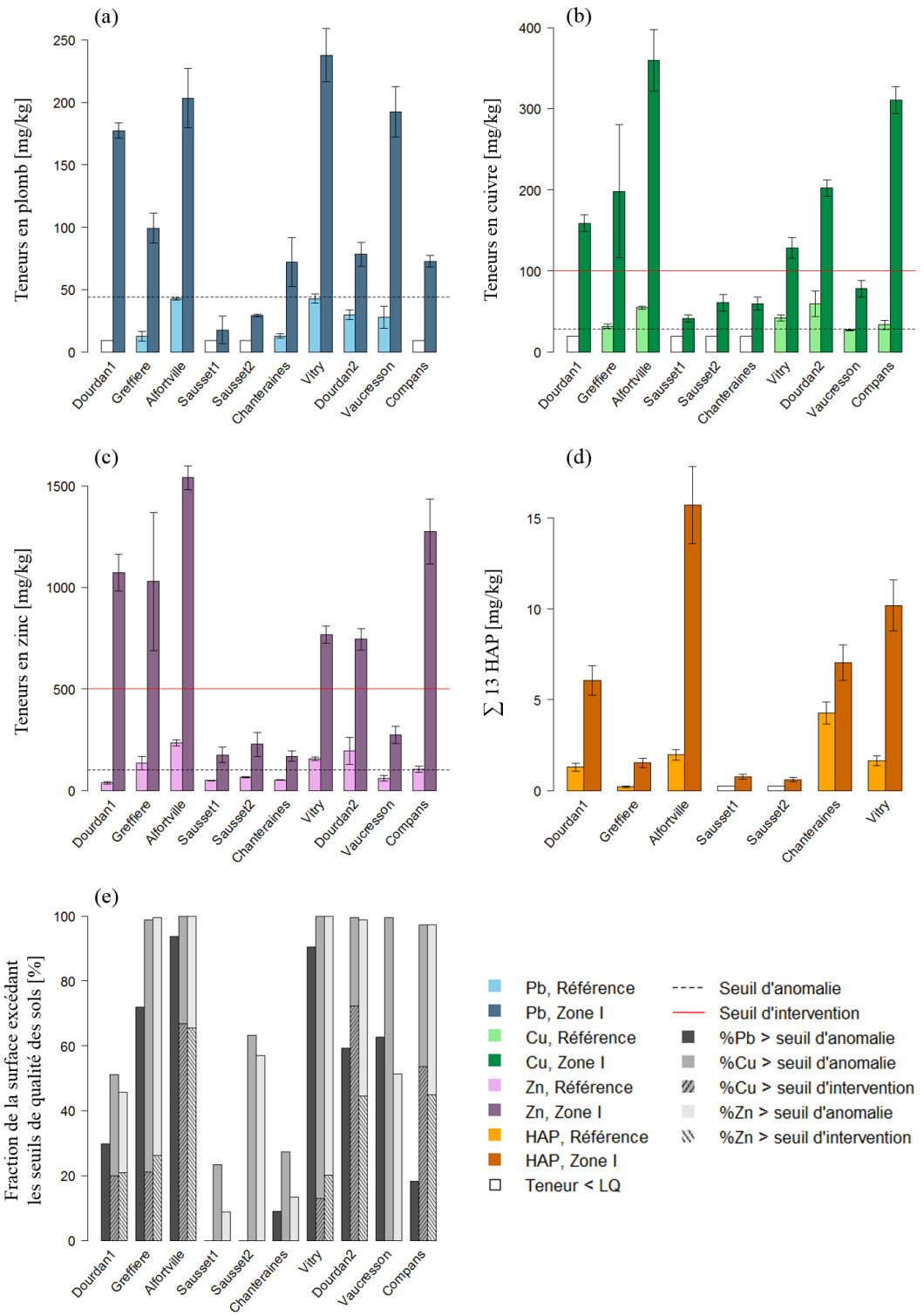


FIGURE 2.19 – Teneurs moyennes (± écart-type) en (a) plomb, (b) cuivre, (c) zinc, et (d) $\sum^{13}$ HAP [mg/kg], à la surface de la zone I et de la zone de référence de chaque site d'étude‡. Comparaison avec le 9ème décile de valeurs issues de la BDETM (traits pointillés) et avec les seuils d'intervention de la norme canadienne (traits pleins). (e) Fraction de la surface des ouvrages dont les teneurs excèdent les valeurs anomaliques (barres pleines) et les seuils d'intervention (barres hachurées).

‡Pour *Alfortville*, on présente la teneur en HAP dans l'échantillon superficiel de la zone II, étant donné que les valeurs ne sont pas disponibles pour la zone I suite à des problèmes analytiques.

Compans). Les niveaux de contamination que l'on rencontre sur ces cinq sites appartiennent à la gamme haute des valeurs issues de l'étude bibliographique pour des dispositifs similaires : dans la zone I, les teneurs en Cu varient entre 160 et 360 mg/kg, et les teneurs en Zn, entre 750 et 1540 mg/kg. La contamination au plomb semble liée soit à des activités industrielles au voisinage du site d'étude (200-240 mg/kg dans la zone I de *Vitry* et d'*Alfortville*), soit à la signature caractéristique de l'essence plombée, pour les ouvrages routiers en fonctionnement depuis plus de 20 ans (180-200 mg/kg à *Vaucresson* et *Dourdan1*). À l'inverse, la bande enherbée de Compans, qui est un site « récent » en milieu routier, présente comparativement des teneurs en Pb assez faibles (70 mg/kg), alors qu'elle figure parmi les sites les plus contaminés en Cu et Zn. Sur le bassin versant résidentiel du site *Greffière*, les éléments d'étanchéité des toitures constituent une source supplémentaire de plomb, qui peut expliquer que la teneur mesurée à la surface de la zone I s'élève à 100 mg/kg. Dans l'ensemble, les teneurs en Pb sont comprises dans la gamme basse des valeurs mentionnées dans la littérature (Figure 2.1). Enfin, conformément aux conclusions des études précédentes, les niveaux de cadmium n'excèdent pas 3 mg/kg dans le sol des ouvrages échantillonnés.

Trois éléments expliquent le fait que les niveaux de contamination en métaux des sites *Sausset1*, *Sausset2*, et *Chanteraines* soient notablement inférieurs au reste des dispositifs. D'une part, les deux premiers dispositifs se situent dans un parking pour voitures à faible taux de renouvellement, tandis que le troisième collecte les eaux de ruissellement d'une voie de desserte, avec en moyenne 1500 véhicules/jour. D'autre part, le sol des trois sites est peu organique [24], possède peu d'argiles granulométriques (resp. 5%, 6,5%, et 13%), et, pour *Chanteraines*, une CEC faible (< 12 cmol$_+$/kg). Enfin, ces trois ouvrages se caractérisent par un ratio $S_{\text{ouvrage}}/S_{\text{BV}}$ relativement élevé en comparaison des autres sites (resp. 17, 6, et 11%). Il semble ainsi que ces trois ouvrages illustrent la conjonction des points (ii), (iii), et (iv), à savoir une production modérée de métaux couplée à de mauvaises capacités de rétention du sol, et un « facteur de concentration » de l'eau assez faible, qui limite les flux de contaminants reçus par m^2 d'ouvrage.

Outre le cuivre, le plomb et le zinc, la zone I d'*Alfortville* présente les teneurs les plus élevées en presque tous les métaux, qui, pour le chrome et le nickel, sont même largement supérieures à ce qui a été rapporté dans la littérature (resp. 1260 et 452 mg/kg, quand les valeurs maximales disponibles sont de 80 mg/kg pour Cr et 160 mg/kg pour Ni (Aryal et al., 2007; Boivin et al., 2008)) [25]. Ces observations font suspecter des rejets illicites des industriels dans le réseau pluvial de la ZAC. À *Dourdan1*, une partie de la contamination pourrait provenir de la déchèterie, attenante au parking dont le bassin collecte les eaux de ruissellement, ce que semblent confirmer (i) le ratio Zn/Cu (6,8 ± 1,0 dans la zone I) supérieur à ce que l'on obtient dans tous les autres ouvrages de

24. À *Sausset1* et *2*, le taux de matières volatiles tombe en-dessous de 10% dès 2,5 cm de profondeur ; à *Chanteraines*, il est inférieur à 8,5% dans l'ensemble de la noue.

25. C'est aussi le cas du molybdène (23 mg/kg à *Alfortville*, contre 6 dans une étude antérieure (Schroeder, 1995)), mais ce dernier a été trop peu documenté pour tirer des conclusions robustes.

voirie (3,7-4,3), et (ii) l'accumulation de chrome, nickel, et cobalt — à des niveaux certes plus faibles que pour *Alfortville* — alors que les 5 autres ouvrages ne montrent pas d'enrichissement significatif. De manière générale, le fait que certains sites d'étude possèdent des bassins versants relativement étendus[26] (*Dourdan1*, *Greffière*, *Alfortville*) augmente la probabilité d'une source ponctuelle non identifiée de contaminants, en plus d'accroître les flux reçus par unité de surface de sol.

Il est intéressant de noter que la pollution aux HAP apparaît en partie décorrélée des métaux, ce que confirme une analyse statistique multivariée des résultats expérimentaux de phase 2 (*cf.* article III). Nous voyons assez clairement l'influence des activités industrielles (*Vitry*), et du trafic routier, notamment des poids lourds (*Chanteraines*, *Dourdan1*), sur les niveaux de contamination en HAP. Quoi qu'il en soit, les valeurs obtenues dans cette étude sont toutes nettement plus basses que les teneurs mises en évidence par certains auteurs dans des ouvrages plus centralisés ($\sum^{16}$ HAP $>$ 84 mg/kg) (Dechesne et al., 2004b; Mikkelsen et al., 1996; Schroeder, 1995).

2.5.2 Comparaison avec des valeurs de référence

Le sol des ouvrages de gestion à la source est parfois considéré, de façon purement technique, comme le constituant d'une infrastructure urbaine, qui a pour *fonctions* d'assurer une vitesse d'infiltration appropriée et d'intercepter les flux polluants, jusqu'à ce qu'il acquière le statut de *déchet* et subisse les traitements idoines (VSA, 2002). Cependant, cette vision n'est guère compatible avec le concept de gestion intégrée des eaux pluviales, qui fait de ces dispositifs une partie intégrante de l'espace urbain, que l'on utilise pour favoriser la biodiversité en ville, voire créer des espaces « multi-fonctionnels » (Woods Ballard et al., 2015; Zhou, 2014). Cette considération oblige à repenser les conséquences d'une accumulation excessive de contaminants dans le sol des ouvrages, ainsi que les besoins de maintenance sur le long terme.

L'état d'un sol est couramment évalué en se basant sur des teneurs seuils, dont le dépassement indique soit une suspicion de contamination (*seuil d'anomalie*), soit un risque avéré pour l'environnement et/ou la santé humaine (*seuil d'intervention*), ce qui, dans le second cas, implique des mesures de remédiation. En l'absence de telles valeurs dans la réglementation française[27], une synthèse des lignes directrices en vigueur à l'international a été réalisée. Le lecteur qui souhaiterait approfondir ce point pourra se référer à l'article II ainsi qu'aux données additionnelles de l'article III. Il apparaît que les seuils d'anomalie sont fréquemment définis par rapport au bruit de fond géochimique national, tandis que les seuils d'intervention découlent la plupart du temps d'une étude écotoxicologique.

26. Cette remarque s'entend en comparaison des autres dispositifs étudiés, et non dans l'absolu, car on reste globalement dans la gestion *à la source* des eaux pluviales.

27. Les seules valeurs seuils disponibles en termes de qualité des sols sont issues de la norme NFU 44-041 (1985), qui fixe des teneurs limites au-delà desquelles l'épandage de boues de stations d'épuration doit être proscrit. Néanmoins, l'arrêté portant application obligatoire de cette norme a été abrogé (JO du 12/02/98). En ce qui concerne les sites pollués, c'est une étude spécifique au site, menée selon la méthodologie de l'*évaluation détaillée des risques*, qui détermine les objectifs de réhabilitation (base de données BASOL sur les sites et sols pollués).

Un facteur correctif peut éventuellement être apporté en fonction de certaines propriétés du sol (*e.g.* la fraction d'argiles et le taux de matières organiques), qui garantissent une rétention plus stable des contaminants, et réduisent ainsi leur nocivité : c'est l'approche suivie dans la norme hollandaise, ou dans le calcul des PNEC (*Predicted No Effect Concentrations*), qui correspondent aux plus fortes teneurs des contaminants étudiés ne présentant pas de risque pour la biocénose (plantes, invertébrés, et processus microbiens). Les deux seuils retenus pour la présente étude correspondent respectivement (i) au 9$^{\text{ème}}$ décile de données nationales dans des sols naturels ou agricoles (Baize et al., 2007), et (ii) les seuils d'intervention les plus « stricts » parmi les valeurs synthétisées, qui sont issus de la norme canadienne [28] (Fouchécourt et al., 2005).

Des teneurs anomaliques en plomb, cuivre, et zinc peuvent être observées dans tout ou partie des sites d'étude (Figure 2.19e), jusqu'à une profondeur variant de 10 cm (*Sausset1*) à 50 cm (*Vitry*) dans la zone I. D'après les critères retenus, le sol des sites *Sausset1*, *Sausset2*, et *Chanteraines* peut, dans une grande mesure, être considéré comme « non contaminé », même en surface, et, dans tous les cas, ne nécessiterait pas d'opération de maintenance. À *Dourdan1*, *Greffière*, et *Vitry*, plusieurs seuils d'intervention sont dépassés (notamment pour Cu et Zn), dans une zone qui représente moins de 25% de la surface des ouvrages, et respectivement 30, 10, et 2,5 cm de profondeur. À *Alfortville*, environ les deux tiers de l'ouvrage devraient être excavés en surface, jusqu'à une profondeur maximale de 25 cm dans la zone I, et 5 cm dans la zone II. Sur les sites *Compans* et *Dourdan2*, des mesures de remédiation seraient nécessaires sur 55 et 75% de la surface, du fait de la contamination en cuivre et zinc. Il apparaît donc que la répartition caractéristique de la pollution, qu'il s'agisse de sa distribution superficielle ou de son étendue en profondeur, permet de circonscrire plus facilement la zone à dépolluer, et par là même, de réduire la lourdeur des opérations de maintenance à entreprendre sur les différents sites d'étude.

2.6 Réflexions sur la conception et la gestion des ouvrages

2.6.1 Vers une meilleure conception des systèmes d'infiltration

À la lumière des discussions que l'on vient de mener, on comprend que le sol des systèmes d'infiltration possède la capacité d'intercepter au moins une partie des flux polluants entraînés par le ruissellement urbain, ce qui conduit à une accumulation de métaux et de HAP au voisinage de la surface. Ce faisant, il limite à la fois les flux qui rejoignent les masses d'eau superficielles, et les transferts vers les eaux souterraines, même s'il apparaît que cette rétention de contaminants — par ailleurs assez variable d'un site à l'autre — ne constitue pas une garantie de l'absence de flux en

28. La politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés au Canada prévoit que « pour un usage donné, tous les sols contaminés au-dessus du critère générique lié à l'usage doivent être excavés et gérés de façon sécuritaire, ou faire l'objet d'un traitement, jusqu'à ce que la concentration des sols laissés en place atteigne ou soit inférieure à la valeur du critère. »

profondeur, notamment pour ce qui est de la phase dissoute. Face à des tentatives de plus en plus nombreuses pour concevoir des ouvrages, voire mettre en œuvre des chaînes d'ouvrages, combinant gestion quantitative et traitement du ruissellement urbain (Chocat et al., 2007; LeFevre et al., 2014; Woods Ballard et al., 2015), il s'agit maintenant d'examiner dans quelle mesure les connaissances acquises sur la distribution spatiale des contaminants, et la compréhension des mécanismes qui en sont à l'origine, peuvent être utilisées pour optimiser la conception des systèmes d'infiltration.

De toute évidence, le premier élément à prendre en compte est la composition du sol et les capacités de rétention qui en résultent. Vis-à-vis des contaminants dissous, nous avons vu que ces dernières étaient intrinsèquement liées aux matières organiques ainsi qu'à la fraction fine du sol (argiles minéralogiques et oxy-hydroxydes). Il peut être utile, à ce stade, de prendre du recul sur certaines pratiques opérationnelles. Un certain nombre de guides qui font référence à l'international préconisent l'utilisation d'un matériau contenant une importante fraction de sable (parfois $> 90\%$) pour la conception des dispositifs de « biofiltration » ou des « filtres à sable » (Flanagan et al., 2017; MDDEFP, 2014). Si la présence de sable est favorable à une bonne homogénéité de la matrice solide, et potentiellement au piégeage des polluants particulaires, elle limite drastiquement les capacités de rétention des substances dissoutes [29], ce que le site des *Chanteraines* illustre bien : les teneurs mesurées sont faibles, mais la migration du cuivre et zinc dépasse les 30 cm de sol qui constituent la noue. Ainsi, on ne peut guère compter sur la seule filtration des matières en suspension pour assurer une dépollution correcte du ruissellement à l'amont des bassins versants, notamment pour les eaux de toitures (Bressy, 2010). À cet effet, il semble nécessaire de veiller à ce que les ouvrages possèdent une quantité suffisante de matières organiques, *via* des amendements du sol par exemple. Il conviendrait d'utiliser de la matière organique suffisamment stabilisée pour éviter la lixiviation du carbone organique dissous lors de sa décomposition, qui serait susceptible de complexer les métaux et de provoquer leur migration en profondeur. En outre, compte tenu du fait que les horizons inférieurs possèdent vraisemblablement des capacités de rétention dégradées par rapport à la surface, le renouvellement de l'horizon superficiel (sur une vingtaine de centimètres) apparaît comme un moyen pragmatique d'assurer sur le long terme une rétention suffisante des contaminants et de minimiser les flux en profondeur. La fréquence d'une telle opération a été discutée par Göbel et al. (2008), qui préconisent une durée de 15 à 20 ans pour des noues avec de « bonnes propriétés de rétention », et 10 ans pour des sols sableux. L'exemple de la noue des *Chanteraines*, en fonctionnement depuis 10 ans, suggère que cette intervention serait nécessaire de manière plus fréquente, mais plus localisée dans l'ouvrage. Nous approfondirons ces considérations dans le troisième chapitre de ce manuscrit.

Par ailleurs, les cartographies de la contamination superficielle confirment une caractéristique fondamentale des flux de contaminants à cette échelle « amont » : pour un climat typique de l'Île-de-France,

29. Le K_D d'un sable vis-à-vis de Cu ou Zn est typiquement compris entre 1 et 20 L/kg, quand celui d'un sol organique ou argileux dépasse généralement 10^3 L/kg (Gülbaz et al., 2015; Sastre et al., 2007; Winiarski et al., 2013).

la question de la pollution est bien davantage corrélée à la gestion des petites pluies que des événements exceptionnels, pour lesquels on souhaite mobiliser d'importants volumes de stockage et/ou maîtriser un débit de rejet. À ce titre, on comprend qu'un objectif *hydrologique* n'appelle pas les mêmes solutions techniques qu'un objectif de *traitement* du ruissellement, et que ces deux éléments doivent être dissociés lors de la conception des systèmes de gestion à la source. C'est tout l'intérêt des chaînes d'ouvrages « bien pensées », c'est-à-dire en gardant à l'esprit que la majeure partie des flux polluants est interceptée par la *première surface perméable* que rencontrent les eaux de ruissellement. Cet élément est susceptible de compromettre nettement l'utilité d'un dispositif de traitement lorsque ce dernier est placé en aval d'une chaîne de gestion. Le site de *Compans* en constitue un exemple éloquent, où la bande enherbée qui a été échantillonnée *précède* un filtre planté linéaire en forme de fossé, censé favoriser divers processus de dépollution ; la distribution des métaux en surface, de même que de nombreuses observations de terrain et une modélisation hydrologique de l'ouvrage (article IV), démontrent que la majeure partie du ruissellement s'infiltre dans la bande enherbée (large de 2 m à peine) sans atteindre le filtre planté. Si l'on se place à l'échelle d'un bassin versant, une noue ou un fossé ne doivent plus être considérés comme de simples ouvrages de *collecte* des eaux de ruissellement — comme le serait un réseau enterré : ils favorisent les pertes hydrologiques au cours du transport et participent, dès l'amont, au piégeage des micropolluants. C'est donc leur matériau de construction qui doit être optimisé pour le traitement de l'eau, et pas nécessairement celui des ouvrages placés à l'aval.

Il ressort également de cette étude expérimentale une différence de comportement selon l'arrivée de l'eau dans les ouvrages, qui interroge sur ce que pourrait être la configuration hydraulique la plus adaptée à une maîtrise des flux polluants. De toute évidence, une arrivée ponctuelle restreint l'étendue latérale de la zone contaminée, ce qui limite par là même les besoins de maintenance en surface, mais augmente les risques de transfert vertical du fait de la « concentration » locale des flux. Cela peut en outre réduire le temps de séjour des micropolluants hydrophiles, mais dégradables, dans la région biologiquement active du sol. Une arrivée d'eau diffuse[30] est susceptible d'atténuer ces effets négatifs, mais elle augmente indubitablement la surface affectée par la pollution. Il est probable que l'arbitrage entre arrivée d'eau centralisée ou diffuse doive être mené en anticipant sur les capacités d'entretien de la collectivité ou du gestionnaire. Pour aller plus loin sur ces aspects, le lien entre fonctionnement hydraulique et distribution des contaminants pourrait être mis à profit dès la phase de conception des ouvrages, pour faciliter les opérations de maintenance futures. Par exemple, un décaissement du sol sur quelques centimètres, au niveau du point d'arrivée d'eau, permettrait

30. Les exemples de *Vitry* et *Chanteraines* montrent que le ruissellement direct de l'eau depuis la chaussée ne garantit pas nécessairement une arrivée d'eau uniforme dans la noue. Si l'on souhaite réellement assurer un épandage diffus de l'eau dans les ouvrages, on peut toutefois envisager l'utilisation de techniques usuelles en assainissement non collectif, comme un répartiteur suivi de plusieurs petits tuyaux (*level spreader* dans la littérature anglophone). Ce type de dispositif se rencontre d'ores et déjà dans certains ouvrages de gestion des eaux pluviales (voir par exemple la figure 2.20).



FIGURE 2.20 – Exemple de dispositif d'alimentation basé sur un répartiteur de débit, permettant un épandage diffus de l'eau sur toute la surface de l'ouvrage (Crédit photo : Molle et al., 2013)

d'intercepter une fraction connue de la pluviométrue annuelle, et ainsi de mieux identifier la zone contaminée sans passer par la phase de cartographie.

2.6.2 De l'utilité d'un suivi des ouvrages

Les investigations expérimentales que l'on a menées nous ont fourni une vision détaillée de la contamination du sol dans dix ouvrages d'infiltration aux propriétés contrastées. Si ce nombre s'est avéré suffisant pour affiner notre compréhension des mécanismes en jeu et mettre en lumière des tendances généralisables d'un site à l'autre, il ne paraît pas envisageable, à partir des seules données acquises dans cette partie du travail, de développer un *modèle prédictif* de la pollution du sol dans les dispositifs d'infiltration. L'estimation *a priori* des niveaux de contamination et de l'étendue spatiale de la zone polluée, en fonction des caractéristiques du site et de son bassin versant, requiert soit un modèle détaillé — ce que l'on développera dans le troisième chapitre de ce manuscrit — soit une approche statistique multivariée. Assurément, cette dernière éventualité nécessiterait bien plus de sites d'étude, de façon à pouvoir identifier la contribution des différents éléments (paramètres du sol, hydrologie des ouvrages, flux issus du bassin versant), à la variance totale des teneurs en polluants. On ne reviendra pas sur l'impossibilité de mener une telle analyse à partir de données issues de la littérature, en raison des problèmes de représentativité mis en évidence à la section 2.1.1.

Dans ce contexte, le suivi à grande échelle des ouvrages par les gestionnaires permettrait non seulement de répondre à des besoins opérationnels, à savoir guider les éventuelles opérations de maintenance à entreprendre, mais également d'alimenter une base de données fiables sur la contamination du sol — sous réserve que les échantillonnages soient menés de manière identique sur tous les sites. À cet effet, on propose un protocole simplifié (par rapport à l'approche que l'on a développée) qui puisse répondre à ce double objectif.

1. Prélever des carottes de sol sur 30 à 40 cm d'épaisseur à ≥ 3 emplacements dans la zone d'arrivée de l'eau (zone I), ainsi qu'à l'autre extrémité de l'ouvrage (référence).
2. À partir des carottes prélevées dans la zone I, former quatre échantillons composites, correspondant aux profondeurs respectives de 0-3, 10-15, 20-30, et le cas échéant 30-40 cm. Former un cinquième échantillon moyen en mélangeant les carottes de la zone de référence.
3. Sur ces échantillons, analyser (i) les teneurs totales en métaux (avec, par ordre décroissant d'importance : Cu, Pb, Zn > Cd > Cr, Ni) ; (ii) si possible, les teneurs en HAP ; et (iii) les paramètres pédologiques suivants : distribution granulométrique (sables, limons, argiles), perte au feu, CEC, pH. Si les coûts analytiques posent un problème, on peut à ce stade se limiter aux deux premières tranches de la zone I (0-3 et 10-15 cm) ainsi qu'à la zone de référence.
4. Si les teneurs de surface dans la zone I dépassent les seuils de remédiation (*e.g.* les valeurs issues de la norme canadienne), collecter au moins trois échantillons composites supplémentaires en surface (0-3 cm), le long d'un transect qui part de cette zone et suit le cheminement de l'eau dans l'ouvrage ; on pourra par exemple se placer au quart, à la moitié, et aux trois quarts de la distance totale. Cette étape permettra de capturer la décroissance des teneurs superficielles avec la distance au point d'arrivée de l'eau.
5. L'analyse des échantillons 20-30 et 30-40 cm, optionnelle à l'étape 3, est fortement conseillée si les teneurs à 10-15 cm dépassent les seuils de remédiation, *ou* si les teneurs sont uniformes entre les deux échantillons de la zone I, et significativement [a] supérieures à celles mesurées dans la zone de référence. Ceci permettra d'évaluer la profondeur atteinte par la contamination.
6. Pour l'analyse des échantillons issus des étapes 4 et 5, il est possible de se limiter aux teneurs totales en Cu, Pb, Zn, et si possible, aux mêmes paramètres pédologiques que précédemment.
7. Si les sites présentent des enjeux particuliers (ouvrages multifonctionnels par exemple), un dépassement des seuils de remédiation devrait induire une intervention particulière sur le sol, telle qu'une excavation ; la procédure décrite ci-dessus permet de circonscrire (latéralement et verticalement) la partie des ouvrages qui requiert une telle opération.
8. En cas de contamination modérée en surface, mais de migration en profondeur dans la zone I, il semble opportun d'apporter un amendement organique (ou un matériau adsorbant spécifique) pour augmenter les capacités de rétention du sol.

a. Le caractère significatif ou non de la différence est à évaluer par rapport aux incertitudes analytiques.

Ainsi, pour le gestionnaire, une telle démarche permettrait d'identifier assez simplement les besoins de maintenance sur les installations en place, et pour le chercheur, la collecte de ces données autoriserait une comparaison inter-sites à grande échelle. Lors de la transmission des résultats d'analyse, le gestionnaire renseignerait également les métadonnées des sites, à savoir la surface des dispositifs, leur durée de fonctionnement, l'étendue du bassin versant d'apport et son occupation du sol. Par ailleurs, il serait intéressant de réaliser de manière systématique un état initial lors de la mise en place des ouvrages, car ces informations font défaut dans la plupart des études.

Chapitre 3

Construction d'un outil pour modéliser la contamination du sol et guider les pratiques opérationnelles

« All models are wrong, but some are useful. »

George E. P. Box, *Empirical model-building and response surfaces*, 1987

Les approches expérimentales que l'on vient de décrire — qu'elles soient tirées de la littérature ou issues des présents travaux — apportent un éclairage utile sur la capacité du sol à intercepter une partie des flux polluants issus des bassins versants urbains, et sur la distribution des contaminants qui en résulte dans les ouvrages d'infiltration. Néanmoins, un certain nombre d'éléments demeurent difficilement accessibles de manière expérimentale. Ainsi, les cartographies de la contamination superficielle, comme les profils verticaux, offrent une vision « intégrée dans le temps » des processus d'accumulation des polluants — et de dissipation pour les substances organiques —, mais ne permettent pas d'apprécier leur dynamique de migration dans le sol [1]. Par ailleurs, une démarche expérimentale ne permet pas d'évaluer l'incidence de différentes configurations d'ouvrages sur le devenir des polluants dans le sol, *toutes choses égales par ailleurs*. Un tel questionnement se rencontre essentiellement en phase de conception : pour un contexte urbain et hydrogéologique donné, quelle taille d'ouvrage, quel fonctionnement hydraulique, quels matériaux de construction ou quels amendements du sol en place, faudrait-il privilégier afin d'assurer une bonne rétention des contaminants par le sol ? Est-il alors possible d'anticiper la « durée de vie » du dispositif ?

1. Le fait d'échantillonner le sol d'un même ouvrage à quelques mois d'intervalle, comme cela est parfois pratiqué (*cf.* paragraphe 2.1.2.2), apparaît potentiellement biaisé compte tenu de la discussion précédente : en effet, comment garantir une même représentativité entre les deux échantillons ? Dans quelle mesure la première campagne modifie-t-elle le fonctionnement hydraulique du site ?

Face à de telles questions, une démarche de modélisation peut s'avérer complémentaire aux investigations expérimentales. L'objectif de ce chapitre est d'identifier un modèle qui puisse reproduire de façon satisfaisante la *contamination du sol* dans les ouvrages d'infiltration, et ses évolutions au fil du temps, pour *in fine* nous permettre de mener une analyse de « scénarios ». La première partie constitue un état de l'art, qui détaille les différentes approches utilisées pour simuler le devenir des contaminants dans un dispositif d'infiltration. Nous verrons que les travaux antérieurs se caractérisent par une assez grande disparité des méthodes, et plus précisément par des niveaux de complexité sensiblement différents d'une étude à l'autre. C'est la raison pour laquelle une analyse de sensibilité a été mise en œuvre, afin de comparer ces différentes approches et d'identifier des « éléments-clés » dans la description des processus en jeu : c'est l'objet de la deuxième partie de ce chapitre. Dans la troisième partie, plusieurs améliorations des modèles existants sont proposées, qui visent à intégrer les principales conclusions du chapitre 2 — à savoir la non-uniformité des flux d'infiltration et la rétention des polluants particulaires. Avant d'utiliser l'outil ainsi construit pour tester différents scénarios, il convient d'en évaluer au préalable les capacités prédictives, *via* une comparaison entre profils simulés et observés sur l'un des sites d'étude : à cet effet, le bassin de la *Greffière* a fait l'objet d'une nouvelle caractérisation expérimentale approfondie. Le chapitre se clôt par une discussion sur les limites du modèle, et par plusieurs exemples d'applications. Les développements ultérieurs feront référence à des équations et lois qui ont été introduites au premier chapitre de ce manuscrit, auquel le lecteur est invité à se référer pour plus de précisions.

3.1 État de l'art

3.1.1 Des niveaux de complexité très différents

Le tableau synoptique 3.1 dresse un bilan des démarches de modélisation orientées sur le transfert d'une substance polluante dans un ouvrage d'infiltration. L'ambition de ce travail n'est pas de réaliser un inventaire des modèles disponibles pour simuler le transport des solutés et/ou des particules dans un milieu poreux quelconque, mais d'examiner les stratégies mises en œuvre pour modéliser le devenir des contaminants dans le sol d'un dispositif d'infiltration, et dans ce cas seulement. Comme on peut le constater, ce thème de recherche a été assez peu documenté, avec essentiellement trois types d'approches : (i) des études de cas théoriques ou des *analyses de sensibilité* sur différents paramètres, (ii) des *bancs d'essai* de différents modèles, et (iii) des tentatives de *validation* d'un modèle, à partir de données expérimentales acquises sur un site d'étude. Dans ce dernier cas, il s'agit d'évaluer la capacité du modèle à reproduire soit un profil de teneurs, mesurées dans le sol après une durée de fonctionnement connue, soit des concentrations dans les percolats, dont on a suivi l'évolution temporelle pendant une période donnée. Le cadre de modélisation qui revient le plus fréquemment dans ces études correspond à une description physique des écoulements en zone

non saturée (par l'équation de RICHARDS, couplée aux relations de VAN GENUCHTEN-MUALEM), à la prise en compte d'un transport en phase dissoute uniquement, décrit classiquement par une équation d'advection-dispersion, et à l'utilisation d'une isotherme d'adsorption pour représenter la rétention des contaminants par le sol [2].

En dépit de cette structure commune à une grande partie des études, on distingue des différences notables dans les niveaux de complexité mis en œuvre pour répondre à un objectif pourtant similaire. Ainsi, l'ouvrage peut être décrit comme une colonne de sol unidimensionnelle — finie ou semi-infinie —, comme un système bidimensionnel (Dawson et al., 2009; Nimmer et al., 2010; Winiarski et al., 2013), ou comme des réservoirs connectés représentant chacun un horizon de sol (Zhang et al., 2016). La présence d'hétérogénéités du sol est parfois prise en compte par l'intermédiaire d'une « double porosité » (Lamy et al., 2008) ou d'une « double perméabilité », sous la forme d'une onde cinématique dans les macropores (Quinn and Dussaillant, 2014b; Roulier et al., 2008), ou par une description fine des lithofaciès rencontrés dans une tranchée de sol (Winiarski et al., 2013). Concernant l'adsorption des espèces dissoutes, il n'existe pas non plus de consensus sur le choix du modèle d'isotherme, ni sur la nécessité de prendre en compte la cinétique du processus. Deux études se sont intéressées au devenir des contaminants sous forme particulaire ou colloïdale dans les ouvrages d'infiltration, avec des niveaux de complexité radicalement différents : la première fait appel au modèle d'IWASAKI (Li and Davis, 2008), tandis que la seconde est basée sur un schéma développé par les auteurs (Massoudieh and Ginn, 2008), qui introduit 15 paramètres supplémentaires [3].

Les conditions aux limites atmosphériques sont généralement issues de chroniques pluviométriques, éventuellement complétées par des données d'évapotranspiration potentielle, mais certains auteurs ont utilisé une représentation beaucoup plus simple de la météorologie, telle qu'une alternance cyclique de temps sec et de temps de pluie à intensité constante (Dawson et al., 2009), voire un flux constant dans le sol — alors que le dispositif modélisé ne possède pas de lame d'eau permanente [4] (Li and Davis, 2008). Le ratio entre surface drainée et surface d'infiltration est rarement pris en compte explicitement dans les publications (Quinn and Dussaillant, 2014a), alors que cela constitue précisément une spécificité de ce type d'ouvrage. En ce qui concerne le transport de soluté, l'ensemble des modèles imposent une condition aux limites de DIRICHLET en surface, à savoir :

$$C|_{z=0} = C_0$$

2. À l'exception des auteurs qui considèrent un traceur inerte.

3. On ne présentera pas ici les équations constitutives de ce modèle, qui propose une description mécaniste du mouvement des colloïdes dans le sol ; le lecteur intéressé pourra se référer aux travaux de Massoudieh and Ginn (2007) pour plus de détails. Précisons tout de même que parmi ces 15 paramètres, 5 sont totalement empiriques, et 5 possèdent *a priori* une signification physique mais sont difficiles à acquérir par des approches expérimentales *in situ* (*e.g.* la fréquence à laquelle les colloïdes sont en contact avec une surface solide, ou le coefficient de répartition des colloïdes entre la solution du sol et l'interface air-eau).

4. Dans l'étude de Li and Davis (2008), la vitesse de DARCY a été calée de façon à ce que le volume infiltré sur toute la durée de la simulation soit égal au produit de la pluviométrie par la surface active du bassin versant d'apport.

où C et C_0 désignent respectivement les concentrations en phase dissoute dans la solution du sol et dans le ruissellement. La condition aux limites aval est rarement détaillée dans les articles ; Li and Davis (2008) ont imposé une concentration nulle à l'infini.

3.1.2 Le problème de l'estimation des paramètres

Que l'on considère un site réel ou un ouvrage générique, celui-ci est caractérisé par un certain nombre de paramètres dont l'estimation constitue un préalable indispensable à la simulation numérique. L'acquisition de ces données d'entrée peut se faire par quatre méthodes distinctes : (i) la mesure expérimentale directe, (ii) l'estimation indirecte, à partir de grandeurs plus facilement mesurables (*e.g.* au moyen d'une fonction de pédotransfert), (iii) l'utilisation de valeurs issues de la littérature [5], et (iv) le calage à partir d'autres données expérimentales. L'importance de ces quatre méthodes est illustrée dans le tableau 3.1. En l'absence de mesures directes, les données disponibles pour mettre en œuvre les méthodes (ii) et (iv) sont de plusieurs types. Les auteurs disposent fréquemment de la granulométrie du sol (en trois classes), et plus rarement de certains paramètres pédologiques tels que son taux de matières organiques. Dans l'étude de Massoudieh and Ginn (2008), ce dernier sert de *proxy* pour estimer la quantité de colloïdes retenus par le sol [6].

Paramètres hydrodynamiques Le seul exemple de mesure directe de la courbe $\theta(h)$ est l'étude de Roulier et al. (2008), à partir de cylindres de sol non remanié. Winiarski et al. (2013), qui ont modélisé un profil de sol hétérogène dans un bassin d'infiltration, ont eu recours à la méthode BEST (*cf.* paragraphe 1.2.1.5) pour déterminer les courbes de rétention et de perméabilité sur des lithofaciès similaires, mais localisés sur d'autres sites. Dans les autres études, il arrive que les auteurs disposent d'une valeur expérimentale de K_s — déterminée par infiltrométrie indépendamment de la courbe $K(\theta)$ — de même que la teneur en eau θ_s est prise égale à la porosité du sol lorsque cette valeur est disponible ; cependant, les autres caractéristiques du sol sont toujours obtenues à partir de sa texture (et, le cas échéant, de sa densité apparente) *via* une fonction de pédotransfert [7]. Pour les analyses de sensibilité, les paramètres hydrodynamiques ont été tirés de la littérature en considérant des sols « types ».

Isothermes d'adsorption Comme en témoigne le tableau 3.1, la détermination des isothermes d'adsorption passe par des méthodes assez diverses. Parmi celles-ci, l'utilisation de valeurs issues de la littérature, et même la caractérisation expérimentale d'un échantillon de sol collecté sur le site

5. *A priori*, ces valeurs sont d'autant moins appropriées que le contexte dans lequel elles ont été acquises est éloigné du cas d'étude.

6. La discussion que l'on a menée au chapitre précédent, sur la contribution relative de la filtration mécanique et des processus d'humification dans le sol de surface, interroge par ailleurs sur la pertinence d'une telle hypothèse.

7. L'exemple le plus courant correspond aux fonctions de pédotransfert développées par Schaap et al. (2001) et intégrées au logiciel ROSETTA.

TABLE 3.1 – Modélisation des transferts de polluants dans un ouvrage d'infiltration : bilan des études disponibles, des options de modélisation utilisées et des méthodes d'estimation des paramètres.

★*FPT* : utilisation d'une fonction de pédotransfert. *Litt.* : valeur issue de la littérature. *Calée* : valeur calée à partir de données expérimentales. *N.R.* : non renseigné. Les paramètres qui n'ont pas été introduits dans ce document, car ils sont propres à un seul modèle, ne sont pas mentionnés explicitement ; on se contente d'indiquer leur nombre.

Étude et objectifs	**Hydro-dynamique**	**Transp.**	**Physico-chimie**	**Données mesurées**	**Autres paramètres★**			
					FPT	Litt.	Calés	N.R.
Legret et al. (1999). Étudier le devenir des métaux dans un profil de sol sous un enrobé poreux, à l'horizon 50 ans (1D)	RICHARDS + CAMPBELL	E.A.D.	Isotherme de FREUNDLICH, équilibre	K_F, β, C_0 (ruissel^t)	-	α_L, ρ	θ_s, K_s	h_0, n
Dawson et al. (2009). Étudier l'impact de différents paramètres du sol sur la migration des métaux sous un enrobé poreux (2D)	RICHARDS + vG-M	E.A.D.	Isotherme linéaire, équilibre	-	-	C_0, vG-M, ρ, K_D	-	α_L
Quinn and Dussaillant (2014a). Étudier l'impact (i) de différentes configurations d'ouvrage, et (ii) des passages préférentiels, sur le transport de métaux (1D)	GREEN et AMPT + onde cinématique	E.A.D.	Isotherme linéaire, équilibre	Granulométrie, θ_s, θ_r, K_s	-	C_0, K_D	-	α_L, h_{front} (+1)
Lamy et al. (2008). Évaluer l'impact des hétérogénéités d'un sol sur le transport de contaminants à l'échelle événementielle (1D)	Flux cst. + double porosité	E.A.D.	Traceur non réactif	Granulométrie, ρ	θ_s	-	α_L, θ_B, ξ, f	-
Winiarski et al. (2013). Évaluer l'impact des hétérogénéités d'un sol (présentant 4 lithofaciès différents) sur le transport de métaux à l'échelle événementielle (2D)	RICHARDS + vG-M + double porosité	E.A.D.	Isotherme linéaire, équilibre	Granulométrie ×4, vG-M et K_D ×3, α_L ×1, C_0 (ruissel^t)	vG-M ×1	α_L ×3	-	θ_B, ξ, f
Nimmer et al. (2010). Étudier l'impact d'un niveau de nappe variable sous un bassin d'infiltration (avec 2 horizons de sol) sur le transport des contaminants (2D)	RICHARDS + vG-M	E.A.D.	Traceur non réactif	Granulométrie ×2	vG-M ×1	α_L (+2)	vG-M ×1	ρ
Li and Davis (2008). Évaluer les performances d'un modèle reposant sur la solution analytique de l'E.A.D. en incluant la filtration des MES, pour reproduire les profils de métaux observés (1D)	Sauration permanente + flux cst.	E.A.D. + IWASAKI	Isotherme linéaire, équilibre	Granulométrie, C_0 et C_p (ruissel^t), C_p dans le drain	ρ, θ_s	D, K_D	q, λ	-
Massoudieh and Ginn (2008). Comparer les performances du modèle A.D. classique avec un modèle incluant le transport des colloïdes pour reproduire les profils de métaux observés (1D)	RICHARDS + vG-M	E.A.D. + modèle colloïdes	Isotherme de LANGMUIR, cinétique	Granulométrie, ρ, θ_s, C_0 (ruissel^t), profil de MO	θ_r, K_s, h_0, n	(12)	K_D (+3)	α_L
Zhang et al. (2016). Valider un modèle de transport réactif à partir d'essais à la fluorescéine dans un biofiltre (1D)	Réservoirs linéaires en série	E.A.D.	Isotherme linéaire, cinétique	ρ, θ_s, K_D, k_1, p, $T_{1/2}$, α_L	-	-	(3)	-
Roulier et al. (2008). (i) Valider un modèle à partir d'essais dans des casiers lysimétriques. (ii) Utiliser le modèle pour étudier le transport de métaux dans une bande enherbée (1D)	RICHARDS + vG-M + double perméabilité	E.A.D.	Isotherme de FREUNDLICH, cinétique	Granulométrie, courbe $\theta(h)$, C hebdo. dans les percolats	K_s (+2)	(5)	C_0, K_F, β, k_1	α_L (+4)

Notations. E.A.D. : Équation d'advection-dispersion. vG-M : Lois de VAN GENUCHTEN-MUALEM. C_0 : concentration en métal dissous dans le ruissellement. C_p : concentration en MES. K_s : conductivité hydraulique à saturation. θ_r, θ_s : teneurs en eau résiduelle et à saturation. h_0, n : paramètres d'échelle et de forme de VAN GENUCHTEN-MUALEM. q : vitesse de DARCY. α_L : dispersivité. D : coefficient de dispersion hydrodynamique. ρ : densité apparente. λ : constante de filtration. K_D, K_F, β : coefficients de l'isotherme d'adsorption. k_1, p : paramètres du modèle cinétique. θ_B, ξ, f : paramètres du modèle à double porosité. $T_{1/2}$: durée de demi-vie. h_{front} : potentiel matriciel au niveau du front d'humidification.

d'étude, soulèvent une question fondamentale sur le caractère interpolé ou extrapolé de la courbe. En effet, lors de la mise en œuvre d'essais en batch, il est fréquent que les concentrations d'*équilibre* $C_{\text{éq}}$, à partir desquelles est calée la loi théorique $S = \varphi(C)$ (où S désigne la teneur adsorbée en phase solide, C désigne la concentration en phase liquide, et φ désigne l'isotherme d'adsorption), soient éloignées de plusieurs ordres de grandeur des valeurs que l'on est susceptible de rencontrer dans le ruissellement urbain. À titre d'exemple, Winiarski et al. (2013) ont utilisé des concentrations *initiales* en cuivre correspondant à ce qui a été mesuré dans le ruissellement, mais les concentrations *après adsorption* ne dépassent pas 5 μg/L ; à l'inverse, on trouve également des publications dans lesquelles les concentrations d'équilibre sont toutes supérieures à 1 mg/L (Delmas-Gadras, 2000; El-Bayaa et al., 2009; Mouni et al., 2009). On peut, dans les deux cas, s'interroger sur la validité des isothermes pour simuler la réactivité du sol vis-à-vis des contaminants du ruissellement, autrement dit dans une plage de concentrations où les courbes sont largement extrapolées, et où un autre modèle théorique aurait peut-être été plus approprié. L'alternative proposée par Massoudieh and Ginn (2008) consiste à caler le coefficient K_D, en supposant que l'équilibre sol-eau a été atteint dans l'échantillon de surface :

$$K_D = \frac{S|_{z=0}}{C|_{z=0}} \simeq \frac{S_{\text{obs}}\,(\text{0-1 cm})}{C_0}$$

où $S_{\text{obs}}(z)$ désigne la teneur en métal mesurée dans le sol de l'ouvrage à la profondeur z. Le principal biais de cette approche provient du fait que les auteurs ne disposent que d'une mesure ponctuelle de la concentration C_0 dans les eaux de ruissellement. Nous aurons l'occasion d'y revenir lors de l'analyse des conditions aux limites.

Dispersivité Le terme dispersif est probablement celui qui présente le plus d'incertitudes. Très peu d'auteurs en ont proposé une détermination expérimentale, qui, comme nous l'avons vu au premier chapitre de ce manuscrit, repose sur la modélisation inverse d'un essai au traceur, réalisé *in situ* (Zhang et al., 2016), ou dans une colonne de sol reconstituée (Winiarski et al., 2013). Dans les autres cas, les valeurs de α_L ou de D proviennent de la littérature, voire ne sont pas spécifiées dans les articles, ce qui oblige à une certaine réserve dans l'interprétation des résultats. Deux éléments-clés ont été évoqués dans le chapitre 1 : (i) la dispersivité que l'on détermine au moyen d'un test au traceur dépend de la distance de transport L, de sorte que les mesures en laboratoire tendent à sous-estimer la valeur *in situ* (Vanderborght and Vereecken, 2007) ; (ii) il ne semble exister aucune relation claire entre le paramètre α_L et la texture du sol (Koestel et al., 2012), ce qui interroge sur la pertinence d'une valeur mesurée « dans un contexte hydrogéologique similaire ». Les conséquences d'une telle incertitude sur le transport des contaminants dans le sol ont été sommairement abordées par Legret et al. (1999), qui ont comparé deux scénarios, le premier « favorable » à la rétention des

métaux (α_L = 2 cm), et le second « défavorable » (α_L = 1 m), mais n'ont détaillé que ce dernier dans les résultats.

Concentrations Au premier chapitre de ce manuscrit, nous avons vu que les concentrations dans les eaux de ruissellement présentaient une importante variabilité intra- et inter-événementielle, variabilité qui n'est jamais prise en compte dans les modèles, dans la mesure où tous les auteurs imposent une condition aux limites C_0 constante en entrée d'ouvrage. Son estimation repose, dans certains cas, sur l'analyse d'un ou plusieurs échantillon(s) d'eau, prélevés selon un protocole qui est rarement détaillé dans les articles, et dans d'autres cas, sur une valeur issue de la littérature. Dawson et al. (2009) et Legret et al. (1999) ont considéré, pour chaque métal, la valeur maximale mesurée dans un ruissellement de voirie au cours d'une étude antérieure, ce qui revient à étudier le cas le plus défavorable pour la contamination du sol et la migration des métaux. Quinn and Dussaillant (2014a) ont utilisé la valeur de 80 μg/L pour Cu et Pb, qui est préconisée par Davis et al. (2001b) pour reproduire un ruissellement synthétique en laboratoire. Dans tous les cas, ces valeurs représentent des concentrations *totales*, alors que les modèles simulent le transport en phase *dissoute*.

Par ailleurs, Li and Davis (2008) ont utilisé une série de mesures de concentrations C_p dans le ruissellement et dans le drain (situé à une profondeur z_0 = 1,1 m) afin de caler le coefficient de filtration λ qui intervient dans le modèle d'Iwasaki, ce qui revient à *postuler* une distribution exponentielle des particules à l'intérieur du matériau filtrant :

$$\lambda = \frac{1}{z_0} \ln \left(\frac{C_{p_0}}{C_p\left(z_0\right)} \right)$$

3.1.3 Potentialités et limites des approches actuelles

De façon générale, l'ensemble des modèles reproduisent la décroissance « typique » des teneurs avec la profondeur que l'on observe expérimentalement. Le modèle utilisé par Legret et al. (1999) prévoit qu'en l'espace de 50 ans, l'accumulation de Pb et Cd sous un enrobé drainant se limite à une profondeur de 30 et 65 cm, respectivement, même pour le scénario le plus « défavorable » [8] (Figure 3.1a). Le modèle proposé par Li and Davis (2008) reproduit de manière assez satisfaisante les profils de plomb et zinc observés dans un biofiltre (au bruit de fond géochimique près), c'est-à-dire qu'il prévoit des teneurs nulles en-dessous de 10 cm après 4,5 années de fonctionnement de l'ouvrage (Figure 3.1b) ; en revanche, les teneurs en cuivre sont distribuées de façon hétérogène avec la profondeur, ce que

8. Rappelons toutefois que pour ce type de technique, la surface d'infiltration est approximativement égale à la surface d'apport, ce qui limite significativement la lame d'eau infiltrée — et donc le flux de polluants par m^2 de sol — en comparaison d'une noue ou d'un bassin d'infiltration qui aurait été conçu pour gérer les eaux du même site. À titre d'illustration, le suivi expérimental d'un site réel dans la région nantaise a démontré que la lame d'eau infiltrée à travers un enrobé poreux était de 700 mm en un an (Legret et al., 1999).

le modèle ne parvient pas à simuler [9]. Dans l'étude de Massoudieh and Ginn (2008), les différences entre les modèles « classique » et « colloïdes » ne sont visibles que sur 10 cm, où le premier sous-estime légèrement la vitesse de migration des métaux ; en-dessous de cette épaisseur de sol, les deux modèles prévoient, à juste titre, des teneurs égales au bruit de fond géochimique après 4 ans de fonctionnement (Figure 3.1c).

Roulier et al. (2008) et Zhang et al. (2016) disposaient quant à eux de mesures de concentrations dans les percolats, à fréquence hebdomadaire pendant 5 mois dans le premier cas, et à l'échelle intra-événementielle dans le second (≥ 20 échantillons par événement). Dans les deux cas, les auteurs ont fait appel à des indicateurs d'*efficacité* tels que le critère de NASH pour quantifier les performances du modèle :

$$E = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{N} \left(C_{\text{obs}}\left(t_i\right) - C_{\text{sim}}\left(t_i\right)\right)^2}{\sum_{i=1}^{N} \left(C_{\text{obs}}\left(t_i\right) - \overline{C_{\text{obs}}}\right)^2}$$

où C_{obs} et C_{sim} désignent respectivement les concentrations observées et simulées dans le drain, t_i désigne les différents instants d'échantillonnage, et $\overline{C_{\text{obs}}}$ désigne la moyenne des observations. Roulier et al. (2008) ont réalisé une phase de calage des paramètres K_F, β, et k_1, pour laquelle ils ont obtenu une efficacité $E = 0,81$, sans valider le modèle sur une autre série de données (Figure 3.1d). Dans le cas de Zhang et al. (2016), le calage a été utilisé comme une méthode alternative de détermination des paramètres décrivant l'adsorption et la dégradation. En effet, l'utilisation des mesures directes de K_D, k_1, p, et $T_{1/2}$, conduit à des performances satisfaisantes ($E = 0,67$) pour l'un des ouvrages, dont la conception inclut une zone saturée en profondeur, mais l'efficacité du modèle s'avère nettement moins bonne pour l'autre dispositif ($E = -1,70$). Le calage des paramètres permet d'accroître de manière significative les performances du modèle pour les deux systèmes (resp. $E = 0,91$ et $0,83$, Figure 3.1e), mais il mène à la conclusion que les valeurs obtenues en laboratoire étaient (i) sous-estimées pour K_D (d'un facteur 1,3 à 4,5), et (ii) surestimées pour k_1, p, et $T_{1/2}$. Ce résultat n'est guère intuitif, étant donné l'absence d'espèces compétitrices pour les sites d'adsorption dans les conditions contrôlées du laboratoire.

Les résultats satisfaisants obtenus par Li and Davis (2008) et Zhang et al. (2016) nous amènent à nous interroger sur la nécessité d'une description fine de l'hydrodynamique pour reproduire de manière correcte le transfert d'un composé *réactif*. En effet, les premiers ont considéré une vitesse de DARCY constante pendant toute la durée de la simulation, tandis que les seconds ont assimilé les différents horizons de sol à des réservoirs linéaires en série. Pour des simulations de long terme, Daw-

9. Les auteurs interprètent ce résultat comme une conséquence des concentrations faibles en Cu dans les eaux de ruissellement (comparativement à celles de Pb et Zn), ce qui augmente la probabilité de désorption en surface, suivie d'un transfert vers les horizons inférieurs. Cette hypothèse doit toutefois être mise en perspective avec les faibles fractions solubles/échangeables de Cu dans l'ensemble des échantillons ; le fait que les teneurs aient pu être hétérogènes à l'état initial n'est pas discuté par les auteurs.

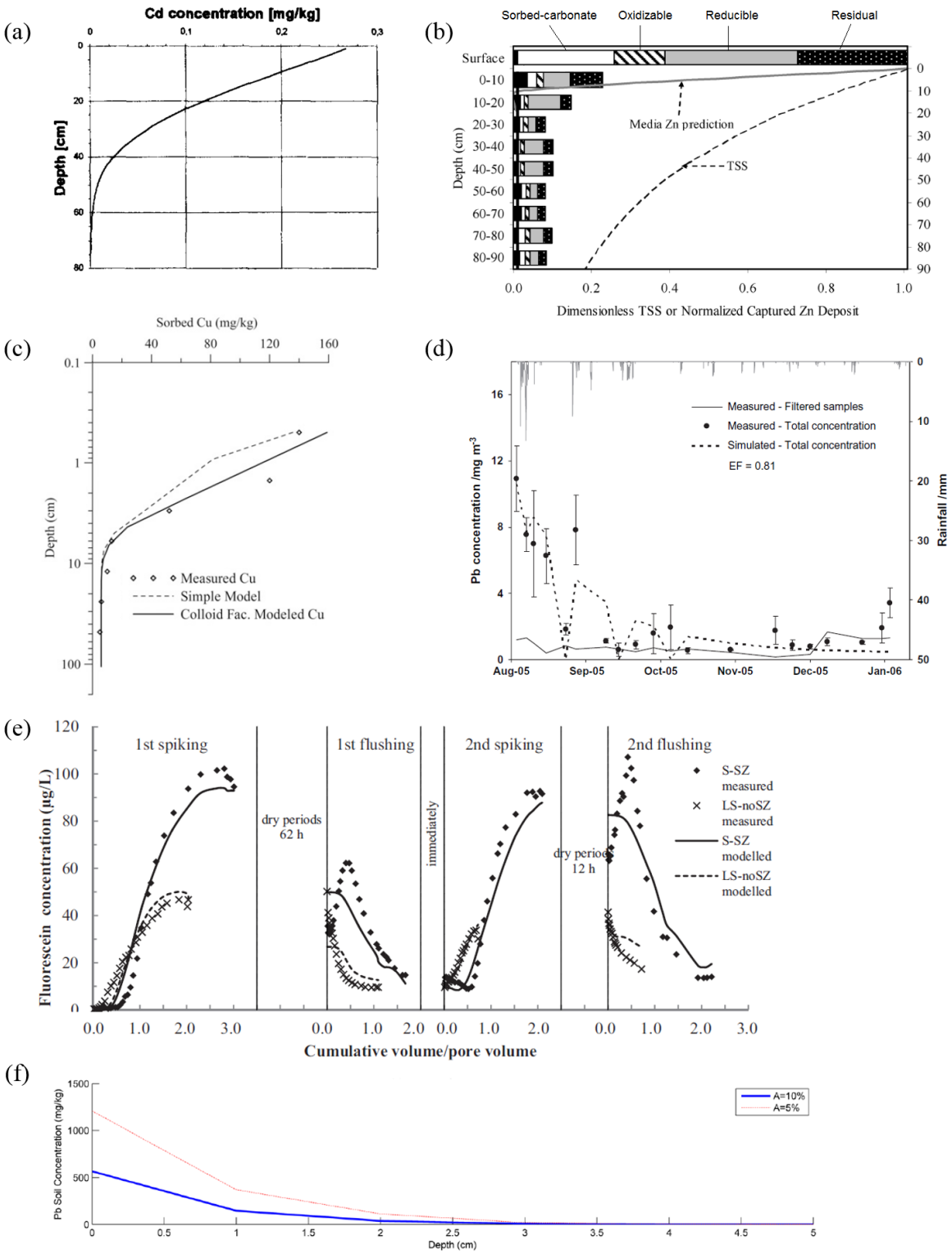


FIGURE 3.1 – Quelques résultats de modélisation issus de la littérature : (a) profil de Cd simulé sous un enrobé poreux après 50 ans (Legret et al., 1999), (b) profil de Zn observé et simulé dans un biofiltre (Li and Davis, 2008), (c) profil de Cu observé et simulé dans un bassin d'infiltration, avec et sans prise en compte du transport colloïdal (Massoudieh and Ginn, 2008), (d) concentrations en Pb mesurées et simulées en sortie d'un lysimètre (Roulier et al., 2008), (e) concentrations en fluorescéine mesurées et simulées en sortie de deux biofiltres, conçus avec (SZ) et sans (noSZ) zone saturée au fond de l'ouvrage (Zhang et al., 2016), (f) profils de Pb simulés après 10 ans de fonctionnement d'un biofiltre avec un horizon organique, pour deux ratios $A = S_{\text{ouvrage}}/S_{\text{BV}}$ (Quinn and Dussaillant, 2014a).

son et al. (2009) ont montré que la dynamique des précipitations (*i.e.* la forme des hiétogrammes) avait une influence mineure sur les transferts de métaux dans le sol, tant que la lame d'eau infiltrée en surface restait la même. Les analyses de sensibilité montrent l'influence significative des capacités d'adsorption du sol vis-à-vis de la vitesse de migration des métaux : par exemple, Quinn and Dussaillant (2014a) ont montré que l'étendue de la zone polluée en Pb ne dépassait pas 5 cm en 10 ans en cas d'amendement organique dans l'horizon superficiel ($K_D \sim 10^5$ L/kg, Figure 3.1f). Le fait de considérer une substance non réactive (*e.g.* un composé hydrophile), ou un sol hétérogène, peut toutefois mener à des conclusions différentes (Lamy et al., 2008; Roulier et al., 2008). Ainsi, Nimmer et al. (2010) ont démontré qu'un niveau de nappe variable sous un bassin d'infiltration pouvait significativement diminuer le temps de transfert d'un traceur dissous dans la zone non saturée, d'où l'importance de la condition aux limites aval lorsque la nappe est affleurante. Winiarski et al. (2013) ont montré que la distribution des métaux dans une section hétérogène était sensiblement différente de ce que prévoyait un modèle de sol homogène, avec une migration plus rapide en certains points. Il semble en outre que l'impact des écoulements préférentiels soit d'autant plus marqué que le paramètre $S_{\text{ouvrage}}/S_{\text{BV}}$ est faible (Quinn and Dussaillant, 2014a), dans la mesure où les flux de macropores « s'activent » à partir d'une certaine teneur en eau du sol (Calvet, 2013).

En définitive, malgré une structure et des niveaux de complexité différents d'une étude à l'autre, les modèles que l'on a décrits ici semblent tous présenter des perspectives intéressantes pour simuler le devenir des contaminants dans les ouvrages d'infiltration. Ceci amène à s'interroger sur la pertinence d'une complexification du modèle, si les données disponibles ne permettent pas d'en garantir un paramétrage idoine par des méthodes d'estimation robustes. En d'autres termes, le fait de complexifier un modèle peut conduire à une meilleure reproduction des observations, pour autant, cela ne signifie pas nécessairement que les processus sont *mieux décrits* par le modèle complexe. Cette réflexion — qui n'est pas propre à notre domaine d'étude — trouve une illustration intéressante dans le modèle de transport colloïdal développé par Massoudieh and Ginn (2008), dont quatre paramètres ont dû être calés, à partir de données expérimentales limitées, et douze ont été tirés de la littérature (Tableau 3.1). Il est par conséquent difficile de savoir si l'amélioration de la prédiction, par rapport au modèle « classique » d'advection-dispersion (Figure 3.1c), tient plus de la pertinence de ce nouveau modèle ou de son sur-paramétrage. À ce titre, notons que dans un article de synthèse bibliographique consacré à la modélisation du transport facilité par les colloïdes dans la zone non saturée, Flury and Qiu (2008) ont estimé que ce thème de recherche avait été essentiellement étudié de manière théorique, et que l'application des modèles à des cas réels, *in situ*, était encore difficile à mettre en œuvre.

3.1.4 Incertitudes résiduelles et besoins de recherche

Si l'on se réfère à la classification proposée par Deletic et al. (2012), les interrogations posées par cet état de l'art sont de trois ordres :

- des incertitudes sur la *représentation du système et des processus*, qui sont exacerbées par des choix très contrastés sur le cadre de modélisation retenu d'une étude à l'autre. Bien que ces modèles parviennent dans une certaine mesure à reproduire les profils de teneurs mesurées dans le sol, ou les concentrations en sortie d'ouvrage, il est assez surprenant de constater qu'aucun d'entre eux ne décrit la non-uniformité des processus de surface, et que peu simulent le devenir des contaminants particulaires. En outre, l'incidence de la spéciation des contaminants fait rarement l'objet d'une discussion.
- des incertitudes liées aux méthodes d'*estimation des paramètres*. Au-delà des valeurs en elles-mêmes, il s'agit de savoir dans quelle mesure une erreur d'estimation peut être préjudiciable à la précision du modèle. Nous avons vu que les principales interrogations concernaient :
  - l'isotherme d'adsorption, dont la portion « utile » pour les simulations — c'est-à-dire la partie de la courbe correspondant à la gamme $[0, C_0]$ — est souvent issue d'une extrapolation ;
  - la dispersivité longitudinale, qui fait rarement l'objet d'une mesure directe, et pour laquelle aucune relation claire avec les paramètres du sol n'a été établie ;
  - une ambiguïté entre concentrations en phase dissoute et concentrations totales, notamment dans la définition des conditions aux limites ; en outre, leur variabilité temporelle dans le ruissellement n'est jamais prise en compte dans les modèles.
- des incertitudes concernant le *pouvoir prédictif* des modèles.

À ceci s'ajoutent, dans notre contexte particulier, des interrogations d'ordre *opérationnel* relatives aux utilisations possibles des modèles, et aux informations que l'on pourrait en tirer pour optimiser la conception et la maintenance des ouvrages. Compte tenu des applications visées dans les présents travaux, l'outil de modélisation que nous cherchons à construire doit (i) être capable de reproduire, sur le long terme, la distribution spatiale des teneurs *dans le sol*, et pas uniquement les concentrations en sortie d'ouvrage [10], et (ii) nous permettre d'évaluer l'impact de différentes configurations (taille du dispositif, fonctionnement hydraulique, présence de plusieurs horizons de sol).

La démarche mise en œuvre dans la suite de ce travail s'efforce d'apporter des éléments de réponse aux questions que cette analyse a fait émerger. Dans un premier temps, nous nous interrogerons sur les pré-requis pour modéliser de manière *pertinente* la rétention des contaminants dans le sol d'un ouvrage d'infiltration, sur le long terme. Par la suite, nous proposerons un modèle tenant compte des « exigences minimales » dans la représentation des processus, et qui intègre en outre le caractère

10. À ce titre, notre approche diffère de celle de Zhang et al. (2016), Lamy et al. (2008), ou Nimmer et al. (2010), qui se sont intéressés au transport des contaminants à l'échelle événementielle.

non-uniforme des flux d'infiltration ainsi que la filtration des espèces particulaires. Nous mènerons alors une démarche d'évaluation du modèle, en portant une attention particulière à la détermination de ses paramètres d'entrée, puis nous discuterons des biais associés à l'ensemble de cette démarche.

3.2 Choix d'un modèle de transport réactif : analyse de sensibilité

L'analyse bibliographique a suggéré que des modèles aux niveaux de complexité contrastés, parfois paramétrés de manière incertaine, offraient tous des perspectives intéressantes pour représenter *une certaine réalité* liée au devenir des contaminants dans le sol. Ce constat soulève plusieurs questions. Pour les applications visées dans les présents travaux, où placer le curseur entre simplification et réalisme dans la description des phénomènes et de leur variabilité ? À quels paramètres faut-il prêter le plus d'attention lors de la collecte des données d'entrée ? Afin d'apporter un éclairage sur ces questions incontournables dans toute démarche de modélisation, et d'étayer le choix du modèle pour la suite de ces travaux, une analyse de sensibilité a été menée. Cette analyse s'intéresse à trois éléments fondamentaux dans la description du système : (i) le caractère non-instantané de certains processus au cours de l'infiltration (*i.e.* les cinétiques d'adsorption et les transferts de soluté entre eau mobile et eau liée), (ii) la variabilité temporelle des conditions aux limites amont, à savoir les concentrations dans le ruissellement et la dynamique des précipitations, et (iii) l'influence de deux paramètres (ou jeux de paramètres) « critiques » [11], que sont l'isotherme d'adsorption et la dispersivité du sol.

La méthodologie adoptée consiste à définir une *situation de référence*, qui correspond aux choix de modélisation les plus fréquemment rencontrés dans la littérature (*cf.* Tableau 3.1), puis d'en tester plusieurs *variantes* selon les éléments dont on souhaite évaluer l'influence. En particulier, la situation de référence comprend une description de l'hydrodynamique par un modèle à base physique (équation de Richards couplée aux relations de van Genuchten-Mualem), un modèle d'advection-dispersion classique pour le transport dissous, et une approche par isothermes d'adsorption pour décrire la réactivité du sol, tout ceci dans un formalisme unidimensionnel. Ceci nous a dirigés vers un outil de modélisation répondant à ces différents pré-requis : c'est la raison pour laquelle les simulations numériques ont été réalisées sur le logiciel HYDRUS 1D.

3.2.1 Méthodologie

3.2.1.1 Configuration du système modélisé

Description du système On considère un dispositif d'infiltration végétalisé, constitué d'un horizon de sol homogène de 1 m d'épaisseur, alimenté par un bassin versant dont l'ouvrage représente A%

11. C'est-à-dire qu'ils ont été évalués comme tels dans la littérature, ou au contraire que la sensibilité des modèles à ces paramètres fait l'objet d'un manque patent de documentation.

de la surface active (Figure 3.2). Trois valeurs de A sont prises en compte, qui décrivent un niveau de sollicitation hydrologique croissant [12] : 20, 5, et 2%. Le ruissellement se répartit et s'infiltre de manière uniforme à la surface de l'ouvrage, qui n'est équipé d'aucune surverse : toute l'eau excédentaire est stockée en cas de dépassement des capacités d'infiltration. Le substratum rencontré à partir de 1 m de profondeur est supposé non réactif, de sorte que les flux de contaminants exportés au-delà de cette profondeur rejoignent *in fine* les eaux souterraines. Cette analyse est menée pour trois sols différents, *a priori* compatibles — d'un point de vue hydraulique — avec l'infiltration : il s'agit d'un sable limoneux (SL), d'un limon (L), et d'un limon fin (LF), qui ont fait l'objet d'une caractérisation texturale et physico-chimique approfondie dans deux études précédentes (Gülbaz et al., 2015; Sastre et al., 2007). Leurs principales caractéristiques sont reportées dans le tableau 3.2. Le bruit de fond géochimique est négligé, si bien que les teneurs initiales sont prises égales à zéro. On s'intéresse au devenir d'un contaminant *dissous*, *réactif* et *conservatif* dans le sol : parmi les différentes espèces ubiquistes dans le ruissellement urbain, c'est le zinc qui a été retenu, car il présente généralement les concentrations les plus élevées et la fraction dissoute la plus importante de tous les métaux traces.

Conditions aux limites La condition aux limites supérieure du module hydrodynamique est donnée par un bilan hydrologique de surface, comme présenté à la section 1.2.1.2 ; l'évapotranspiration est répartie de manière uniforme sur les 10 premiers centimètres de sol. Concernant le transport en phase dissoute, une condition aux limites de Robin est prescrite en surface, à savoir :

$$qC - \theta D \frac{\partial C}{\partial z}\bigg|_{z=0} = i\,(t)\,C_0\,(t)$$

où q désigne la vitesse de Darcy dans le sol, C désigne la concentration en phase dissoute dans la solution du sol, θ désigne la teneur en eau, D désigne le coefficient de dispersion hydrodynamique, i désigne le flux d'infiltration en surface, et C_0 désigne la concentration en zinc dissous dans le ruissellement. Cette condition aux limites est préférable à une condition de Dirichlet ($C|_{z=0} = C_0$), car cette dernière (i) ne permet pas de reproduire l'évolution des teneurs en surface, avant que l'équilibre ne soit atteint entre le sol et le ruissellement, et (ii) engendre des problèmes de bilan de masse en $z = 0$. Pour s'en convaincre, il suffit de considérer le cas d'un sol à la capacité au champ, dont la solution du sol est non contaminée. Les flux de diffusion, proportionnels aux gradients de concentrations, entraînent un transfert de soluté vers l'intérieur du domaine, même en l'absence d'infiltration en surface. De façon similaire, avec une telle condition aux limites, le modèle simule une valeur différente du flux de soluté entrant selon la dispersivité α_L. Ainsi, une condition de Dirichlet ne semble pas appropriée pour représenter une colonne de sol alimentée par des apports d'eau intermittents, sans lame d'eau permanente à la surface, comme c'est le cas des ouvrages que

12. Précisons, en lien avec le volet expérimental de la thèse, que les valeurs respectives de 20, 5, et 2% correspondent peu ou prou au bassin d'infiltration *Sausset1*, à la noue de *Vitry*, et à des ouvrages tels que *Dourdan1* ou *Greffière*.

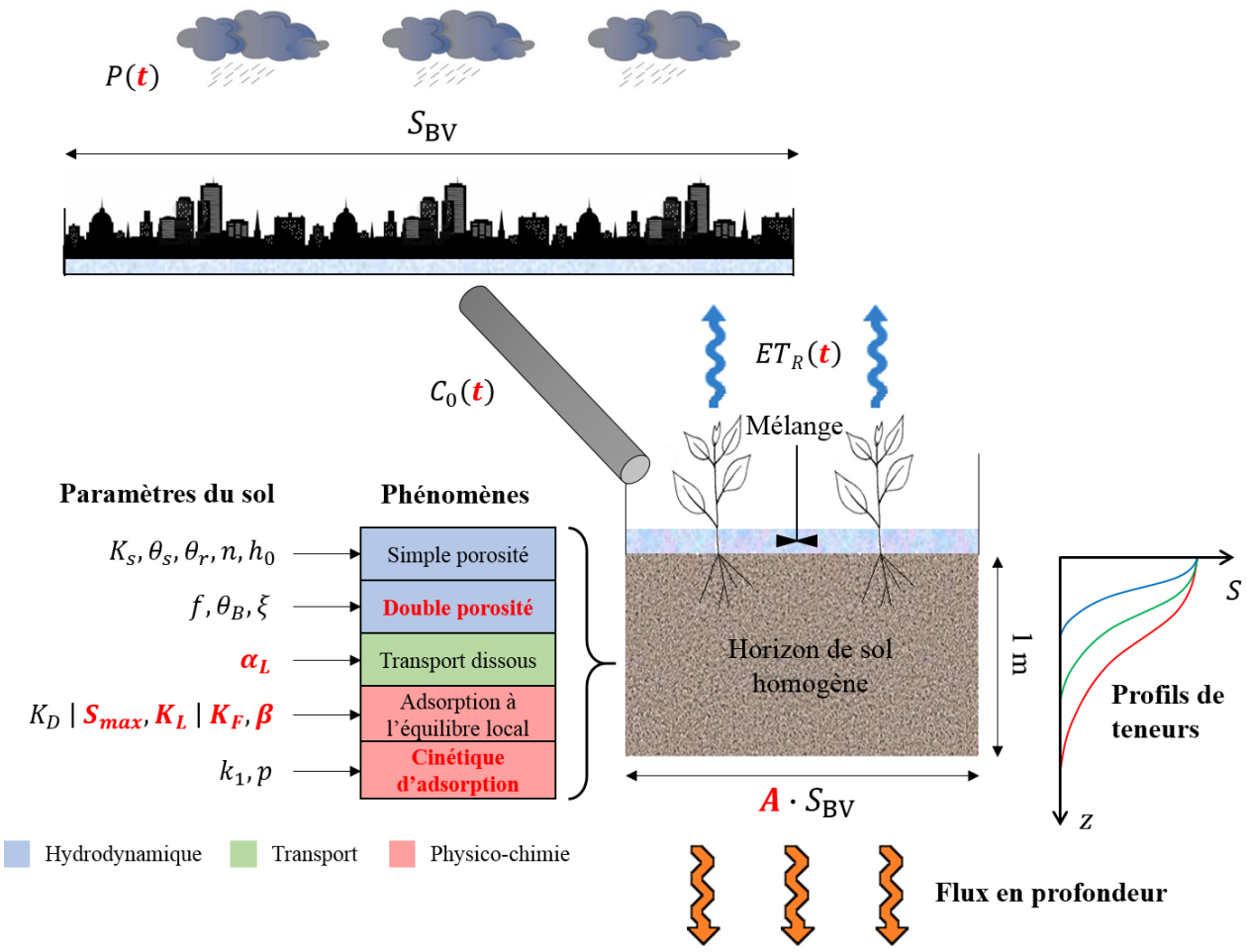


FIGURE 3.2 – Description système modélisé dans le cadre de l'analyse de sensibilité. Les éléments qui apparaissent en rouge sur le schéma sont ceux dont l'influence a été évaluée au cours de cette analyse.

TABLE 3.2 – Caractéristiques des trois sols retenus pour l'analyse de sensibilité (d'après Gülbaz et al., 2015; Sastre et al., 2007). Les coefficients des isothermes décrivent l'adsorption du zinc.

‡θ_{cc} : Capacité au champ.
*L'ajustement des modèles de LANGMUIR et de FREUNDLICH sur les données expérimentales de Gülbaz et al. (2015) a été réalisé par nos soins.

Sol	**P^{tés} pédologiques**			**P^{tés} physiques**			**Linéaire**	**LANGMUIR***		**FREUNDLICH***	
	Sable [%]	Limon [%]	f_{oc} [%]	θ_{cc}‡ [%]	θ_s [%]	K_s [mm/h]	K_D [L/kg]	$S_{\max}$ [mg/kg]	K_L [L/mg]	K_F [L$^{\beta}$.mg$^{1-\beta}$/kg]	β [-]
SL	84,2	12,2	0,5	10,4	40,8	127	22	327	NA	32	0,50
L	51,0	39,5	6,4	NA	45,4	54	80	543	1,01	194	0,49
LF	9,5	70,3	1,5	30,1	46,9	26	440	981	NA	202	0,50

nous étudions.

Afin de minimiser l'influence des conditions aux limites aval sur le transport de soluté dans l'horizon auquel on s'intéresse, le domaine modélisé possède une épaisseur $z_0 = 1{,}5$ m, dont on ne conserve que les données correspondant au premier mètre. Une condition de drainage libre et un gradient de concentration nul sont imposés en profondeur.

Discrétisation du problème Le logiciel HYDRUS 1D utilise la méthode des éléments finis. La colonne de sol est discrétisée en 150 mailles, avec une résolution plus fine à la surface (2,5 mm) qu'en profondeur (4 cm) ; le pas de temps maximum est de 5 min.

3.2.1.2 Stratégie d'analyse

La *situation de référence* se caractérise par les cinq éléments suivants : (i) un modèle à « simple porosité », dans lequel l'hydrodynamique est décrite par l'équation de RICHARDS, couplée aux relations de VAN GENUCHTEN-MUALEM pour représenter les courbes $\theta(h)$ et $K(\theta)$; (ii) un modèle d'advection-dispersion, dans lequel la dispersivité du sol est estimée par la relation usuelle $\alpha_L = L/10$; (iii) une isotherme d'adsorption linéaire à l'équilibre local ; (iv) des conditions aux limites atmosphériques issues de chronique de pluie et d'évapotranspiration potentielle ; (v) une concentration C_0 constante dans le ruissellement. On introduit ensuite 6 variantes qui sont récapitulées dans le tableau 3.3.

Processus non-instantanés Contrairement au modèle d'équilibre local, qui suppose une adsorption instantanée des contaminants sur la matrice de sol, le modèle cinétique (var. 1) décrit ce processus comme une réaction de pseudo-premier ordre (de constante de vitesse k_1), pour une fraction $1 - p$ des sites d'adsorption. Le modèle à « double porosité » (var. 2) se caractérise par une fraction d'eau liée (domaine B), susceptible de capter une partie du soluté transporté par l'eau mobile (domaine A) selon une loi d'ordre 1, régie par un coefficient empirique de transfert de masse ξ. Les sites réactifs se répartissent entre le domaine A (fraction f) et le domaine B (fraction $1 - f$). La double perméabilité n'est pas prise en compte, car les cartographies de la contamination superficielle ont montré que pour les événements pluvieux courants, le ruissellement incident s'infiltrait sans qu'il ne se forme une lame d'eau à la surface des ouvrages : il s'agit de conditions peu favorables à l'occurrence d'écoulements préférentiels, étant donné que les flux de macropores « s'activent » au voisinage de la saturation (Quinn and Dussaillant, 2014b).

Variabilité des conditions aux limites La variabilité inter-événementielle de la concentration C_0 est prise en compte *via* une distribution statistique que l'on ajuste sur des mesures expérimentales, comme cela est détaillé au paragraphe suivant. Préalablement à la simulation numérique, on réalise

autant de tirages que d'événements pluvieux identifiés dans la chronique de pluie[13]. On réitère le procédé 500 fois, aboutissant ainsi à des « fuseaux » de profils de contamination et de flux exportés en profondeur (var. 3). On se propose également d'évaluer, à l'inverse, l'effet d'une simplification des conditions aux limites atmosphériques : dans la 4ème variante, un flux d'infiltration i constant est imposé en surface, qui dépend de la pluviométrie annuelle et du paramètre A, ainsi que de l'évapotranspiration moyenne.

Paramètres du modèle Dans la 5ème variante, les interactions entre sol et soluté sont décrites par une isotherme de LANGMUIR ou de FREUNDLICH, *calées sur les mêmes données expérimentales* que l'isotherme linéaire utilisée jusqu'à présent. La variante 6 consiste en une série de 500 simulations dans lesquelles le sol est décrit par une valeur différente de α_L, issue d'une distribution statistique qui représente les incertitudes sur ce paramètre.

TABLE 3.3 – Bilan des différentes configurations évaluées au cours de l'analyse de sensibilité.

Simulation	**Adsorption**	**Hydrodyn.**	C_0	**Pluie/ET**	**Isotherme**	α_L	
Référence	Équilibre	Simple porosité	0,21 mg/L	Chronique	Linéaire	10 cm	× 3 types de sols
Var. 1	Cinétique	Simple porosité	0,21 mg/L	Chronique	Linéaire	10 cm	
Var. 2	Équilibre	Double porosité	0,21 mg/L	Chronique	Linéaire	10 cm	
Var. 3	Équilibre	Simple porosité	$\log\mathcal{N}$	Chronique	Linéaire	10 cm	
Var. 4	Équilibre	Simple porosité	0,21 mg/L	i constante	Linéaire	10 cm	
Var. 5	Équilibre	Simple porosité	0,21 mg/L	Chronique	LANGMUIR, FREUNDLICH	10 cm	
Var. 6	Équilibre	Simple porosité	0,21 mg/L	Chronique	Linéaire	$\log\mathcal{N}$	

Trois critères ont été retenus pour comparer les configurations entre elles : (i) une comparaison visuelle des profils de contamination après une durée de fonctionnement donnée, (ii) les flux de zinc exportés en profondeur, et (iii) la position du « front de contamination » qui sépare la région contaminée de la région non contaminée ; cette dernière est définie comme la profondeur $Z^*(t)$ au-dessus de laquelle 99% de la contamination a été retenue à l'instant t, *i.e.* :

$$\int_0^{Z^*} \rho\, S(z,t)\, dz = 0,99 \int_0^{z_0} \rho\, S(z,t)\, dz$$

Un tel choix se justifie par le fait que le phénomène de diffusion engendre rapidement des teneurs non nulles, mais très faibles, à 1 m de profondeur, alors que la plus grande partie de la contamination est adsorbée sur la matrice de sol dans les premiers centimètres, ce qui rend délicate l'utilisation de critères binaires tels qu'une « teneur non nulle à la profondeur Z^* ». Cette variable permet en outre de définir la « vitesse de migration » du zinc comme la dérivée $v^* = dZ^*/dt$.

13. Le critère retenu correspond à une durée de temps sec $\geq$ 1h entre deux événements.

3.2.1.3 Estimation des paramètres

Hydrodynamique Les paramètres hydrodynamiques des trois sols ont été estimés à partir de leur texture, de leur densité apparente, et de leur capacité au champ lorsque la valeur était disponible, à l'aide du logiciel ROSETTA (Schaap et al., 2001). On suppose qu'à l'exception de sa teneur en eau à saturation $\theta_{A,s}$, les paramètres hydrodynamiques de la matrice de sol sont inchangés dans le modèle à « double porosité ». Conformément aux travaux de Heitman et al. (2007), Ilsemann et al. (2002), Lee et al. (2000), et Padilla et al. (1999), le ratio $\theta_{B,s}/\theta_s$ est pris égal à 25%. Ces quatre études ont rapporté des valeurs du coefficient ξ comprises entre 0,01 et 0,13 h^{-1} pour différents sols ; *a priori*, le cas le plus « défavorable » pour la rétention des contaminants correspond au mécanisme le plus lent, soit $\xi = 0{,}01$ h^{-1}, qui est la valeur que l'on retient pour l'analyse de sensibilité. On postule enfin une répartition uniforme des sites d'adsorption dans le sol, ce qui permet d'assimiler le coefficient f au ratio $\theta_{A,s}/\theta_s = 75\%$.

Physico-chimie Les paramètres des isothermes sont directement issus des caractérisations menées par Gülbaz et al. (2015) et Sastre et al. (2007) ; néanmoins, la seconde référence ne comporte pas de test cinétique. Afin de fixer les valeurs des paramètres p et k_1, on se place, comme précédemment, dans la situation la plus « pénalisante » en termes de migration des contaminants : on suppose que l'ensemble des sites réactifs présentent une cinétique d'adsorption ($p = 0$) et qu'il s'agit d'un processus lent. Pour une cinétique du premier ordre, l'équilibre est atteint à 99% au bout d'une durée $5/k_1$; or les lignes directrices de l'OCDE relatives aux essais d'adsorption en batch préconisent une durée d'équilibrage de 24 h au maximum (OCDE, 2000). Ceci implique que $k_1 \geq 0{,}2$ h^{-1}, qui est la valeur que l'on retient *in fine*.

Transport Comme cela a été précisé ci-dessus, dans la situation de référence, la dispersivité du sol est estimée par la relation usuelle $\alpha_L = L/10$, soit 10 cm dans le cas présent. Pour la variante 6, les incertitudes sur ce paramètre sont quantifiées par l'ajustement statistique établi au paragraphe 1.2.3.5, sur la base d'une analyse bibliographique étendue : $\alpha_L/L \sim \log\mathcal{N}\,(\mu = -1,06\,;\,\sigma = 0,56)$.

Conditions aux limites Les données de pluie et d'évapotranspiration potentielle correspondent à des chroniques mesurées en Île-de-France sur la période 1993-2008, au pas de temps 5 min pour la pluie et journalier pour l'ETP [14]. La pluviométrie moyenne est de 675 mm/an. Les données d'ETP ont été désagrégées au même pas de temps que la pluie, en générant des variations sinusoïdales entre l'heure de lever et de coucher du soleil. Les concentrations C_0 sont issues d'une série d'échantillonnage et d'analyses entrepris dans le cadre du programme de recherche INOGEV (Gasperi et al., 2014) : pour le zinc, la moyenne et l'écart-type des valeurs mesurées sur un bassin versant résidentiel

14. Données fournies par le Conseil Départemental des Hauts-de-Seine.

sont respectivement de 212 et 145 μg/L. En cohérence avec ce qui précède, on considère le cas le plus « défavorable » en termes de migration verticale, qui suppose que l'ensemble du zinc se trouve sous forme dissoute. En vue d'une approche stochastique, une distribution log-normale a été ajustée aux données (test de Lilliefors, $p = 0{,}2$), avec $\mu = -1,74$ et $\sigma = 0,62$ (pour des concentrations exprimées en mg/L). Dans la situation de référence, la concentration constante correspond à l'espérance de la distribution statistique.

3.2.2 Principaux résultats

3.2.2.1 Comportement du zinc dans le cas de référence

L'évolution spatio-temporelle des teneurs en zinc $S(z,t)$ est caractérisée par deux processus concomitants : (i) une augmentation progressive des valeurs en surface, jusqu'à atteindre la teneur d'équilibre avec le ruissellement [15], et (ii) une migration verticale du « front de contamination » (Figures 3.3 et 3.4). Comme nous l'avons vu dans le volet expérimental, le transfert en profondeur commence *avant* la saturation des capacités d'adsorption de l'horizon superficiel. Les résultats de modélisation disponibles dans la littérature ne montrent pas la tendance (i), étant donné que les auteurs ont utilisé une condition aux limites de Dirichlet ($C|_{z=0} = C_0$), qui impose, dès le début de la simulation, un équilibre sol-ruissellement en $z = 0$. Le fait d'appliquer une condition aux limites de Robin permet de laisser le système évoluer librement vers son état d'équilibre (ou de pseudo-équilibre). La durée nécessaire pour y parvenir en surface est de 1,4 année pour le sol SL, 2,5 années pour le sol L, et 14,5 années pour le sol LF. Pour la concentration C_0 considérée, les teneurs d'équilibre sont respectivement égales à 5, 17, et 92 mg/kg pour les sols SL, L, et LF, valeurs nettement inférieures aux teneurs rencontrées sur l'ensemble des sites expérimentaux. Si la fraction particulaire, non prise en compte dans le modèle, peut en partie expliquer cette différence, il n'en demeure pas moins que les deux premiers sols possèdent des capacités de rétention relativement médiocres vis-à-vis du zinc dissous, ce qui peut s'expliquer en partie par leur faible taux de carbone organique (*cf.* Tableau 3.2).

Ceci donne lieu à une migration assez rapide du zinc dans les deux premiers cas : pour un ratio $A = 5\%$, le « front de contamination », tel qu'il a été défini au paragraphe 3.2.1.2, atteint le fond de l'ouvrage [16] en l'espace de 1,3 an pour le sol SL, et 4 ans pour le sol L ; pour le sol LF, en revanche, la zone contaminée se limite aux 75 premiers centimètres au bout des 15 années de simulation. Quel que soit le sol, $Z^*(t)$ présente une tendance linéaire ($R^2 > 0{,}97$) avant que le panache de pollution n'atteigne 1 m de profondeur : estimée *via* une régression linéaire, la vitesse de migration v^* vaut 71 cm/an pour le sol SL, 23 cm/an pour le sol L, et 4,5 cm/an pour le sol LF lorsque $A = 5\%$. À

15. L'équilibre entre le sol et le ruissellement est caractérisé par la relation $S = \varphi(C_0)$, où φ désigne l'isotherme d'adsorption. Dans le cas de l'ouvrage modélisé, il s'agit en réalité d'un pseudo-équilibre, dans la mesure où les teneurs de surface oscillent autour de $\varphi(C_0)$ du fait de l'évapotranspiration — qui entraîne une baisse de θ et donc un accroissement de C —, de la pluie, et des phénomènes de transport (Figures 3.3b et 3.4b).

16. C'est-à-dire que 1% du flux de zinc arrivant dans l'ouvrage a dépassé la profondeur de 1 m.

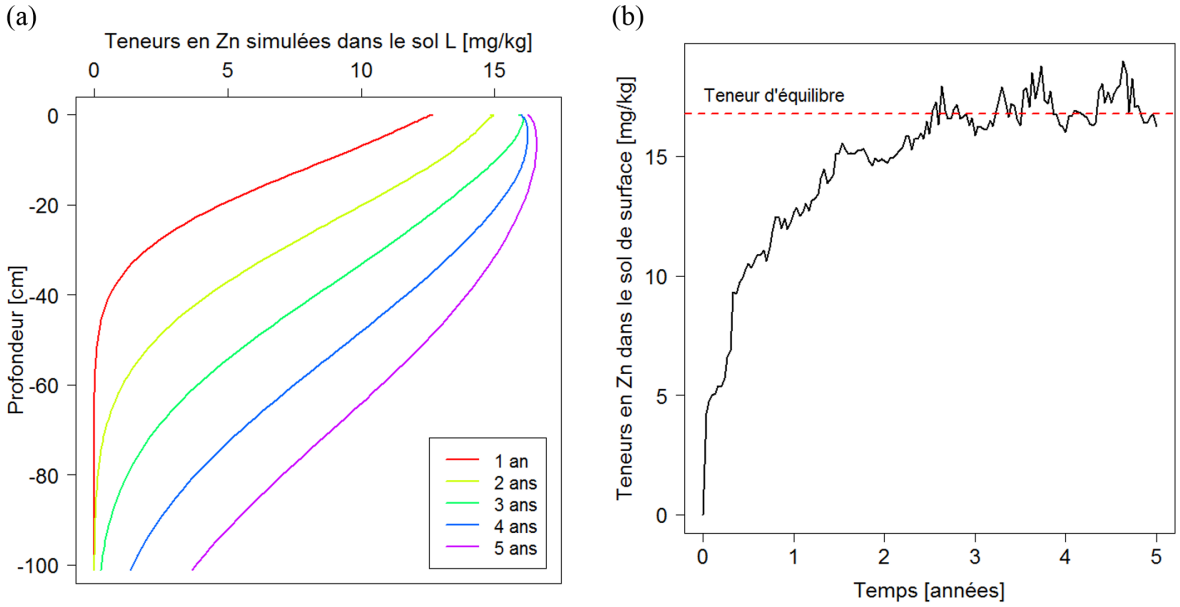


FIGURE 3.3 – Résultats de la simulation de référence pour le sol L, avec $A = 5\%$: (a) profils de contamination à différents instants, et (b) évolution temporelle des teneurs de surface.

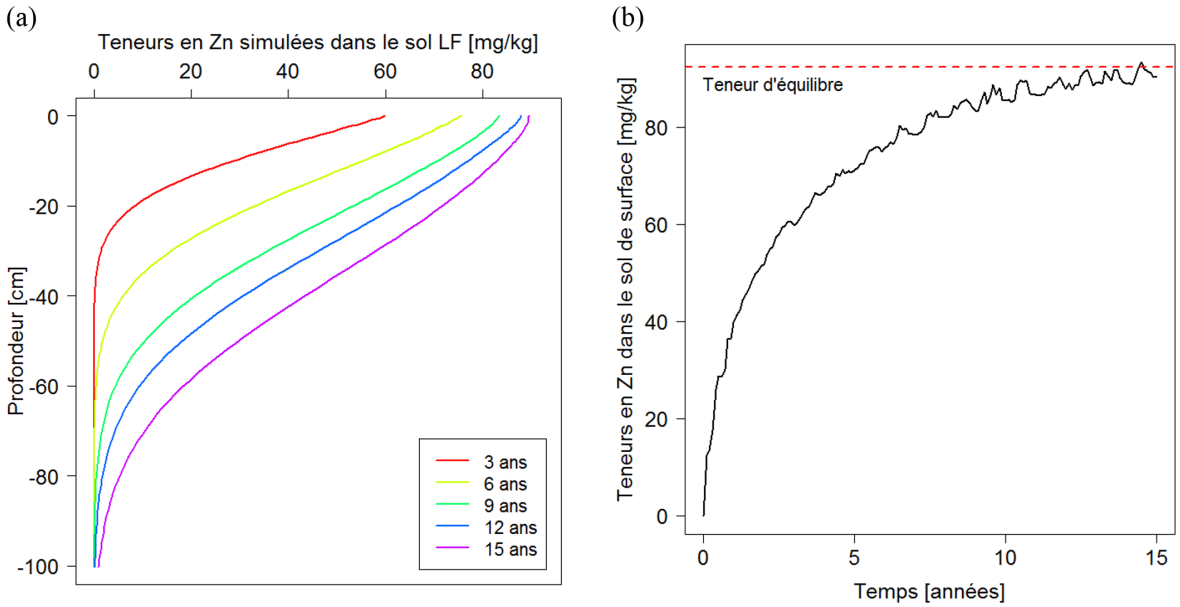


FIGURE 3.4 – Résultats de la simulation de référence pour le sol LF, avec $A = 5\%$: (a) profils de contamination à différents instants, et (b) évolution temporelle des teneurs de surface.

long terme, l'état final du système est caractérisé par la saturation des sites d'adsorption sur toute l'épaisseur de sol considérée, qui se traduit par des profils de teneurs uniformes — aux oscillations de surface près[17]. Ceci s'observe au bout de 6 ans pour le sol SL, et 15 ans pour le sol L. Précisons tout de même que la dynamique qui est décrite ici n'est peut-être pas entièrement représentative du fonctionnement d'ouvrages végétalisés réels : en effet, il est probable qu'au fil du temps un horizon organique se forme en surface, avec de meilleures propriétés de rétention que le sol en question, ce qui contribuerait à limiter les transferts de métaux.

Par ailleurs, le ratio A apparaît comme un élément-clé pour appréhender de manière correcte le devenir des contaminants dans le sol : dans des ouvrages plus centralisés, le front de contamination progresse plus vite en profondeur, et la saturation des capacités d'adsorption intervient plus tôt que dans des ouvrages de gestion à la source (Figure 3.5), ce qui s'explique par le flux plus important de zinc reçu par une surface unitaire de sol.

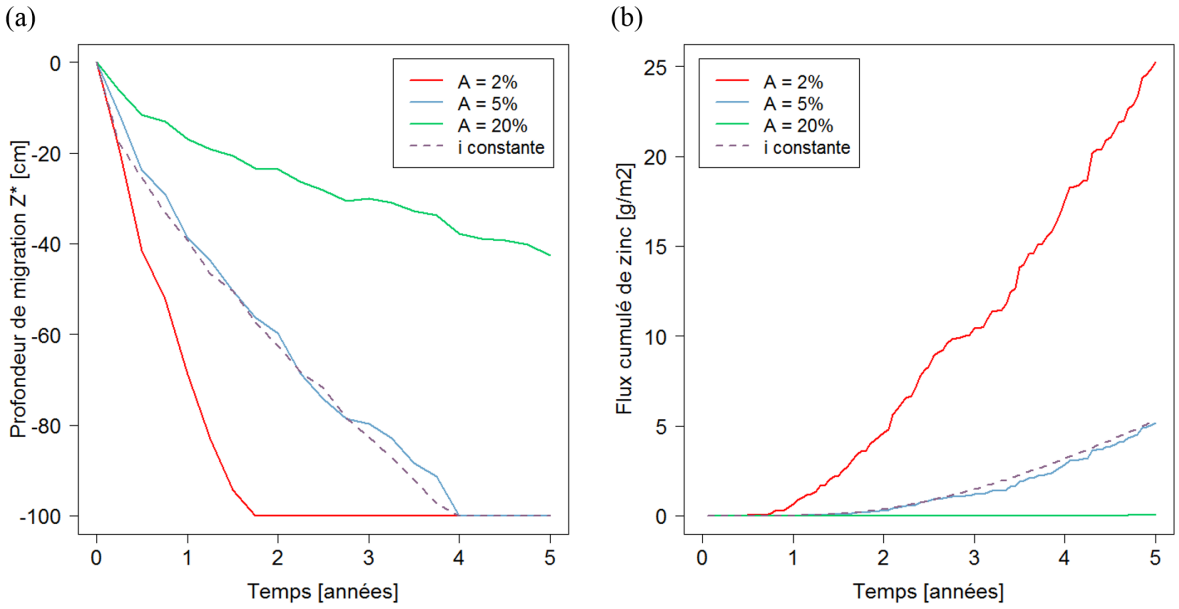


FIGURE 3.5 – Évolution temporelle (a) de Z^*, et (b) des flux cumulés de zinc dépassant 50 cm de profondeur, pour les trois valeurs du paramètre A, et pour un flux d'infiltration i constant (var. 4), dans le cas du sol L.

3.2.2.2 Comparaison avec les autres configurations du modèle

Influence des conditions aux limites Le fait de considérer un flux d'infiltration i constant, au lieu d'utiliser des chroniques réelles de pluie et d'évapotranspiration, ne modifie guère l'évolution temporelle de Z^* ou les flux de zinc en profondeur, tant que le volume infiltré reste le même (Figure 3.5). Toutefois, il semble nécessaire de mettre ces résultats en perspective avec le caractère

17. Notons que ce comportement correspond peu ou prou à ce qui a été observé dans la noue des *Chanteraines*.

non-uniforme des flux d'infiltration, qui n'est pas pris en compte à ce stade. Comme nous l'avons vu au deuxième chapitre de la thèse, pour des événements pluvieux de faible intensité, la surface d'infiltration *effective* est inférieure à la surface de l'ouvrage : en d'autres termes, cette approche conduit à surestimer le ratio $S_{\text{infiltration}}/S_{\text{BV}}$ lors des pluies courantes, et par là même, à sous-estimer la lame d'eau infiltrée dans la zone d'arrivée. Il convient par conséquent de reformuler les conclusions qui précèdent en des termes différents. Dans un formalisme unidimensionnel, la dynamique temporelle des précipitations a une influence négligeable sur la migration du zinc, par rapport à la quantité d'eau infiltrée. Néanmoins, à l'intérieur d'un ouvrage, il ne suffit pas de savoir *quel volume d'eau* s'est infiltré dans le sol, il faut également savoir *où* il s'est infiltré ; or ce sont précisément les caractéristiques événementielles de la pluie qui conditionnent l'étendue de la zone sollicitée pour l'infiltration. Nous aurons l'occasion d'illustrer cet élément fondamental dans la section suivante.

La figure 3.6 représente les incertitudes liées à la variabilité inter-événementielle de la concentration C_0, en termes (a) de profils de contamination du sol et (b) de flux exportés en profondeur. La moyenne $\overline{x_n}$ des 500 simulations [18] est représentée en traits pleins, tandis que l'enveloppe matérialise l'intervalle de confiance à 95% pour chaque profondeur (resp. chaque pas de temps). Sur le second graphique, la situation de référence n'a pas été représentée pour des raisons de lisibilité, car la courbe coïncide avec la moyenne des simulations. La prise en compte d'une concentration variable dans le ruissellement induit des incertitudes de l'ordre de 30% sur les teneurs rencontrées dans les premiers centimètres du sol, mais ne modifie pas fondamentalement la dynamique de migration du zinc, ni les flux dépassant 50 cm de profondeur. Par conséquent, si l'espérance de la variable aléatoire C_0 est estimée de manière *robuste* (notamment si l'on dispose d'un nombre suffisant de mesures de la concentration moyenne événementielle), l'hypothèse d'une condition aux limites constante apparaît justifiée pour une simulation sur le long terme.

Influence de la dispersivité La distribution statistique du paramètre α_L présente une dispersion importante : pour un horizon de sol de 1 m d'épaisseur, les premier et neuvième déciles valent respectivement 1,6 et 46 cm. L'enjeu est donc de quantifier l'erreur commise en se fondant sur une estimation *a priori* de la dispersivité, au lieu d'en effectuer une évaluation expérimentale. La figure 3.7 représente, dans un plan (z,t), les flux cumulés Φ, exprimés en grammes de zinc par m^2 d'ouvrage, qui dépassent la profondeur z au bout de t années de fonctionnement, pour $\alpha_L = 1{,}6$ cm et 46 cm. À t_0 fixé, la différence $\Phi(z_1,t_0) - \Phi(z_2,t_0)$ correspond à la quantité de zinc qui a été retenue par le sol entre les profondeurs z_1 et z_2 : en d'autres termes, plus les lignes de niveau sont rapprochées verticalement, plus la rétention est efficace. Ces graphiques démontrent que la dispersivité possède une influence déterminante sur la dynamique de migration des contaminants dissous : pour le premier décile de la distribution statistique, le transfert de zinc sur 5 ans se limite essentiellement aux 80

18. On rappelle qu'une concentration était tirée aléatoirement au début de chaque événement pluvieux.

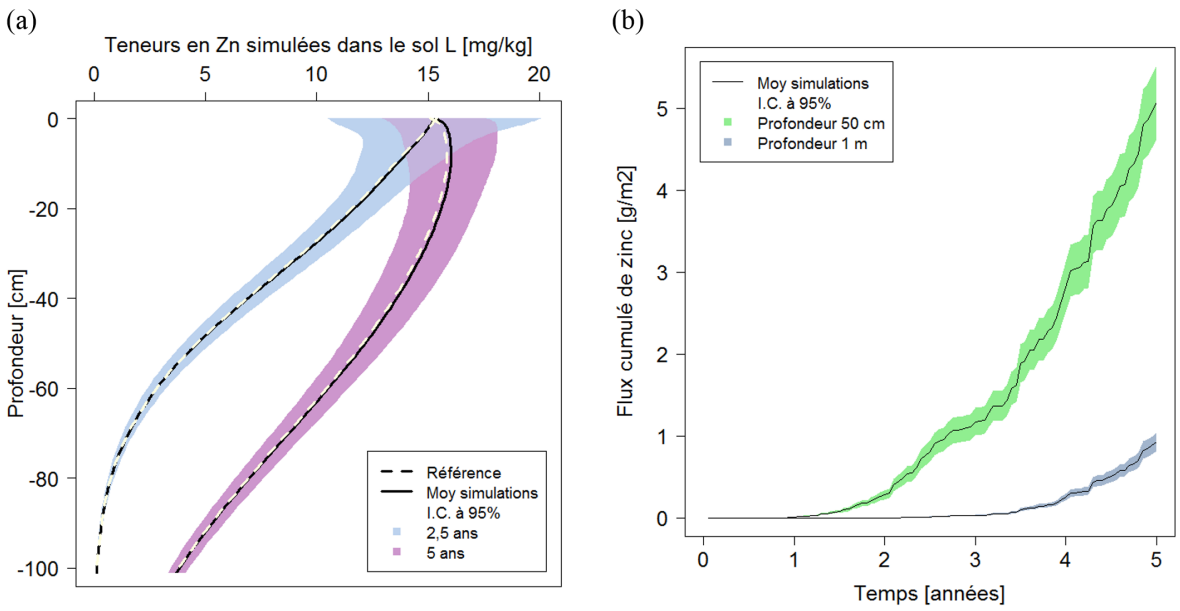


FIGURE 3.6 – Influence d'une concentration C_0 variable dans les eaux de ruissellement (var. 3, cas du sol L avec $A = 5\%$) : incertitudes sur (a) les profils de teneurs dans le sol après 2,5 et 5 ans de fonctionnement de l'ouvrage, et (b) les flux cumulés de zinc dépassant les profondeurs de 50 cm et 1 m.

premiers centimètres de sol, tandis que pour le neuvième décile, 1 g/m^2 a déjà atteint le fond de l'ouvrage au bout de 3,5 ans. De toute évidence, une mauvaise estimation du paramètre α_L est susceptible de biaiser significativement les résultats de modélisation — à commencer par les performances attendues en termes d'« efficacité » des ouvrages à piéger les contaminants.

Afin d'approfondir ce point, la figure 3.8 présente les intervalles de confiance à 95% sur les flux $\Phi(50\text{ cm}, t)$ et $\Phi(1\text{ m}, t)$, liés à l'incertitude sur α_L. À titre de comparaison, le flux de zinc qui arrive dans l'ouvrage en l'espace de 5 ans est d'environ 13 g/m^2. Dans la situation la plus « pessimiste » (borne supérieure des deux intervalles de confiance), nous voyons que 60% du flux incident a dépassé 50 cm de profondeur en 5 ans, et que 30% n'a pas été retenu par l'horizon de sol. À l'inverse, dans le cas le plus « optimiste », le flux cumulé dépassant une profondeur $z = 50$ cm ne représente que 25% du flux incident, et le modèle ne prévoit aucun flux exporté en profondeur. Pour comprendre les différences entre les courbes en traits pleins (moyenne des 500 simulations) et en traits pointillés (référence), notons que l'espérance mathématique de α_L vaut 20 cm, et ne correspond donc pas au cas de référence [19]. Quoi qu'il en soit, pour une évaluation sur le long terme, la dispersivité du sol apparaît comme la plus grande source d'incertitude sur les flux de contaminants exportés en profondeur, incertitude qui oblitère totalement le gain de précision offert par une description fine des processus non-instantanés (modèles d'adsorption cinétique et de double porosité, *cf.* figure 3.8).

19. Comme nous l'avons vu au paragraphe 1.2.3.5, c'est la *moyenne géométrique* de α_L/L qui vaut 0,1.

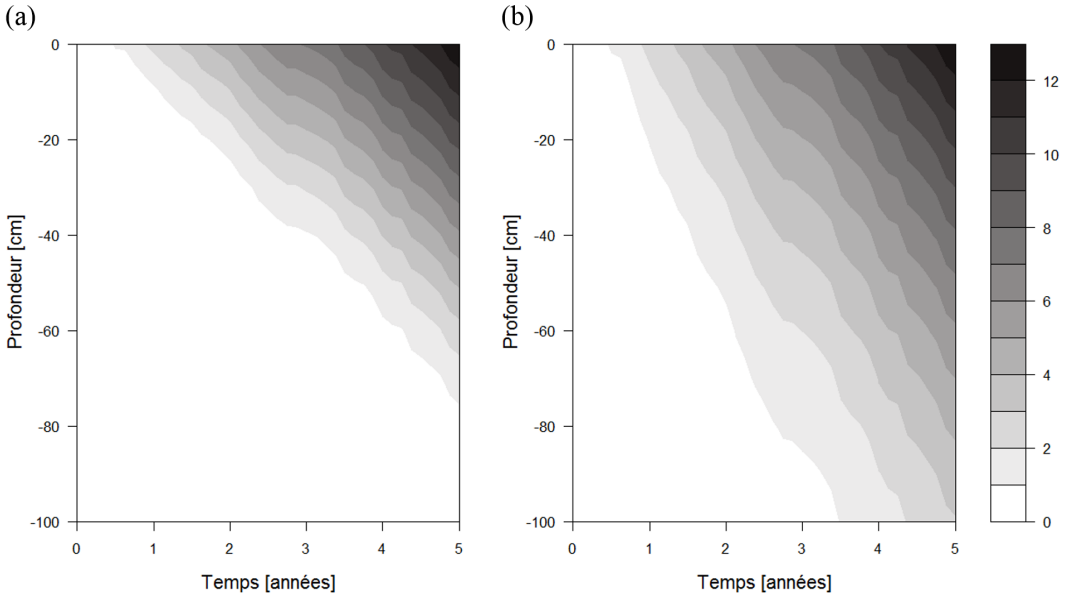


FIGURE 3.7 – Représentation spatio-temporelle des flux cumulés de zinc [g/m^2] dépassant la profondeur z au bout de t années, pour (a) $\alpha_L = 1{,}6$ cm, et (b) $\alpha_L = 46$ cm (var. 6, cas du sol L avec $A = 5\%$).

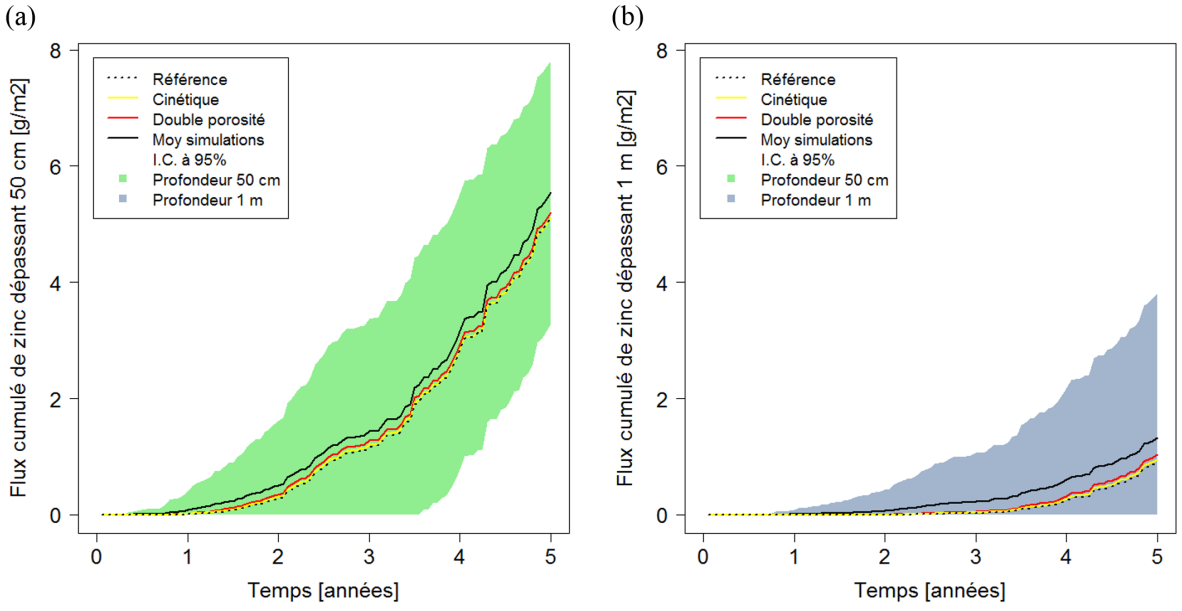


FIGURE 3.8 – Incertitudes sur les flux cumulés de zinc [g/m^2] dépassant les profondeurs de (a) 50 cm et (b) 1 m, du fait des incertitudes sur le paramètre α_L (var. 6, cas du sol L avec $A = 5\%$). Comparaison avec les valeurs prédites par le modèle d'adsorption cinétique (var. 1) et de double porosité (var. 2).

Influence de l'isotherme d'adsorption Intéressons-nous enfin à l'impact de l'isotherme d'adsorption sur le transport du zinc dans l'ouvrage. Le sol L est le seul pour lequel la totalité des paramètres décrivant la courbe φ ont été renseignés [20]. Il s'avère que l'isotherme linéaire sous-estime de manière significative la teneur d'équilibre du sol pour une concentration $C_0 = 212$ μg/L : celle-ci vaut 17 mg/kg dans le cas de référence, alors qu'elle s'élève à 91 mg/kg (resp. 96 mg/kg) si l'on considère une isotherme de Freundlich (resp. de Langmuir). De cette sous-estimation, résulte une migration beaucoup plus rapide, dans la mesure où chaque centimètre de sol est susceptible de retenir 5 fois moins de zinc pour une approche « K_D » que pour les deux autres isothermes (Figure 3.9, courbes noires) ; ainsi, avec un modèle de Langmuir ou de Freundlich, le front de migration ne dépasse pas 35 cm en 5 ans, et cette durée n'est pas suffisante pour atteindre les teneurs d'équilibre en surface.

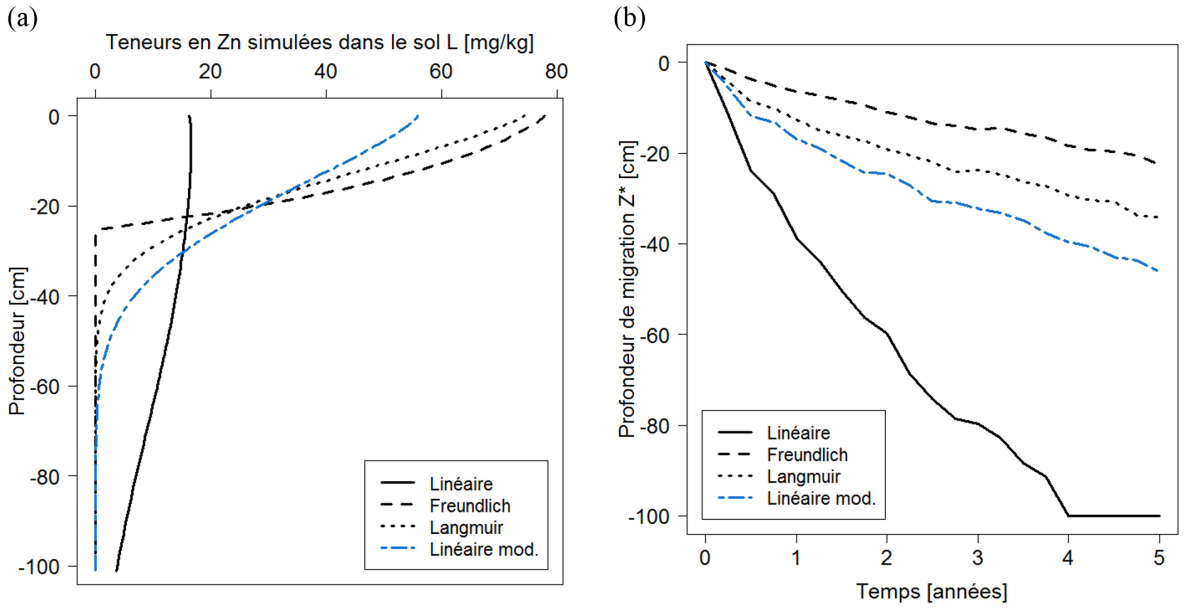


Figure 3.9 – Influence de l'isotherme d'adsorption (a) sur les profils de teneurs dans le sol après 5 ans de fonctionnement, et (b) sur l'évolution temporelle de Z^* (var. 5, cas du sol L avec $A = 5\%$).

Prenons un peu de recul sur ce constat. Les données qui ont été utilisées pour la présente analyse, issues des travaux de Gülbaz et al. (2015), ont été calées sur une plage de concentrations d'équilibre variant entre 6 μg/L et 6 mg/L. Le coefficient K_D qui est donné dans l'article est celui qui fournit le meilleur ajustement — au sens des moindres carrés — *sur l'ensemble de cette plage de valeurs* ($R^2 = 0{,}80$). En raison du critère quadratique retenu pour déterminer les paramètres des isothermes, la valeur de K_D se trouve nécessairement « tirée vers le bas » par les points extrêmes, pour lesquels il est bien connu que l'adsorption ne suit plus une tendance linéaire [21] (Bourg, 1988) : dans la gamme de

20. L'article de Sastre et al. (2007) ne donne pas le paramètre K_L, *cf.* tableau 3.2.
21. Le domaine de validité théorique du modèle linéaire correspond à des situations où les divers solutés présents dans

concentrations mentionnées ci-dessus, les données expérimentales sont mieux décrites par un modèle de LANGMUIR ($R^2 = 0{,}97$). Pour autant, l'état de l'art a prouvé que l'isotherme linéaire était d'un usage courant dans les modèles de transport réactif, parfois pour des raisons « pratiques » : il s'agit par exemple de la seule approche qui permette une résolution analytique de l'équation d'advection-dispersion (ce qui nécessite également d'autres hypothèses simplificatrices), comme dans l'étude de Li and Davis (2008) ; par ailleurs, d'autres auteurs justifient le recours à une isotherme linéaire pour réduire la complexité du modèle et faciliter la convergence des schémas numériques (Quinn and Dussaillant, 2014b; Simunek et al., 2013). En outre, comme nous l'avons souligné dans ce qui précède, il arrive fréquemment que les concentrations d'équilibre utilisées pour caler les isothermes d'adsorption soient largement supérieures à 1 mg/L ; on rencontre même certaines approches dans lesquelles le coefficient K_D est déterminé à partir d'un seul point expérimental (Zhang et al., 2016).

In fine, au-delà des considérations sur la sensibilité du modèle, cet exemple illustre, pour l'expérimentateur, les précautions méthodologiques à prendre afin de parvenir à des concentrations d'équilibre représentatives du ruissellement urbain, et pour le modélisateur, l'absolue nécessité d'utiliser des isothermes d'adsorption calées dans une gamme proche de l'intervalle $[0, C_0]$. Pour illustrer cette dernière assertion, l'ajustement d'une isotherme linéaire a été réalisé de nouveau à partir des données de Gülbaz et al. (2015), en omettant le point extrême, *i.e.* en ne conservant que des concentrations $C_{\text{éq}} \leq 750$ μg/L. Dans cette partie de la courbe, l'adsorption est caractérisée par un coefficient K_D de 325 L/kg ($R^2 = 0{,}97$), et non 80 L/kg comme le prévoyait l'ajustement « global ». Le profil de teneurs prédit par le modèle avec cette nouvelle valeur est représenté en bleu sur la figure 3.9, de même que l'évolution de Z^*. Malgré des écarts plus « raisonnables » entre les trois configurations, on note de légères différences sur la *forme* des profils, et sur la *vitesse* de migration, qui s'élève respectivement à 4, 6, et 8 cm/an pour les isothermes de FREUNDLICH, de LANGMUIR, et linéaire.

3.2.3 Bilan

les principales conclusions de cette analyse de sensibilité sont récapitulées dans le tableau 3.4. Dans la description des phénomènes, les éléments constitutifs du modèle qui ont montré l'influence la plus déterminante sur le devenir des métaux dissous dans le sol sont, d'une part, l'isotherme d'adsorption, et d'autre part, la dispersivité du sol. En effet, les coefficients décrivant l'isotherme peuvent varier de manière significative selon l'intervalle dans lequel se situent les points expérimentaux, notamment dans le cas du modèle linéaire, ce qui a des conséquences notables sur les prévisions du modèle. Bien que la détermination expérimentale de α_L ne soit pas aisée, elle apparaît comme une nécessité — et qui plus est, à la *bonne échelle* spatiale —, compte tenu de l'erreur susceptible d'être commise en utilisant des relations de la forme $\alpha_L = f(L)$.

la solution du sol s'adsorbent indifféremment les uns des autres, ce qui est le cas des solutions faiblement concentrées (Szenknect, 2003).

Cette influence est comparable à l'effet du type de sol, ainsi que du ratio $S_{\text{ouvrage}}/S_{\text{BV}}$, qui sont deux caractéristiques du site. Les différences de comportement observées d'un sol à l'autre sont avant tout le fait de capacités de rétention différentes vis-à-vis de la contamination dissoute, et soulignent les risques de transfert rapide dans un milieu peu adsorbant tel qu'un sable limoneux. Enfin, derrière la sensibilité au paramètre A, l'on retrouve essentiellement l'influence de la lame d'eau infiltrée H, qui intervient directement sur les flux de contaminants reçus par une surface unitaire de sol ainsi que leur vitesse de migration. En résumé, si l'on néglige les mécanismes d'ordre deux, on peut écrire de façon simplifiée :

$$(\Phi,\, v^*) = f(\quad \underbrace{H,\, C_0}_{\text{Contraintes ext.}},\quad \underbrace{\varphi,\, \alpha_L}_{\text{P}^{\text{tés}}\ \text{du sol}}\ ) \qquad \text{avec} \qquad H = g(\quad \underbrace{P,\, A}_{\text{Contraintes ext.}},\quad \underbrace{K_s}_{\text{P}^{\text{té}}\ \text{du sol}}\ )$$

TABLE 3.4 – Tableau récapitulatif des résultats de l'analyse de sensibilité : impact des différents processus ou paramètres évalués sur la dynamique de migration du zinc dissous.

Processus ou paramètre	**Importance**	**Commentaire**
Cinétique d'adsorption	–	Influence limitée devant les incertitudes causées par α_L,
Double porosité	–	même dans le cas de mécanismes lents.
C_0 variable	+	Entraîne des incertitudes sur les profils dans les 15 à 20 premiers centimètres, mais ne modifie guère la dynamique de migration sur le long terme.
Pluie/ET variable	–	Pour une lame d'eau donnée, influence limitée sur la dynamique de migration dans un modèle 1D (mais gouverne la non-uniformité des flux d'infiltration à l'intérieur d'un ouvrage).
Isotherme d'adsorption	+++	*Calée sur une mauvaise plage de C* : risque de sous-estimer de manière significative la rétention des contaminants, et de tirer des conclusions biaisées sur les performances épuratoires de l'ouvrage.
	+	*Calée sur une bonne plage de C* : le choix du modèle d'isotherme est susceptible de modifier légèrement la forme des profils et la vitesse de migration.
Dispersivité	+++	Paramètre critique : fait rarement l'objet d'une détermination expérimentale, mais induit des incertitudes significatives sur les résultats de modélisation, pouvant conduire à une mauvaise appréciation des transferts en profondeur.
Nature du sol	+++	Influence due essentiellement aux différences de capacités de rétention d'un sol à l'autre.
Ratio $S_{\text{ouvrage}}/S_{\text{BV}}$	++	Influence notable, mais paramètre facile à acquérir, si tant est que l'on sache évaluer avec précision la surface active du bassin versant drainé.

3.3 Amélioration et évaluation du modèle

Comme discuté précédemment, il est probable que la description du devenir des contaminants dans un ouvrage d'infiltration gagne en représentativité si elle intègre les deux éléments suivants : (i) le caractère non-uniforme des flux d'infiltration en surface, et (ii) les mécanismes impliquant les contaminants particulaires. En effet, un modèle unidimensionnel ne peut reproduire ni les cartographies de la contamination superficielle, ni les différences entre les profils issus des trois zones d'échantillonnage. De plus, nous avons vu au chapitre précédent que la filtration des particules du ruissellement constituait le mécanisme de rétention prédominant dans certains ouvrages. L'objet de cette section est donc de proposer un modèle qui réponde à ces deux exigences, puis d'en évaluer les capacités prédictives, à partir d'une comparaison avec les données expérimentales issues d'un site d'étude.

Avant d'aller plus loin, il semble important de se remémorer l'une des principales conclusions de l'analyse bibliographique, qui représente une contrainte majeure dans l'approche que nous souhaitons mettre en œuvre : *les données de validation sont nécessairement limitées*. Nous ne disposons que des profils de contamination dans deux zones de chaque ouvrage, après une durée de fonctionnement connue, ainsi que d'un profil de référence qui caractérise le bruit de fond géochimique du sol. Le nombre de paramètres qui peuvent être calés s'en trouve largement restreint, si cette étape doit être suivie par une phase de validation. En outre, l'état de l'art a également soulevé un certain nombre de questions quant à la robustesse des estimations des différents paramètres, notamment lorsque ceux-ci étaient issus de la littérature (et pas nécessairement acquis dans le même contexte pédologique). Ceci fait émerger un nouvel objectif associé à la présente démarche de validation, de façon à lui assurer la plus grande fiabilité possible : (i) mesurer de façon expérimentale tous les paramètres qui peuvent l'être, et (ii) réduire au maximum le nombre de paramètres calés ou tirés de la bibliographie.

Une telle contrainte incite à une approche *pragmatique* dans la construction du modèle : tout en intégrant les deux améliorations mentionnées ci-dessus, et en tenant compte des conclusions de l'analyse de sensibilité, il ne paraît pas opportun d'inclure dans le modèle des éléments que nous ne sommes pas en mesure de paramétrer *via* des mesures expérimentales, tel que le transport colloïdal (*cf.* section 3.1). La question sera alors la suivante : malgré les simplifications opérées dans la représentation du système et des processus, le modèle répond-il à l'objectif initial, autrement dit, est-il capable de décrire correctement la *contamination du sol*, sur le long terme ? Le site retenu pour mener cette démarche est le bassin de la *Greffière*, dont les propriétés hydrodynamiques, de transport, et d'adsorption, ont fait l'objet d'une caractérisation approfondie, qui sera présentée dans ce qui suit.

3.3.1 Description du modèle « complet »

3.3.1.1 Infiltration non-uniforme en surface

On considère un ouvrage d'infiltration à fond plat. Toutefois, au lieu de supposer que l'eau se répartit de manière uniforme à la surface du sol, on introduit une subdivision en N domaines homogènes, partant de la zone d'arrivée de l'eau. Ces domaines sont des (portions de) couronnes concentriques dans le cas d'une arrivée ponctuelle, et des bandes parallèles dans le cas d'une arrivée linéaire (Figure 3.10). Leurs surfaces respectives sont notées $S_1, \ldots, S_N$ [L^2]. Le modèle repose sur le principe suivant : chaque domaine est décrit par un formalisme unidimensionnel, mais possède des conditions aux limites amont différentes (Figure 3.11). Le débit spécifique arrivant dans le premier domaine [L.T^{-1}] est donné par :

$$\phi_{\text{in},1}(t) = P(t) \cdot S_{\text{BV}}/S_1$$

où P désigne l'intensité des précipitations [L.T^{-1}] et S_{BV} désigne la surface active du bassin versant [22] [L^2]. On suppose que le stockage en surface n'est pas possible, si bien que ce débit se répartit entre infiltration $i_1(t)$ et ruissellement superficiel $\phi_{\text{out},1}(t)$ [L.T^{-1}] ; cette dernière quantité est dirigée vers le domaine 2, et ainsi de suite. Tant que la totalité de l'eau ne s'est pas infiltrée, le débit spécifique entrant dans le domaine $k \in [\![2, N]\!]$ vaut :

$$\phi_{\text{in},k}(t) = \phi_{\text{out},k-1}(t) \cdot S_{k-1}/S_k \qquad \text{avec} \qquad \phi_{\text{out},k-1}(t) = \phi_{\text{in},k-1}(t) - i_{k-1}(t)$$

où $\phi_{\text{in},k-1}$ et $\phi_{\text{out},k-1}$ désignent respectivement le débit spécifique en entrée et en sortie du domaine $k-1$ [L.T^{-1}], et i_{k-1} désigne le taux d'infiltration dans le domaine $k-1$ [L.T^{-1}]. Si à un instant t, les capacités d'infiltration du domaine N sont dépassées, alors l'eau excédentaire, dont le débit (volumique) est donné par $\phi_{\text{out},N}(t) \cdot S_N$, forme une lame d'eau sur toute la surface de l'ouvrage.

Cette phase préliminaire permet d'aboutir à la définition de conditions aux limites utilisées pour une seconde série de simulations : une « pluie fictive » est imposée en entrée du $k^{\text{ème}}$ domaine, avec une intensité égale à l'infiltration $i_k(t)$ issue de la première simulation, augmentée, le cas échéant, de la quantité $\phi_{\text{out},N}(t) \cdot S_N/S_{\text{ouvrage}}$. Pour cette deuxième phase, un stockage illimité est autorisé en surface. En d'autres termes, tant que l'eau n'atteint pas le $N^{\text{ème}}$ domaine, l'infiltration effective à la surface de chaque domaine demeure inchangée ; dans le cas contraire, le surplus est réparti sur l'ensemble du bassin de manière uniforme.

Conformément aux conclusions de l'analyse de sensibilité (section 3.2), la variabilité inter-événementielle des concentrations est négligée. On suppose en outre que celles-ci ne sont pas modi-

22. Pour des ouvrages « amont », qui collectent les eaux de ruissellement de surfaces inférieures à 1 ha, on néglige le temps de transfert de l'eau depuis le bassin versant.

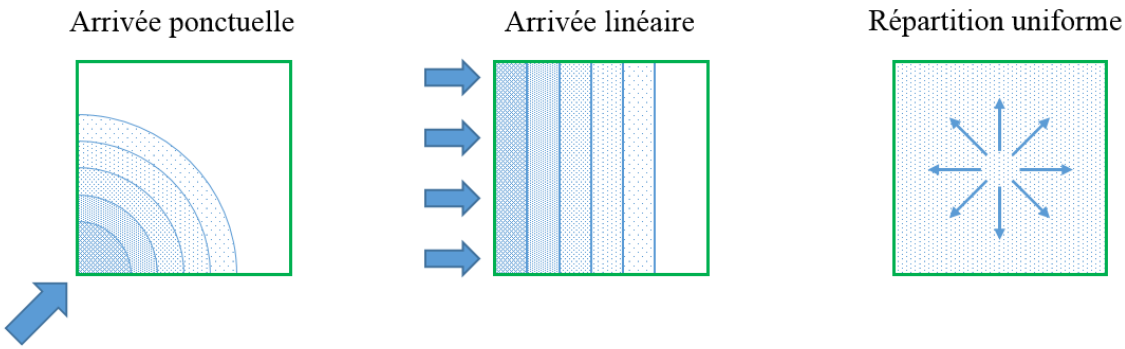


FIGURE 3.10 – Représentation schématique des différents modes d'apport de l'eau dans les ouvrages (vue en plan).

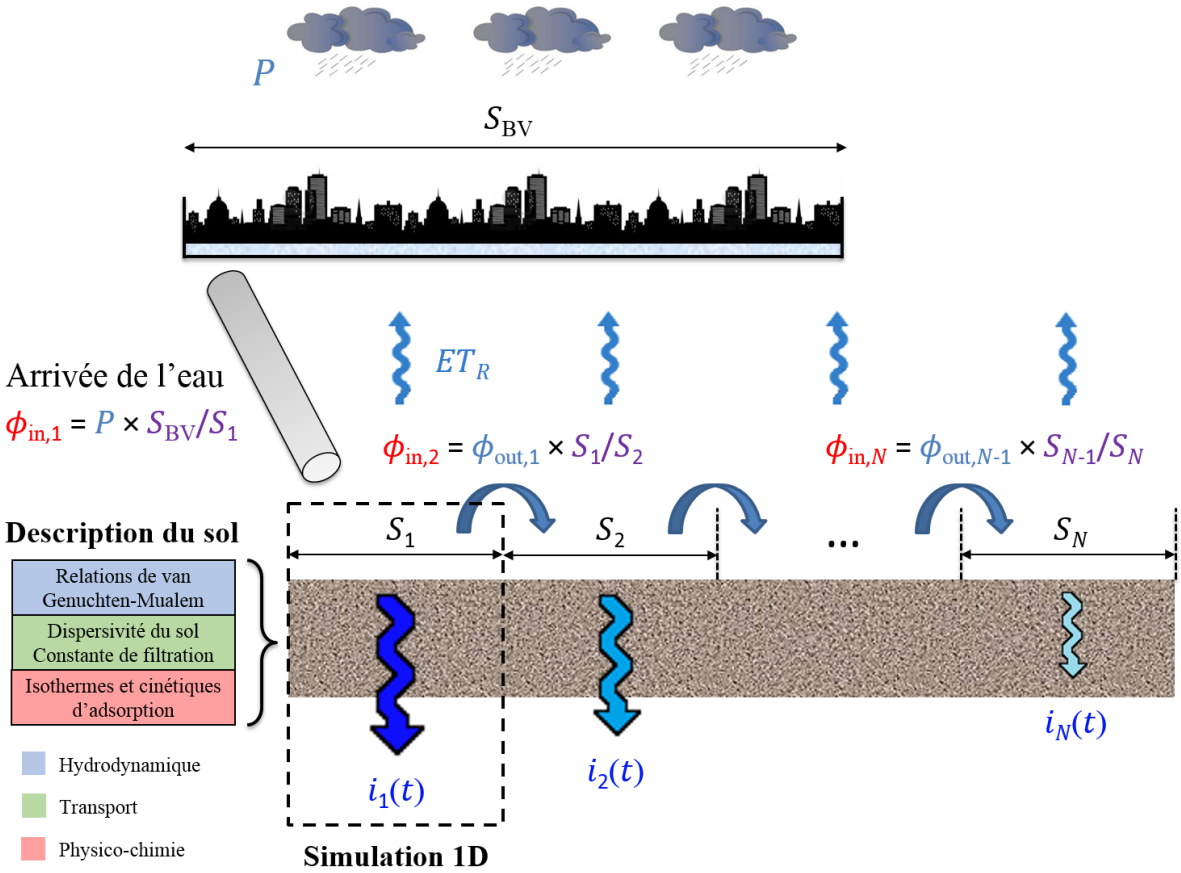


FIGURE 3.11 – Prise en compte de flux d'infiltration non-uniformes : principe du modèle utilisé.

fiées par le ruissellement *à l'intérieur* de l'ouvrage, et restent donc les mêmes en entrée de chaque domaine. Ceci revient à négliger l'adsorption de surface, l'érosion, et la sédimentation. La première hypothèse paraît légitime, dans la mesure où la vitesse du ruissellement (de l'ordre de quelques cm/s) est bien supérieure aux vitesses d'infiltration dans le sol (de l'ordre de 10^{-5} ou 10^{-6} m/s), de sorte que la rétention des contaminants a lieu majoritairement au cours de l'infiltration. En ce qui concerne la deuxième hypothèse, aucun des dix sites expérimentaux étudiés dans le chapitre 2 ne présentaient de traces d'érosion dans la zone d'arrivée de l'eau. En revanche, le fait de négliger la sédimentation apparaît plus discutable pour les sites à forte charge de MES tels que *Vitry* ou *Compans*. Ainsi, plus on s'éloigne de l'arrivée de l'eau, et plus on tend à surestimer les concentrations en polluants particulaires dans le ruissellement incident ; néanmoins ces domaines reçoivent un flux d'eau décroissant, par construction, ce qui limite les biais en termes de flux de contaminants.

3.3.1.2 Modélisation des flux d'eau et de soluté

Comme cela a été mentionné au paragraphe précédent, les processus qui interviennent au sein de chaque domaine sont modélisés de manière unidimensionnelle. L'hydrodynamique est décrite par l'équation de Richards, couplée aux relations de van Genuchten-Mualem dans un modèle à « simple porosité ». Le transport des espèces dissoutes est reproduit par une équation d'advection-dispersion, avec une dépendance du coefficient D à la vitesse de Darcy q selon la loi usuelle :

$$D = D_0 + \alpha_L \frac{q}{\theta}$$

où l'on rappelle que D_0 est le coefficient de diffusion moléculaire, α_L est la dispersivité longitudinale du sol, et q/θ correspond à la vitesse moyenne de pore. La réactivité du sol vis-à-vis des contaminants est décrite par une isotherme d'adsorption, en sélectionnant le modèle théorique qui s'ajuste le mieux aux données expérimentales — que l'on prendra soin de faire coïncider avec l'intervalle $[0, C_0]$. Une cinétique d'ordre 1, évaluée *via* une approche expérimentale, décrit l'adsorption sur une fraction p des sites réactifs.

3.3.1.3 Modélisation du devenir des contaminants particulaires

La modélisation des contaminants particulaires s'appuie sur le formalisme d'Iwasaki qui a été détaillé au paragraphe 1.2.3.3. Pour mémoire, la masse de particules piégées dans une masse unité de sol s'exprime comme :

$$\sigma_p(z,t) = \frac{1}{\rho} C_{p_0} H(z,t)\ \lambda e^{-\lambda z}$$

où ρ désigne la densité apparente du sol [M.L^{-3}], C_{p_0} désigne la concentration en matières en suspen-

sion dans les eaux de ruissellement [M.L^{-3}], $H(z,t)$ désigne la lame d'eau cumulée qui s'est infiltrée au-delà de la profondeur z au cours du temps t [L], et λ désigne la constante de filtration [L^{-1}].

Le raisonnement se fonde sur plusieurs hypothèses :

— Les polluants adsorbés sur les MES le sont de manière irréversible. Ce point nous ramène à la discussion qui a été menée au deuxième chapitre, concernant les quantités de métaux *mobilisables* dans des échantillons constitués d'un mélange sol-sédiment. Nous avons vu que ces quantités étaient globalement négligeables devant les teneurs totales, par conséquent le fait de négliger la désorption éventuelle des métaux n'est guère préjudiciable à une description correcte de la *contamination du sol* — ce qui est le principal objectif de notre modèle —, malgré des incertitudes sur les concentrations dans la solution du sol.

— Les MES sont à leur capacité d'adsorption maximale vis-à-vis des espèces dissoutes du ruissellement. Cela revient à supposer que l'équilibre liquide-solide est atteint au sein du système {ruissellement + MES} ; la seule condition à laquelle les MES *pourraient* adsorber davantage de contaminants serait qu'elles soient mises au contact d'une eau plus contaminée, hypothèse exclue puisqu'on néglige la variabilité des concentrations dans le ruissellement.

— En corollaire des deux premiers points, la teneur en polluants sur les MES, notée S_p [M.M^{-1}], n'évolue pas avec le temps, et l'isotherme d'adsorption n'est pas modifiée par la présence de particules dans le sol.

— La modification des propriétés hydrodynamiques du sol liée à l'accumulation des MES n'est pas prise en compte. Si certains travaux ont fait état d'un colmatage progressif des ouvrages (Dechesne et al., 2004a; Le Coustumer, 2008), il apparaît, au regard de certaines références bibliographiques, que cela n'est pas systématique : ainsi, Paus et al. (2014) ont observé une augmentation de la conductivité hydraulique à saturation avec la durée de fonctionnement de plusieurs dispositifs de biofiltration, qu'ils ont interprétée comme une conséquence de la vie biologique (plantes, insectes, vers de terre) dans les ouvrages, associée à une diminution du degré de compaction du matériau. De même, Cannavo et al. (2010) ont réalisé plusieurs mesures de K_s à la surface d'un bassin d'infiltration, et ont trouvé la valeur la plus élevée (5.10^{-5} m/s) à proximité du point d'arrivée de l'eau, contrairement à ce que l'on attendrait en cas de colmatage. Nous aurons l'occasion d'y revenir lorsque nous examinerons les résultats de la caractérisation approfondie du bassin de la *Greffière* (paragraphe 3.3.2.1). L'état des connaissances ne nous permet donc pas d'intégrer une évolution temporelle des caractéristiques hydrodynamiques dans le modèle.

Ces hypothèses justifient de traiter de manière découplée le devenir des contaminants dissous et celui des contaminants particulaires. La non-uniformité des flux d'infiltration implique une variabilité latérale du terme $H(z,t)$, qui permet également de décrire l'accumulation préférentielle de sédiments

au niveau de l'arrivée de l'eau dans les ouvrages.

3.3.1.4 Profil de contamination total

Dans chaque zone, le modèle de transport dissous conduit à un profil de métal adsorbé $S(z,t)$. Par ailleurs, la distribution verticale des métaux particulaires (exprimée comme une masse de métal retenue dans une masse unité de sol) est donnée par $S_p\sigma_p(z,t)$. Le bruit de fond géochimique local est noté $S_{\text{réf}}$ [M.M^{-1}]. Le profil de contamination total est ainsi donné par :

$$S_{\text{tot}}(z,t) = S_{\text{réf}} + S(z,t) + S_p\sigma_p(z,t)$$

3.3.2 Caractérisation expérimentale approfondie d'un site d'étude

3.3.2.1 Paramètres hydrodynamiques

Les caractéristiques hydrodynamiques du sol ont été acquises en surface *via* la méthode BEST (*cf.* paragraphe 1.2.1.5) qui, pour mémoire, donne accès à la courbe de rétention de VAN GENUCHTEN avec la condition de BURDINE, et à la courbe de perméabilité de CAMPBELL, dont on rappelle les expressions respectives [23] :

$$\theta_{\text{B}}(h) = \theta_s \cdot (1 + |h/h_{\text{B}}|^{n_{\text{B}}})^{-m_{\text{B}}} \qquad \text{avec} \qquad m_{\text{B}} = 1 - \frac{2}{n_{\text{B}}}$$

$$K_{\text{C}}(\theta) = K_s \cdot \left(\frac{\theta}{\theta_s}\right)^{\eta} \qquad \text{avec} \qquad \eta = 3 + \frac{2}{n_{\text{B}} \times m_{\text{B}}}$$

Cependant, le modèle que l'on a développé est basé sur les lois de VAN GENUCHTEN-MUALEM :

$$\theta_{\text{vGM}}(h) = \theta_r + (\theta_s - \theta_r) \cdot (1 + |h/h_0|^{n})^{-m} \qquad \text{avec} \qquad m = 1 - \frac{1}{n}$$

$$K_{\text{vGM}}(\theta) = K_s \cdot \sqrt{\frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r}} \left[1 - \left(1 - \left(\frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r}\right)^{1/m}\right)^{m}\right]^2$$

Certains paramètres obtenus grâce à la méthode BEST peuvent être utilisés directement comme données d'entrée du modèle : c'est le cas pour θ_s et K_s, qui possèdent la même signification *physique* quelle que soit la relation utilisée. En revanche, il convient d'estimer les paramètres θ_r, h_0 et n à partir des courbes $\theta_{\text{B}}(h)$ et $K_{\text{C}}(\theta)$, que l'on considèrera comme les caractéristiques de « référence », c'est-à-dire de trouver une transformation $(\theta_s, h_{\text{B}}, n_{\text{B}}) \longmapsto (\theta_r, h_0, n)$. Étant donné que la teneur en eau résiduelle θ_r et l'exposant n interviennent dans les deux relations $\theta_{\text{vGM}}(h)$ et $K_{\text{vGM}}(\theta)$, il n'est

23. Cette fois-ci, pour éviter toute confusion, les paramètres de BURDINE sont notés h_{B}, n_{B} et m_{B}, par opposition aux paramètres h_0, n et m de VAN GENUCHTEN-MUALEM.

pas possible d'adopter une démarche d'optimisation *successive* : le fait de minimiser les écarts entre les courbes $\theta_{\mathrm{vGM}}(h)$ et $\theta_{\mathrm{B}}(h)$ induit des écarts significatifs entre les courbes $K_{\mathrm{vGM}}(\theta)$ et $K_{\mathrm{C}}(\theta)$, et réciproquement. C'est la raison pour laquelle on introduit le critère quadratique suivant, dans lequel les deux termes sont du même ordre de grandeur :

$$J(\theta_r, h_0, n) = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left[\theta_{\mathrm{vGM}}(h_i) - \theta_{\mathrm{B}}(h_i)\right]^2} + \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left[\log\left(K_{\mathrm{vGM}}(\theta_i)\right) - \log\left(K_{\mathrm{C}}(\theta_i)\right)\right]^2}$$

où les familles $(h_i)_{1\leq i\leq N}$ et $(\theta_i)_{1\leq i\leq N}$ décrivent les intervalles $]0, 10^6\,\mathrm{m}[$ et $]\theta_r, \theta_s[$, respectivement.

Illustrons la démarche par un exemple. La figure 3.12a représente une courbe d'infiltration cumulée en fonction du temps, obtenue par ajouts successifs de 100 mL d'eau dans un cylindre de 9,5 mm de diamètre. On observe clairement le passage d'un régime transitoire, dominé par les forces capillaires (où le terme en $\sqrt{t}$ est prépondérant dans l'expression de $I(t)$), à un régime permanent, lorsque la saturation est atteinte en surface, avec une vitesse d'infiltration asymptotique $i_f = 7$ mm/min. Les teneurs en eau initiale et finale sont déterminées par gravimétrie, sur deux cylindres de sol non remanié prélevés avant [24] et après l'essai. Ces mesures expérimentales ainsi que la distribution granulométrique du sol permettent, *via* l'algorithme développé par Bagarello et al. (2014), d'accéder aux courbes $\theta_{\mathrm{B}}(h)$ et $K_{\mathrm{C}}(\theta)$ (Figures 3.12b et c). On obtient dans cet exemple $K_s = 32$ mm/h, $\theta_s = 53\%$, $h_{\mathrm{B}} = 29$ cm, et $n_{\mathrm{B}} = 2{,}10$. Enfin, par minimisation de la fonctionnelle J, il vient $\theta_r = 3\%$, $h_0 = 105$ cm et $n = 1{,}14$.

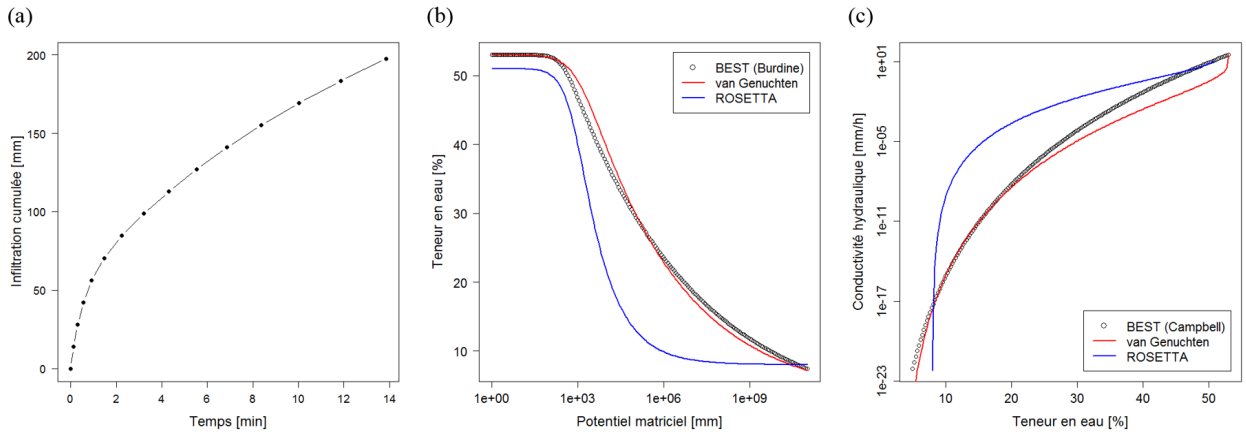


FIGURE 3.12 – Exemple de résultat d'un essai BEST : (a) courbe $I(t)$ expérimentale, (b-c) relations $\theta(h)$ et $K(\theta)$ directement issues de la méthode BEST (points noirs), calées par minimisation de la fonctionnelle J (courbe rouge), et estimées *via* le logiciel ROSETTA (courbe bleue).

À titre de comparaison, sont représentées les courbes $\theta_{\mathrm{vGM}}(h)$ et $K_{\mathrm{vGM}}(\theta)$ prédites par les fonctions de pédotransfert intégrées au logiciel ROSETTA, à partir de la texture du sol et de sa densité

24. Le sol est échantillonné au voisinage immédiat du point où l'on réalise l'essai d'infiltration.

apparente[25] (Schaap et al., 2001). Même si les valeurs de θ_r, θ_s, K_s, et h_0 sont globalement cohérentes avec celles que nous venons de déterminer (resp. 8%, 51%, 23 mm/h, et 69 cm), le paramètre n est significativement supérieur (1,43), ce qui induit des différences notables dans la forme des courbes. Pourtant, que l'on considère la méthode BEST ou ROSETTA, ce sont plus ou moins les *mêmes* données qui permettent de calculer les paramètres de forme — par des méthodes différentes. Cet écart révèle des divergences entre les approches de Lassabatère et al. (2006) et de Schaap et al. (2001), dont la comparaison approfondie dépasse le cadre de la présente étude.

L'essai a été répété en 18 points du bassin de la *Greffière* : la conductivité hydraulique à saturation varie entre 16 et 130 mm/h, avec une moyenne de 45 mm/h. De façon tout à fait remarquable, comme dans l'étude de Cannavo et al. (2010) mentionnée précédemment, les deux valeurs les plus élevées (125 et 130 mm/h) correspondent respectivement à l'ancien et l'actuel emplacement du tuyau d'arrivée de l'eau : une telle observation est contraire à l'idée de colmatage des pores par les matières en suspension du ruissellement. Dans le deuxième chapitre, nous avions évoqué la production accrue de matière organique dans cette zone où la végétation est plus luxuriante en toute saison : ainsi, il est probable que l'activité biologique et la présence de racines participent au renouvellement de la porosité du sol à un rythme plus rapide que l'accumulation de sédiments, dont la production demeure limitée dans un petit bassin versant résidentiel.

3.3.2.2 Dispersivité du sol

La mesure de la dispersivité repose sur la courbe de percée d'un traceur non réactif (NaCl) à travers une colonne de sol homogène (Figure 3.13a). Cette dernière a été construite par couches successives, en compactant le sol jusqu'à atteindre une densité apparente de 1,1 kg/dm^3, qui correspond à la valeur mesurée *in situ*. Le lien entre dispersivité et distance de transport, que nous avons déjà abordé à plusieurs reprises, peut conduire à une sous-estimation de α_L lorsqu'on travaille sur de petites colonnes. Aussi l'essai a-t-il été réalisé sur une colonne de 12,5 cm de diamètre et 50 cm d'épaisseur, car il s'agit de la profondeur à partir de laquelle on rencontre des teneurs en métaux du même ordre de grandeur que les valeurs mesurées dans la zone de référence, supposée non contaminée.

Un robinet à flotteur a été utilisé pour maintenir une charge constante de 10 cm en surface (Figure 3.13b) ; la vitesse d'infiltration en régime permanent était de 33 ± 1 mm/h. En sortie de colonne, des aliquotes de 40 mL ont été prélevées au moyen d'une éprouvette graduée, et la conductivité électrique a été mesurée à l'aide d'une sonde multiparamètres (*WTW*, Multi 340i). Le sol de la colonne a d'abord été lavé pendant 24 h avec de l'eau distillée, à l'issue de quoi l'on s'est assuré que

25. Rappelons que le fonctionnement de ROSETTA repose sur des fonctions de pédotransfert *hiérarchiques*, c'est-à-dire que le logiciel autorise différents niveaux de précision sur les données d'entrée. Il est indispensable de renseigner la granulométrie du sol, qui peut être complétée par sa densité apparente, puis par sa capacité au champ et son point de flétrissement permanent, si ces valeurs sont disponibles.

la conductivité en sortie avait atteint une valeur constante (210 μS/cm). Après infiltration totale de la lame d'eau en surface, l'eau distillée a été remplacée par une solution de chlorure de sodium à 10 g/L (σ_0 = 18,0 mS/cm), et l'évolution temporelle de la conductivité a été suivie en sortie de colonne (Figure 3.13c).

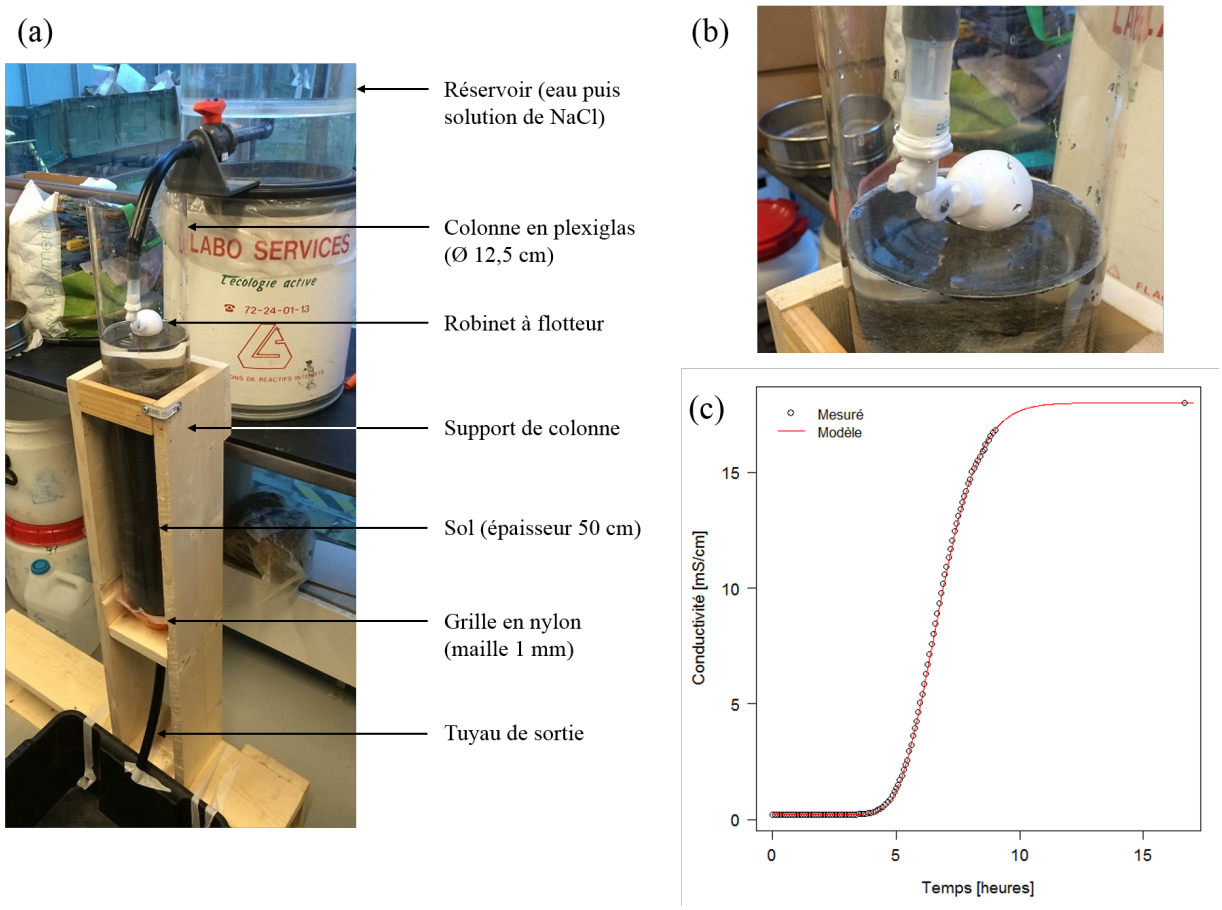


FIGURE 3.13 – Détermination de la dispersivité du sol : (a) vue d'ensemble du dispositif expérimental, (b) gros plan sur le système permettant de maintenir un niveau d'eau constant, (c) courbe de percée mesurée et modélisée en sortie de colonne.

Le coefficient D a été déduit de la courbe de percée par modélisation inverse, en utilisant la solution analytique présentée au paragraphe 1.2.3.5 :

$$\frac{\sigma(t)-\sigma(0)}{\sigma_0-\sigma(0)} = \frac{1}{2}\mathrm{erfc}\left(\frac{z_0-Ut}{2\sqrt{Dt}}\right) + \frac{1}{2}\exp\left(\frac{Uz_0}{D}\right)\mathrm{erfc}\left(\frac{z_0+Ut}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

où U désigne la vitesse locale de l'écoulement, c'est-à-dire la vitesse de DARCY rapportée à la teneur en eau du sol, et z_0 = 50 cm. Compte tenu des incertitudes sur θ_s, il a été décidé de caler à la fois les valeurs de D et U, et de vérifier la cohérence du résultat en comparant *a posteriori* le ratio q/U et la teneur en eau finale. Le modèle théorique fournit un ajustement optimal pour le jeu de paramètres D = 540 mm^2/h et U = 66 mm/h. Ainsi obtient-on, d'une part, $q/U = 50 \pm 1\%$, ce qui est très

proche de la valeur fournie par la méthode gravimétrique (49%), et d'autre part, $\alpha_L = 8$ mm : le sol est très peu dispersif.

3.3.2.3 Isothermes et cinétiques d'adsorption

Les capacités de rétention du sol ont été caractérisées par des essais non compétitifs en batch (*i.e.* l'adsorption du cuivre a été étudiée séparément de celle du zinc). Afin de s'affranchir au maximum des biais liés à la contamination initiale, le sol utilisé provenait de la zone de référence. Un échantillon composite (∼2 kg) a été constitué à partir de trois sous-échantillons collectés sur 5 cm de profondeur. Après séchage à l'étuve (40°C) pendant 7 jours, les mottes de sol ont été désagrégées à la main, puis tamisées à 2 mm. Pour chaque essai, le prélèvement d'une masse de sol M s'est fait par trois phases de quartage successives à partir d'une masse initiale $8M$ (Figure 3.15).

Notre objectif fondamental, compte tenu de la discussion qui précède, est d'atteindre à l'issue de ces essais des concentrations d'équilibre $C_{\text{éq}}$ représentatives des valeurs rencontrées dans le ruissellement urbain — mais demeurant supérieures à la limite de quantification de l'analyseur (∼2 μg/L). En d'autres termes, il est nécessaire d'*anticiper* l'état final du système en fonction des conditions expérimentales[26], bien que l'isotherme d'adsorption ne soit accessible qu'*a posteriori*. Pour un modèle d'adsorption linéaire, la concentration d'équilibre possède une expression analytique simple en fonction des conditions initiales (C_i, S_i), du K_D du sol, et du ratio liquide/solide $\frac{V}{M}$:

$$C_{\text{éq}} = \frac{S_i + \frac{V}{M} C_i}{K_D + \frac{V}{M}}$$

Comme le montre la figure 3.14, de mêmes conditions expérimentales peuvent mener à un état d'équilibre sensiblement différent selon la valeur du paramètre K_D, dont il semble nécessaire d'évaluer au moins un ordre de grandeur *a priori*. Pour ce faire, on fait l'hypothèse que l'échantillon le plus contaminé du bassin ($S \sim 300$ mg/kg pour Cu, et 1500 mg/kg pour Zn) est en équilibre avec le ruissellement incident, dont on peut, en première approche, estimer les concentrations sur la base d'une analyse bibliographique. Compte tenu de l'occupation du sol du bassin versant (zone résidentielle avec une faible circulation de véhicules), on retient les valeurs de 50 et 200 μg/L pour Cu et Zn, respectivement (*cf.* paragraphe 1.1.2), ce qui conduit à des K_D compris entre 5.10^3 et 10^4 L/kg.

Dans cet intervalle, un ratio V/M faible (tel que 20 L/kg) est susceptible de mener à des concentrations d'équilibre sous la limite de quantification, et implique d'utiliser des concentrations initiales relativement élevées ($>$ 50 mg/L) pour atteindre des valeurs de l'ordre de 200 μg/L. Afin de balayer une gamme de concentrations $C_{\text{éq}}$ plus large, à partir de concentrations C_i « raisonnablement

26. C'est-à-dire la gamme de concentrations initiales C_i et le ratio V/M (V désignant le volume de l'électrolyte).

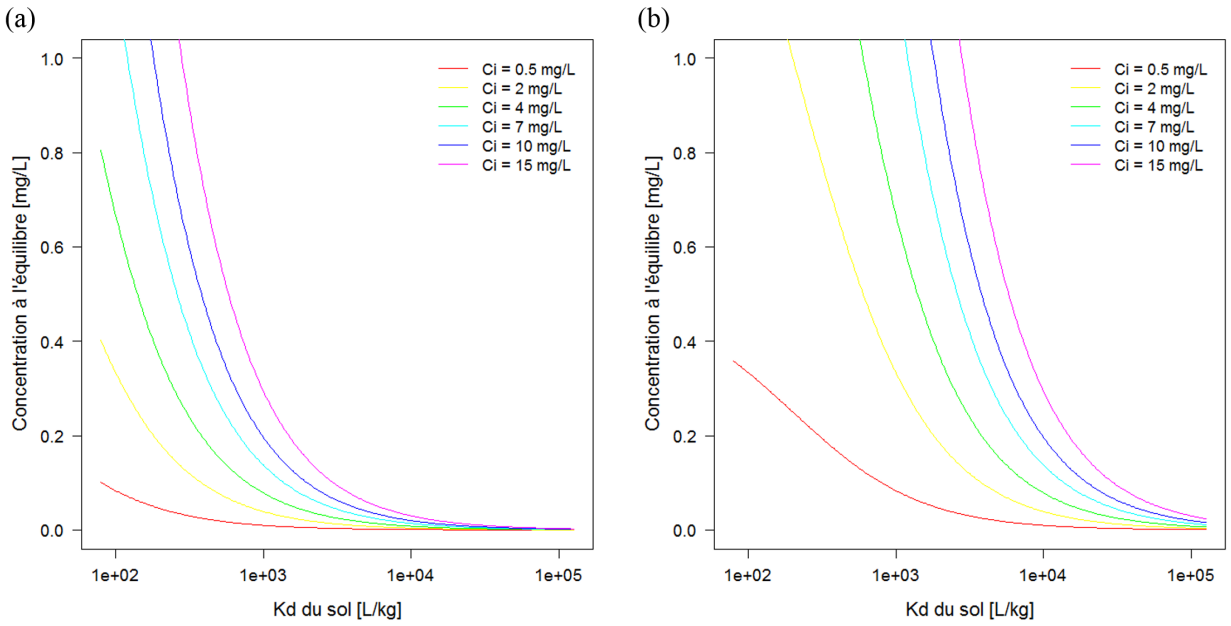


FIGURE 3.14 – Courbes $C_{\text{éq}} = f(K_D, C_i)$, pour (a) $V/M = 20$ L/kg et (b) $V/M = 200$ L/kg.

supérieures » aux concentrations du ruissellement, un ratio V/M de 200 L/kg a été utilisé — soit concrètement une masse de 5,00 ± 0,02 g de sol en suspension dans 1 L de solution. L'électrolyte retenu correspond à de l'eau d'Évian diluée 10 fois dans de l'eau ultra-pure, qui possède une composition ionique proche de celle du ruissellement urbain[27] (Göbel et al., 2007).

Pour la détermination des isothermes, les concentrations initiales en cuivre et zinc étaient de 500 μg/L, 1, 2, 4, 7, 10, 15, et 25 mg/L (Cu uniquement). Pour l'étude cinétique, la concentration initiale C_i valait 15 mg/L. Deux blancs ($C_i = 0$) ont également été réalisés afin d'étudier la désorption éventuelle des métaux. Chaque essai a été précédé d'une phase de pré-équilibrage entre le sol et 970 mL d'électrolyte pendant 24 h, au cours desquelles on s'est assuré que la conductivité électrique de la solution atteignait un plateau. À l'instant initial, 30 mL d'une solution métallique, préparée à partir d'une solution de $Cu(NO_3)_2$ ou $Zn(NO_3)_2$ à 1 g/L, ont été injectés dans les flacons de façon à atteindre les concentrations C_i désirées. Pour l'étude cinétique, des aliquotes de 15 mL ont été prélevées au bout de 20, 40 min, 1, 2, 4, 6, 8, et 24 h ; dans le cas des isothermes, la durée d'équilibrage retenue était de 24 h. Chaque aliquote a été filtrée à 0,45 μm, acidifiée par 0,3 mL de HNO_3 (65%), et conservée à 4 ± 1°C avant d'être analysée par ICP-AES.

Que ce soit pour le cuivre ou le zinc, le modèle théorique qui s'ajuste le mieux aux points expérimentaux est l'isotherme de LANGMUIR, dont on rappelle l'expression théorique :

27. La composition indiquée par le fournisseur est la suivante : $[Ca^{2+}] = 80$ mg/L, $[Mg^{2+}] = 26$ mg/L, $[Na^{+}] = 6$ mg/L, $[K^{+}] = 1$ mg/L, $[SO_4{}^{2-}] = 14$ mg/L, $[NO_3{}^{-}] = 4$ mg/L, $[Cl^{-}] = 10$ mg/L. Pour les cations, les valeurs ont été vérifiées par chromatographie ionique, conduisant à un écart relatif $< 10\%$.

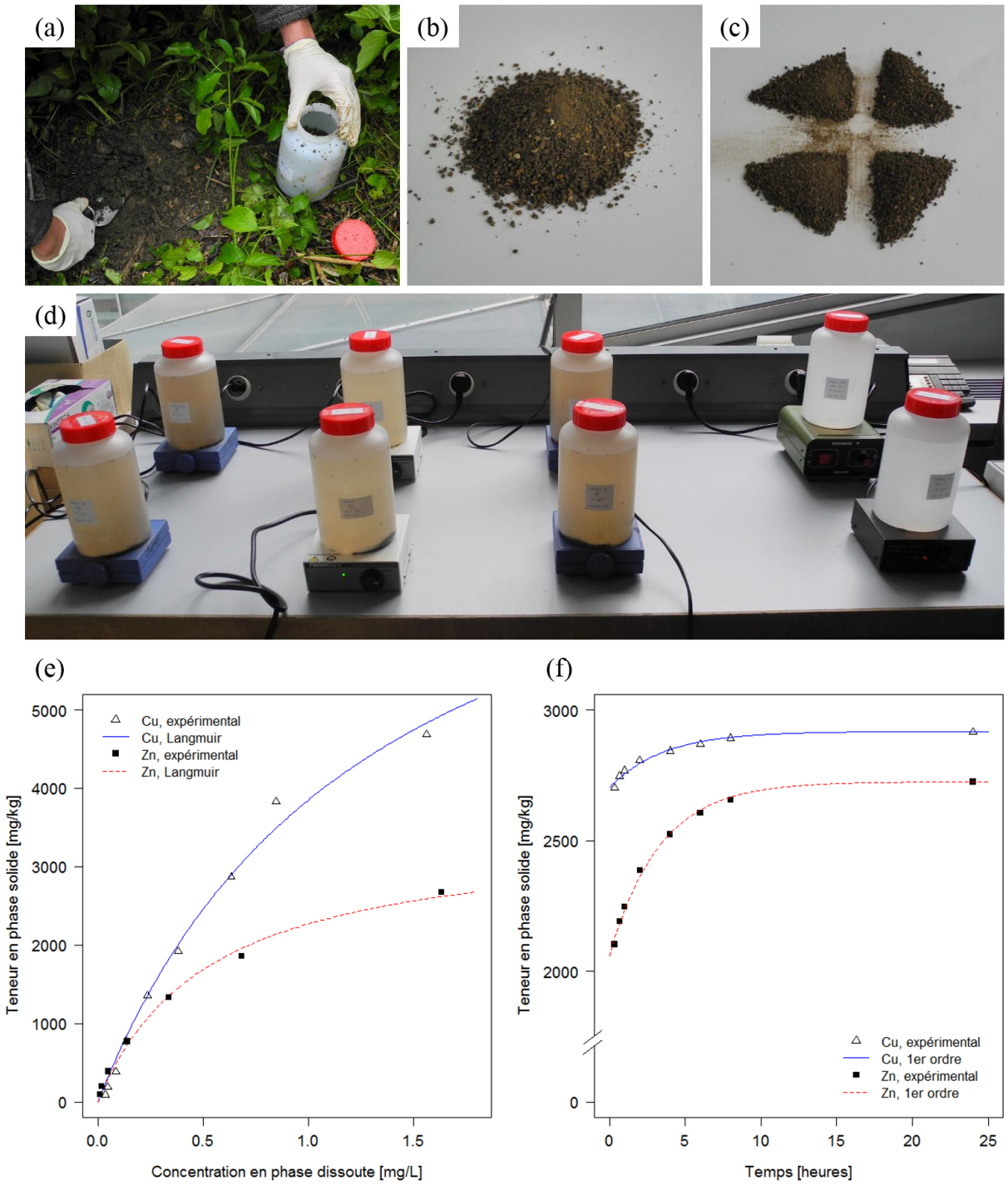


FIGURE 3.15 – Essais d'adsorption : (a) échantillonnage du sol dans la zone de référence, (b) échantillon sec et tamisé, (c) préparation d'un sous-échantillon représentatif par la méthode des quartages, (d) dispositif expérimental utilisé pour les essais d'adsorption (les deux flacons de droite correspondent à des témoins, sans ajout de sol), (e) isothermes d'adsorption du cuivre et du zinc, décrites par un modèle de LANGMUIR, (f) cinétiques d'adsorption, décrites par un modèle du premier ordre pour une fraction des sites réactifs.

$$S = S_{\max} \frac{K_L C}{1 + K_L C}$$

Les paramètres $S_{\max}$ et K_L valent respectivement 8850 mg/kg et 0,77 L/mg pour Cu, et 3460 mg/kg et 1,90 L/mg pour Zn (Figure 3.15e). Dans la partie basse de la courbe, l'adsorption peut être décrite par un modèle linéaire, dont le coefficient K_D est la pente à l'origine de l'isotherme de LANGMUIR, soit $K_{D,\text{ini}} = S_{\max} K_L$: on obtient ainsi 6800 L/kg pour Cu et 6600 L/kg pour Zn, ce qui correspond bien aux estimations *a priori*. Il est intéressant de constater qu'à de faibles concentrations, le cuivre et le zinc s'adsorbent sensiblement de la même manière ; cependant, mis au contact de solutions plus contaminées, le sol est capable de retenir davantage de cuivre que de zinc.

Concernant les cinétiques d'adsorption, un modèle du premier ordre décrit les données expérimentales de manière tout à fait satisfaisante (Figure 3.15f). Pour mémoire, la solution de l'équation différentielle a pour expression analytique :

$$S(t) = S_{\text{éq}} \left(1 - (1 - p)\, e^{-k_1 t}\right)$$

Le temps caractéristique de la cinétique (défini comme l'inverse du coefficient k_1, et tel que l'équilibre est atteint à 95% au bout de $3/k_1$) est d'environ 3h30 pour les deux métaux, mais il s'avère qu'une grande partie du processus peut être considérée comme instantanée : $p = 93\%$ pour le cuivre et 76% pour le zinc. *A posteriori*, la durée d'équilibrage de 24 h utilisée pour la construction des isothermes apparaît tout à fait justifiée.

3.3.2.4 Bilan des paramètres du sol

La caractérisation du sol qui a été menée est résumée dans le tableau 3.5. Dans cette approche expérimentale, la seule caractéristique qui n'a pas pu être mesurée est le coefficient de filtration λ. Par conséquent, plusieurs valeurs de ce paramètre ont été testées, comprises entre 0,01 et 0,12 cm^{-1} : ces bornes sont issues des travaux que Li and Davis (2008) ont menés sur un site réel (et non sur des colonnes de sol), ainsi que des données synthétisées par Leclerc (1998).

3.3.2.5 Concentrations dans le ruissellement

Le site n'ayant pas fait l'objet d'une instrumentation, nous ne disposons pas de mesures des concentrations en métaux dissous (C_0) ou matières en suspension (C_{p_0}) dans les eaux de ruissellement. En revanche, la teneur S_p sur les MES a été estimée à partir de l'analyse de plusieurs échantillons de sédiment, collectés dans le tuyau d'arrivée et sur la chaussée avoisinante : la valeur moyenne est de 170 mg/kg pour le cuivre et 1030 mg/kg pour le zinc. Dans le deuxième chapitre de ce manuscrit, nous avons déjà insisté sur le fait que que les matières en suspension susceptibles de sédimenter lors

TABLE 3.5 – Bilan des paramètres du sol étudié. Pour les essais BEST, sont indiquées les valeurs suivantes : min-max (moyenne). ‡Ajustement d'un modèle linéaire pour de faibles concentrations.

Hydrodyn.	BEST	ROSETTA	**Adsorption**	Cu	Zn	**Transport**	
θ_r [%]	3-4	8	$S_{\max}$ [mg/kg]	8850	3460	ρ [kg/dm^3]	1,1
θ_s [%]	42-53 (47)	51	K_L [L/mg]	0,77	1,90	α_L [mm]	8
K_s [mm/h]	16-130 (45)	23	$K_{D,\text{ini}}$‡ [L/kg]	6800	6600	λ [cm^{-1}]	0,01-0,12
h_0 [cm]	42-120 (74)	69	p [%]	93	76		
n [-]	1,14	1,43	k_1 [h^{-1}]	0,28	0,30		

du transport ne représentent qu'une fraction de leur distribution granulométrique — les particules les plus fines étant moins facilement décantables —, de sorte que ces teneurs ne sont peut-être pas représentatives de la totalité des MES. À titre de comparaison, Bressy (2010) a analysé les teneurs en métaux sur des particules du ruissellement, dans un bassin versant similaire à celui de la *Greffière*. Les valeurs s'échelonnent entre 100 et 530 mg/kg pour Cu, et entre 670 et 1700 mg/kg pour Zn, avec des médianes respectives de 260 et 1500 mg/kg : il est possible que notre approche sous-estime la teneur S_p.

La stratégie suivante a été adoptée pour évaluer les autres paramètres :

- Plusieurs valeurs de C_{p_0}, cohérentes avec l'occupation du sol du bassin versant (20-80 mg/L), ont été testées (Bressy, 2010) ;
- Pour C_{p_0} et λ fixés, une modélisation hydrologique a permis de déterminer le profil $\sigma_p(z)$, connaissant la lame d'eau infiltrée H ;
- La concentration C_0 a été calée de façon à ce que la teneur modélisée en surface, à l'équilibre (*i.e.* la somme du bruit de fond géochimique $S_{\text{réf}}$, de la teneur en phase particulaire $S_p\sigma_p(0)$, et de la teneur adsorbée $\varphi(C_0)$) soit égale à la teneur mesurée dans l'échantillon de surface de la zone I (Figure 3.16) :

$$C_0 = \varphi^{-1}\left(S_{\text{obs,Z1}}(0) - S_{\text{réf}} - S_p\sigma_p(0)\right)$$

où $S_{\text{obs,Z1}}(z)$ désigne la teneur en cuivre (resp. en zinc) mesurée dans la zone I de l'ouvrage à la profondeur z.

3.3.3 Confrontation du modèle aux données observées

3.3.3.1 Distribution des flux d'infiltration en surface

La surface du bassin d'infiltration a été discrétisée en 10 zones concentriques ; deux maillages de centres différents ont été utilisés successivement, de façon à prendre en compte le changement d'emplacement du tuyau. Les paramètres hydrodynamiques affectés à chaque domaine correspondent

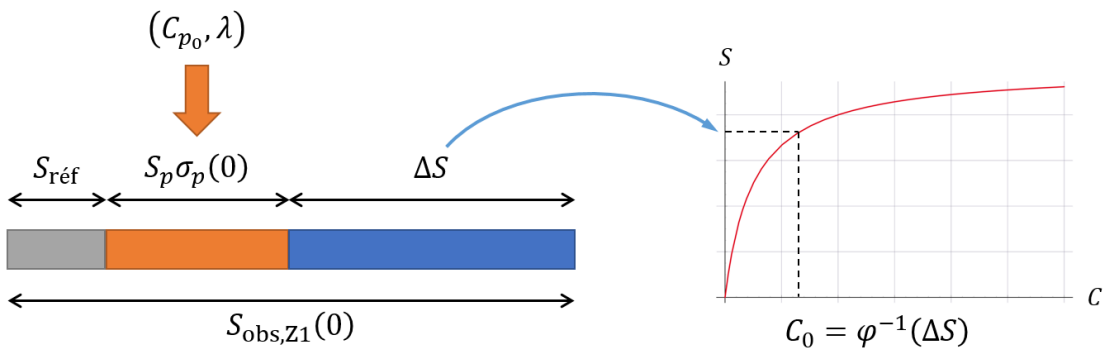


FIGURE 3.16 – Principe du calage de la concentration C_0.

aux moyennes des valeurs déterminées sur la surface en question. Les flux d'infiltration cumulés, tels qu'ils ont été prédits par le modèle, sont représentés sur la figure 3.17, dont l'aspect est assez similaire aux cartographies de la contamination superficielle. Ainsi, cette approche de modélisation corrobore le fait qu'une partie de l'ouvrage est rarement sollicitée pour l'infiltration.

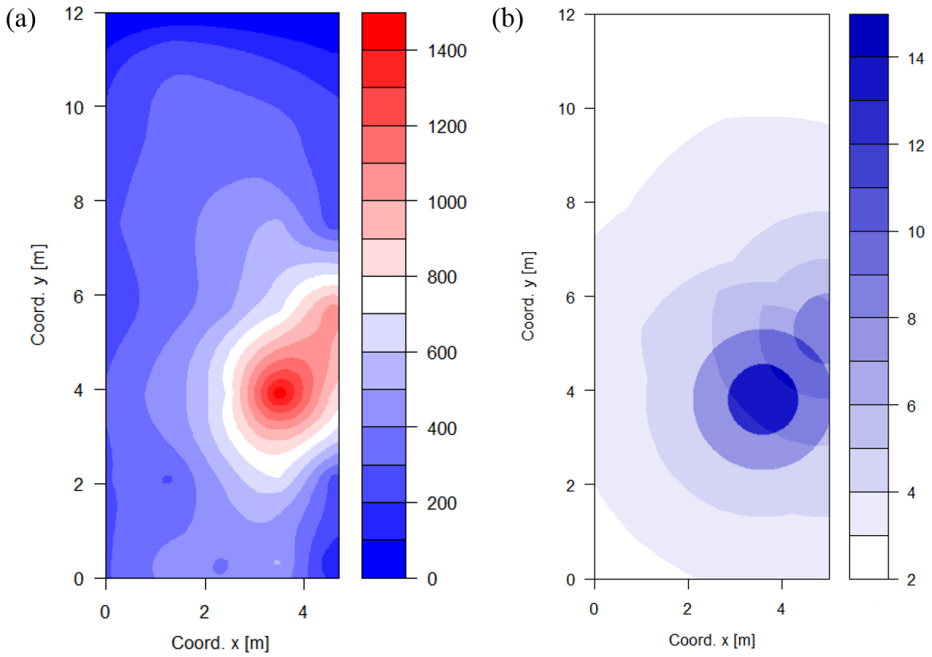


FIGURE 3.17 – Cartographie (a) des teneurs en zinc dans le sol de surface [mg/kg], et (b) de la lame d'eau totale [10^5 mm] infiltrée à la surface des différentes zones de l'ouvrage, sur toute sa durée de fonctionnement.

3.3.3.2 Simulation sans prise en compte des métaux particulaires

La figure 3.18 compare les profils de zinc mesurés et simulés dans les zones I et II du bassin, telles qu'elles ont été définies au paragraphe 2.2.2.2, en faisant l'hypothèse que le métal est intégralement

sous forme dissoute dans le ruissellement. Ceci revient à prendre $C_{p_0} = 0$ dans ce qui précède, conduisant à une concentration $C_0 = 150$ μg/L. La durée de fonctionnement de l'ouvrage apparaît suffisante pour atteindre l'équilibre sol-ruissellement à la surface des deux zones : ainsi, le modèle prévoit les mêmes valeurs pour $S_{\text{tot,Z1}}(0)$ et $S_{\text{tot,Z2}}(0)$ à l'issue de la simulation. La valeur est correcte pour la zone I — par construction [28] — mais la teneur de surface est surestimée dans la zone II. Par ailleurs, le modèle simule un profil plus ou moins uniforme sur les premiers centimètres de la zone I, sans parvenir à reproduire le fort gradient de teneurs au voisinage de la surface, et il sous-estime légèrement la profondeur de migration du zinc. Nous allons à présent examiner dans quelle mesure le fait d'incorporer les métaux particulaires dans le modèle peut conduire à une meilleure adéquation entre observations et simulations.

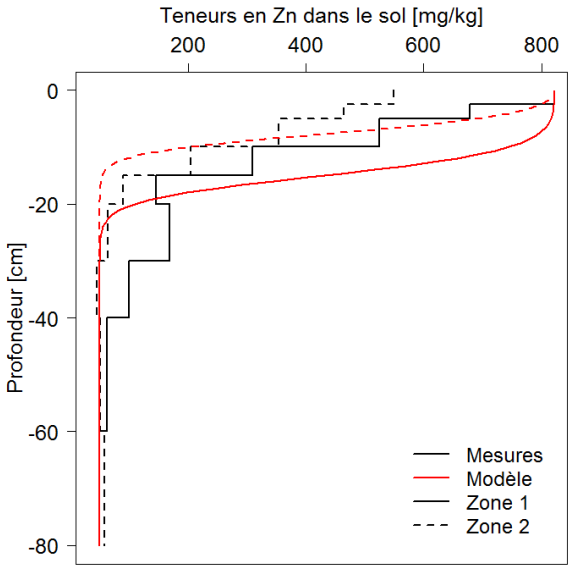


FIGURE 3.18 – Profils de zinc mesurés et simulés dans les zones I et II du bassin de la *Greffière*, en considérant que l'intégralité de la contamination est sous forme dissoute.

3.3.3.3 Intégration de la contamination particulaire

Comme cela a été présenté à la section précédente, nous allons être amenés à passer en revue différents couples (C_{p_0}, λ), qui définissent autant de *configurations* possibles du modèle : à chaque configuration correspond une valeur différente de la concentration dissoute C_0 et de la concentration totale $C_{\text{tot}} = C_0 + S_p C_{p_0}$ dans le ruissellement. Afin d'illustrer la démarche, détaillons spécifiquement deux configurations extrêmes. Nous noterons que ces configurations, en elles-mêmes, sont peu réalistes, car la fraction dissoute des deux métaux est respectivement trop faible et trop élevée par rapport

28. Rappelons que la démarche de calage fait coïncider les teneurs mesurées et modélisées à la surface de la zone I, mais ne tient pas compte des teneurs dans la zone II.

à ce que l'on rencontre usuellement sur un bassin versant résidentiel ; elles décrivent simplement les deux « bornes » des situations qui ont été envisagées dans le cadre de ce travail.

— Le couple $C_{p_0} = 80$ mg/L et $\lambda = 0{,}12$ cm^{-1} traduit un apport significatif de MES par les eaux de ruissellement associé à une bonne efficacité de la filtration mécanique dans les premiers centimètres du sol. Sous ces hypothèses, les teneurs mesurées en surface seraient presque intégralement dues aux métaux particulaires : $S_p\sigma_p\,(0) = 126$ mg/kg pour Cu et 743 mg/kg pour Zn, tandis que l'accumulation « nette » $S_{\text{obs,Z1}}\,(0) - S_{\text{réf}}$ vaut respectivement 136 et 768 mg/kg. Les teneurs résiduelles (resp. 10 et 25 mg/kg) représentent la contribution de l'adsorption des métaux dissous : de telles valeurs correspondraient à des concentrations C_0 de 1,5 μg/L pour Cu et 4 μg/L pour Zn. Les concentrations totales s'élèveraient alors à 15 et 84 μg/L, respectivement.

— À l'inverse, pour $C_{p_0} = 20$ mg/L et $\lambda = 0{,}01$ cm^{-1}, le ruissellement est peu chargé en MES, et celles-ci pénètrent plus en profondeur, de sorte que les teneurs observées en surface s'expliqueraient essentiellement par l'adsorption des métaux dissous. La concentration C_0 qui permettrait d'équilibrer les teneurs résiduelles $S_{\text{obs,Z1}}\,(0) - S_{\text{réf}} - S_p\sigma_p\,(0)$ (resp. 131 et 735 mg/kg), est de 20 μg/L pour Cu et 141 μg/L pour Zn, avec des concentrations totales respectives de 23 et 161 μg/L.

L'ensemble des configurations testées permet de balayer des gammes de concentrations qui apparaissent globalement conformes aux données synthétisées dans le tableau 1.1 pour une occupation du sol équivalente — quoiqu'elles se situent plutôt dans la partie inférieure de la distribution. Notons que ce raisonnement a pour but de vérifier la cohérence de la démarche de calage, mais ne saurait, à lui seul, en démontrer le bien-fondé. Il convient à présent d'examiner les profils de contamination simulés par le modèle en couplant transport dissous et particulaire.

3.3.3.4 Confrontation aux données observées

La figure 3.19 confronte ces profils aux observations expérimentales dans le cas du zinc, pour différentes valeurs de C_{p_0} et λ. La valeur de la concentration dissoute C_0 qui résulte de la phase de calage, ainsi que la concentration totale, sont également indiquées. Dans les configurations correspondantes où λ est faible (Figures 3.19a à c) — ce qui, pour mémoire, décrit une mauvaise efficacité du sol à piéger les particules —, les profils simulés sont assez proches de ce que prévoyait le modèle en l'absence de zinc particulaire (Figure 3.18). En outre, les différences entre les quantités de MES accumulées à la surface des zones I et II ne suffisent pas à expliquer les différences entre les teneurs $S_{\text{obs,Z1}}\,(0)$ et $S_{\text{obs,Z2}}\,(0)$, même pour $C_{p_0} = 80$ mg/L. Un constat similaire peut être fait dans le cas d'une faible concentration en MES dans le ruissellement (Figures 3.19a, d et g), pour laquelle la prévision n'est guère améliorée par rapport au modèle de transport dissous seul.

À l'inverse, si des différences sont clairement visibles lorsque le zinc est à 95% particulaire, avec une valeur de λ élevée (*i.e.* une rétention efficace des particules), les profils simulés apparaissent trop abrupts, et sous-estiment les teneurs mesurées dans le sol (Figure 3.19i).

Nous observons cependant que deux couples de paramètres conduisent à une adéquation relativement satisfaisante entre profils simulés et mesurés : (i) $C_{p_0} = 80$ mg/L et $\lambda = 0{,}06$ cm^{-1} (Figure 3.19f), et (ii) $C_{p_0} = 50$ mg/L et $\lambda = 0{,}12$ cm^{-1} (Figure 3.19h). La prévision est encore améliorée dans la configuration intermédiaire $C_{p_0} = 65$ mg/L et $\lambda = 0{,}10$ cm^{-1}, pour laquelle le modèle parvient à reproduire la plus grande partie des profils expérimentaux, et ce, pour le zinc comme pour le cuivre (Figure 3.20). Les concentrations totales correspondantes s'élèvent à 19 μg/L pour Cu et 108 μg/L pour Zn, avec une fraction dissoute de l'ordre de 40% pour les deux métaux.

Il peut sembler surprenant que le cuivre et le zinc dissous, rencontrés à des concentrations différentes dans le ruissellement et possédant des isothermes d'adsorption distinctes, présentent la même dynamique de migration dans le sol. Ceci peut s'expliquer par une propriété remarquable de l'équation d'advection-dispersion, liée à ce qu'il est courant d'appeler le *facteur de retard* R. Souvenons-nous des développements théoriques du paragraphe 1.2.3.1 : si nous faisons l'hypothèse d'une adsorption à l'équilibre local ($S = \varphi(C)$ à tout instant), alors l'équation qui régit le transport de soluté peut se réécrire :

$$\underbrace{\left(1 + \frac{\rho}{\theta}\frac{d\varphi}{dC}\right)}_{R}\frac{\partial C}{\partial t} = -U\frac{\partial C}{\partial z} + D\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad \Longleftrightarrow \quad \frac{\partial C}{\partial \tau} = -U\frac{\partial C}{\partial z} + D\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad \text{avec} \quad \tau = \frac{t}{R}$$

En d'autres termes, le soluté se déplace à une vitesse R fois plus faible qu'un traceur non réactif. Le facteur de retard dépend de la concentration C, *sauf dans le cas d'une isotherme linéaire*, pour laquelle ne demeure qu'une dépendance au paramètre K_D selon la relation suivante : $R = 1 + \rho K_D/\theta$. Dans le cas présent, (i) l'adsorption du cuivre et du zinc est un processus essentiellement instantané ($p > 0,75$ pour les deux métaux) ; (ii) à de faibles concentrations, l'isotherme de LANGMUIR, comme nous l'avons déjà mentionné, est équivalente à une isotherme linéaire ; (iii) la pente de cette isotherme (notée $K_{D,\text{ini}}$ dans le tableau 3.5) est approximativement la même pour Cu et pour Zn (6,6 et 6,8.10^3 L/kg). Par conséquent, en dépit des différences de concentrations et d'isothermes, la dynamique de migration de Cu et Zn dissous est régie par des caractéristiques analogues. Cette similarité est évidente pour les métaux particulaires, dont la distribution est proportionnelle à la quantité $\sigma_p(z)$ qui ne dépend pas de l'espèce considérée.

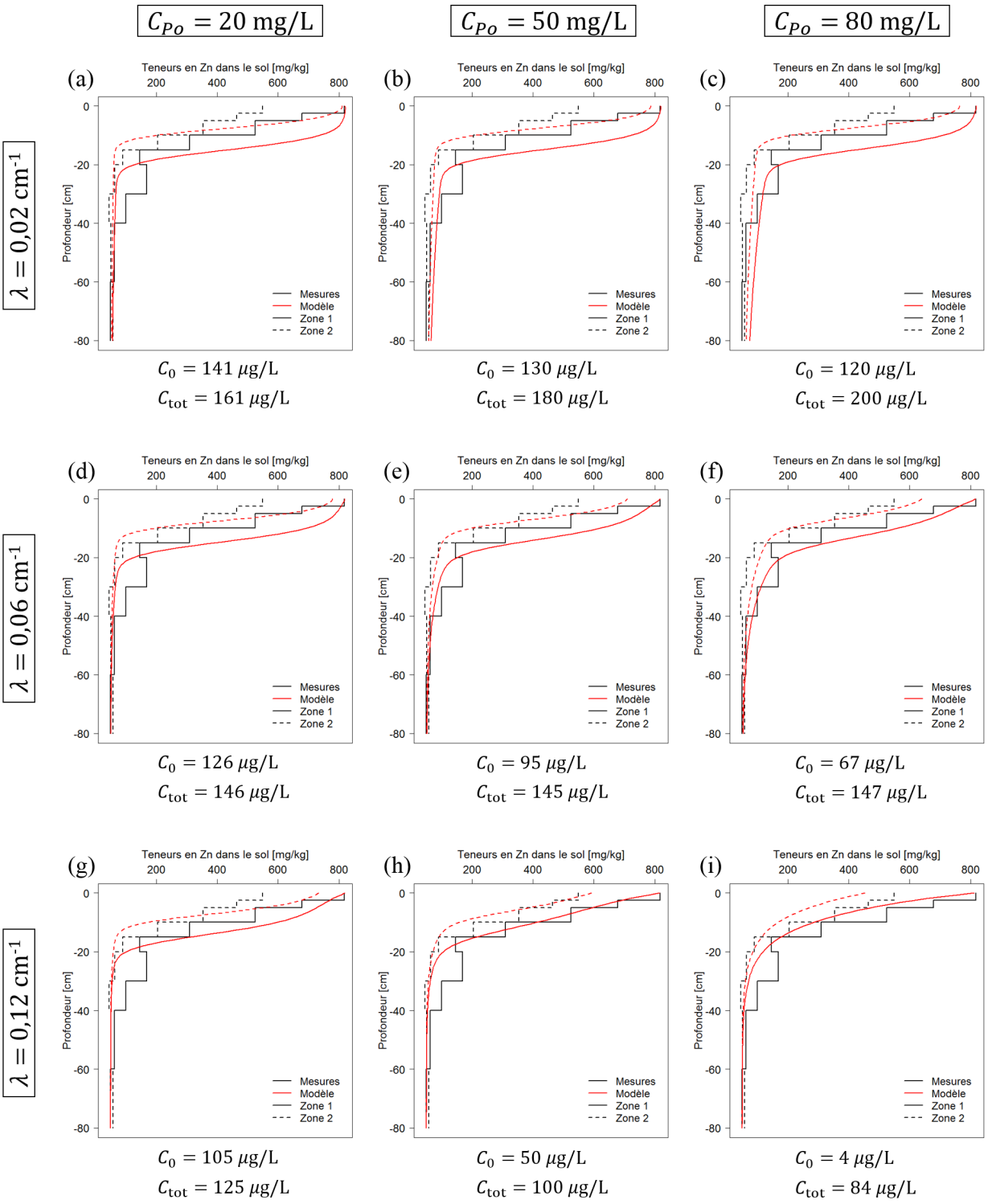


FIGURE 3.19 – Profils de zinc mesurés et simulés dans les zones I et II du bassin de la *Greffière*, pour différentes valeurs des paramètres C_{p_0} et λ.

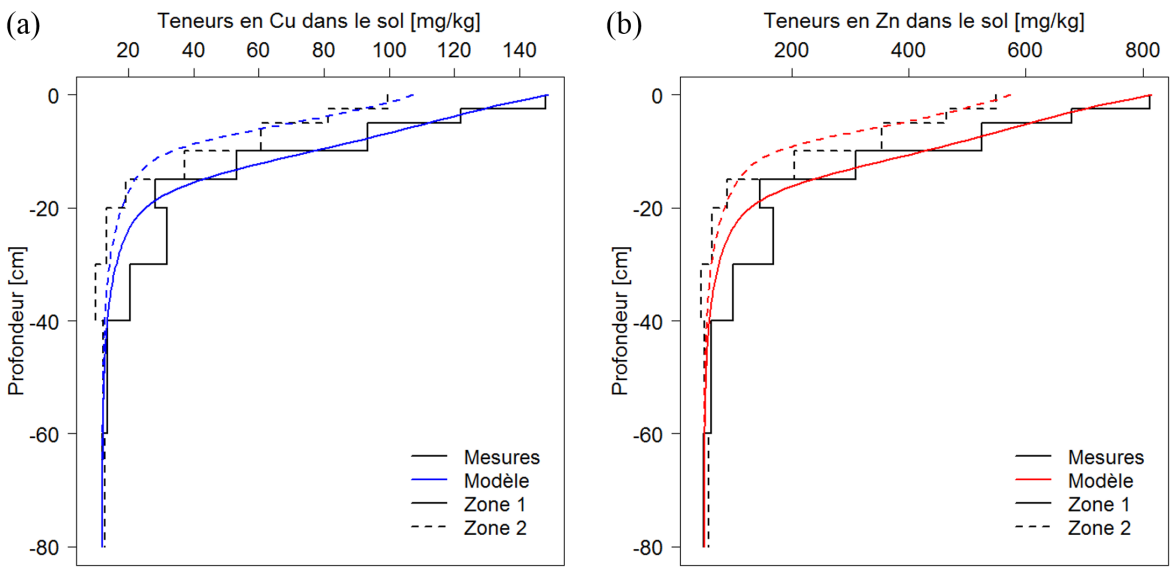


FIGURE 3.20 – Profils de (a) cuivre et (b) zinc mesurés et simulés dans les zones I et II du bassin de la *Greffière*, pour $C_{p_0} = 65$ mg/L et $\lambda = 0{,}10$ cm^{-1}.

3.4 Limites de l'approche

3.4.1 Bilan de la démarche suivie

L'approche qui a été mise en œuvre avait pour objectif d'améliorer la description du devenir des métaux lors de l'infiltration des eaux de ruissellement, puis d'évaluer les capacités du modèle à reproduire les teneurs observées sur un site d'étude. Les développements précédents illustrent le fait que la construction d'un modèle, et notamment le choix d'un niveau de complexité dans la représentation des processus, constitue *in fine* un compromis entre réalisme de la description et capacité à valider ce modèle. *De facto*, la caractérisation expérimentale qui a été menée sur le sol du bassin de la *Greffière* est indissociable de notre démarche de modélisation, étant donné que le modèle en lui-même a été choisi en fonction des paramètres que l'on était en mesure d'acquérir expérimentalement.

C'est la raison pour laquelle un certain nombre de phénomènes n'ont pas été pris en compte dans cette approche, tels que les écoulements préférentiels, le transport colloïdal, ou les variations verticales (voire latérales) de l'isotherme d'adsorption. Ce parti pris a permis d'évaluer la quasi-totalité des données d'entrée, à l'exception de trois éléments : les concentrations C_0 et C_{p_0} , et la constante de filtration λ. En effet, compte tenu de la variabilité intra- et inter-événementielle des concentrations dans le ruissellement, l'acquisition de valeurs *fiables* pour les paramètres C_0 et C_{p_0} aurait nécessité (i) l'installation d'un dispositif permettant de collecter un échantillon moyen par événement pluvieux, et (ii) un grand nombre de campagnes pour pouvoir calculer des valeurs moyennes avec une

incertitude contrôlée [29]. Un tel objectif dépasse le cadre des présents travaux de thèse, dont l'objet d'étude principal est la *contamination du sol* et non celle du ruissellement. Par ailleurs, nous avons vu au paragraphe 3.1.2 que la constante λ pouvait être estimée à partir de l'abattement de MES entre les eaux « brutes » et les percolats collectés à une certaine profondeur z_0 [30] ; dans le cas présent, la quantité $C_p(z_0)$ n'est pas accessible, étant donné que le dispositif n'est équipé d'aucun drain.

Pour ces trois paramètres, deux stratégies différentes ont été mises en œuvre : (i) la constante de filtration λ et la concentration en MES dans le ruissellement C_{p_0} ont fait l'objet d'une analyse de sensibilité, en balayant des gammes de valeurs réalistes d'après la littérature ; (ii) la concentration en métaux dissous C_0 a été calée, de façon à faire coïncider teneurs mesurées et observées à la surface de la zone I, en s'assurant *a posteriori* que la valeur obtenue était cohérente avec l'occupation du sol du bassin versant. Les différentes configurations du modèle, *i.e.* les différents couples (C_{p_0}, λ), ont permis de parcourir un large panel de fractions dissoutes pour les deux métaux. Cette démarche de validation a mis en évidence un ensemble de configurations qui conduisent à une bonne adéquation entre les profils observés et simulés, pour le cuivre *et* pour le zinc, ce qui prouve une certaine validité du modèle pour étudier la contamination du sol. Il convient cependant d'être conscient de ses limites, que l'on détaille ci-après.

3.4.2 Limites et biais possibles

Comme cela vient d'être évoqué, nous avons été amenés à opérer un certain nombre de simplifications dans la représentation des phénomènes et de leur variabilité spatio-temporelle. À titre d'exemple, l'évolution de la perméabilité du sol au cours du temps n'a pas été prise en compte, faute d'éléments suffisants pour proposer une description *rationnelle* d'une telle évolution. De même, si l'approche expérimentale a permis de prendre en compte la variabilité de K_s à la surface, elle ne décrit pas les différences possibles entre l'horizon superficiel et le sol sous-jacent. Ces réflexions s'appliquent également à l'isotherme d'adsorption, que l'on a supposée constante, identique dans toutes les zones de l'ouvrage, et uniforme sur les 80 cm de sol considérés. Les profils de matières volatiles suggèrent certes une diminution des capacités de rétention avec la profondeur, mais une fois encore, sans que l'on soit en mesure d'en proposer un paramétrage pertinent. Il apparaît, au vu des résultats de modélisation, que ces carences ne sont guère préjudiciables à une simulation correcte des profils de contamination dans le sol. Néanmoins, il semble légitime, en retour, de s'interroger sur la robustesse du modèle : ce dernier « fonctionne-t-il » pour les bonnes raisons, c'est-à-dire parce qu'il décrit

29. À titre d'exemple, les thèses de Zgheib (2009), Bressy (2010), ou Becouze-Lareure (2010), ont permis de collecter 4 à 17 valeurs par site (selon les espèces analysées). Dans le cas des MES en réseau séparatif, Mourad (2005) a démontré qu'une estimation de la concentration moyenne avec un niveau d'incertitude de 25% pouvait nécessiter d'échantillonner plus de 100 événements pluvieux.

30. Notons que cette méthodologie est également sujette à discussion, car les MES que l'on retrouve dans le drain d'un ouvrage sont potentiellement issues de l'érosion du sol au cours de l'infiltration, et non de la filtration des particules, ce qui peut conduire à une surestimation de $C_p(z_0)$.

effectivement les phénomènes prépondérants dans le sol ?

L'unique certitude que nous apportent ces résultats est qu'*il existe une configuration du modèle* pour laquelle les profils simulés s'ajustent aux observations de manière satisfaisante. À titre d'illustration, nous avons vu que la prise en compte de la filtration des MES permettait d'améliorer la prévision des profils de teneurs par rapport à une configuration où l'adsorption est le seul mécanisme de rétention. Il se pourrait cependant que la distribution exponentielle des métaux particulaires « compense » en fait la décroissance du K_D avec z, ce qui interrogerait alors sur la nécessité du modèle de transport particulaire — du moins pour ce site en particulier. Il semble que cette incertitude appelle en premier lieu une réponse expérimentale, afin de caractériser précisément la variabilité des propriétés d'adsorption au sein d'un même ouvrage.

Par ailleurs, notons que le modèle prévoit une rétention *totale* de la contamination dissoute dans les 30 premiers centimètres de sol : aucun flux de cuivre ou de zinc dissous n'est censé parvenir à la nappe durant toute la durée de fonctionnement du bassin. Bien qu'il ne soit pas possible de le vérifier sur ce site d'étude en particulier, la plupart des études expérimentales portant sur les dispositifs de biofiltration ont montré qu'à l'échelle événementielle, l'*abattement* des métaux, quoique relativement élevé, était rarement égal à 100% (LeFevre et al., 2014). Autrement dit, le sol — ou le matériau filtrant — retient *la plus grande partie* de la contamination, mais des transferts en phase dissoute peuvent survenir ; leur occurrence est plus difficile à prévoir car elle relève des hétérogénéités locales du sol ou de l'écoulement, du transport en phase colloïdale, de la présence d'ions compétiteurs, ou encore de la lixiviation partielle des contaminants retenus par le sol.

Le modèle qui a été construit offre une description idéalisée et « optimiste » du fonctionnement de l'ouvrage, en considérant que l'eau s'infiltre à travers une matrice de sol homogène, dont les sites réactifs sont uniformément répartis et se comportent de la même manière que dans les conditions contrôlées du laboratoire, sans que les métaux puissent être remobilisés vers la solution du sol. Cette description s'avère pertinente pour reproduire, *en moyenne*, *sur toute la durée de fonctionnement de l'ouvrage*, la rétention du cuivre et du zinc par le sol. En d'autres termes, le comportement observé dans le bassin de la *Greffière* est correctement décrit par une situation théorique idéale, où le cuivre et le zinc seraient présents à des concentrations de 19 et 108 μg/L dans le ruissellement, avec une fraction dissoute de 40%. Cependant, l'adéquation entre observations et simulations ne saurait constituer une preuve de l'absence de flux vers la nappe, pas plus qu'elle ne démontre que les concentrations calées sont les *vraies valeurs*[31] des concentrations moyennes en cuivre et en zinc, bien que celles-ci s'avèrent cohérentes avec l'occupation du sol du bassin versant. Dans le cas — purement hypothétique — où ces concentrations auraient été connues, un écart entre masse entrante et masse

31. Ce terme doit ici se comprendre au sens du statisticien : il s'agit de l'espérance mathématique de la variable aléatoire C_0.

stockée dans le sol aurait pu s'interpréter comme la signature de ces transferts en profondeur : la différence entre ce qui *aurait dû* être retenu par le sol et ce qui l'a été *de facto* nous aurait donné accès à la quantité de métaux infiltrée en profondeur. Ici, le fait d'avoir calé le paramètre C_0 ne nous permet pas de mener un tel raisonnement.

En conclusion, cette démarche d'évaluation montre que l'outil de modélisation est adapté pour étudier la *contamination du sol*, à long terme, dans les ouvrages d'infiltration. Les résultats prouvent l'intérêt des améliorations mises en œuvre à la section 3.3, à savoir la prise en compte de la non-uniformité des flux d'infiltration, et l'intégration des phénomènes de filtration par le sol, pour répondre à l'objectif initial — mais ne démontrent pas qu'il s'agissait de la seule façon d'y parvenir. Par conséquent, ce modèle peut être utilisé pour évaluer l'effet de différents scénarios sur le comportement des polluants dans le sol ; en revanche, un certain nombre d'incertitudes subsistent quant aux flux de contaminants en phase dissoute.

3.5 Exemples d'applications

Pour clore ce chapitre, examinons quelques déclinaisons pratiques des présents travaux de modélisation. Il s'agit concrètement d'utiliser le modèle que nous venons de construire pour évaluer l'incidence de différents scénarios de conception des ouvrages, et ainsi guider les pratiques opérationnelles. Nous considèrerons les deux situations suivantes :

Scénario 1 On souhaite mettre en place un ouvrage d'infiltration sur un sol sableux, dans lequel les contaminants particulaires sont correctement piégés par filtration mécanique, mais qui possède de mauvaises capacités de rétention vis-à-vis des métaux dissous. Afin de limiter les flux en profondeur, on apporte un amendement organique à l'horizon de surface, sur une épaisseur de 20 à 50 cm. Il s'agit d'estimer les bénéfices d'une telle pratique en matière de fréquence et de profondeur d'intervention.

Scénario 2 Un dispositif d'infiltration a été mis en place pour gérer les eaux pluviales d'un bassin versant à l'occupation du sol variée, dont une partie génère des eaux de ruissellement significativement moins polluées que le reste du site : une dilution s'opère avant l'entrée de l'ouvrage. On décide de déraccorder les surfaces à faibles potentiel de contamination, en gérant ces eaux pluviales à la parcelle, de façon à supprimer cet effet de dilution : cela se traduit par une diminution des volumes, mais une augmentation des concentrations en entrée d'ouvrage. On souhaite en évaluer les conséquences sur la migration des contaminants dans le sol.

Ces deux scénarios traduisent des interrogations opérationnelles, dans la mesure où l'*anticipation* des besoins de maintenance, et leur mise en perspective avec les capacités d'entretien de la collectivité, constituent des problématiques récurrentes pour l'aménageur. Avant d'évaluer leur impact, il convient

au préalable de paramétrer ces scénarios, autrement dit de préciser la configuration de l'ouvrage étudié, ainsi que l'ensemble des données d'entrée nécessaires à la modélisation.

3.5.1 Paramétrage des scénarios

Pour les deux scénarios, on considère un ouvrage d'infiltration de forme carrée, de superficie 50 m^2, constitué d'un ou deux horizon(s) de sol sur une profondeur totale de 1 m, alimenté par un bassin versant de surface active 1000 m^2 ($A = 5\%$). Comme pour l'analyse de sensibilité, le contaminant étudié est le zinc, en raison de la prédominance de sa forme dissoute dans le ruissellement. Afin de réduire les biais liés au calage de l'isotherme d'adsorption, le modèle utilisé pour tous les scénarios est celui de Freundlich. La dispersivité du sol est prise égale à 10 cm.

Scénario 1 Dans la situation initiale, le sol de l'ouvrage possède les caractéristiques du sol sablo-limoneux (SL) utilisé dans l'analyse de sensibilité (Tableau 3.6). Pour les besoins de l'exercice, on suppose que l'ajout de substances humiques ($f_{oc} \sim 25\%$) ne modifie que l'isotherme d'adsorption du sol, et non ses propriétés hydrodynamiques. Les nouveaux coefficients K_F et β sont issus des travaux de Sastre et al. (2007), qui ont également caractérisé la rétention du zinc par un horizon organique (O). Trois niveaux de contamination du ruissellement seront considérés : $C_0 = 100$, 300, et 1000 μg/L ; cette dernière valeur correspond, par exemple, au cas d'un ouvrage qui collecterait directement les eaux de ruissellement issues de toitures en zinc. Deux configurations hydrauliques « extrêmes » sont prises en compte, à savoir une arrivée d'eau ponctuelle, et un apport parfaitement réparti sur toute la surface de l'ouvrage.

Scénario 2 Initialement, la concentration en zinc en entrée d'ouvrage, qui résulte du mélange entre des eaux contaminées et des eaux « propres » issues de surfaces non émettrices, vaut $C_0 = 300$ μg/L. Dans les trois configurations testées, la zone déraccordée — où la production de métaux est supposée nulle — représente 10, 30, et 50% de la surface active du bassin versant. Le fait de réduire la dilution des eaux contaminées se traduit par une augmentation de C_0 de 11, 43, et 100%, respectivement. On s'intéressera à l'impact d'une telle transformation sur les profils de zinc, en supposant que l'infiltration de l'eau se fait de manière uniforme à la surface de l'ouvrage. Ce scénario sera décliné pour deux sols différents : le sol sablo-limoneux mentionné ci-dessus, ainsi que le sol limoneux (L) utilisé dans l'analyse de sensibilité (Tableau 3.6).

3.5.2 Résultats

Scénario 1 Le sol étant très perméable, la majorité du flux incident s'infiltre à proximité du point d'arrivée de l'eau lorsque le dispositif est alimenté par un tuyau (Figure 3.21) ; en comparaison, la partie opposée du bassin reçoit 50 fois moins d'eau en 15 ans de fonctionnement. C'est dans la

TABLE 3.6 – Caractéristiques des trois sols retenus pour l'analyse de scénarios (d'après Gülbaz et al., 2015; Sastre et al., 2007). Les coefficients des isothermes décrivent l'adsorption du zinc par un formalisme de FREUNDLICH.

Sol	**P^{tés} pégologiques**			**P^{tés} physiques**		**Isotherme**	
	Sable [%]	Limon [%]	f_{oc} [%]	θ_s [%]	K_s [mm/h]	K_F [L$^{\beta}$.mg$^{1-\beta}$/kg]	β [-]
SL	84,2	12,2	0,5	40,8	127	32	0,50
O	84,2	12,2	24,2	40,8	127	360	0,77
L	51,0	39,5	6,4	45,4	54	194	0,49

zone la plus sollicitée que la migration des contaminants risque d'être la plus « critique », aussi nous intéresserons-nous au devenir du zinc dans cette zone en particulier. La situation initiale (*i.e.* sans amendement organique) est illustrée par des traits pleins sur les différents graphiques de la figure 3.22, qui présente (a-b) les profils de teneurs en zinc après deux ans de fonctionnement, (c-d) les flux exportés au-delà de 1 m de profondeur, et enfin (e-f) la quantité de zinc retenue par le sol rapportée au flux incident.

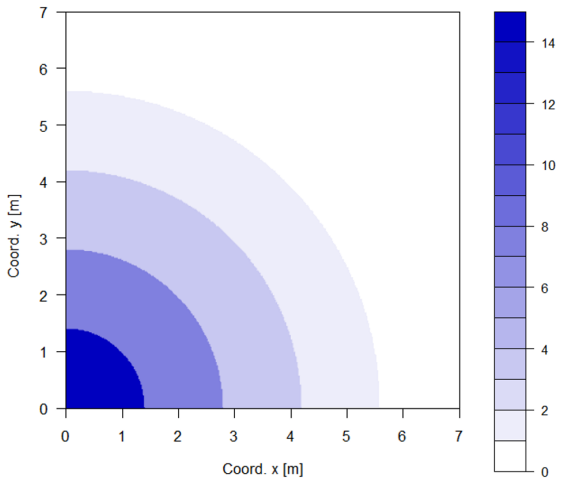


FIGURE 3.21 – Répartition des flux d'infiltration cumulés sur 15 ans [10^5 mm], dans le cas d'une arrivée ponctuelle, (a) pour les sols SL et O (scénario 1).

Quelle que soit la valeur de la concentration C_0 en entrée d'ouvrage, les capacités d'adsorption du sol sablo-limoneux sont saturées en moins de deux ans, durée suffisante pour observer des profils uniformes sur 1 m d'épaisseur. La percée du zinc à 1 m de profondeur intervient après 6 mois environ pour $C_0 = 1000$ μg/L, et après 1 an et 3 mois pour $C_0 = 100$ μg/L. La quantité maximale de zinc que le sol est capable de retenir sur une période de 5 ans correspond respectivement à 10 et 30% du flux incident pour $C_0 = 1000$ et 100 μg/L. Ainsi, dans le cas d'un ruissellement fortement contaminé, la

(i) Influence de la concentration C_0, pour un horizon d'épaisseur $e = 30$ cm

(ii) Influence de l'épaisseur e de l'horizon organique, pour $C_0 = 1$ mg/L

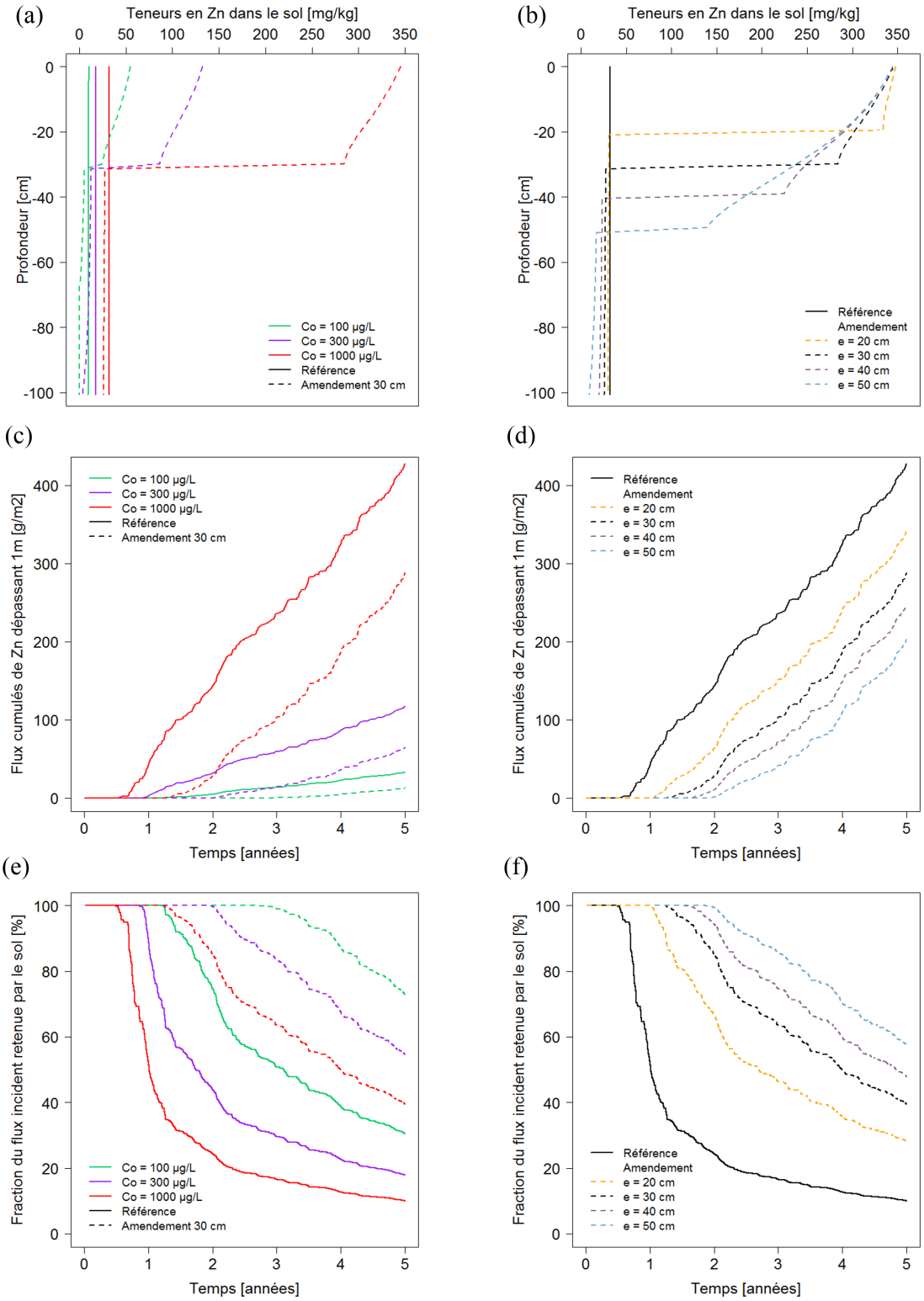


FIGURE 3.22 – Étude de la rétention du zinc par le sol dans différentes configurations, pour un ouvrage équipé d'une arrivée ponctuelle : (a-b) profils de contamination dans le sol après deux ans de fonctionnement ; (c-d) flux cumulés de zinc dépassant la profondeur de 1 m ; (e-f) fraction de zinc retenue par le sol en fonction du temps.

masse totale de zinc exportée au-delà de 1 m peut *localement* dépasser 400 g/m^2 à l'issue des 5 ans : si l'on fait tout de même le choix d'infiltrer les eaux de ruissellement dans ce contexte pédologique, la recherche d'une solution pour limiter ces transferts en profondeur apparaît comme une nécessité.

L'effet d'un amendement organique est illustré par les courbes en traits pointillés, (i) en considérant une épaisseur fixe de 30 cm, puis (ii) en la faisant varier entre 20 et 50 cm, dans le cas le plus défavorable où $C_0 = 1000$ μg/L. Une telle pratique offre un moyen intéressant d'augmenter la « durée de vie » de l'ouvrage en matière d'interception des contaminants, sans pour autant induire des teneurs trop importantes en surface. Comme le montre la figure 3.22e, une modification des 30 premiers centimètres de sol permet d'accroître d'un facteur 2 à 4 la quantité de métal retenue par le sol de l'ouvrage en l'espace de 5 ans. Pour des niveaux de contamination élevés, un horizon organique de 20 cm d'épaisseur garantit une bonne rétention pendant un peu plus d'un an, mais ses capacités d'adsorption sont presque saturées au bout de 2 ans (Figure 3.22d).

Il apparaît cependant qu'une grande partie du problème initial provient du caractère *localisé* des flux d'infiltration, qui induit des transferts de polluants dans une zone restreinte de l'ouvrage. Ceci nous ramène à la discussion sur les enjeux liés à la déconcentration des flux, que nous avons entamée à la fin du volet expérimental de la thèse. L'approche de modélisation permet à son tour d'apporter un éclairage intéressant sur cette question : la figure 3.23 compare les profils simulés dans la zone la plus fréquemment sollicitée pour l'infiltration, à ce qu'ils seraient si l'eau se répartissait de manière totalement uniforme à la surface du bassin. On retrouve, derrière ce résultat, l'influence du paramètre A qui a été discutée lors de l'analyse de sensibilité : pour des événements pluvieux de faible intensité, le ratio $S_{\text{ouvrage}}/S_{\text{BV}}$ *effectif* est plus faible que la valeur qui découle d'une approche purement géométrique (ici 5%).

Examinons, pour finir, l'intérêt d'une combinaison des deux éléments, à savoir un amendement organique apporté sur les 30 premiers centimètres du sol, couplé à un système assurant des flux d'infiltration uniformes à la surface. La figure 3.24 illustre l'effet d'une telle configuration sur les profils de contamination, ainsi que sur les quantités de zinc piégées par le sol. Même en se plaçant dans la situation la plus défavorable où l'ouvrage reçoit des eaux de ruissellement fortement contaminées ($C_0 = 1000$ μg/L), ces résultats de simulation suggèrent qu'il serait en mesure d'assurer une bonne rétention du zinc pendant environ 10 ans. Cela apparaît comme une fréquence raisonnable pour la planification des opérations de maintenance, au cours desquelles il conviendrait de renouveler l'horizon superficiel sur *l'ensemble* de l'ouvrage ; ceci permettrait de régénérer les capacités de rétention du sol, et par là même, de garantir une interception satisfaisante des flux de métaux sur le long terme.

In fine, ce scénario illustre, de façon pragmatique, la possibilité d'infiltrer les eaux pluviales dans un contexte hydrogéologique *a priori* défavorable à la rétention des contaminants dissous, mais sa

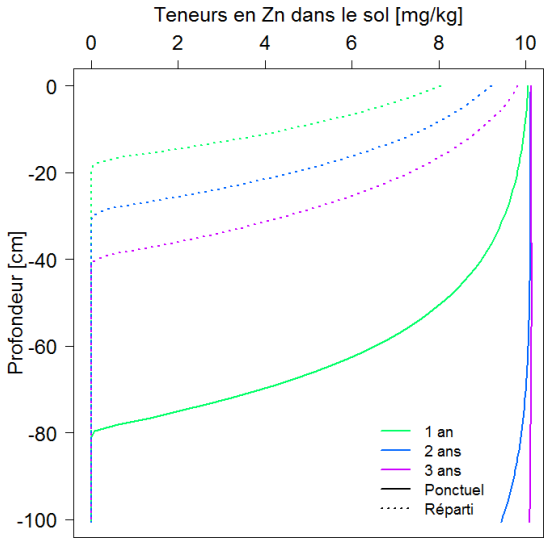


FIGURE 3.23 – Évolution temporelle des profils de teneurs dans le sol pour une concentration $C_0 = 100$ μg/L, *sans amendement organique*, dans le cas d'une arrivée ponctuelle (traits pleins) et parfaitement répartie sur toute la surface (traits pointillés).

mise en œuvre concrète nécessite d'utiliser un dispositif spécifique pour répartir les flux d'eau à la surface. Dans les situations présentant un fort potentiel de contamination des eaux de ruissellement (*e.g.* en aval d'une zone industrielle), il pourrait s'avérer nécessaire d'utiliser un matériau dont les capacités d'adsorption seraient encore supérieures à celles d'un sol organique naturel, comme cela est préconisé dans la directive suisse sur l'évacuation des eaux pluviales[32] (VSA, 2002). Face à de telles considérations, nous assistons aujourd'hui à l'émergence d'un certain nombre de solutions industrielles, telles que les substrats *D-Rainclean*® ou *FerroSorp*® *RWR*, censées favoriser la rétention des micropolluants du ruissellement ; néanmoins, leurs performances et leur pérennité demandent à être validées *in situ* avant de généraliser leur utilisation.

Scénario 2 Pour rappel, ce second scénario vise à évaluer l'impact d'une réduction des volumes ruisselés, *à flux polluant constant* vers l'ouvrage, c'est-à-dire qu'une surface unitaire de sol reçoit la même *masse* de contaminants d'une configuration à l'autre. Il diffère en cela de l'étude de l'influence du paramètre A, car la diminution de la surface S_{BV} s'accompagne ici d'une augmentation de la concentration C_0 dans les eaux de ruissellement, étant donné que leur dilution est réduite en entrée d'ouvrage. Dans les quatre configurations testées, la surface active du bassin versant, initialement égale à 1000 m^2, passe à 900, 700, et 500 m^2.

32. Les matériaux qui sont mentionnés dans cette directive incluent les hydroxydes métalliques, le charbon actif, et la zéolithe, éventuellement mélangés à un sable calcaire. La couche adsorbante peut *a priori* être mise en place dans l'ouvrage d'infiltration, comme on l'a supposé pour ce scénario, cependant, dans le cas de toitures métalliques, la directive suggère d'installer un filtre adsorbant au niveau des gouttières (VSA, 2002).

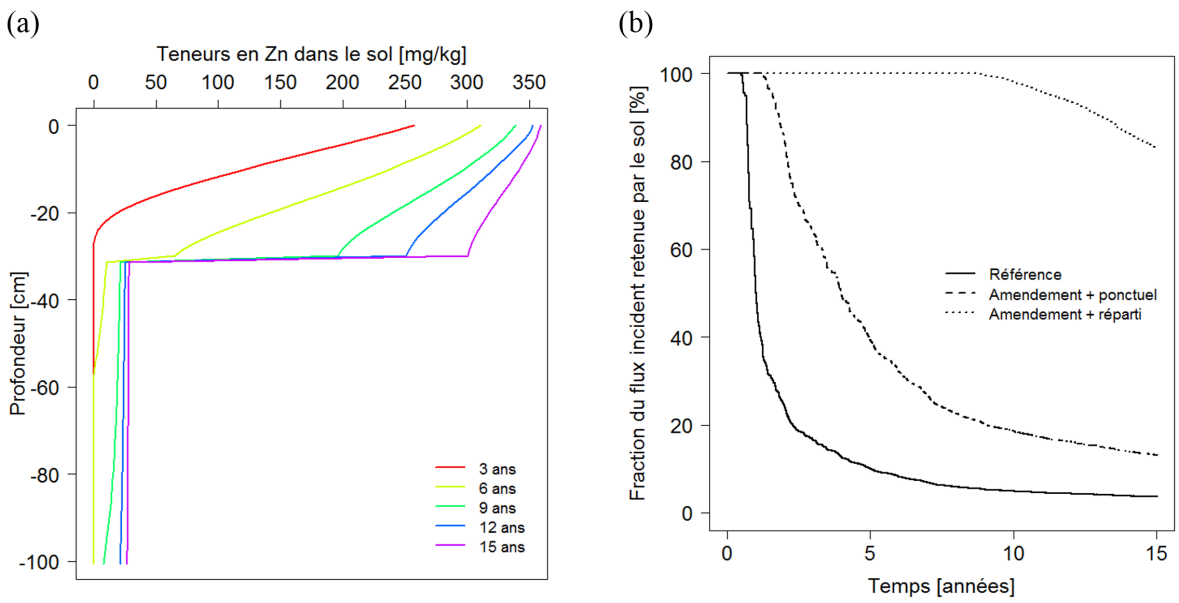


FIGURE 3.24 – Effet d'un amendement organique des 30 premiers centimètres, couplé à une répartition uniforme des flux d'infiltration, sur (a) les profils de contamination en zinc, et (b) la fraction du flux incident retenu par le sol.

Le sol L possède de meilleures propriétés de rétention que le sol SL, qui lui permettent de garantir une bonne rétention des métaux dissous : dans la situation de référence, le front de migration du zinc ne dépasse pas 70 cm en l'espace de 15 ans, contrairement à ce qui vient d'être discuté pour le sol sablo-limoneux. La figure 3.25 présente les profils de contamination simulés après 5 et 15 ans dans le sol L, pour les quatre configurations testées. Le fait de déraccorder les surfaces « non émettrices de pollution » se traduit, d'une part, par une augmentation des teneurs adsorbées en surface (dans de moindres proportions que l'augmentation de C_0, étant donné que l'isotherme n'est pas linéaire), et d'autre part, par une migration moins rapide du zinc dans le sol. Entre la configuration de référence, et la configuration où 50% des eaux « propres » sont déraccordées, la vitesse de migration v^* (définie à la section 3.2 comme la dérivée temporelle de Z^*) dans le sol L passe de 4 à 2,7 cm/an . Pour le sol SL, elle passe de 17 à 12 cm/an.

Ainsi, le fait de gérer à la parcelle les eaux à faible charge polluante, pour ne collecter que les eaux fortement contaminées dans des ouvrages dédiés, pourrait, sur le long terme, contribuer à une meilleure rétention des contaminants par le sol. Il semble d'autant plus important de veiller à limiter au maximum les eaux claires parasites qui transitent dans les réseaux séparatifs, lorsque ces derniers mènent à un dispositif d'infiltration. Pour finir, notons que cet exercice a certes un caractère assez théorique lorsque l'on considère le zinc, pour lequel il est *de facto* assez difficile d'identifier des surfaces « non émettrices » en milieu urbain. Néanmoins, il peut se raccrocher à une réalité beaucoup plus tangible si l'on s'intéresse à d'autres contaminants tels que le cuivre, qui possède très

peu de sources liées au bâti à l'exception des gouttières en cuivre — relativement rares dans les zones nouvellement aménagées — et est essentiellement associé au trafic routier.

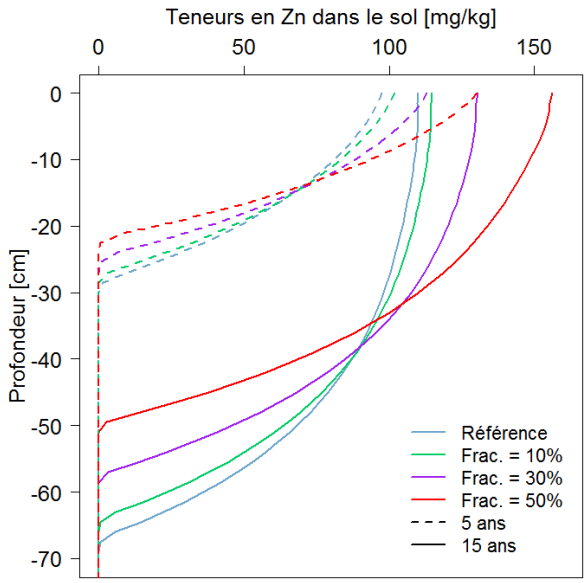


FIGURE 3.25 – Profils de teneurs en zinc dans le sol L, après différentes 5 et 15 ans fonctionnement de l'ouvrage, en fonction de la fraction d'eaux « propres » déraccordées du bassin versant.

Conclusions et perspectives

Rappel des objectifs et de la méthodologie générale

La gestion décentralisée des eaux de ruissellement dans des ouvrages favorisant leur infiltration est largement préconisée de nos jours. Elle suscite cependant des questionnements scientifiques et opérationnels concernant le devenir des contaminants dans le sol. Dans ce contexte, ces travaux de thèse ont visé le triple objectif suivant :

- Améliorer les connaissances sur les niveaux et l'étendue spatiale de la contamination dans le sol de ces dispositifs ;
- Identifier les processus déterminants et développer des outils prédictifs de la pollution du sol, afin d'en anticiper les évolutions de long terme ;
- Proposer des recommandations relatives à la conception et à la gestion des installations, de façon à leur assurer un fonctionnement épuratoire durable.

Le premier volet du travail a consisté en une série d'*investigations* sur dix sites d'étude, en service depuis une dizaine d'années, de manière à réaliser un état des lieux de la contamination du sol. La sélection des sites a permis de garantir une bonne représentation des différents types d'ouvrages (petits bassins d'infiltration, noues, bandes enherbées) et des modes d'apport de l'eau (arrivée par un tuyau, ou par ruissellement superficiel), une diversité des bassins versants d'apport (routier, industriel, résidentiel, zones de stationnement) et de contextes pédologiques, dans un *continuum* de tailles d'ouvrages (de 10 à plus de 200 m^2) ; la surface active de leurs bassins versants étant, à une exception près, inférieure à 1 ha. Cette phase expérimentale a permis d'aboutir à (i) une cartographie fine des teneurs de surface en cuivre, plomb, et zinc, ainsi que de quatre variables explicatives (taux de matières volatiles, épaisseur de l'horizon superficiel, teneur en eau, teneur en zirconium) qui se sont révélées très utiles pour l'interprétation des résultats, et (ii) des profils verticaux de teneurs en 8 métaux (totaux et extractibles), 16 HAP, et 5 paramètres pédologiques.

Dans le second volet de la thèse, notre attention s'est portée sur l'utilisation d'un *modèle de transport réactif* comme outil de connaissance et de prévision. Devant la disparité des approches et des niveaux de complexité mis en œuvre dans la littérature, notre démarche a tout d'abord pris la forme d'une

analyse de sensibilité sur différents paramètres et configurations du modèle. Suite à l'identification des éléments-clés pour simuler le devenir d'un contaminant dissous, réactif et conservatif dans un formalisme unidimensionnel, plusieurs améliorations du modèle ont été proposées, afin d'intégrer les principales conclusions de la phase expérimentale (caractère non-uniforme des flux d'infiltration en surface, rôle de la filtration mécanique). En vue de l'évaluation du modèle ainsi construit, l'un des dix sites d'étude a fait l'objet d'une nouvelle caractérisation expérimentale approfondie, qui a inclus des tests d'infiltration *in situ*, des essais d'adsorption en laboratoire, et une mesure de la dispersivité sur une grande colonne de sol. Cette acquisition directe des données d'entrée est apparue comme un préalable nécessaire à une démarche de validation, étant donné le caractère limité des observations, qui restreint le nombre de paramètres pouvant être calés. Suite à la confrontation entre profils simulés et mesurés, le modèle ainsi validé a été utilisé pour évaluer l'incidence de différentes configurations d'ouvrages sur la rétention des polluants.

Conclusions scientifiques

Sur le plan théorique, l'infiltration d'une eau contaminée dans un sol s'accompagne de la rétention, du transfert, et de la dissipation éventuelle des espèces métalliques ou organiques qu'elle contient. Ce comportement macroscopique résulte de la combinaison de différents processus, dont l'importance relative est conditionnée par la spéciation du composé considéré : les substances en phase particulaire sont essentiellement sujettes à des mécanismes de sédimentation et de filtration par les pores du sol, tandis que la rétention des espèces en phase dissoute est gouvernée par des interactions physico-chimiques avec la matrice environnante. En particulier, les métaux engagent deux types de liaisons avec les constituants du sol : la *physisorption* est le résultat d'interactions électrostatiques avec des surfaces négativement chargées (notamment les argiles et les matières organiques), tandis que la *chimisorption* correspond à la formation de liaisons de coordination avec des groupements fonctionnels réactifs (oxy-hydroxydes et matières organiques). Par ailleurs, les HAP se fixent préférentiellement sur les substances humiques, selon une cinétique en deux étapes : une adsorption rapide, suivie d'une inclusion progressive dans la matière organique du sol, qui diminue à la fois leur mobilité et leur biodégradabilité. Ainsi, la dynamique de migration des espèces dissoutes dans une matrice *homogène* est généralement modélisée comme l'épuisement progressif des capacités d'adsorption du sol, qui se traduit concrètement par (i) une uniformisation des teneurs sur une épaisseur de sol croissante, et (ii) une progression en profondeur du « front » qui sépare la région contaminée de la région non contaminée. A ceci s'ajoute la filtration des polluants particulaires, dont le profil est modélisé par une distribution exponentielle décroissante selon le formalisme d'Iwasaki.

Cette vision théorique est tout à fait cohérente avec les profils de contamination qui ont été mesurés au cours de la phase expérimentale. Dans la zone la plus polluée des ouvrages, le cuivre, le plomb,

le zinc et le cadmium, métaux ubiquistes dans le ruissellement urbain, présentent un enrichissement significatif sur les 10 à 40 premiers centimètres, avec pour certains sites des teneurs uniformes sur 15 à 30 cm. Nous avons rencontré trois dispositifs dans lesquels une épaisseur de 30 à 40 cm de sol n'était pas suffisante pour retrouver les teneurs de référence en cuivre et zinc, malgré des niveaux de contamination modérés en surface. Les capacités de rétention de ces sols vis-à-vis de la pollution dissoute, appréhendées *via* différents paramètres pédologiques tels que le taux de matières organiques, la fraction d'argiles granulométriques, ou la capacité d'échange cationique, apparaissent relativement limitées en comparaison des autres sites. La contamination par les HAP concerne généralement la même épaisseur de sol que le cuivre, le plomb ou le zinc, à l'exception de deux noues d'infiltration où une pollution « historique » est suspectée en profondeur. Contrairement à la plupart des métaux, il arrive fréquemment que le profil des HAP ne soit pas monotone : en d'autres termes, les teneurs les plus élevées ne se rencontrent pas toujours en surface, ce qui est sans doute imputable aux mécanismes de dissipation qui interviennent surtout dans la zone racinaire. Une accumulation de chrome, nickel, molybdène et cobalt est visible sur certains sites seulement, et concerne en général une épaisseur de sol plus faible que pour les autres métaux.

En revanche, les résultats expérimentaux ont prouvé que cette accumulation ne se produisait pas de manière uniforme à l'intérieur des dispositifs d'infiltration. De façon parfaitement reproductible d'un site à l'autre, la contamination superficielle présente une structure spatiale caractéristique autour de la zone d'arrivée de l'eau, qui souligne la non-uniformité des flux d'infiltration et des phénomènes de sédimentation. La vision « intégrée dans le temps » que nous fournissent les teneurs en métaux dans le sol de surface constitue un révélateur très précis du fonctionnement hydraulique *réel* des ouvrages, dans lesquels les pluies courantes s'infiltrent localement, sans générer de lame d'eau uniforme comme le supposent les modélisations unidimensionnelles de ces systèmes. Elle permet également d'identifier les cheminements préférentiels de l'eau à la surface du sol, voire dans certains cas de reconstituer l'historique du fonctionnement des sites (obstacles temporaires à l'écoulement, changement d'emplacement du tuyau...).

Dans la zone la plus polluée des ouvrages, les teneurs de surface peuvent atteindre 350 mg/kg pour le cuivre, 250 mg/kg pour le plomb, 1500 mg/kg pour le zinc, 3 mg/kg pour le cadmium, et 16 mg/kg pour la somme des 16 HAP. Toutefois, nous avons également rencontré trois sites qui, même dans la partie la plus contaminée, présentaient des teneurs assez proches du bruit de fond géochimique d'Île-de-France. La variabilité inter-sites des niveaux de contamination possède une composante liée au sol (*i.e.* à ses capacités de rétention) et une composante liée à l'environnement urbain (*i.e.* à la production de polluants par le bassin versant), que les présents résultats ne permettent pas de dissocier entièrement. Si l'on considère l'ensemble des sites, la pollution aux HAP est globalement décorrélée des métaux, et montre une influence nette du trafic de poids lourds ainsi que des activités

industrielles.

La réflexion sur la nature et la pédogenèse de l'horizon superficiel, de couleur sombre et d'épaisseur variable, qui a été observé dans la plupart des sites d'étude, a abouti à une meilleure identification des mécanismes de rétention des contaminants. De façon remarquable, trois variables sont apparues significativement corrélées : (i) la teneur en cuivre, plomb ou zinc dans les 2-3 premiers centimètres du sol, (ii) le taux de matières volatiles dans ce même échantillon, et (iii) l'épaisseur de l'horizon superficiel à l'endroit où l'échantillon a été prélevé. Il est probable que la formation de cet horizon résulte, d'une part, d'une accumulation préférentielle de sédiments à proximité de l'arrivée de l'eau dans l'ouvrage, et d'autre part, d'une dynamique d'humification différente dans la zone la plus fréquemment inondée, où la végétation est la plus luxuriante. Afin d'identifier la contribution de ces deux processus, il a été démontré que le zirconium, élément terrigène couramment utilisé comme invariant géochimique, pouvait constituer un traceur des particules du ruissellement. Le déficit de Zr que l'on observe dans la zone la plus polluée de certains ouvrages traduit un effet de « dilution » du sol par le sédiment dans les échantillons collectés, et permet de quantifier l'importance de la rétention en phase particulaire : il s'agit du mécanisme prépondérant dans 6 sites sur les 10, essentiellement en contexte routier.

Au regard de ces résultats expérimentaux, il est apparu qu'un modèle simulant le devenir des contaminants dans le sol gagnerait en représentativité s'il décrivait, d'une part, le caractère non-uniforme des flux d'infiltration à la surface d'un ouvrage, notamment pour les événements pluvieux courants, et d'autre part, la filtration des matières en suspension du ruissellement. En outre, l'analyse de sensibilité a permis de mettre en évidence trois données fondamentales pour une représentation correcte des transferts de métaux dans les sols : (i) l'isotherme d'adsorption, qui doit impérativement être calée dans une gamme de concentrations d'*équilibre* correspondant aux concentrations du ruissellement urbain ; (ii) la dispersivité du sol, qui présente une influence majeure sur les flux de contaminants exportés en profondeur, et dont les méthodes d'estimation usuelles fournissent une valeur potentiellement biaisée ; (iii) le ratio entre surface sollicitée pour l'infiltration et surface active du bassin versant d'apport, ou plus directement, la lame d'eau cumulée qui s'est infiltrée dans l'ouvrage. La variabilité inter-événementielle des concentrations dans le ruissellement est susceptible de modifier les profils de contamination dans les 15 à 20 premiers centimètres, mais n'a guère d'impact sur la dynamique de migration de long terme. Les autres configurations testées (prise en compte d'une cinétique d'adsorption, matrice de sol à double porosité, dynamique des précipitations) ont une influence négligeable par rapport aux incertitudes induites par les trois premiers éléments.

La démarche d'amélioration et d'évaluation du modèle qui a été mise en œuvre par la suite répond en grande partie à ces nécessités. D'une part, le nouveau cadre de modélisation reproduit les différences de sollicitation hydrologique en fonction de l'éloignement au point d'arrivée de l'eau — en considérant

des domaines successifs avec des conditions aux limites différentes —, ainsi que la rétention des matières en suspension dans le sol. D'autre part, plusieurs précautions méthodologiques ont permis la détermination rigoureuse de l'isotherme d'adsorption, des propriétés hydrodynamiques du sol, et de la dispersivité, qui constituent une grande partie des données d'entrée du modèle. Toutefois, trois paramètres (concentrations en métaux et MES dans le ruissellement, et constante de filtration) n'ont pas pu faire l'objet d'une mesure expérimentale, ce qui nous a amenés à passer en revue différentes configurations : une adéquation tout à fait satisfaisante entre mesures et simulations a été obtenue pour plusieurs jeux de paramètres, qui se sont par ailleurs révélés cohérents avec l'occupation du sol du bassin versant. En conclusion, la description des processus que nous avons proposée dans cette approche de modélisation s'avère pertinente pour reproduire, *en moyenne*, *sur toute la durée de fonctionnement de l'ouvrage*, la rétention des métaux par le sol, ainsi que la vitesse de propagation du « front de contamination ». L'outil qui a été construit peut *a priori* être utilisé dans le cadre d'une approche pragmatique, afin d'évaluer le *potentiel de contamination des sols*, sur le long terme, dans les dispositifs de gestion à la source du ruissellement urbain ; il permet notamment d'apprécier les risques de saturation rapide des capacités d'adsorption de la matrice de sol. En revanche, le modèle ne permet pas de quantifier l'importance d'éventuels flux de contaminants qui seraient dus à des écoulements préférentiels localisés, ou à un transport facilité par les colloïdes.

Conclusions opérationnelles

Les résultats de cette thèse ont de nombreuses applications pratiques, relatives à la conception et la gestion des systèmes d'infiltration. Nous avons vu qu'à l'échelle annuelle, pour un climat typique d'Île-de-France, le flux polluant était majoritairement intercepté par la première surface perméable rencontrée par le ruissellement. Ainsi, au sein d'une chaîne d'ouvrages, voire même à l'intérieur d'un dispositif d'infiltration, un compartiment qui serait dédié au *traitement* de l'eau (*i.e.* conçu pour optimiser les processus de rétention et de dissipation des micropolluants, comme c'est le cas des cellules de biofiltration) ne trouverait son intérêt qu'en amont du système. En corollaire de l'idée précédente, il paraît important de dissocier objectif qualitatif et objectif hydrologique dans la conception des ouvrages : les nécessaires volumes de stockage pourraient être reportés à l'aval, dans des zones moins fréquemment sollicitées pour l'infiltration qui feraient office d'espaces multifonctionnels intégrés dans le tissu urbain. L'efficacité de l'ouvrage de traitement apparaît conditionnée à la nature du ruissellement incident : si des dispositifs de type « filtres à sable » présentent un intérêt pour intercepter les contaminants particulaires, en revanche, l'adsorption des espèces dissoutes y sera très limitée, de sorte qu'ils ne semblent pas adaptés pour gérer, par exemple, les eaux issues de zones résidentielles ou de voiries à trafic modéré qui génèrent peu de MES. À ce titre, il est fondamental de souligner que le choix d'une solution technique est avant tout fonction du contexte urbain, hydrogéologique,

et climatique, ce qui oblige à un certain recul vis-à-vis des préconisations génériques des guides de conception.

À la lumière des résultats de la thèse, nous comprenons que deux éléments globalement indépendants sont susceptibles de compromettre le fonctionnement *qualitatif* durable d'un ouvrage d'infiltration : (i) des niveaux de contamination pouvant impacter l'environnement, mais également (ii) une saturation des capacités de rétention du sol, suite à laquelle il se comportera de façon « inerte » vis-à-vis des polluants dissous. À ceci s'ajoutent des problèmes hydrauliques liés au colmatage des dispositifs par les matières en suspension, qui n'ont pas été l'objet de cette étude. La première situation a été rencontrée dans six ouvrages sur les dix sites choisis ; néanmoins, la distribution des contaminants que nous avons mise en évidence peut constituer un atout pour le gestionnaire, car la zone qui requiert une remédiation — au sens des normes internationales sur la qualité du sol — est limitée spatialement (en général moins de 25% de la surface, et moins de 30 cm de profondeur), et peut être facilement circonscrite. Par ailleurs, comme l'a prouvé l'approche de modélisation, la seconde éventualité peut survenir de manière relativement précoce si les capacités de rétention initiales sont faibles, et ce, sans que les teneurs de surface ne présentent d'anomalie particulière. Afin d'assurer un suivi régulier des installations, et d'anticiper la survenue des deux problèmes évoqués précédemment, la réflexion menée a permis d'aboutir à un protocole simplifié, qui garantira de plus une certaine standardisation des méthodologies d'échantillonnage.

Enfin, l'analyse de scénarios a démontré que la durée de vie d'un dispositif d'infiltration pouvait être significativement améliorée par une modification de l'horizon superficiel à la construction (*via* un amendement organique, ou l'utilisation d'un matériau adsorbant spécifique), ou par une intervention à une certaine fréquence pour renouveler le sol de surface. En outre, le fait de privilégier une arrivée d'eau la plus répartie possible à la surface des ouvrages apparaît comme un moyen efficace de limiter la vitesse de migration des métaux dans le sol ; la réduction des volumes d'eau de ruissellement en entrée d'ouvrage — par exemple en déraccordant les eaux « propres » générées par le bassin versant — y participe également.

Perspectives

Dans la continuité de ces travaux de thèse, il serait intéressant de mettre en œuvre une démarche prédictive, qui viserait à *anticiper* de manière systématique la contamination du sol sur des sites inconnus. Le modèle que l'on a construit est à même de répondre à un tel objectif, néanmoins son utilisation requiert une estimation préalable (i) des propriétés du sol, et (ii) des concentrations dans le ruissellement incident. Si la mesure directe de ces données d'entrée paraît difficile à grande échelle, il semble utile d'envisager des approches indirectes, qui permettraient d'évaluer ces paramètres à

partir d'une caractérisation moins poussée du sol et du bassin versant d'apport. Compte tenu de la forme actuelle du modèle, les besoins se déclinent en quatre thématiques :

- l'amélioration des fonctions de pédotransfert qui visent à prédire les isothermes d'adsorption, avec la contrainte supplémentaire que les coefficients ainsi déterminés caractérisent le comportement du sol dans la bonne gamme de concentrations ;
- l'amélioration des connaissances sur le phénomène de dispersion hydrodynamique, la dispersivité du sol, et la faisabilité de son évaluation indirecte ;
- l'approfondissement des potentialités qu'offre le zirconium — ou tout autre invariant géochimique — pour quantifier la fraction de sédiments dans des échantillons collectés en profondeur ; une telle éventualité permettrait de déterminer le profil $\sigma_p(z)$, et ce faisant, d'évaluer la constante de filtration λ ;
- la consolidation des modèles de type « source-flux », qui permettent d'estimer les flux de contaminants issus d'un bassin versant sur la base de son occupation du sol.

Par ailleurs, il subsiste un certain nombre d'incertitudes quant à la variabilité spatio-temporelle des propriétés d'adsorption, qui sont susceptibles d'induire des biais dans les résultats de modélisation. Le fonctionnement physique et biologique du sol conduit à la formation d'un système stratifié, dont les capacités de rétention sont vraisemblablement non-uniformes — et potentiellement variables au fil de la vie de l'ouvrage — comme en témoignent les profils de matières volatiles et de CEC. Il semble que cette question constitue une piste intéressante d'amélioration des modèles, qui permettrait de mieux représenter les processus en jeu, et de poser un regard nouveau sur la forme caractéristique des profils de contamination en métaux. Toutefois, avant d'initier une telle démarche, ce point mérite d'être approfondi de manière expérimentale, en menant des essais d'adsorption sur plusieurs échantillons de sol, prélevés à différents emplacements et différentes profondeurs *sur le même site*, selon une démarche similaire à celle de Paus et al. (2014).

De manière complémentaire à la mise en œuvre d'un modèle de transport réactif, il serait également utile de pouvoir s'appuyer sur une banque de données pour caractériser la variabilité inter-sites de la contamination du sol. Comme cela a été souligné tout au long de ce manuscrit, la représentativité de l'échantillonnage de sol constitue l'obstacle principal à la construction d'une base de données strictement comparables, et explique notamment qu'à l'heure actuelle, une démarche fondée sur une analyse bibliographique ne permette pas d'atteindre cet objectif. Dans ce contexte, la procédure de suivi opérationnel des installations, qui inclut un protocole d'échantillonnage simplifié mais non moins rigoureux, et propose un cadre commun pour les analyses physico-chimiques et pédologiques, peut être un moyen intéressant d'initier cette dynamique.

Dans la continuité de plusieurs travaux antérieurs, les présents résultats ont montré que le sol est capable d'intercepter *au moins une partie* des flux de métaux et de HAP. En cela, la gestion à

la source participe pleinement au contrôle de la pollution urbaine, et cette rétention protège à la fois les masses d'eau superficielles et les nappes phréatiques. Toutefois, d'autres études menées sur des ouvrages équipés d'un drain ont montré qu'il existe fréquemment des flux de contaminants — généralement en phase dissoute — qui ressortent d'une couche de sol ou de matériau filtrant (LeFevre et al., 2014). Ces flux peuvent être dus à une lixiviation depuis le sol ou les sédiments (*e.g.* en présence de sels de déverglaçage ou de ligands organiques dans la solution du sol), au transport facilité par les colloïdes, ou aux hétérogénéités du sol. Il semble difficile de quantifier leur importance par une approche centrée sur *le sol*, qui fournit une information *moyennée* depuis la mise en place des ouvrages, mais ne permet ni de détecter d'éventuelles singularités à l'échelle événementielle, ni d'en proposer une description robuste dans un modèle.

Si l'on cherche à mieux appréhender le rôle de ces « courts-circuits » dans les flux exportés en profondeur, ainsi que leur probabilité d'occurrence selon le contexte pédologique et hydrogéologique, il est probable qu'il faille envisager des travaux expérimentaux supplémentaires. À titre d'exemple, un fractionnement granulométrique des lixiviats permettrait d'identifier l'importance du transport des métaux sous forme colloïdale, comme cela a déjà été réalisé dans d'autres contextes (Béchet et al., 2015). Néanmoins, il conviendrait également d'élargir cette réflexion à l'échelle d'un bassin versant, et plus seulement d'*un ouvrage* d'infiltration, étant donné que la gestion intégrée des eaux pluviales urbaines trouve tout son sens dans la décentralisation des flux d'eau et de contaminants. De même que G. Petrucci a proposé, dans sa thèse (2012), une analyse hydrologique des conséquences de la diffusion du contrôle à la source, de même, il serait intéressant de réaliser ce changement d'échelle sur le volet qualitatif. Dans ce cadre, l'enjeu serait alors de proposer un ordre de grandeur du flux de contaminants susceptible de parvenir à la nappe en cas de généralisation de l'infiltration au sein d'une zone urbaine, et de mettre cette valeur en perspective avec les autres sources de pollution des eaux souterraines — notamment la lixiviation des contaminants depuis des sols pollués, dont les risques demeurent eux aussi mal connus.

En outre, compte tenu des recherches actuelles sur la contamination du ruissellement urbain, il semble nécessaire d'étendre les considérations de cette thèse à d'autres espèces, dont le devenir dans le sol des ouvrages a été peu documenté jusqu'à présent : il s'agit notamment des micropolluants organiques amphiphiles, tels que les alkylphénols, voire hydrophiles, tels que le bisphénol A ou les pesticides. Ces polluants présentent dans le sol des vitesses de transfert supérieures à celles des métaux, mais sont sujets à des mécanismes de dissipation. Il conviendrait d'évaluer leur dégradabilité selon leur temps de séjour dans le sol, ce qui n'appelle probablement pas les mêmes approches que celles choisies pour les présents travaux. Les résultats d'une telle étude pourraient révéler une importance particulière de l'hydrodynamique des ouvrages, notamment si certaines configurations hydrauliques permettent de maintenir plus longtemps ces contaminants dans la zone biologiquement active.

Il apparaît enfin qu'une réflexion pourrait être menée en concertation avec les opérationnels sur l'intérêt d'une standardisation des pratiques — comme c'est le cas des dispositifs de biofiltration, qui font l'objet de guides de conception très détaillés dans certains pays, précisant la nature du substrat à utiliser, la profondeur, la configuration hydraulique, etc. (Flanagan et al., 2017). Sous réserve que les guides soient suivis, une telle approche permettrait de garantir une certaine homogénéité des performances d'un ouvrage à l'autre, et par là même, de transposer les résultats établis sur des sites pilotes au cas général. Néanmoins, cette question demeure totalement ouverte, car en définitive, l'une des caractéristiques les plus intéressantes de la gestion intégrée réside précisément dans sa souplesse et sa facilité de mise en œuvre : le fait de formuler des préconisations strictes peut *in fine* constituer un frein pour les collectivités et les aménageurs. Une alternative serait alors de proposer des méthodologies simplifiées pour caractériser *a priori* le sol en place, et identifier les précautions minimales à prendre afin de répondre à un objectif de maîtrise des flux polluants. Quelle que soit la solution retenue, il convient de garder à l'esprit qu'à long terme, le sol des ouvrages finira par acquérir le statut de *déchet*[33], parce qu'il aura atteint des niveaux de contamination présentant un risque environnemental ou sanitaire, parce qu'il ne jouera plus son rôle de milieu biogéochimique protecteur, ou encore parce que son aptitude à l'infiltration aura été dégradée par le colmatage. Ainsi, à l'échelle d'un territoire, l'assainissement pluvial par des techniques alternatives est susceptible de générer d'importantes quantités de sol et de sédiments contaminés, dont il semble utile d'identifier dès aujourd'hui des filières potentielles de valorisation, qui contribueraient à faire de la gestion intégrée une pratique résolument durable.

33. Selon l'article L.541-1-1 du Code de l'Environnement, le statut de déchet concerne « toute substance ou tout objet, ou plus généralement tout bien meuble, dont le détenteur se défait ou dont il a l'intention ou l'obligation de se défaire ».

Bibliographie

ISO 10381-5. 2005. Qualité du sol - Échantillonnage - Partie 5 : lignes directrices pour la procédure d'investigation des sols pollués en sites urbains et industriels. (2005).

S. Achleitner, C. Engelhard, U. Stegner, and W. Rauch. 2007. Local infiltration devices at parking sites - Experimental assessment of temporal changes in hydraulic and contaminant removal capacity. *Water Science and Technology* 55, 4 (2007), 193–200.

B. J. Alloway. 2013. *Heavy Metals in Soils, 3rd edition. Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability.* Springer Verlag.

C. Amrhein, P. A. Mosher, and J. E. Strong. 1993. Colloid-assisted transport of trace metals in roadside soils receiving deicing salts. *Soil Science Society of America Journal* 57, 5 (1993), 1212–1217.

C. Amrhein, J.E. Strong, and P.A. Mosher. 1992. Effect of deicing salts on metal and organic matter mobilization in roadside soils. *Environmental Science and Technology* 26, 4 (1992), 703–709.

C. Amrhein and J. E. Strong. 1990. The effect of deicing salts on trace metal mobility in roadside soils. *Journal of Environmental Quality* 19, 4 (1990), 765–772.

D. Arrouays, S. Martin, D. Baize, M. Bonneau, R. Chaussod, H. Cieselski, J.-P. Gaultier, D. King, P. Lavelle, J.-P. Legros, A. Leprêtre, and T. Sterckeman. 1999. *Observatoire de la qualité des sols. Rapport sur les travaux 1995-1998.* Technical Report. INRA.

A. Arya. 1986. *Dispersion and reservoir heterogeneity.* Ph.D. Dissertation. University of Texas, Austin, USA.

R. K. Aryal, H. Furumai, F. Nakajima, and M. A. Hossain. 2007. Vertical distribution and speciation of heavy metals in stormwater infiltration facilities : possible heavy metals release to groundwater. *Water Practice and Technology* 2, 2 (2007).

R. K. Aryal, M. Murakami, H. Furumai, F. Nakajima, and H. K. P. K. Jinadasa. 2006. Prolonged deposition of heavy metals in infiltration facilities and its possible threat to groundwater contamination. *Water Science and Technology* 54, 6-7 (2006), 205–212.

P. Atkins and J. de Paula. 2013. *Chimie physique, 4ème édition.* De Boeck.

O. Atteia. 2015. *Chimie et pollution des eaux souterraines.* Lavoisier.

V. Bagarello, S. di Prima, and M. Iovino. 2014. Comparing alternative algorithms to analyze the Beerkan infiltration experiment. *Soil Science Society of America Journal* 78, 3 (2014), 724–736.

D. Baize. 2000. *Guide des analyses en pédologie. Choix, expression, présentation, interprétation (2ème édition).* INRA Editions.

D. Baize. 2016. *Petit lexique de pédologie, Nouvelle édition.* Editions Quae.

D. Baize, N. Saby, and W. Deslais. 2007. *Content of eight trace metals (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Zn) in French arable topsoils.* Technical Report. ADEME - INRA - GIS Sol, Paris.

A. E. Barbosa, J. N. Fernandes, and L. M. David. 2012. Key issues for sustainable urban stormwater management. *Water Research* 46, 20 (2012), 6787–6798.

A. E. Barbosa and T. Hvitved-Jacobsen. 1999. Highway runoff and potential for removal of heavy metals in an infiltration pond in Portugal. *Science of the Total Environment* 235, 1-3 (1999), 151–159.

S. Barraud, M. Dechesne, J.-P. Bardin, and J.-C. Varnier. 2005. Statistical analysis of pollution in stormwater infiltration basins. *Water Science and Technology* 51, 2 (2005), 1–9.

S. Barraud, A. Gautier, J.-P. Bardin, and V. Riou. 1999. The impact of intentional stormwater infiltration on soil and groundwater. *Water Science and Technology* 39, 2 (1999), 185–192.

E. Barriuso, R. Calvet, M. Schiavon, and G. Soulas. 1996. Les pesticides et les polluants organiques dans les sols. Transformations et dissipation. *Etude et Gestion des Sols* 3, 3 (1996), 279–296.

D. S. Barth, B. J. Mason, T. H. Starks, and K. W. Brown. 1989. *Soil Sampling Quality Assurance User's Guide, second edition.* Technical Report. Environmental Monitoring and Support Laboratory, US EPA.

N. T. Basta and M. A. Tabatabai. 1992. Effects of cropping systems on adsorption of metals by soil : III. Competitive adsorption. *Soil Science* 153, 4 (1992), 331–337.

G. Bastet, A. Bruand, P. Quétin, and I. Cousin. 1998. Estimation des propriétés de rétention en eau des sols à l'aide de fonctions de pédotransfert (FPT) : une analyse bibliographique. *Etude et Gestion des Sols* 5, 1 (1998), 7–28.

B. Bauske and D. Goetz. 1993. Effects of deicing salts on heavy metal mobility. *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 21, 1 (1993), 38–42.

B. Béchet, L. Jean-Soro, C. Le Guern, and C. Ducommun. 2015. Mobilité du cuivre sous forme colloïdale dans un sol viticole de la région de Nantes. In *40èmes journées scientifiques du GFHN*.

M. Bäckström, S. Karlsson, L. Blackman, L. Folkeson, and B. Lind. 2004. Mobilisation of heavy metals by deicing salts in a roadside environment. *Water Research* 38, 3 (2004), 720–732.

M. Bäckström, U. Nilsson, K. Hakansson, B. Allard, and S. Karlsson. 2003. Speciation of heavy metals in road runoff and roadside total deposition. *Water, Air, & Soil Pollution* 147, 1 (2003), 343–366.

C. Becouze-Lareure. 2010. *Caractérisation et estimation des flux de substances prioritaires dans les rejets urbains par temps de pluie sur deux bassins versants expérimentaux.* Ph.D. Dissertation. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France.

C. Blanchard. 2000. *Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués.* Ph.D. Dissertation. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France.

G. Boissard and F. Decung. 2012. *Modélisation des écoulements et du transport des éléments traces en zone non saturée.* Technical Report. Projet Caphéine - ADEME.

P. Boivin, M. Saadé, H. R. Pfeiffer, C. Hammecker, and Y. Degoumois. 2008. Depuration of highway runoff water into grass-covered embankments. *Environmental Technology* 29, 6 (2008), 709–720.

G. Boulet. 1999. *Modélisation des changements d'échelle et prise en compte des hétérogénéités de surface et de leur variabilité spatiale dans les interactions sol-végétation-atmosphère.* Ph.D. Dissertation. Université Joseph Fourier - Grenoble 1, France.

A. C. M. Bourg. 1988. *Chemistry and biology of solid waste.* Springer Verlag, Chapter Metals in aquatic and terrestrial systems : sorption, speciation, and mobilization, 3–32.

E. J. Bouwer, P. L. McCarty, H. Bouwer, and R. C. Rice. 1984. Organic contaminant behavior during rapid infiltration of secondary wastewater at the Phoenix 23rd Avenue project. *Water Research* 18, 4 (1984), 463–472.

H. B. Bradl. 2004. Adsorption of heavy metals ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science* 277, 1 (2004), 1–18.

A. Bressy. 2010. *Flux de micropolluants dans les eaux de ruissellement urbaines : effets de différents modes de gestion à l'amont.* Ph.D. Dissertation. Université Paris-Est, France.

J.-M. Brignon and S. Soleille. 2006. *Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : HAP.* Technical Report. INERIS.

M. Bromly, C. Hinz, and L. A. G. Aylmore. 2007. Relation of dispersivity to properties of homogeneous saturated repacked soil columns. *European Journal of Soil Science* 58, 1 (2007), 293–301.

R. H. Brooks and A. T. Corey. 1964. Hydraulic properties of porous media. *Colorado State University Hydrology Papers* 3 (1964), 1–27.

J. N. Brown and B. M. Peake. 2006. Sources of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff. *Science of the Total Environment* 359, 1-3 (2006), 145–155.

M. L. Brusseau, R. E. Jessup, and P. S. C. Rao. 1991. Nonequilibrium sorption of organic chemicals : elucidation of rate-limiting processes. *Environmental Science and Technology* 25, 1 (1991), 134–142.

B. Buchter, D. Davidoff, M. C. Amacher, C. Hinz, I. K. Iskandar, and H. M. Selim. 1989. Correlation of Freundlich Kd and n retention parameter with soils and elements. *Soil Science* 148, 5 (1989), 370–379.

M. Bundt, S. Zimmermann, P. Blaser, and F. Hagedorn. 2001. Sorption and transport of metals in preferential flow paths and soil matrix after the addition of wood ash. *European Journal of Soil Science* 52, 3 (2001), 423–431.

N. T. Burdine. 1953. Relative permeability calculations from pore size distribution data. *Journal of Petroleum Technology* 198 (1953), 71–78.

Caltrans. 2003. *Storm water monitoring and data management : Discharge characterization study report.* Technical Report. California Department of Transportation.

R. Calvet. 2013. *Le sol, deuxième édition.* France Agricole.

G. S. Campbell. 1974. A Simple Method for Determining Unsaturated Conductivity From Moisture Retention Data. *Soil Science* 117, 6 (1974), 311–314.

K. M. Camponelli, S. M. Lev, J. W. Snodgrass, E. R. Landa, and R. E. Casey. 2010. Chemical fractionation of Cu and Zn in stormwater, roadway dust and stormwater pond sediments. *Environmental Pollution* 158, 6 (2010), 2143–2149.

P. Cannavo, L. Vidal-Beaudet, B. Béchet, L. Lassabatère, and S. Charpentier. 2010. Spatial distribution of sediments and transfer properties in soils in a stormwater infiltration basin. *Journal of Soils and Sediments* 10, 8 (2010), 1499–1509.

CERTU. 2008. *L'assainissement pluvial intégré dans l'aménagement - Éléments clés pour le recours aux techniques alternatives. Édition 2008.* Editions du CERTU.

R. Charlatchka and P. Cambier. 2000. Influence of reducing conditions on solubility of trace metals in contaminated soils. *Water, Air, & Soil Pollution* 118, 1-2 (2000), 143–168.

R. Charlatchka, P. Cambier, and S. Bourgeois. 1997. *Contaminated soils. 3rd International Conference on the Biogeochemistry of trace elements, Paris.* INRA Editions, Chapter Mobilization of trace metals in contaminated soils under anaerobic conditions, 159–174.

B. Chocat, J.-L. Bertrand-Krajewski, and S. Barraud. 2007. Eaux pluviales urbaines et rejets urbains par temps de pluie. *Techniques de l'Ingénieur* W6800 (2007), 1–17.

C. V. Chrysikopoulos, P. K. Kitanidis, and P. V. Roberts. 1990. Analysis of one-dimensional solute transport through porous media with spatially variable retardation factor. *Water Resources Research* 26, 3 (1990), 437–446.

L. Citeau. 2008. *Transfert eaux-sols-plantes de micropolluants : état des connaissances et application aux eaux de ruissellement urbaines. Rapport de synthèse.* Technical Report. Agence de l'Eau Seine-Normandie.

S. Clark and R. Pitt. 1999. *Stormwater treatment at critical areas. Evaluation of filtration media.* Technical Report. National Risk Management Research Laboratory, US EPA.

K. H. Coats and B. D. Smith. 1964. Dead-end pore volume and dispersion in porous media. *Society of Petroleum Engineers Journal* 4, 1 (1964), 73–84.

A. Comunian and P. Renard. 2009. Introducing wwhypda : a world-wide collaborative hydrogeological parameters database. *Hydrogeology Journal* 17, 2 (2009), 481–489.

Y. Coquet, A. Boucher, C. Labat, P. Vachier, and J. Roger-Estrade. 2000. Caractérisation hydrodynamique des sols à l'aide de l'infiltromètre à disques : Aspects théoriques et pratiques. *Etude et Gestion des Sols* 7, 1 (2000), 7–24.

T. Datry. 2003. *Urbanisation et qualité des nappes phréatiques - Réponses des écosystèmes aquatiques souterrains aux pratiques d'infiltration d'eau pluviale.* Ph.D. Dissertation. Université Claude Bernard - Lyon 1, France.

A. P. Davis, M. Shokouhian, and S. Ni. 2001a. Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources. *Chemosphere* 44, 5 (2001), 997–1009.

A. P. Davis, M. Shokouhian, H. Sharma, and C. Minami. 2001b. Laboratory study of biological retention for urban stormwater management. *Water Environment Research* 73, 1 (2001), 5–14.

J. A. Davis and J. O. Leckie. 1978. Surface ionisation and complexation at the oxide/water interface. II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. *Journal of Colloid and Interface Science* 67, 1 (1978), 90–107.

A. Dawson, P. Boothroyd, M. Jie, and H. Liming. 2009. Two-dimensional numerical simulation of groundwater contamination in the highway environment. *International Journal of Pavement Engineering* 10, 4 (2009), 265–276.

L. De Becdelièvre, B. Clozel, H. Gaboriau, A. Seron, J.-M. Come, S. Kaskassian, J.-L. Verjat, J.-P. Bedell, C. Delolme, Y. Perrodin, T. Winiarski, L. Bacot, E. Brelot, I. Soares, S. Barraud, J.-L. Bertrand-Krajewski, F. Cherqui, V. Desjardin-Blanc, G. Lipeme-Kouyi, J. Gibert, B. Herbreteau, F. Malard, and F. Mermillod-Blondin. 2009. *L'infiltration en questions - Recommandations pour a faisabilité, la conception et la gestion des ouvrages d'infiltration des eaux pluviales en milieu urbain.* Technical Report. Programme Ecopluies.

L. W. de Jonge, C. Kjaergaard, and P. Moldrup. 2004. Colloids and colloid-facilitated transport of contaminants in soils : An introduction. *Vadose Zone Journal* 3, 2 (2004), 321–325.

G. de Marsily. 1994. Loi de Darcy. In *Cours d'hydrogéologie.* Ecole nationale supérieure des Mines de Paris.

G. de Marsily. 2004. Transport de masse et d'énergie en milieu poreux. In *Cours d'hydrogéologie.* Université Paris VI.

M. Dechesne. 2002. *Connaissance et modélisation du fonctionnement des bassins d'infiltration d'eaux de ruissellement urbain pour l'évaluation des performances techniques et environnementales sur le long terme.* Ph.D. Dissertation. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France.

M. Dechesne, S. Barraud, and J.-P. Bardin. 2004a. Indicators for hydraulic and pollution retention assessment of stormwater infiltration basins. *Journal of Environmental Management* 71, 4 (2004), 371–380.

M. Dechesne, S. Barraud, and J.-P. Bardin. 2004b. Spatial distribution of pollution in an urban stormwater infiltration basin. *Journal of Contaminant Hydrology* 72, 1-4 (2004), 189–205.

M. Dechesne, S. Barraud, and J.-P. Bardin. 2005. Experimental Assessment of Stormwater Infiltration Basin Evolution. *Journal of Environmental Engineering* 131, 7 (2005), 1090–1098.

A. Deletic, C. B. S. Dotto, D. T. McCarthy, M. Kleidorfer, G. Freni, G. Mannina, M. Uhl, M. Henrichs, T. D. Fletcher, W. Rauch, J. L. Bertrand-Krajewski, and S. Tait. 2012. Assessing uncertainties in urban drainage models. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 42-44 (2012), 3–10.

C. Delmas-Gadras. 2000. *Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment en domaine routier.* Ph.D. Dissertation. Université de Pau et des Pays de l'Adour, France.

C. J. DiBlasi, H. Li, A. P. Davis, and U. Ghosh. 2009. Removal and Fate of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Pollutants in an Urban Stormwater Bioretention Facility. *Environmental Science and Technology* 43, 2 (2009), 494–502.

C. Dierkes and W. F. Geiger. 1999. Pollution retention capabilities of roadside soils. *Water Science and Technology* 39, 2 (1999), 201–208.

C. Dierkes, T. Lucke, and B. Helmreich. 2015. General technical approvals for decentralised Sustainable Urban Drainage Systems (SUDS) - The current situation in Germany. *Sustainability* 7, 3 (2015), 3031–3051.

P. Duchaufour. 1995. *Pédologie, sol, végétation, environnement (4ème édition).* Paris : Masson.

P. Duchaufour. 2001. *Introduction à la science du sol (6ème édition). Sol, végétation, environnement.* Dunod.

H. P. Duncan. 1999. *Urban stormwater quality : a statistical overview.* Technical Report. Cooperative Research Centre for Catchment Hydrology, Australia.

M. Egli and P. Fitze. 2000. Formulation of pedologic mass balance based on immobile elements : a revision. *Soil Science* 165, 5 (2000), 437–443.

A. A. El-Bayaa, N. A. Badawy, and E. Abd AlKhalik. 2009. Effect of ionic strength on the adsorption of copper and chromium ions by vermiculite pure clay mineral. *Journal of Hazardous Materials* 170, 2-3 (2009), 1204–1209.

J. B. Ellis and G. Mitchell. 2006. Urban diffuse pollution : key data information approaches for the Water Framework Directive. *Water and Environment Journal* 20, 1 (2006), 19–26.

J. B. Ellis, D. M. Revitt, and L. Lundy. 2012. An impact assessment methodology for urban surface runoff quality following best practice treatment. *Science of the Total Environment* 416 (2012), 172–179.

E. Eriksson, A. Baun, L. Scholes, A. Ledin, S. Ahlman, M. Revitt, C. Noutsopoulos, and P. S. Mikkelsen. 2007. Selected stormwater priority pollutants - a European perspective. *Science of the Total Environment* 383 (2007), 41–51.

K. Flanagan, L. Varnède, and M.-C. Gromaire. 2017. *Etat de l'art sur les techniques de traitement à la source des eaux de ruissellement de voirie. Projet Roulépur, Tâche 2.1, Livrable 2.1.* Technical Report. ONEMA - AESN.

T. D. Fletcher, W. Shuster, W. F. Hunt, R. Ashley, D. Butler, S. Arthur, S. Trowsdale, S. Barraud, A. Semadeni-Davies, J.-L. Bertrand-Krajewski, P. S. Mikkelsen, G. Rivard, M. Uhl, D. Dagenais, and M. Viklander. 2015. SUDS, LID, BMPs, WSUD and more - The evolution and application of terminology surrounding urban drainage. *Urban Water Journal* 12, 7 (2015), 1–18.

M. Flury and H. Qiu. 2008. Modeling colloid-facilitated contaminant transport in the vadose zone. *Vadose Zone Journal* 7, 2 (2008), 682–697.

A. Fotovat and R. Naidu. 1998. Changes in composition of soil aqueous phase influence chemistry of indigenous heavy metals in alkaline sodic and acidic soils. *Geoderma* 84, 1-3 (1998), 213–234.

M.-O. Fouchécourt, M. Beausoleil, L. Lefebvre, M. Valcke, J.-C. Belles-Isles, and M. Trépanier. 2005. *Validation des critères B et C de la politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés. Protection de la santé humaine. Rapport scientifique.* Technical Report. Institut national de santé publique, Québec.

Fritz H. Frimmel, Frank von der Kammer, and Hans-Curt Flemming. 2007. *Colloidal transport in porous media.* Springer Verlag.

S. Gabet. 2004. *Remobilisation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) présents dans les sols contaminés à l'aide d'un tensioactif d'origine biologique.* Ph.D. Dissertation. Université de Limoges, France.

A. Ganaye, T. Winiarski, and D. Goutaland. 2007. Impact d'un bassin d'infiltration d'eaux pluviales sur sa zone non saturée : relation entre la rétention des métaux et l'hétérogénéité de la formation fluvioglaciaire. In *Actes de la 6ème conférence NOVATECH.*

F. Garrido and M. Helmhart. 2012. Lead and soil properties distributions in a roadside soil : Effect of preferential flow paths. *Geoderma* 170 (2012), 305–313.

J. Gasperi, C. Sebastian, V. Ruban, M. Delamain, S. Percot, L. Wiest, C. Mirande, E. Caupos, D. Demare, M Diallo Kessoo Kessoo, M. Saad, J. J. Schwartz, P. Dubois, C. Fratta, H. Wolff, R. Moilleron, G. Chebbo, C. Cren-Olivé, M. Millet, S. Barraud, and M.-C. Gromaire. 2014. Micropollutants in urban stormwater : occurrence, concentrations, and atmospheric contributions for a wide range of contaminants in three French catchments. *Environmental Science and Pollution Research* 21, 8 (2014), 5267–5281.

A. Gautier. 1998. *Contribution à la connaissance du fonctionnement d'ouvrages d'infiltration d'eau de ruissellement pluvial urbain.* Ph.D. Dissertation. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France.

P. Göbel, C. Dierkes, and W. G. Coldewey. 2007. Storm water runoff concentration matrix for urban areas. *Journal of Contaminant Hydrology* 91, 1-2 (2007), 26–42.

P. Göbel, J. Zimmermann, C. Klinger, H. Stubbe, and W. G. Coldewey. 2008. Recommended urban storm water infiltration devices for different types of run-off under varying hydrogeological conditions. *Journal of Soils and Sediments* 8, 4 (2008), 231–238.

L. W. Gelhar, C. Welty, and K. R. Rehfeldt. 1992. A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers. *Water Resources Research* 28, 7 (1992), 1955–1974.

S. Gülbaz, C. M. Kazezyilmaz-Alhan, and N. K. Copty. 2015. Evaluation of heavy metal removal capacity of bioretention systems. *Water, Air, & Soil Pollution* 226 (2015), 376.

I. Gnecco, C. Berretta, L. G. Lanza, and P. La Barbera. 2005. Storm water pollution in the urban environment of Genoa, Italy. *Atmospheric Research* 77, 1-4 (2005), 60–73.

J.-M. Gobat, M. Aragno, and W. Matthey. 2013. *Le sol vivant : Bases de pédologie - Biologie des sols (3ème édition).* Presses Polytechniques Universitaires Romandes, Lausanne, Suisse.

R. Gourdon and E. Barriuso. 2002. *Effets du vieillissement sur la mobilité et la biodisponibilité des polluants organiques dans les matrices poreuses telles que les sols.* Technical Report. Réseau coopératif de recherche sur les déchets et l'environnement (RECORD), France.

W. H. Green and G. Ampt. 1911. Studies of soil physics, part I - The flow of air and water through soils. *Journal of Agricultural Science* 4 (1911), 1–24.

M.-C. Gromaire, S. Garnaud, A. Gonzalez, and G. Chebbo. 1999. Characterisation of urban runoff pollution in Paris. *Water Science and Technology* 39, 2 (1999), 1–8.

M.-C. Gromaire, L. Veiga, M. Grimaldi, and N. Aires. 2013. *Outils de bonne gestion des eaux de ruissellement en zones urbaines.* Technical Report. Agence de l'Eau Seine-Normandie.

V. Guérin, B. Chevrier, and F. Decung. 2012. *Caractérisation hydrique de la zone non saturée.* Technical Report. Projet Caphéine - ADEME.

A. K. Haritash and C. P. Kaushik. 2009. Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) : A review. *Journal of Hazardous Materials* 169, 1-3 (2009), 1–15.

R. Haverkamp, P. J. Ross, K. R. J. Smettem, and J. Y. Parlange. 1994. Three-dimensional analysis of infiltration from the disc infiltrometer. 2. Physically based infiltration equation. *Water Resources Research* 30, 11 (1994), 2931–2935.

J. L. Heitman, A. Gaur, R. Horton, D. B. Jaynes, and T. C. Kaspar. 2007. Field measurement of soil surface chemical transport properties for comparison of management zones. *Soil Science Society of America Journal* 71, 2 (2007), 529–536.

B. Helmreich, R. Hilliges, A. Schriewer, and H. Horn. 2010. Runoff pollutants of a highly trafficked urban road - Correlation analysis and seasonal influences. *Chemosphere* 80, 9 (2010), 991–997.

B. Hingray, C. Picouet, and A. Musy. 2014. *Hydrologie 2 : Une science pour l'ingénieur.* Presses Polytechniques Universitaires Romandes, Lausanne, Suisse.

H.-Y. N. Holman, Y. W. Tsang, and W. R. Holman. 1999. Mineralization of sparsely water-soluble polycyclic aromatic hydrocarbons in a water table fluctuation zone. *Environmental Science and Technology* 33, 11 (1999), 1819–1824.

P. S. Hooda and B. J. Alloway. 1998. Cadmium and lead sorption behaviour of selected English and Indian soils. *Geoderma* 84, 1-3 (1998), 121–134.

A. L. Horn, W. Reiher, R.-A. Düring, and S. Gäth. 2005. Efficiency of pedotransfer functions describing cadmium sorption in soils. *Water, Air, & Soil Pollution* 170, 1 (2005), 229–247.

M. A. Hossain, H. Furumai, F. Nakajima, and R. K. Aryal. 2007. Heavy metals speciation in sediment accumulated within an infiltration facility and evaluation of metal retention properties of underlying soil. In *Proceedings of the 6th NOVATECH Conference.*

M. Huber, A. Welker, and B. Helmreich. 2016. Critical review of heavymetal pollution of traffic area runoff : Occurrence, influencing factors, and partitioning. *Science of the Total Environment* 541 (2016), 895–919.

T. Hvitved-Jacobsen, J. Vollertsen, and A. H. Nielsen. 2010. *Urban and highway stormwater pollution.* CRC Press.

H.-M. Hwang and G. D. Foster. 2006. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff flowing into the tidal Anacostia River, Washington, DC, USA. *Environmental Pollution* 140, 3 (2006), 416–426.

S. Hwang, N. Ramirez, T. J. Cutright, and L.-K. Ju. 2003. The role of soil properties in pyrene sorption and desorption. *Water, Air, and Soil Pollution* 143, 1 (2003), 35–80.

J. Ilsemann, R. R. van der Ploeg, R. Horton, and J. Bachmann. 2002. Laboratory method for determining immobile soil water content and mass exchange coefficient. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 165, 3 (2002), 332–338.

G. Imfeld, M. Braeckevelt, P. Kuschk, and H. H. Richnow. 2009. Monitoring and assessing processes of organic chemicals removal in constructed wetlands. *Chemosphere* 74, 3 (2009), 349–362.

S. T. Ingvertsen, K. Cederkvist, Y. Régent, H. Sommer, J. Magid, and M. B. Jensen. 2011. Assessment of existing roadside swales with engineered filter soil : I. Characterization and lifetime expectancy. *Journal of Environmental Quality* 41, 6 (2011), 1960–1969.

T. Iwasaki. 1937. Some notes on sand filtration. *American Water Works Association* 29, 10 (1937), 1591–1602.

T. A. Jackson. 1998. *Environmental Interactions of Clays.* Andrew Parker and Joy E. Rae, Chapter The Biogeochemical and Ecological Significance of Interactions between Colloidal Minerals and Trace Elements.

N. J. Jarvis. 2007. A review of non-equilibrium water flow and solute transport in soil macropores : principles, controlling factors and consequences for water quality. *European Journal of Soil Science* 58, 3 (2007), 523–546.

D. B. Jaynes, S. D. Logsdon, and R. Horton. 1995. Field method for measuring mobile/immobile water content and solute transfer rate coefficient. *Soil Science Society of America Journal* 59, 2 (1995), 352–356.

M. B. Jensen. 2004. Hydrological conditions for contaminant leaching through highway swales. *Water, Air, & Soil Pollution* 158, 1 (2004), 169–180.

P. S. Jones and A. P. Davis. 2013. Spatial Accumulation and Strength of Affiliation of Heavy Metals in Bioretention Media. *Journal of Environmental Engineering* 139, 4 (2013), 479–487.

C. Juste, I. Feix, and J. Wiart. 1995. *Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduaires des stations d'épuration urbaines.* ADEME.

A. Kabata-Pendias. 2011. *Trace elements in soil and plants, fourth edition.* CRC Press.

K. Kalbitz, S. Solinger, J.-H. Park, B. Michalzik, and E. Matzner. 2000. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils : A review. *Soil Science* 165, 4 (2000), 277–304.

M. Kayhanian, B. D. Fruchtman, J. S. Gulliver, C. Montanaro, E. Ranieric, and S. Wuertz. 2012. Review of highway runoff characteristics : Comparative analysis and universal implications. *Water Research* 46, 20 (2012), 6609–6624.

B. Kluge, M. Werkenthin, and G. Wessolek. 2014. Metal leaching in a highway embankment on field and laboratory scale. *Science of the Total Environment* 493 (2014), 495–504.

B. Kluge and G. Wessolek. 2012. Heavy metal pattern and solute concentration in soils along the oldest highway of the world - the AVUS Autobahn. *Environmental Monitoring and Assessment* 184, 11 (2012), 6469–6481.

L. A. Knechtenhofer, I. O. Xifra, A. C. Scheinost, H. Flühler, and R. Kretzschmar. 2003. Fate of heavy metals in a strongly acidic shooting-range soil : small-scale metal distribution and its relation to preferential water flow. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 166, 1 (2003), 84–92.

J. K. Koestel, J. Moeys, and N. J. Jarvis. 2012. Meta-analysis of the effects of soil properties, site factors and experimental conditions on solute transport. *Hydrology and Earth System Sciences* 16, 6 (2012), 1647–1665.

M. Kutilek and D. Nielsen. 1994. *Soil hydrology. Texbook for students of soil science, agriculture, forestry, geoecology, hydrology, geomorphology and other related disciplines.* Cateva Verlag.

K. Lamprea. 2009. *Caractérisation des métaux traces, hydrocarbures aromatiques polycycliques et pesticides transportés par les retombées atmosphériques et les eaux de ruissellement dans les bassins versants séparatifs péri-urbains.* Ph.D. Dissertation. Université de Nantes, France.

E. Lamy, B. Béchet, and L. Lassabatère. 2008. Influence of porous media heterogeneity on flow and pollutant transfer in infiltration basin sub-soils. In *Proceedings of the 11th International Conference on Urban Drainage, Edinburgh, Scotland.*

L. Lassabatère. 2002. *Modification du transfert de trois métaux lourds (Zn, Pb et Cd) dans un sol issu d'un dépôt fluvio-glaciaire carbonaté par l'introduction de géotextiles.* Ph.D. Dissertation. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France.

L. Lassabatère, R. Angulo-Jaramillo, J. M. Soria Ugalde, R. Cuenca, I. Braud, and R. Haverkamp. 2006. Beerkan Estimation of Soil Transfer Parameters through Infiltration Experiments. *Soil Science Society of America Journal* 70, 2 (2006), 521–532.

S.-L. Lau, Y. Han, J.-H. Kang, M. Kayhanian, and M. K. Stenstrom. 2009. Characteristics of highway stormwater runoff in Los Angeles : Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Water Environment Research* 81, 3 (2009), 308–318.

S. Le Coustumer. 2008. *Colmatage et rétention des éléments traces métalliques dans les systèmes d'infiltration des eaux pluviales.* Ph.D. Dissertation. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France.

S. Le Coustumer, S. Barraud, and B. Clozel. 2008. *Rapport sur la stratégie d'échantillonnage d'un bassin d'infiltration - Analyse spatiale et temporelle de l'évolution des polluants dans un bassin d'infiltration - Evaluation des masses de polluants piégées. Programme Ecopluies - Délivrable D-A6.* Technical Report. INSA Lyon - BRGM, France.

S. Le Coustumer, P. Moura, S. Barraud, B. Clozel, and J.-C. Varnier. 2007. Temporal evolution and spatial distribution of heavy metals in a stormwater infiltration basin - estimation of the mass of trapped pollutants. *Water Science and Technology* 56, 12 (2007), 93–100.

D. Leclerc. 1998. Filtration en profondeur - Aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur* Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique (1998), 1–8.

J. Lee, R. Horton, and D. B. Jaynes. 2000. A time domain reflectometry method to measure immobile water content and mass exchange coefficient. *Soil Science Society of America Journal* 64, 6 (2000), 1911–1917.

G. H. LeFevre, K. H. Paus, P. Natarajan, J. S. Gulliver, P. J. Novak, and R. M. Hozalski. 2014. Review of dissolved pollutants in urban storm water and their removal and fate in bioretention cells. *Journal of Environmental Engineering* 141, 1 (2014), 04014050.

M. Legret, D. Demare, J.-D. Balades, and H. Madiec. 1992. Etude de la pollution par les métaux lourds sur un site d'infiltration des eaux pluviales. In *Proceedings of the 1st NOVATECH Conference.*

M. Legret, M. Nicollet, P. Miloda, V. Colandini, and G. Raimbault. 1999. Simulation of heavy metal pollution from stormwater infiltration through a porous pavement with reservoir structure. *Water Science and Technology* 39, 2 (1999), 119–125.

M. Legret and C. Pagotto. 1999. Evaluation of pollutant loadings in the runoff waters from a major rural highway. *Science of the Total Environment* 235, 1-3 (1999), 143–150.

M.-C. Leroy, M. Legras, S. Marcotte, V. Moncond'huy, N. Machour, F. Le Derf, and F. Portet-Koltalo. 2015. Assessment of PAH dissipation processes in large-scale outdoor mesocosms simulating vegetated road-side swales. *Science of the Total Environment* 520 (2015), 146–153.

M.-C. Leroy, F. Portet-Koltalo, M. Legras, F. Lederf, V. Moncond'huy, I. Polaert, and S. Marcotte. 2016. Performance of vegetated swales for improving road runoff quality in a moderate traffic urban area. *Science of the Total Environment* 566-567 (2016), 112–121.

H. Li and A. P. Davis. 2008. Heavy metal capture and accumulation in bioretention media. *Environmental Science and Technology* 42, 14 (2008), 5247–5253.

B. Lind and E. Karro. 1995. Stormwater infiltration and accumulation of heavy metals in roadside green areas in Goteborg, Sweden. *Ecological Engineering* 5, 4 (1995), 533–539.

B. Maliszewska-Kordybach. 2005. Dissipation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Freshly Contaminated Soils - The Effect of Soil Physicochemical Properties and Aging. *Water, Air, and Soil Pollution* 168, 1 (2005), 113–128.

P. Marmonier, C. Maazouzi, A. Foulquier, S. Navel, C. François, F. Hervant, F. Mermillod-Blondin, A. Vieney, S. Barraud, A. Togola, and C. Piscart. 2013. The use of crustaceans as sentinel organisms to evaluate groundwater ecological quality. *Ecological Engineering* 57 (2013), 118–132.

C. E. Martinez and H. L. Motto. 2000. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. *Environmental Pollution* 107, 1 (2000), 153–158.

Y. Mason, A. A. Ammann, A. Ulrich, and L. Sigg. 1999. Behavior of Heavy Metals, Nutrients, and Major Components during Roof Runoff Infiltration. *Environmental Science and Technology* 33, 10 (1999), 1588–1597.

A. Massoudieh and T. R. Ginn. 2007. Modeling colloid-facilitated transport of multi-species contaminants in unsaturated porous media. *Journal of Contaminant Hydrology* 92, 3-4 (2007), 162–183.

A. Massoudieh and T. R. Ginn. 2008. Modeling colloid-enhanced contaminant transport in stormwater infiltration basin best management practices. *Vadose Zone Journal* 7, 4 (2008), 1261–1268.

J. R. Mather. 1978. *The climatic water budget in environmental analysis.* D.C. Heath and Company.

C. Mathieu and J. Lozet. 2011. *Dictionnaire encyclopédique de science du sol.* Lavoisier.

C. Mathieu and F. Pieltain. 1998. *Analyse physique des sols. Méthodes choisies.* Lavoisier.

M. B. McGechan. 2002. Transport of particulate and colloid-sorbed contaminants through soil. Part 2 : Trapping processes and soil pore geometry. *Biosystems Engineering* 83, 4 (2002), 387–395.

M. B. McGechan and D. R. Lewis. 2002. Transport of particulate and colloid-sorbed contaminants through soil. Part 1 : General Principles. *Biosystems Engineering* 83, 3 (2002), 255–273.

A. D. McNaught and A. Wilkinson. 1997. *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd edition (The "Gold Book").* Blackwell Scientific Publications, Oxford, Chapter Outer-sphere electron transfer.

MDDEFP. 2014. *Guide de gestion des eaux pluviales.* Ministère du Développement Durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs, Québec, Canada, Chapter Chapitre 11. Les pratiques optimales de gestion des eaux pluviales.

P. S. Mikkelsen, M. Häfliger, M. Ochs, P. Jacobsen, J. C. Tjell, and M. Boller. 1997. Pollution of soil and groundwater from infiltration of highly contaminated stormwater - A case study. *Water Science and Technology* 36, 8-9 (1997), 325–330.

P. S. Mikkelsen, M. Häfliger, M. Ochs, J. C. Tjell, P. Jacobsen, and M. Boller. 1996. Experimental assessment of soil and groundwater contamination from two old infiltration systems for road runoff in Switzerland. *Science of the Total Environment* 189 (1996), 341–347.

P. S. Mikkelsen, G. Weyer, C. Berry, Y. Waldent, V. Colandini, S. Poulsen, D. Grotehusmann, and R. Rohlfing. 1994. Pollution from Urban Stormwater Infiltration. *Water Science and Technology* 29, 1-2 (1994), 293–302.

J. D. Miller, H. Kim, T. R. Kjeldsen, J. Packman, and S. Grebby. 2014. Assessing the impact of urbanization on storm runoff in a peri-urban catchment using historical change in impervious cover. *Journal of Hydrology* 515 (2014), 59–70.

P. Molle, J. Fournel, D. Meyer, S. Troesch, F. Clément, E. Brelot, L. Bacot, S. Guillermard, C. de Brito, J.-Y. Toussaint, S. Vareilles, S. Ah Leung, G. Lipeme Kouyi, Q. Bichet, B. Chocat, and D. Esser. 2013. *Systèmes extensifs pour la gestion et le traitement des eaux urbaines de temps de pluie.* Technical Report. Programme SEGTEUP.

G. M. P. Morrison, D. M. Revitt, and J. B. Ellis. 1990. Metal speciation in separate stormwater systems. *Water Science and Technology* 22, 10-11 (1990), 53–60.

A. C. Morrow, R. N. Dunstan, and P. J. Coombes. 2010. Elemental composition at different points of the rainwater harvesting system. *Science of the Total Environment* 408, 20 (2010), 4542–4548.

L. Mouni, D. Merabet, D. Robert, and A. Bouzaza. 2009. Batch studies for the investigation of the sorption of the heavy metals Pb and Zn onto Amizour soil (Algeria). *Geoderma* 154, 1 (2009), 30–35.

M. Mourad. 2005. *Modélisation de la qualité des rejets urbains par temps de pluie : sensibilité aux données expérimentales et adéquation aux besoins opérationnels.* Ph.D. Dissertation. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France.

Y. Mualem. 1976. A new model for predicting hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resources Research* 12, 3 (1976), 513–522.

A. Musy, C. Higy, and E. Reynard. 2014. *Hydrologie 1 : Une science de la nature. Une gestion sociétale (2ème édition).* Presses Polytechniques Universitaires Romandes, Lausanne, Suisse.

André Musy and Marc Soutter. 1991. *Physique du sol.* Presses Polytechniques Universitaires Romandes.

F. Napier, C. Jefferies, K. V. Heal, P. Fogg, B. J. d'Arcy, and R. Clarke. 2009. Evidence of traffic-related pollutant control in soil-based Sustainable Urban Drainage Systems (SUDS). *Water Science and Technology* 60, 1 (2009), 221–230.

B. Nasri. 2013. *Evaluation des fonctions de pédotransfert d'un sol hétérogène, milieu récepteur d'eau usée traitée, sur un site pilote dédié.* Ph.D. Dissertation. Université Paris-Est.

S. S. Nelson, D. R. Yonge, and M. E. Barber. 2009. Effects of road salts on heavy metal mobility in two Eastern Washington soils. *Journal of Environmental Engineering* 135, 7 (2009), 505–510.

S. P. Neuman. 1990. Universal scaling of hydraulic conductivities and dispersivities in geologic media. *Water Resources Research* 26, 8 (1990), 1749–1758.

H. I. Nightingale. 1975. Lead, Zinc, and Copper in Soils of Urban Storm-Runoff Retention Basins. *American Water Works Association* 67, 8 (1975), 443–446.

H. I. Nightingale. 1987. Water quality beneath urban runoff water management basins. *Water Resources Bulletin* 23, 2 (1987), 197–205.

M. Nimmer, A. Thompson, and D. Misra. 2010. Modeling Water Table Mounding and Contaminant Transport beneath Storm-Water Infiltration Basins. *Journal of Hydrologic Engineering* 15, 12 (2010), 963–973.

A. C. Norrström. 2005. Metal mobility by de-icing salt from an infiltration trench for highway runoff. *Applied Geochemistry* 20, 10 (2005), 1907–1919.

A. C. Norrström and G. Jacks. 1998. Concentration and fractionation of heavy metals in roadside soils receiving de-icing salts. *Science of the Total Environment* 218 (1998), 161–174.

I. Novozamsky, T. M. Lexmond, and V. J. G. Houba. 1993. A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 51, 1-4 (1993), 47–58.

OCDE. 2000. Lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques. Essai n°106 : adsorption/désorption selon une méthode d'équilibres successifs. (2000).

I. Y. Padilla, T.-C. J. Yeh, and M. H. Conklin. 1999. The effect of water content on solute transport in unsaturated porous media. *Water Resources Research* 35, 11 (1999), 3303–3313.

K. H. Paus, J. Morgan, J. S. Gulliver, T. Leiknes, and R. M. Hozalski. 2014. Assessment of the hydraulic and toxic metal removal capacities of bioretention cells after 2 to 8 years of service. *Water, Air, & Soil Pollution* 225, 1 (2014), 1803.

G. Petrucci. 2012. *La diffusion du contrôle à la source des eaux pluviales urbaines : confrontation des pratiques à la rationalité hydrologique.* Ph.D. Dissertation. Université Paris-Est, France.

G. Petrucci, M.-C. Gromaire, M. F. Shorshani, and G. Chebbo. 2014. Nonpoint source pollution of urban stormwater runoff : a methodology for source analysis. *Environmental Science and Pollution Research* 21, 17 (2014), 10225–10242.

P. Piguet, A. Parriaux, and M. Bensimon. 2008. The diffuse infiltration of road runoff : An environmental improvement. *Science of the Total Environment* 397 (2008), 13–23.

F. F. Pitard. 1993. *Pierre Gy's sampling theory and sampling practice, second edition : Heterogeneity, sampling correctness, and statistical process control.* CRC Press.

R. Pitt, S. Clark, and R. Field. 1999. Groundwater contamination potential from stormwater infiltration practices. *Urban Water* 1, 3 (1999), 217–236.

R. Quinn and A. Dussaillant. 2014a. Modeling Heavy Metal Behavior in Sustainable Drainage Systems : A Case Study. *Clean - Soil, Air, Water* 42, 2 (2014), 160–168.

R. Quinn and A. Dussaillant. 2014b. Predicting infiltration pollutant retention in bioretention sustainable drainage systems : model development and validation. *Hydrology Research* 45, 6 (2014), 855–867.

F. Remmler and U. Hütter. 2001. *Advances in Urban Stormwater and Agricultural Runoff Source Controls.* Kluwer Academic Publishers, Chapter Field-investigations of pollutants in stormwater runoff, seepage water and topsoil of stormwater infiltration sites, 131–140.

L. A. Richards. 1931. Capillary conduction of liquids through porous media. *Physics* 1 (1931), 318–333.

P. Robert-Sainte. 2009. *Contribution des matériaux de couverture à la contamination métallique des eaux de ruissellement.* Ph.D. Dissertation. Université Paris-Est, France.

C. Rollin and F. Quiot. 2005. *Hydrocarbures aromatiques polycycliques : Acquisition des données d'entrée des modèles analytiques ou numériques de transferts dans les sols et les eaux souterraines.* Technical Report. Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS), France.

C. Rollin, F. Quiot, and S. Denys. 2005. *Hydrocarbures aromatiques polycycliques : Données d'entrée des modèles analytiques ou numériques de transferts dans les sols et les eaux souterraines. Synthèse bibliographique relative aux paramètres Kd (sorption) et T1/2 (biodégradation).* Technical Report. Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS), France.

L. Rossi. 1998. *Qualité des eaux de ruissellement urbaines.* Ph.D. Dissertation. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse.

S Roulier, B Robinson, E. Kuster, and R Schulin. 2008. Analysing the preferential transport of lead in a vegetated roadside soil using lysimeter experiments and a dual-porosity model. *European Journal of Soil Science* 59, 1 (2008), 61–70.

V. Ruban. 2005. *Caractérisation et gestion des sédiment de l'assainissement pluvial.* Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.

K. L. Rule, S. D. W. Comber, D. Ross, A. Thornton, C. K. Makropoulos, and R. Rautiu. 2006. Diffuse sources of heavy metals entering an urban wastewater catchment. *Chemosphere* 63, 1 (2006), 64–72.

J. Sage. 2016. *Concevoir et optimiser la gestion hydrologique du ruissellement pour une maîtrise à la source de la contamination des eaux pluviales urbaines.* Ph.D. Dissertation. Université Paris-Est, France.

J. Sage, E. Berthier, and M.-C. Gromaire. 2015a. Stormwater management criteria for on-site pollution control - A comparative assessment of international practices. *Environmental Management* 56, 1 (2015), 66–80.

J. Sage, C. Bonhomme, S. Al Ali, and M.-C. Gromaire. 2015b. Performance assessment of a commonly used "accumulation and wash-off" model from long-term continuous road runoff turbidity measurements. *Water Research* 78 (2015), 47–59.

J. Sastre, G. Rauret, and M. Vidal. 2007. Sorption-desorption tests to assess the risk derived from metal contamination in mineral and organic soils. *Environment International* 33, 2 (2007), 246–256.

M. G. Schaap, F. J. Leij, and M. Th. van Genuchten. 2001. Rosetta : A computer program for estimating soil hydraulic parameters with hierarchical pedotransfer functions. *Journal of Hydrology* 251, 3-4 (2001), 163–176.

Scheidegger. 1961. General theory of dispersion in porous media. *Journal of Geophysical Research* 66, 10 (1961), 3273–3278.

R. A. Schroeder. 1995. *Potential for chemical transport beneath a stormwater runoff recharge (retention) basin for an industrial catchment in Fresno, California. Water-resources investigations Report 93-4140.* Technical Report. US Geological Survey.

R. K. Schulz. 1965. Soil chemistry of radionuclides. *Health Physics* 11, 12 (1965), 1317–1324.

D. Schulze-Makuch. 2005. Longitudinal dispersivity data and implications for scaling behavior. *Ground Water* 43, 3 (2005), 443–456.

A. P. Schwab, D. S. Zhu, and M. K. Banks. 2008. Influence of organic acids on the transport of heavy metals in soil. *Chemosphere* 72, 6 (2008), 986–994.

SEGI. 2013. *Diagnostic bassins et fossés - Fiche bassin BFM 01 - Greffière.* Technical Report. Communauté d'agglomération du Val d'Orge.

T. K. Sen and K. C. Khilar. 2006. Review on subsurface colloids and colloid-associated contaminant transport in saturated porous media. *Advances in Colloid and Interface Science* 119, 1-3 (2006), 71–96.

J. Simunek, N. J. Jarvis, M. Th. van Genuchten, and A. Gärdenäs. 2003. Review and comparison of models for describing non-equilibrium and preferential flow and transport in the vadose zone. *Journal of Hydrology* 272 (2003), 14–35.

J. Simunek, M. Sejna, H. Saito, M. Sakai, and M. Th. van Genuchten. 2013. *The HYDRUS-1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media. Version 4.16.* Technical Report. Department of Environmental Sciences, University of California Riverside.

J. M. Soria-Ugalde. 2003. *Identification des paramètres hydrodynamiques du sol par modélisation inverse des flux d'infiltration : application aux échelles locales et hydrologiques.* Ph.D. Dissertation. Institut national polytechnique de Grenoble, France.

M. Soutter, A. Mermoud, and A. Musy. 2007. *Ingénierie des eaux et du sol : Processus et aménagements.* Presses Polytechniques Universitaires Romandes, Lausanne, Suisse.

D. L. Sparks. 2003. *Environmental soil chemistry, second edition.* Academic Press - Elsevier.

G. Sposito. 2008. *The chemistry of soils, second edition.* Oxford University Press.

G. Springob and J. Böttcher. 1998. Parameterization and regionalization of Cd sorption characteristics of sandy soils. II. Regionalization : Freundlich k estimates by pedotransfer functions. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 161, 6 (1998), 689–696.

K. Srogi. 2007. Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons : a review. *Environmental Chemistry Letters* 5, 4 (2007), 169–195.

P. Stengel and S. Gelin. 1998. *Sol : interface fragile.* INRA Editions.

A.-M. Strömvall, M. Norin, and T. Pettersson. 2007. *Highway and Urban Environment. Proceedings of the 8th Highway and Urban Environment Symposium.* Springer Verlag, Chapter Organic contaminants in urban sediments and vertical leaching in road ditches, 235–247.

W. Stumm. 1992. *Chemistry of the solid-water interface. Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems.* Wiley-Interscience.

T. R. Sun, L. Cang, Q. Y. Wang, D. M. Zhou, J. M. Cheng, and H. Xu. 2010. Roles of abiotic losses, microbes, plant roots, and root exudates on phytoremediation of PAHs in a barren soil. *Journal of Hazardous Materials* 176, 1-3 (2010), 919–925.

S. Szenknect. 2003. *Transfert de radioéléments en zone non saturée. Etude expérimentale et modélisation appliquées au Site Pilote de Tchernobyl.* Ph.D. Dissertation. Université Joseph Fourier - Grenoble 1, France.

D. Tedoldi, G. Chebbo, D. Pierlot, Y. Kovacs, and M.-C. Gromaire. 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 (2016), 904–926.

C. W. Thornthwaite. 1948. An Approach toward a Rational Classification of Climate. *Geographical Review* 38, 1 (1948), 55–94.

T. D. Tran-Ngoc. 2008. *Transport de solutés dans un milieu à double porosité non saturé. Modélisation par homogénéisation et applications.* Ph.D. Dissertation. Université Joseph Fourier - Grenoble 1, France.

A. Tremel-Schaub and I. Feix. 2005. *Contamination des sols : Transferts des sols vers les plantes.* EDP Sciences/ADEME.

A. S. Tsibart and A. N. Gennadiev. 2013. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in soils : sources, behavior, and indication significance (a Review). *Soil Chemistry* 46, 7 (2013), 728–741.

M. Th. van Genuchten. 1980. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society of America Journal* 44, 5 (1980), 892–898.

M. Th. van Genuchten and W. J. Alves. 1982. *Analytical solutions of the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation. Technical Bulletin 1661.* Technical Report. US Department of Agriculture. Agricultural research service.

M. Th. van Genuchten and P. J. Wierenga. 1976. Mass transfer studies in sorbing porous media. I. Analytical solutions. *Soil science society of America Journal* 40, 4 (1976), 473–480.

J. Vanderborght and H. Vereecken. 2007. Review of dispersivities for transport modeling in soils. *Vadose Zone Journal* 6, 1 (2007), 29–52.

F. A. Vega, M. L. Andrade, and E. F. Covelo. 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 (2010), 522–533.

A. Voegelin, K. Barmettler, and R. Kretzschmar. 2003. Heavy metal release from contaminated soils : comparison of column leaching and batch extraction results. *Journal of Environmental Quality* 32, 3 (2003), 865–875.

VSA. 2002. *Evacuation des eaux pluviales : Directive sur l'infiltration, la rétention et l'évacuation des eaux pluviales dans les agglomérations.* Association suisse des professionnels de la protection des eaux (Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute).

M. Werkenthin, B. Kluge, and G. Wessolek. 2014. Metals in European roadside soils and soil solution - A review. *Environmental Pollution* 189 (2014), 98–110.

W. Wilcke. 2000. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soil - a Review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 163, 3 (2000), 229–248.

T. Winiarski, J.-P. Bedell, C. Delolme, and Y. Perrodin. 2006. The impact of stormwater on a soil profile in an infiltration basin. *Hydrogeology Journal* 14, 7 (2006), 1244–1251.

T. Winiarski, L. Lassabatere, R. Angulo-Jaramillo, and D. Goutaland. 2013. Characterization of the heterogeneous flow and pollutant transfer in the unsaturated zone in the fluvio-glacial deposit. *Procedia Environmental Sciences* 19 (2013), 955–964.

B. Woods Ballard, S. Wilson, H. Udale-Clarke, S. Illman, T. Scott, R. Ashley, and R. Kellagher. 2015. *The SuDS Manual.* CIRIA, London.

J. Y. Yang, X. E. Yang, Z. L. He, T. Q. Li, J. L. Shentu, and P. J. Stoffella. 2006. Effects of pH, organic acids, and inorganic ions on lead desorption from soils. *Environmental Pollution* 143, 1 (2006), 9–15.

S. Zgheib. 2009. *Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire*. Ph.D. Dissertation. Université Paris-Est, France.

K. Zhang, A. Randelovic, A. Deletic, D. Page, and D. T. McCarthy. 2016. Stormwater biofilters : a new validation modelling tool. *Ecological Engineering* 87 (2016), 53–61.

W. Zhang, S. Zhang, C. Wan, D. Yue, Y. Ye, and X. Wang. 2008. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall. *Environmental Pollution* 153, 3 (2008), 594–601.

Q. Zhou. 2014. A Review of Sustainable Urban Drainage Systems considering the climate change and urbanization impacts. *Water* 6, 4 (2014), 976–992.

Annexes

Liste des communications

Dans des revues avec comité de lecture

D. Tedoldi, G. Chebbo, D. Pierlot, Y. Kovacs, M.-C. Gromaire. 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, **2016**. pp. 904-926.

D. Tedoldi, G. Chebbo, D. Pierlot, P. Branchu, Y. Kovacs, M.-C. Gromaire. Spatial distribution of heavy metals in the surface soil of source-control stormwater infiltration devices – Inter-site comparison. *Science of The Total Environment* 579, **2017**. pp. 881-892.

D. Tedoldi, G. Chebbo, D. Pierlot, Y. Kovacs, M.-C. Gromaire. Assessment of metal and PAH profiles in SUDS soil based on an improved experimental procedure. *Journal of Environmental Management* 202, **2017**. pp. 151-166.

K. Flanagan, D. Tedoldi, P. Branchu, M.-C. Gromaire. Caractérisation du fonctionnement d'un ouvrage de gestion à la source du ruissellement de voirie : approche par modélisation hydrologique et par cartographie de la contamination du sol. *La Houille Blanche* 3, **2017**. pp. 5-13.

Dans des conférences nationales et internationales

D. Tedoldi, M.-C. Gromaire, Y. Kovacs, D. Pierlot, G. Chebbo. Modelling the long-term accumulation and migration of heavy metals in Sustainable Urban Drainage Systems : a sensitivity analysis. *Urban Drainage Modelling*, Québec, **2015**.

D. Tedoldi, D. Pierlot, P. Branchu, Y. Kovacs, G. Chebbo, O. Fouché, P.-A. Lessault, M.-C. Gromaire. Rétention et transfert de polluants dans le sol d'un ouvrage d'infiltration des eaux pluviales urbaines – Variabilité de la contamination de surface en éléments traces métalliques. *$40^{èmes}$ journées scientifiques du GFHN*, Marne-la-Vallée, **2015**.

D. Tedoldi, G. Chebbo, D. Pierlot, P. Branchu, Y. Kovacs, M.-C. Gromaire. Heavy metal accumulation in the surface soil of SUDS : spatial variability of contamination and inter-site comparison. *Novatech*, Lyon, **2016**.

P. Branchu, C. Franck-Néel, K. Flanagan, D. Tedoldi, L. Jean-Sorro. Use of Field portable X-ray fluorescence for ordinary urban soils : illustration of various applications. *Soils of Urban, Industrial, Traffic and Mining Areas*, Moscou, **2017**.

D. Tedoldi, K. Flanagan, G. Chebbo, P. Branchu, D. Pierlot, M.-C. Gromaire. Towards a better identification of contaminant retention mechanisms in SUDS soil : Zr deficit as a tracer of sediment accumulation. *International Conference on Urban Drainage*, Prague, **2017**.

D. Tedoldi, G. Chebbo, A. Gaillot, D. Pierlot, M.-C. Gromaire. Evaluation of an improved modelling approach for the retention of heavy metals in SUDS soil. *International Conference on Urban Drainage*, Prague, **2017**.

Science of the Total Environment 569–570 (2016) 904–926

Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv

Review

Impact of runoff infiltration on contaminant accumulation and transport in the soil/filter media of Sustainable Urban Drainage Systems: A literature review

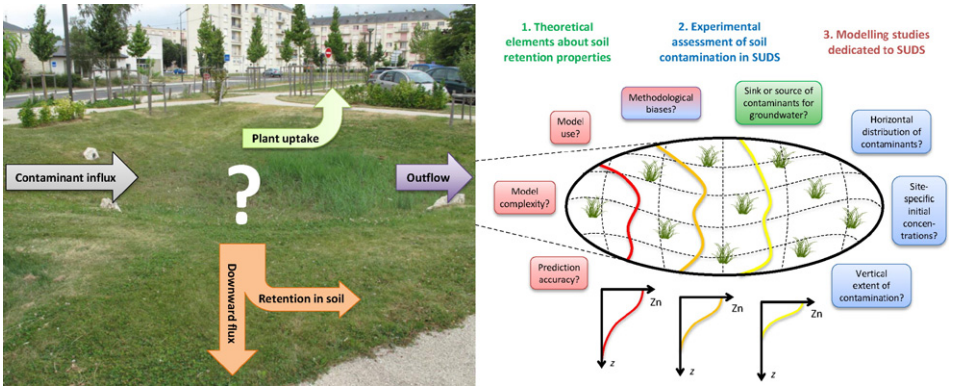
Damien Tedoldi [a,b,*], Ghassan Chebbo [a,c], Daniel Pierlot [b], Yves Kovacs [b], Marie-Christine Gromaire [a]

[a] LEESU, UMR MA 102, École des Ponts, AgroParisTech, UPEC, UPE, Champs-sur-Marne, 6-8 avenue Blaise Pascal, Cité Descartes, 77455 Marne-la-Vallée Cedex 2, France
[b] SEPIA, 53 rue de Turbigo, 75003 Paris, France
[c] Faculty of Engineering III, Lebanese University, Hadath, Lebanon

HIGHLIGHTS

- Soil may act as a physicochemical and mechanical filter for some contaminants.
- An accumulation of metals and PAH is commonly observed at the surface of SUDS.
- Most studies suggest contamination is restricted to the upper 10 to 30 cm of soil.
- There is no consensus regarding the level of complexity to be used in models.
- There is a need for thorough experimental characterizations with a unified protocol.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:
Received 25 February 2016
Received in revised form 27 April 2016
Accepted 28 April 2016
Available online 16 July 2016

Editor: F. Riget

Keywords:
SUDS
Trace metals
Organic compounds
Spatial distribution
Sampling
Modeling

ABSTRACT

The increasing use of Sustainable Urban Drainage Systems (SUDS) for stormwater management raises some concerns about the fate of ubiquitous runoff micropollutants in soils and their potential threat to groundwater. This question may be addressed either experimentally, by sampling and analyzing SUDS soil after a given operating time, or with a modeling approach to simulate the fate and transport of contaminants. After briefly reminding the processes responsible for the retention, degradation, or leaching of several urban-sourced contaminants in soils, this paper presents the state of the art about both experimental and modeling assessments. In spite of noteworthy differences in the sampling protocols, the soil parameters chosen as explanatory variables, and the methods used to evaluate the site-specific initial concentrations, most investigations undoubtedly evidenced a significant accumulation of metals and/or hydrocarbons in SUDS soils, which in the majority of the cases appears to be restricted to the upper 10 to 30 cm. These results may suggest that SUDS exhibit an interesting potential for pollution control, but antinomic observations have also been made in several specific cases, and the inter-site concentration variability is still difficult to appraise. There seems to be no consensus regarding the level of complexity to be used in models. However, the available data deriving from experimental studies is generally limited to the contamination profiles and a few parameters of the soil, as a result of which "complex" models (including

* Corresponding author at: LEESU, 6-8 avenue Blaise Pascal, Cité Descartes, Champs-sur-Marne, 77455 Marne-la-Vallée Cedex 2, France.
E-mail addresses: damien.tedoldi@leesu.enpc.fr (D. Tedoldi), chebbo@leesu.enpc.fr (G. Chebbo), dp@sepia-uw.fr (D. Pierlot), yk@sepia-uw.fr (Y. Kovacs), gromaire@leesu.enpc.fr (M.-C. Gromaire).

http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.215
0048-9697/© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

colloid-facilitated transport for example) appear to be difficult to validate before using them for predictive evaluations.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

Contents

1. Introduction . . . 905
2. Pollution sinks or sources: main processes influencing the fate of contaminants in soils . . . 906
2.1. Retention and degradation mechanisms . . . 906
2.2. Phenomena increasing the contaminants' mobility . . . 908
3. Experimental assessments of soil/media contamination in SUDS . . . 908
3.1. Methodological aspects: a need for harmonization . . . 908
3.1.1. Sampling methodology . . . 908
3.1.2. "Control" samples . . . 911
3.1.3. Analyses of contaminants and additional physicochemical measurements . . . 912
3.1.4. How to define a "contaminated" site? . . . 912
3.2. Distribution of contaminants in soil: main findings . . . 913
3.2.1. Horizontal distribution of heavy metals . . . 913
3.2.2. Horizontal distribution of organic contaminants . . . 913
3.2.3. Vertical distribution of heavy metals . . . 913
3.2.4. Vertical distribution of organic contaminants . . . 917
3.2.5. Deviations from the common findings . . . 917
3.3. Correlations between metal concentrations and soil parameters . . . 917
4. Modeling the fate and transport of contaminants in SUDS . . . 917
4.1. Structure of the models . . . 918
4.2. Study-specific modeling frameworks . . . 918
4.2.1. Purposes of the studies . . . 918
4.2.2. Hydrodynamics and solute transport . . . 919
4.2.3. Particulate and colloidal transport . . . 919
4.3. Available data, parameter estimation and potential for model validation . . . 919
4.3.1. Soil physical parameters . . . 920
4.3.2. Sorption isotherms . . . 921
4.3.3. Specific parameters . . . 921
4.3.4. Initial and boundary conditions . . . 921
4.4. Potentialities and limits of the models . . . 921
4.4.1. Are the models capable of replicating experimental measurements? . . . 921
4.4.2. What are the major uncertainties? . . . 922
4.4.3. Main findings of the sensitivity analyses . . . 922
5. Conclusions and research needs . . . 922
References . . . 924

1. Introduction

In a context of increasing urbanization and rising levels of impervious cover, Sustainable Urban Drainage Systems (SUDS) are becoming a widespread approach for stormwater management, because of their largely recognized hydraulic and hydrologic benefits. Their implementation enables to attenuate peak runoff, reduce combined sewer overflows to receiving water, and contribute to groundwater recharge (Davis et al., 2009; Ferguson, 1994; Fletcher et al., 2014; Zhou, 2014). Among these techniques, the use of facilities allowing for water infiltration, such as swales, rain gardens, or infiltration basins, is generally favored in areas whose hydrogeological context enables it. Given their easy integration in urban environments, SUDS may drain a wide variety of watersheds (*e.g.* residential, commercial or industrial zones, car parks, roads and highways) (US-EPA, 1993), which have been shown to generate different loads of micropollutants *via* runoff (Gasperi et al., 2014; Göbel et al., 2007; Kayhanian et al., 2012). Hence, over the last decades, questions have increasingly emerged concerning the generalization of infiltration as a stormwater management practice and its potential impact on pollutant fluxes at different scales (from the device to the catchment). Insofar as a part of the runoff volume is infiltrated into the soil beneath SUDS, and considering the contaminant concentrations likely to be found, logical concerns have arisen about (*i*) the soil's ability to fix these chemical species, (*ii*) the risks of groundwater quality impairment (Mikkelsen et al., 1994; Pitt et al., 1999), and (*iii*) the design criteria and maintenance operations which should be prescribed on these systems, so as to optimize their functioning and meet the legal requirements regarding soil contamination.

This paper presents a comprehensive inventory of the approaches which may enable to address the fate and transport of urban-sourced contaminants beneath infiltration-based SUDS, focusing on ubiquitous substances in runoff water with a high affinity for soil constituents, which are then likely to accumulate in soil/filter media (LeFevre et al., 2014). The complementary objectives consist in: (*i*) understanding the processes responsible for contaminant retention, degradation, or leaching in soil or filter media and the corresponding pedological parameters of interest, (*ii*) identifying the prevalence (or lack) of established procedures for experimental assessments of these facilities, (*iii*) synopsizing the present knowledge which can be derived from the results of field studies and isolating the remaining uncertainties, and finally (*iv*) evaluating the ability of models to replicate the observed behavior and to be used as prediction tools. So far, the most documented contaminants have been heavy metals and PAH, because of their persistence in soils and the health hazards they may induce (Werkenthin et al., 2014). The first chapter reminds some theoretical elements about the various phenomena governing the fate and transport of contaminants; the second chapter reviews the experimental assessments of soil/media contamination in or beneath SUDS; the third one is

dedicated to the application of a reactive transport model to the specific case of SUDS allowing for infiltration.

2. Pollution sinks or sources: main processes influencing the fate of contaminants in soils

The potential for contaminant accumulation, degradation, or leaching in soil- or media-based SUDS originates from a combination of physical, physicochemical, and biological processes which take place in soil – as well as in any reactive porous media – during water infiltration (Sposito, 2008). As a result, the solid phase may have two antagonistic effects on the soil solution, acting either as a sink or as a source of contaminants (Figs. 1 and 2). Theoretically understanding these processes is essential to accurately evaluate the ability of a SUDS material to intercept the pollutant fluxes, and the contaminant enrichment to be expected. Therefore, this chapter is dedicated to briefly reviewing the mechanisms which may have an impact on the fate of heavy metals and hydrophobic organic contaminants in soils.

2.1. Retention and degradation mechanisms

The processes occurring in soil may be classified in two types: (*i*) conservative phenomena, which only modify the contaminants' speciation and mobility, and (*ii*) "sink" phenomena for the system {soil + soil solution}, such as degradation mechanisms (Sparks, 2003). Trace metals are not subjected to non-conservative processes in soils (Kabata-Pendias, 2011; Selim and Iskandar, 1999), while organic contaminants undergo both types of mechanisms (Tsibart and Gennadiev, 2013; Wilcke, 2000) (Figs. 1 and 2).

Metals' mobility in soil solution is mainly governed by the presence and amount of several constituents in the solid phase: (*i*) mineralogical clays, (*ii*) Fe, Al and Mn oxides, (*iii*) soil organic matter, and (*iv*) carbonates (Alloway, 2013). The wide variety of physicochemical reactions which cause metal accumulation at the solid/water interface can be classified according to the type of interaction, as follows:

- *Physisorption* is caused by electrostatic and van der Waals interactions, due to the soil's surface charge density; this mechanism is referred to as "non-specific adsorption" since any equally-charged species (*e.g.* major cations) are approximately retained in the same way (Atkins and de Paula, 2012). The sorbed ions are believed to retain their solvation shell (McNaught and Wilkinson, 1997). It is a fast but easily reversible process for non-porous particles (Calvet, 2013).
- *Chemisorption* implies short-range interactions (*i.e.* covalent or coordination bonds) between a metal and a surface reactive group acting as a ligand. The functional groups responsible for the chemisorption of metals are (*i*) hydroxyl groups ≡X–OH found on metal oxides/hydroxides (X being a Fe, Al or Mn atom) and on the edge of clay sheets (Jackson, 1998; McBride, 1991), and (*ii*) various free radicals on organic molecules (Bradl, 2004; Calvet, 2013). The soil's reactivity depends both on its surface structure and on the chemical species, so this phenomenon is called "specific adsorption". It leads to a more stable retention because of a higher binding energy (Atkins and de Paula, 2012; Bourg, 1988).
- Unlike sorption mechanisms, *precipitation* implies the development of a three-dimensional crystalline structure, when the soil solution becomes oversaturated; it is thus governed by the concentrations in aqueous phase (Sposito, 2008). Precipitation may contribute to

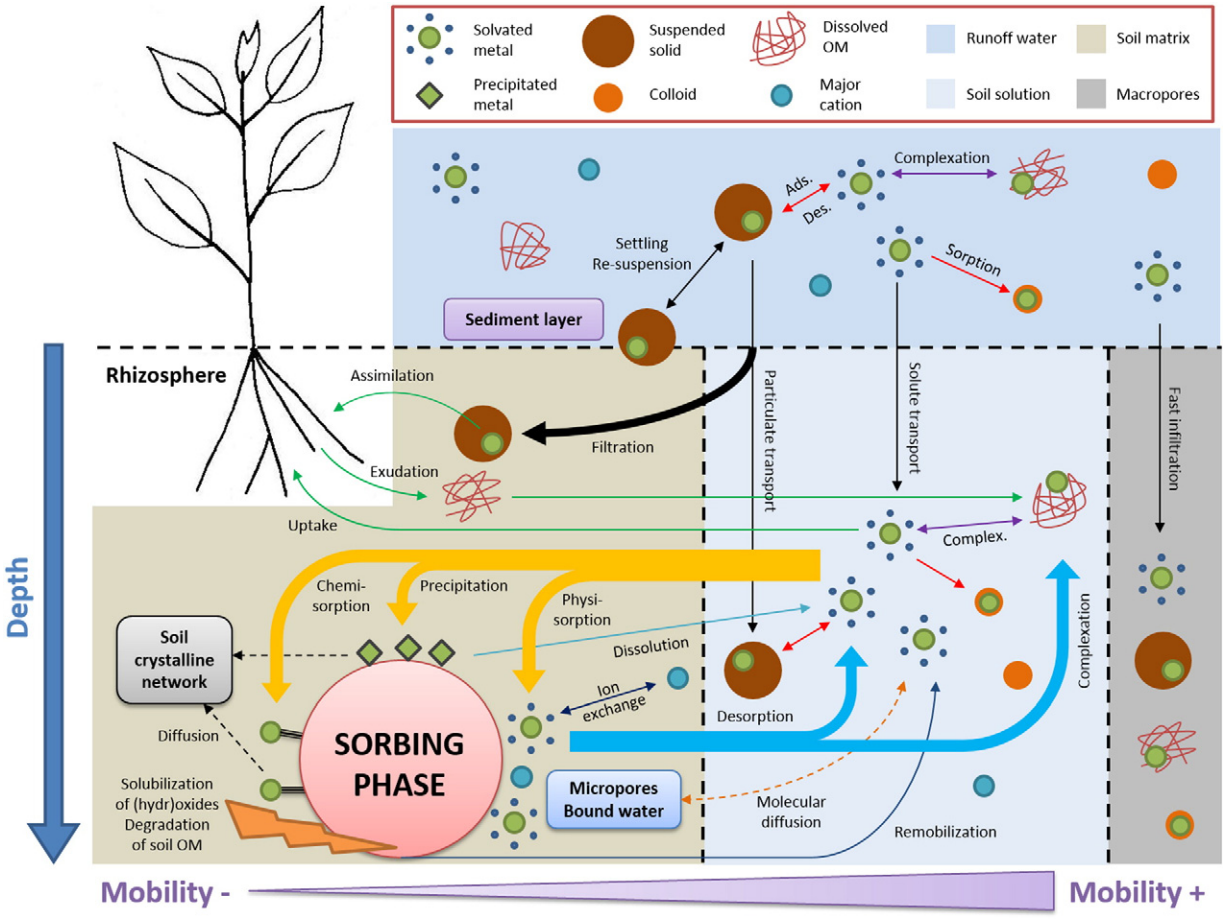


Fig. 1. Retention and transport mechanisms involving heavy metals in soils.

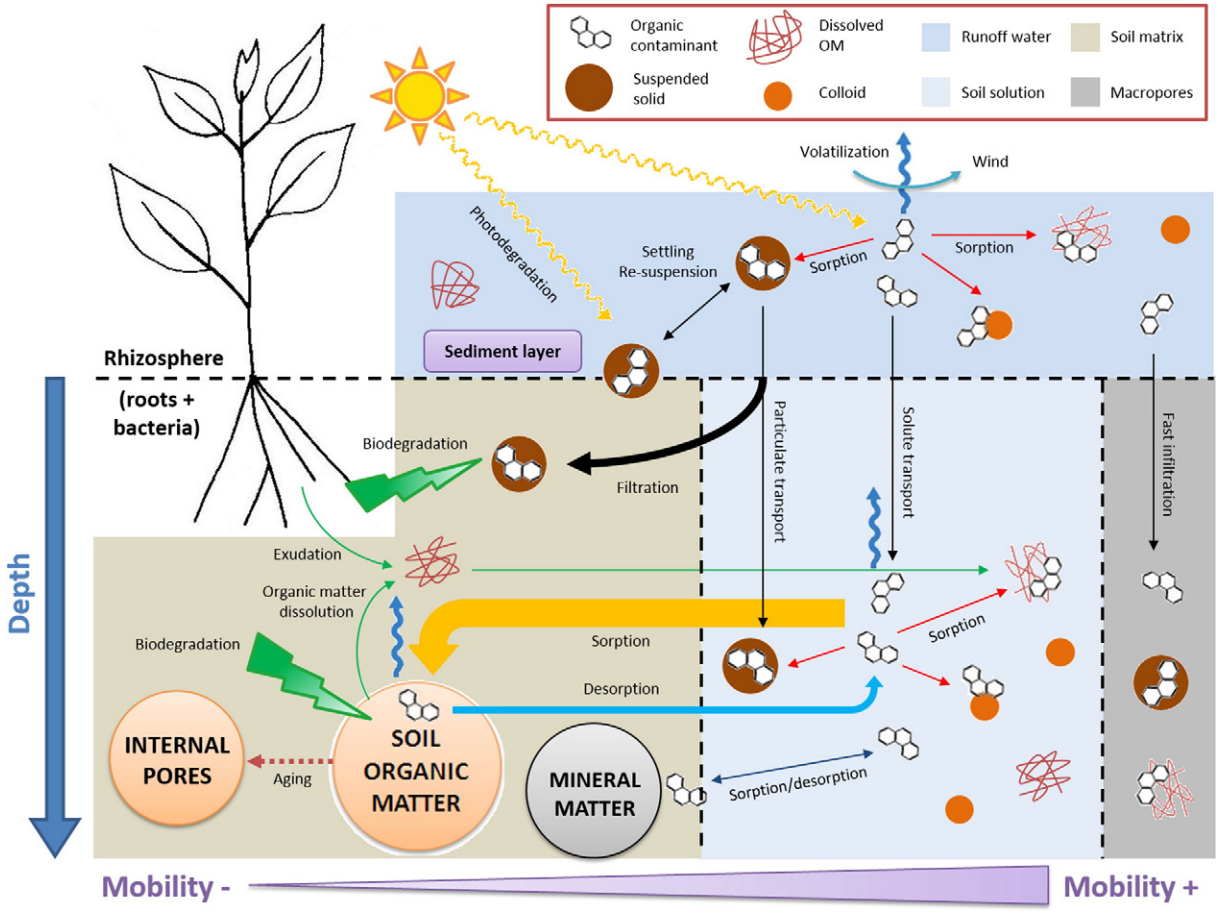


Fig. 2. Retention, degradation and transport mechanisms involving hydrophobic organic contaminants in soils.

heavy metals immobilization, in case of highly-contaminated infiltration water (Bourg, 1988; Stumm, 1992).

Non-polar organic contaminants such as PAH also undergo sorption in soils; they have a strong affinity to organic compounds, especially humic substances, with increasing stability over contact time (Beck et al., 1996; Hwang et al., 2003; Srogi, 2007; Tsibart and Gennadiev, 2013). It is often considered that their sorption onto external surfaces of soil particles is instantaneous, and is followed by a kinetically limited, diffusion-like process, referred to as "contamination aging" (Gourdon and Barriuso, 2002; Leroy et al., 2015; Maliszewska-Kordybach, 2005; Pignatello and Xing, 1996); this tends to decrease the contaminants' bioavailability and may lead to non-reversible retention (Brusseau et al., 1991). In some particular situations, such as soils with low organic matter levels, mineral matter may act as a sorbing phase for either PAH or mobile humic material to which the contaminants are bound, but this was proven to be entirely reversible (Calvet, 2013; Gabet, 2004). Organic species are also submitted to non-conservative processes such as biodegradation, photodegradation or volatilization (Haritash and Kaushik, 2009; Imfeld et al., 2009; Jauzein, 1995). Abiotic reactions mostly affect low-molecular-weight compounds with higher vapor pressures (Rollin et al., 2005; Wilcke, 2000); for example, during pot experiments, the contribution of abiotic losses has been shown to be ≥80% for phenanthrene (Sun et al., 2010). High-molecular-weight species seem to be mainly affected by biologic processes, except in anoxic conditions (Bouwer et al., 1984; Holman et al., 1999; Leroy et al., 2015).

The fate of particle-bound contaminants in urban runoff is related to that of *suspended solids*: the latter may either participate in contaminant retention, if they settle within the infiltration device or are trapped by physical filtration, or act as contamination vectors in case of particle breakthrough, depending on their granulometry, the pore-size distribution, and the clogging of soil (McGechan, 2002). The chemical species considered in most experimental studies have contrasting affinities to the solid phases: Pb and hydrophobic organic compounds are mostly in particulate form (Zhang et al., 2008); Cu has been shown to easily sorb onto organic matter (either in dissolved or solid form, which has antagonistic effects on its mobility); Zn, whose dissolved fraction is higher than Pb or Cu in runoff, is more mobile in soils due to its lower affinity to Fe, Al and Mn oxides and organic matter (Durand, 2003; Glenn et al., 2001). Although metal carbonates ($CuCO_3$, $PbCO_3$, *etc.*) may be formed in calcareous soils (Martinez and Motto, 2000), the sorbed forms of Zn and Cu are generally more stable than precipitated ones, except franklinite ($ZnFe_2O_4$), and cuprous ferrite ($Cu_2Fe_2O_4$) in reducing conditions (Alloway, 2013; Cavallaro and McBride, 1978; Dudley et al., 1991). Most Pb minerals are phosphates (*e.g.* $Pb_3(PO_4)_2$, $Pb_5(PO_4)_3OH$, or $Pb_5(PO_4)_3Cl$), which are less likely to occur in unamended urban soils (Santillan-Medrano and Jurinak, 1975). Sorption may also be influenced by several abiotic parameters such as media pH: Pb, Cu, Zn, and Cd hydrolyze at pH > 7.6, 7.7, 9.0, and 10.1 respectively, and the hydrolyzed form $M(OH)^+$ (M being the metal atom) is more strongly adsorbed to the soil surface (Davis and Leckie, 1978). Moreover, the surface sites ≡X–OH have acido-basic properties and sorption is enhanced onto the basic form ≡X–O^- (Bourg, 1988).

On the basis of these general processes, the potential for contaminant interception in a given pedo-geological environment obviously depends on the composition of the solid phase, and the relative abundance of every sorbing constituent of the soil/media. Thus the importance of each individual mechanism varies according to the site-specific soil characteristics, which can be experimentally assessed *via* several soil parameters and physicochemical measurements (see Section 3.1.3).

2.2. Phenomena increasing the contaminants' mobility

All mechanisms mentioned above do not lead to irreversible retention: sorbed species may be transferred back to the soil solution because of several processes (Figs. 1 and 2). However, it is rather common to experimentally notice a desorption hysteresis, meaning that a part of the contaminants cannot be desorbed by lowering their solute concentrations in the same physicochemical conditions (Barbosa and Hvitved-Jacobsen, 1999).

Since the binding energy involved in physisorption is low (McNaught and Wilkinson, 1997), ion exchange and competitive sorption may occur in the presence of other cations such as Na^+, K^+, or Ca^{2+} (Basta and Tabatabai, 1992; Voegelin et al., 2003). Increasing ionic strength, with addition of road de-icing salts for example, leads to metal desorption (Amrhein and Strong, 1990; Blackström et al., 2004; Norrström, 2005); it was observed that Cd and Zn concentrations in soil water may temporarily increase by a factor of 20, whereas the impact on Pb and Cu seems to be lesser (Bauske and Goetz, 1993; Nelson et al., 2009). Dissolved organic ligands in the soil solution (such as fulvic or amino acids, phenolic or aliphatic compounds) may form solute complexes or chelates with metals whose affinity is sufficient (especially Cu and Pb); the latter are then desorbed from the solid matrix, become more mobile and likely to be transferred to lower horizons (Fotovat and Naidu, 1998; Schwab et al., 2008; Yang et al., 2006). These ligands originate from microbial or root activity, from the degradation of soil organic matter or soil-enriching agents such as mulch, or from runoff (Clark and Pitt, 1999; Kalbitz et al., 2000). A similar mechanism intervenes in the desorption of hydrophobic organic contaminants which bind to dissolved organic carbon.

A change in the solute concentrations, pH or redox state may invert the precipitation equilibria and cause the dissolution of precipitated metals (Bourg, 1988). Similarly, Fe, Al and Mn oxides may also be solubilized in anoxic media such as clogged or frequently flooded devices, leading to the remobilization of previously sorbed contaminants (Charlatchka and Cambier, 2000). Not only does the degradation of soil organic matter by microorganisms have the same outcome on sorbed species, but it additionally causes an increase in dissolved organic carbon in the soil solution. Several studies also evidenced the significant role of colloids in the mobilization and dispersion of metallic and organic contaminants, since they generally have a high specific surface area, may act as chelating agents for metals and organic molecules, and then serve as a transport vector in soils (Amrhein et al., 1993; de Jonge et al., 2004; Frimmel et al., 2007; McGechan and Lewis, 2002; Sen and Khilar, 2006).

Soil macropores and heterogeneities may cause preferential flow and transport, defined by Jarvis (2007) as "the generation of lateral differences […] either in water pressures, or solute concentrations, or both, during vertical flow and transport", which could occur at a wide range of scales. Regarding the fate of contaminants in soils, this element induces significant uncertainties, both in the understanding of the phenomena at stake, and in their modeling. The presence of non-uniform water flow conditions is often assumed to favor deep transfer of contaminants (Jarvis, 2007; Jensen, 2004), but it is not clear to what extent. Several studies suggest that the soil surrounding preferential flow pathways (generally evidenced by dye experiments) may have different physicochemical properties than the rest of the soil matrix at the same depth (Bundt et al., 2001), and higher levels of contamination (Garrido and Helmhart, 2012; Knechtenhofer et al., 2003).

3. Experimental assessments of soil/media contamination in SUDS

This chapter provides a literature review on both methodologies and results of the studies which investigated contaminant accumulation within soil (or bioretention media) in or beneath SUDS due to stormwater infiltration. It summarizes >40 references covering a research period of approximately 40 years, since the first concerns about the contamination of infiltration-based drainage systems emerged in the 1970s, with a noticeable increase in the number of studies (29) in the past 15 years, as the topic benefited from growing attention. Most of the reviewed articles were published in journals whose scope includes engineering aspects of water or environmental management (*e.g. Water Science & Technology*; *Environmental Science & Technology*; *Journal of Environmental Engineering*; *Ecological Engineering*), or anthropogenic impacts on environmental quality (*e.g. Science of the Total Environment*; *Environmental Pollution*; *Water, Air, & Soil Pollution*; *Journal of Environmental Quality*). Various types of devices have been assessed, with contrasting sizes (from several square meters to >1 ha) and ages (from several months to 50 years), and different types of catchment, but all of them are soil- or media-based facilities. So as to ensure consistency throughout the text, the SUDS designation will follow the nomenclature proposed in the SUDS Manual (Woods Ballard et al., 2015); therefore it may slightly differ from the classification initially chosen by the authors. The investigated facilities can thus be categorized into five types of SUDS: infiltration basins (32), vegetated swales (14), filter strips (13), bioretention systems (42), and soakaways (22). The characteristics of each reported device are presented in Table 1 (type and area) and Table 4 (age and environment), with the maximum precision allowed by the reviewed articles. The chemical analyses generally focus on trace metals; presently, the fate of organic contaminants in SUDS suffers somewhat from a lack of documentation (10 articles focus on PAH and/or total hydrocarbons). After commenting on the methodological differences in the reviewed studies, we present separately the main findings about the spatial variability of contamination in the upper horizon, and the distribution of pollutants with depth; the next section is dedicated to the anomalous observations which differ from the common findings. The chapter ends with a discussion about the correlations which could be evidenced between metal concentrations and several soil parameters.

3.1. Methodological aspects: a need for harmonization

Experimental assessments generally follow one of these two distinct objectives: getting a representative estimate of the global contamination level in a SUDS (*i.e.* the mean soil concentration of each considered contaminant, with a controlled confidence interval), or getting a pattern of the whole pollution distribution within the device. Whatever the aim of the study, the potential variability of soil contamination requires dealing with several preliminary questions before undertaking any experimental characterization, among which: (*i*) how many sampling points are necessary? (*ii*) where should they be located in the device? (*iii*) which depths should be investigated? and (*iv*) how to get a "control" value corresponding to the initial state of the site? The purpose of this section is to compare the authors' sampling strategies regarding these four aspects.

3.1.1. Sampling methodology

Table 1 shows that there is no systematic methodology concerning the number of sampling points – which in most cases does not seem to be adjusted from any statistical consideration – nor regarding their location in the facilities. Based on a previous work by Gilbert (1987), Pennock et al. (2006) gave the minimal sample sizes for estimating the true mean of the contaminant concentration in soil with a controlled confidence level. Mason (1992), who proposed several methods aimed at optimizing the sampling design, stated that "judgmental" samplings (*i.e.* methods which involve the selection of sampling points based on knowledge held by the researcher) are justified when the goal of the study is to provide a pollution migration pattern. Most authors indeed took into account the location of the inflow point in their sampling campaigns (Achleitner et al., 2007; DiBlasi et al., 2009; Jones and Davis, 2013; Mikkelsen et al., 1996; Napier et al., 2009; Paus et al., 2013;

Table 1
Sampling methodologies of the reviewed studies: type and area of the assessed devices, number and location of the sampling points (when specified), depths of investigation.

	Authors	Area [N^{br}] of the study sites	N^{br} of sampling points	Location of the sampling points	Z_{max} [cm]	Z_i [cm]	Comments
Infiltration basins	Nightingale (1975)	50 m^2–7.28 ha [16]	1	Unspecified	30–60	0–5, 5–15, 15–30 (+30–60 for the sandy soils)	No discussion about the scale of the basin or the reproducibility of the measurements.
	Legret et al. (1992)	200 m^2 [1]	Unspecified	A 4-m-long and 1.75-m-deep trench was dug, and samples were taken along the trench (unspecified locations)	220	0–1, 35–45, 45–50, 50–52, 52–60, every 15 cm from 160 to 220 cm	The different layers of the engineered device were distinguished. The 60–160 layer was not sampled because of the presence of "*Nidaplast*" structures.
	Schroeder (1995)	0.5 ha [1]	6 (surface) + 1 (core)	In the flat bottom of the basin, at various distances from the inlet	150	0–1, 1–2, 2–4, 4–8, 4–16, 16–32, 32–64, 120–150	The upper 16 cm of the core correspond to a sediment layer.
	Norrström and Jacks (1998)	440 m^2 [1]	20	Random locations in the basin	20	Every 5 cm	One composite soil sample for each depth.
	Mason et al. (1999)	106 m^2 [1]	3	Unspecified	160	Upper 5 cm of the A horizon, 100, 160	3 sampling campaigns. The upper organic layer was not taken into account.
	Dechesne et al. (2004)	550 m^2 [1]	10	3 typical points (water inflow point, under the overflow, lowest point of the basin) + 7 random locations	110	Surface, 30–40, 60–70, 100–110	No pedological consideration for the vertical discretization.
	Barraud et al. (2005), Dechesne et al. (2005)	550–1905 m^2 [4]	3	Water inflow point, lowest point + a "common point representative of most of the basin surface"	≤70	0–5, 30–40 + below the geotextile	Cavities dug ⇒ soil collected all around the cavity at the chosen depths.
	Winiarski et al. (2006)	7400 m^2 [1]	3	Near the stormwater entry pipe, in the middle of the basin, at the other end of the basin	400	Every 5 cm to 50 cm, then every 20 cm to 4 m	
	Ganaye et al. (2007)	7400 m^2 [1]	5	A 13.5-m-long and 2.5-m-deep trench was dug with an excavator; 9 sections (1.5 m) were identified, 5 of which were sampled	250	Variable according to the soil texture (visual observation)	The upper sediment layer was sampled apart.
	Le Coustumer et al. (2007, 2008)	7400 m^2 [1]	102, 92, 99	10 m × 10 m regular grid	5	0–5	3 sampling campaigns over a 2-year period.
	Napier et al. (2009)	240–400 m^2 [2]	6–7	Following the inflow treatment sequence (inlet–middle–outlet)	20	0–10, 10–20	
	Camponelli et al. (2010)	446 m^2 [2]	12	2 sampling points along 6 transects running perpendicular from the roadway	50–90	Variable according to the soil texture and color (visual observation)	Z_{max} corresponds to the (variable) depth of the clay layer.
Vegetated swales	Lind and Karro (1995)	? [2]	3	Soil corings at different distances from the road	20	Every 5 cm	
	Remmler and Hütter (2001)	? [2]	1	"Near the influx area" of the device	30	0–2, 2–10, 10–20, 20–30	
	Achleitner et al. (2007)	? [1]	2 × 3	1 surface sample near the influx area + 1 core sample in the middle of the swale. Sampling method applied to 3 locations along the swale	30	0–5, 5–15, 15–30	
	Strömvall et al. (2007)	? [2]	2	Unspecified	40–190	Site 1: Surface, 30, 50, 70, 110, 150, 190. Site 2: Surface, 40, 100, 150	Z_{max} was not the same for each sampling point (even within a device) because of pedological differences.
	Ingvertsen et al. (2010, 2011)	~15 m^2 × n [7]	10 × n	n = 2 to 4 segments of 5 m in the swales; 10 core samples collected in each segment, at various distances from the bottom of the swales	25	0–5, 5–15, 15–25	One composite sample for each depth and each segment.
Filter strips	Amrhein et al. (1992)	? [1]	1	3 m from the highway, at a location where water/snow accumulation was often observed	Variable	0–5, 5–15, B horizon	The deeper sample was collected at a depth where a change in the soil texture was observed.
	Mikkelsen et al. (1996, 1997)	4-m-wide [1]	9	Beneath a runoff pipe: vertical profiles at different distances from the footpath	200	Every 2 cm at the top, every 20 cm at the bottom	A trench was dug perpendicular to the footpath to facilitate soil observation and sampling.
	Norrström and Jacks (1998)	? [1]	20 × 2	Along two lines parallel to the highway, 0.5 and 2.5 m from the asphalt surface	15	Every 5 cm	One composite soil sample for each depth and distance from the road.
	Dierkes and Geiger (1999)	? [5]	1	Unspecified. In one site, additional surface samples were taken at different	30	0–5, 5–10, 10–30	Effluent was also collected with a lysimeter.

(continued on next page)

Table 1 (*continued*)

	Authors	Area [N^{br}] of the study sites	N^{br} of sampling points	Location of the sampling points	Z_{max} [cm]	Z_i [cm]	Comments
				distances from the road			
	Ruban (2005)	? [1]	3	Samples collected 50 cm from the highway	Surface	0–2	Composite soil sample.
	Boivin et al. (2008)	4.5-m-wide [2]	$6 \times n$	$n = 2$ or 4 trenches dug perpendicular to the highways. 50 cm × 50 cm vertical sampling grid in each trench	120	0–20, 20–70, 70–120	One composite soil sample for each depth and distance from the road.
	Kluge and Wessolek (2012)	125 m × 10 m [1]	$5 \times 24 \times 3$	Regular sampling grid of 5 m × 3 different distances from the road (2.5, 5, and 10 m). 5 core samples collected near each node of the grid	30	0–10, 10–30	Two composite soil samples for each sampling location.
	Kluge et al. (2014)	25 m × 10 m [1]	$5 \times 25 \times 3$	Regular sampling grid of 1 m × 3 different distances from the road (2.5, 5, and 7.5 m). 5 core samples collected near each node of the grid	25	0–10, 10–25	Two composite soil samples for each sampling location.
Bioretention systems	Li and Davis (2008a)	8 m^2 [1]	Unspecified	Unspecified	90	Every 10 cm	
	Le Coustumer (2008)	1.5–860 m^2 [33]	1–10	Unspecified	2–10	0–2, 5–10	The number of sampling points depends on the cell area. In 18 cells out of 33: only one surface sample.
	DiBlasi et al. (2009)	181 m^2 [1]	2 (surface) + 2 (cores)	Close to the inlet point and in the middle of the cell	41–51	Every 10.2 cm	
	Jones and Davis (2013)	27 m^2 [1]	21 (surface) + 7 (cores)	7 zones in the bioretention cell (3 near the inflow point, 2 near the overflow); 3 surface samples + 1 core sample taken in each zone	90	Organic layer: every 2.5 cm; underlying media: 3 to 30 cm segments	
	Paus et al. (2013)	28–93 m^2 [6]	2–16	"Evenly spaced locations throughout the bioretention cells" + one core sample collected "at a low point near the inflow zone"	15–30	Every 2.5 cm	The number of sampling points depends on the cell area.
Soakaways	Mikkelsen et al. (1996)	? [2]	1	Core drillings through the bottom of the soakaways	500–700	Every 20–50 cm	Mix of soil and sediment (runoff sludge); the soakaways are subject to clogging.
	Barraud et al. (1999)	1–6 m^2 [2]	1	At the bottom of the soakaways	70–80	Site 1: 0–10, 20–30, 60–70. Site 2: 0–5, 5–10, 70–80	The bottoms of both studied soakaways are very close to the water table (min. 40 cm) ⇒ part of the samples correspond to the saturated zone.
	Aryal et al. (2006, 2007)	~1 m^2 [17]	1	1 sediment and 1 soil core samples	~15	10–15. In 2 sites: every 1 cm	In 15 sites out of 17: soil samples collected 10 cm below the surface, "to avoid any surface contamination".
	Hossain et al. (2007)	? [1]	1	Soil core sample collected in the vicinity of several infiltration soakaways + sediment samples taken in one of them	500	Every 10 cm	In the soakaways, the release point of infiltrated water to subsoil is approximately 1-m deep.

Remmler and Hütter, 2001; Winiarski et al., 2006); few of them considered the local topography.

Dechesne et al. (2004), who studied a 550 m^2 infiltration basin "with a high spatial resolution" (*i.e.* ~2 sampling points/100 m^2), came to the conclusion that the total mass of trapped pollutants could be estimated with a relative error ≤26% by sampling only 3 typical points: the water inflow point, the lowest point and a "common point" representative of most of the basin surface; this methodology was then applied to wider basins (up to 0.2 ha) by Dechesne et al. (2005). Le Coustumer et al. (2007) observed an important spatial heterogeneity of surface contamination in a 7400 m^2 basin, with different behaviors for each metal, but they demonstrated that using a regular sampling grid of ~15 points, instead of 100 points, does not lead to a significantly different mean for the metal surface concentrations; the standard deviation of the measurements remains approximately constant for subsamples sizes between 30 and 100 (Le Coustumer et al., 2008). However, using a loose grid may not detect potential "hot spots" of pollution, leading to an erroneous contamination pattern (see Section 3.2.1). In the case of roadside filter strips with direct runoff, the distance from the road appears to be a key element, which should be taken into account by sampling different points along one or several transect(s) running perpendicular from the pavement (Boivin et al., 2008; Kluge and Wessolek, 2012; Kluge et al., 2014).

As regards the vertical distribution of contaminants, Barth et al. (1989) and Pitard (1993) showed that sampling is most effective when carried out in two phases, the first one being a preliminary investigation whose results may give insight into the sampling protocol to be used thereafter. Although this type of approach is also recommended by the international standard for the investigation of urban sites with regard to soil contamination (ISO 10381–5, 2005), it was rarely adopted in the reviewed studies. There is no consensus either about the investigated depth, which varies from a few centimeters to several meters (Table 1). Ingvertsen et al. (2011); Jones and Davis (2013), and Barraud et al. (2005) explicitly took into consideration the results of previous studies to fix the maximum depth of investigation, but this method led them to very different values (25, 90, and 110 cm respectively). Sampling the first 20 or 30 cm relies on the assumption that most contaminants are trapped in the upper layers; however, it does

not enable to spot potential anomalies, nor to check that the contamination profile becomes even below 30 cm (see Sections 3.2.2 and 3.2.3).

3.1.2. "Control" samples

Accurately assessing the contaminant enrichment caused by stormwater infiltration in SUDS requires a correct evaluation of the site-specific initial concentrations, which are hardly ever measured before the devices start operating; among the previously mentioned authors, only Mason et al. (1999) and Remmler and Hütter (2001) could carry out soil samplings during the construction works. The terms "background concentrations" and "uncontaminated soil" which often appear in literature may lead to some confusion, since the soil of the facility could be initially contaminated (especially in urban and industrial areas), and in several contexts the topsoil had been amended during the construction works; therefore we preferred to refer to these as "*control samples*". Desaules (2012) proposed several methods for the determination of reference metal contents in soils, among which: (*i*) statistically derived values (*e.g.* percentiles) from a series of concentration measurements at a wider scale, (*ii*) "usual" contents in a similar (uncontaminated) context (which is for instance the approach followed by Ikem et al.

Table 2
Contaminants analyzed and soil parameters measured in each reviewed study, and conditions of their measurement.

	Authors	Analyzed contaminants	Method (metals)[†]	Particle size	pH	CEC	Organic matter	Mineral matter	Additional measurements
Infiltration basins	Nightingale (1975)	Cu, Pb, Zn	$HNO_3 + HClO_4$	▲					
	Legret et al. (1992)	Cd, Cu, Ni, Pb, Zn	HF + HCl	★			LOI ★		
	Schroeder (1995)	43 inorganic elements, 16 PAH, pesticides	"Combination of strong acids", extraction	★	▲		TOC ★		TN, TP ★, Soil water composition
	Norrström and Jacks (1998)	Cd, Cu, Pb, Zn, 16 PAH	HNO_3, extraction	▲	★	★	LOI ★		Fe, Mn, Major cations ★, Soil water composition
	Mason et al. (1999)	Cd, Cr, Cu, Pb, Zn	$HNO_3 + H_2O_2$	▲	▲		▲	TCO_3 ▲	Soil water composition
	Dechesne et al. (2004)	Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, TH, 6 PAH	Aqua regia	★	★	★	TOC ★	Mineral matter ★	TN, TP ★
	Dechesne (2002), Dechesne et al. (2005)	Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, TH, 6 PAH	Aqua regia	★	★	★	TOC ★	TCO_3 ★	TN, TP ★, Infiltration rate ▲
	Winiarski et al. (2006)	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	$HF + HNO_3$	★	★		LOI ★	TCO_3 ★	Heterotrophic bacterial population ★
	Ganaye et al. (2007)	Cu, Pb, Zn	Aqua regia	♦					
	Napier et al. (2009)	Cd, Cu, Pb, Zn, 16 PAH	Aqua regia		★				Soil water composition
	Camponelli et al. (2010)	Cu, Zn	$HF + HNO_3$, extraction						Runoff composition
Vegetated swales	Lind and Karro (1995)	Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn	HNO_3	▲			▲		
	Remmler and Hütter (2001)	Zn	HF, extraction		▲				Soil water composition
	Achleitner et al. (2007)	Cd, Cu, Pb, Zn	$HF + HNO_3$	▲	▲				Infiltration rate (×3)
	Strömvall et al., (2007)	TH, PAH	–	♦			LOI ★		Soil water composition
	Ingvertsen et al. (2010, 2011)	Cd, Cr, Cu, Pb, Zn	HNO_3 + MW	▲	★		TOC ★		TP ★, Infiltration rate (×3)
Filter strips	Amrhein et al. (1992)	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb	$HNO_3 + HClO_4$	★	★	★	TOC ★	$CaCO_3$ ★	Exchangeable Na ★
	Mikkelsen et al. (1996, 1997)	Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, 13 PAH	HNO_3, extraction	★	★		TOC ★	$CaCO_3$ ▲	Fe, Mn ★, redox state ▲
	Dierkes and Geiger (1999)	Cd, Cu, Pb, Zn, PAH	Aqua regia, extraction	▲	♦		♦	TCO_3 ♦	Infiltration rate ▲, soil water composition
	Ruban (2005)	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	$HCl + HClO_4$, extraction	▲	▲		LOI + TOC ▲	Mineral matter + $CaCO_3$ ▲	ρ, specific surface area, major cations ▲
	Boivin et al. (2008)	Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	XRF	♦	♦	♦	TOC ♦		TN, ρ, Infiltration rate ♦
	Kluge and Wessolek (2012), Kluge et al. (2014)	Cd, Cu, Pb, Zn	Aqua regia + MW	▲	▲	▲	LOI ▲	$CaCO_3$ ▲	Soil water composition ★
Bioretention systems	Li and Davis (2008a)	Cu, Pb, Zn	Extraction		★				
	Le Coustumer (2008)	Cd, Cu, Pb, Zn	HNO_3						Infiltration rate (×2) ♦, Cumulative rainfall
	DiBlasi et al. (2009)	16 PAH	–						K_d to TSS ▲, moisture content (×2) ♦, soil water composition
	Jones and Davis (2013)	Cu, Pb, Zn	HNO_3, extraction	▲	★		LOI ♦		Infiltration rate ▲
	Paus et al. (2013)	Cd, Cu, Zn	Aqua regia + MW				LOI + TOC ★		Sorption isotherms ★, infiltration rate ▲
Soakaways	Barraud et al. (1999)	Cd, Pb, Zn	Unspecified						Infiltration rate ▲, soil water composition
	Aryal et al. (2006)	Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	HNO_3 + MW	★			LOI ★		OM analysis (3D fluorescence)
	Aryal et al. (2007)	Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	HNO_3 + MW, extraction		★		LOI ★		Redox state ♦
	Hossain et al. (2007)	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	HNO_3 + MW, extraction	♦	★	★	LOI + humic subst. ★		

★ measured at each sampling depth, ♦ measured in each soil horizon, ▲ one value per site/geographic zone.
Extraction: chemical extraction for metals (*e.g.* $CaCl_2$, DTPA, sequential extraction), MW: microwave digestion, XRF: X-ray fluorescence, TH: total hydrocarbons, PAH: polycyclic aromatic hydrocarbons, LOI: loss on ignition, TOC: total organic carbon, TCO_3: total carbonates, TN: total nitrogen, TP: total phosphorus, (×2): duplicates, (×3): triplicates.
[†] Chemical(s) used for soil solubilization prior to metal analysis.

(2008)), (*iii*) deep soil layer values, (*iv*) residual content in a sequential extraction procedure (*e.g.* Tessier et al. (1979)). He concluded that the first two approaches are not appropriate to assess weakly contaminated sites.

In the particular case of infiltration-based SUDS, the area around the facility is generally supposed not to be subjected to the impact of stormwater, so many authors considered one or several additional sample(s) removed from a nearby surface soil "uninfluenced by runoff infiltration" to be representative of the initial state of the site (Achleitner et al., 2007; Dierkes and Geiger, 1999; Le Coustumer et al., 2007; Lind and Karro, 1995; Mikkelsen et al., 1996). However, this method appears to be unsuitable for systems where the topsoil has been either excavated or enriched during the construction works. For instance, Camponelli et al. (2010), who studied an infiltration basin adjacent to a highway, collected a total of 21 surface samples (0–3 cm), along 3 transects running perpendicular from the road; the samples were analyzed independently, so as to establish a local metal reference level (mean concentration), and to quantify the uncertainty about this value (standard deviation). Nevertheless, the roadside surface soil is likely not to have the same composition as the bottom of the basin, since the latter had probably been excavated to a deeper horizon, in order to provide a sufficient storage volume. The approach of Winiarski et al. (2006), who took an homogenized mixture of the first 50 cm of soil, seems more accurate. Paus et al. (2013) collected a sample from the slope of a bioretention cell, "where minimal infiltration of stormwater runoff and hence minimal metal contamination was expected".

The method (*i*) has been used only by Kluge and Wessolek (2012), who considered the 50th percentile of concentrations measurements in uncontaminated soils from the same region. Nightingale (1975) and Jones and Davis (2013) considered soil samples from nearby infiltration devices, which had been recently constructed and had not received any urban runoff, as control materials (method (*ii*)), and Aryal et al. (2006) sampled two nearby children's park field soils, "to get background concentrations". The control values used by Boivin et al. (2008) and Legret et al. (1992) were the metal contents in deep samples (method (*iii*)), respectively collected on site (1.5 m depth) and in a nearby "unpolluted plot" (2.5 m depth). Some studies explicitly refer to the geochemical background as a control concentration, but the chosen value seems somewhat irrelevant: for example, Lind and Karro (1995) compared their results to "background concentrations in the mor horizon of Swedish forest soils", Strömvall et al. (2007) considered a sediment sample taken "in a nearby creek" to represent reference contamination levels, while Kluge et al. (2014) collected a soil sample "in a forest at 800 m distance to the road" with different pH, organic matter content and CEC. Generally speaking, very few authors verified that the composition of the control sample was almost the same as in their study site(s) (Dechesne et al., 2004, 2005), which in all other cases could induce a non-negligible bias on the estimation of the site-specific initial conditions.

3.1.3. Analyses of contaminants and additional physicochemical measurements

Table 2 shows that the vast majority of authors focus on trace metals as representatives of urban contamination; few of them consider organic pollutants such as PAH or total hydrocarbons. The common species to almost all reviewed articles are cadmium, copper, lead, and zinc, and even studies which include investigations on other metals (*e.g.* cobalt, chromium, or nickel) do not always show them in the selected results. These four species form an interesting common framework which could allow a systematic comparison of the contamination levels reached in various contexts, however it should be kept in mind that the solubilization methods for the soil matrix somewhat differ from one study to another (fourth column of Table 2); therefore the reported concentrations may not be exactly characteristic of the same metal speciation.

Additionally, according to the description of the mechanisms involved in soils (Sections 2.1 and 2.2), several parameters may constitute useful explanatory variables for understanding the distribution of pollutants, since they are related to the soil's retention properties. There is, however, no unified frame about the analyses to be carried out (Table 2), which makes the intercomparison of experimental results rather complex. The parameters which are most frequently taken into account are soil pH and texture, then the organic content (estimated either as the loss on ignition, or as the total organic carbon content), and the cationic exchange capacity; yet, these parameters are not necessarily used in the interpretation of the results (see Section 3.3). Mineral constituents of the soil are rarely quantified, in spite of the potential role played by (hydr)oxides and carbonates in metal retention.

3.1.4. How to define a "contaminated" site?

Evidencing a significant increase in the concentrations of various urban-sourced species, with respect to the "control" values, does confirm a potential for soil contamination in SUDS; however, stating whether the site has to be considered "contaminated" or not, and defining the constraints about soil uses and/or the needs for soil maintenance, requires additional considerations. Although SUDS soil may be considered as part of technical infrastructures serving as treatment devices and, as such, designed to accumulate contaminants until it is disposed as waste, this position could be more contentious when SUDS are implemented within "multi-functional" spaces, delivering recreation opportunities (Woods Ballard et al., 2015; Zhou, 2014). In that case, potential health hazards might have to be taken into consideration, according to the nature and levels of contamination. So as to compare the measured concentrations to supposedly objective reference values, many authors referred to several country-specific *regulatory guidelines*; the latter include a number of threshold concentrations, corresponding to either "target" or "intervention" values (Schmidt et al., 2008). It is beyond the scope of this paper to make a thorough inventory of the soil standards, and more interestingly, to examine how these values were

Table 3
Soil quality standards cited in the reviewed studies [threshold concentrations given in mg/kg].

Reference	Applicability	Cd	Cu	Pb	Zn
NMHSPE (2000)	Indicative value (standard soil)	0.8	36	85	140
	Intervention value (standard soil)	12	190	530	720
OSol (1998)	Indicative value	0.8	40	50	150
	Intervention value (gardens)	20	1000	1000	2000
AFNOR (1985)	Anomaly threshold	2	100	100	300
	Intervention value (agricultural soils)	10	500	500	1500
BGBl (2008)	Soil discharge into landfills	2	100	150	500
Swedish EPA (1996)	Groundwater protection	1	200	300	700
MST (2010)	Use of soil for construction works	0.5	500	40	500
NEPC (1999)	Indicative value (recreational uses)	100	$2 \cdot 10^4$	600	$3 \cdot 10^4$
	Indicative value (industrial sites)	800	$2.5 \cdot 10^5$	1500	$4 \cdot 10^5$
US EPA (2015)	Screening levels (residential zones)	71	3100	400	$2.3 \cdot 10^4$
	Screening levels (industrial sites)	980	$4.7 \cdot 10^4$	800	$3.5 \cdot 10^5$

derived; for example the interested reader may usefully consult the critical analysis of Baize (2002) about the legislation in several European countries. In the reviewed studies, authors referred to the Dutch (NMHSPE, 2000), Austrian (BGBl, 2008), Swiss (OSol, 1998), French (AFNOR, 1985; BRGM, 2002), Swedish (Swedish-EPA, 1996), Danish (MST, 2010), Australian (NEPC, 1999), and American guidelines (US-EPA, 2015), or they considered thresholds derived from studies on health risk assessment (*e.g.* Petersen et al., 2006). The given concentrations noticeably differ from one country to another, especially because various land uses were considered to fix them (Table 3).

3.2. Distribution of contaminants in soil: main findings

3.2.1. Horizontal distribution of heavy metals

Table 4 presents the concentrations measured in the surface soil of each device, along with the "control" values when available. Despite the analytical differences and potential biases mentioned in the Section 3.1, this undoubtedly shows an accumulation of metals in the upper horizon of soil due to runoff water infiltration. However, an important variance can be noticed in both intra- and inter-site contamination levels, even between SUDS with equivalent sizes and watersheds. A common finding to all studies – whatever the type of device – is that there is no correlation between the surface metal concentrations and the operating time of the system (Achleitner et al., 2007; Boivin et al., 2008; Dechesne et al., 2005; Dierkes and Geiger, 1999; Ingvertsen et al., 2011; Le Coustumer, 2008; Nightingale, 1975; Paus et al., 2013; Remmler and Hütter, 2001), nor with the traffic intensity in case the facility is located near a road or highway (Boivin et al., 2008; Dierkes and Geiger, 1999; Ingvertsen et al., 2011). During a 2-year experiment, Le Coustumer et al. (2008) investigated the top layer of an infiltration basin with two different zones: an "older" one, which had not been maintained for several years, and a "renovated" one. The authors noticed that there was no statistically significant evolution of the surface concentrations in the "older" zone, while the concentrations strongly increased in the other part of the device; after 2 years, the Cu and Pb concentrations were nearly the same in the whole 0–5 cm layer of the basin. Two elements may explain this observation: either the surface horizon is predominantly made of sediment deposits (with a stable concentration of sorbed contaminants), which have formed a new layer in the scraped zone, or the sorption capacity of the surface soil is exhausted (*i.e.* equilibrium has been reached between the media and incoming runoff water) after 2 years, so that its concentration does not increase any more.

In systems with one point-source inflow (*e.g.* infiltration basins or bioretention cells), highest contamination was detected either at the lowest point (Dechesne et al., 2004), or near the water arrival point, in which case the concentrations tend to decrease along the flow pathway (Jones and Davis, 2013; Napier et al., 2009): since annual rainfall distribution is dominated by smaller events, stormwater mostly infiltrates near the inlet point, leading to a higher contaminant accumulation and/or sedimentation in this area. Hence, a good agreement was observed between the Cu, Pb and Zn concentrations in soil surface (0–2.5 cm) and the modeled cumulative infiltrated runoff (Jones and Davis, 2013). In roadside filter strips with non-point inflow of runoff, several authors found that the concentrations tend to decrease with distance to the road or highway (*e.g.* Norrström and Jacks (1998), and Kluge et al. (2014) for Pb), whereas in other cases, the highest contents were found at a distance between 1 and 5 m from the road (Boivin et al., 2008; Dierkes and Geiger, 1999; Werkenthin et al., 2014) despite the presence of a permeable shoulder. This may be due to the infiltration rate, the slope of the facility and/or water sprayed from the roadside edge. Kluge and Wessolek (2012) showed that the "hot spots" of contamination were located near road installations (*e.g.* crash barriers or street lights), but the contamination patterns were quite different for each metal considered. Although several sources of variability have been identified, among which topography, disparities in flooding areas, soil heterogeneities, or "historical" accumulation, the distribution of contaminants in the surface soil does not appear to be evidently predictable.

These elements highlight the uttermost importance of a careful and rational selection of the sampling points for experimental assessments of SUDS, so as to guarantee the optimal representativeness of the soil samples and/or cores. Putting this into perspective with the methodological aspects summarized in Table 1 should lead to a certain caution when interpreting the results of studies in which the locations of the sampling points were not specified or randomly selected. Furthermore, since a deeper migration may be expected in the most contaminated part of the devices at the soil surface (see Section 3.2.2), the present observations corroborate the interest of a two-phase sampling campaign, as recommended by Barth et al. (1989) and Pitard (1993).

3.2.2. Horizontal distribution of organic contaminants

Contrary to heavy metals, organic contamination of the top layer does seem to depend on the age of the SUDS and the nature of its watershed (Dechesne et al., 2005; Dierkes and Geiger, 1999; Mikkelsen et al., 1996; Strömvall et al., 2007). In most studies, the content of PAH species in the surface samples was significantly higher than in control samples. In the particular case of vegetated filter strips, Dierkes and Geiger (1999) obtained a good correlation between PAH concentrations and traffic density. DiBlasi et al. (2009) found a significant accumulation of PAH near the inlet point of a bioretention cell, both in the top crust (22.7 mg/kg) and upper layer of the media (3.0–12.5 mg/kg), while the middle of the device was practically free from pollution. In different infiltration basins, Dechesne et al. (2004) and Napier et al. (2009) also measured the highest hydrocarbon and PAH concentrations at the water arrival point, from which they tended to decrease with increasing distance (except for one study site). This may show a rapid sedimentation of these contaminants, which are known to be mostly particle-bound.

3.2.3. Vertical distribution of heavy metals

Fig. 3 presents "typical" contamination profiles for copper, lead, and zinc, measured in various types of infiltration systems. The most frequently observed behavior (in >45 devices) corresponds to a decrease in the soil concentrations with increasing depth. Similarly to the previous remark, stating that there is no link between surface metal contamination and operating time, the highest concentrations for each site are not necessarily correlated to the pollutant loads which would be expected regarding the urban environment (fourth column of Table 4). For example, at the surface, a bioretention cell in a car parking lot (orange profiles in Fig. 3) has higher Pb concentration than every other site, and almost the same Zn concentration as an infiltration basin located in a heavily trafficked highway environment (grey profiles); however, in the former case, the vertical extent of contamination appears to be more limited.

De facto, the shape of the contamination profile seems to depend on the age of the facility. For recent devices (<10–12 years), the decrease in metal concentrations is sharp: the highest concentration gradient is located between 2.5 and 10 cm, below which the metal contents remain approximately constant (Camponelli et al., 2010; Dechesne et al., 2005; Napier et al., 2009; Paus et al., 2013; Winiarski et al., 2006). In various infiltration basins, Nightingale (1975) and Schroeder (1995) showed that metal accumulation occurred mainly in the top 5 cm, and that soil concentrations under 15 cm were not statistically different from "control" concentrations; Jones and Davis (2013) came to the same conclusion in a bioretention system. However, for older facilities (between 10 and 30 years), the upper two or three soil samples have almost the same concentrations, and the "transition zone" between contaminated and uncontaminated media is located deeper than 10 cm (Dierkes and Geiger, 1999). In a 50-year-old roadside filter strip, an influence of traffic-derived metals could still be observed at 25 cm depth (Kluge et al., 2014). Barraud et al. (1999) measured nearly uniform

Table 4
Main characteristics of the studied devices, measured surface concentrations, and migration depths.

	Authors	Operating time [yr]	Watershed type	Surface concentration (control sample concentration) [mg/kg]						Migr. depth[a] [cm]	
				Cd	Cu	Pb	Zn	∑PAH[b]	HydroC	Metals	PAH
Infiltration basins	Nightingale (1975)	2–11	Diverse	–	11–45 (17.5)	14–764 (16.5)	30–387 (36)	–	–	5/15	–
	Legret et al. (1992)	5	Parking lot	1.5 (0.02)	40 (3)	178 (4)	165 (13)	–	–	52	–
	Schroeder (1995)	4	Industrial	<2	63–140♦ (6)	91–170♦ (18)	490–1200♦ (30)	83.9 (<4)	–	16◇	<8◇
	Norrström and Jacks (1998)	29	Highway	1.53	108–155	171–205	607–649	3.9	–	>30	>30
	Mason et al. (1999)	$\Delta t = 1.5$	Concrete roof	0.6 (0.02)	22 (18)	34 (28)	49 (27)	–	–	160	–
		14	Truck parking lot	1.0–4.7, 3.1‡ (<0.5)	25–176, 102‡ (10)	68–223, 156‡ (6.5)	458–1566, 1099‡ (51)	37.8†	THC = 715‡	30	30
	Barraud et al. (2005), Dechesne et al. (2004, 2005)	20	Urban area + road	2.6–3.1, 2.9‡ (<0.5)	168–356, 251‡ (10)	200–336, 266‡ (6.5)	546–1156, 838‡ (51)	0.7†	THC = 1132‡	35★	Surface
		13	Residential	1.0–2.1, 1.7‡ (<0.5)	87–256, 178‡ (10)	78–191, 143‡ (6.5)	861–2605, 1787‡ (51)	1.0†	THC = 429‡	25	25
		9	Residential	0.5–2.0 (<0.5)	6–173 (10)	5–930 (6.5)	24–1033 (51)	0.5†	THC = 18–813	90★	Surface
	Winiarski et al. (2006)	>20	Industrial	12.5–19 (<0.5)	240 (10)	310–400 (7)	–	–	–	150★	–
	Ganaye et al. (2007)	>20	Industrial	–	160–227	101–147	2146–3628	–	–	30	–
	Le Coustumer et al. (2007, 2008)	>20	Industrial	–	179‡ (6)	146‡ (6)	1046‡ (46)	–	–	–	–
	Napier et al. (2009)	7	Highway	0.1–0.4	20–155	19–73	85–562	2.1–19.1	THC = 337–3607	20	10–20
		7	Highway	0.1–0.6	8–198	18–107	63–1050	1.6–16.7	THC = 127–4869	20	10–20
	Camponelli et al. (2010)	?	Highway	–	95–215 (53)	–	300–1031 (134)	–	–	70	–
Vegetated swales	Lind and Karro (1995)	8	Urban area + road	0.25–0.6 (0.18)	60–82 (13)	79–205 (41)	114–194 (29)	–	–	5/20	–
	Remmler and Hütter (2001)	5	Roof	–	–	–	520 (40)	–	–	10	–
		50	Urban area + road	–	–	–	160 (60)	–	–	> 30	–
	Achleitner et al. (2007)	2–10	Parking lot	–	131‡ (55)	28–196	66–229	–	–	15★	–
	Strömvall et al. (2007)	3	Highway	–	–	–	–	1–2.9	THC = 200–2300	–	120
	Ingvertsen et al. (2011)	6–16	Urban area + road	0.2–0.7	20–100	35–120	70–400	–	–	15/25	–
Filter strips	Amrhein et al. (1992)	"Long-term"	Road	0.25–1.5 (0.04)	20–47 (4)	53–167 (5.4)	–	–	–	>15	–
	Mikkelsen et al. (1996, 1997)	35	Road	1.8 (0.16)	61 (4)	210 (6)	270 (17)	31 (0.4)	–	80	120
	Norrström and Jacks (1998)	29	Highway	–	57	542	140	–	–	>15	–

	Dierkes and Geiger (1999)	11	Highway	4.3 (2.5▲)	268 (24▲)	276 (54▲)	759 (112▲)	<2.1	MOTH = 28	10	0
		16	Highway	3.9 (1.8▲)	413 (27▲)	239 (34▲)	527 (99▲)	6.7	MOTH = 150	10	30
		19	Highway	2.0 (1.1▲)	25 (11▲)	81 (67▲)	174 (114▲)	5.3	MOTH = 200	10	30
		24	Highway	5.6 (3.1▲)	167 (23▲)	280 (27▲)	1580 (138▲)	23.0	MOTH = 510	10	10
	Ruban (2005)	34	Road	2.9	200	2580	720	–	–	–	–
	Boivin et al. (2008)	15	Highway	–	36 (13)	32 (10)	159 (32)	–	–	100	–
		26	Highway	–	36 (13)	34 (10)	87 (32)	–	–	100	–
	Kluge and Wessolek (2012)	> 50	Highway	0.1–4.3, 1.1‡ (0.1)	2.9–565, 55‡ (2.5)	11–426, 177‡ (24)	8–808, 172‡ (17.5)	–	–	>25	–
	Kluge et al. (2014)	> 50	Highway	0.8–3.3 (0.1)	56–74 (2.5)	147–245 (24)	239–277 (17.5)				
Bioretention systems	Li and Davis (2008a)	4.5	Active parking lot	–	75 (49)	660 (30)	532 (45)	–	–	20	–
	Le Coustumer (2008)	0.2–7	Diverse	0.2–1.7	3–98	1–123	11–2390	–	–	2/>10	–
	DiBlasi et al. (2009)	> 5	Parking lot + road	–	–	–	–	3–22.7 (0.3▲)	–	–	10
	Jones and Davis (2013)	4	Active parking lot	–	15–50 (11)	28–75 (4)	100–250 (28)	–	–	15	–
	Paus et al. (2013)	2	Tin roof	<0.9	12	–	90	–	–	2	–
		4	Urban area + road	<0.9	12–20	–	65–90	–	–	6	–
		6	Road + parking lot	<0.9	25 (15)	–	80 (20)	–	–	5	–
		8	Parking lot	<0.9	12	–	45	–	–	4	–
Soakaways	Barraud et al. (1999)	5	Residential	3.8 (1.1)	–	300 (10)	1300 (30)	–	MOTH = 1400	10	–
		30	Residential	1.8 (1.1)	–	120 (10)	230 (30)	–	MOTH = 700	65	–
	Mikkelsen et al. (1996, 1997)	12	Dense urban area	1.5–2.9 (<0.2)	104–160 (13)	360–510 (4)	455–500 (13)	110–150 (<0.1)	–	150◇	150◇
		44		4.9 (<0.2)	154 (13)	1565 (4)	805 (13)	220 (<0.1)	–	–	–
	Aryal et al. (2006)	20	Dense urban area	–	49–331♦ (90)	24–332♦ (10)	210–2186♦ (90)	–	–	10	–
	Aryal et al. (2007)	20	Dense urban area	–	201–214♦	85–220♦	791–1350♦	–	–	15	–
	Hossain et al. (2007)	~30	Urban area	0.3 (0.07▲)	265 (107▲)	71 (5▲)	228 (83▲)	–	–	–	–

[a]Maximum depth at which higher concentrations than "control" ones were measured, for at least one contaminant. When control values are not available, corresponds to the depth at which the concentrations reach a plateau.
[b]Unless specified, the given value corresponds to the total concentration of the 16 priority PAH identified by the US EPA.
†Mean value for only 6 PAH out of 16.
‡Mean value in a facility.
▲Minimum value measured in the facility.
♦The given concentrations correspond to the sediment layer.
◇ This symbol indicates that the contaminant migration was due to sediment transport.
★This symbol indicates that the migration depth was attained at only one location in the whole device.
HydroC: hydrocarbons. THC: total hydrocarbons. MOTH: mineral oil-type hydrocarbons.

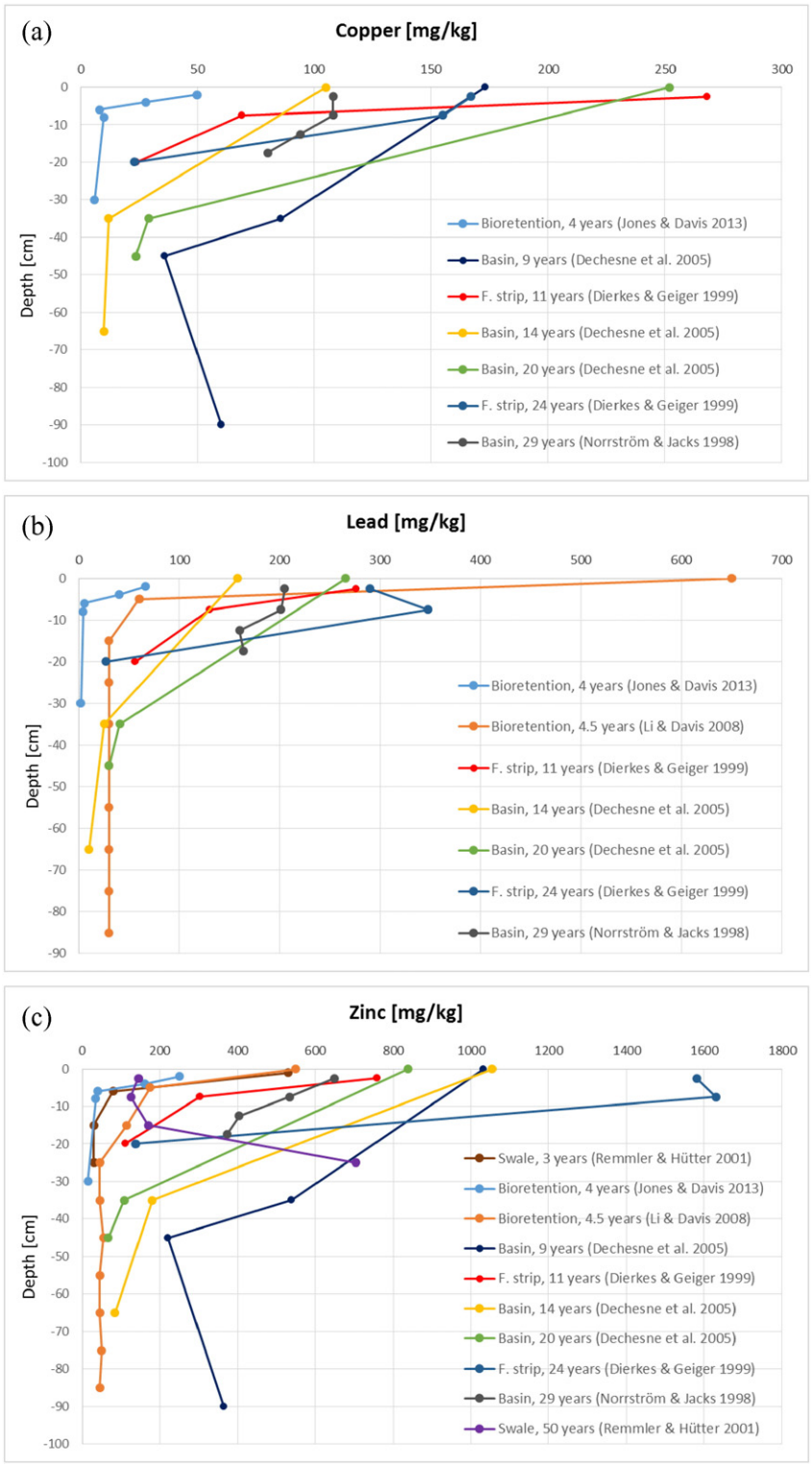


Fig. 3. Contamination profiles derived from various studies for (a) copper, (b) lead, and (c) zinc.

concentrations between 0 and 70 cm depth in the soil underlying a 30-year-old soakaway. The temporal evolution of contamination profiles in SUDS thus seems to combine an accumulation of heavy metals in the upper layers, until the sorption capacities of the soil are exhausted, and a downward migration of the "transition zone" where the concentration gradient is maximum (Hatt et al., 2008). In accordance with the intrinsic properties of the metals detailed in Section 2.1, Zn was shown to have a greater mobility in most soils. The metal contents were also found to decrease within the sediment layer accumulated at the bottom of several soakaways (Aryal et al., 2006, 2007); the concentrations in the deepest sediment sample were still higher than in the underlying soil. The study carried out by Hossain et al. (2007), in which a 5-m-deep soil core was collected in the vicinity of several soakaways, shows the absence of lateral influence of these devices.

3.2.4. Vertical distribution of organic contaminants

The downward movement of organic contaminants in the soil of SUDS is less documented; however, from the reviewed studies, two main features may be distinguished. PAH and total hydrocarbons generally accumulate in the top centimeters of the soil, since they undergo mechanical filtration in particulate form (Dechesne et al., 2004, 2005; DiBlasi et al., 2009; Dierkes and Geiger, 1999; Napier et al., 2009; Schroeder, 1995). DiBlasi et al. (2009) measured the partition coefficient (K_d) between suspended solids and solute PAHs, and obtained values ranging between 10^5 and 10^6 L/kg for phenanthrene and pyrene, which is likely to ensure a strong binding to TSS (Pitt et al., 1999). Low molecular weight compounds (naphthalene and acenaphtene) were rarely detected, because they are subject to non-conservative processes in soils (as shown in Section 2.1), unlike PAH with four rings or more (DiBlasi et al., 2009; Strömvall et al., 2007). Napier et al. (2009) measured higher $\sum$PAH concentrations of in the areas which were often submerged, which may indicate a slower degradation in anoxic media.

3.2.5. Deviations from the common findings

Several observations were not in accordance with the previous findings. Ganaye et al. (2007) and Winiarski et al. (2006), who studied a "centralized" infiltration basin, showed that the "typical" decrease to low values over the first 25 cm was followed by an increase in Cu, Pb, Zn and Cd contents around a depth of 1.5 m, corresponding to a different soil horizon and/or lithofacies, with higher and stable pH. A similar observation was made by Mikkelsen et al. (1996, 1997) in a vegetated filter strip, where a thin horizon of humus overlaid a 50-cm-deep horizon of sub-base coarse gravel with very poor sorption properties; the highest concentrations were found in the soil horizon underneath (old plough layer). Legret et al. (1992) observed a decrease in the metal content between 30 and 45 cm depth, corresponding to a sub-base layer made of coarse gravel with very low organic content, while the concentrations increased in the 45–50-cm layer to the same values as in the soil surface. The highest concentrations were found in the sediment accumulated in the underdrain, whose presence was likely to facilitate downward particulate transport. Similar assumptions were also made by Mikkelsen et al. (1996) and Strömvall et al. (2007) to explain the fact that PAH and semi-volatile hydrocarbons were detected until 1.5 m depth beneath a soakaway and a vegetated swale, respectively, which was rather unexpected because of the strong affinity of hydrophobic organic contaminants to the soil constituents. In the first case, it seemed to be due to the migration of accumulated anaerobic sludge from the bottom of the infiltration shaft; in the second case, the authors hypothesized that colloids or small organic particles were responsible for the vertical transport of PAH.

In a grassed filter strip treating highway runoff and a roadside infiltration basin, respectively, Amrhein et al. (1992) and Norrström and Jacks (1998) measured increasing metal concentrations with increasing depth, indicating downward transport; the authors suggested this could be due to the important use of de-icing salts or to particulate transport. The operating time (~30 years) could be another explanatory factor, as in the case of Remmler and Hütter (2001), who studied a 50-year-old swale whose buffer capacities were almost entirely exhausted in the upper layers (pH ~ 4), in which the Zn content also increased with depth (Fig. 3c). In Dechesne et al. (2005), one of the investigated basins had a calcareous soil with a high hydraulic conductivity (3.10^{-3} m/s), so that the effective infiltration zone was restricted to a very limited zone, compared to the whole device area (a few m^2). The soil core collected near the inflow point showed high metal concentrations and deep migration (>90 cm, see Fig. 3a), in spite of alkaline pH and elevated CEC, whereas the rest of the basin was almost free from contamination. In Li and Davis (2008a) and Mason et al. (1999), the metal contents (especially Cu) were unevenly distributed with depth at the beginning of the experiment; their temporal evolution over a 4.5- and 1.5-year period, respectively, may suggest a downward migration, but the interpretation of the results is difficult, due to the initial heterogeneities, the possible presence of preferential paths and the few sampling points.

3.3. Correlations between metal concentrations and soil parameters

The joint measurement of contaminant concentrations and soil parameters enables to study the influence of soil composition on the retention of trace metals and organic contaminants, but the lack of standardization (Table 2) does not allow a systematic comparison of the results. The mostly mentioned influencing factors are organic matter, CEC, and soil texture (silt or silt + clay). In accordance with the well-documented role of soil organic matter in contaminant retention (Section 2.1), a positive correlation between metal (especially Cu) or PAH content and the organic fraction f_{oc} has been shown by Dechesne et al. (2004, 2005), Kluge et al. (2014), Norrström and Jacks (1998) (two variables correlation), and by Dechesne (2002) and Barraud et al. (2005) with a Principal Component Analysis approach. The latter two studies also found that the contaminant concentrations were positively correlated to CEC, and negatively to coarse particles, mineral matter, and pH, which is also consistent with the theoretical elements reminded in the first chapter. The importance of organic matter was confirmed by Ingvertsen et al. (2011), who showed that the difference in metal contents between the upper and the lower layers was not statistically significant, except for swales with a much higher f_{oc} in the 0–5-cm horizon and a lower infiltration rate.

Few studies compared the contamination profiles with complete profiles of pedological parameters (pH, f_{oc}, Fe content and/or silt fraction) (Dechesne et al., 2004; Hossain et al., 2007; Mikkelsen et al., 1996, 1997; Norrström and Jacks, 1998; Winiarski et al., 2006). They demonstrated that their variations show similar trends (inverse trends for pH), with abrupt transitions between two soil horizons. In Hossain et al. (2007), two soil layers with different properties are distinguishable: above 1 m, the OM content, pH, CEC and heavy metals content are higher than in the 1–5-m section. The difference in metal retention capability at different horizons is attributed to their varying composition. Ganaye et al. (2007) measured different concentrations in each lithofacies, with a strong positive correlation between metals and the fraction ≤63 μm ($R^2 = 0.97$ for Pb). Nightingale (1975) obtained a similar trend with the fraction ≤50 μm ($R^2 = 0.86$ for Zn). This could be the signature of the migration of particle-bound contaminants, or merely be linked to better sorption properties of the soil's fine particles. The observations related to pH and carbonates suggest a threshold effect, since no tendency was observed between Cu retention and pH for alkaline soils (Achleitner et al., 2007), nor for acidic media (Jones and Davis, 2013), whereas Zn migration was clear in a soil whose buffer capacities were exhausted in the upper horizon (Remmler and Hütter, 2001). Very few studies evaluated the Fe/Mn oxides content, therefore general conclusions may not be drawn; however Norrström and Jacks (1998) found interesting correlations between total Pb and Mn oxides, on the one hand, and between oxide-bound Zn and Fe oxides, on the other hand.

4. Modeling the fate and transport of contaminants in SUDS

Although experimental investigations have led to clear and quite reproducible conclusions about the ability of SUDS soil/media to fix several urban-sourced pollutants, a modeling approach may provide valuable tools so as to investigate additional matters, such as (*i*) the contribution of different mechanisms to contaminant retention or transfer (Massoudieh and Ginn, 2008; Winiarski et al., 2013), (*ii*) the long-term evolution of soil contamination (Legret et al., 1999; Li and Davis, 2008a), (*iii*) the downward pollutant fluxes, including hydrophilic and/or degradable substances (Nimmer et al., 2010; Roulier et al., 2008), (*iv*) the treatment efficiency of a SUDS during specific rainfall events or its seasonal variability (Zhang et al., 2016), and (*v*) the combined effects of various SUDS configurations on contaminant transfer (Dawson et al., 2009; Quinn and Dussaillant, 2014a). The latter point

includes for example the ratio between drainage and infiltration areas, the water inflow, the soil type, the presence of two or more media layers with distinct properties, the presence of an underdrain, the depth to water table, and the expected pollutant loads from the SUDS catchment. Thus, a model which would have been proven to accurately describe the fate and transport of contaminants in SUDS could give useful insights into optimized SUDS designs to water quality, and help identify the particular contexts in which runoff infiltration should be proscribed because of the risks of fast contaminant transfer to deeper horizons.

However, even if a wide variety of models are available to describe solute and/or particulate transport in porous media (Simunek et al., 2003), so far, very few modeling studies have been undertaken in the particular context of SUDS. Less than 15 articles related to the modeling of contaminant transport in the soil/filter media of SUDS were referenced for this review. Moreover, the chemical species to which these models have been applied are mainly heavy metals or non-reactive tracers, excluding in most cases organic compounds subject to degradation in soil. This limited number of publications does not enable to identify tendencies nor to draw general conclusions from the comparison of the studies, all the more so as the modeling framework was found to be very different from one study to another. The current state of the art in SUDS modeling brings about important questions relative to the level of complexity to be used in these models, the input parameters to be estimated and field data required, and the potential for model validation. This chapter explores these elements on the basis on the available literature, beginning with a brief presentation of the constituent equations of the models. The dimensions of the different variables and parameters will be referred to with the letters T (time), L (length) and M (mass) rather than by fixed units, since the latter often vary according to the modeler's choice.

4.1. Structure of the models

Generally speaking, the structure of the models consists of three sets of equations, describing respectively: (*i*) water flow in soil, (*ii*) solute (and possibly particulate) transport in infiltrating water, and (*iii*) contaminant reactivity with the soil matrix. The most common approach for simulating pollutant transfer in the soil/filter media of SUDS uses physically-based models to describe the first two points, and empirical relationships for the third one, avoiding the use of geochemistry to replicate the different physicochemical processes presented in the first chapter. Most authors adopted a one-dimensional description of the system, assuming that the infiltration fluxes spread homogeneously at the soil surface and that the distribution of contaminants only varies with depth, but some of them performed two-dimensional simulations. To ensure consistency in the following developments, the equations will be given both in a general form, and in the case of a 1-D flow along the vertical axis (Oz).

The governing equation for water fluxes in unsaturated soil is the Richards equation, which derives from the continuity equation and Darcy's law:

$$\frac{\partial\theta}{\partial t} = \nabla\cdot\left(K(\theta)\,\vec{\nabla}(h-z)\right) = \frac{\partial}{\partial z}\left(K(\theta)\left(\frac{\partial h}{\partial z}-1\right)\right)$$

where θ is the soil water content [$L^3\cdot L^{-3}$], K is the hydraulic conductivity [$L\cdot T^{-1}$], h is the pressure head [L], t is the time [T] and z is the vertical coordinate (increasing downwards) [L]. Assuming no hysteresis, the van Genuchten–Mualem relationships are generally used to describe the soil retention (θ–h) and permeability (K–θ) curves (van Genuchten, 1980; Mualem, 1976):

$$\theta(h) = \begin{cases} \theta_r + \dfrac{\theta_s-\theta_r}{\left[1+\left|\frac{h}{h_0}\right|^n\right]^m} & h\le 0 \\ \theta_s & h>0 \end{cases}$$

and

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

where θ_r and θ_s are respectively the residual and saturated water contents [$L^3\cdot L^{-3}$], h_0 is a scale parameter corresponding to a reference pressure head [L], n is a shape parameter [−], $m = 1-1/n$, K_s is the saturated hydraulic conductivity [$L\cdot T^{-1}$], and S_e is the effective water content [−].

Solute transport is described by an advection–dispersion equation, with an additional term S representing the total pollutant concentration in the solid phase [$M\cdot M^{-1}$]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta C+\rho S) = \nabla\cdot\left(-C\vec{q}+\theta D\vec{\nabla}C\right) = -\frac{\partial}{\partial z}(Cq)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\theta D\frac{\partial C}{\partial z}\right)$$

where C is the concentration in soil water [$M\cdot L^{-3}$], ρ is the bulk density of the soil [$M\cdot L^{-3}$], q is the Darcy velocity [$L\cdot T^{-1}$], and D is the hydrodynamic dispersion coefficient [$L^2\cdot T^{-1}$]. The latter parameter, which includes both molecular diffusion and mechanical dispersion, is generally calculated as:

$$D = D_m + \alpha_L\frac{q}{\theta}$$

where D_m is the molecular diffusion coefficient [$L^2\cdot T^{-1}$], often taken equal to zero, and α_L is the longitudinal dispersivity [L], which is assumed to be an intrinsic characteristic of the porous media.

Several modeling options may be chosen to calculate the term S, but the empirical approach is the only one which was found in the reviewed articles. It consists in using a sorption isotherm, *i.e.* an experimental relationship $S=\varphi(C)$ at equilibrium, where the fitted function φ usually has the following mathematical properties: φ is twice differentiable on $]0,+\infty[$, $\varphi(0)=0$, $\varphi'\ge 0$, and $\varphi''\le 0$ (Logan, 2001a). The most common expressions are the linear, Langmuir and Freundlich isotherms, respectively $S=K_dC$, $S=S_{max}K_LC/(1+K_LC)$, and $S=K_FC^\beta$, where K_d, S_{max} and K_L, K_F and β are parameters fitted from laboratory data about the studied soil/media. The Langmuir isotherm has almost a linear expression at low concentrations, and assumes mono-layer adsorption at higher concentrations; the Freundlich isotherm is suitable to predict multi-layer sorption on a non-ideal sorbent (Foo and Hameed, 2010). Quinn and Dussaillant (2014b) referred to a previous study in which the linear form option provided a "satisfactory" fitting to the data ($R^2 > 0.78$) to justify its use, even if Freundlich and Langmuir isotherms gave better results. Michel et al. (2007) modeled the results of laboratory experiments in soil columns, with different options including geochemistry (cation exchange and competitive sorption). They showed that using a mechanistic model generally does not enhance the modeling efficiency in the validation phase. The sorption kinetics may be taken into account using a dynamic rate law $\partial S/\partial t = F(S,C)$, with $\partial F/\partial C \ge 0$ and $\partial F/\partial S \le 0$ (Logan, 2001a). Plant uptake was often neglected, considering that the exchangeable fraction of inorganic contaminants was low (Li and Davis, 2008a).

4.2. Study-specific modeling frameworks

4.2.1. Purposes of the studies

Several studies aimed at simulating metal concentration patterns measured in a study site: the investigated facilities were a 1.1-m-deep bioretention cell, after an operating time of 4.5 years (Li and Davis, 2008a), a 0.5-ha infiltration pond within an industrial watershed, whose soil had been excavated and replaced 4 years before the measurements (Massoudieh and Ginn, 2008), and a 0.75-ha infiltration basin in which stormwater infiltration had been occurring over >20 years (Ben Slimene et al., 2015; Winiarski et al., 2013). In the latter case, the soil had been thoroughly characterized along a 2.5 m × 13.5 m excavated trench. Zhang et al. (2016) developed a model for the

transport of organic contaminants subject to degradation in biofilters, and compared its predictions to the results of fluorescein experiments carried out in two small devices. Nimmer et al. (2010) used a modeling approach to investigate the effects of a water table mounding on the transport of a non-reactive contaminant beneath an infiltration basin, with the example of a 0.1-ha device with a 9.4-ha residential watershed. Quinn and Dussaillant (2014b) developed a model aimed at predicting heavy metal retention in SUDS, and validated each module separately with different literature data. The remaining reviewed studies consisted in sensitivity analyses on various parameters, considering metal transport within a theoretical device: either a "generic" bioretention cell, with a heterogeneous media composed of two 30-cm-deep layers (Quinn and Dussaillant, 2014a), or a soil profile underlying a pervious pavement (Dawson et al., 2009; Legret et al., 1999).

4.2.2. Hydrodynamics and solute transport

Li and Davis (2008a) did not use the Richards equation, but rather considered a very simplified modeling framework, in order to use the analytical solution of the advection-dispersion equation (van Genuchten and Wierenga, 1976); in particular, they assumed the media to be semi-infinite, entirely saturated, with constant flow velocity. Similarly, Zhang et al. (2016) modeled the ponding zone and the different layers of the bioretention cell as connected linear reservoirs. Legret et al. (1999) used Campbell's equations (Campbell, 1974), instead of the van Genuchten–Mualem relationships, to fit the retention and permeability curves, which introduces less parameters. Quinn and Dussaillant (2014a,b) took into account a "rapid" flow in macropores, responsible for deeper contaminant migration than predicted by the "classic" model, without using a dual-permeability model which considerably increases the computation time. Therefore, a kinematic wave equation was used, which is suitable in cases where gravity dominates vertical movement of water (Simunek et al., 2003):

$$\frac{\partial h}{\partial t} + v\frac{\partial h}{\partial z} = 0$$

where v is the vertical pore water velocity [$L \cdot T^{-1}$], estimated by Quinn and Dussaillant (2014a,b) as:

$$v = \frac{K(\theta_1) - K(\theta_2)}{\theta_1 - \theta_2}$$

where θ_1 and θ_2 correspond to the water contents across the wave; this approach is equivalent to neglecting the gradient $\partial h/\partial z$ in Darcy's law. These equations were coupled with the Green and Ampt equation in order to assess water infiltration before and after water ponding occurs. Nimmer et al. (2010) investigated the consequences of a variable lower boundary condition for hydrodynamics; most of the article deals with coupling a three-dimensional model of the saturated zone with the classic one-dimensional model of the unsaturated zone. Dawson et al. (2009), Winiarski et al. (2013) and Ben Slimene et al. (2015) performed two-dimensional simulations, on the cross-section of the porous pavement, and along an excavated trench, respectively. In the latter case, the authors considered a water partition between "mobile" and "immobile" phases, with convective-dispersive transport restricted to the mobile region; the advection–dispersion equation becomes:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta_m C_m + f\rho S_m) = \nabla \cdot \left(-C_m \vec{q} + \theta_m D \vec{\nabla} C_m\right) - U_{m\to im}$$
$$= -\frac{\partial}{\partial z}(C_m q) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\theta_m D \frac{\partial C_m}{\partial z}\right) - U_{m\to im}$$

which has to be coupled to a mass balance on the immobile phase:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta_{im} C_{im} + (1-f)\rho S_{im}) = U_{m\to im}$$

where the subscripts m and im refer to the mobile and immobile regions, respectively, so that S_m (resp. S_{im}) is the sorbed concentration onto the soil in contact with mobile (resp. immobile) water [$M \cdot M^{-1}$]; f is the fraction of sorption sites in contact with mobile water [−], q is the Darcy velocity [$L \cdot T^{-1}$], and $U_{m\to im}$ represents the solute transfer from the mobile domain to the immobile one [$M \cdot L^{-3} \cdot T^{-1}$], which is often modeled as a diffusion-like process:

$$U_{m\to im} = \alpha(C_m - C_{im})$$

where α is a mass transfer coefficient [T^{-1}].

4.2.3. Particulate and colloidal transport

Few studies took into account the presence of suspended solids or colloids in soil water, while they may sorb contaminants such as Cu, Pb, or heavy PAH. In Li and Davis (2008a,b), an additional term was introduced using the filtration theory (Iwasaki, 1937; Logan, 2001b): the vertical distribution of suspended solids is given by:

$$m_{TSS}(z) = m_{TSS}(0)\ \exp(-\lambda z)$$

where $m_{TSS}(z)$ is the total suspended solids concentration in pore water at depth z [$M \cdot L^{-3}$] and λ is a filter coefficient [L^{-1}]. Massoudieh and Ginn (2008) compared the basic modeling framework described in Section 4.1, with a model including colloid transport, in order to assess the importance of the latter phenomenon in contaminant migration. Full details about the second model are available in Massoudieh and Ginn (2007). TSS or colloids reactivity was in every case described with a linear sorption isotherm.

4.3. Available data, parameter estimation and potential for model validation

Whatever the aim of the study, the application of a reactive transport model to a study site or a theoretical device requires a set of input data, among which environmental variables (*i.e.* rainfall, potential evapotranspiration, and contaminant concentration in runoff), soil properties, and specific model parameters (as presented above). There are essentially four ways to evaluate a given parameter: (*i*) site-specific experimental measurements, (*ii*) indirect estimations (*e.g.* pedotransfer functions), (*iii*) "typical" literature values which have been proven to be suitable in the same context, and (*iv*) calibration. Besides, the various designs of SUDS basically lead to two classes of calibration/validation data for these models. (Continuous) measurements of the concentrations in the soil solution may be performed in systems with an underdrain, or equipped with specific instrumentation (Zhang et al., 2016), whereas in every other case, the only available data are the soil concentrations at various depths, after a given operating time. The second situation, which is most common in experimental studies, raises important questions about the ability to validate the models: this is theoretically possible only if each input parameter can be accurately estimated *via* the methods (*i*) to (*iii*), since calibration could not be followed by a validation stage. On the one hand, the simplest modeling frameworks may allow this thorough determination of the input parameters; problematically, in case a good agreement is observed between the measured and predicted data, this approach is rarely followed by a sensitivity analysis including uncertainties about these parameters. On the other hand, more complex models require either to fit several parameters, or to make strong or unrealistic assumptions, in which cases little is known about the predictive ability of the model. Table 5 summarizes the experimental measurements supporting each modeling study, and the number of parameters obtained by methods (*ii*) to (*iv*), which are detailed in the following sections.

Table 5
Application of a reactive transport model to SUDS contamination: objectives, modeling options and methods for parameter derivation.

Authors	Objectives	Hydrodynamics	Contaminant transport	Reactive model	Measured data	Parameter estimation		
						PTF‡	Literature†	Fitted★
Li and Davis (2008a)	Assess the performances of a "simple" transport model, including TSS, to predict the observed contamination profiles	Constant saturation + constant water flux	Solute advection–dispersion + TSS filtration	Linear equilibrium sorption	Media texture, metal *C* in runoff, TSS at the input and output of the facility	2	4	1
Massoudieh and Ginn (2008)	Compare the performances of (*i*) a "simple" transport model and (*ii*) a colloid model to predict the observed contamination profiles	Richards equation + vG-M▽ equations	Solute advection–dispersion	Langmuir kinetic sorption	Soil texture, (initial) porosity, ρ, *C* in pond water, OM content at various depths	4	1–3	1
		Richards equation + vG-M equations	Solute advection–dispersion + colloids	Langmuir kinetic sorption		4	10–13	4
Legret et al. (1999)	Compare the (theoretical) behavior of 4 trace metals in the soil under a porous pavement, using a modeling approach	Richards equation + Campbell equations	Solute advection–dispersion	Freundlich equilibrium sorption	*C* in stormwater, sorption isotherms with and without metal competition	0	2	3
Winiarski et al. (2013), Ben Slimene et al. (2015)	Study the impact of the soil heterogeneities on Cu transport beneath an infiltration basin, using a fine geological description, a 2-D approach and a dual-porosity model	Richards equation + vG-M equations (mobile region)	Solute advection–dispersion	Langmuir–Freundlich equilibrium sorption	Grain size distribution (for each lithofacies), van Genuchten parameters◆, *C* in soil solution, sorption isotherms, *D* in one soil material	3	1	3
Roulier et al. (2008)	(*i*) Validate a dual-porosity model with lysimeter experiments. (*ii*) Use the model to study the impact of preferential flow paths on Pb transport in a roadside soil	Richards equation + vG-M equations (micropores), kinetic wave equation (macropores)	Solute advection–dispersion	Freundlich kinetic sorption	Root depth, Pb content in soil and plants, weekly *C* in drainage water (lysimeter experiment)	3	5	8
Zhang et al. (2016)	Validate a reactive transport model (including degradation of organic species) with fluorescein experiments carried out in two biofilters	Connected linear reservoirs (one for each layer of the biofilter)	Solute advection–dispersion	Linear kinetic sorption + 1st order degradation	Soil porosity, ρ, sorption isotherms, parameters describing kinetic sorption, degradation rate, *D*	0	0	0
Quinn and Dussaillant (2014a, 2014b)	(*i*) Study the impact of different design configurations on Cu and Pb transport beneath a rain garden. (*ii*) Examine the impact of preferential paths using a dual-porosity model	Kinetic wave equation + Green & Ampt	Solute advection–dispersion	Linear equilibrium sorption	K_s	0	11▲	0
Dawson et al. (2009)	Assess the impact of several soil parameters on metal transport beneath a porous pavement (sensitivity analysis)	Richards equation + vG-M equations	Solute advection–dispersion	Linear equilibrium sorption	–	0	8	0
Nimmer et al. (2010)	Study the impact of variable groundwater level on contaminant transport beneath an infiltration basin (both in the vadose zone and in the aquifer)	Richards equation + vG-M equations	Solute advection–dispersion	None	Soil texture	5	3	5

‡Use of a pedotransfer function.
†Value taken from literature.
★Value fitted with experimental data.
▽van Genuchten–Mualem equations.
◆Values derived from the results of the BEST method.
▲1 + 5 × 2 (2 soil layers with different properties).

4.3.1. Soil physical parameters

The parameters of the van Genuchten relationships (including saturated hydraulic conductivity) are usually estimated from soil texture and bulk density ρ, thanks to pedotransfer functions developed in Leij et al. (1996); the saturated water content θ_s is taken equal to the soil porosity when its value is known (Massoudieh and Ginn, 2008). Winiarski et al. (2013) calculated the hydrodynamic parameters from infiltration experiments, using the "BEST" method (*Beerkan Estimation of Soil Transfer parameters*) (Lassabatere et al., 2006). In Nimmer et al. (2010), the basin had two distinct soil layers: the set of van Genuchten parameters corresponding to the upper layer was calibrated by inverse modeling of water table heads; the other one was derived from pedotransfer functions. So as to perform a sensitivity analysis on the set of van Genuchten parameters and bulk density, Dawson et al. (2009) took "typical" values for sandy, loamy and clayey soils derived from previous studies. No indication is given about the method used by Legret et al. (1999) to derive Campbell's parameters of the soil.

Zhang et al. (2016) carried out *in-situ* tracer experiments, in order to determine the dispersive parameter of the media by inverse modeling; Winiarski et al. (2013) followed the same approach in laboratory columns, for one soil material only; the others were assigned a literature value, corresponding to materials with the same average particle size. In the other studies, the value of α_L (or *D*) was either taken from literature, or unspecified. Substantial questions may be raised about the validity of this approach, since several studies tend to show that (*i*) measurements of dispersivity depend on the transport distance and scale of the experiment, so that usual laboratory-scale measurements of α_L are likely to underestimate the *in-situ* values (Vanderborght and Vereecken, 2006); (*ii*) no clear relationship has been identified between dispersivity and soil physical parameters

(Bromly et al., 2007; Koestel et al., 2012). Thus, there is likely to be a significant uncertainty about this parameter – Vanderborght and Vereecken (2006) compiled "reliable" values for soils ranging between <1 cm and several meters – whose consequences on contaminant transport should at least be appraised through a sensitivity analysis – as Legret et al. (1999) did.

4.3.2. Sorption isotherms

Few authors performed laboratory experiments to determine the actual sorption parameters of their study site (Legret et al., 1999; Winiarski et al., 2013; Zhang et al., 2016). Massoudieh and Ginn (2008) calculated a partition coefficient $K_d = S|_{z=0}/C|_{z=0}$ by assuming that the upper layer of the soil was at equilibrium with the pond water, whose concentration had been measured only once during the experiment. Winiarski et al. (2013) carried out batch experiments with an aqueous solution obtained by lixiviating the sedimentary layer of their study site, so as to get precisely the composition of water entering the upper soil horizon (in particular, [Cu] ~ 15 μg/L initially). However, even if this approach mimics field conditions, the equilibrium concentrations (*i.e.* after sorption in the batch systems) are below 5 μg/L. Therefore the sorption isotherm is fitted from a very narrow range of values, which may be unsuitable for a long-term modeling in which the sorption capacities of the soil are nearly exhausted, so that the aqueous concentrations in the soil solution are close to the concentrations in the incoming water (*i.e.* 15 μg/L).

4.3.3. Specific parameters

Without knowledge about the vertical distribution of strained colloids, Massoudieh and Ginn (2008) assumed that their concentration was proportional to the OM content of the soil, which was used as a surrogate to fit the model. In Li and Davis (2008a), the filter coefficient λ was calculated from different measurements of m_{TSS} at the input and output of the device, knowing the media depth: they obtained values ranging from 0.01 to 0.06 cm^{-1}, and took the median for the simulation (0.02 cm^{-1}). This value is within the range suggested by Leclerc (1998) for sandy media (0.005–0.5 cm^{-1}), but much lower than the values given by Li and Davis (2008b) for various soils (0.16–1.03 cm^{-1}, mean = 0.44 cm^{-1}). Quinn and Dussaillant (2014a) derived the Darcy velocity q from a soakaway test performed during the initial site investigation, and considered several area ratios $A_{basin}/A_{drainage}$ in a sensitivity analysis.

4.3.4. Initial and boundary conditions

Except in Dawson et al. (2009) and Roulier et al. (2008), who took into account the potential presence of contaminants in soil at the beginning of the simulation, the initial concentration in the whole soil profile $S|_{t=0}(z)$ was assumed to be zero. The upper boundary condition for $C|_{z=0}(t)$ (input concentration) has been shown to play a major role in the estimated migration depth (Dawson et al., 2009), but is generally estimated from few samplings of pond or runoff water (respectively 1 and 7 measurements in Massoudieh and Ginn (2008) and Li and Davis (2008a)), in spite of its important intra- and inter-event variability (Göbel et al., 2007). The "worst-case" scenario adopted by Dawson et al. (2009) and Legret et al. (1999) consists in using the highest runoff concentrations from a series of previous on-site studies. In Quinn and Dussaillant (2014a), the Cu and Pb concentrations in stormwater were taken equal to 80 μg/L, which is a recommended value for synthetic runoff in laboratory studies (Davis et al., 2001). Nimmer et al. (2010) used an arbitrary pulse concentration of 1.0 mg/L during 1 h.

As regards the rainfall patterns, most authors used real long-term data collected by a meteorological station (Legret et al., 1999; Massoudieh and Ginn, 2008; Quinn and Dussaillant, 2014a; Roulier et al., 2008); Nimmer et al. (2010) used precipitation records for only 2 storm events, which had caused significant ponding in the studied basin. In the other studies, the boundary conditions were somewhat simplistic: for instance, Dawson et al. (2009) considered a cyclic alternation of dry weather and rainfall with constant intensity during 2 years. Winiarski et al. (2013) assumed a constant water flux at the soil surface during the whole simulation (1 week). Li and Davis (2008a) considered a constant Darcy velocity q in the soil, estimated from local annual rainfall, design drainage area $A_{drainage}$ and mean runoff coefficient.

4.4. Potentialities and limits of the models

4.4.1. Are the models capable of replicating experimental measurements?

Whenever a model was applied to a given study site, its accuracy could be evaluated by comparing the simulated and measured contamination profiles. Hence, the simple model used by Li and Davis (2008a) predicted zero concentrations below 10 cm in the media of a bioretention cell (composed of 50% sand, 30% topsoil and 20% mulch) after 4.5 years of operating time, which was quite accurate for Pb and Zn (the levels measured at $z > 10$ cm fell within the range of usual background concentrations) but apparently not for Cu, whose concentrations were more heterogeneously distributed with depth. The modeled TSS exponential distribution was not as sharp as the metals' one, suggesting that mechanical filtration was not responsible for the major part of contaminant retention. Both "classic" and "colloid" models developed by Massoudieh and Ginn (2007, 2008) were in accordance about the nil concentrations observed below 10 cm in the sandy-loam soil beneath an infiltration basin (54% sand and 40% loam), after a 4-year operation period. Differences between the models occurred within the 0–10 cm layer, so there were only 4 measurements available as validation data. The traditional two-phase model slightly underestimated the downward migration velocity for Pb and Cu with respect to the observed profiles (global difference of 4 cm/4 years and 1 cm/4 years, respectively), but not for Zn. The colloid model appeared to be more accurate except for surface concentrations, so the authors concluded that colloidal transport plays a non-negligible role in the migration of Cu and Pb, which is not necessarily relevant: from a theoretical point of view, the potential presence of competitor species in pond water, and/or soil heterogeneities, may also explain the faster migration of Cu and Pb than predicted by the "classic" model.

Contrary to the foregoing situation, in the absence of *in-situ* concentrations measurements, the only conclusion which may be drawn is that the shape of the predicted contamination profiles is similar to what has been reported in most experimental studies (Section 3.2.2) — which cannot constitute a validation criterion. For example, after 50 years of operating time, the model used by Legret et al. (1999) predicted nil concentrations below 30 cm for Pb, and below 65 cm for Cd, even for the "unfavorable scenario" in which the highest concentrations measured in runoff were taken as upper boundary conditions (33 and 3.5 μg/L, respectively). The soil had a hydraulic conductivity of $6 \cdot 10^{-7}$ m/s. Identical observations can be made from the works of Dawson et al. (2009), who modeled the fate and transport of several metals in the soil underlying a "generic" pervious pavement, with different configurations (sand, loam, or clay). Over a 2-year period, the highest concentration gradient was predicted between 5 and 15 cm below the surface, except in the "worst-case" scenario (sandy subgrade with highest permeability ($K_s = 10^{-5}$ m/s) and least sorption capacities ($K_d < 10$ L/kg whatever the metal)) where it was located at 30 cm depth. With the latter assumptions, the contaminant plume reached the water table ($z =$ 50 cm) within 2.5 years.

The configuration found in the studies of Roulier et al. (2008) and Zhang et al. (2016), with measurements of the outflow concentrations in an underdrain at the bottom of the systems, is the only case which enables to use performance criteria such as the Nash-Sutcliffe efficiency index to evaluate the model. Roulier et al. (2008) only performed a calibration phase, so as to fit the sorption parameters (both isotherm and sorption rate coefficients), and the initial metal concentration in the soil solution. Considering a lysimeter basin filled with a 50-cm-thick layer of sandy loam soil, the model efficiency for the "best fitting" set of parameters was $E = 0.81$. Conversely, Zhang et al. (2016) performed both a calibration and a validation phase, the first one being an

alternative way to fit the sorption and biodegradation parameters (along with laboratory experiments). For two 1.5-m-deep biofilters (both of which had >90% sand, and maximum infiltration rate of $4.3 \cdot 10^{-5}$ m/s), the modeling tool displayed high Nash-Sutcliffe coefficients for the calibration phase ($E = 0.83$–0.90); it satisfactorily reproduced the peaks of outflow concentrations for the biofilter with a submerged zone ($E = 0.67$), but it gave poorer results for the other one ($E = -1.70$).

It appears therefore that reactive transport models exhibit a promising potential for their application to contaminant transfer in SUDS, but this should be confirmed by more validation attempts — which would additionally enable to discern the accurate level of complexity to be implemented. For that purpose, getting more validation data, through exhaustive experimental characterizations of infiltration-based SUDS, is of utmost importance.

4.4.2. What are the major uncertainties?

Deletic et al. (2012) compiled the following sources of uncertainties in modeling processes: (*i*) model structure — which corresponds to "simplifications and/or inadequacies in the description" of the systems and processes, (*ii*) model parameters, (*iii*) input data, and (*iv*) calibration data. The difficulties in generating quality experimental data with an appropriate representativeness and a controlled confidence interval have been discussed earlier in this paper, therefore emphasis will essentially be put on the other aspects in this paragraph.

Several models are built upon a number of simplifying assumptions which may be quite unrealistic in the case of infiltration-based SUDS. For example, the framework chosen by Li and Davis (2008a) included a permanent ponding at the top of the device, a permanent saturation of the (semi-infinite) media, and a constant water flux, while the authors were modeling a bioretention system without a permanent pool of water; for that reason, the accordance between observed and predicted data could have been unexpected. Since the value of the Darcy velocity was fitted so that the modeled cumulative infiltration over 4.5 years equals the actual drained runoff volume, it may be hypothesized that the long-term migration rate of contaminants in soil depends on the total infiltrated volume but is sparsely influenced by the rainfall dynamics; Dawson et al. (2009) came to a similar conclusion on the basis of a sensitivity analysis (Section 4.4.3). The study of Legret et al. (1999) included an experimental part, which had emphasized the role of TSS filtration in their study site; however, this phenomenon was not reproduced by the model. As a result, the predicted metal enrichment due to solute transport and retention was low compared to the geochemical background, but this was probably not representative of the actual site-specific contaminant accumulation. Winiarski et al. (2013) modeled two-dimensional transport of various chemical substances within an infiltration basin set up over a highly heterogeneous fluvioglacial deposit, and showed that the contamination pattern in a non-homogeneous media is quite different from the case of uniform flow, with contaminant plumes spreading along the water preferential pathways. Hence, considering a homogeneous solid matrix tends to overestimate the retention capacities of the whole soil layer when the latter displays significant heterogeneities; however, the predicted Cu concentrations reaching a depth of 2 m remained low (≤1 μg/L). As regards this question of model structure uncertainties, it would be valuable to compare the performances of different models on the same case study, so as to establish which can better represent the investigated system, as recommended by Deletic et al. (2012).

Another important source of uncertainty lies in parameter estimation. As shown in Section 4.3 and Table 5, in almost all reviewed studies, several parameters were not acquired *via* site-specific direct measurements, but rather by considering either pedotransfer functions, calibration, or supposedly "typical" literature values. Yet, few approaches intended to introduce estimation errors or perform subsequent sensitivity analyses on these parameters. Since pedotransfer functions are statistically-derived relationships, it is possible to assign a confidence interval to the estimated values; calibration uncertainties can be evaluated by different means (Deletic et al., 2012); and literature reviews enable to appraise the overall variability of a given parameter. For instance, the "colloid" model developed by Massoudieh and Ginn (2007, 2008) introduces 14 additional parameters with respect to the "basic" framework, 4 of which were empirical. Most of the values were taken from literature and did not necessarily correspond to the same context, and the only sensitivity analysis dealt with the water-soil and water-colloids partition coefficients. It is therefore difficult to state whether the good fit obtained with the complex model is due to its accuracy, or whether it comes from its overparameterization, with very limited calibration and validation data. Moreover, several parameters were fitted from the *a posteriori* OM distribution (*i.e.* after 4 years of operating time), as a result of which the model could not be used as a prediction tool. This characteristic example raises some questions about the necessity and relevance of introducing models with higher complexity, if this implies a non-robust estimation of their parameters.

4.4.3. Main findings of the sensitivity analyses

In the majority of the studies, the parameter which was found to have most influence on contaminant transport and spread was K_d. In the modeling framework of Dawson et al. (2009), the downward migration of heavy metals over 2 to 4 years was limited to the top 15 cm for $K_d \sim 10^2$ L/kg, whatever the hydraulic conductivity. K_s mainly impacts the solute transport of contaminants in case water directly "overflows" without storage at the soil surface. Similarly, Quinn and Dussaillant (2014a) found that the concentrations at $t = 10$ years would be nil below 3 cm in presence of an organic layer ($K_d = 1.7 \cdot 10^5$ L/kg), while the sorption capacities of a "standard" topsoil ($K_d = 5 \cdot 10^2$ L/kg) would be almost exhausted over >15 cm; in the latter situation, solute Pb would enter the 30–60 cm layer. They concluded that a soil with high retention properties prevents the deep migration of the contaminants, which are retained in the upper centimeters, but causes a significant accumulation in the surface layer, which is undesirable if the concentrations exceed health-based regulatory guidelines. Without macropore flow, the authors found that the area ratio $A_{basin}/A_{drainage}$ did not cause much variability in the soil water concentration, but had a strong influence on the sorbed concentrations at $z = 0$, which is inconsistent with the experimental results and may be due to an unsuitable treatment of the upper boundary condition in the model. Taking into account macropore flow (with a maximum flow rate of 20 mm/h) increases the influence of the parameter $A_{basin}/A_{drainage}$ on the migration of solute contaminants, even if no metal flux was predicted to enter the zone >60 cm (Quinn and Dussaillant, 2014a). Roulier et al. (2008) also indicated that one of the primary controls of long-term metal transport is the degree of preferential flow in the system. The difference in rainfall patterns (with equivalent precipitation depth) was shown to have little influence on contaminant migration, whereas the local cumulative infiltration depth did (Dawson et al., 2009), which is also in accordance with the experimental findings of Jones and Davis (2013).

Nimmer et al. (2010) investigated to what extent the variations of the groundwater level modify the predicted transport of non-reactive species in the aquifer. They showed that mounding caused more rapid spreading of contamination added to the basin: 10 and 20 m downstream the device, the breakthrough appears 7.5 to 14 h sooner, with a 35–40% lower concentration peak. These results were shown to be valid for advection-dominated flow conditions (*i.e.* for Peclet number $\mathcal{P}e \geq 1$), while mounding has little effect when dispersion dominates over advection. Even if they were established for a conservative tracer, the results may hold up with a linear sorption approach, by considering a retardation factor $R = 1 + \rho K_d/\theta$.

5. Conclusions and research needs

In this paper, the available approaches to address the fate and transport of various metallic and organic pollutants in the soil (or filter

media) of infiltration-based SUDS have been extensively inventoried, along with the results obtained so far. Compiling and comparing the experimental methodologies has emphasized the lack of established procedures for assessing soil/media contamination in SUDS. The variety of sampling strategies, the non-constant choice of investigated contaminants and analytical methods, the differences in the soil parameters chosen as explanatory variables, and the overall lack of physical measurements, are detrimental to a suitable inter-site comparison, as the soil samples do not have the same representativeness, the site-specific initial concentrations are not estimated the same way, the maximum depth of the profiles differs, the concentrations measurements are not representative of the same metal speciation, and the hydrological and physicochemical behavior of the SUDS is not equally characterized from one study to another. As a consequence, it is rather difficult to distinguish between the contributions of the SUDS environment, the intrinsic properties of the soil/media, and the operating time, to the observed contamination patterns. Experimental studies should be standardized so as to fill the existing methodological gaps, and generate precise and comparable data. In this regard, two-phase sampling campaigns (the first one being a preliminary investigation about the levels and extent of surface contamination) seem accurate to guarantee the optimal representativeness of soil corings. In addition to metal and hydrocarbon contents, the measurement of soil parameters (*e.g.* soil texture, pH, or organic content) along vertical profiles, and not only at the soil surface, has been proven to provide helpful keys to identify different soil horizons, and interpret abrupt shifts in the contaminant concentrations. Finally, it would be beneficial to better characterize the hydraulic behavior of the infiltration systems — especially in terms of infiltration capacities, topography, and flow pathways at the surface.

These methodological biases induce some uncertainties about the measured *values* in experimental studies, but the observed *tendencies* can still be compared, leading to interesting and potentially generalizable conclusions which are consistent with the theoretical considerations. The presence of reactive functional groups and negative charges at the surface of the different soil/media constituents (among which organic matter, (hydr)oxides, and clays) enhances the sorption of solute metals and hydrophobic contaminants onto the solid matrix *via* several physicochemical processes; the latter are complemented by the physical filtration of particle-bound species, as a result of which soil/bioretention media may act as an effective filter for the classically studied urban-sourced contaminants. Consequently, a significant accumulation of metals or hydrocarbons has been undoubtedly observed in the upper layer of SUDS — or at least in certain portion of the devices — which in some cases led to concentrations locally exceeding the regulatory guidelines on soil contamination. Contrary to PAH, the upper metal concentrations do not seem to be correlated to the age of the facility or to the adjacent traffic intensity. As regards vertical profiles, most studies indicate that concentrations tend to decrease with increasing depth, showing that contamination is generally restricted to the upper 10 to 30 cm of soil. Contradictory conclusions were drawn in case of design problems (*e.g.* high permeability of the soil, presence of coarse material, or very low pH), or long operating time of the device (≥40 years). Several studies show that metal concentrations exhibit an important spatial variability at the soil surface, and suggest potential connections between the horizontal contamination patterns and the hydraulic behavior of the systems, but this point should be further explored in future research. The vertical migration of heavy metals seems to be related to the exhaustion of the soil's sorption capacities in the upper layers, leading to a downward shifting of the "transition zone" between contaminated and uncontaminated media — except for contaminants "bypassing" the soil's sorbing phase, *via* colloid-facilitated transport, non-equilibrium processes such as preferential flow paths or sorption kinetics, or due to an increase in ionic strength resulting from road de-icing. Since the main focus has been placed on soil/media contamination, little is known about the downward fluxes of pollutants which are not retained by the solid matrix and may reach the water table — all the more so as deeper soil horizons are likely to have different compositions and potentially lower sorption capacities. Similarly, this experimental approach leads to a substantial lack of knowledge regarding the fate and transport of hydrophilic or easily degradable compounds, which are not likely to be detected in soil.

For that purpose, as well as other concerns, applying a reactive transport model to SUDS could give insight into several features which would not be accessible through *in-situ* experimentations on soil/media: it may enable to quantify the contribution of different processes to contaminant retention or transfer, to assess the long-term effects of runoff infiltration on soil and groundwater quality, to extrapolate the experimental results to different pedo-geological contexts and SUDS configurations, and to identify optimized design which are likely to limit downward pollutant transport. Though, in spite of an important diversity of available transport models applicable to a reactive porous media, few modeling studies have been undertaken to assess and predict contaminant accumulation and migration in SUDS soils, as a result of which it is difficult to draw general conclusions from their comparison. Hydrodynamics and solute transport are often described with mechanistic equations, whereas empirical relationships are used to describe sorption onto soil (or suspended solids). On the basis of the available literature, reactive transport models appear to exhibit an interesting potential for an application to contaminant transfer in SUDS, whatever their complexity: rather "basic" options seemed to satisfactorily replicate experimental measurements, and "complex" models did not necessarily seem to be more appropriate, given the number of parameters to be estimated (some of which may only be available retrospectively). *De facto*, parameter estimation, especially using other methods than site-specific measurements, constitutes an important source of uncertainty in the models, which is regrettably seldom quantified in the current developments. SUDS quality modeling is a challenging research field which somewhat remains in an early stage, and deserves further investigation; it is currently quite difficult to discuss about the possible uses of existing models. Future works should concentrate on (*i*) the comparison between various modeling options, so as to assess the real necessity to reproduce several specific phenomena such as physical or chemical non-equilibrium, TSS filtration, or colloid transport, (*ii*) additional validation attempts on different study sites, and (*iii*) which knowledge could be derived from these models for optimizing SUDS design and maintenance.

As regards the second point, current experimental assessments do not sufficiently take into consideration the modelers' needs for input parameters together with data on contaminant transfer, which would enable to test the validity of their models on well-characterized study sites. Thorough experimental investigations, measuring jointly the contamination levels in a SUDS, the soil's hydraulic and dispersive properties, and its sorption capacities, are unfortunately very scarce; most of them originate from "hybrid" studies, already dealing with both experimental and modeling aspects. This type of data set would be very opportune for identifying reliable modeling frameworks.

Practically, SUDS may become an effective tool for pollution source control in urban catchments, at least regarding metallic and hydrophobic contaminants. The synopsized observations underline the interest of an appropriate choice of the upper material in infiltration-based facilities (possibly amending the surface soil layer with sorbing constituents), which should be considered and optimized like any other technical infrastructure serving as a treatment device for runoff contaminants. So as to guarantee a proper functioning of these systems, and minimize the risks of pollutant transport along preferential flow paths, it is important to ensure that the surface soil is homogeneous, avoiding materials subject to shrinking such as clay soil. Current findings may help define or clarify the needs for soil maintenance, since the rater limited extent of the contaminated zone lessens in most situations the quantity of soil/sediment to be scrapped to meet the legal requirements on soil quality. Finally, one should be careful when designing and implementing SUDS in particular contexts, like areas which receive

heavy traffic and require an extended use of de-icing salts, because the latter may cause metal desorption.

References

Achleitner, S., Engelhard, C., Stegner, U., Rauch, W., 2007. Local infiltration devices at parking sites — experimental assessment of temporal changes in hydraulic and contaminant removal capacity. Water Sci. Technol. 55, 193–200.

AFNOR, 1985. Boues des ouvrages des eaux usées urbaines : dénominations et spécifications. Norme NF U44-041. Association Française de Normalisation, France.

Alloway, B.J., 2013. Heavy Metals in Soils. third ed. Springer Verlag.

Amrhein, C., Strong, J.E., 1990. The effect of deicing salts on trace metal mobility in roadside soils. J. Environ. Qual. 19, 765–772.

Amrhein, C., Mosher, P.A., Strong, J.E., 1993. Colloid-assisted transport of trace metals in roadside soils receiving deicing salts. Soil Sci. Soc. Am. J. 57, 1212–1217.

Amrhein, C., Strong, J.E., Mosher, P.A., 1992. Effect of deicing salts on metal and organic matter mobilization in roadside soils. Environ. Sci. Technol. 26, 703–709.

Aryal, R.K., Furumai, H., Nakajima, F., Hossain, M.A., 2007. Vertical distribution and speciation of heavy metals in stormwater infiltration facilities: possible heavy metals release to groundwater. Water Pract. Technol. 2.

Aryal, R.K., Murakami, M., Furumai, H., Nakajima, F., Jinadasa, H.K.P.K., 2006. Prolonged deposition of heavy metals in infiltration facilities and its possible threat to groundwater contamination. Water Sci. Technol. 54, 205–212.

Atkins, P., de Paula, J., 2012. Elements of Physical Chemistry. sixth ed. Oxford University Press.

Baize, D., 2002. Examen critique des valeurs limites "sols" de la réglementation française. In: Les éléments traces métalliques dans les sols : approches fonctionnelles et spatiales, INRA Editions, pp. 137–154.

Barbosa, A.E., Hvitved-Jacobsen, T., 1999. Highway runoff and potential for removal of heavy metals in an infiltration pond in Portugal. Sci. Total Environ. 235, 151–159.

Barraud, S., Dechesne, M., Bardin, J.-P., Varnier, J.-C., 2005. Statistical analysis of pollution in stormwater infiltration basins. Water Sci. Technol. 51, 1–9.

Barraud, S., Gautier, A., Bardin, J.-P., Riou, V., 1999. The impact of intentional stormwater infiltration on soil and groundwater. Water Sci. Technol. 39, 185–192.

Barth, D.S., Mason, B.J., Starks, T.H., Brown, K.W., 1989. Soil Sampling Quality Assurance User's Guide. second ed. United States Environmental Protection Agency.

Basta, N.T., Tabatabai, M.A., 1992. Effects of cropping systems on adsorption of metals by soil: III. Competitive adsorption. Soil Sci. 153, 331–337.

Bauske, B., Goetz, D., 1993. Effects of deicing salts on heavy metal mobility. Acta Hydrochim. Hydrobiol. 21, 38–42.

Beck, A.J., Johnson, D.L., Jones, K.C., 1996. The form and bioavailability of non-ionic organic chemicals in sewage sludge-amended agricultural soils. Sci. Total Environ. 185, 125–149.

Ben Slimene, E., Lassabatere, L., Winiarski, T., Gourdon, R., 2015. Modeling water infiltration and solute transfer in a heterogeneous vadose zone as a function of entering flow rates. J. Water Resour. Prot. 7, 1017–1028. http://dx.doi.org/10.4236/jwarp.2015.713083.

BGBl, 2008. Verordnung des Bundesministers für Umwelt über die Ablagerung von Abfällen (BGBl Nr. 39/2008), Austria.

Blackström, M., Karlsson, S., Blackman, L., Folkeson, L., Lind, B., 2004. Mobilisation of heavy metals by deicing salts in a roadside environment. Water Res. 38, 720–732.

Boivin, P., Saadé, M., Pfeiffer, H.R., Hammecker, C., Degoumois, Y., 2008. Depuration of highway runoff water into grass-covered embankments. Environ. Technol. 29, 709–720.

Bourg, A.C.M., 1988. Metals in aquatic and terrestrial systems: sorption, speciation, and mobilization. Chemistry and biology of solid waste. Springer Verlag, pp. 3–32.

Bouwer, E.J., McCarty, P.L., Bouwer, H., Rice, R.C., 1984. Organic contaminant behavior during rapid infiltration of secondary wastewater at the Phoenix 23rd Avenue project. Water Res. 18, 463–472.

Bradl, H.B., 2004. Adsorption of heavy metals ions on soils and soils constituents. J. Colloid Interface Sci. 277, 1–18.

BRGM, 2002. Gestion des sites (potentiellement) pollués, version 2, annexe 5C : Valeurs guides en matière de pollution des eaux et des sols. Bureau de Recherches Géologiques et Minières, France.

Bromly, M., Hinz, C., Aylmore, L.A.G., 2007. Relation of dispersivity to properties of homogeneous saturated repacked soil columns. Eur. J. Soil Sci. 58, 293–301.

Brusseau, M.L., Jessup, R.E., Rao, P.S.C., 1991. Nonequilibrium sorption of organic chemicals: elucidation of rate-limiting processes. Environ. Sci. Technol. 25, 134–142.

Bundt, M., Zimmermann, S., Blaser, P., Hagedorn, F., 2001. Sorption and transport of metals in preferential flow paths and soil matrix after the addition of wood ash. Eur. J. Soil Sci. 52, 423–431.

Calvet, R., 2013. Le sol, deuxième édition France Agricole.

Campbell, G.S., 1974. A simple method for determining unsaturated conductivity from moisture retention data. Soil Sci. 117, 311–314.

Camponelli, K.M., Lev, S.M., Snodgrass, J.W., Landa, E.R., Casey, R.E., 2010. Chemical fractionation of Cu and Zn in stormwater, roadway dust and stormwater pond sediments. Environ. Pollut. 158, 2143–2149.

Cavallaro, N., McBride, M.B., 1978. Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 42, 550–556.

Charlatchka, R., Cambier, P., 2000. Influence of reducing conditions on solubility of trace metals in contaminated soils. Water Air Soil Pollut. 118, 143–168.

Clark, S., Pitt, R., 1999. Stormwater Treatment at Critical Areas. Evaluation of Filtration Media United States Environmental Protection Agency.

Davis, A.P., Hunt, W.F., Traver, R.G., Clar, M., 2009. Bioretention technology: overview of current practice and future needs. J. Environ. Eng. 135, 109–117.

Davis, A.P., Shokouhian, M., Ni, S., 2001. Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources. Chemosphere 44, 997–1009.

Davis, J.A., Leckie, J.O., 1978. Surface ionisation and complexation at the oxide/water interface. II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. J. Colloid Interface Sci. 67, 90–107.

Dawson, A., Boothroyd, P., Jie, M., Liming, H., 2009. Two-dimensional numerical simulation of groundwater contamination in the highway environment. Int. J. Pavement Eng. 10, 265–276.

de Jonge, L.W., Kjaergaard, C., Moldrup, P., 2004. Colloids and colloid-facilitated transport of contaminants in soils: an introduction. Vadose Zone J. 3, 321–325.

Dechesne, M., 2002. Connaissance et modélisation du fonctionnement des bassins d'infiltration d'eaux de ruissellement urbain pour l'évaluation des performances techniques et environnementales sur le long terme. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France.

Dechesne, M., Barraud, S., Bardin, J.-P., 2004. Spatial distribution of pollution in an urban stormwater infiltration basin. J. Contam. Hydrol. 72, 189–205.

Dechesne, M., Barraud, S., Bardin, J.-P., 2005. Experimental assessment of stormwater infiltration basin evolution. J. Environ. Eng. 131, 1090–1098.

Deletic, A., Dotto, C.B.S., McCarthy, D.T., Kleidorfer, M., Freni, G., Mannina, G., Uhl, M., Henrichs, M., Fletcher, T.D., Rauch, W., Bertrand-Krajewski, J.L., Tait, S., 2012. Assessing uncertainties in urban drainage models. Phys. Chem. Earth Parts ABC 42–44, 3–10. http://dx.doi.org/10.1016/j.pce.2011.04.007.

Desaules, A., 2012. Critical evaluation of soil contamination assessment methods for trace metals. Sci. Total Environ. 426, 120–131.

DiBlasi, C.J., Li, H., Davis, A.P., Ghosh, U., 2009. Removal and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons pollutants in an urban stormwater bioretention facility. Environ. Sci. Technol. 43, 494–502.

Dierkes, C., Geiger, W.F., 1999. Pollution retention capabilities of roadside soils. Water Sci. Technol. 39, 201–208.

Dudley, L.M., McLean, J.E., Furst, T.H., Jurinak, J.J., 1991. Sorption of Cd and Cu from an acid mine waste extract by two calcareous soils: column studies. Soil Sci. 151, 121–135.

Durand, C., 2003. Caractérisation physico-chimique des produits de l'assainissement pluvial. Origine et devenir des métaux traces et des polluants organiques. Université de Poitiers, France.

Ferguson, B.K., 1994. Stormwater Infiltration. Lewis Publishers.

Fletcher, T.D., Shuster, W., Hunt, W.F., Ashley, R., Butler, D., Arthur, S., Trowsdale, S., Barraud, S., Semadeni-Davies, A., Bertrand-Krajewski, J.-L., Mikkelsen, P.S., Rivard, G., Uhl, M., Dagenais, D., Viklander, M., 2014. SUDS, LID, BMPs, WSUD and more — the evolution and application of terminology surrounding urban drainage. Urban Water J. 12, 1–18.

Foo, K., Hameed, B., 2010. Insights into modeling of adsorption isotherm systems. Chem. Eng. J. 156, 2–10.

Fotovat, A., Naidu, R., 1998. Changes in composition of soil aqueous phase influence chemistry of indigenous heavy metals in alkaline sodic and acidic soils. Geoderma 84, 213–234.

Frimmel, F.H., von der Kammer, F., Flemming, H.-C., 2007. Colloidal Transport in Porous Media. Springer Verlag.

Gabet, S., 2004. Remobilisation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) présents dans les sols contaminés à l'aide d'un tensioactif d'origine biologique. Université de Limoges, France.

Ganaye, A., Winiarski, T., Goutaland, D., 2007. Impact d'un bassin d'infiltration d'eaux pluviales sur sa zone non saturée: relation entre la rétention des métaux et l'hétérogénéité de la formation fluvioglaciaire. Proceedings of the 6th NOVATECH conference.

Garrido, F., Helmhart, M., 2012. Lead and soil properties distributions in a roadside soil: effect of preferential flow paths. Geoderma 170, 305–313.

Gasperi, J., Sebastian, C., Ruban, V., Delamain, M., Percot, S., Wiest, L., Mirande, C., Caupos, E., Demare, D., Kessoo, M.D.K., Saad, M., Schwartz, J.J., Dubois, P., Fratta, C., Wolff, H., Moilleron, R., Chebbo, G., Cren-Olivé, C., Millet, M., Barraud, S., Gromaire, M.C., 2014. Micropollutants in urban stormwater: occurrence, concentrations, and atmospheric contributions for a wide range of contaminants in three French catchments. Environ. Sci. Pollut. Res. 21, 5267–5281.

Gilbert, R.O., 1987. Statistical methods for environmental pollution monitoring. John Wiley & Sons.

Glenn, D.W., Liu, D., Sansalone, J.J., 2001. Influence of highway runoff chemistry, hydrology, and residence time on nonequilibrium partitioning of heavy metals. Transp. Res. Rec. 1755, 129–140.

Göbel, P., Dierkes, C., Coldewey, W.G., 2007. Storm water runoff concentration matrix for urban areas. J. Contam. Hydrol. 91, 26–42.

Gourdon, R., Barriuso, E., 2002. Effets du vieillissement sur la mobilité et la biodisponibilité des polluants organiques dans les matrices poreuses telles que les sols. Réseau coopératif de recherche sur les déchets et l'environnement (RECORD), France.

Haritash, A.K., Kaushik, C.P., 2009. Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): a review. J. Hazard. Mater. 169, 1–15.

Hatt, B.E., Fletcher, T.D., Deletic, A., 2008. Hydraulic and pollutant removal performance of fine media stormwater filtration systems. Environ. Sci. Technol. 42, 2535–2541.

Holman, H.-Y.N., Tsang, Y.W., Holman, W.R., 1999. Mineralization of sparsely water-soluble polycyclic aromatic hydrocarbons in a water table fluctuation zone. Environ. Sci. Technol. 33, 1819–1824.

Hossain, M.A., Furumai, H., Nakajima, F., Aryal, R.K., 2007. Heavy metals speciation in soakaways sediment and evaluation of metal retention properties of surrounding soil. Water Sci. Technol. 56, 81–89.

Hwang, S., Ramirez, N., Cutright, T.J., Ju, L.-K., 2003. The role of soil properties in pyrene sorption and desorption. Water Air Soil Pollut. 143, 35–80.

Ikem, A., Campbell, M., Nyirakabibi, I., Garth, J., 2008. Baseline concentrations of trace elements in residential soils from southeastern Missouri. Environ. Monit. Assess. 140, 69–81.
Imfeld, G., Braeckevelt, M., Kuschk, P., Richnow, H.H., 2009. Monitoring and assessing processes of organic chemicals removal in constructed wetlands. Chemosphere 74, 349–362.
Ingvertsen, S.T., Cederkvist, K., Régent, Y., Sommer, H., Magid, J., Jensen, M.B., 2011. Assessment of existing roadside swales with engineered filter soil: I. Characterization and lifetime expectancy. J. Environ. Qual. 41, 1960–1969.
Ingvertsen, S.T., Sommer, H., Cederkvist, K., Régent, Y., Jensen, M.B., Magid, J., 2010. Infiltration and treatment of urban stormwater: how well do swale-trench systems work? Proceedings of the 7th NOVATECH conference
ISO 10381-5, 2005. Soil Quality — Sampling, Part 5: Guidance on the Procedure for the Investigation of Urban and Industrial Sites With Regard to Soil Contamination. International Organization for Standardization.
Iwasaki, T., 1937. Some notes on sand filtration. Am. Water Works Assoc. 29, 1591–1602.
Jackson, T.A., 1998. The Biogeochemical and Ecological Significance of Interactions between Colloidal Minerals and Trace Elements. Environmental Interactions of Clays. Springer Verlag.
Jarvis, N.J., 2007. A review of non-equilibrium water flow and solute transport in soil macropores: principles, controlling factors and consequences for water quality. Eur. J. Soil Sci. 58, 523–546.
Jauzein, M., 1995. Les micro-polluants organiques dans les boues résiduaires des stations d'épuration urbaines. Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME), France.
Jensen, M.B., 2004. Hydrological conditions for contaminant leaching through highway swales. Water Air Soil Pollut. 158, 169–180.
Jones, P.S., Davis, A.P., 2013. Spatial accumulation and strength of affiliation of heavy metals in bioretention media. J. Environ. Eng. 139, 479–487.
Kabata-Pendias, A., 2011. Trace Elements in Soil and Plants. fourth ed. CRC Press.
Kalbitz, K., Solinger, S., Park, J.-H., Michalzik, B., Matzner, E., 2000. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: a review. Soil Sci. 165, 277–304.
Kayhanian, M., Fruchtman, B.D., Gulliver, J.S., Montanaro, C., Ranieric, E., Wuertz, S., 2012. Review of highway runoff characteristics: comparative analysis and universal implications. Water Res. 46, 6609–6624.
Kluge, B., Wessolek, G., 2012. Heavy metal pattern and solute concentration in soils along the oldest highway of the world — the AVUS autobahn. Environ. Monit. Assess. 184, 6469–6481.
Kluge, B., Werkenthin, M., Wessolek, G., 2014. Metal leaching in a highway embankment on field and laboratory scale. Sci. Total Environ. 493, 495–504.
Knechtenhofer, L.A., Xifra, I.O., Scheinost, A.C., Flühler, H., Kretzschmar, R., 2003. Fate of heavy metals in a strongly acidic shooting-range soil: small-scale metal distribution and its relation to preferential water flow. J. Plant Nutr. Soil Sci. 166, 84–92.
Koestel, J.K., Moeys, J., Jarvis, N.J., 2012. Meta-analysis of the effects of soil properties, site factors and experimental conditions on solute transport. Hydrol. Earth Syst. Sci. 16, 1647–1665.
Lassabatere, L., Angulo-Jaramillo, R., Ugalde, J.M.S., Cuenca, R., Braud, I., Haverkamp, R., 2006. Beerkan estimation of soil transfer parameters through infiltration experiments. Soil Sci. Soc. Am. J. 70, 521–532.
Le Coustumer, S., 2008. Colmatage et rétention des éléments traces métalliques dans les systèmes d'infiltration des eaux pluviales. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France.
Le Coustumer, S., Barraud, S., Clozel, B., 2008. Rapport sur la stratégie d'échantillonnage d'un bassin d'infiltration— Analyse spatiale et temporelle de l'évolution des polluants dans un bassin d'infiltration— Evaluation des masses de polluants piégées. Programme Ecopluies, Délivrable D-A6.
Le Coustumer, S., Moura, P., Barraud, S., Clozel, B., Varnier, J.-C., 2007. Temporal evolution and spatial distribution of heavy metals in a stormwater infiltration basin — estimation of the mass of trapped pollutants. Water Sci. Technol. 56, 93–100.
Leclerc, D., 1998. Filtration en profondeur — Aspects théoriques. Tech. Ing. Opérations unitaires. Génie de la Réaction Chimique 1–8.
LeFevre, G.H., Paus, K.H., Natarajan, P., Gulliver, J.S., Novak, P.J., Hozalski, R.M., 2014. Review of dissolved pollutants in urban storm water and their removal and fate in bioretention cells. J. Environ. Eng. 141, 04014050.
Legret, M., Demare, D., Balades, J.-D., Madiec, H., 1992. Etude de la pollution par les métaux lourds sur un site d'infiltration des eaux pluviales. Proceedings of the 1st NOVATECH conference.
Legret, M., Nicollet, M., Miloda, P., Colandini, V., Raimbault, G., 1999. Simulation of heavy metal pollution from stormwater infiltration through a porous pavement with reservoir structure. Water Sci. Technol. 39, 119–125.
Leij, F.J., Alves, W.J., van Genuchten, M.T., 1996. The UNSODA Unsaturated Soil Hydraulic Database: User's Manual, Version 1.0. EPA/600/R-96/095 United States Environmental Protection Agency.
Leroy, M.C., Legras, M., Marcotte, S., Moncond'huy, V., Machour, N., Derf, F.L., Portet-Koltalo, F., 2015. Assessment of PAH dissipation processes in large-scale outdoor mesocosms simulating vegetated road-side swales. Sci. Total Environ. 520, 146–153.
Li, H., Davis, A.P., 2008a. Heavy metal capture and accumulation in bioretention media. Environ. Sci. Technol. 42, 5247–5253.
Li, H., Davis, A.P., 2008b. Urban particle capture in bioretention media. II: Theory and model development. J. Environ. Eng. 134, 419–432.
Lind, B., Karro, E., 1995. Stormwater infiltration and accumulation of heavy metals in roadside green areas in Goteborg, Sweden. Ecol. Eng. 5, 533–539.
Logan, J.D., 2001a. Reaction-Advection-Dispersion Equation. Transport Modeling in Hydrogeochemical Systems, pp. 29–73.
Logan, J.D., 2001b. Filtration Models. Transport Modeling in Hydrogeochemical Systems, pp. 113–134.
Maliszewska-Kordybach, B., 2005. Dissipation of polycyclic aromatic hydrocarbons in freshly contaminated soils — The effect of soil physicochemical properties and aging. Water Air Soil Pollut. 168, 113–128.
Martinez, C.E., Motto, H.L., 2000. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. Environ. Pollut. 107, 153–158.
Mason, B.J., 1992. Preparation of Soil Sampling Protocols: Sampling Techniques and Strategies.
Mason, Y., Ammann, A.A., Ulrich, A., Sigg, L., 1999. Behavior of heavy metals, nutrients, and major components during roof runoff infiltration. Environ. Sci. Technol. 33, 1588–1597.
Massoudieh, A., Ginn, T.R., 2007. Modeling colloid-facilitated transport of multi-species contaminants in unsaturated porous media. J. Contam. Hydrol. 92, 162–183.
Massoudieh, A., Ginn, T.R., 2008. Modeling colloid-enhanced contaminant transport in stormwater infiltration basin best management practices. Vadose Zone J. 7, 1261–1268.
McBride, M.B., 1991. Adsorption of heavy metals by silicon and aluminium-oxide surfaces on clay minerals — Comment. Soil Sci. Soc. Am. J. 55, 1508–1509.
McGechan, M.B., 2002. Transport of particulate and colloid-sorbed contaminants through soil, Part 2: Trapping processes and soil pore geometry. Biosyst. Eng. 83, 387–395.
McGechan, M.B., Lewis, D.R., 2002. Transport of particulate and colloid-sorbed contaminants through soil, Part 1: General principles. Biosyst. Eng. 83, 255–273.
McNaught, A.D., Wilkinson, A., 1997. Non-specific adsorption. Compendium of Chemical Terminology, second ed. The "Gold Book". International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).
Michel, K., Roose, M., Ludwig, B., 2007. Comparison of different approaches for modelling heavy metal transport in acidic soils. Geoderma 140, 207–214.
Mikkelsen, P.S., Häfliger, M., Ochs, M., Jacobsen, P., Tjell, J.C., Boller, M., 1997. Pollution of soil and groundwater from infiltration of highly contaminated stormwater — a case study. Water Sci. Technol. 36, 325–330.
Mikkelsen, P.S., Häfliger, M., Ochs, M., Tjell, J.C., Jacobsen, P., Boller, M., 1996. Experimental assessment of soil and groundwater contamination from two old infiltration systems for road runoff in Switzerland. Sci. Total Environ. 189, 341–347.
Mikkelsen, P.S., Weyer, G., Berry, C., Waldent, Y., Colandini, V., Poulsen, S., Grotehusmann, D., Rohlfing, R., 1994. Pollution from urban stormwater infiltration. Water Sci. Technol. 29, 293–302.
MST, 2010. List of quality criteria in relation to polluted soils and quality criteria for drinking water, Denmark.
Mualem, Y., 1976. A new model for predicting hydraulic conductivity of unsaturated porous media. Water Resour. Res. 12, 513–522.
Napier, F., Jefferies, C., Heal, K.V., Fogg, P., Arcy, B.J.D., Clarke, R., 2009. Evidence of traffic-related pollutant control in soil-based Sustainable Urban Drainage Systems (SUDS). Water Sci. Technol. 60, 221–230.
Nelson, S.S., Yonge, D.R., Barber, M.E., 2009. Effects of road salts on heavy metal mobility in two eastern Washington soils. J. Environ. Eng. 135, 505–510.
NEPC, 1999. Schedule B1: Guideline on the Investigation Levels for Soil and Groundwater, Australia.
Nightingale, H.I., 1975. Lead, zinc, and copper in soils of urban storm-runoff retention basins. Am. Water Works Assoc. 67, 443–446.
Nimmer, M., Thompson, A., Misra, D., 2010. Modeling water table mounding and contaminant transport beneath storm-water infiltration basins. J. Hydrol. Eng. 15, 963–973.
NMHSPE, 2000. Circular on Target Values and Intervention Values for Soil Remediation, The Netherlands.
Norrström, A.C., 2005. Metal mobility by de-icing salt from an infiltration trench for highway runoff. Appl. Geochem. 20, 1907–1919.
Norrström, A.C., Jacks, G., 1998. Concentration and fractionation of heavy metals in roadside soils receiving de-icing salts. Sci. Total Environ. 218, 161–174.
OSol, 1998. Ordonnance 814.12 sur les atteintes portées aux sols, Switzerland.
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 Soil Pollut. 225, 1803.
Pennock, D., Yates, T., Braidek, J., 2006. Soil Sampling Designs. Soil Sampling and Methods of Analysis, second ed. CRC Press, pp. 1–14.
Petersen, E., Jennings, A.A., Ma, J., 2006. Screen level risk assessment of heavy metal contamination in Cleveland area commons. J. Environ. Eng. 132, 392–404.
Pignatello, J.J., Xing, B., 1996. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. Environ. Sci. Technol. 30, 1–11.
Pitard, F.F., 1993. Pierre Gy's Sampling Theory and Sampling Practice, second ed.: Heterogeneity, Sampling Correctness, and Statistical Process Control. CRC Press.
Pitt, R., Clark, S., Field, R., 1999. Groundwater contamination potential from stormwater infiltration practices. Urban Water 1, 217–236.
Quinn, R., Dussaillant, A., 2014a. Modeling heavy metal behavior in sustainable drainage systems: a case study. Clean Soil Air Water 42, 160–168.
Quinn, R., Dussaillant, A., 2014b. Predicting infiltration pollutant retention in bioretention sustainable drainage systems: model development and validation. Hydrol. Res. 45, 855–867.
Remmler, F., Hütter, U., 2001. Field-investigations of pollutants in stormwater runoff, seepage water and topsoil of stormwater infiltration sites. Advances in Urban Stormwater and Agricultural Runoff Source Controls, pp. 131–140.
Rollin, C., Quiot, F., Denys, S., 2005. Hydrocarbures aromatiques polycycliques : Acquisition des données d'entrée des modèles analytiques ou numériques de transferts dans les sols et les eaux souterraines. INERIS, France.
Roulier, S., Robinson, B., Kuster, E., Schulin, R., 2008. Analysing the preferential transport of lead in a vegetated roadside soil using lysimeter experiments and a dual-porosity model. Eur. J. Soil Sci. 59, 61–70.
Ruban, V., 2005. Caractérisation et gestion des sédiment de l'assainissement pluvial. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, France.

Santillan-Medrano, J., Jurinak, J.J., 1975. The chemistry of lead and cadmium in soils: solid phase formation. Soil Sci. Soc. Am. J. 39, 851–856.
Schmidt, M., Glasson, J., Emmelin, L., Helbron, H., 2008. Standards and Thresholds for Impact Assessment. Springer Verlag.
Schroeder, R.A., 1995. Potential for chemical transport beneath a stormwater runoff recharge (retention) basin for an industrial catchment in Fresno, California. Water-resources Investigations Report 93–4140. U.S. Geological Survey.
Schwab, A.P., Zhu, D.S., Banks, M.K., 2008. Influence of organic acids on the transport of heavy metals in soil. Chemosphere 72, 986–994.
Selim, H.M., Iskandar, I.K., 1999. Fate and Transport of Heavy Metals in the Vadose Zone. Lewis Publishers.
Sen, T.K., Khilar, K.C., 2006. Review on subsurface colloids and colloid-associated contaminant transport in saturated porous media. Adv. Colloid Interf. Sci. 119, 71–96.
Simunek, J., Jarvis, N.J., van Genuchten, M.T., Gärdenäs, A., 2003. Review and comparison of models for describing non-equilibrium and preferential flow and transport in the vadose zone. J. Hydrol. 272, 14–35.
Sparks, D.L., 2003. Environmental Soil Chemistry. second ed. Academic Press–Elsevier.
Sposito, G., 2008. The Chemistry of Soils. second ed. Oxford University Press.
Srogi, K., 2007. Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. Environ. Chem. Lett. 5, 169–195.
Strömvall, A.-M., Norin, M., Pettersson, T., Morrison, G., Rauch, S., 2007. Organic contaminants in urban sediments and vertical leaching in road ditches. Highway and Urban Environment. Proceedings of the 8th Highway and Urban Environment Symposium. Springer Verlag, pp. 235–247.
Stumm, W., 1992. Chemistry of the solid–water interface. Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems, Wiley-Interscience.
Sun, T.R., Cang, L., Wang, Q.Y., Zhou, D.M., Cheng, J.M., Xu, H., 2010. Roles of abiotic losses, microbes, plant roots, and root exudates on phytoremediation of PAHs in a barren soil. J. Hazard. Mater. 176, 919–925.
Swedish-EPA, 1996. Development of Generic Guideline Values. Model and Data Used for Generic Guideline Values for Contaminated Soils in Sweden. Report 4639, Sweden.
Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem. 51, 844–851.
Tsibart, A.S., Gennadiev, A.N., 2013. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils: sources, behavior, and indication significance (a review). Soil Chem. 46, 728–741.
US-EPA, 1993. Guidance Manual for Developing Best Management Practices (BMP). EPA-833-B-93-004. United States Environmental Protection Agency.
US-EPA, 2015. Risk-based Screening Table. Target Cancer Risk = 1E−06, Target Hazard Quotients = 1.0. United States Environmental Protection Agency.
van Genuchten, M.T., 1980. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 44, 892–898.
van Genuchten, M.T., Wierenga, P.J., 1976. Mass transfer studies in sorbing porous media I. Analytical solutions. Soil Sci. Soc. Am. J. 40, 473–480.
Vanderborght, J., Vereecken, H., 2006. Review of dispersivities for transport modeling in soils. Vadose Zone J. 6, 29–52.
Voegelin, A., Barmettler, K., Kretzschmar, R., 2003. Heavy metal release from contaminated soils: comparison of column leaching and batch extraction results. J. Environ. Qual. 32, 865–875.
Werkenthin, M., Kluge, B., Wessolek, G., 2014. Metals in European roadside soils and soil solution — a review. Environ. Pollut. 189, 98–110.
Wilcke, W., 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil — a review. J. Plant Nutr. Soil Sci. 163, 229–248.
Winiarski, T., Bedell, J.-P., Delolme, C., Perrodin, Y., 2006. The impact of stormwater on a soil profile in an infiltration basin. Hydrogeol. J. 14, 1244–1251.
Winiarski, T., Lassabatere, L., Angulo-Jaramillo, R., Goutaland, D., 2013. Characterization of the heterogeneous flow and pollutant transfer in the unsaturated zone in the fluvio-glacial deposit. Prog. Environ. Sci. 19, 955–964.
Woods Ballard, B., Wilson, S., Udale-Clarke, H., Illman, S., Scott, T., Ashley, R., Kellagher, R., 2015. The SuDS Manual. CIRIA, London.
Yang, J.Y., Yang, X.E., He, Z.L., Li, T.Q., Shentu, J.L., Stoffella, P.J., 2006. Effects of pH, organic acids, and inorganic ions on lead desorption from soils. Environ. Pollut. 143, 9–15.
Zhang, K., Randelovic, A., Deletic, A., Page, D., McCarthy, D.T., 2016. Stormwater biofilters: a new validation modelling tool. Ecol. Eng. 87, 53–61.
Zhang, Y., Zhu, S., Xiao, R., Wang, J., Li, F., 2008. Vertical transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in different particle-size fractions of sandy soils. Environ. Geol. 53, 1165–1172.
Zhou, Q., 2014. A review of Sustainable Urban Drainage Systems considering the climate change and urbanization impacts. Water 6, 976–992.

Science of the Total Environment 579 (2017) 881–892

Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv

Spatial distribution of heavy metals in the surface soil of source-control stormwater infiltration devices – Inter-site comparison

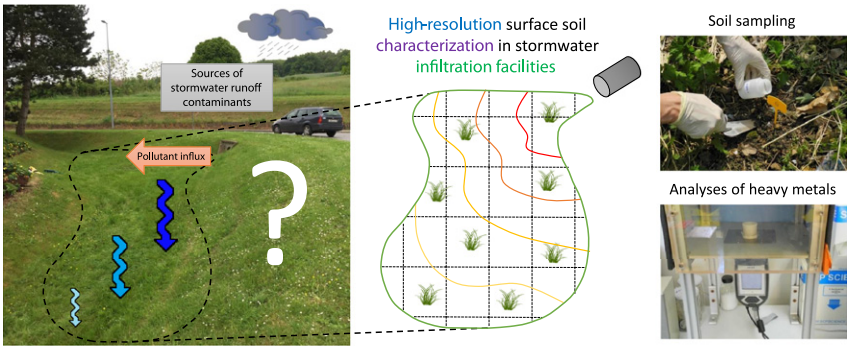
Damien Tedoldi [a,b,*], Ghassan Chebbo [a,c], Daniel Pierlot [b], Philippe Branchu [d], Yves Kovacs [b], Marie-Christine Gromaire [a]

[a] LEESU, UMR MA 102, École des Ponts, AgroParisTech, UPEC, UPE, Champs-sur-Marne, 6-8 avenue Blaise Pascal, Cité Descartes, 77455 Marne-la-Vallée Cedex 2, France
[b] SEPIA, 53 rue de Turbigo, 75003 Paris, France
[c] Faculty of Engineering III, Lebanese University, Hadath, Lebanon
[d] CEREMA, 12 Rue Léon Teisserenc de Bort, 78190 Trappes, France

HIGHLIGHTS

- Concerns about the fate of urban pollutants within the soil of infiltration devices.
- Experimental assessments of ten study sites with contrasting characteristics.
- Surface concentrations are spatially structured with respect to the inflow area.
- Contamination patterns bear the signature of non-uniform infiltration fluxes.
- These findings should be accounted for in SUDS design, maintenance, and modeling.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:
Received 13 July 2016
Received in revised form 28 October 2016
Accepted 30 October 2016
Available online 22 November 2016

Editor: F.M. Tack

Keywords:
Contamination
Metals
Runoff infiltration
Soil
Spatial distribution
Sustainable urban drainage systems

ABSTRACT

Stormwater runoff infiltration brings about some concerns regarding its potential impact on both soil and groundwater quality; besides, the fate of contaminants in source-control devices somewhat suffers from a lack of documentation. The present study was dedicated to assessing the spatial distribution of three heavy metals (copper, lead, zinc) in the surface soil of ten small-scale infiltration facilities, along with several physical parameters (soil moisture, volatile matter, variable thickness of the upper horizon). High-resolution samplings and *in-situ* measurements were undertaken, followed by X-ray fluorescence analyses and spatial interpolation. Highest metal accumulation was found in a relatively narrow area near the water inflow zone, from which concentrations markedly decreased with increasing distance. Maximum enrichment ratios amounted to >20 in the most contaminated sites. Heavy metal patterns give a time-integrated vision of the non-uniform infiltration fluxes, sedimentation processes and surface flow pathways within the devices. This element indicates that the lateral extent of contamination is mainly controlled by hydraulics. The evidenced spatial structure of soil concentrations restricts the area where remediation measures would be necessary in these systems, and suggests possible optimization of their hydraulic functioning towards an easier maintenance. Heterogeneous upper boundary conditions should be taken into account when studying the fate of micropollutants in infiltration facilities with either mathematical modeling or soil coring field surveys.
© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

* Corresponding author at: LEESU, UMR MA 102, École des Ponts, AgroParisTech, UPEC, UPE, Champs-sur-Marne, 6-8 avenue Blaise Pascal, Cité Descartes, 77455 Marne-la-Vallée Cedex 2, France.
E-mail addresses: damien.tedoldi@enpc.fr (D. Tedoldi), chebbo@enpc.fr (G. Chebbo), dp@sepia-uw.fr (D. Pierlot), philippe.branchu@cerema.fr (P. Branchu), yk@sepia-uw.fr (Y. Kovacs), gromaire@enpc.fr (M.-C. Gromaire).

http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.226
0048-9697/© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Land-use changes due to urban sprawl result in rising levels of impervious cover, which increases peak flows and volumes of runoff water to be drained away, and lessens infiltration into soils (Miller et al., 2014). Sustainable Urban Drainage Systems (SUDS), which contribute to the decentralization of stormwater management, have been proven to efficiently mitigate certain adverse impacts of urbanization on the water cycle, as they help control urban flooding, reduce combined sewer overflows, and participate in groundwater recharge (Dierkes et al., 2015; Zhou, 2014). While the use of facilities allowing for water infiltration is becoming a widespread approach in areas whose hydrogeological context enables it, their increasing implementation brings about some concerns about the fate of contaminants within these devices: given the micropollutant loads generated by urban watersheds (Gasperi et al., 2014), and the conservative behavior of several chemical species, long-term runoff infiltration may impair soil and/or groundwater quality (Mikkelsen et al., 1994; Pitt et al., 1999; Werkenthin et al., 2014). Operationally, the potential needs for soil maintenance or remediation to ensure a proper and sustainable functioning of infiltration-based SUDS are not clearly identified.

Previous experimental work led on such facilities revealed a significant accumulation of heavy metals (copper, lead, and zinc being among the most mentioned species) and hydrocarbons in the upper horizon of soil (El-Mufleh et al., 2014; Jones and Davis, 2013; Mikkelsen et al., 1996; Winiarski et al., 2006). It was often suggested that these systems exhibit a good potential for short- and mid-term pollution retention (Barraud et al., 2005; Napier et al., 2009). However, in most investigations, the sampling locations were not based on a preliminary analysis of the contaminant distribution in the surface soil – as recommended for example in the standard ISO 10381-5 (2005). Since surface concentrations have been shown to exhibit high variability at the scale of a whole infiltration basin (Le Coustumer et al., 2007; Dechesne et al., 2004a), the derived contamination profiles may not have the same representativeness from one study to another.

The studies which specifically addressed the horizontal distribution of soil contamination in infiltration systems are scarce (Tedoldi et al., 2016); moreover, authors who investigated the question generally used a rather "loose" sampling grid – *i.e.* <2 sampling points/100 m^2 (Le Coustumer et al., 2007; Dechesne et al., 2004a), 2.5 points/100 m^2 (Napier et al., 2009), and about 6 points/100 m^2 (Kluge and Wessolek, 2012) – which may be insufficient to capture the small-scale variability of the concentrations. Additionally, most of these assessments were carried out in large-scale or centralized facilities, as a result of which the spatial distribution of contaminants in "source-control" SUDS still suffers from a lack of documentation. Only Jones and Davis (2013) achieved a high-resolution characterization of a bioretention cell (about 75 sampling points/100 m^2), and thus evidenced noteworthy relationships between metal concentrations, distance from the inlet, and modeled cumulative infiltration. Although several sources of variability have been identified, among which topography, soil heterogeneities, "historical" accumulation, or the presence of technical installations (*e.g.* street lamps or barriers), the present literature does not allow to draw general conclusions regarding the contamination levels and typical size of the polluted areas in the upper horizon of SUDS.

Better appraising the pollutants' accumulation, and resulting distribution, in the surface soil of infiltration devices, would be of great value to (i) provide practical guidance regarding SUDS operation and potential needs for soil maintenance, (ii) optimize the representativeness of further vertical soil samplings, and (iii) understand the mechanisms controlling this distribution and accordingly derive possible improvements of the current modeling tools. For these purposes, the present work aimed to achieve high-resolution cartographies of the soil contamination, in a series of source-control infiltration devices with various hydrologic behaviors and runoff contamination potentials, focusing on heavy metals chronically associated to the urban- and traffic-sourced pollution (Gromaire-Mertz et al., 1999; Huber et al., 2016; Kayhanian et al., 2012).

2. Material and methods

2.1. Description of the study sites

A series of 10 infiltration-based SUDS, located in the Paris region (France), which had been in operation for at least 10 years except for one of them, were selected for their contrasting watersheds, characteristics, and morphologies (Table 1). Among these are four infiltration basins with different sizes, five infiltration swales, and one grassed filter strip. Photographs of the study sites are supplied as *Supplementary data*. The watershed characteristics, including the use of metallic construction materials and anthropic activities, are indicated in Table 1; the annual average daily traffic in the vicinity of the study sites is also reported when available, as it has been demonstrated to have a significant impact on the metal contents in the topsoil of several roadside swales (Horstmeyer et al., 2016). Watershed delimitation was achieved *via* field inspection, as-built drawings, and cadastral data supplied by the official French web mapping service *Géoportail*. The effective catchment area of each site – or sampled section in the case of longitudinal swales – was calculated as the weighted sum of the different surfaces composing the watershed, using the runoff coefficients proposed by Ellis et al. (2012). The average annual rainfall in the Paris region over the period 1981–2010 is ~640 mm (source: *Météo France*).

Inflow of water into the infiltration systems consists in either an inlet pipe (*Dourdan1, Greffiere*, *Alfortville*, *Dourdan2*, *Vaucresson*), or surface runoff directly flowing from the pavement (*Sausset1*, *Sausset2*, *Chanteraines*, *Vitry*, *Compans*). No dry weather flow was observed during the field campaigns, suggesting an absence (or limited amount) of illicit connections to the storm sewer system. In some devices, superficial outflow is possible in addition to infiltration (*Dourdan1*, *Chanteraines*, *Vitry*, *Compans*). In every study site except *Chanteraines* and *Sausset2*, a dark horizon – whose nature and formation process will be discussed later in this paper – could be distinguished at the soil surface (Fig. 1), and its thickness was noticed to be variable in space within the devices (0–30 cm). Most facilities were constructed with flat bottoms and sharp embankments, except *Chanteraines*, *Vitry*, and *Compans*, where the surface soil displayed a 5 to 15% slope perpendicular to the pavement, and *Alfortville*, which had a V-shaped transversal section. Local differences in topography resulted from the history of the devices (*e.g.* vegetation growth or fauna activity), which might cause heterogeneous flow pathways at the soil surface. Since it appeared difficult to make a fine topographical survey, it was rather decided to visualize the water distribution in the upper horizon by performing high-resolution measurements of the soil moisture (*cf.* Section 2.2).

2.2. Sampling and in-situ measurements

The field investigations were undertaken between April 2015 and May 2016. Samplings and measurements were carried out along a rectangular grid with <3 m^2 meshes whatever the study site. At each node: (i) the vegetation was removed if present, then approximately 50 g of surface soil (upper 2–3 cm) was composited from ≥4 subsamples surrounding the sampling location, using a stainless steel trowel which was subsequently cleaned and rinsed twice with ultrapure water; (ii) soil moisture in the first 8 cm was measured (in triplicates, retaining the mean value) with a time-domain reflectometer (*Spectrum Technologies*, FieldScout probe TDR 100); (iii) a 30-cm-deep soil core was dug with a hand auger, so as to measure – when distinguishable – the thickness of the dark upper horizon. In *Dourdan1*, *Greffiere*, *Chanteraines*, *Vitry*, *Vaucresson*, and *Compans*, additional samples of raw sediment were collected on the nearby road pavement; such deposits could not be found in the immediate vicinity of the other study sites. All samples

Table 1
Main characteristics of the investigated infiltration facilities.

Site name	*Dourdan1*	*Greffiere*	*Alfortville*	*Sausset1*	*Sausset2*
Type of device	Retention-infiltration basin	Infiltration basin	Infiltration basin	Infiltration basin	Small swale
Watershed characteristics	Two-lane departmental road (4900 veh/day) + car parking lot adjacent to a waste recycling center	2-ha residential catchment. 40 houses with tile roofs, Zn gutters (40%), metallic rooftops and valleys (including Pb)	Industrial and tertiary activities (concrete roofs) + parking lots and service roads + logistics area (4700 veh/day, mostly trucks)	Car parking lot (210 veh/day)	Car parking lot (210 veh/day)
Effective catchment area	7000 m^2	5000 m^2	20,000 m^2	400 m^2	160 m^2
Device area[a]	120 m^2	65 m^2	130 m^2	68 m^2	10 m^2
Inflow of water	Pipe (Ø600 mm) followed by a concrete apron	Pipe (Ø300 mm)	Pipe (Ø800 mm)	Direct runoff, large opening (90 cm)	Direct runoff, small opening (15 cm)
Superficial outlet	Elevated pipe (30 cm above the ground)	None	None	None	None
Operating time	>20 years	>20 years	16 years	14 years	14 years
Soil texture	Sandy loam	Sandy clay loam	Clay loam	Silt loam	Silt loam
Vegetation	Spontaneous vegetation	Spontaneous vegetation	Spontaneous vegetation	Shrubs and grass	Herbaceous plants
Soil pH_{water} ($N = 3$)	7.4 ± 0.1	7.8 ± 0.2	7.7 ± 0.1	7.9 ± 0.2	7.9 ± 0.1

Site name	*Chanteraines*	*Vitry*	*Dourdan2*	*Vaucresson*	*Compans*
Type of device	Swale	Swale	Swale	Swale	Filter strip
Watershed characteristics	Service road to a logistics area (<1500 veh/day, mostly trucks and utility vehicles) + car parking lot	T-junction within an industrial catchment, including a tar factory, and a coal-fired power plant (in operation until April 2015)	Roundabout (7300 veh/day) + connected roads + 5 houses with tile roofs	Straight portion of a two-lane departmental road (4000 veh/day)	Highway (22,000 veh/day) in the vicinity of an airport and an industrial area. Zinc-coated guardrail between the pavement and the filter strip
Effective catchment area	470 m^2	350 m^2	1600 m^2	400 m^2	250 m^2
Device area[a]	54 m^2	19 m^2	30 m^2	12 m^2	33 m^2
Inflow of water	Direct runoff	Multiple lateral openings	Pipe (Ø500 mm)	Pipe (Ø200 mm)	Direct runoff
Superficial outlet	Elevated pipe (25 cm above the ground)	Elevated pipe (25 cm above the ground)	None	None	Longitudinal ditch
Operating time	10 years	10 years	11 years	>25 years	3 years
Soil texture	Sandy loam	Loam	Potting soil	Clay loam	Sandy loam
Vegetation	Grass	Herbaceous plants	Grass	Spontaneous vegetation	Grass
Soil pH_{water} ($N = 3$)	7.9 ± 0.1	8.1 ± 0.1	6.8 ± 0.1	7.6 ± 0.1	7.9 ± 0.1

[a] In the case of swales, this value corresponds to the area of the sampled section.

were conserved in individual high-density polyethylene flasks prior to analyses.

2.3. Sample preparation and laboratory analyses

In accordance with the international standard on the preservation and pre-treatment of soil samples for the analysis of non-volatile species, the samples were oven-dried at 40 °C for 7 days, crushed with a pestle, then passed through a 2-mm nylon sieve (ISO 11464, 2006). Elemental analysis was performed *via* X-ray fluorescence (XRF) on homogenized subsamples (*Thermo Scientific*, Niton™ analyzer XL3t). Among the analytical range of the apparatus, copper, lead, and zinc were retained as tracers of urban- and traffic-derived contamination, because of (i) their well-documented relevance in urban and highway stormwater runoff, (ii) the low detection limits of the analyzer, which enabled to quantify these elements in almost every sample, and (iii) their contrasting physico-chemical properties. Cu has the highest affinity with organic matter (both in dissolved and solid form); Pb has been shown to be predominantly particulate-bound in urban runoff; the greatest part of Zn is generally in dissolved form in roof runoff, but its particulate fraction may be more substantial in traffic area runoff (Huber et al., 2016; Kabata-Pendias, 2011). All soil concentrations are given in milligrams per kilogram of dry matter. The limits of quantification (LoQ) are sample-dependent, as they vary according to the signal received by the analyzer, but they were in any case lower than 20, 10, and 30 $mg \cdot kg^{-1}$ for copper, lead, and zinc, respectively. Four measurements were carried out on different subsamples, then it was checked that the coefficient of variation of the concentrations was <15%, otherwise two additional measurements were done; the following developments of this paper consider the mean values for each soil sample. The values <LoQ were not taken into account, which only concerned Cu and/or Pb in *Dourdan1*, *Sausset1* and *2*, *Chanteraines*, and *Compans*; *Sausset1* was the only site where the proportion of samples <LoQ was higher than 10%. A fraction (8–10 g) of each sample was calcined at 550 °C for 6 h, so as to determine its volatile matter content from mass difference. Soil pH (indicated in Table 1) was determined in three different composite surface samples, in a solution of soil and ultrapure water (volumetric ratio of 1:5) after 1 h of equilibration (standard ISO 10390, 2005).

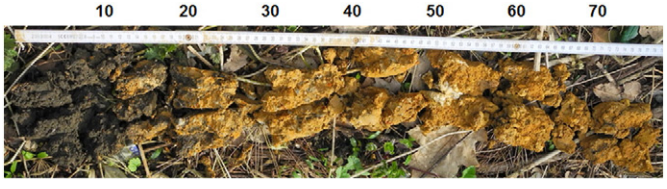


Fig. 1. Soil core collected in the study site *Greffiere*: evidence of a dark horizon at the soil surface. Depths are given in cm starting from the surface.

2.4. Blanks

So as to evaluate the contamination potentially induced by the sampling instruments, storing flasks, and soil preparation method, the whole procedure described hereinabove was applied to three supposedly non-contaminated soils. In total, 12 additional samples were collected in a forest, a garden, and a field in the eastern Paris region (corresponding to the "*small agricultural region*" of *Goele et Mmultien* in the French territorial nomenclature). The concentrations measured in these samples correspond to the sum of the geochemical background, the (unknown) initial contamination, and the induced contamination; they were thus used to establish a conservative estimate of the latter.

2.5. Calibration curves of the XRF analyzer

So as to assess the relationships between XRF measurements and total concentrations, chemical analyses were performed on several subsamples collected in *Greffiere*, *Alfortville*, and *Sausset2*, by a laboratory with COFRAC (French Accreditation Committee) certification. These three sites were chosen because they correspond to different ranges of concentrations (as presented below) and different soil textures. The samples were acid-digested ($HF + HClO_4$), according to the standard NF X31-147 (1996), then Cu and Zn were analyzed by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, and Pb was analyzed by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. In parallel, XRF measurements were carried out on the corresponding samples in 8 replicates, in order to estimate the associated uncertainty from the same number of measurements for each point; the samples below the limits of quantification of the XRF analyzer were not taken into consideration.

2.6. Spatial interpolation and cartography

The different scalar fields were interpolated using universal kriging, with a local first-order trend model to account for the deterministic component of these variables (Chauvet and Galli, 1982). Cartographies of the heavy metal contents, soil moisture, volatile matter and thickness of the upper horizon were generated using a 10 cm × 10 cm interpolation grid over the whole area of the devices. In the subsequent results and discussion, unless otherwise specified, the mention of the SUDS "*surface soil*" will correspond to the sampled layer, *i.e.* the upper 2–3 cm.

2.7. Correlation statistics

As some variables could not be considered as normally distributed (Shapiro-Wilk test, $p < 0.01$), the correlation between variables was assessed using Spearman's rank correlation coefficient ρ, and the associated non-parametric test of significance. ρ_{XY} corresponds to the Pearson's correlation coefficient between the rank values of the two variables X and Y.

3. Results

3.1. Measurement and interpolation uncertainties

For each analyzed sample, the coefficient of variation of the XRF measurements was <15%, and in most cases <10%. Fig. 2 displays the calibration curves of the XRF analyzer for each metal; the uncertainties associated to the total concentrations were provided by the analytical laboratory. These relationships do not seem to be site-dependent, except for Zn which seems to follow a slightly different trend in *Sausset*. It appears that XRF measurements provide a reliable estimation of the Cu total concentrations, but consistently underestimate the Pb concentrations (average difference of 16 $mg \cdot kg^{-1}$), and the Zn concentrations below 250 $mg \cdot kg^{-1}$ in *Greffiere* and *Alfortville* (21 $mg \cdot kg^{-1}$). The results given in the following sections correspond to XRF concentrations without correction.

The lowest mean concentrations measured in the blank samples were 28 $mg \cdot kg^{-1}$ for Zn, and <LoQ for Pb and Cu. Considering the maximum values of the LoQ given in Section 2.3, and accounting for the correction of XRF measurements, it follows that Geochemical background + Initial contamination + Induced contamination ≤20, 26, and 49 $mg \cdot kg^{-1}$ for Cu, Pb, and Zn, respectively. Background concentrations were estimated from a national database on trace metals concentrations in non-contaminated soils (Duigou and Baize, 2010). In *Goele et Mmultien*, the Cu, Pb, and Zn concentrations are 15.7 ± 5.3 $mg \cdot kg^{-1}$, 19.3 ± 7.4 $mg \cdot kg^{-1}$, and 56.8 ± 13.2 $mg \cdot kg^{-1}$, respectively ($N = 226$), which suggests that the contamination deriving from the experimental protocol is negligible. In every study site, the maximum kriging standard deviation – which quantifies the potential interpolation error as a function of the distance from the data locations – represents <13% of the maximum concentrations.

3.2. Contamination patterns

The metal concentrations may exhibit an important dispersion within a device (the relative standard deviation varies between 26 and 106%, and is generally higher for Zn), however their spatial distribution displays a typical structure in the surface soil. The highest concentrations are always detected in the area surrounding the water inflow point/zone, from which they tend to decrease with increasing distance. Fig. 3 illustrates this point in the specific case of Zn, with four sites that synopsize every encountered configuration. The swale with diffuse runoff inflow *Vitry* (Fig. 3a) is analogous to *Chanteraines* and *Compans*; the swale with one point-source inflow *Dourdan2* (Fig. 3b) is comparable to *Sausset1* and *Vaucresson*, with a longer contaminated zone; the contamination pattern observed in *Sausset2* (Fig. 3c) is similar to *Greffiere* and *Dourdan1*. *Alfortville* (Fig. 3d) has an atypical behavior that will be discussed further. In general, the decrease in metal concentrations is rather sharp, as the maximum lateral gradient is found close to the facilities' inlet, and amounts to respectively 860, 540, and 170 $mg \cdot kg^{-1} \cdot m^{-1}$ in the first three examples of Fig. 3. Hence, in small-scale SUDS (*Sausset1*, *Sausset2*, *Chanteraines*, *Vitry*, *Vaucresson*, and *Compans*), surface concentrations are divided by a factor of 2 within less than 1 m from the inflow area; as a result, metal accumulation appears to be horizontally restricted to a limited region of the devices. In almost every investigated site, the three metals have similar spatial distributions (as illustrated in Fig. 4a–c for the infiltration basin *Dourdan1*).

3.3. Heavy metal enrichment in soil

Insofar as the site-specific initial concentrations are hardly ever measured before the devices start operating, they have to be estimated by another method in order to accurately assess the metal enrichment due to runoff infiltration. The common assumption that nearby sampling points, supposedly "uninfluenced" by infiltration, may represent local background contents (Lind and Karro, 1995), is likely to be unsuitable for systems where the upper horizon has been either excavated (to provide a sufficient storage volume) or amended with topsoil (to facilitate vegetation growth) during the construction works, which is the case of most investigated facilities in the present study. Consequently, metal accumulation was rather appraised through a comparison between the concentrations found in the most and the least contaminated areas of the devices, defined as the zones where the metal concentrations are respectively higher than the 9th decile, and lower than the 1st decile of the whole measurements in each SUDS. Assuming that other sources of metals (such as atmospheric deposition) induce a homogeneous increase in the surface concentrations, the average value in the latter zone was considered as a "reference" concentration – which is likely not to be the same as the initial concentration. Figs. 5a to c illustrate the significant increase in the metal contents with respect to the reference concentrations in all sites ($p < 0.05$), except for lead in *Sausset1*; this could be due to the measurements uncertainties

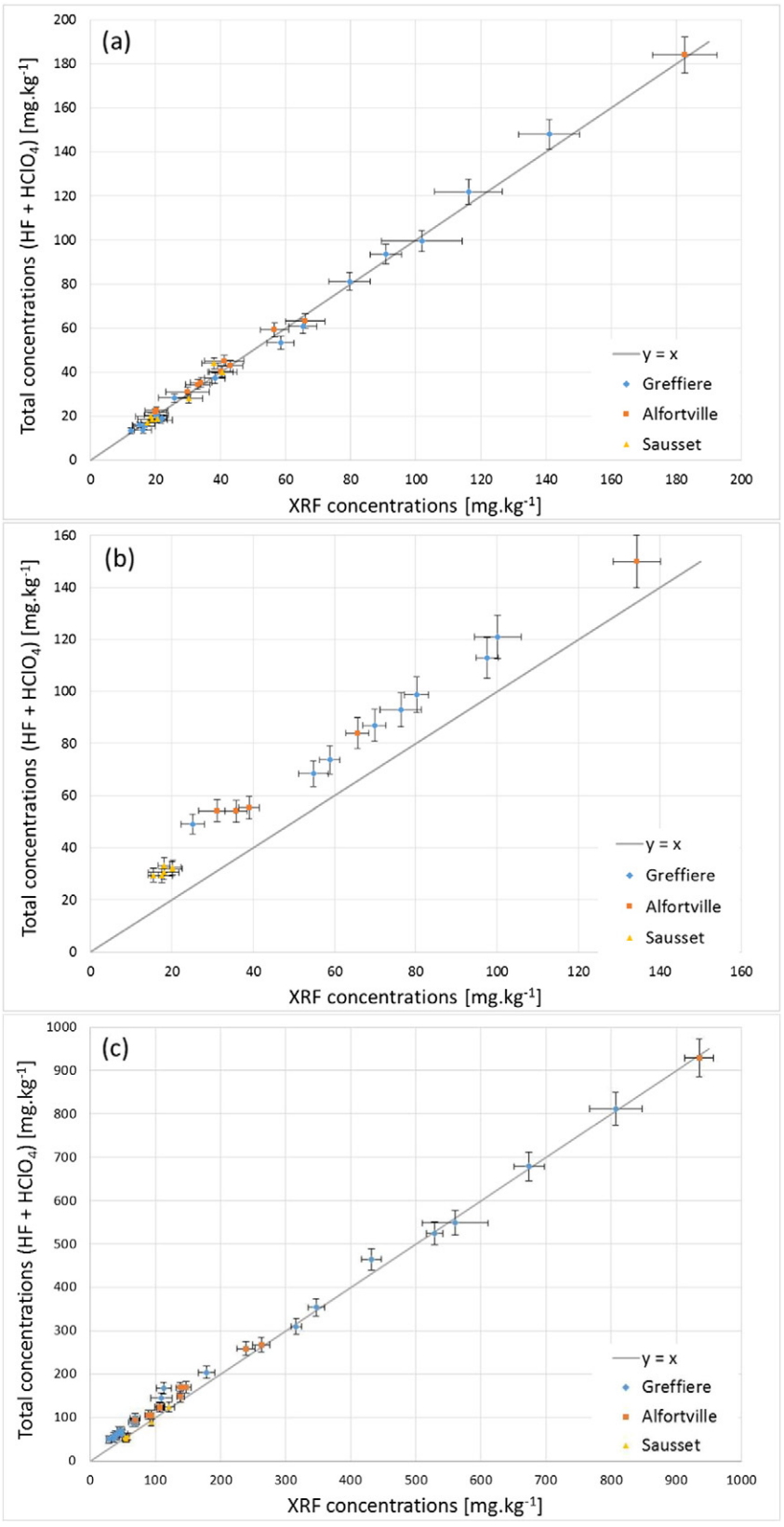


Fig. 2. Relationships between the XRF measurements ($N = 8$ for each point) and the total concentration analyses following acid digestion, for (a) Cu, (b) Pb, and (c) Zn. Error bars represent the 95% confidence interval of each value.

associated to low concentrations, even in the most contaminated zone. Among the ten study sites, the infiltration basin *Alfortville* globally appeared as the most polluted device, however highest enrichment ratios were found in *Greffiere*, *Compans*, and *Dourdan1* (7–21 for Pb, 6–10 for Cu, and 8–28 for Zn); in the latter site, this was reinforced by low background levels. In comparison to the other devices, *Vitry* and *Vaucresson* exhibited high Pb concentrations near the inflow area, but lesser Cu and Zn contamination than average. Although metal accumulation was also

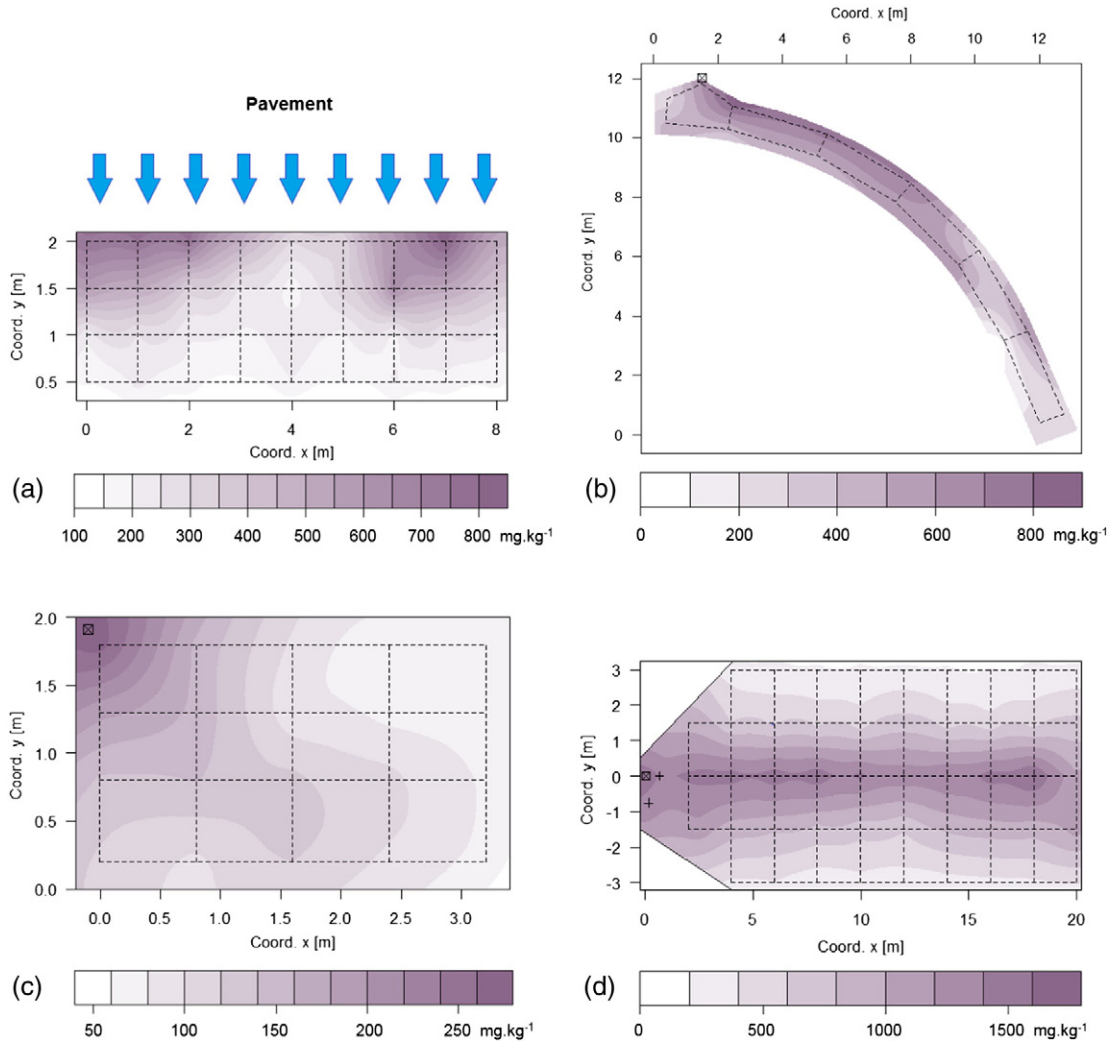


Fig. 3. Spatial distribution of zinc [$mg \cdot kg^{-1}$] in the surface soil of the study sites (a) *Vitry*, (b) *Dourdan2*, (c) *Sausset2*, and (d) *Alfortville*. Samples were taken at each node of the dotted grid and at the points +. The symbol ⊠ indicates (when appropriate) the location of the inflow point.

evident in *Sausset1*, *Sausset2*, and *Chanteraines*, both absolute contents and enrichment ratios remained low. As regards proportions between metals, the ratio Zn/Cu in the most contaminated zone was fairly similar in *Alfortville*, *Sausset1* and *2*, *Dourdan2*, *Vaucresson*, and *Compans* (3.7–4.3); it was higher in *Greffiere*, *Vitry*, and *Dourdan1* (5.2–6.7), and lower in *Chanteraines* (2.3). Highest and lowest Cu/Pb ratios were respectively found in *Compans* (4.3), and in *Vitry* and *Vaucresson* (<0.5).

4. Discussion

4.1. Comparison with soil quality criteria

Long-term pollutant buildup in the surface soil may result in two distinct problems: (i) the nature and levels of contamination might induce health and environmental hazards, which has to be taken into consideration in case SUDS are implemented within multi-functional spaces (Woods Ballard et al., 2015); (ii) the gradual exhaustion of the soil's sorption capacities is likely to facilitate downward transport, and increase the risks of groundwater contamination. In this context, stating whether a soil has to be considered "contaminated" or not, and defining appropriate measures, requires the introduction of generic soil quality criteria (Dechesne et al., 2004b). "Anomalous" soil concentrations, indicating a probable exogenous contamination, may be characterized with respect to the geochemical background. Conversely, "intervention" thresholds, whose exceedance entails land use restriction or soil excavation, generally originate from country-specific *regulatory guidelines*. In the absence of such standards in the French regulations – except in the specific case of sewage sludge spreading over agricultural lands – criteria from other countries will be presented and discussed. These intervention thresholds are usually defined with regards to a given soil use: among the available values, Table 2 displays those which may apply to either "recreational activities" or "groundwater protection".

The variability between thresholds originates from (i) the definition of the exposure scenario (*e.g.* dermal contact, ingestion of soil, or inhalation of dust), integrating chronic and/or acute harmful effects, and (ii) the consideration of ecotoxicological effects in addition to human health hazards in several countries. For example, the Dutch and the Swedish intervention values account for both a maximum permissible risk for humans, and an ecotoxicologically-based value (above which 50% of the tested species encounter adverse effects due to soil contamination). In the present study, the criteria retained as anomaly and intervention thresholds correspond respectively to (i) the 9th decile of a series of >11,000 nationwide heavy metals analyses in agricultural soils (Baize et al., 2007), and (ii) the "strictest" values among the presented guidelines, *i.e.* the Canadian standards.

In every study site, "anomalous" concentrations are observable in all or part of the surface soil (Fig. 5), but different features can be distinguished. On the one hand, the soil of *Sausset1*, *Sausset2*, and *Chanteraines* may to a large extent be considered "uncontaminated". On the other hand, intervention thresholds are locally exceeded in 6 devices for Zn

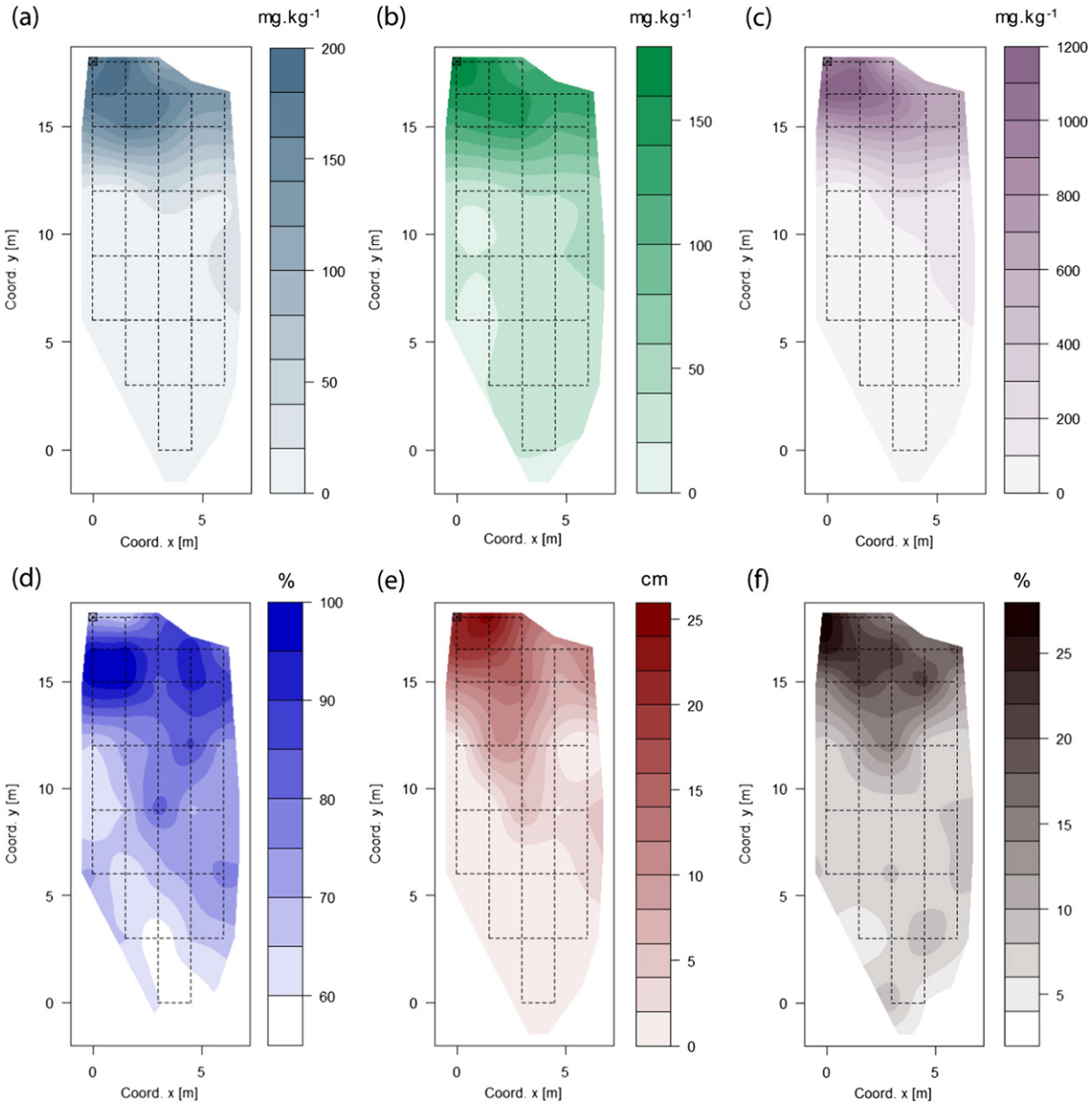


Fig. 4. Complete results for the study site *Dourdan1*. Cartographies of the concentrations of (a) lead, (b) copper, and (c) zinc in the surface soil [mg·kg^{-1}], (d) the relative water content [%], (e) the thickness of the upper horizon [cm], and (f) the volatile matter content in the surface soil [%]. Samplings and measurements were carried out at each node of the dotted grid. The symbol ⊠ indicates the location of the inflow point.

and Cu, but never for Pb. Even considering the strictest thresholds, the corresponding area amounts to <25% of the whole surface in the basins *Dourdan1* and *Greffiere*, and in the swale *Vitry* (Fig. 5d). This proportion is higher in *Dourdan2*, *Compans* and *Alfortville* (45–72%). Replacing XRF measurements by corrected values according to the relationships displayed on Fig. 2 increases the fraction of the SUDS area where Pb concentrations exceed the anomaly thresholds, but has no impact on the exceedance of the intervention thresholds.

4.2. Factors governing the metal's distribution

The contamination patterns are interpretable as the signature of (i) the amount of infiltration fluxes, (ii) the flow pathways at the soil surface, and (iii) the importance of settling processes. In the Paris region, the annual rainfall distribution is dominated by small events: for example, during the period 1993–2008, 90% of the rainfall events were ≤ 3 mm, and 98% were ≤10 mm; these events contributed 40 and 75% of the total rainfall volume, respectively (see *Supplementary data*). For these frequent events, which are responsible for the major part of the contaminant fluxes in runoff, water is likely to infiltrate before spreading over the entire systems, all of which have been designed for a ≥ 10-year storm. In other words, the actual drainage/infiltration area ratio is likely to be higher than expected during small rainfall events. As water is the carrier medium of solutes and particles, the contaminant fluxes would be essentially concentrated near the inflow area, while the fraction of the SUDS surface opposite to this zone would be seldom reached by neither particulate-bound nor dissolved metals. Besides, low flow rates are likely to favor settling processes close to the water inlet. Whatever the site, there was no evidence of soil or particle re-suspension due to infrequent storms, since the area surrounding the inflow zone did not show any trace of erosion. Insofar as the investigated devices are source-control systems, the water velocity is not likely to be as high as in centralized facilities, where erosion does occur (Cannavo et al., 2010).

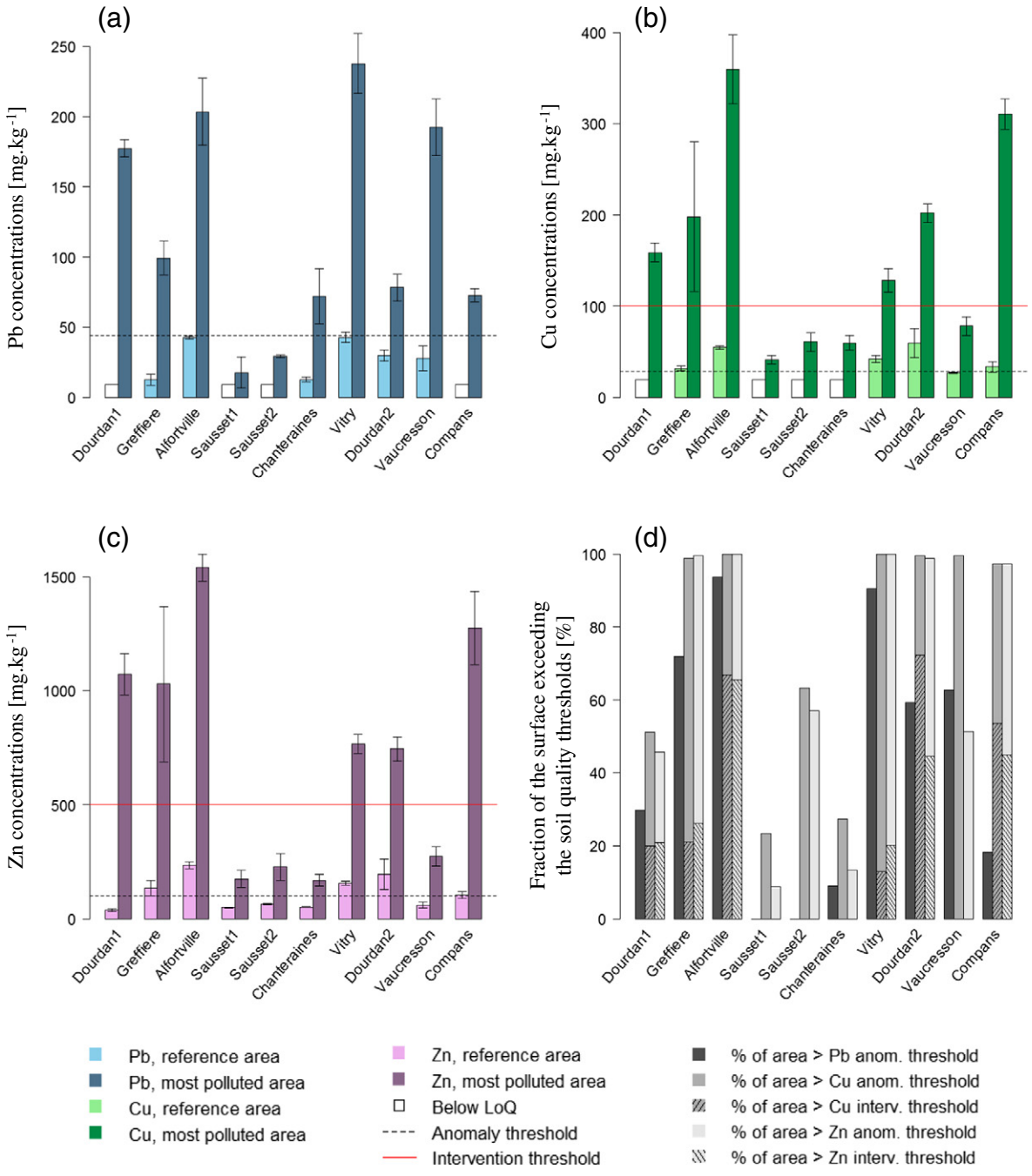


Fig. 5. Mean surface concentrations (±standard deviation) of (a) lead, (b) copper, and (c) zinc [mg·kg^{-1}] measured in the most and the least polluted areas of each investigated device; comparison with the 9th decile of nationwide analyses in agricultural soils (Baize et al., 2007, dotted lines) and the Canadian intervention thresholds (Fouchécourt et al., 2005, solid lines). (d) Proportion of the SUDS area where the surface concentrations exceed the anomaly (solid bars) and intervention (hatched bars) thresholds for each metal.

In the study site *Vitry* (Fig. 3a), the decrease in the Zn concentrations observed from x = 3 to x = 5 m corresponds to a local difference in topography (~10 cm) which deviates runoff right or left from this mound. *Alfortville* (Fig. 3d) has a peculiar behavior, since a 30-cm-thick clay layer was found at 30 cm depth in the major part of the device, thus preventing water infiltration near the inlet pipe: all along the V-shaped basin, the lowest zone (located at y = 0) displayed nearly uniform and highest soil moisture (see *Supplementary data*), and was found to be quite evenly contaminated. The similarity between the contamination patterns of the three metals, in spite of potentially different speciations in urban runoff, also suggests that hydraulics is the factor responsible for most variability of the contaminant concentrations in the surface soil. This conclusion is corroborated by the spatial distribution of the soil moisture after a rain event (Fig. 4d), which reveals the flow pathways in the device, and displays a pattern similar to the metals' one. However, such a soil moisture distribution could not be observed in every study site, since it is strongly dependent on the weather conditions before the measurements were carried out. In the case of *Dourdan1*, the field campaign was undertaken few hours after a 11.5 mm rainfall event (source: *Météo France*). Other examples are provided as *Supplementary data*.

4.3. Correlations with soil organic matter

The nature and formation processes of the variably thick dark horizon which has been observed at the surface of most devices are not

Table 2
Examples of country-specific anomaly and intervention thresholds (expressed as total concentrations, in $mg \cdot kg^{-1}$). The former usually entail further investigation when exceeded, whereas the latter require specific measures (*e.g.* soil excavation).

Country	Reference	Associated land use	Cu	Pb	Zn
Anomaly thresholds					
France	Baize et al., 2007	9th decile of >11,000 heavy metals analyses in French agricultural soils	28	44	102
Canada	Fouchécourt et al., 2005	National background concentrations	40	50	110
The Netherlands	NMHSPE, 2000	National background concentrations	36[a]	85[a]	140[a]
Switzerland	OSol, 1998	"Indicative values"	40	50	150
Intervention thresholds					
Canada	Fouchécourt et al., 2005	Residential, recreational and institutional sites	100	500	500
Sweden	Swedish EPA, 1997	"Sensitive use" + groundwater extraction occurring in the vicinity of the site	200	300	700
The Netherlands	NMHSPE, 2000	Serious impairment of the soil's functional properties for humans, plant and animal life	190[a]	530[a]	720[a]
Belgium	Walloon Parliament, 2009	Recreational and commercial sites	290	700	710
Denmark	Danish EPA, 2002	Land use includes "very sensitive purposes" (*e.g.* private gardens or day-care centers)	500	400	1000
Switzerland	OSol, 1998	Private gardens, playgrounds	1000	1000	2000

[a] These values correspond to a "standard" soil, and have to be corrected according to the volatile matter and clay content of the investigated soil.

precisely identified. In the larger and older infiltration basins (*Dourdan1*, *Greffiere*, *Alfortville*), where native vegetation is allowed to grow with a limited number of cleaning operations, its thickness has been noticed to be correlated to the volatile matter content at the soil surface (Fig. 4e–f): $\rho = 0.87$, 0.78, and 0.64, for the three above-mentioned sites, respectively, which is statistically significant with $p < 10^{-5}$ in each case. Interestingly, similar correlations were obtained with the metal contents: $\rho > 0.74$ whatever the metal ($p < 10^{-6}$ likewise).

This layer may be partially formed of deposited and/or filtered suspended solids (*e.g.* originating from tire or brake pad abrasion) with high heavy metal contents (Huber et al., 2016). Its variable thickness would thus be linked to the deposition rate of particulate matter within the infiltration systems. However, the sediment samples collected in the vicinity of the study sites (*cf.* Section 2.2) were not as organic-rich as the soil of most devices: their volatile matter content ranged between 7 and 14%, while the maximum values measured in *Dourdan1*, *Greffiere*, and *Alfortville* were higher than 27%. This consideration suggests that the upper layer cannot be only formed of deposited particles. It may also be composed of fresh humus originating from plant growth and decay, which are favored in the most frequently flooded areas of the systems (as confirmed by visual inspection of the sites), thus enhancing soil organic matter production. The correlations with metal concentrations might therefore be explained by hydraulics (*i.e.* differences in cumulative infiltration fluxes), which have been demonstrated to govern a large part of the contamination patterns, and by the ability of soil organic matter (and specifically humic substances) to enhance metal retention due to *chemisorption*, *i.e.* short-range interactions between metals and surface reactive groups acting as ligands (Bradl, 2004). The present results do not enable to state which of these two mechanisms is predominant in the formation of the upper horizon in each site. In any case, this finding is likely to have additional implications regarding the long-term evolution of the soil's hydrodynamic properties (*e.g.* due to clogging), and consequently the hydraulic performance of the devices (Cannavo et al., 2010; El-Mufleh et al., 2014). The previous observations hold to a lesser extent in the infiltration basin *Sausset1*, but no such trend was detected in smaller swales/filter strips, where the upper horizon was homogeneously amended with planting soil/filter media during or after the construction works, and the vegetation is regularly maintained.

4.4. Sources of contaminants

Metal concentrations in SUDS soil result from the combination of three distinct elements: (i) the hydraulics of the devices – as mentioned earlier, (ii) the loads originating from the watersheds, and (iii) the importance of the retention mechanisms in soil. Hence, the inter-site variability of concentrations has a catchment-dependent and a soil-dependent components. As the sorption properties of the different soils have not been characterized in the present study, only the point (ii) will be discussed. Pb contamination appears to be related to either industrial activities in the vicinity of the site (*Vitry*, *Alfortville*) or long operating time of the device (*Vaucresson*, *Dourdan1*). The former element is likely to induce a supplementary contamination due to atmospheric deposition, and/or the transportation of raw materials by trucks (Brown and Peake, 2006), whereas the latter probably corresponds to the signature of leaded gasoline, whose use was banned in 2000 in France. In the residential catchment of *Greffiere*, where car traffic is low, lead rooftops and valleys constitute an additional source of Pb in stormwater runoff (Petrucci et al., 2014). Aside from roofing and siding materials (when present in the drainage area), the major sources of Cu and Zn have been shown to be brake and tire wear, respectively (Davis et al., 2001; Petrucci et al., 2014). Heavily trafficked areas such as *Compans* therefore exhibit a significant potential for runoff contamination, so does *Dourdan2* to a lesser extent. In addition to traffic-related sources, contamination in *Dourdan1* may originate from metal storage in the waste recycling center adjacent to the site, as suggested by different Zn/Cu ratios from the other traffic areas. Likewise in Greffiere, high Zn/Cu may indicate the contribution of zinc roofs and gutters as a significant source of Zn. Furthermore, in *Dourdan1*, *Greffiere*, and *Alfortville*, the extended drainage area increases the pollutant loadings received per unit area of soil, as well as the probability for unidentified point sources of metals within the watershed. Conversely, the source-control SUDS *Sausset1*, *Sausset2*, and *Chanteraines* display low to moderate contamination potentials, because of light traffic on their catchments, and small drainage/infiltration area ratios (6, 16, and 9, respectively), as a result of which little accumulation of metals is visible in these devices.

4.5. Comparison with previous assessments

Table 3 presents the range of Cu, Pb, and Zn concentrations measured in the surface soil of similar infiltration-based SUDS. The low contamination levels found by Achleitner et al. (2007), Ingvertsen et al. (2012), and Jones and Davis (2013) in small-scale devices are comparable to the metal contents in *Sausset* and *Chanteraines*. Conversely, the infiltration basins investigated by Dechesne et al. (2004a), Barraud et al. (2005), and Napier et al. (2009) display concentrations similar to *Dourdan1*, *Greffiere*, *Alfortville*, and *Dourdan2*. The signature of Pb in "older" roadside filter strips is clearly visible (Dierkes and Geiger, 1999; Kluge and Wessolek, 2012; Norrström and Jacks, 1998), which is akin to *Vaucresson* but not to *Compans*, because the latter device is more recent.

As regards the spatial distribution of heavy metals, the existing studies had led to contrasting conclusions. Similar to the present findings, several authors detected highest contamination near the inlet pipe (Le Coustumer et al., 2007; El-Mufleh et al., 2014; Napier et al., 2009) or inflow zone (Norrström and Jacks, 1998), with an overall decrease in concentrations along the flow pathway (Jones and Davis, 2013).

Table 3
Range of metal concentrations [$mg \cdot kg^{-1}$] found in the surface soil of similar devices in previous investigations.

Reference	Device and catchment	Age	Cu	Pb	Zn
Dechesne et al. (2004a)	Infiltration basin, truck parking lot	14 years	25–176	68–223	458–1566
Barraud et al. (2005)	Infiltration basin, mixed urban land uses	12 years	87–256	78–191	861–2605
Napier et al. (2009)	Roadside infiltration basins	7 years	8–198	18–107	63–1050
Ingvertsen et al. (2012)	Swales, light urban area or car parking lot	6–16 years	20–100	35–120	70–400
Achleitner et al. (2007)	Vegetated swale, parking lot	2–10 years	26–131	28–196	66–229
Jones and Davis (2013)	Bioretention cell, parking lot	4 years	16–50	28–70	120–250
Norrström and Jacks (1998)	Roadside filter strip, highway	29 years	19–57	205–542	96–140
Dierkes and Geiger (1999)	Roadside filter strip, highway	16 years	27–413	65–239	155–527
Kluge and Wessolek (2012)	Roadside filter strip, highway	>50 years	3–565	11–426	8–804

Conversely, the most contaminated location of a mid-scale infiltration basin was found to be the lowest point (Dechesne et al., 2004a), and the highest concentrations in several filter strips were found at 0.5 to 1 m from the pavement, despite the presence of a permeable shoulder (Boivin et al., 2008; Dierkes and Geiger, 1999). This may be due to the slope of the facility (unspecified in these articles), the infiltration rate, and/or soil clogging near the inflow area.

4.6. Operational and scientific outcomes

4.6.1. Soil sampling

The foregoing analysis highlights the uttermost importance of a careful and rational selection of the sampling points for experimental assessments of SUDS contamination, given the substantial dispersion and variability of surface concentrations. Identifying areas with homogeneous contamination levels at the surface constitutes an objective criterion to collect composite core samples and guarantee their optimal representativeness (ISO 10381-5, 2005). In this respect, X-ray fluorescence has been proven to be an interesting technique, as it provides a cost-effective and rapid way to analyze soil samples with a controlled accuracy, extends the number of analyses that can be carried out during the preliminary investigation, and thus enables to achieve a finer cartography of heavy metals. In a different context, XRF measurements have been extensively used to produce maps of soil contamination in urban allotment gardens: the authors concluded that this method was useful for better soil management as well (Béchet et al., 2016).

4.6.2. SUDS maintenance

The present observations suggest possible improvements of maintenance operations to be undertaken in order to ensure a sustainable functioning of these devices. Traditionally, SUDS soil has been considered as part of technical infrastructures serving as treatment facilities and, as such, designed to accumulate contaminants until it is entirely disposed as waste. As discussed previously, the localized enrichment of metals restricts the area requiring soil scrapping or renewal, systematically situated around the water inlet. Hence, the needs for intervention may be assessed through a simplified two-step procedure: (i) compositing and analyzing one bulk sample from several locations immediately surrounding the inflow zone; (ii) in case concentrations exceed intervention thresholds, collecting additional samples at various distances along transects starting from this zone. This would enable to capture the decrease of concentrations, and thus determine the extent of the contaminated area. Besides, visual observations of the water flow paths may also be helpful to identify *a priori* "hot spots" of concentrations and optimize the sampling strategy. In catchments with high contamination potential such as *Compans*, this procedure should be undertaken at least every 3 years, since this duration has been proven sufficient to reach Zn and Cu concentrations requiring surface soil remediation.

4.6.3. SUDS design

The hydraulic functioning of infiltration systems could be optimized towards an easier maintenance, with an excavated area near the water inlet designed to intercept a known fraction of the annual pluviometry. This would concentrate most pollutant fluxes in a clearly identified zone, where intervention could be carried out with a defined frequency according to the migration rate of contaminants. Accessibility to this area should be limited so as to avoid any public health risk; conversely, as important storage volumes are basically required for infrequent events, the corresponding space, which is likely to display lower surface contamination, appears suitable for multi-functional purposes.

Furthermore, in the current practices on SUDS design and planning, small-scale "treatment trains" consisting of consecutive facilities are increasingly implemented to combine stormwater management with pollutant removal (Woods Ballard et al., 2015). In these chains of devices, the first permeable surface reached by stormwater runoff is likely to intercept the greatest part of the contaminant fluxes – especially in geographical areas whose rainfall distribution is dominated by small events. This might prevent a proper and effective functioning of a treatment device (*e.g.* a bioretention system) in case it is not located ahead of the "treatment train".

4.6.4. SUDS modeling

Presently, most attempts to model the fate and transport of contaminants in the soil/filter media of SUDS have adopted a one-dimensional framework, assuming that the water fluxes spread homogeneously over the soil surface whatever the rainfall intensity, and that the spatial distribution of contaminants only varies with depth (Li and Davis, 2008; Quinn and Dussaillant, 2014). These two hypotheses have been proven to be inaccurate for frequent rainfall events, at least in the case of infiltration systems without permanent ponding. The modeling framework should therefore be adapted in further studies, so as to take into account the heterogeneous distribution of infiltration fluxes as an upper boundary condition of the model.

5. Conclusions and research needs

This study has investigated the spatial distribution of three characteristically urban-sourced heavy metals in the surface soil of ten infiltration-based SUDS with contrasting designs and catchments. Overall, >450 soil samples have been collected and analyzed *via* X-ray fluorescence spectrometry, thus enabling to get a precise visualization of the small-scale variability of concentrations in each device. Cartographies of heavy metals evidence that most accumulation typically occurs near the inflow area, with a sharp decrease in concentrations with increasing distance from this zone. Lead, copper, and zinc behave the same in most facilities, while their particulate fraction in urban runoff has been shown to be quite different. These observations emphasize the role of hydraulics, and more specifically spatial differences in the cumulative infiltration fluxes, as a factor controlling the horizontal extent of soil contamination in SUDS. In the larger infiltration basins, the most polluted zone has been observed to have the highest volatile matter content, with the maximum thickness of the dark upper horizon, which is likely to enhance the surface soil's retention capacities in the vicinity of the water inlet.

Focusing on surface contamination, the present results have demonstrated that most infiltration – and consequently micropollutant – fluxes are concentrated in a relatively small area of the infiltration systems. This element may have noteworthy consequences on vertical contaminant transfer: besides limiting the residence time of degradable hydrophilic pollutants in the biologically active zone, it could locally favor downward migration of solute species following the exhaustion of the surface soil's sorption capacities – all the more so as deeper horizons are likely to have different compositions and potentially lower sorption potential. With this in mind, the vertical extent of contamination should be further investigated in similar infiltration devices, and if urban pollutants are proven to have reached a significant depth under surface "hot spots", then it may be valuable to consider other inflow modes than point-source inlets. Such systems would be aimed to divide the water fluxes and facilitate water spreading over a larger surface, for instance *via* several small pipes, which is a common design for on-site sanitation facilities. Such a practice would probably reduce the risks of vertical transport, but undoubtedly extend the contaminated area in the surface soil. Furthermore, it should also be explored whether the spatial distribution of metals at lower depths follows similar trends, or whether several sources of variability at the soil surface do not impact vertical transport.

Acknowledgements

This research was carried out under the OPUR research program (https://leesu.univ-paris-est.fr/opur/). The authors gratefully acknowledge OPUR partners for their financial support, as well as the French territorial collectivities which collaborated in the present study, by allowing the authors to carry out soil samplings and measurements in their infiltration facilities.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.226. They include (i) several photographs of the study sites, (ii) a statistical analysis of the pluviometry in the Paris region, and (iii) additional results for the study sites *Dourdan2*, *Vitry*, and *Alfortville*.

References

Achleitner, S., Engelhard, C., Stegner, U., Rauch, W., 2007. Local infiltration devices at parking sites – experimental assessment of temporal changes in hydraulic and contaminant removal capacity. Water Sci. Technol. 55 (4), 193–200.
Baize, D., Saby, N., Deslais, W., 2007. Content of eight trace metals (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Zn) in French arable topsoils. ADEME - INRA - GIS Sol, Paris.
Barraud, S., Dechesne, M., Bardin, J.-P., Varnier, J.-C., 2005. Statistical analysis of pollution in stormwater infiltration basins. Water Sci. Technol. 51 (2), 1–9.
Béchet, B., Joimel, S., Jean-Soro, L., Hursthouse, A., Agboola, A., Leitao, T.E., Costa, H., Cameira, M., Le Guern, C., Schwartz, C., Lebeau, T., 2016. Spatial variability of trace elements in allotment gardens of four European cities: assessments at city, garden, and plot scale. J. Soils Sediments 1-16.
Boivin, P., Saadé, M., Pfeiffer, H.R., Hammecker, C., Degoumois, Y., 2008. Depuration of highway runoff water into grass-covered embankments. Environ. Technol. 29 (6), 709–720.
Bradl, H., 2004. Adsorption of heavy metals ions on soils and soils constituents. J. Colloid Interface Sci. 277 (1), 1–18.
Brown, J.N., Peake, B.M., 2006. Sources of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff. Sci. Total Environ. 359, 145–155.
Cannavo, P., Vidal-Beaudet, L., Béchet, B., Lassabatère, L., Charpentier, S., 2010. Spatial distribution of sediments and transfer properties in soils in a stormwater infiltration basin. J. Soils Sediments 10 (8), 1499–1509.
Chauvet, P., Galli, A., 1982. Universal Kriging. Centre de Géostatistiques, Fontainebleau.
Danish EPA, 2002. Guidelines on remediation of contaminated sites. Environmental Guidelines No. 7. Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen.
Davis, A.P., Shokouhian, M., Ni, S., 2001. Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources. Chemosphere 44 (5), 997–1009.
Dechesne, M., Barraud, S., Bardin, J.-P., 2004a. Spatial distribution of pollution in an urban stormwater infiltration basin. J. Contam. Hydrol. 72 (1–4), 189–205.
Dechesne, M., Barraud, S., Bardin, J.-P., 2004b. Indicators for hydraulic and pollution retention assessment of stormwater infiltration basins. J. Environ. Manag. 71 (4), 371–380.
Dierkes, C., Geiger, W.F., 1999. Pollution retention capabilities of roadside soils. Water Sci. Technol. 39 (2), 201–208.
Dierkes, C., Lucke, T., Helmreich, B., 2015. General technical approvals for decentralised sustainable urban drainage systems (SUDS) – the current situation in Germany. Sustainability 7 (3), 3031–3051.
Duigou, N., Baize, D., 2010. Nouvelle collecte nationale d'analyses d'éléments en traces dans les sols (horizons de surface) – (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Zn). Rapport de contrat ADEME. ADEME, Paris.
Ellis, J.B., Revitt, D.M., Lundy, L., 2012. An impact assessment methodology for urban surface runoff quality following best practice treatment. Sci. Total Environ. 416, 172–179.
El-Mufleh, A., Béchet, B., Ruban, V., Legret, M., Clozel, B., Barraud, S., Gonzalez-Merchan, C., Bedell, J.-P., Delolme, C., 2014. Review on physical and chemical characterizations of contaminated sediments from urban stormwater infiltration basins within the framework of the French observatory for urban hydrology (SOERE URBIS). Environ. Sci. Pollut. Res. 21 (8), 5329–5346.
Fouchécourt, M.-O., Beausoleil, M., Lefebvre, L., Valcke, M., Belles-Isles, J.-C., Trépanier, M., 2005. Validation des critères B et C de la politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés. Protection de la santé humaine. Rapport scientifique. Institut national de santé publique, Quebec.
Gasperi, J., Sebastian, C., Ruban, V., Delamain, M., Percot, S., Wiest, L., Mirande, C., Caupos, E., Demare, D., Diallo Kessoo Kessoo, M., Saad, M., Schwartz., Dubois, P., Fratta, C., Wolff, H., Moilleron, R., Chebbo, G., Cren-Olivé, C., Millet, M., Barraud, S., Gromaire, M.-C., 2014. Micropollutants in urban stormwater: occurrence, concentrations, and atmospheric contributions for a wide range of contaminants in three French catchments. Environ. Sci. Pollut. Res. 21 (8), 5267–5281.
Gromaire-Mertz, M.-C., Garnaud, S., Gonzalez, A., Chebbo, G., 1999. Characterization of urban runoff pollution in Paris. Water Sci. Technol. 39 (2), 1–8.
Horstmeyer, N., Huber, M., Drewes, J.E., Helmreich, B., 2016. Evaluation of site-specific factors influencing heavy metal contents in the topsoil of vegetated infiltration swales. Sci. Total Environ. 560-561, 19–28.
Huber, M., Welker, A., Helmreich, B., 2016. Critical review of heavy metal pollution of traffic area runoff: occurrence, influencing factors, and partitioning. Sci. Total Environ. 541, 895–919.
Ingvertsen, S.T., Cederkvist, K., Régent, Y., Sommer, H., Magid, J., Jensen, M.B., 2012. Assessment of existing roadside swales with engineered filter soil: I. Characterization and lifetime expectancy. J. Environ. Qual. (41), 1960–1969.
ISO 10381-5, 2005. Soil Quality – Sampling – Part 5: Guidance on the Procedure for the Investigation of Urban and Industrial Sites With Regard to Soil Contamination. International Organization for Standardization, Geneva.
ISO 10390, 2005. Soil quality – Determination of pH. International Organization for Standardization, Geneva.
ISO 11464, 2006. Soil quality – Pretreatment of Samples for Physico-Chemical Analysis. International Organization for Standardization, Geneva.
Jones, P.S., Davis, A.P., 2013. Spatial accumulation and strength of affiliation of heavy metals in bioretention media. J. Environ. Eng. 139 (4), 479–487.
Kabata-Pendias, A., 2011. Trace Elements in Soil and Plants. fourth ed. CRC Press, Boca Raton.
Kayhanian, M., Fruchtman, B.D., Gulliver, J.S., Montanaro, C., Ranieri, E., Wuertz, S., 2012. Review of highway runoff characteristics: comparative analysis and universal implications. Water Res. 46 (20), 6609–6624.
Kluge, B., Wessolek, G., 2012. Heavy metal pattern and solute concentration in soils along the oldest highway of the world - the AVUS autobahn. Environ. Monit. Assess. 184 (11), 6469–6481.
Le Coustumer, S., Moura, P., Barraud, S., Clozel, B., Varnier, J.-C., 2007. Temporal evolution and spatial distribution of heavy metals in a stormwater infiltration basin - estimation of the mass of trapped pollutants. Water Sci. Technol. 56 (12), 93–100.
Li, H., Davis, A.P., 2008. Heavy metal capture and accumulation in bioretention media. Environ. Sci. Technol. 42 (14), 5247–5253.
Lind, B.B., Karro, E., 1995. Stormwater infiltration and accumulation of heavy metals in roadside green areas in Göteborg, Sweden. Ecol. Eng. 5 (4), 533–539.
Mikkelsen, P.S., Weyer, G., Berry, C., Waldent, Y., Colandini, V., Poulsen, S., Grotehusmann, D., Rohlfing, R., 1994. Pollution from urban stormwater infiltration. Water Sci. Technol. 29 (1–2), 293–302.
Mikkelsen, P.S., Häfliger, M., Ochs, M., Tjell, J.C., Jacobsen, P., Boller, M., 1996. Experimental assessment of soil and groundwater contamination from two old infiltration systems for road run-off in Switzerland. Sci. Total Environ. 189–190, 341–347.
Miller, J.D., Kim, H., Kjeldsen, T.R., Packman, J., Grebby, S., 2014. Assessing the impact of urbanization on storm runoff in a peri-urban catchment using historical change in impervious cover. J. Hydrol. 515, 59–70.
Napier, F., Jefferies, C., Heal, K.V., Fogg, P., d'Arcy, B.J., Clarke, R., 2009. Evidence of traffic-related pollutant control in soil-based sustainable urban drainage systems (SUDS). Water Sci. Technol. 60 (1), 221–230.
NF X31-147, 1996. Qualité des sols – Mise en solution totale par attaque acide. Association française de normalisation, La Plaine Saint-Denis.
NMHSPE, 2000. Circular on target values and intervention values for soil remediation. The Netherlands Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment, The Hague.
Norrström, A.C., Jacks, G., 1998. Concentration and fractionation of heavy metals in roadside soils receiving de-icing salts. Sci. Total Environ. 218 (2–3), 161–174.
OSol, 1998. Ordonnance du 1er juillet 1998 sur les atteintes portées aux sols. Federal Swiss Council, Bern.
Petrucci, G., Gromaire, M.-C., Shorshani, M.F., Chebbo, G., 2014. Nonpoint source pollution of urban stormwater runoff: a methodology for source analysis. Environ. Sci. Pollut. Res. 21 (17), 10225–10242.
Pitt, R., Clark, S., Field, R., 1999. Groundwater contamination potential from stormwater infiltration. Urban water. 1 (3), 217–236.

Quinn, R., Dussaillant, A., 2014. Modeling heavy metal behavior in sustainable drainage systems: a case study. Clean: Soil, Air, Water 42 (2), 160–168.
Swedish EPA, 1997. Development of generic guidelines values. Model and data used for generic guidelines values for contaminated soils in Sweden. Report 4639. Swedish Environmental Protection Agency, Stockholm.
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. Sci. Total Environ. 569-570, 904–926.
Walloon Parliament, 2009. Décret du 05/12/2008 relatif à la gestion des sols. Moniteur Belge, Brussels.
Werkenthin, M., Kluge, B., Wessolek, G., 2014. Metals in European roadside soils and soil solution – a review. Environ. Pollut. 189, 98–110.
Winiarski, T., Bedell, J.-P., Delolme, C., Perrodin, Y., 2006. The impact of stormwater on a soil profile in an infiltration basin. Hydrogeol. J. 14 (7), 1244–1251.
Woods Ballard, B., Wilson, S., Udale-Clarke, H., Illman, S., Scott, T., Ashley, R., Kellagher, R., 2015. The SuDS Manual. CIRIA, London.
Zhou, Q., 2014. A review of sustainable urban drainage systems considering the climate change and urbanization impacts. Water. 6 (4), 976–992.

Journal of Environmental Management 202 (2017) 151–166

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Management

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jenvman

Research article

Assessment of metal and PAH profiles in SUDS soil based on an improved experimental procedure

Damien Tedoldi [a, b, *], Ghassan Chebbo [a, c], Daniel Pierlot [b], Yves Kovacs [b], Marie-Christine Gromaire [a]

[a] LEESU, UMR MA 102, École des Ponts, AgroParisTech, UPEC, UPE, Champs-sur-Marne, 6-8 avenue Blaise Pascal, Cité Descartes, 77455, Marne-la-Vallée Cedex 2, France
[b] SEPIA, 53 rue de Turbigo, 75003, Paris, France
[c] Faculty of Engineering III, Lebanese University, Hadath, Lebanon

ARTICLE INFO

Article history:
Received 21 December 2016
Received in revised form
24 June 2017
Accepted 27 June 2017
Available online 18 July 2017

Keywords:
Contamination profiles
Metals
Polycyclic aromatic hydrocarbons
Runoff infiltration
Spatial distribution
Sustainable Urban Drainage Systems

ABSTRACT

The increasing use of infiltration-based systems for stormwater management questions the soil's ability to act as a long-term filter for runoff contaminants, and brings about operational matters regarding the most effective maintenance practices to enhance contaminant retention in SUDS. This paper reports the vertical extent of metal and PAH contamination in the soil of seven source-control devices in operation for more than 10 years, assessed *via* a two-step sampling strategy to optimize the representativeness of the contamination profiles. Metal distribution was typically characterized by a significant surface buildup, followed by a decrease in concentrations with increasing depth, usually coming close to the background values. PAH were more heterogeneously distributed with depth, but their accumulation was globally restricted to the upper 10–40 cm. This indicates an interesting potential for pollution interception by the upper horizons of soil, but does not necessarily prevent from downward fluxes, even while measuring low surface contents, as deeper strata may have lesser retention capacities. Specific amendments of the surface soil may help prevent this problem. Surface soil renewal – which would be necessary over 2.5–30 cm in four sites, according to the "strictest" standards for soil remediation – may regenerate the soil's sorption potential, but such a practice could disrupt the interactions with the local ecosystem, so this should be carried out exceptionally and not as a preventive measure.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

As a consequence of urban spread and soil sealing, increasing flow rates and volumes of runoff have to be managed during wet weather, showing the limitations of conventional centralized drainage systems designed to rapidly collect and convey stormwater away from urban areas (Chocat et al., 2007). In the absence of specific proscription related to the hydrogeological context, stormwater infiltration appears as an effective way to alleviate these deficiencies *via* decentralized, "source-control" *Sustainable Urban Drainage Systems* (SUDS), besides contributing to other environmental improvements such as groundwater replenishment, urban "heat island" reduction, or biodiversity aspects (Dierkes et al., 2015; Zhou, 2014). However, despite these widely recognized benefits, uncertainties remain regarding the fate of runoff contaminants within infiltration-based facilities, and the soil's retention potential towards ubiquitous urban pollutants (Mikkelsen et al., 1994). The associated operational matters relate to the definition of design and maintenance guidelines, and the identification of possible remediation measures to be prescribed on SUDS soil in order to guarantee their proper and sustainable functioning (Göbel et al., 2008).

Several experimental assessments have been carried out on existing devices, so as to address the vertical extent of soil contamination – as a representative of which most authors considered copper, lead, zinc, and cadmium in a few cases (Ganaye et al., 2007; Ingvertsen et al., 2012; Jones and Davis, 2013). Some of them included polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), but these pollutants still suffer from a lack of documentation in the particular

* Corresponding author. LEESU, UMR MA 102, École des Ponts, AgroParisTech, UPEC, UPE, Champs-sur-Marne, 6-8 avenue Blaise Pascal, Cité Descartes, 77455, Marne-la-Vallée Cedex 2, France.
E-mail addresses: damien.tedoldi@enpc.fr (D. Tedoldi), chebbo@enpc.fr (G. Chebbo), dp@sepia-uw.fr (D. Pierlot), yk@sepia-uw.fr (Y. Kovacs), gromaire@enpc.fr (M.-C. Gromaire).

http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.06.063
0301-4797/© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

context of SUDS (Dechesne et al., 2004; DiBlasi et al., 2009; Mikkelsen et al., 1996; Napier et al., 2009) – as well as other metals such as chromium, nickel, cobalt or molybdenum. Such studies, which consisted in sampling and analyzing one or several soil core(s) after a known operation time, evidenced significantly higher concentrations in the upper centimeters of soil than in the underlying samples. However, the migration depth of contaminants was found to be particularly variable from one device to another, ranging from 5-10 cm to ≥1 m (Tedoldi et al., 2016). These assessments were mainly achieved on large-scale, centralized infiltration basins (Barraud et al., 2005; Schroeder, 1995; Winiarski et al., 2006), or bioretention systems with an engineered filter media (DiBlasi et al., 2009; Jones and Davis, 2013; Li and Davis, 2008; Paus et al., 2014). The state of the art displays a relative lack of information regarding soil contamination in source-control SUDS, such as vegetated swales or small basins, while these facilities are likely to exhibit a peculiar behavior, *e.g.* due to lower loads of suspended solids, higher infiltration/drainage area ratios, different hydrologic configurations and/or pedological contexts (Achleitner et al., 2007; Dierkes and Geiger, 1999; Ingvertsen et al., 2012).

Additionally, methodologies significantly differ from one study to another, notably regarding the sampling procedures and physicochemical analyses performed on the soil samples, as a result of which the previous observations may not be suitably intercomparable (Tedoldi et al., 2016). Although several guidelines and standards recommend to follow a two-phase sampling strategy for the investigation of urban sites (ISO 10381-5, 2005), the selection of the coring points did not systematically rely on a preliminary analysis of the contaminant distribution in the surface soil, which was yet shown to exhibit high variability at the scale of a whole infiltration system (Kluge and Wessolek, 2012; Le Coustumer et al., 2007). Consequently, some uncertainties remain about the representativeness of the aforementioned contamination profiles, especially considering the fact that they were generally derived from a unique soil core, and rarely from composite samples (Dechesne et al., 2004; Ingvertsen et al., 2012). Moreover, the vertical variations of pedological parameters were not always acquired, while several studies showed they may constitute useful data to distinguish transitions between consecutive horizons, and interpret abrupt changes in the pollutant concentrations (Mikkelsen et al., 1996; Winiarski et al., 2006).

The soil's ability to act as a long-term filter for contaminants in infiltration-based SUDS requires better understanding and further documentation in real conditions. Such an understanding would provide valuable insight into the potential use of these techniques towards water pollution control in urban environments, along with their effective lifetime, and conversely, the contexts in which stormwater infiltration should be implemented with caution. For this purpose, the present work is dedicated to characterizing both the levels and vertical extent of soil contamination in a series of SUDS, all of which have been in operation for ≥10 years, on the basis of a sampling procedure aimed to optimize the representativeness of the concentration profiles. Seven source-control infiltration devices with contrasting characteristics have been investigated in this study; a total of 116 soil samples have been collected and analyzed for various urban contaminants (metals and PAH) and pedological parameters.

2. Material and methods

2.1. Description of the study sites

Four small infiltration basins and three infiltration swales located in the Paris region (France) were selected for their contrasting hydrologic behaviors, soil types, and runoff contamination potentials (Table 1). The *Dourdan* site collects runoff water from a two-lane departmental road and a parking lot adjacent to a waste recycling center. *Greffiere* is implemented in a 2-ha residential catchment composed of approximately 40 houses with tile roofs. About one third of the houses have zinc gutters, and most of them have metallic rooftops and valleys, some of which are in lead. *Alfortville* is located downstream of an extended catchment with industrial and commercial activities. Most impervious surfaces correspond to concrete roofs, parking lots, and service roads, including a logistics area with significant truck traffic. *Sausset1* and *2* collect runoff water from two distinct parts of a car parking lot with low frequentation rate. *Chanteraines* adjoins a small parking lot and a service road to a logistics area, with moderate traffic mainly composed of trucks and utility vehicles. *Vitry* collects runoff from a T-junction in an industrial catchment, which includes several pollutant-generating activities such as a tar factory; a coal-fired power plant in the vicinity of the site has been in operation until April 2015. Photographs of the study sites are supplied as Supplementary data. Watershed delimitation was achieved *via* field inspection, as-built drawings, and cadastral data supplied by the official French web mapping service *Géoportail*. For each device – or sampled section in the case of longitudinal swales – the active area of the watershed was calculated as the weighted sum of the contributive surfaces, using the runoff coefficients proposed by Ellis et al. (2012).

Inflow of water consists in either inlet pipe(s) (*Dourdan, Greffiere*, *Alfortville*), or surface runoff directly flowing from the pavement over the surface soil (*Sausset1*, *Sausset2*, *Chanteraines*, *Vitry*). In *Alfortville*, a smaller retention basin is implemented in the upstream part of the catchment, which delays the water flow originating from approximately half of its total area. In some systems, superficial outflow is possible when the stored water exceeds a given level (*Dourdan*, *Chanteraines*, *Vitry*). The swales *Chanteraines* and *Vitry* were amended with planting soil during the construction works, whereas the other facilities were implemented upon the preexisting soil without any amendment. *Vitry* is the only site where metal concentrations were measured in the topsoil before the device started operating. In *Chanteraines*, the road sub-base can be found beneath the 30-cm-thick soil layer that composes the swale. In the major part of *Alfortville*, a dense clay horizon is observable around 30 cm depth – in spite of which the basin functions *de facto* as the final outlet of the drainage network. All facilities show a water table deeper than 1 m (based on technical studies carried out prior to their construction).

In every study site except *Chanteraines* and *Sausset2*, a dark horizon could be distinguished at the soil surface (Fig. 1), whose thickness was noticed to be variable in space within a device (between 0 and 30 cm) and higher near the inflow area. As discussed elsewhere (Tedoldi et al., 2017), the formation processes of this horizon probably include sedimentation and filtration of suspended solids originating from the watershed, and enhanced organic matter production in the most frequently flooded zone of the devices.

2.2. Selection of the sampling locations

Preliminary investigations were undertaken between April 2015 and February 2016, in order to characterize the spatial variability of metal concentrations in the surface soil of the seven study sites (Tedoldi et al., 2017). In each site, a rectangular sampling grid was defined, considering the strictest of these two criteria: (i) collect ≥ 20 soil samples per device, and (ii) collect ≥ 35 samples/100 m^2. The upper 2–3 cm of soil were sampled at each node of the grid, then the Cu, Pb, and Zn contents were analyzed by X-ray

Table 1
Main characteristics of the investigated infiltration facilities.

Site name	*Dourdan*	*Greffiere*	*Alfortville*	*Sausset1*
Type of device	Infiltration-retention basin	Infiltration basin	Infiltration basin	Infiltration basin
Watershed	Road, 4900 veh/day + car parking lot	Residential, metallic surfaces and gutters	Industrial + tertiary activities, 4700 veh/day	Car parking lot, 210 veh/day
Active area of the watershed	7000 m^2	3000 m^2	35000 m^2	400 m^2
Device area[a]	120 m^2 (1.7%)	65 m^2 (2.1%)	280 m^2 (0.8%)	68 m^2 (17%)
Inflow of water	Pipe (Ø600 mm) followed by a concrete apron	Pipe (Ø300 mm)	Two pipes (Ø800 and Ø300 mm) at each end of the basin	Direct runoff, large opening (90 cm)
Superficial outlet	Elevated pipe (30 cm above the ground)	None	None	None
Operating time	> 20 years	15 years	16 years	14 years
Vegetation	Spontaneous vegetation	Spontaneous vegetation	Spontaneous vegetation	Shrubs and grass
Soil texture (0-10 cm)	Sandy loam	Sandy clay loam	Clay loam	Silt loam
Bulk density (0-5 cm)	1.2 kg/dm^3	1.1 kg/dm^3	1.4 kg/dm^3	1.1 kg/dm^3

Site name	*Sausset2*	*Chanteraines*	*Vitry*
Type of device	Small swale	Swale	Swale
Watershed	Car parking lot, 210 veh/day	Road, < 1500 veh/day + car parking lot	T-junction in an industrial watershed
Active area of the watershed	160 m^2	470 m^2	350 m^2
Device area[a]	10 m^2 (6.2%)	54 m^2 (11.5%)	19 m^2 (5.4%)
Inflow of water	Direct runoff, small opening (15 cm)	Direct runoff	Multiple lateral openings
Superficial outlet	None	Elevated grid (25 cm above the ground)	Elevated grid (25 cm above the ground)
Operating time	14 years	10 years	10 years
Vegetation	Herbaceous plants	Grass	Herbaceous plants
Soil texture (0-10 cm)	Silt loam	Sandy loam	Loam
Bulk density (0-5 cm)	1.2 kg/dm^3	1.3 kg/dm^3	1.2 kg/dm^3

[a] In the case of swales, this value corresponds to the area of the sampled section during the preliminary field campaign. The number in brackets indicates the infiltration/drainage area ratio.

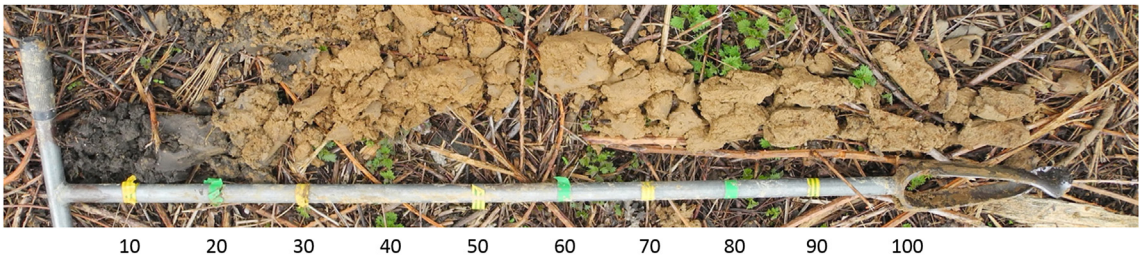


Figure 1. Soil core collected in the study site *Dourdan*: evidence of a dark horizon at the soil surface. Depths are given in centimeters starting from the surface.

fluorescence spectrometry on dried, sieved, and homogenized samples. So as to select the coring locations, cartographies of surface contamination were generated after interpolating the concentrations with universal kriging. According to the size of the facility and the range of measured concentrations, two or three homogeneous zones were defined as the regions where the Cu, Pb and Zn concentrations were (*i*) lower than the 1st decile (Reference), (*ii*) higher than the 9th decile (Zone I), and contingently (*iii*) ranging between the 6th and 7th deciles of the measurements (Zone II).

2.3. Sampling procedure

The coring phases were carried out between December 2015 and May 2016. In each previously defined zone, four core samples were collected with a stainless steel gouge auger (3 cm inner diameter) which was cleaned and rinsed twice with ultrapure water between two samplings. The maximum depth of investigation was variable from one site to another: it was set to 40 cm in the least contaminated facilities at the soil surface (*Sausset1*, *Sausset2*), and up to 80 cm in the most contaminated ones. However, in *Chanteraines* and *Alfortville*, such depths could not be reached due to the presence of the road sub-base, and the aforementioned clay horizon, respectively. The core samples were subdivided into six to nine depth sections, whose thicknesses (2.5–20 cm) were chosen to include the distinguishable transitions between two soil horizons, and to have a higher resolution near the surface: the upper 15 cm were divided into 3 to 5 segments whatever the site. For each depth, a bulk sample (~250 g) was composited from the four corresponding subsamples (Fig. 2). Whenever present, additional samples of raw sediment were collected on the nearby road pavement; such deposits could not be found in the immediate vicinity of *Sausset* and *Alfortville*. The samples were filled in individual polyethylene bags, stored in the dark at 4 ± 1 °C at the end of the field campaign, then sent for analysis to a laboratory with COFRAC (French Accreditation Committee) certification.

2.4. Laboratory analyses

Physicochemical analyses cover a wide range of contaminants and soil parameters: 8 metals (Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Ni, Co, Mo), 16 PAH classified as priority pollutants by the US-EPA, pH_{water}, cation exchange capacity (CEC), volatile matter, and total carbonates. Cu, Pb and Zn are chronically associated to the urban- and traffic-derived contamination and ubiquitously encountered in runoff, so is Cd in lower concentrations (Gromaire-Mertz et al., 1999; Huber et al., 2016; Kayhanian et al., 2012). Cr and Ni are largely employed in urban environments, especially for vehicle manufacturing, but their

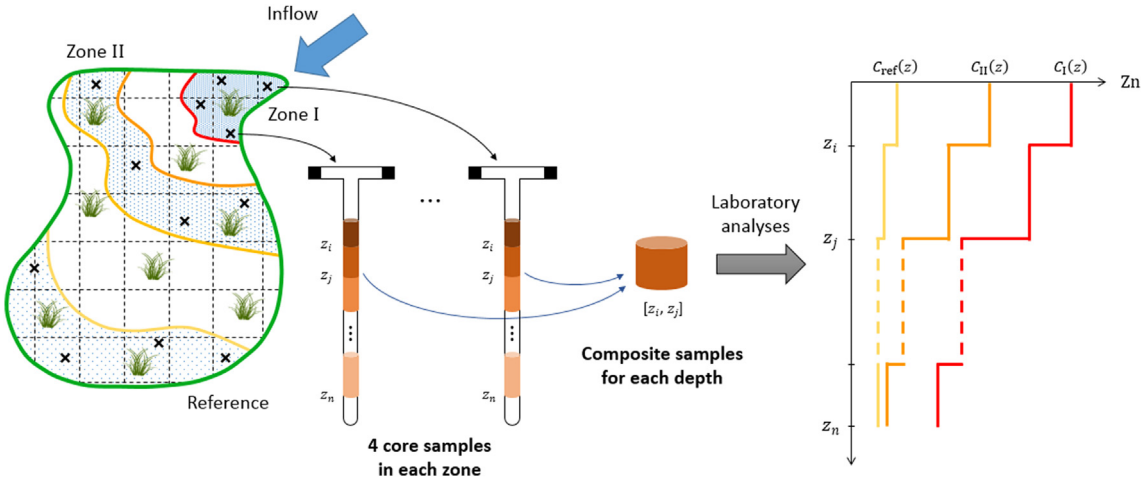


Figure 2. Schematic representation of the global methodology for soil sampling and analysis.

occurrence in urban stormwater runoff has been less documented (Göbel et al., 2007) and they are hardly ever analyzed in SUDS soil (Tedoldi et al., 2016). Very little data is available regarding Co and Mo in both environments (Ferreira et al., 2013), although Morrow et al. (2010) showed that PVC pipes may be a source of molybdenum for water. Among the 16 investigated PAH, Benzo[*a*]anthracene, Chrysene, Benzo[*b*]fluoranthene, Benzo[*k*]fluoranthene, Benzo[*a*]pyrene, Dibenz[*ah*]anthracene, and Indeno[1,2,3-*cd*]pyrene are suspected to be carcinogenic for humans (US-EPA, 1999). As regards pedological parameters, CEC expresses the total charge of exchangeable cations that 1 kg of dry soil is capable of holding (Sposito, 2008). Volatile matter constitutes a widely used estimation of soil organic matter (Gobat et al., 2013). Metal carbonates ($CuCO_3$, $PbCO_3$, etc.) may precipitate in calcareous soils (Martinez and Motto, 2000), showing the potential role of carbonates in metal retention.

The soil samples were pre-treated (ISO 11464, 2006) and divided into representative subsamples on which to perform the different analyses. Total metal concentrations were determined after acid digestion (HF + $HClO_4$), according to the standard NF X31-147 (1996); Cu, Zn, Cr, Ni, and Co were analyzed by ICP-AES (ISO 22036, 2009), and Pb, Cd, and Mo were analyzed by ICP-MS (ISO 17294-2, 2016). The samples originating from the most contaminated zone of each site also underwent a metal extraction with 0.01 M $CaCl_2$, followed by ICP-MS analysis, in order to evaluate the metals' easily exchangeable fraction and bioavailability for plants (Novozamsky et al., 1993). PAH were extracted *via* Accelerated Solvent Extraction with a mixture of acetone, hexane and dichloromethane, then detected by HPLC (XP X33-012, 2000). All contaminant concentrations are given in milligrams per kilogram of dry matter. The limits of quantification (LoQ) are provided as Supplementary data. Total metal concentrations were never < LoQ; whenever the situation occurred for a PAH, this compound was assigned LoQ/2 for the calculation of $\sum$ PAH. Analytical uncertainties (also presented as Supplementary data) were provided by the laboratory as a 95% confidence interval derived from both intra- and inter-laboratory repeatability and reproducibility studies.

Soil pH was determined in a solution of soil and ultrapure water (volumetric ratio of 1:5) after 1 h of equilibration (ISO 10390, 2005). So as to determine CEC, the soil samples were saturated with ammonium cations (1 M), which were subsequently released by ion exchange with a NaCl solution (1 M) and detected by spectrocolorimetry (NF X31-130, 1999). A fraction (~10 g) of each sample was calcined at 550 °C for 6 h, so as to determine its volatile matter content from mass difference. The carbonate content was determined by adding hydrochloric acid (4 M) to decompose any carbonates present, and measuring the volume of CO_2 produced with a Scheibler apparatus (ISO 10693, 2014).

2.5. Data handling

2.5.1. Profiles

The classical way to represent the acquired data is to consider the vertical evolution of the metal and PAH concentrations, and pedological parameters, in the two or three zones of each device, as schematized on Fig. 2. PAH contamination is often appraised *via* aggregates, adding the concentrations of each individual compound (Tedoldi et al., 2016); however, their distribution patterns (*i.e.* their respective contribution to $\sum$ PAH) will also be highlighted in the present paper.

2.5.2. Statistical analyses

In addition to contamination profiles, statistical analyses were performed so as to identify similarities between soil samples and correlations between variables. Two-variable correlations were assessed *via* Pearson's coefficient *r*, defined as:

$$r_{XY} = \frac{\mathrm{cov}(X, Y)}{\sigma_X \, \sigma_Y}$$

where cov denotes the covariance between two variables, and σ_X and σ_Y are the standard deviations of *X* and *Y*. The subsequent results and discussion will also refer to the associated test of significance and p-value (the null hypothesis being $\{r_{XY} = 0\}$, *i.e.* absence of correlation between *X* and *Y*). Multivariate analysis was carried out through (*i*) Principal Component Analysis (PCA), and (*ii*) Hierarchical Cluster Analysis (HCA), on the normalized values (Z-scores), *i.e.*:

$$Z = \frac{X - \mu_X}{\sigma_X}$$

where μ_X is the mean value of the variable *X* in the entire set (*i.e.* including all study sites). Euclidean distance was used as a measure of the dissimilarity between two samples. Ward's method was used as an agglomeration criterion for the HCA. Only the five predominant PAH were retained (as presented below), so as to avoid biases

related to the compounds < LoQ. The whole analysis was performed using R software.

3. Results

3.1. Distribution of metals in the surface soil

Overall, the seven study sites could be classified as follows with respect to Cu and Zn surface contamination: *Alfortville* > *Dourdan* ≳ *Greffiere* > *Vitry* > *Sausset*, *Chanteraines*. The order was somewhat different for Pb, whose highest contents were measured in *Alfortville*, *Dourdan*, and *Vitry* with comparable levels. As regards the metals' distribution within each site, Fig. 3 displays typical examples of contamination cartographies, with the case of Zn in *Sausset1* and *Chanteraines*. Whatever the device, concentrations were found to be spatially structured with respect to the inflow area: this characteristic feature included a significant accumulation near the water inlet, from which concentrations markedly decreased with increasing distance. These observations, the implications of which have been thoroughly discussed elsewhere (Tedoldi et al., 2017), give a time-integrated vision of the non-uniform infiltration fluxes and sedimentation processes within an infiltration device.

Notably, in the case of longitudinal swales with supposedly homogeneous and diffuse inflow of water along the pavement (*Chanteraines*, *Vitry*), important disparities in the surface flow pathways could be evidenced in this manner (Fig. 3b). The latter were due to local, barely detectable differences in topography, which either concentrated road runoff in a hollow before entering the device (*e.g.* at $y = 4$ m on Fig. 3b), or deviated it right or left from a small mound. This observation demonstrates that an "intuitive" method for the selection of the coring points, based on the distance from the road, could have led to biased composite samples. The adopted two-phase sampling procedure thus appeared as an efficient way to enhance the representativeness of the contamination profiles.

3.2. Pedological parameters

The seven study sites covered a wide range of soil textures allowing for water infiltration (Table 1). The particle size distribution appeared to be fairly stable along the soil profiles. The facilities with lowest clay fractions were *Sausset1* and *2* (5–7%), *Chanteraines* (12–14%), and *Dourdan* (12–16%). The soil of every study site was neutral to alkaline; soil pH was lower at the surface, possibly because of biological and plant activity (Gobat et al., 2013), and increased with increasing depth until it reached a plateau around pH 8–8.5 (Fig. 4).

Conversely, volatile mater contents displayed a clear decrease with increasing depth, and followed the sequence Zone I > (Zone II) > Reference over the entire soil profiles, except in *Vitry*. This observation might be due to the deposition and filtration of organic-rich suspended solids near the inflow area, and/or enhanced humus production in the most frequently flooded zone, thus forming the variably thick dark upper horizon observed in most facilities (Fig. 1). So as to identify the contribution of both processes, it should be noticed that the upper horizon of *Dourdan*, *Greffiere*, and *Alfortville* – where native vegetation is allowed to grow with a limited number of cleaning operations – had high

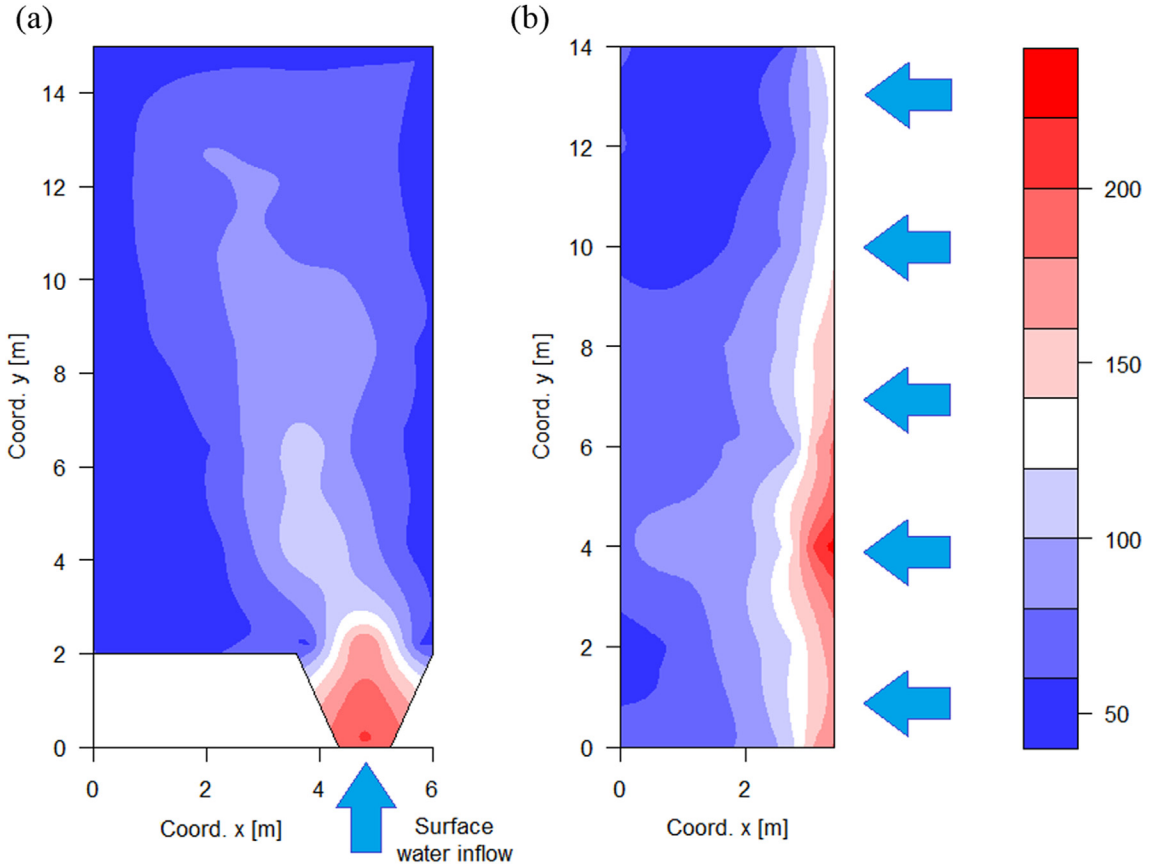


Figure 3. Spatial distribution of zinc [mg/kg] in the surface soil of the sites (a) *Sausset1* and (b) *Chanteraines* (top view). The blue arrows indicate the water inflow. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

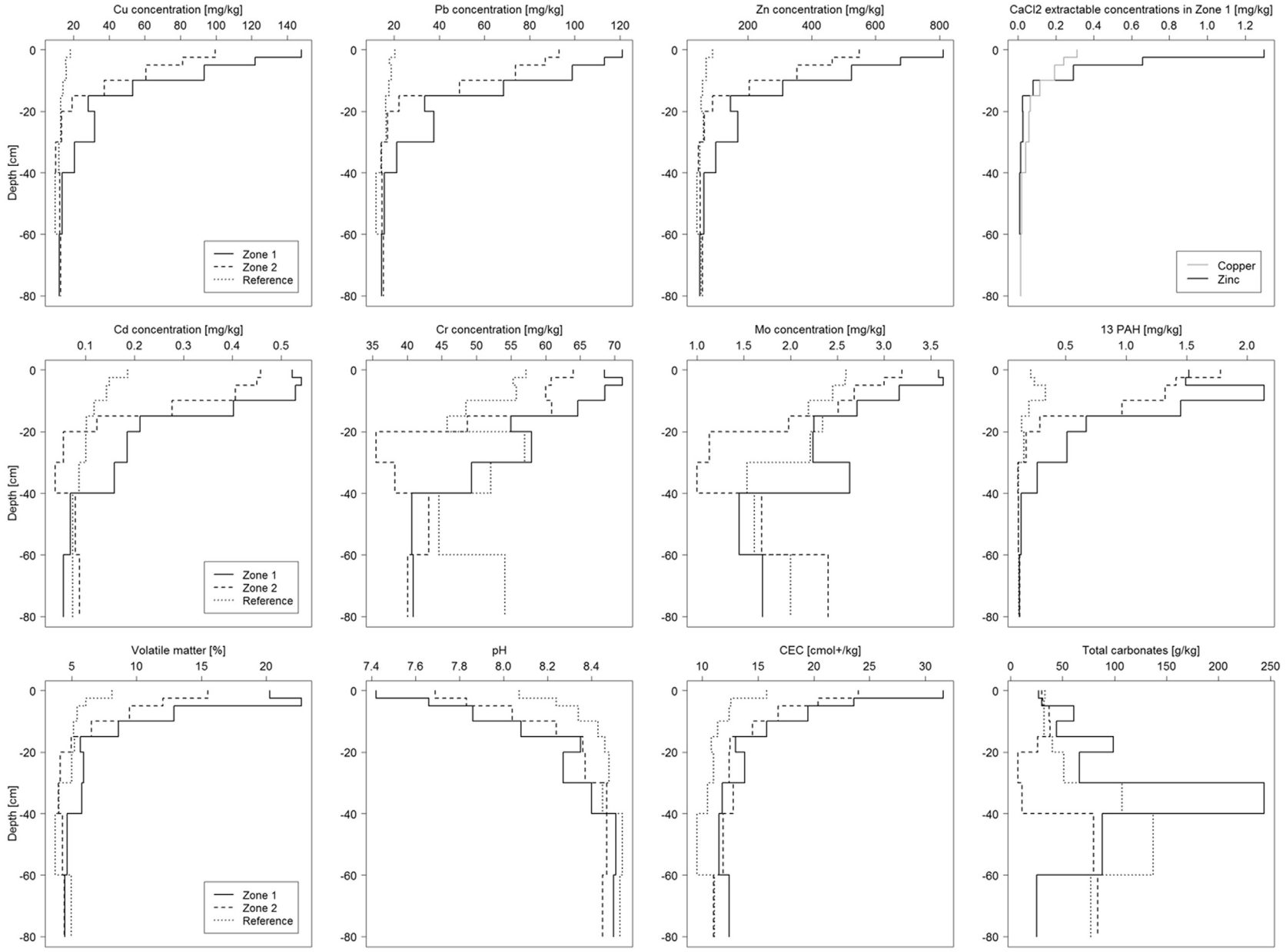


Figure 4. Complete results for the *Greffiere* site: vertical profiles of the contaminant concentrations and pedological parameters in each sampled zone of the basin.

volatile mater contents (20–25%); conversely, the range of values found in the sediment samples collected on the road pavement was lesser (7–14%), indicating that the formation of the upper horizon is not entirely attributable to sedimentation. The remaining four facilities had lower levels of volatile matter at the surface (10–14% in *Sausset1* and *2*, and 6–9% in *Chanteraines* and *Vitry*). Below 30–40 cm, the soil of all sites displayed volatile matter contents between 3 and 6%.

CEC ranged from 5.3 to 31.6 $cmol_+$/kg with a median value of 13.4 $cmol_+$/kg. The sites with lowest CEC were *Chanteraines* (6.5–12.4 $cmol_+$/kg), *Vitry* (8.2–13.7 $cmol_+$/kg), and *Dourdan* in the reference zone (5.3–8.6 $cmol_+$/kg). Conversely, the highest values were measured in *Greffiere* (10.5–31.6 $cmol_+$/kg) and *Alfortville* (15.1–27.2 $cmol_+$/kg). In the largest infiltration basins (*Dourdan*, *Greffiere*, *Alfortville*, *Sausset1*), CEC clearly co-fluctuated with volatile matter: Pearson's correlation coefficient *r* respectively equaled 0.99, 0.94, 0.94, and 0.92 (which is statistically significant with $p < 10^{-4}$). As discussed by Boivin et al. (2008), this probably indicates that soil organic matter generates most of the CEC. In *Chanteraines* and *Vitry*, this trend was not as clear as in the above-mentioned examples: since both sites have lower contents of volatile matter, CEC may be partially attributed to other soil constituents such as clays (Gobat et al., 2013). Total carbonates showed high dispersion within each site and often erratic trends.

The soil of *Chanteraines* and *Vitry* exhibited a peculiar behavior: abrupt shifts in all pedological parameters could be observed in one or two sampling zone(s), but not in the entire swales, and these transitions were found at different depths within the same device (see Supplementary data). This suggested the presence of significant soil heterogeneities, which may be related to the use of different construction materials, or to the underlying substratum, as both swales were made of exogenous soil.

3.3. Metal profiles

Fig. 4 presents contaminant concentrations as a function of depth, in each homogeneous zone of the *Greffiere* infiltration basin. Zn and Cu profiles obtained in the other six study sites are displayed on Fig. 5a–b, and additional examples are provided as Supplementary data. As a reminder, the two or three sampling zones were defined in regards to the Cu, Pb and Zn distribution in the surface soil, so that their concentrations follow the order Zone I > (Zone II) > Reference. In all sites except *Vitry*, this sequence was the same over the whole soil profile, showing that metal accumulation did not occur only at the surface. Reference profiles of Cu, Pb, and Zn were fairly uniform (at least below 5 cm), confirming that this zone was marginally influenced by stormwater infiltration, so that concentrations could actually be considered as the geochemical background. Contrariwise, in *Vitry*, initial concentrations in the topsoil, available thanks to technical studies carried out after the construction works and indicated on Fig. 5a–b with a star, demonstrated that a non-negligible metal buildup also occurred in the reference zone, probably through atmospheric fallout and water splashing.

In Zones I and II, concentrations commonly decreased with increasing depth, thus coming close to the reference values. For example, in the most polluted zone of *Greffiere* (Fig. 4), surface concentrations amounted to 148 ± 7, 121 ± 8, and 812 ± 38 mg/kg for Cu, Pb, and Zn, respectively, and the maximum vertical gradients were 10, 7, and 53 mg/kg/cm. As a result, metal contents were divided by 3.5–5.5 within 20 cm, and they were comparable in the three zones below 60 cm. This decreasing trend confirms the conclusions of most previous assessments (Dechesne et al., 2004; Li and Davis, 2008; Winiarski et al., 2006). Literature findings suggested that the shape of metal profiles depended on the age of the facility: older devices such as the seven study sites generally showed uniform profiles and deeper contamination (Barraud et al., 2005; Mikkelsen et al., 1996; Norrström and Jacks, 1998), whereas in the most recent systems (a few years of operation), metal retention was restricted to the upper horizon, so that reference contents were reached within ≤15 cm (Jones and Davis, 2013; Paus et al., 2014; Schroeder, 1995).

The sites with lowest contamination potential (*Sausset1*, *Sausset2*, *Chanteraines*) displayed lesser surface contents in Zone I compared to the other four devices (41–51 mg/kg for Cu, 29–55 mg/kg for Pb, and 130–161 mg/kg for Zn), with a decreasing trend along the soil profiles as well; however Cu and Zn in the deepest sample were still higher than the reference values (Fig. 5). Conversely, highest surface contamination was found in *Alfortville* and *Dourdan* (150–360, 190–310, and 1100–2100 mg/kg for Cu, Pb, and Zn, respectively). In these two sites, Cu and Pb concentrations were nearly uniform over the upper 15–20 cm of soil, or even slightly increased with depth (considering the 95% confidence intervals deriving from the analytical uncertainties, this increase was found to be significant for Pb only). Despite this peculiar behavior near the surface, all metal contents ultimately reached or came close to the reference profiles below 25–40 cm. In the swale *Vitry*, this "typical" decrease was visible in the upper 15 cm of soil, within which metal contents almost reached the initial values. Underneath, however, concentrations appeared to be heterogeneously distributed in space, so were most pedological parameters. This trend may have corresponded to "historical" pollution of the parent material, and was not necessarily related to stormwater infiltration.

The range of concentrations measured by Achleitner et al. (2007), Ingvertsen et al. (2012), Jones and Davis (2013), and Lind and Karro (1995), in small-scale swales or bioretention systems (10–100 mg/kg for Cu, 9–120 mg/kg for Pb, 50–400 mg/kg for Zn), is comparable to the values found in *Sausset* and *Chanteraines*. Likewise, the median values derived from a literature review dedicated to soil contamination in roadside embankments were 48, 106, and 180 mg/kg, respectively (Werkenthin et al., 2014). On the other hand, Barraud et al. (2005), Dechesne et al. (2004), Napier et al. (2009), and Norrström and Jacks (1998) carried out similar assessments in different infiltration basins, which were larger and more centralized than *Dourdan*, *Greffiere*, and *Alfortville* (infiltration area between 400 and 2000 m^2, and infiltration/drainage area ratio < 0.6%), but the metal concentrations were in the same order of magnitude: the maximum values measured in each site ranged from 180 to 260 mg/kg for Cu, 100–320 mg/kg for Pb, and 780–2600 mg/kg for Zn.

The behavior of the five remaining metals could not be generalized to every study site. The spatial distribution of Cd and Mo was globally the same as Cu, Pb and Zn, except in *Sausset1* and *2*, even if they were detected in much lower concentrations (see Supplementary data). For Cd, the highest values found in each site ranged from 0.29 ± 0.03 mg/kg in *Chanteraines* to 2.93 ± 0.19 mg/kg in *Dourdan*; maximum Mo concentrations varied between 1.2 ± 0.1 mg/kg in *Chanteraines* and 22.9 ± 1.3 mg/kg in *Alfortville*. The vertical distribution of Cr, Ni, and Co in *Dourdan* and *Alfortville* was equally characterized by a surface buildup, followed by a decrease in concentrations with increasing depth. Cr accumulation could also be observed in the surface horizon of *Greffiere* (~70 mg/kg), even if this metal was more heterogeneously distributed below 30 cm (Fig. 4). No particular tendency could be noticed in the rest of the cases. *Alfortville*'s Zone I exhibited highest levels of almost all metals, with 442–1260 mg/kg for Cr, 167–452 mg/kg for Ni, and 18–27 mg/kg for Co, which was noticeably higher than the 3rd quartile of the whole analyses (resp. 69, 33, and 13 mg/kg).

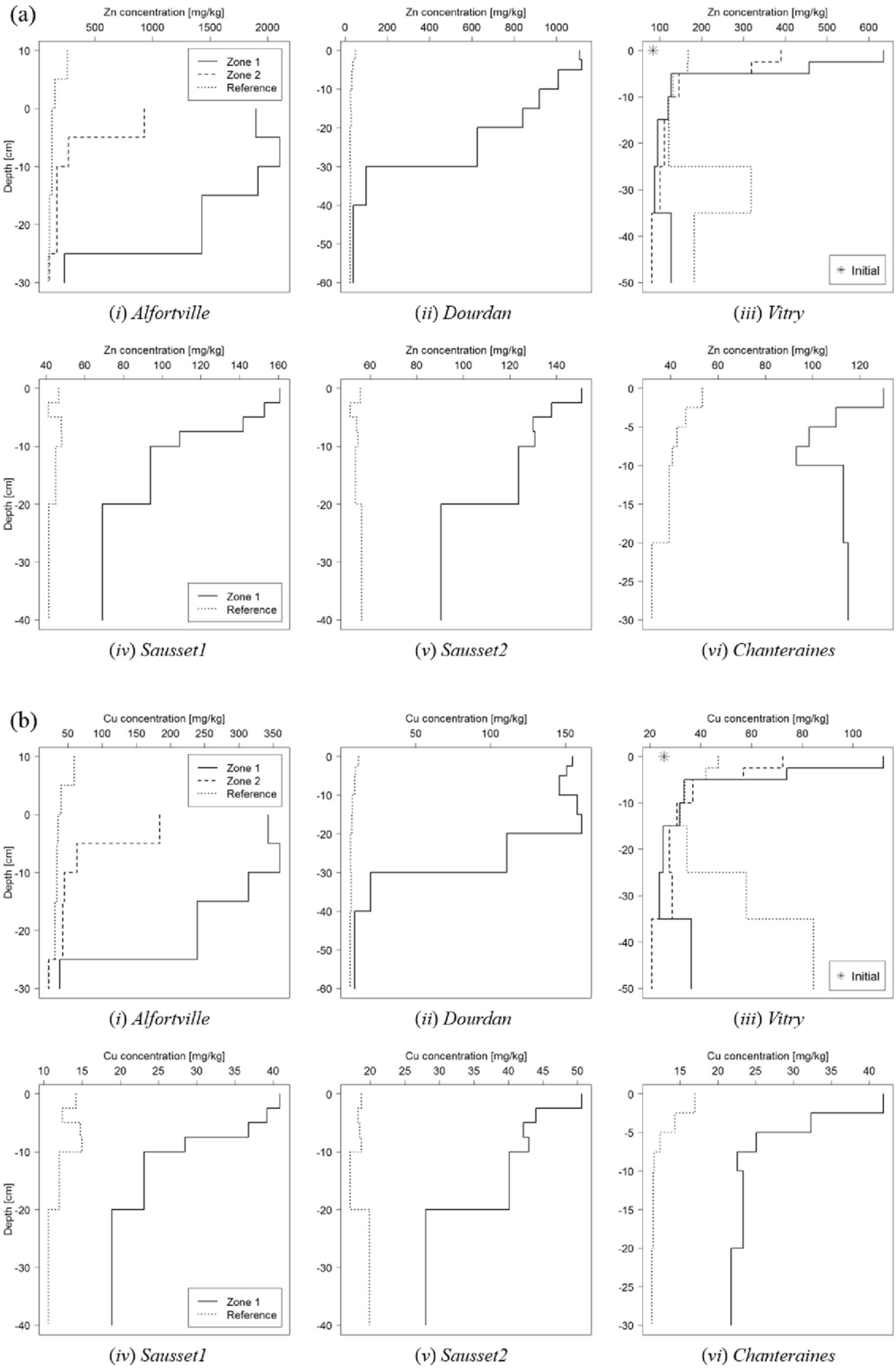


Figure 5. Vertical profiles of (a) zinc, (b) copper, and (c) $\sum^{13}$ PAH [mg/kg], in every study site. In *Alfortville*, the altitude $z = 0$ corresponds to the bottom of the basin, and positive coordinates were assigned to the samples collected in the elevated banks (Reference zone).

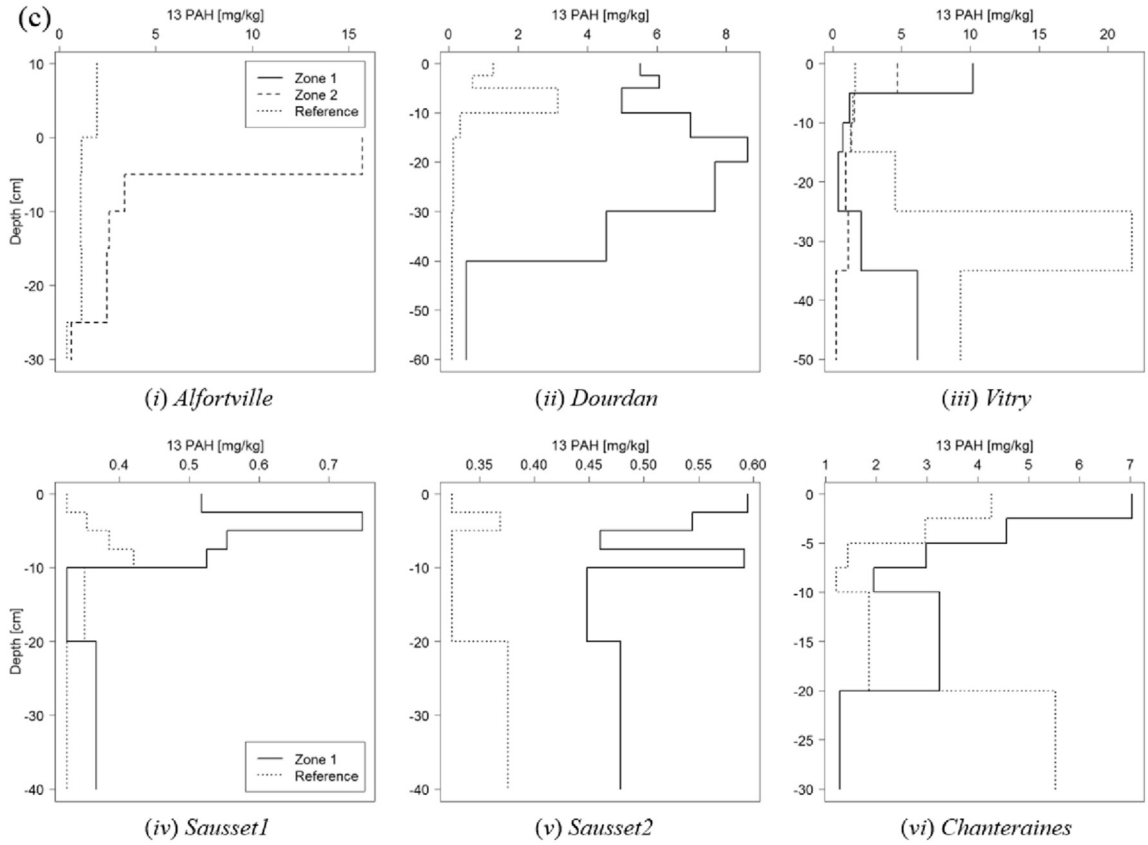


Figure 5. (*continued*).

It should actually be noticed that no study has reported comparable Cr and Ni concentrations to what was found in *Alfortville*: the maximum available values are 240 and 228 mg/kg, respectively, which were measured in roadside soils (Werkenthin et al., 2014). Aryal et al. (2007) evidenced Cr and Ni contents of 94 and 80 mg/kg, respectively, at the bottom of an infiltration soakaway. Consequently, illicit industrial connections to the storm sewer system are suspected in *Alfortville*. Co and Mo have not been sufficiently investigated to draw general conclusions; in a centralized infiltration basin, their concentrations were 10–17 and 2–6 mg/kg, respectively (Schroeder, 1995), whereas Aryal et al. (2007) measured Co contents of 25–33 mg/kg at the bottom of two soakaways, which in both cases corresponds to the upper range of the present results.

Concerning metals' mobility, Cu, Zn, and Cd were the only contaminants that could be quantified in $CaCl_2$ leachate (along with Ni in *Dourdan* and *Alfortville* only). In any case, extractable concentrations represented <0.5% of the total concentrations for Cu, Zn and Ni, and <1.3% for Cd. For instance, 260 μg Cu/kg and 1600 μg Zn/kg could be extracted from the upper sample of *Dourdan*'s Zone I, whereas total contents were 155 and 1100 mg/kg, respectively. Likewise, in the most contaminated sample from *Greffiere*, extractable concentrations respectively amounted to 310 and 1300 μg/kg for Cu and Zn, while total concentrations were 148 and 812 mg/kg. The whole profiles of extractable concentrations (in Zone I only) are shown on Fig. 4 for the latter device, and presented as Supplementary data for *Dourdan*, *Alfortville*, and *Vitry*. Whatever the metal, extractable contents did show a decreasing trend with increasing depth like total concentrations, except in *Dourdan*.

3.4. PAH distribution patterns and profiles

As shown on Fig. 6, the distribution patterns of PAH were fairly similar from one site to another, with a few exceptions. Acenaphthene and Acenaphthylene were commonly found to be < LoQ, so was Naphthalene in *Greffiere*, *Sausset*, *Chanteraines*, and in *Dourdan*'s reference zone. This is consistent with the findings of Schroeder (1995), who did not detect these compounds even in the surface sample from an infiltration basin located in an industrial area. So as to avoid calculation biases, and to perform a proper inter-site comparison, Naphthalene, Acenaphthene and Acenaphthylene were not taken into account in the total PAH concentration (thereafter referred to as $\sum^{13}$ PAH). Fluorene, Anthracene, Benzo[*k*]fluoranthene and Dibenz[*ah*]anthracene could frequently be quantified in the soil samples, but remained in low concentrations, which together accounted for ≤ 15% of $\sum^{13}$ PAH. The five compounds detected in highest concentrations were Fluoranthene, Pyrene, Chrysene, Phenanthrene, and Benzo[*b*]fluoranthene, whose individual contribution to $\sum^{13}$ PAH amounted to 17 ± 3%, 15 ± 2%, 12 ± 3%, 10 ± 3%, and 9 ± 1%, respectively. Correspondingly, in previous assessments, Fluoranthene and Pyrene were often found to be the predominant compounds in both sediment and soil (Barraud et al., 2005; DiBlasi et al., 2009). Overall, there was a clear dominance of high molecular weight (HMW) compounds (*i.e.* PAH with ≥4 aromatic rings) over low molecular weight (LMW) compounds: the average HMW/LMW ratio was 5.5. Nevertheless, the importance of LMW species was somewhat higher in *Greffiere* (HMW/LMW ~ 3.4), and in the deepest samples from *Chanteraines* and *Vitry* (in the latter case, the ratio sharply decreased from >10 to ~4).

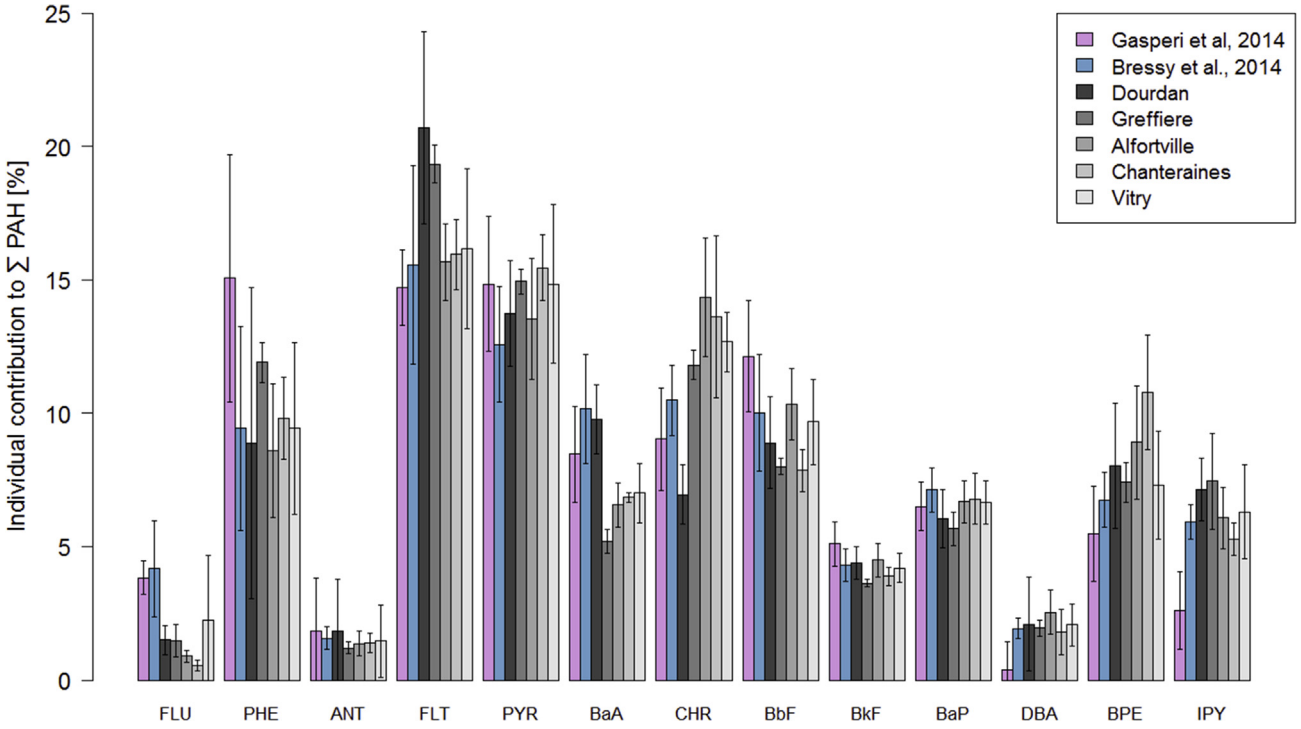


Figure 6. Individual contribution of each compound to $\sum^{13}$ PAH [%], in urban stormwater runoff from residential areas (Bressy et al., 2014; Gasperi et al., 2014), and in the soil samples of the study sites (except *Sausset*).

These distribution patterns in the soil of infiltration systems were mostly comparable to those of stormwater runoff from various residential areas (Fig. 6). On average, the proportion of Fluorene and Phenanthrene was lower in soil than in runoff, indicating possible degradation, while the opposite trend was visible for the PAH with highest molecular weight (Dibenz[*ah*]anthracene, Benzo[*ghi*]perylene, and Indeno[1,2,3-*cd*]pyrene).

PAH contents displayed a noticeable inter-site variability. In decreasing order of contamination, the maximum value of $\sum^{13}$ PAH was 21.7 ± 3.1 mg/kg in *Vitry*, 15.7 ± 2.1 mg/kg in *Alfortville*'s Zone II (the values are not available in Zone I due to analytical problems), 8.6 ± 1.2 mg/kg in *Dourdan*, 7.0 ± 1.0 mg/kg in *Chanteraines*, 2.1 ± 0.3 mg/kg in *Greffiere*, 0.8 ± 0.2 mg/kg in *Sausset1*, and 0.6 ± 0.2 mg/kg in *Sausset2* – which is rather different from the classification of metallic pollution but consistent with the land use. PAH contamination in the soil of infiltration systems is to a large extent attributable to industrial/incineration activities (Schroeder, 1995) or traffic density (Dierkes and Geiger, 1999). However, the watersheds of the present study sites appear to have moderate contamination potentials in comparison with the literature data. Indeed, the studies conducted by Schroeder (1995), Mikkelsen et al. (1996), and Dechesne et al. (2004), on infiltration systems located respectively in an industrial catchment, near a waste incineration plant, and near a truck parking lot, revealed much higher PAH contamination at the surface ($\sum^{16}$ PAH = 84, 100, and >97 mg/kg, respectively). Conversely, $\sum^{16}$ PAH measured in roadside swales (Dierkes and Geiger, 1999; Strömvall et al., 2007), smaller infiltration basins (Napier et al., 2009), and bioretention cells (DiBlasi et al., 2009), ranged from 1 to 23 mg/kg at the surface, which is almost the same interval as the concentration range found in all facilities in the present work. Figs. 4 and 5c present $\sum^{13}$ PAH as a function of depth, in each study site. PAH buildup was also limited to the upper 5–40 cm, but contrary to the "usual" behavior of heavy metals, highest PAH concentrations were not systematically found in the upper sample, and the decreasing trend along the soil profile was not as obvious. This finding supports the observations of Dierkes and Geiger (1999) and Napier et al. (2009); however, it should be noticed that deep PAH transport (>1 m) was evidenced in several infiltration systems, and attributed to sludge migration or preferential pathways (Mikkelsen et al., 1996).

As discussed above, PAH contamination in the deepest samples from *Chanteraines* and *Vitry* was likely due to "inherited" pollution of the construction materials, which in the latter site was corroborated by a different signature of LMW compounds. Similar to the present observations, an increase in $\sum^{16}$ PAH with increasing depth was observed in the equivalent "reference zone" of a bioretention system (DiBlasi et al., 2009), owing to which the authors similarly hypothesized that different materials could have been used during the facility construction. These results show that some caution should be taken when constructing infiltration systems, avoiding excavated materials from other sites which may be formerly contaminated, so as to minimize the subsequent risks of lixiviation.

3.5. Statistical analysis of soil contamination

The variables included in the present analysis comprised all pedological parameters, total metal concentrations, and the five predominant PAH (*i.e.* Fluoranthene, Pyrene, Chrysene, Phenanthrene, and Benzo[*b*]fluoranthene) to avoid biases related to the compounds < LoQ. As mentioned in Section 3.4, these five compounds together amounted to more than 60% of $\sum^{13}$ PAH. At each branch of the dendrogram deriving from HCA (Fig. 7c), the discriminating element appeared to be the contamination nature and levels. The upper samples collected in *Alfortville*'s Zone I (group 1) were definitely dissimilar to the other ones; group 2 corresponded to samples with "mixed" pollution from *Dourdan*; group 3 comprised samples with mostly metallic contamination (*Greffiere*, *Alfortville*), whereas groups 4 was made of samples with high PAH

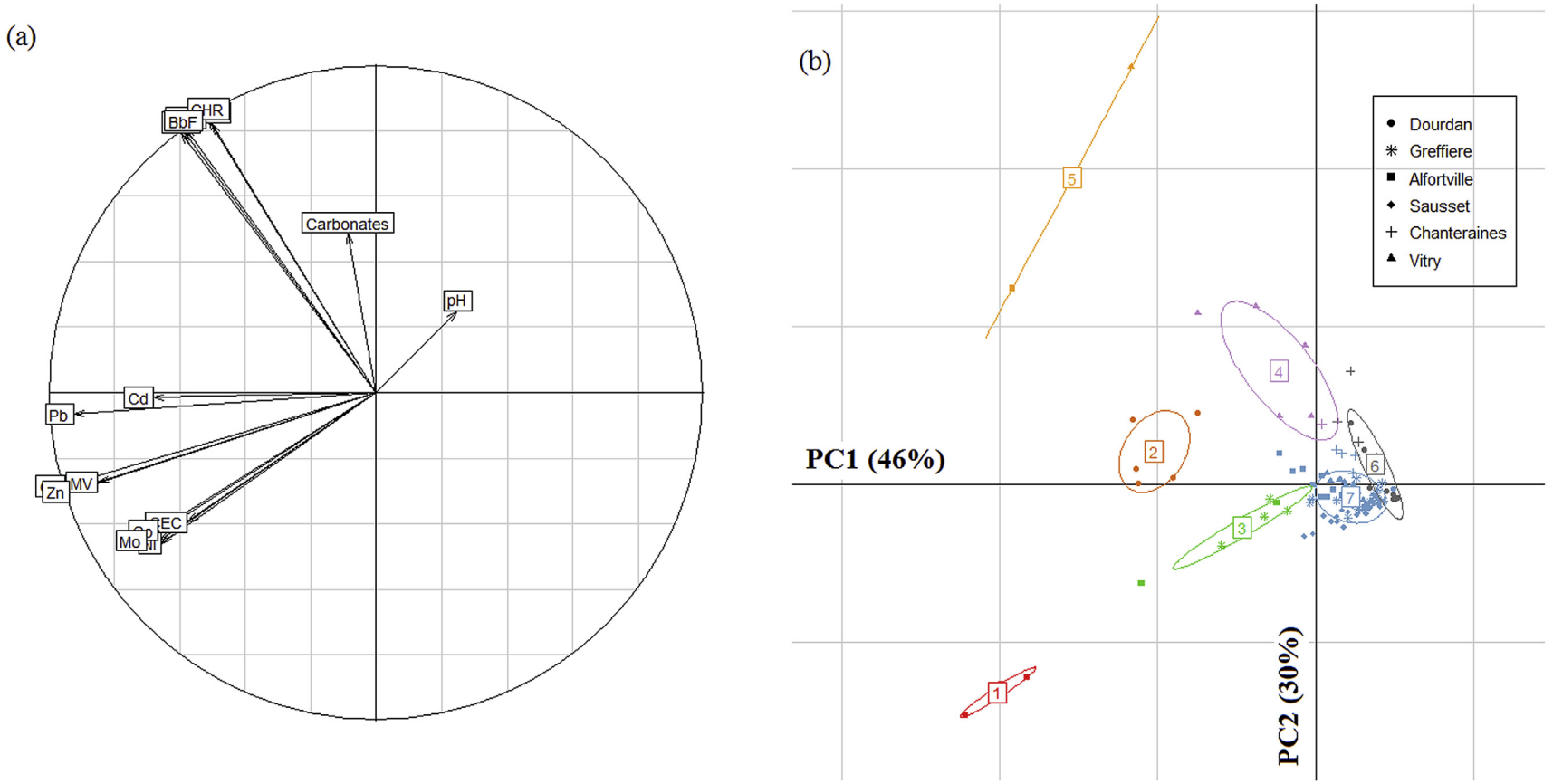


Figure 7. Multivariate analyses of the complete results: (a) correlation circle, (b) projection of the samples on the first two principal components, (c) dendrogram derived from the hierarchical cluster analysis.

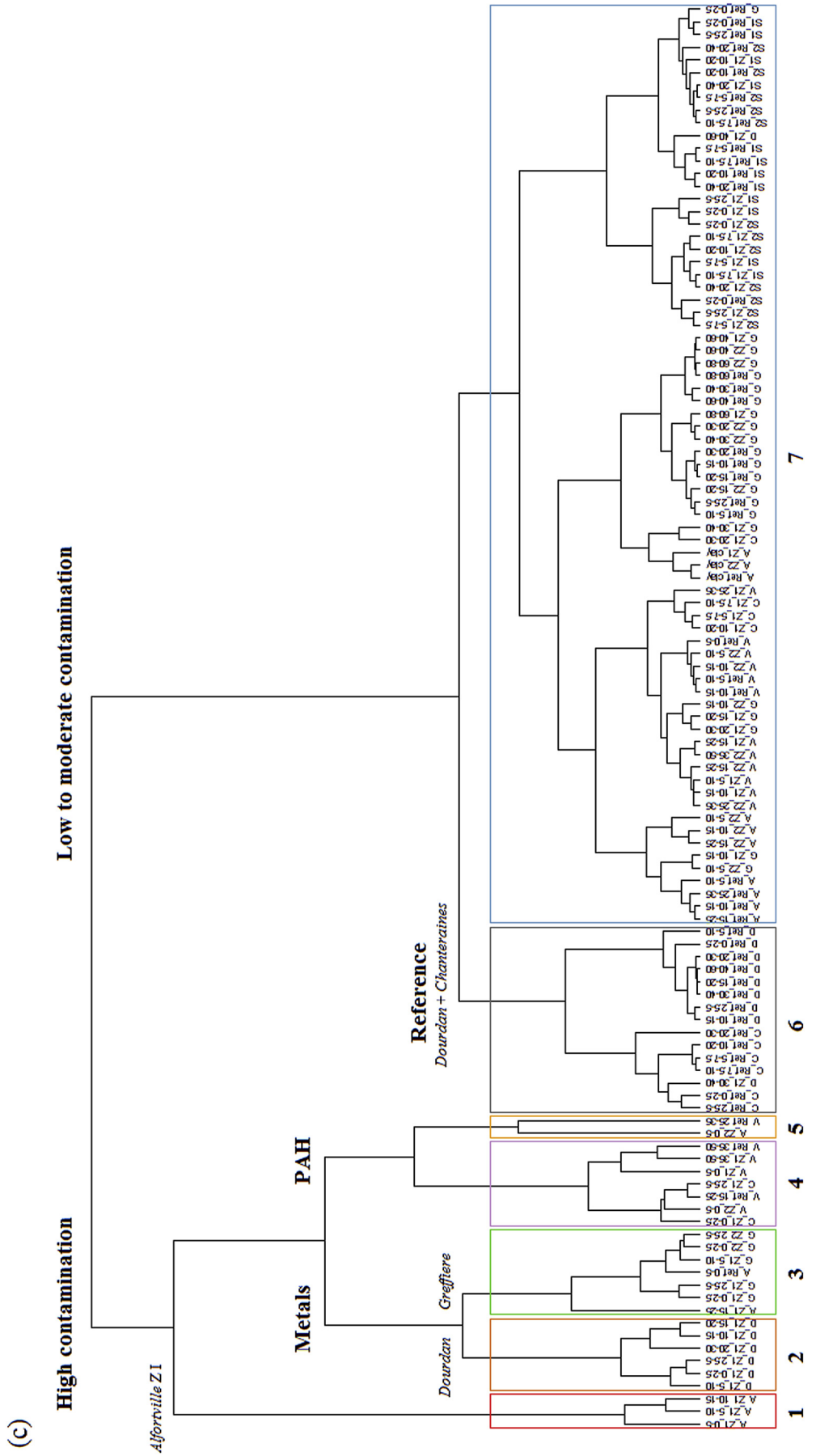


Figure 7. (*continued*).

contents (*Vitry*, *Chanteraines*); group 5 only included the two samples with highest PAH contamination. Two larger clusters could be distinguished in the right part of the dendrogram: reference samples from *Dourdan* and *Chanteraines* (group 6), and the rest of the samples with low to moderate contamination (group 7). The different subsets which composed the latter group were differentiated with respect to the sites and soil properties.

These seven clusters are displayed on the factorial map deriving from PCA (where the first two principal components explain 46% and 30% of the total variance, respectively) *via* ellipses of dispersion (Fig. 7b). Two orthogonal axes are clearly distinguishable, corresponding respectively to metals and PAH, which confirms the findings of Barraud et al. (2005). The five PAH contents were strongly correlated ($r > 0.93$, which is statistically significant with $p < 10^{-16}$), and almost all correlations between metals could be considered significant as well ($p < 0.01$ except between Cd and Cr, Ni, or Mo), which was similarly reported by Werkenthin et al. (2014). This suggests common sources of contamination in the catchments. Nevertheless, both categories of contaminants appeared to be independent – except Pb, which displayed a correlation coefficient $r \sim 0.45$ with most PAH ($p < 10^{-6}$). Metals were positively correlated to volatile matter ($r > 0.60$ for all metals, and even > 0.85 for Cu and Zn) and CEC ($r > 0.48$), and in a few cases negatively correlated to pH, but no significant tendency could be evidenced with carbonates.

4. Discussion

4.1. Processes governing the vertical distribution of contaminants

Metal retention in soils is attributable to four classes of processes: (*i*) non-specific, charge-driven interactions with the soil matrix, (*ii*) coordination bonds formed with surface functional groups, (*iii*) precipitation, and (*iv*) physical filtration of particulate-bound species (Tedoldi et al., 2016). The importance of the first two categories of mechanisms can be appraised through the soil's CEC and organic matter, as confirmed by the positive correlations between these two variables and metal contents. According to the theory of equilibrium sorption, the vertical transport of reactive dissolved species results from the gradual exhaustion of the soil's sorption sites; as soon as equilibrium has been reached over the whole profile, sorbed concentrations are expected to be uniform, unless sorption capacities are variable with depth (Chrysikopoulos et al., 1990). Consequently, three interpretations – which are not mutually exclusive – may be proposed to explain the "typical" diminishing profiles evidenced in every study site: (*i*) sorption sites may still be available in the lower horizons of soil, (*ii*) the retention potential of these deeper strata may be lesser than that of the surface soil, or (*iii*) filtered contaminants may significantly increase the upper concentrations.

The vertical evolution of volatile matter and CEC tends to support the second point. This interpretation would also be consistent with the presence of an upper horizon with dissimilar aspect (in all sites except *Sausset2* and *Chanteraines*, *cf.* Section 2.1), the formation of which is partially attributable to enhanced organic matter production near the inflow zone. The present observations suggest that the soil's retention capacities, *i.e.* the maximum amount of contaminants that can be retained by a unit mass of soil, decrease with increasing depth. This is also corroborated by the findings of Paus et al. (2014), who collected samples at various depths in a biofiltration device, on which they carried out sorption experiments. Their results showed that the coefficients describing the sorption isotherm (with either Langmuir or Freundlich models) did decrease with increasing depth. In other words, in the lifetime of an infiltration device, the exhaustion of the entire soil's sorption capacities may occur sooner than expected if one only considers the retention potential of the surface horizon – after which the incoming contaminant fluxes could not be intercepted optimally, especially the dissolved fraction. Moreover, low concentrations in soil do not necessarily indicate an absence of downward pollutant fluxes, as illustrated by the three sites *Sausset1*, *Sausset2*, and *Chanteraines*: despite notably lower concentrations than in every other device, Cu and Zn reference contents have not been reached within the maximum sampling depth (Fig. 5a-b).

The contribution of filtration is expected to vary according to the metals' speciation in runoff, which actually depends on the watershed characteristics. Morrison et al. (1990), who collected stormwater samples in several urban catchments, showed that the major part of Zn and Cd was free or weakly complexed in dissolved form, whereas > 85% of Pb was adsorbed to suspended solids; although the highest fraction of Cu was also in dissolved form, a non-negligible part was associated with organic matter (15%) or sedimentary carbonates (~20%). Solute fractions are globally higher in roof runoff (*Greffiere*) than in road runoff (*Dourdan*, *Chanteraines*), as shown in previous studies (Gromaire-Mertz et al., 1999; Huber et al., 2016): this might explain the dissimilarities between Cu, Pb, and Zn profiles in the latter two sites, while they are alike in the former one (Figs. 4 and 5.a-b). In *Vitry*, the sharp decrease in concentrations over the upper 5 cm, as well as the CEC, carbonate content, and visual aspect of the surface layer, suggest probable occurrence of cake filtration. The fact that reference concentrations were noticeably higher than the initial values may be the consequence of atmospheric fallout from the industrial watershed, or water splashing; it may also indicate that water spreading over the whole soil surface is more frequent in this narrow swale than in the other devices.

Similar to Pb, PAH (and especially high-molecular-weight compounds) are known to be mostly in particulate form in runoff (DiBlasi et al., 2009), as a result of which their concentration profiles are generally hypothesized to be the consequence of mechanical filtration occurring in the upper 5–10 cm of soil (Barraud et al., 2005; Dechesne et al., 2004). This may be the reason why Pb was the only metal to be correlated with PAH, as presented in Section 3.5. The absence of correlation with other metals (Fig. 7a) may result from dissimilar retention mechanisms but also from different sources in the watersheds. For instance, the swale *Chanteraines* displays moderate metal contamination (*e.g.* Zn $\leq$ 130 mg/kg) but comparatively high PAH levels ($\sum^{13}$ PAH = 7.0 mg/kg at the surface), which is attributable to the truck traffic in the adjacent road. Conversely, the basin *Greffiere* is the 3rd most contaminated site as regards metals (Zn $\geq$ 800 mg/kg), but the 5th one with respect to PAH contamination ($\sum^{13}$ PAH $\leq$ 2.1 mg/kg), as the major sources of pollution are linked to metallic building materials (rooftops, valleys, and gutters) in this residential area.

In addition to filtration and sorption onto organic substances, PAH may undergo non-conservative processes such as photo- and biodegradation, especially in the biologically active zone (*i.e.* near the surface): this may explain why highest PAH contents were not systematically measured in the upper samples, in the present work (Figs. 4 and 5.c) as well as in previous assessments (*cf.* Section 3.4). LMW compounds (notably Naphthalene, Acenaphthene, and Acenaphthylene) are more volatile and easily degradable than the other PAH (Cousins et al., 1999), which is probably the reason why they were either < LoQ in the soil samples, or detected in lower proportions than in runoff (Fig. 6). Conversely, HMV compounds are known to be more refractory to degradation processes (Leroy et al., 2015).

4.2. Implications for SUDS design and maintenance

Pollutant accumulation in SUDS soil may compromise the sustainability of these systems in two distinct ways: (*i*) as explained previously, groundwater quality impairment might ultimately result from the exhaustion of the soil's retention capacities; (*ii*) high levels of pollution in soil might induce health and environmental hazards, which should be taken into account especially when SUDS are implemented within "multi-functional" areas delivering recreation opportunities (Zhou, 2014). Concerning the first point, the appearance of downward contaminant fluxes is a potential concern in urban catchments which generate high fractions of dissolved metals, such as residential areas with metallic roofs (Bressy et al., 2014). Localized infiltration at the surface is likely to aggravate the problem, since the actual drainage/infiltration area ratio appears to be higher than expected during small rainfall events, as a result of which most pollutant fluxes are concentrated in a narrow zone of the facilities (Tedoldi et al., 2017; Werkenthin et al., 2014). While "diffuse" inflow of runoff (*e.g.* in roadside swales or filter strips) is often assumed to guarantee a better distribution of infiltration fluxes – thus minimizing the risks of contaminant transfers –, the present results, as well as other studies (Flanagan et al., 2017), showed that locally uneven topography might substantially compromise the theoretical hydraulic behavior of the devices (Fig. 3). In other words, there are *de facto* fewer differences than expected between facilities with "centralized" and "diffuse" inflow of water, in terms of functioning and maintenance operations.

Although downward pollutant fluxes appear difficult to anticipate through an assessment of soil contamination, it may be possible to prevent or at least mitigate this phenomenon *via* an amendment of the surface soil (*e.g.* humic substances, or specific sorbents). Notably, this should be undertaken if the original soil has poor sorption capacities, *i.e.* low CEC, organic matter and clay contents, like in the swale *Chanteraines*. Whatever its pedogenesis, the formation of an organic-rich horizon at the surface tends to increase the soil's retention potential, and may improve the lifespan of the devices. The present observations – which should be confirmed through further investigations – suggest that this essentially happens in large infiltration basins with spontaneous vegetation.

As regards the second issue, "unacceptable" contaminant concentrations in soil are generally defined with respect to supposedly generic thresholds, most of which originate from country-specific *regulatory guidelines*. Inasmuch as the French regulations do not include such standards, criteria from other countries have been inventoried and gathered as Supplementary data. The values retained in the present study (Table 2) are part of the Canadian *Soil Protection and Contaminated Sites Rehabilitation Policy*, which states that "all soils contaminated beyond the generic criteria for use must be excavated and managed safely or else be treated". They were chosen as the "strictest" thresholds among the reviewed standards applying to "multi-functional" spaces, covering the whole range of analyzed contaminants (Fouchécourt et al., 2005).

None of these thresholds were exceeded in *Sausset1*, *Sausset2*, and *Chanteraines*; concentrations measured in *Vitry* were below the intervention thresholds likewise, except for Cu, Zn, and Chrysene in the upper 2.5 cm. In Zone I, intervention appeared necessary over 10 cm in *Greffiere* and 30 cm in *Dourdan*, because of Cu and Zn contamination. *Alfortville* displayed unsustainable concentrations of Cu, Zn, Cr, Ni, and Mo in the upper 15–25 cm in Zone I, and 5 cm in Zone II (along with Benzo[*b*]fluoranthene and Chrysene which also exceeded the intervention threshold in the surface sample). Among the seven study sites, the horizontal extent of "hazardous" contamination in the surface soil was shown to be restricted to <25% of the total device area in *Greffiere*, *Dourdan* and *Vitry*, and 65% in *Alfortville* (Tedoldi et al., 2017), as a consequence of non-uniform infiltration fluxes at the surface. Additionally, the present results indicated that the vertical extent did not exceed 30 cm. In other words, the "typical" distribution of contaminants in SUDS soil – both laterally and vertically – notably reduces the onerousness of maintenance operations to be undertaken in these systems.

So as to identify the potential needs for soil maintenance, a simplified procedure may be defined based on the typical distribution of contaminants in the soil: (*i*) collect 30- to 40-cm-deep soil cores at several locations in the inflow area, possibly considering visual observations of the water flow paths during wet weather, so as to identify *a priori* "hot spots" of contamination (Zone I), and at the opposite endpoint of the facility (Reference); (*ii*) in Zone I, composite and analyze bulk samples corresponding to the surface soil (0–3 cm) and other depths – with the maximum precision allowed by the analytical budget; (*iii*) in the reference zone, a unique sample made of the entire cores may be sufficient, as the contaminant profiles were generally found to be even; (*iv*) in case any contaminant concentration exceeds the intervention threshold in Zone I, collect and analyze additional surface samples along a transect between the two zones, in order to "capture" the decrease in surface concentrations with increasing distance from the inlet. This simplified vision of the vertical and lateral distribution of contaminants will then enable the delimitation of the extent of the polluted area, which may require remediation.

In any case, soil renewal or excavation should be undertaken with caution, since it might disrupt the interactions with the local ecosystem, and remove the benefits from both microfauna and plants, regarding PAH degradation for example (Gobat et al., 2013). Consequently, this should not be carried out in a proactive way or as a preventive measure. Additionally, maintenance operations should not expose deeper strata – with potentially lower sorption capacities and poorer biological activity – without bringing organic-rich vegetative soil at the surface, in order to ensure a sufficient retention of contaminants in the following years. This practice would be equivalent to considering a new "initial state" of the infiltration facility.

Table 2
Canadian intervention thresholds (expressed as total concentrations, in mg/kg) requiring soil remediation/excavation when exceeded (Fouchécourt et al., 2005).

Cu	Pb	Zn	Cd	Cr	Ni	Co	Mo	PAH
100	500	500	5	250	100	50	10	1-10[a]

[a] Different concentrations for each individual compound.

5. Conclusions and research needs

After systematic investigation of the Cu, Pb and Zn horizontal distribution in the surface soil of seven infiltration-based SUDS, the vertical distribution of various urban- and traffic-derived metals and PAH was assessed in two or three homogeneous zones, including the most and the least contaminated areas of the devices. Altogether, 116 samples were collected along entire soil profiles, and analyzed for metals, PAH, and pedological parameters. In spite of noticeable differences between the characteristics and hydraulics of the study sites, contamination patterns generally consisted in significant surface buildup, followed by a decrease in concentrations with increasing depth. In several cases, metal contents appeared to be almost uniform over the upper 5–20 cm, but they eventually reached reference values below 25–40 cm depth, even after >20 years of operation. The facilities with lowest contamination at the surface did not show a sharper decrease in Cu and Zn concentrations. When quantifiable, $CaCl_2$-extractable concentrations were 2–3 orders of magnitude lesser than total

concentrations, indicating that the mobility of metals was low in the soil of every device. As reported in previous studies, the decrease in PAH concentrations was not as clear as for metals, and the occurrence of spatial heterogeneities was more frequent, which in several cases might be the consequence of "historical" contamination of the parent material. Low molecular weight compounds, which are more subject to non-conservative processes, were rarely detected in the soil samples. Both spatial distributions and ranges of concentrations were consistent with literature findings on similar devices, except in one infiltration basin showing very high Cr, Ni, and Co contents.

Owing to the different retention mechanisms occurring during water infiltration, soil-based SUDS implemented in urban catchments exhibit an interesting potential towards runoff water pollution control, and contamination globally appears to be restricted to the upper horizons of soil. In four study sites, the pollution levels required excavation or remediation over 2.5–30 cm, principally because of Cu and Zn contents. Nevertheless, the example of the other three infiltration systems, with moderate contamination at the surface, but still higher concentrations than the background values at the bottom, showed that non-exceedance of the intervention thresholds does not necessarily prevent from contaminant downward fluxes. Additionally, contaminant retention in the deeper horizons is subject to some uncertainty, especially since urban soils are known for being relatively heterogeneous: typical diminishing profiles might also be related to a decrease in the soil's sorption capacities, as suggested by the overall decrease in volatile matter content and cation exchange capacity with increasing depth. Further research should investigate the vertical evolution of sorption isotherms (*e.g. via* batch studies) in stratified SUDS soil so as to gain insight into this matter, as well as the expected lifetime of these devices. Maintenance of the surface soil may guarantee the regeneration of its retention potential, provided a new material with sufficient sorption capacities is subsequently amended at the surface; such a practice would be necessary over a limited area of the facilities, given the restricted extent of surface contamination.

Acknowledgements

This research was carried out under the OPUR research program (https://leesu.univ-paris-est.fr/opur/). The authors gratefully acknowledge OPUR partners for their financial support, as well as the French territorial collectivities which collaborated in the present study, by allowing the authors to perform soil samplings and measurements in their infiltration facilities.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.06.063.

References

Achleitner, S., Engelhard, C., Stegner, U., Rauch, W., 2007. Local infiltration devices at parking sites - experimental assessment of temporal changes in hydraulic and contaminant removal capacity. Water Sci. Technol. 55 (4), 193–200.
Aryal, R.K., Furumai, H., Nakajima, F., Hossain, M.A., 2007. Vertical distribution and speciation of heavy metals in stormwater infiltration facilities: possible heavy metals release to groundwater. Water Pract. Technol. 2 (2).
Barraud, S., Dechesne, M., Bardin, J.-P., Varnier, J.-C., 2005. Statistical analysis of pollution in stormwater infiltration basins. Water Sci. Technol. 51 (2), 1–9.
Boivin, P., Saadé, M., Pfeiffer, H.R., Hammecker, C., Degoumois, Y., 2008. Depuration of highway runoff water into grass-covered embankments. Environ. Technol. 29 (6), 709–720.
Bressy, A., Gromaire, M.-C., Lorgeoux, C., Saad, M., Leroy, F., Chebbo, G., 2014. Efficiency of source control systems for reducing runoff pollutant loads: feedback on experimental catchments within Paris conurbation. Water Res. 57, 234–246.
Chocat, B., Ashley, R., Marsalek, J., Matos, M.R., Rauch, W., Schilling, W., Urbonas, B., 2007. Toward the sustainable management of urban storm-water. Indoor Built Environ. 16 (3), 273–285.
Chrysikopoulos, C.V., Kitanidis, P.K., Roberts, P.V., 1990. Analysis of one-dimensional solute transport through porous media with spatially variable retardation factor. Water Resour. Res. 26 (3), 437–446.
Cousins, I.T., Beck, A.J., Jones, K.C., 1999. A review of the processes involved in the exchange of semi-volatile organic compounds (SVOC) across the air-soil interface. Sci. Total Environ. 228 (1), 5–24.
Dechesne, M., Barraud, S., Bardin, J.-P., 2004. Spatial distribution of pollution in an urban stormwater infiltration basin. J. Contam. Hydrol. 72 (1-4), 189–205.
DiBlasi, C.J., Li, H., Davis, A.P., Ghosh, U., 2009. Removal and fate of polycyclic aromatic hydrocarbon pollutants in an urban stormwater bioretention facility. Environ. Sci. Technol. 43 (2), 494–502.
Dierkes, C., Geiger, W.F., 1999. Pollution retention capabilities of roadside soils. Water Sci. Technol. 39 (2), 201–208.
Dierkes, C., Lucke, T., Helmreich, B., 2015. General technical approvals for decentralised Sustainable Urban Drainage Systems (SUDS) - the current situation in Germany. Sustainability 7 (3), 3031–3051.
Ellis, J.B., Revitt, D.M., Lundy, L., 2012. An impact assessment methodology for urban surface runoff quality following best practice treatment. Sci. Total Environ. 416, 172–179.
Ferreira, M., Lau, S.-L., Stenstrom, M.K., 2013. Size fractionation of metals present in highway runoff: beyond the six commonly reported species. Water Environ. Res. 85 (9), 793–805.
Flanagan, K., Tedoldi, D., Branchu, P., Gromaire, M.-C., 2017. Caractérisation du fonctionnement d'un ouvrage de gestion à la source du ruissellement de voirie : approche par modélisation hydrologique et par cartographie de la contamination du sol. La Houille Blanche 3, 5–13.
Fouchécourt, M.-O., Beausoleil, M., Lefebvre, L., Valcke, M., Belles-Isles, J.-C., Trépanier, M., 2005. Validation des critères B et C de la politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés – Protection de la santé humaine. Rapport scientifique. Institut national de santé publique, Quebec.
Ganaye, A., Winiarski, T., Goutaland, D., 2007. Impact of infiltration basin on the vadose zone: relation between heavy metals retention and heterogeneity of glaciofluvial deposits. In: Proceedings of the 6th Novatech Conference, Lyon, France.
Gasperi, Johnny, Sebastian, C., Ruban, V., Delamain, M., Percot, S., Wiest, L., Mirande, C., Caupos, E., Demare, D., Diallo Kessoo Kessoo, M., Saad, M., Schwartz, Dubois, P., Fratta, C., Wolff, H., Moilleron, R., Chebbo, G., Cren-Olivé, C., Millet, M., Barraud, S., Gromaire, M.-C., 2014. Micropollutants in urban stormwater: occurrence, concentrations, and atmospheric contributions for a wide range of contaminants in three French catchments. Environ. Sci. Pollut. Res. 21 (8), 5267–5281.
Gobat, J.-M., Aragno, M., Matthey, W., 2013. Le sol vivant. Bases de pédologie – Biologie des sols. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne.
Göbel, P., Dierkes, C., Coldewey, W.G., 2007. Storm water runoff concentration matrix for urban areas. J. Contam. Hydrol. 91, 26–42.
Göbel, P., Zimmermann, J., Klinger, C., Stubbe, H., Coldewey, W.G., 2008. Recommended urban storm water infiltration devices for different types of run-off under varying hydrogeological conditions. J. Soils Sediments 8 (4), 231–238.
Gromaire-Mertz, M.-C., Garnaud, S., Gonzalez, A., Chebbo, G., 1999. Characterization of urban runoff pollution in Paris. Water Sci. Technol. 39 (2), 1–8.
Huber, M., Welker, A., Helmreich, B., 2016. Critical review of heavy metal pollution of traffic area runoff: occurrence, influencing factors, and partitioning. Sci. Total Environ. 541, 895–919.
Ingvertsen, S.T., Cederkvist, K., Régent, Y., Sommer, H., Magid, J., Jensen, M.B., 2012. Assessment of existing roadside swales with engineered filter soil: I. Characterization and lifetime expectancy. J. Environ. Qual. 41, 1960–1969.
Jones, P.S., Davis, A.P., 2013. Spatial accumulation and strength of affiliation of heavy metals in bioretention media. J. Environ. Eng. 139 (4), 479–487.
Kayhanian, M., Fruchtman, B.D., Gulliver, J.S., Montanaro, C., Ranieri, E., Wuertz, S., 2012. Review of highway runoff characteristics: comparative analysis and universal implications. Water Res. 46 (20), 6609–6624.
Kluge, B., Wessolek, G., 2012. Heavy metal pattern and solute concentration in soils along the oldest highway of the world - the AVUS Autobahn. Environ. Monit. Assess. 184 (11), 6469–6481.
Le Coustumer, S., Moura, P., Barraud, S., Clozel, B., Varnier, J.-C., 2007. Temporal evolution and spatial distribution of heavy metals in a stormwater infiltration basin - estimation of the mass of trapped pollutants. Water Sci. Technol. 56 (12), 93–100.
Leroy, M.C., Legras, M., Marcotte, S., Moncond'huy, V., Machour, N., Derf, F., Portet-Koltalo, F., 2015. Assessment of PAH dissipation processes in large-scale outdoor mesocosms simulating vegetated road-side swales. Sci. Total Environ. 520, 146–153.
Li, H., Davis, A.P., 2008. Heavy metal capture and accumulation in bioretention media. Environ. Sci. Technol. 42 (14), 5247–5253.
Lind, B.B., Karro, E., 1995. Stormwater infiltration and accumulation of heavy metals in roadside green areas in Göteborg, Sweden. Ecol. Eng. 5 (4), 533–539.
Martinez, C.E., Motto, H.L., 2000. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. Environ. Pollut. 107 (1), 153–158.
Mikkelsen, P.S., Weyer, G., Berry, C., Waldent, Y., Colandini, V., Poulsen, S., Grotehusmann, D., Rohlfing, R., 1994. Pollution from urban stormwater infiltration. Water Sci. Technol. 29 (1-2), 293–302.
Mikkelsen, P.S., Häfliger, M., Ochs, M., Tjell, J.C., Jacobsen, P., Boller, M., 1996.

Experimental assessment of soil and groundwater contamination from two old infiltration systems for road run-off in Switzerland. Sci. Total Environ. 189-190, 341–347.
Morrison, G.M.P., Revitt, D.M., Ellis, J.B., 1990. Metal speciation in separate stormwater systems. Water Sci. Technol. 22 (10-11), 53–60.
Morrow, A.C., Dunstan, R.N., Coombes, P.J., 2010. Elemental composition at different points of the rainwater harvesting system. Sci. Total Environ. 408 (20), 4542–4548.
Napier, F., Jefferies, C., Heal, K.V., Fogg, P., d'Arcy, B.J., Clarke, R., 2009. Evidence of traffic-related pollutant control in soil-based sustainable urban drainage systems (SUDS). Water Sci. Technol. 60 (1), 221–230.
Norrström, A.C., Jacks, G., 1998. Concentration and fractionation of heavy metals in roadside soils receiving de-icing salts. Sci. Total Environ. 218 (2-3), 161–174.
Novozamsky, I., Lexmond, T.M., Houba, V.J.G., 1993. A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. Int. J. Environ. Anal. Chem. 51, 47–58.
Paus, K.H., Morgan, J., Gulliver, J.S., Leiknes, T., Hozalski, R.M., 2014. Assessment of the hydraulic and toxic metal removal capacies of bioretention cells after 2 to 8 years of service. Water, Air Soil Pollut. 225 (1), 1803.
Schroeder, R.A., 1995. Potential for Chemical Transport beneath Stormwater Runoff Recharge (Retention) Basin for an Industrial Catchment in Fresno, California. Water-resources Investigations Report 93-4140. U.S. Geological Survey, Reston.
Sposito, G., 2008. The Chemistry of Soils, Second Edition. Oxford University Press, Oxford.
Strömvall, A.-M., Norin, M., Pettersson, T., 2007. Organic contaminants in urban sediments and vertical leaching in road ditches. In: Morrison, G., Rauch, S. (Eds.), Highway and Urban Environment. Proceedings of the 8th Highway and Urban Environment Symposium. Springer Verlag, Dordrecht, pp. 235–247.
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. Sci. Total Environ. 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. Sci. Total Environ. 579, 881–892.
US-EPA, 1999. Integrated risk information system (IRIS) database. Available at. https://www.epa.gov/iris (accessed 11 November 16).
Werkenthin, M., Kluge, B., Wessolek, G., 2014. Metals in European roadside soils and soil solution – a review. Environ. Pollut. 189, 98–110.
Winiarski, T., Bedell, J.-P., Delolme, C., Perrodin, Y., 2006. The impact of stormwater on a soil profile in an infiltration basin. Hydrogeol. J. 14 (7), 1244–1251.
Zhou, Q., 2014. A review of sustainable urban drainage systems considering the climate change and urbanization impacts. Water 6 (4), 976–992.

Analytical standards

ISO 10381-5, 2005. Soil Quality - Sampling - Part 5: Guidance on the Procedure for the Investigation of Urban and Industrial Sites with Regard to Soil Contamination. International Organization for Standardization, Geneva.
ISO 10390, 2005. Soil Quality - Determination of PH. International Organization for Standardization, Geneva.
ISO 10693, 2014. Soil Quality - Determination of Carbonate Content - Volumetric Method. International Organization for Standardization, Geneva.
ISO 11464, 2006. Soil Quality - Pretreatment of Samples for Physico-chemical Analysis. International Organization for Standardization, Geneva.
ISO 17294-2, 2016. Water Quality - Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) - Part 2: Determination of Selected Elements Including Uranium Isotopes. International Organization for Standardization, Geneva.
ISO 22036, 2009. Soil Quality - Determination of Trace Elements in Extracts of Soil by Inductively Coupled Plasma-atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). International Organization for Standardization, Geneva.
NF X31-130, 1999. Qualité des sols - Méthodes chimiques - Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) et des cations extractibles. Association française de normalisation, La Plaine Saint-Denis.
NF X31-147, 1996. Qualité des sols - Sols, sédiments - Mise en solution totale par attaque acide. Association française de normalisation, La Plaine Saint-Denis.
XP X33-012, 2000. Caractérisation des boues - Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des polychlorobiphényles (PCB). Association française de normalisation, La Plaine Saint-Denis.

La Houille Blanche, n° 3, 2017, p. 5-13 DOI 10.1051/lhb/2017016

Caractérisation du fonctionnement d'un ouvrage de gestion à la source du ruissellement de voirie : approche par modélisation hydrologique et par cartographie de la contamination du sol

Kelsey FLANAGAN[2], Damien TEDOLDI[1], Philippe BRANCHU[3], Marie-Christine GROMAIRE[1]

[1] *Laboratoire Eau, Environnement, Systèmes Urbains (LEESU) – ENPC, 6-8 Avenue Blaise Pascal, Cité Descartes, Champs-sur-Marne. 77455 Marne-la-Vallée Cedex 2 – e-mail:* kelsey.flanagan@enpc.fr, damien.tedoldi@enpc.fr

[2] *SEPIA, 53 rue de Turbigo, 75003 Paris*

[3] *CEREMA Trappes, 12 Rue Léon Teisserenc de Bort, 78190 Trappes*

RÉSUMÉ. – La mise en œuvre d'une gestion décentralisée des eaux pluviales implique généralement le recours à des systèmes d'infiltration, dont le fonctionnement n'est pas toujours correctement appréhendé. Une mauvaise évaluation de l'hydrologie peut s'avérer préjudiciable pour la gestion quantitative et qualitative du ruissellement, notamment dans des dispositifs conçus pour une maîtrise « à la source » des flux de polluants. Face aux difficultés associées à la mesure directe des flux d'eau et de polluants sur des ouvrages en place, on discute les apports de deux méthodes indirectes, appliquées à un site réel constitué d'une bande enherbée suivi d'un fossé filtrant: l'utilisation d'un modèle hydrologique et l'étude de la pollution du sol.

Le modèle hydrologique présente des incertitudes dues à ses hypothèses simplificatrices, ainsi qu'à la variabilité des mesures de conductivité hydraulique. Il fournit toutefois un ordre de grandeur de la sollicitation relative des différentes parties de l'ouvrage. La cartographie des contaminants, qui montre que la majeure partie de la pollution s'accumule à proximité de la chaussée, renseigne indirectement sur la répartition « intégrée dans le temps » des flux d'infiltration et des processus de sédimentation/filtration sur le site d'étude. L'utilisation d'une résolution spatiale suffisamment fine permet de mettre en évidence des hétérogénéités dans l'infiltration et les écoulements superficiels.

Malgré des limites propres à chaque approche, les deux méthodes mènent à la conclusion qu'une grande partie des volumes ruisselés – et, de facto, du flux polluant – est gérée par infiltration dans la bande enherbée, la partie de l'ouvrage à proximité immédiate de la zone d'arrivée de l'eau dans l'ouvrage. Ainsi, le fossé filtrant ne joue pas son rôle épuratoire de manière optimale, dans la mesure où les contaminants seraient retenus en bordure de chaussée dans le sol de surface.

Mots-clés : Contamination, distribution spatiale, gestion à la source, ruissellement, SWMM

Characterization of the behavior of a sustainable urban drainage system treating road runoff through hydrologic modeling and soil contamination cartography

ABSTRACT. – Decentralized stormwater management generally involves the use of infiltration systems, the comportment of which is not always correctly understood. Incorrect assumptions about the hydrologic behavior of such systems can undermine their roles in both the quantitative and qualitative management of runoff, especially in systems designed to treat pollution at the source. Given the technical difficulty of directly measuring water fluxes in already existing systems, this paper discusses the utility of two indirect methods, applied to a real site made up of a vegetative filter strip followed by a biofiltration swale: the use of a hydrologic model and the characterization of soil pollution.

The hydrologic model involves uncertainties due to its simplifying hypotheses and the variability of soil hydraulic conductivity measurements. Still, it can provide a rough estimation of the relative frequency of infiltration in different parts of the system. The cartography of contaminants, which shows that the majority of pollution is accumulated close to the roadside, indirectly provides time-integrated information as to the repartition of infiltration fluxes and the processes of sedimentation and filtration at the study site. The high spatial resolution of soil contamination data also provides evidence of heterogeneous surface runoff and infiltration flows.

Despite the limits of each approach, both methods lead to the conclusion that the majority of runoff volumes – and as a consequence, the majority of pollutant loads – is infiltrated in the part of the system nearest to the system inlet: the vegetative filter strip. Therefore, the biofiltration swale does not fulfill its initially intended role of depolluting runoff water, as most pollutants do not reach it but rather are retained in the surface soil close to the roadside.

Key-words: Contamination, spatial distribution, sustainable urban drainage systems, runoff, SWMM

I. INTRODUCTION

Depuis quelques décennies, le domaine de l'hydrologie urbaine évolue vers de nouveaux paradigmes. Les objectifs de la gestion des eaux pluviales, initialement limités à la collecte et l'évacuation afin d'éviter les inondations, se sont étendus à la protection de la qualité des milieux récepteurs, au maintien d'un bilan hydrologique similaire à celui pré-urbanisation, et à la valorisation des eaux pluviales en ville pour contribuer à la qualité de vie [Fletcher *et al*., 2014]. L'approche classique

du « tout tuyau » se trouve ainsi progressivement suppléée par des « techniques alternatives » favorisant la gestion à l'amont des eaux pluviales. En France, la mise en place de ces techniques répond généralement à des critères réglementaires imposant une limitation des débits admissibles à l'entrée des réseaux collectifs. A cet effet, l'infiltration (totale ou partielle) de l'eau dans le sol est une technique souvent privilégiée – du moins lorsque le contexte et les enjeux hydrogéologiques le permettent [Petrucci, 2012].

Au regard du potentiel de pollution des eaux de ruissellement, il devient aujourd'hui assez courant d'intégrer une dimension d'épuration à ces systèmes, en visant une maîtrise « à la source » du flux polluant. Ces ouvrages, dits de « biorétention » ou « biofiltration », sont conçus dans l'idée d'optimiser les processus naturels de dépollution ayant lieu dans l'écosystème du sol. Ils consistent en un espace de stockage au fond duquel se trouve un substrat filtrant planté [Davis *et al.,* 2009 ; LeFevre *et al.,* 2014], et sont souvent intégrés dans une chaîne de dispositifs [Bastien *et al.,* 2010].

La compréhension et l'anticipation correcte du fonctionnement hydrologique de ces ouvrages pour les événements pluvieux courants, responsables de la majorité du flux polluant à l'échelle annuelle, apparaissent comme un prérequis indispensable à (i) une conception optimisée pour l'abattement des flux de contaminants, (ii) une évaluation pertinente de leurs performances épuratoires, ainsi que (iii) une identification claire des besoins de maintenance. Or cette compréhension n'est pas aisément acquise, étant donné que la mesure directe des flux d'eau et de polluants est difficilement possible à moins que l'ouvrage n'ait été étanché et équipé d'un drain dès sa conception. La mise en place de capteurs hydrologiques demeure possible, mais difficile, et l'interprétation des données issues de ces capteurs nécessite le recours à un modèle du site [Ramier, 2005]. De ce fait, il peut s'avérer utile de s'appuyer sur des méthodes indirectes pour aborder la question du fonctionnement hydrologique et d'épuration de tels ouvrages. À cet effet, on considère ici deux approches différentes mais complémentaires, appliquées à un ouvrage réel, à la géométrie simple, constitué d'une bande enherbée et d'un fossé filtrant, conçu pour une gestion quantitative et qualitative du ruissellement de voirie.

Premièrement, un modèle hydrologique est mis en œuvre, dans lequel la bande enherbée et le talus du fossé sont représentés de façon très simplifiée avec un nombre limité de paramètres physiques. Par ailleurs, une cartographie détaillée des niveaux de contamination en cuivre, plomb et zinc est réalisée. Ces trois métaux ont été sélectionnés comme traceurs de la pollution chronique d'origine routière, en raison de leur caractère persistant dans les sols et de leurs propriétés physico-chimiques contrastées ; ce sont par ailleurs les contaminants les plus fréquemment suivis dans les systèmes d'infiltration des eaux de ruissellement urbaines [Tedoldi *et al.,* 2016]. Ces deux méthodes, très différentes, peuvent chacune contribuer à une meilleure compréhension du fonctionnement hydrologique de l'ouvrage avec certaines limitations. Ce travail explore les apports et les limites des deux approches, montrant ainsi l'intérêt de coupler un travail de modélisation avec un travail expérimental pour mieux caractériser les flux dans un ouvrage.

II. MATERIELS ET MÉTHODES

Site d'étude. Le dispositif étudié se situe en bordure de la Route Départementale 212 à Compans (77), et a été mis en place en 2012. Il est constitué d'une bande enherbée, suivie d'un fossé filtrant (un filtre planté linéaire) et récupère les eaux de ruissellement de deux voies de circulation avec un trafic moyen de 11000 véhicules/jour (Figure 1). Le site est équipé d'une glissière de sécurité entre la route et la bande enherbée, présente sur toute la longueur de l'ouvrage.

Tableau 1 : Caractéristiques des bandes enherbées des deux segments étudiés

	Segment 1	**Segment 2**
Longueur (m)	48	48
Type de sol	Sablo-limoneux	Limon argileux
Drainage	Nappe drainante	Non drainé
Conductivité hydraulique (K_s, mm/h)	24 (10-28)	14 (1-21)

L'ouvrage comprend deux segments avec des bandes enherbées aux caractéristiques différentes (Tableau 1). La conductivité hydraulique (K_s), dont le Tableau 1 fournit la valeur moyenne par segment ainsi que les valeurs extrêmes, a fait l'objet de trois estimations pour le premier segment et quatre estimations pour le second [Kanso, 2015]. Une nappe drainante, formée de deux tuyaux percés espacés de 0,5 m entre deux couches de géotextile, est également présente sous le fossé filtrant du segment 1. La pluviométrie annuelle moyenne est de 647 mm (donnée du Conseil Départemental du 77). Le site a été conçu de façon à ce que l'eau de la voirie arrive sur la bande enherbée par ruissellement direct, qu'elle y transite avant d'atteindre le talus, puis le fond du fossé où elle est censée s'infiltrer, dans un milieu favorisant divers processus de dépollution. Toutefois, de nombreuses observations de terrain suggèrent que la majeure partie du ruissellement s'infiltre dans la bande enherbée et n'atteint pas le massif filtrant du fossé pour les événements pluvieux courants.

Modélisation hydrologique du site. L'objectif principal de ce travail est de mieux comprendre la répartition des flux d'eau entre les différentes sous-parties de l'ouvrage sur le long terme. Pour ce faire, il est nécessaire de représenter la production et le transfert du ruissellement de surface sur la route, la bande enherbée et le talus pour une chronique longue. A cet effet, le système est modélisé à l'aide du logiciel *Storm Water Management Model* (SWMM 5.1), développé par l'*United States Environmental Protection Agency* [Rossman, 2015]. Comme préconisé par Gironás *et al.* [2009], le système est représenté comme une série de trois sous-bassins versants rectangulaires correspondant respectivement à la route, à la bande enherbée, et au talus du fossé (Figure 1). On considère que le massif filtrant au fond du fossé, non représenté par le modèle, est la sortie du talus.

Pour chaque bassin versant, ce modèle représente, de façon simplifiée, le ruissellement superficiel, l'infiltration, et l'évapotranspiration, à partir de conditions aux limites atmosphériques et d'un nombre limité de paramètres physiques. Chaque sous-bassin est représenté comme un réservoir non-linéaire avec le bilan hydrologique suivant :

$$\frac{dh}{dt} = p + r_e - e - i - r_s \quad (1)$$

où h est la hauteur d'eau sur le sous bassin versant [L], p est l'intensité des précipitations [L.T^{-1}], r_e est l'arrivée d'eau par ruissellement depuis un bassin versant amont [L.T^{-1}], e est l'évaporation [L.T^{-1}], i est l'infiltration [L.T^{-1}] et r_s est le ruissellement sortant du sous-bassin versant [L.T^{-1}].



Figure 1 : *Géométrie du système étudié. Délimitation des sous-bassins versants représentés par le modèle. Les nappes drainantes ne sont présentes que sur le premier segment de l'ouvrage.*

Les précipitations p sont issues d'une chronique réelle de pluie mesurée sur quatre ans en Île-de-France à un pas de temps de 5 minutes. Le terme e, estimé à partir de données d'évapotranspiration potentielle couvrant la même période, affecte uniquement l'eau stockée en surface. L'infiltration est calculée par l'équation de Green et Ampt, en faisant l'hypothèse d'une colonne de sol semi-infinie et homogène. Un front de saturation se propage depuis la surface au cours d'un événement pluvieux. A l'arrêt des précipitations, la teneur en eau du sol tend vers sa valeur initiale à une vitesse qui dépend de la conductivité hydraulique du sol. Le ruissellement sortant du bassin est nul tant que la hauteur d'eau h est inférieure à une hauteur de stockage en dépression h_s, distincte pour chaque sous-bassin versant. Une fois ce stockage dépassé, le terme r_s est calculé par l'équation de Manning-Strickler:

$$r_s = \alpha(h - h_s)^{5/3} \quad (2)$$

où α est un paramètre qui dépend de la géométrie du site et de la rugosité de la surface. Le ruissellement est ensuite dirigé vers un sous-bassin versant aval, ou vers un émissaire du système.

Le Tableau 2 présente les valeurs des paramètres communes à toutes les simulations ; h_s et la rugosité sont des valeurs typiques des surfaces considérées [Rossman, 2015]. On a supposé que le sol était initialement à sa capacité au champ ; la succion correspondante a été calculée à partir de la courbe de rétention du sol.

Échantillonnage du sol. Les campagnes de terrain ont été entreprises entre Novembre 2015 et Janvier 2016. Afin de caractériser l'étendue latérale et verticale de la contamination sur la bande enherbée, un tronçon de 18 m de longueur a été échantillonné sur chacun des deux segments. Au cours de la première phase, un échantillon de sol superficiel (1-2 cm) a été prélevé tous les 1,5 m, à des distances de 0, 30, 70, 120, et 180 cm de la route, à l'aide d'une pelle en acier inoxydable (Figure 2). Les échantillons collectés à 0 cm correspondent à du dépôt accumulé en bordure de chaussée. Par

Tableau 2 : Paramètres du modèle hydrologique

Sous-bassin versant	Route	Surfaces végétalisées	
		Segment 1	Segment 2
Stockage en dépression (mm)	1	5	5
Rugosité	0,011	0,15	0,15
Succion dans la zone non-saturée (mm)	-	56,3	91,1
Déficit initial de saturation (%)	-	17	17

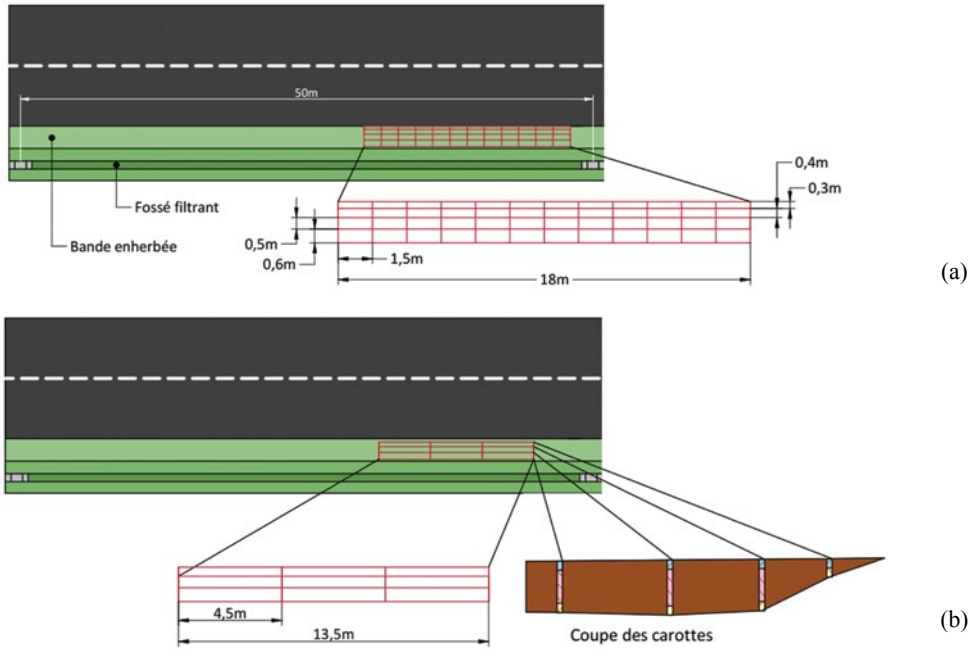


Figure 2 : *Schéma du plan d'échantillonnage (a) à la surface et (b) en profondeur*

ailleurs, des prélèvements supplémentaires ont été réalisés sur trois transects d'un segment témoin, non influencé par l'infiltration du ruissellement de voirie en raison de la présence d'une bordure en béton entre la route et l'accotement végétalisé. La seconde phase a consisté en une série d'échantillonnages en profondeur, jusqu'à la nappe drainante (rencontrée à une profondeur variable, 10-18 cm) au niveau du segment 1, et jusqu'à la structure de la route (10-35 cm) au niveau du segment 2. Sur les deux tronçons échantillonnés en phase 1, des carottes ont été prélevées tous les 4,5 m, à des distances de 30, 70, 120, et 180 cm de la route, à l'aide d'une tarière-gouge manuelle. Chaque carotte a été découpée en 2 ou 3 sous-échantillons, de manière à conserver les 5 cm de surface, les 5 cm les plus profonds, et le cas échéant la zone intermédiaire (Figure 2). Les outils d'échantillonnage ont été nettoyés et rincés deux fois à l'eau ultra-pure entre deux prélèvements. Les échantillons de sol ont été conservés dans des flacons individuels neufs en polyéthylène haute densité.

Analyses en laboratoire. Conformément à ce que préconise la norme ISO 11464 (2006), les échantillons ont été rapportés au laboratoire, séchés à l'étuve (40°C) pendant 7 jours, avant d'être broyés manuellement et tamisés à 2 mm avec une maille en nylon. Les teneurs en cuivre, plomb, et zinc, ont été déterminées par spectrométrie de fluorescence X (*Thermo Scientific*, Analyseur Niton™ XL3t) sur des sous-échantillons homogénéisés. Les limites de quantification dépendent du signal reçu par l'analyseur, mais demeurent toujours inférieures à 25, 10, et 30 mg/kg pour le cuivre, le plomb, et le zinc, respectivement. Quatre mesures ont été réalisées sur différents sous-échantillons, afin de vérifier la répétabilité des valeurs obtenues ; lorsque le coefficient de variation était supérieur à 15%, deux mesures supplémentaires ont été faites. Dans tout ce qui suit, on n'a conservé que les concentrations moyennes par échantillon.

Interpolation spatiale. Des cartographies des concentrations en cuivre, plomb, et zinc, à la surface de chaque tronçon échantillonné, ont été réalisées par interpolation bilinéaire le long d'une grille de 10 cm × 10 cm à l'aide du logiciel R. Par ailleurs, en faisant l'hypothèse d'une décroissance linéaire des concentrations avec la profondeur, au sein de chaque échantillon « moyen » (d'épaisseur 5 à 20 cm) issu de la phase de carottages, on a affecté à chaque concentration la profondeur moyenne de l'échantillon ; ce faisant, il a été possible de cartographier la contamination en métaux lourds en chaque section transversale de la bande enherbée, *via* la même méthode d'interpolation que précédemment.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

Simulations hydrologiques. La Figure 3 présente le bilan hydrologique simulé pour une chronique de 4 ans typique du climat d'Ile-de-France, en affectant à chaque segment sa conductivité hydraulique moyenne. Rappelons que le modèle reproduit uniquement l'évaporation de l'eau à la surface, et ignore l'évapotranspiration de l'eau une fois dans le sol. Ce flux d'infiltration est majoritaire au niveau de la bande enherbée : il représente 84% et 77% du volume total arrivant sur la bande enherbée pour les premier et second segments respectivement. Une fraction plus petite de l'eau arrivant sur le talus s'y infiltre (59% et 52% respectivement). Au bout du compte, seule une faible proportion du volume d'eau total atteint le fond du fossé filtrant (10% et 15%). Ce résultat suggère une divergence notable entre le fonctionnement effectif de l'ouvrage et ce que prévoyait sa conception initiale, à savoir un traitement du flux polluant dans le fossé filtrant, à un emplacement qui ne reçoit *a priori* qu'une faible fraction de ce flux.

Comme mentionné précédemment, les mesures de K_s sur ce site présentent une variabilité importante, provenant en partie de l'incertitude de mesure, et en partie d'une réelle hétérogénéité de K_s sur site. Or, la structure du modèle impose que r_s soit non nul uniquement quand $p + r_e$ dépassent les pertes $i + e$ (sachant que e est généralement petit par rapport à i), et ce pendant une période suffisante pour que la hauteur de stockage en dépression soit dépassée. La relation entre l'intensité de la pluie et la vitesse d'infiltration dans le sol est donc déterminante pour la quantité de ruissellement simulée en sortie d'un bassin versant. Afin de mieux caractériser l'effet de cette variabilité sur l'incertitude du bilan hydrologique à long terme, la proportion de l'eau infiltrée sur la bande enherbée a été simulée pour la chronique de pluie en faisant varier K_s entre ses valeurs extrêmes (Figure 4). On observe que ce résultat est plus sensible à une variation de K_s pour de faibles valeurs que pour de fortes valeurs. Cela s'explique par la fréquence plus élevée de pluies de faible intensité, pouvant s'infiltrer intégralement même pour de faibles valeurs de K_s, par rapport aux pluies de plus forte intensité. Ainsi, le pourcentage du flux infiltré au niveau de la bande enherbée varie entre 70-85% pour le segment 1 et 33-83% pour le segment 2.

Des analyses de sensibilité menées par ailleurs montrent que le modèle est relativement peu sensible à l'estimation d'autres paramètres, incluant la rugosité, le stockage en dépression, et la pente [Flanagan *et al.*, 2017].

Outre les incertitudes importantes engendrées par l'estimation de K_s, les hypothèses simplificatrices du formalisme de Green et Ampt (1911) peuvent mener à un décalage de la simulation par rapport à la réalité. Comme mentionné précédemment, l'évapotranspiration depuis le sol n'est pas reproduite par le modèle ; le séchage du sol suite à une pluie est modélisé comme le retour de la teneur en eau à sa valeur initiale après une durée fixe, ce qui, de fait, ne permet pas la prise en compte de la variabilité de l'humidité du sol en fonction des saisons et des conditions météorologiques. Quoi qu'il en soit, l'effet du choix de la teneur en eau initiale est relativement faible : le fait de considérer un sol initialement sec (teneur en eau résiduelle), plutôt qu'un sol à la capacité au champ, augmente de 0,02 (resp. 0,04) le ratio entre volume infiltré et volume total arrivant sur la bande enherbée du segment 1 (resp. segment 2).

De plus, l'hypothèse d'une colonne de sol semi-infinie implique que la vitesse d'infiltration de l'eau ne sera jamais plus faible que la conductivité hydraulique à saturation tant que l'eau est présente en surface. En réalité, au niveau du deuxième segment, la structure de la chaussée présente un obstacle à l'infiltration à une profondeur d'au plus 30 cm sous la bande enherbée. En cas de périodes de pluie prolongées, il est possible que la couche de sol se sature entièrement, réduisant ainsi le volume total pouvant s'infiltrer ; le modèle, qui ne peut prendre en compte ces conditions, aura tendance à surestimer l'infiltration dans la bande enherbée pendant ces périodes. On ne rencontre pas le même problème sur le segment 1 qui est drainé.

Une limitation finale du modèle réside dans la représentation idéalisée du fonctionnement de la bande enherbée. On fait l'hypothèse (i) d'une répartition parfaite de l'eau sur chaque bassin versant, et (ii) d'une homogénéité des propriétés du sol. Ce faisant, on ne prend pas en compte la présence possible de chemins préférentiels de l'eau, aussi bien en surface qu'à l'intérieur du sol. Si le fonctionnement réel du système diffère de ce fonctionnement idéal, les résultats de modélisation perdront en représentativité.

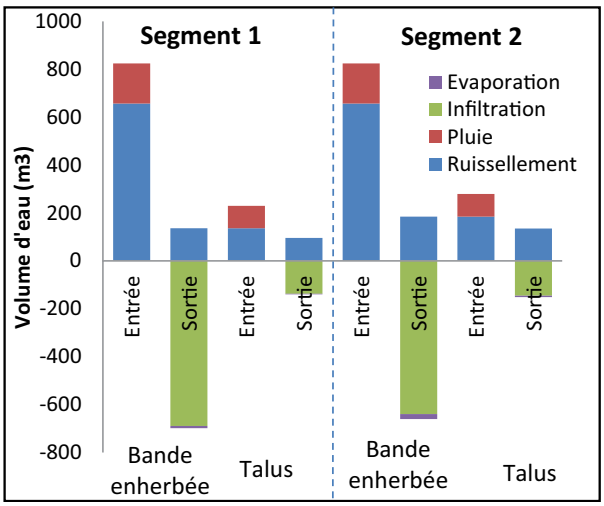


Figure 3 : *Bilan hydrologique sur la bande enherbée et le talus des deux segments*

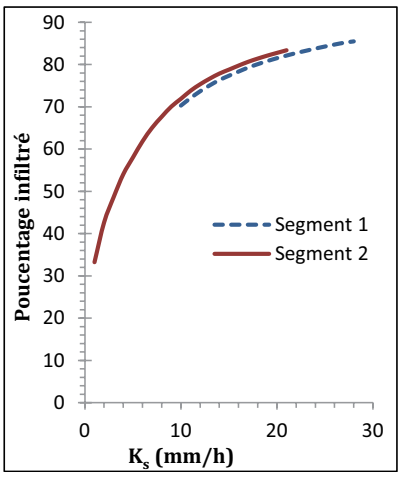
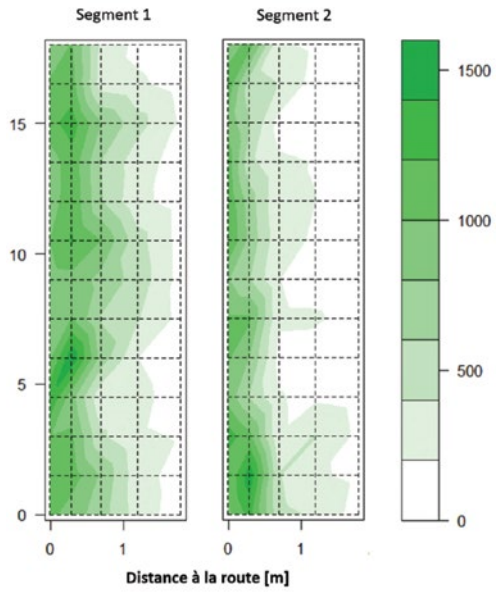


Figure 4 : *Pourcentage de l'eau de ruissellement infiltrée dans la bande enherbée en fonction de sa conductivité hydraulique à saturation*

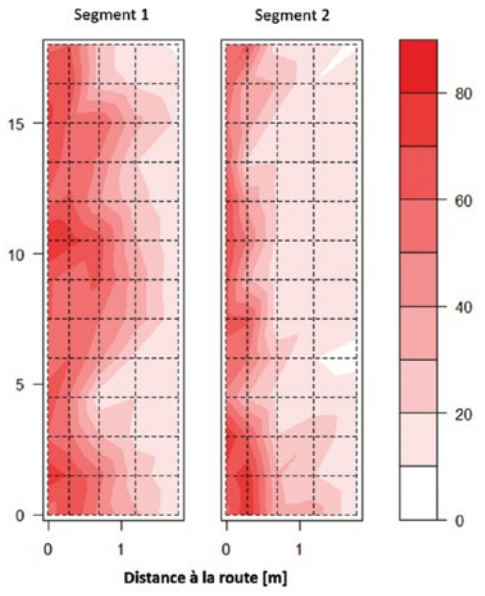
En l'absence de données de validation, les sources d'incertitudes et les limitations du modèle obligent à une certaine prudence dans l'interprétation des résultats de modélisation. Dans le cas du site d'étude de Compans, où les observations sur site laissent à penser que le ruissellement atteint rarement le fossé filtrant, les résultats des simulations permettent de conclure que ce fonctionnement serait normal pour une bande enherbée possédant cette géométrie et ce type de sol, dans des conditions atmosphériques typiques du climat d'Ile-de-France ; en revanche, il n'est guère possible de conclure à l'exactitude du bilan hydrologique simulé.

Malgré les limitations inhérentes à ce type d'approche par modélisation conceptuelle, un outil tel que SWMM présente une certaine utilité pour mieux appréhender le fonctionnement hydrologique de ce type de dispositif, et ainsi optimiser la conception de nouveaux ouvrages ou systèmes d'ouvrages en série. En fournissant un ordre de grandeur de la sollicitation relative des différentes parties du système, le modèle permet de prévoir un dispositif de traitement à l'emplacement où il sera le plus utile, c'est-à-dire là où il pourra intercepter la plus grande partie des flux d'eau et de polluants. Les présents résultats suggèrent en particulier que cet emplacement ne correspond pas à l'endroit où l'on prévoit le stockage d'eau en cas de pluie exceptionnelle, mais se situe plus proche de l'entrée de l'ouvrage. Pour des ouvrages existants, un tel modèle permet d'acquérir une compréhension du fonctionnement « normal » de l'ouvrage, que l'on peut ensuite comparer aux observations de terrain ou aux analyses de sol pour identifier des comportements inattendus.

Variabilité de la contamination en surface. Les tendances observées sont relativement similaires pour les trois métaux étudiés, et ce, malgré des spéciations potentiellement différentes dans le ruissellement – à titre d'exemple, le plomb est connu pour être majoritairement sous forme particulaire, tandis que la fraction dissoute est généralement plus importante pour le zinc [Gromaire-Mertz *et al.*, 1999]. Leur distribution dans le sol superficiel de la bande enherbée (Figures 5a et 5b) atteste d'une accumulation significative



(a)



(b)

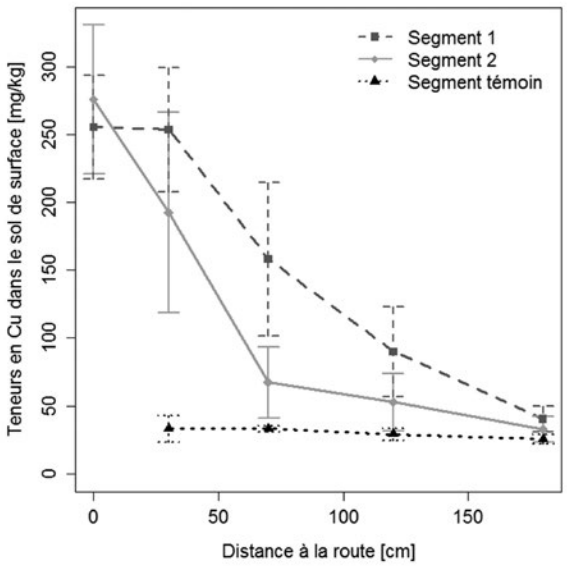
Figure 5 : *Cartographies des concentrations en (a) zinc et (b) plomb [mg/kg] mesurées sur chacun des deux segments. La route se situe dans la zone $x < 0$.*

de contaminants dans les 30 centimètres les plus proches de la route, c'est-à-dire de la zone d'arrivée de l'eau (située à l'abscisse x = 0), suivie d'une diminution des teneurs à mesure que l'on s'en éloigne. À cette décroissance caractéristique, s'ajoute une variabilité latérale des concentrations – qui fluctuent d'un facteur 1,5 à 4 entre des points équidistants de la chaussée. La contamination apparaît plus localisée sur le segment 2, où les teneurs décroissent plus rapidement avec la distance à la route, que sur le segment 1 (Figure 6).

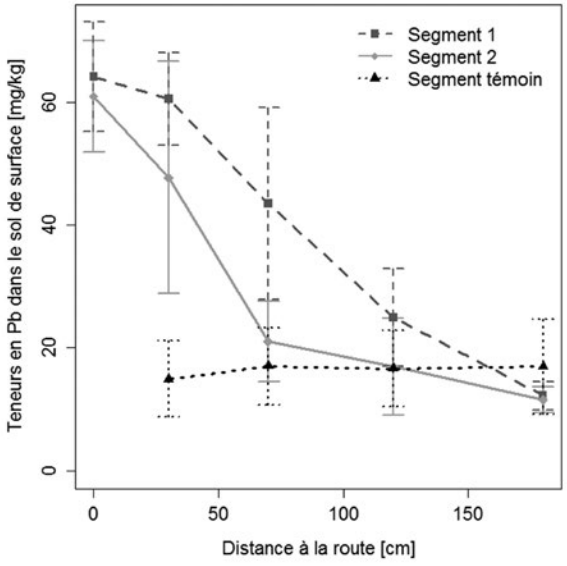
Les teneurs mesurées sur le segment témoin, où une bordure en béton empêche l'arrivée du ruissellement de voirie, permettent d'évaluer le bruit de fond géochimique du site, auquel s'ajoute la contribution des autres sources de contamination que sont les projections d'eau depuis la chaussée, la présence de la glissière de sécurité, et les retombées atmosphériques ; ces teneurs seront considérées ici comme des valeurs de « référence ». Les concentrations en cuivre (23-41 mg/kg) et plomb (9-24 mg/kg) ne montrent pas de tendance statistiquement significative avec la distance à la route (ANOVA à un facteur, $p > 0,05$), contrairement au zinc (67-237 mg/kg) dont les concentrations sont plus élevées à proximité de la route, ce qui est probablement dû à la fraction des précipitations qui ruisselle sur la glissière galvanisée (Figure 6). En moyenne, le cuivre et le zinc sont détectés dans des concentrations supérieures aux valeurs médianes dans les sols de la *petite région agricole* correspondant à Compans (15,5 et 56,16 mg/kg, respectivement), tandis que le plomb en est assez proche (19,3 mg/kg) (données issues de la Base de Données Eléments Traces Métalliques – BDETM).

Quoi qu'il en soit, les valeurs mesurées sur le segment témoin représentent *de facto* moins de 15% des concentrations maximales sur les segments 1 et 2, ce qui prouve une influence significative des apports de polluants par le ruissellement de surface. La comparaison des niveaux de contamination observés sur ces trois segments permet d'évaluer la contribution « nette » de l'infiltration et de la sédimentation des métaux particulaires à la pollution globale du site (Figure 6). Au seuil $p = 1\%$, les concentrations en Cu et Zn sont significativement différentes entre le segment témoin et les deux autres segments, jusqu'à 1,2 m de la route ; pour Pb en revanche, la différence devient non significative à 1,2 m (segment 1) voire 70 cm (segment 2) de la route, ce qui pourrait être dû aux concentrations plus faibles de Pb dans le ruissellement par rapport à Cu et Zn, ou à sa nature plus particulaire. En d'autres termes, la contamination due au ruissellement de voirie n'est visible que sur une partie de la bande enherbée, à l'autre extrémité de laquelle on retrouve des valeurs comparables aux teneurs de référence.

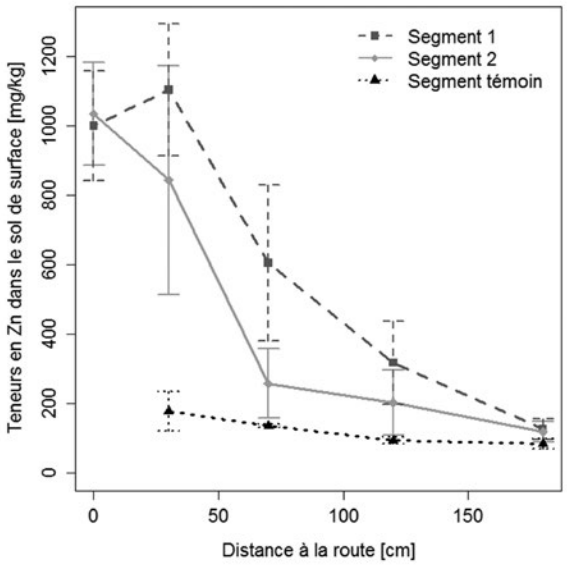
Ces résultats suggèrent ainsi que la quasi-totalité du flux de cuivre, plomb, et zinc, est retenue sur la bande enherbée, et n'atteint pas le fossé filtrant. Comme cela a été mentionné à la section précédente, la pluviométrie annuelle de la région parisienne est dominée par des événements pluvieux de faible intensité – responsables de la majorité du flux polluant – lors desquels les volumes générés peuvent s'infiltrer « localement » à proximité de la zone d'arrivée de l'eau, sans nécessairement recouvrir la surface totale de la bande enherbée. En d'autres termes, à l'échelle annuelle, la sollicitation hydrologique d'un tel ouvrage est variable dans l'espace. Dans le cas idéal d'un sol aux propriétés parfaitement homogènes sur toute la bande enherbée, cette sollicitation tend à décroître avec la distance à la route. Dans un cas réel, la structure de la contamination du sol de surface porte la signature conjointe des flux d'infiltration non-uniformes et de la sédimentation des métaux particulaires, mais la variabilité latérale des teneurs nous fournit des indications supplémentaires sur les hétérogénéités de l'écoulement sur la bande enherbée.



(a)



(b)



(c)

Figure 6 : *Concentrations moyennes (± écart-type) en (a) cuivre, (b) plomb, et (c) zinc [mg/kg], représentées en fonction de l'éloignement à la route sur chacun des segments échantillonnés.*

On a déjà mentionné le fait que la contamination était plus localisée sur le segment 2, dont le sol est limono-argileux, que sur le segment 1, de texture sablo-limoneuse. Cette observation peut sembler contradictoire avec l'interprétation précédente, dans la mesure où une conductivité hydraulique plus élevée devrait favoriser une infiltration plus « locale » du ruissellement. De fait, des inspections visuelles du site par temps de pluie montrent très clairement (i) un dénivelé plus marqué entre la couche de roulement de la route et le sol de la bande enherbée sur le segment 1 que sur le segment 2, (ii) une accumulation de dépôt en bordure de bande enherbée bien plus importante sur le segment 2 que le segment 1, formant un monticule linéaire de 2-3 cm de hauteur, et (iii) la formation d'un écoulement longitudinal, en particulier lors de phases de pluie intense, plus marqué sur le segment 2 que le 1. Ainsi, il est probable qu'un flux de métaux différent soit arrivé sur les deux segments au cours des 4 années de fonctionnement de l'ouvrage. Par ailleurs, il se pourrait que la stagnation de l'eau à l'entrée de la bande enherbée du segment 2 favorise la formation d'un écoulement préférentiel à l'interface entre la structure de la route et le sol de la bande enherbée.

La cartographie à haute résolution spatiale (1,8 point/m^2) de la contamination du sol par différents polluants ubiquistes en milieu routier, apparaît donc comme un moyen original d'appréhender le fonctionnement des ouvrages d'infiltration, approche complémentaire à la simulation hydrologique, dans le sens où elle permet de dépasser les hypothèses simplificatrices inhérentes au modèle, pour accéder à une vision fine des hétérogénéités de l'infiltration et/ou du dépôt de particules. Toutefois cette approche ne peut être appliquée qu'après une durée de fonctionnement suffisante pour permettre un cumul notable de contaminants dans le sol. De plus, la contamination du sol donne une information sur les cheminements les plus fréquents de l'eau sans une résolution temporelle. Il est à noter que les métaux ne sont pas des traceurs parfaits de l'infiltration de l'eau. La fraction particulaire (majoritaire) peut être retenue par filtration mécanique au cours de l'infiltration ou par déposition pendant que l'eau ruisselle en surface, alors que le devenir de la fraction dissoute est gouverné par des processus d'adsorption à la matrice solide, dont les propriétés de rétention dépendent des caractéristiques du sol.

Variabilité de la contamination en profondeur. L'échantillonnage du sol par carottage a permis de compléter la compréhension de la distribution de la contamination métallique à la surface avec une vision de sa répartition en profondeur le long de quatre transects. Une fois encore, les trois métaux présentent des tendances très similaires, représentées dans le cas du cuivre sur la Figure 7. Rappelons que ces traitements cartographiques reposent sur l'hypothèse fondamentale d'une décroissance linéaire des concentrations avec z au sein de chaque échantillon, ce qui a permis de faire correspondre concentrations et profondeurs moyennes, puis d'interpoler ces données moyennées. Dans le cas spécifique d'ouvrages conçus pour l'infiltration du ruissellement urbain ou routier, il existe quelques investigations verticales dont la résolution est suffisante pour valider cette hypothèse [Tedoldi *et al.*, 2016]. Mikkelsen *et al.* [1996], qui ont prélevé des carottes de sol dans un accotement et les ont subdivisées en sous-échantillons de 2 cm, ont effectivement mis en évidence une décroissance linéaire des concentrations en métaux au sein d'un même horizon de sol ; toutefois, les auteurs ont observé des ruptures abruptes à l'interface entre deux horizons – cas qui ne concerne pas la présente étude car les carottes ont été prélevées dans un matériau homogène. De même, Jones et Davis [2013], qui ont collecté des échantillons tous les 2,5 cm dans une cellule de biofiltration, ont démontré une décroissance rapide et approximativement linéaire des concentrations sur les 7,5 premiers centimètres, en-dessous desquels on retrouve des valeurs uniformes et comparables aux concentrations initiales du matériau.

Sur le premier segment, on observe un profil où les concentrations en surface ainsi que l'étendue verticale de la contamination diminuent avec la distance à la route. La contamination au niveau du deuxième segment apparaît encore plus localisée, aussi bien à la surface qu'en profondeur. Les concentrations mesurées au niveau de la structure de la route sont toujours plus faibles que dans les échantillons sus-jacents, ce qui ne soutient pas l'hypothèse d'un

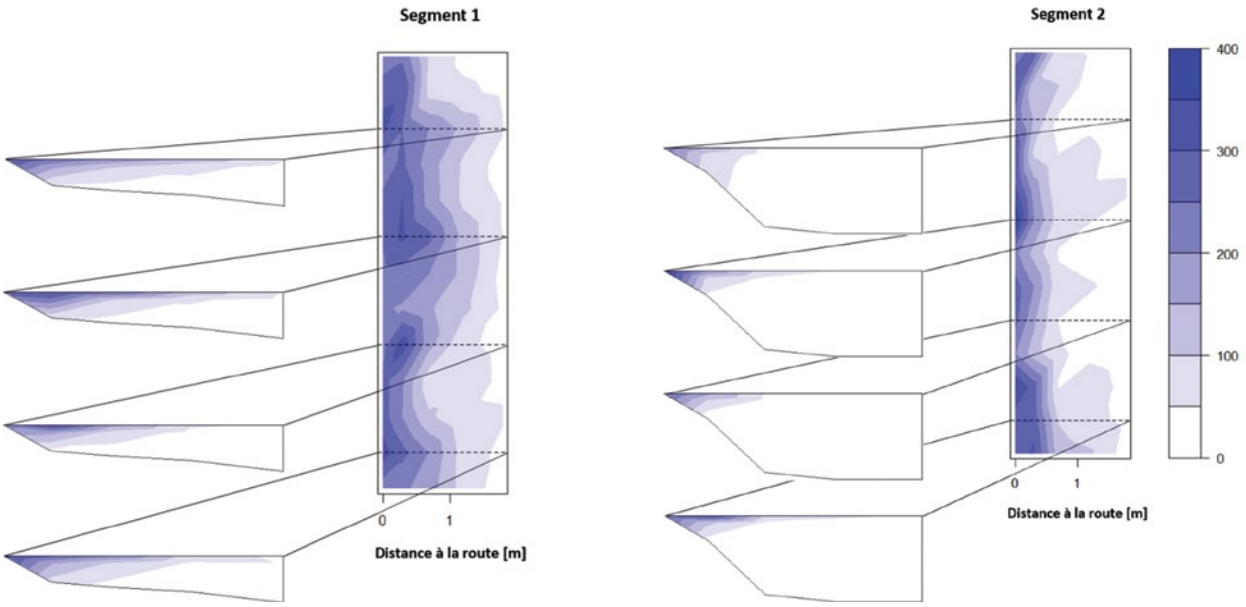


Figure 7 : *Cartographie des concentrations en cuivre [mg/kg] à la surface en en profondeur, mesurées sur chacun des deux segments. La route se situe dans la zone x < 0.*

court-circuitage de la surface de la bande enherbée par un écoulement préférentiel le long de cette structure. En outre, la totalité du segment 2 demeure visiblement moins contaminée que le segment 1, ce qui est cohérent avec les observations de terrain mentionnées dans la section précédente.

La contamination en métaux fournit une information *a posteriori* sur la répartition des flux polluants, « intégrée » dans le temps depuis la mise en place du système, mais ne renseigne pas sur le comportement de la bande enherbée dans des conditions particulières. En d'autres termes, de telles observations ne sont pas incompatibles avec la présence occasionnelle d'écoulements préférentiels, engendrés notamment lors des phases de retrait du sol après une période sèche ; elles indiquent seulement que ce n'est pas le fonctionnement habituel du système. De la même façon, cette approche ne permet ni de reconstituer l'évolution du fonctionnement du système avec la formation du dépôt de sédiments, ni d'identifier la fréquence à laquelle l'eau parvient à dépasser la couche de sédiments dans l'état actuel.

IV. CONCLUSIONS

Afin d'aborder le fonctionnement hydrologique d'un système de bande enherbée suivie d'un fossé filtrant pour la gestion à la source des eaux de ruissellement, deux méthodes ont été proposées et appliquées à un site réel : la simulation du fonctionnement hydrologique à long terme, à l'aide d'un modèle simplifié mis en œuvre sur le logiciel US EPA SWMM, et l'établissement d'une cartographie détaillée de la contamination du sol en métaux à l'aide de la spectrométrie de fluorescence X, une méthode permettant de réaliser des analyses semi-quantitatives des teneurs en métaux à faible coût.

Pour le site d'étude, composé d'une bande enherbée suivie d'un fossé filtrant, les résultats obtenus via ces deux méthodes corroborent l'hypothèse élaborée à partir d'observations de terrain : pour des événements pluvieux courants, auxquels est associée la plus grande partie du flux polluant annuel, l'eau de ruissellement est gérée majoritairement par la partie de l'ouvrage la plus proche de la route : la bande enherbée. Même au sein de celle-ci, le flux polluant se concentre à proximité de la route. L'étude de la distribution de la contamination permet également de mettre en avant un dysfonctionnement au niveau de l'un des segments étudiés, dû à un dépôt de sédiments routiers, ainsi qu'à la formation de matière organique en surface, tous deux formant un obstacle à l'écoulement sur la bande enherbée. Ces phénomènes sont inhérents au fonctionnement d'une bande enherbée en contexte routier. Par conséquent, il est difficile de maintenir dans le temps les conditions idéales d'alimentation homogène de l'ouvrage.

L'approche de modélisation est utile, en premier lieu, comme une méthode *a priori*, permettant d'anticiper le bilan hydrologique « normal » du système pour une géométrie, un type de sol et des conditions climatiques donnés, et ainsi d'optimiser sa conception. En outre, le modèle pourrait fournir des indications sur la variabilité du fonctionnement de l'ouvrage pour différents types d'événements pluvieux. Il est néanmoins limité par l'incertitude importante engendrée par l'estimation de la conductivité hydraulique. Il implique également des hypothèses fortes sur le fonctionnement idéal du système ; le modèle aura un pouvoir prédictif très limité si ces hypothèses ne sont pas valables (par exemple en présence d'écoulements préférentiels ou d'obstacles à l'écoulement superficiel). Ce modèle représente uniquement les flux d'eau dans le système. Il n'est pas évident qu'on puisse tirer des relations directes entre flux d'infiltration et répartition de la pollution, dans la mesure où les polluants particulaires peuvent être retenus par décantation avant que toute l'eau ne se soit infiltrée. Quoi qu'il en soit, ce constat va dans le sens d'une rétention encore plus importante des polluants sur la bande enherbée que ce que prévoit la distribution des flux d'infiltration.

La méthode de l'échantillonnage du sol permet d'acquérir une vision de l'arrivée réelle du flux de contaminants sur le système. Le principal apport de cette méthode est sa capacité à révéler la variabilité de la contamination au sein de la bande enherbée, y compris en cas de fonctionnements inattendus (hétérogénéités, obstacles à l'écoulement) avec une fine résolution spatiale. On peut ainsi l'utiliser pour évaluer la pertinence des hypothèses prises dans le modèle hydrologique, et pour comparer la distribution réelle de la contamination à ce qu'on attendrait du modèle. Elle est limitée par son caractère *a posteriori* – on ne peut l'utiliser qu'après une période suffisamment longue pour que la quantité de métaux accumulée dans le sol soit significativement différente du bruit de fond géochimique local. De plus, elle donne une information globale sur le fonctionnement de l'ouvrage depuis sa mise en place (*i.e.* sans résolution temporelle), ne permettant pas de mettre en avant des comportements événementiels ni des évolutions possibles du fonctionnement du système – à moins de mener plusieurs campagnes d'échantillonnage espacées dans le temps. Enfin, ce type de méthode ne permet pas de faire la distinction entre les contributions de l'infiltration et de la décantation dans la rétention des polluants particulaires, ce qui est le cas de la plupart des polluants présents dans le ruissellement de voirie.

Les deux méthodes présentées fournissent des informations permettant de mieux aborder le fonctionnement d'un ouvrage de gestion à la source des eaux de ruissellement de voirie, chacune avec ses propres limitations. Les apports possibles de chaque méthode étant différents, elles peuvent être appliquées conjointement et de manière complémentaire.

V. REMERCIEMENTS

Cette étude a été conduite dans le cadre de l'Observatoire de Polluants Urbains de la région Parisienne (OPUR) et le projet de recherche ROULEPUR. Les auteurs remercient vivement les partenaires d'OPUR (AESN, SIAAP, CD92, CD93, CD94, Ville de Paris), l'ONEMA et l'Agence de l'Eau Seine-Normandie pour leur soutien financier. Nous sommes également reconnaissants au Conseil Départemental de Seine-et-Marne, en particulier Éric Thomas et Tina Ratovelomanana, pour leur collaboration et leur soutien technique.

VI. BIBLIOGRAPHIE

Bastien N., Arthur S., Wallis S., Scholz M. (2010) – The best management of SuDS treatment trains: a holistic approach. *Water Science & Technology*, **61(1)**, 263-272.

Davis A.P., Hunt W.F., Traver R.G., Clar M. (2009) – Bioretention technology: Overview of current practice and future needs. *Journal of Environmental Engineering*, **135(3)**, 109-117.

Flanagan K., Branchu P., Ramier D., Gromaire M.-C. (2017) – Evaluation of the relative roles of a vegetative filter strip and a biofiltration swale in a treatment train for road runoff. *Water Science and Technology*, **75(4)**, 987-997.

Fletcher T.D., Shuster W., Hunt W.F., Ashley R., Butler D., Arthur S., Trowsdale S., Barraud S., Semadeni-Davies A., Bertrand-Krajewski J.-L., Mikkelsen P.S., Rivard G., Uhl M., Dagenais D., Viklander M. (2014) – SUDS, LID, BMPs, WSUD and more - The evolution and application of terminology surrounding urban drainage. *Urban Water Journal*, **12(7)**, 525-542.

Gironás J., Roesner L., Davis J. (2009) – *Storm Water Management Model Applications Manual. United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, Etats-Unis*.

Green H.W., Ampt G.A. (1911) – Studies on Soil Phyics. Part I.- The flow of air and water through soils. *The Journal of Agricultural Science*, **4**, 1-24.

Gromaire-Mertz M., Garnaud S., Gonzalez A., Chebbo G. (1999) – Characterisation of urban runoff pollution in Paris. *Water Science and Technology*, **39(2)**, 1-8.

Jones P.S., Davis A.P. (2013) – Spatial Accumulation and Strength of Affiliation of Heavy Metals in Bioretention Media. *Journal of Environmental Engineering*, **139**, 479-487.

Kanso T. (2015) – *Caractérisation hydrodynamique d'un accotement de voirie végétalisé (Master). Université Libanaise*.

Lefevre G., Paus K.H., Natarajan P., Gulliver J.S., Novak P.J., Hozalski R.M. (2014) – Review of Dissolved Pollutants in Urban Storm Water and Their Removal and Fate in Bioretention Cells. *Journal of Environmental Engineering*, **141**.

Mikkelsen P.S., Häfliger M., Ochs M., Tjell J.C., Jacobsen P., Boller M. (1996) – Experimental assessment of soil and groundwater contamination from two old infiltration systems for road run-off in Switzerland. *Science of The Total Environment*, **189–190**, 341-347.

Petrucci G. (2012) – La diffusion du contrôle à la source des eaux pluviales urbaines. Confrontation des pratiques à la rationalité hydrologique. *Thèse de doctorat en hydrologie urbaine. Paris : Université Paris Est*, 391p.

Ramier D. (2005) – *Bilan hydrique des voiries urbaines : observations et modélisation.Nantes : Université de Nantes*.

Rossman L. (2015) – Storm Water Management Model Reference Manual: Hydrology. *United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, Etats-Unis*.

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.